

# Intercomparación bilateral entre LATU y PTB de calibración en puntos fijos (ITS-90) del Zn al Hg de un SPRT con PTB como laboratorio piloto\*

Robatto, O. <sup>(1)</sup>, Noatsch, U. <sup>(2)</sup>, Rudtsch, S. <sup>(2)</sup>

Contacto: orobatto@latu.org.uy

<sup>(1)</sup> Departamento de Metrología, Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU) - <sup>(2)</sup> Physikalisch - Technische Bundesanstalt (PTB). Berlín, Alemania.

Recibido: 10/7/2009 - Aprobado: 4/12/2009

\*Trabajo presentado en el simposio Temperatur 2009, (Berlín 24-25 de junio de 2009). Berlín: PTB, 2009

## Resumen

El Laboratorio Tecnológico del Uruguay, LATU, es el Instituto Metrológico Nacional del Uruguay, miembro firmante del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo (MRA) entre Laboratorios Nacionales de Metrología del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM). Las capacidades de medida y calibración (CMCs) del LATU fueron reconocidas en junio de 2004 y se encuentran publicadas en la BIPM- Key Comparison Data Base (BIPM, 2009). El LATU estuvo acreditado desde 2001 hasta junio de 2007 por el Deutscher Kalibrier Dienst (Servicio de Acreditación Alemán) en las magnitudes Masa, Balanzas y Temperatura (Laboratorio DKD, DKD-K-25601). Se decidió a partir de ese momento probar el cumplimiento con los criterios establecidos por el CIPM MRA y los requisitos de la Norma ISO/IEC 17025 en el marco de una auditoría in situ llevada a cabo en el LATU en enero de 2008. Como parte de ese proceso de revisión de pares, se realizó una Intercomparación Bilateral entre el PTB y el LATU en los puntos fijos de la Escala Internacional de Temperatura (ITS-90), desde el punto triple de Hg hasta el punto de congelación del Zn, con el PTB como laboratorio piloto. En este artículo los resultados son presentados y discutidos de manera de sostener la declaración de mejores capacidades de medida y calibración (CMCs) en sustitución de las ya declaradas.

Palabras clave: Puntos fijos, Escala Internacional de Temperatura 1990 (EIT-90), capacidades de medida y calibración (CMCs), Incertidumbres, Error Normalizado En.

## Abstract

Laboratorio Tecnológico del Uruguay, LATU, is the National Metrology Institute of Uruguay, signatory of the CIPM Mutual Recognition Arrangement (CIPM MRA), has Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) in temperature that were first published in the BIPM Key Comparison Data Base (BIPM, 2009) in June 2004. LATU was a DKD Laboratory accredited in Mass, Balances and Temperature from 2001 until June 2007 when it was decided to adopt the CIPM criteria for proving compliance with ISO/IEC 17025 through a Peer Review process. The LATU on site Peer Review was carried out in January 2008, as part of the process. During the evaluation, a bilateral intercomparison was performed between PTB and LATU at the ITS-90 fixed points covering the range from Hg TP to Zn FP with PTB acting as the Pilot Laboratory. In this paper the results are presented and discussed in order to support the declaration of better Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) and substitute the declared ones.

Keywords: Fixed Points, International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), Calibration and Measurement Capabilities (CMCs), Uncertainties, Normalized Error En.

## Introducción

En el marco del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo entre Pares del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM, firmado por Laboratorios Nacionales de Metrología), se realizan comparaciones interlaboratorio como una herramienta efectiva para demostrar la equivalencia de las capacidades de medida y calibración entre los distintos Institutos Metrológicos Nacionales (NMIs).

Estas comparaciones se organizan usualmente como intercomparaciones multilaterales clave, tanto por el CIPM o por las Organizaciones Metrológicas Regionales (RMOs).

Este artículo describe una intercomparación entre el LATU (miembro del Sistema Interamericano de Metrología, SIM) y PTB (miembro de EURAMET) en el rango desde  $-38.8344$  °C hasta  $419.527$  °C, utilizando un termómetro de resistencia de platino (SPRT) como portador de la escala y con PTB actuando como laboratorio piloto.

El SPRT fue calibrado empleando la siguiente secuencia: PTB-LATU-PTB. El objetivo principal de esta comparación fue demostrar la capacidad del LATU para calibrar SPRTs, en el rango de temperatura citado, mediante el empleo de sus propias celdas de puntos fijos y así poder declarar sus Capacidades de Medida y Calibración (CMCs) en la Base de Datos de Comparaciones Clave (KCDB), Apéndice C del CIPM MRA.

