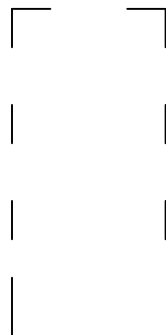


[1]. En el caso de compuestos estables en fase gas, esto se logra con la preparación de un material de referencia de mezclas de gases , utilizando el método primario de preparación gravimétrica [2], partiendo de compuestos puros o diluciones de éstos que previamente han sido verificados en sus impurezas cuando éstas son críticas y factibles de ser analizadas.

Las mezclas de gases así preparadas con todas sus fuentes de incertidumbre bajo control y evaluación, que puedan ser escritas en unidades del SI, mediante la ecuación bien conocida y entendida de su fracción mol (ecuación 2) y su incertidumbre (ecuación 3), son denominadas: mezclas de gases patrón primario



un impacto en la incertidumbre estimada para el valor definitivo a asignar en estas mezclas, ya sea debido a su efecto en la estabilidad de la mezcla, cambio de concentración o interferencia en los principios de medición comunes a ser utilizadas. En la verificación de impurezas se utilizaron técnicas como GC-FID, GC-TCD, FTIR y principios de medición

Preparación de los cilindros

Los cilindros usados para contener las mezclas de gases fueron proporcionados por PRAXAIR México, son cilindros de aluminio extruído (ALH) cuyo interior fue secado por infrarrojo en un sistema de secado que permite hacer vacío al sistema y ser medido en humedad, en el caso del CO y NO el cilindro es pasivado cuando la mezcla está en baja

Se seleccionó un cilindro con la válvula adecuada para el gas que se va a contener.



CG-DIF-Metanizador y por IRND.

RESULTADOS

Como ejemplo en la tabla 1 se muestran los resultados del valor gravimétrico, valor analítico y valor definitivo, así como sus incertidumbres de una mezcla de CO de 1000 mmol/mol de concentración nominal en balance nitrógeno, seleccionada del esquema de dilución mostrado en la figura 1. Dicha mezcla y otras dos más actualmente están participando en una comparación piloto internacional denominada P23 - Gravimetry in Gas Analysis que organiza el GWG del CCQM, BIPM [7].

Tabla 1. Resultados de mezcla de CO/N₂ de 1000 μmol/mol

Valor Gravimétrico [x _{grav}] μmol/mol	Incertidumbre estándar [u(x _{grav})] μmol/mol	Valor Analítico [x _{analit}] μmol/mol	Incertidumbre estándar [u(x _{analit})] μmol/mol
1000.26	0.14	1000.39	0.50

El criterio de compatibilidad del valor gravimétrico con el analítico se obtiene de aplicar la fórmula (1):

$$|x_{\text{grav}} - x_{\text{analit}}| \leq 2\sqrt{u(x_{\text{grav}})^2 + u(x_{\text{analit}})^2} \quad (1)$$

Cuyo resultado se puede probar que se cumple aplicando la ecuación 1; así queda como valor definitivo de la mezcla igual a 1000 μmol/mol con una incertidumbre expandida de 1 μmol/mol (k = 2).

El cálculo del valor de fracción mol se ha realizado aplicando la ecuación 2 [4].

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} = \frac{\sum_{A=1}^P \frac{m_A x_{iA}}{M_A}}{\sum_{A=1}^P \frac{m_A}{M_A}} = \frac{\sum_{A=1}^P \frac{m_A x_{iA}}{\sum_{j=1}^n x_{jA} M_j}}{\sum_{A=1}^P \frac{m_A}{\sum_{j=1}^n x_{jA} M_j}} \quad (2)$$

donde:

- X_i = fracción mol del componente i en la mezcla final, i = 1 ... n
- n_i = número de moles del componente i en la mezcla final, i = 1 ... n,
- n_{total} = número de moles totales en la mezcla final,
- P = número total de mezclas de gases padres, A
- m_A = masa de la mezcla de gases padre A determinada por peso, A = 1 ... P
- X_{jA} = fracción mol del componente i, en la mezcla de gases padre A, i = 1 ... n, A = 1 ... P
- M_A = masa molar promedio del gas padre A, A = 1 ... P
- n = número total de componentes en la mezcla final, i = 1 ... n
- M_j = masa molar del componente j, j = 1 ... n

El cálculo de incertidumbre se realizó siguiendo los lineamientos de la GUM [8] de acuerdo a la ecuación 3 [4].

$$u_c^2(x_i) = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial x_i}{\partial M_j} \right]^2 u^2(M_j) + \sum_{A=1}^P \left[\frac{\partial x_i}{\partial m_A} \right]^2 u^2(m_A) + \sum_{A=1}^P \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial x_i}{\partial x_{j,A}} \right]^2 u^2(x_{j,A}) + \text{cov} \quad (3)$$

Las incertidumbres aquí mostradas han sido equivalentes o ligeramente superiores a aquellas reportadas por distintos INMs de la comparación clave CCQM-K1.a para CO en nitrógeno del CCQM-BIPM efectuada en 1994 y 1995 [9].

CONCLUSIONES

De las 50 mezclas preparadas 44 tienen una aplicación directa para certificación. Las citadas 44 mezclas de gases primarias constituirán a la brevedad el conjunto de patrones nacionales del CENAM para esos analitos particulares, que permitirán soportar independientemente la medición de cantidad de sustancia en fase gas, mediante el suministro de servicios de certificación de materiales de referencia de mezclas de gases.

Aunado a lo anterior tales colaboraciones han permitido la participación del CENAM en comparaciones del CCQM-BIPM y SIM con la finalidad de obtener reconocimientos internacionales.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincera gratitud por el invaluable apoyo recibido del NMI para el desarrollo de este proyecto en especial al Dr. Rob Wessel y sus colegas, así como al personal del NIST en especial al Dr. Richard Myers y Dra. Pamela Chu. Los comentarios del Dr. Detlef Schiel y Dra. Dorothea Knopf del PTB, así como del Dr. Peter Woods del NPL han enriquecido no solo este logro, sino el de la Metrología de Gases en México.

Un especial reconocimiento al personal de Praxair México, Planta Santo Domingo, encabezados por el Ing. Javier Nava y todos sus colaboradores por su apoyo, experiencia y facilidades otorgadas para el desarrollo de este importante proyecto para el país.

Parte de los análisis de las impurezas y mezclas de gases ha sido realizado por los miembros del grupo de gases del CENAM: Ing. Carlos Carbajal y Q. F. B. Carlos Ramírez.

REFERENCIAS

- [1] Artículo 30, Ley Federal sobre Metrología y Normalización, 1 de julio de 1992, 76 pp
- [2] R. Kaarls, T. J. Quinn, The comité Consultatif pour la Quantité de Matière: a brief review of its origin and present activities, V 34, N 1-5, 1997, 5 pp
- [3] Working Group on gravimetry-static and dynamic mixtures, CCQM, GWG, Draft 2, February 1998, 7 pp
- [4] ISO/DIS 6142, Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method, 1999, 33 pp
- [5] ISO/DIS 6143, Gas analysis – Determination of the composition of calibration gas mixtures – Comparison methods, 1999, 34 pp
- [6] Koelliker J., Informe de preparación de mezclas de gases primarias, Reporte interno CENAM No. DMR-630-280-00, dic 2000, pp 71
- [7] Koelliker J., CENAM's report for the international comparison CCQM- P23 "Gravimetry in gas analysis", Nov 26 2000, pp 2
- [8] ISO/IEC, BIPM, CIPM, IUPAC; IUPAC; OIML Guide