## Materiales y Métodos

### Equipos empleados

**SPRT.** Se empleó en esta intercomparación un termómetro de resistencia de platino estándar de vaina larga (SPRT), de valor nominal de resistencia  $25 \Omega$  (Rosemount modelo 162CE, número de serie: 4895, vaina de protección de acero inoxidable). Se compararon

mediante este instrumento las realizaciones de la Escala Internacional de Temperatura 1990 (ITS-90) de Alemania y Uruguay. El rango comparado fue desde -38.8344 °C hasta 419.527 °C, esto incluyó los puntos fijos del Hg, H<sub>2</sub>O, Ga, Sn y Zn.

**Puentes de medida de resistencia.** Ambos laboratorios utilizaron un puente para mediciones de relación de resistencia AC / DC marca ASL modelo F18 con dos resistencias estándar AC / DC marca Tinsley de valores nominales de resistencia de 25 ohm y 100 ohm, respectivamente.

**Celdas y hornos.** El valor nominal de la pureza de materiales en las celdas de puntos fijos del LATU y el PTB se especificó como igual o mejor que 99,9999 % (6N o seis nueves). Las Tablas 1 y 2 muestran las características de las celdas de puntos fijos y hornos empleados por LATU y PTB, respectivamente.

Punto fijo	Fabricante	Patrones del LATU	Material	Horno/Baño
Zn	Isotech	Celda cerrada	Johnson Matthey	Horno de una zona YSI
Sn	Isotech	Celda cerrada	Johnson Matthey	Horno de una zona ISOTECH
Ga	Isotech	Celda cerrada	Johnson Matthey	Calibrador ISOTECH
TPW	CENAM	Vidrio borosilicato		Baño Dewar con hielo picado
Hg	Isotech	Triple point		ISOTECH

Tabla 1. Detalles de los puntos fijos empleados por LATU para la realización de la comparación.

Punto fijo	Fabricante	Celda Referencia del PTB(*)	Material	Horno/Baño
Zn	PTB	Celda abierta N° XXV	Preussag Pure Metals GmbH	Horno de tres zonas ISOTECH Modelo ITL 17703
Sn	PTB	Celda abierta N° X	Koch Chemicals Ltd.	Horno de tres zonas ISOTECH Modelo 17701
Ga	Isotech	Celda cerrada N° 213	Johnson Matthey	Calibrador ISOTECH
TPW	Hart Scientific	Vidrio cuarzo N° 1043	V-Efecto smow +10 µK (**)	Baño de punto triple de agua ISOTECH
Hg	Isotech	Punto triple N° M 006		Aparato de punto triple de mercurio YSI d

Tabla 2. Detalles de los puntos fijos empleados por PTB para la realización de la comparación.

(\*) Trazables a los patrones nacionales.

(\*\*) Efecto por la composición isotópica del agua media oceánica SMOW=Standard Mean Ocean Water.

La comparación comenzó en el PTB con la realización de la calibración del SPRT desde el 11 de enero hasta el 18 de enero de 2008, continuó en el LATU desde el 28 de enero hasta el 2 de febrero y fue finalizada en el PTB el 13 de febrero de 2008.

## Protocolo

La comparación se ha llevado a cabo mediante el cumplimiento de los requisitos de este protocolo:

- 1) Medición de la resistencia del SPRT en el punto triple de agua (TPW) con un puente de medida de resistencias luego de haber recibido el termómetro.
- 2) Mediciones de la resistencia del SPRT en el punto de congelamiento del (Zn FP), punto de congelamiento del estaño (Sn FP), punto de fusión del galio (Ga MP), punto triple de mercurio (Hg TP) con un puente de medida de resistencias en el orden citado.
- 3) Medición de la resistencia del SPRT en el punto triple de agua (TPW) con un puente de medida de resistencias luego de cada punto fijo realizado.

## Modelo matemático

Para realizar la comparación de resultados se emplea la siguiente ecuación:

$$W_T = R_T / R_{TPW}$$

Para cada punto fijo implicado, LATU llevó a cabo una realización y PTB hizo al menos dos realizaciones de cada uno. La resistencia de los SPRT se midió en dos corrientes de medición (1 mA y 1,414 mA) para poder determinar el valor de potencia cero. La resistencia de los SPRT se corrigió por el efecto de presión hidrostática para cada punto fijo.

## Resultados

Las comparaciones de los resultados para las mediciones PTB-LATU-PTB obtenidas se muestran en la Tabla 3.

Punto fijo	W <sub>TPW</sub> (PTB) 0 mA	W <sub>TPW</sub> (LATU) 0 mA	W <sub>TPW</sub> (PTB) 0 mA	T <sub>PTB</sub> -T <sub>LATU</sub> /mK
Fechas	Ene 11 a Ene 18 2008	Ene 28 a Feb 2 2008	Feb 7 a Feb 18 2008	
Hg	0,84418626	0,84419396	0,84418634	-1,9 mK
Ga	1,11810344	1,11810407	1,11810367	-0,1 mK
Sn	1,89252229	1,89252512	1,89252197	-0,8 mK
Zn	2,56842888	2,56842346	2,56842799	1,4 mK

Tabla 3. Diferencias entre las mediciones obtenidas en PTB y en el LATU expresadas en mK; la diferencia está referida al promedio de las mediciones realizadas en PTB menos las mediciones realizadas en LATU.

Los resultados de la Tabla 3 se expresan en el Gráfico 1.

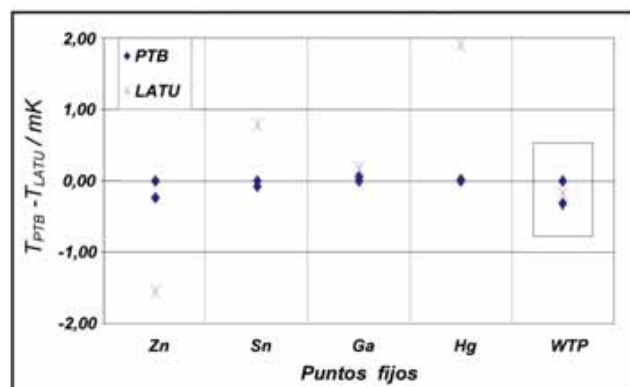


Gráfico 1. Resultados de la comparación PTB-LATU-PTB.

## Expresión de la incertidumbre

Los valores de la incertidumbre correspondientes al LATU se expresan en la Tabla 4. Se informan por separado las contribuciones tipo A y tipo B para cada punto fijo, de forma de brindar una mejor aproximación con respecto a los parámetros considerados en la estimación de los valores de incertidumbre.

Punto fijo	Hg	H <sub>2</sub> O	Ga	Sn	Zn
Pureza	6N		6N	6N	6N
Longitud de inmersión / cm	17,9	26,7	25,7	18,3	18,4
Contribución Incertidumbre Tipo B					
Impurezas Isotópicas	0,25	0,10	0,20	0,52	0,71
Corrección por presión hidrostática	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02
Presión de gas	0,01	0,15	0,01	0,70	0,70
Resistores Standard	0,50	0,50	0,50	1,40	1,40
Puente de medida de resistencias	0,05	0,05	0,02	0,012	0,012
Propagación del WTP	0,17	0,00	0,22	0,38	0,51
Autocalentamiento	0,05	0,04	0,05	0,20	0,20
Error por flujo de calor	0,02	0,01	0,01	1,0	1,0
Comportamiento de la curva	0,20	0,15	0,10	0,40	0,35
Total Tipo B	0,62	0,56	0,59	1,76	2,41
Contribución Tipo A al Presupuesto de la Incertidumbre					
Incertidumbre Total Tipo A (k = 1)	0,16	0,18	0,19	0,80	0,19
Incertidumbre Total Expandida (k = 2)	1,99	1,17	1,25	3,87	4,84

Tabla 4. Expresión de los valores de incertidumbre correspondientes al LATU.

En la Tabla 5 se muestran las capacidades de medida y calibración (CMCs) a ser declaradas por el LATU.

Punto fijo	U <sub>LATU</sub> (k=2) aceptadas por el DKD en 2006
Hg	5,0 mK
TPW	1,5 mK
Ga	1,5 mK
Sn	5,0 mK
Zn	5,0 mK

Tabla 5. Capacidades de medida y calibración a declarar (CMCs).

Estas son las capacidades que fueron aceptadas por el Deutscher Kalibrierdienst durante la última auditoría de acreditación efectuada en marzo de 2006. El auditor responsable de la auditoría de Peer Review (revisión de pares) estuvo de acuerdo en mantener estos valores de capacidades y recomendó estudiar la caracterización de todas las celdas de puntos fijos empleadas, para poder disminuir estos valores de capacidades de medida y calibración en el futuro. Las capacidades de medida y calibración del PTB se exponen en la Tabla 6.

Punto fijo	U <sub>PTB</sub> (k=2)
Hg	0,26 mK
Ga	0,25 mK
Sn	0,85 mK
Zn	1,30 mK

Tabla 6. Capacidades de medida y calibración declaradas ante el CIPM del PTB (CMCs).

## Error normalizado $|En|$

Luego de haber determinado las diferencias y sus incertidumbres asociadas, se pueden emplear herramientas muy útiles de análisis de datos.

Entre estas últimas se encuentra el error normalizado  $|En|$ , que se define mediante la siguiente ecuación:

$$|En| = | (T_{LATU} - T_{PTB}) / \sqrt{(U_{LATU}^2 - U_{PTB}^2)} |$$

Se espera que los valores de  $|En|$  sean menores o iguales a 1 para poder establecer que las diferencias de temperatura entre los dos laboratorios sean consistentes con las incertidumbres declaradas.

La Tabla 7 presenta los valores de  $|En|$  obtenidos. Todos los valores cumplen con la condición  $|En| < 1$ . Esto implica que las capacidades de medida y calibración que se pretenden declarar son sostenibles.

Punto fijo	$ En $
Zn	0,27
Sn	0,16
Ga	0,07
Hg	0,38
TPW	0,14

Tabla 7. Error normalizado  $|En|$

## Conclusiones

Los resultados obtenidos apoyan las capacidades de medida y calibración (CMCs) a ser remitidas para su revisión y posterior publicación en la base de datos de comparaciones clave del CIPM (MRA).

Sin embargo, y de acuerdo con el equipo auditor de la Peer Review, LATU debe caracterizar sus celdas para poder determinar si sus comportamientos se acercan a los ideales con respecto a la presión hidrostática y a la transferencia de calor al medio ambiente.

Se han dado pasos en esa dirección al estudiar en detalle las celdas de punto triple de agua (TPW), obteniendo resultados satisfactorios luego de haber mejorado la aislación del ambiente y empleando equalizadores de cobre en el pozo de la celda.

Por otra parte, el LATU adquirió una Unidad de Calibración de puentes de medida de resistencia desarrollada en el MSL (Measurement Standard Laboratories, de Nueva Zelanda) para mejorar la trazabilidad de sus medidas eléctricas.

## Referencias

- BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MESURES. *Key comparison data base* [En línea]. Cèdex: BIPM, [s.d.]. [Consulta: 28 de setiembre de 2009]. Disponible en: <http://kcdb.bipm.org/AppendixC/default.asp>.
- PRESTON-THOMAS, H. The International temperature scale of 1990 (ITS-90). En: *Metrologia*. 1990, (27):3-10.
- WÖGER, W. Remarks on the en-criterion used in measurement comparisons. En: *PTB-Mitteilungen*. 1999, (109):24-27.

# Comparación de los cambios químicos y microbiológicos en la maduración del queso Colonia salado tradicionalmente y por impregnación en vacío

Crosa, M. J. <sup>(1)</sup>, Harispe, R. <sup>(2)</sup>, Mussio, P. <sup>(1)</sup>, Pelaggio, R. <sup>(1)</sup>, Repiso, L. <sup>(1)</sup>, Silvera, C. <sup>(3)</sup>

Contacto: mcrosa@latu.org.uy

<sup>(1)</sup> Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU) - <sup>(2)</sup> Naturalia S.R.L - <sup>(3)</sup> Universidad Católica del Uruguay Dámaso Antonio Larrañaga (UCU).

Recibido: 3/07/2009 - Aprobado: 2/12/2009

## Resumen

El queso Colonia es un queso típico uruguayo, elaborado según los criterios de calidad y tradición quesera de inmigrantes suizos radicados en el departamento de Colonia. Su investigación y publicación aportan conocimiento para la difusión de un proceso que aún no presenta denominación de origen protegida. El objetivo del estudio fue investigar si la tecnología de salado por impregnación en vacío afecta el proceso de maduración del queso Colonia en comparación con el proceso de salado tradicional. Para el seguimiento de los cambios se realizaron determinaciones del índice de maduración, concentración del cloruro de sodio en agua del queso, el pH y la evolución de las bacterias *Lactococcus lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *diacetylactis*, *Leuconostoc* subsp. *mesenteroides* y *Propionibacterium*. Al finalizar la maduración, se evaluaron sensorialmente los atributos de textura, sabor y aroma, apariencia externa y apariencia interna. Las condiciones operativas elegidas del salado por impregnación en vacío lograron el mismo ingreso de sal que las del proceso tradicional y en la mitad del tiempo. No se observaron diferencias en ninguno de los parámetros químicos y microbiológicos estudiados. En lo sensorial tampoco se apreciaron diferencias en el flavor, textura y apariencia externa. Se hallaron ciertas diferencias en el tamaño y distribución de los ojos.

Palabras clave: Tiempo de salado, bacterias lácticas, bacterias propiónicas, queso uruguayo.

## Abstract

“Colonia” type cheese is a typical Uruguayan cheese, elaborated following the quality standards and cheese making tradition brought by Swiss immigrants settled down at the Uruguayan department of Colonia. Its study and outreach provide knowledge to the diffusion of a process which does not present a protected designation of origin. The aim of the study was to analyze if the vacuum impregnation technology affects Colonia cheese ripening process compared with the traditional salting methods. Chemical, microbiological and sensory changes during ripening after both, SIV and traditional salting methods, were analyzed in this study. Chemical changes refer to moisture, sodium chloride concentration and rate of ripening. The microbiological changes were focused onto bacteria growing and identification of *Lactococcus lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *diacetylactis*, *Leuconostoc* subsp. *mesenteroides* and *Propionic* bacteria. Sensory attributes linked to texture, taste and flavor, as much as external and internal appearances were evaluated. The selected operating conditions of the vacuum impregnation process allowed the income ingress of salt to the cheese in half traditional process time. Under these conditions, no differences in chemical and microbiological parameters studied were appreciated. There were no sensory differences in flavor, texture and the outward appearance but certain differences in the size and distribution of the eyes were found.

Keywords: Time of salting, lactic acid bacteria, Propionic bacteria, Uruguayan cheese.

## Introducción

El queso Colonia es un queso típico uruguayo, elaborado según los criterios de calidad y tradición quesera de los inmigrantes suizos radicados en la cuenca lechera del departamento de Colonia. El proceso tradicional de salado del queso Colonia de 7 kg ocurre por inmersión en salmuera concentrada (20°Bé, 5,2 de pH, 10-12 °C de temperatura) durante 48 horas. En estas condiciones, el ingreso de sal ocurre por difusión, con el tiempo de inmersión como única variable de control del proceso.

La tecnología de salado por impregnación en vacío fue ampliamente estudiada por Fito y colaboradores desde el año 1994 (Fito, 1994; Fito et al., 1993; Guamis, 1997; Pavia, 1999). En este mecanismo, la penetración de la sal en el queso se debe no sólo al proceso de acción capilar, sino también al gradiente de presión impuesto al sistema.

La aplicación de esta tecnología permite disminuir el tiempo de salado y controlar el ingreso de sal en el queso, mediante el monitoreo de los ciclos de presión de vacío versus tiempo y tiempo a presión

atmosférica. Por otro lado, este proceso de salado podría afectar la microestructura del queso, la evolución de los fermentos microbianos y, en consecuencia, la proteólisis (Pavia et al., 1999).

Pavia et al. (2000) estudiaron la proteólisis del queso tipo Manchego salado por impregnación en vacío. El proceso de salado afectó únicamente el grado de proteólisis en la cáscara del queso en comparación con el salado tradicionalmente.

La maduración del queso es un proceso mediante el cual la cuajada recién elaborada, de pobres características reológicas y sensoriales, se transforma en una masa homogénea con sabor, aroma y textura característicos. Ello se logra durante la maduración, por medio de cambios secuenciales y simultáneos causados por las proteinasas de la leche, las enzimas coagulantes y los cultivos iniciadores.

En este estudio se determinó el índice de maduración como indicador del grado de proteólisis, la difusión de cloruro de sodio en el queso, el valor del pH y la evolución de las bacterias *Lactococcus lactis*, *Lactococcus lactis* subsp. *diacetylactis*, *Leuconostoc* subsp. *mesenteroides* y de las bacterias propiónicas. Al finalizar la maduración, se evalúan sensorialmente los atributos de textura, sabor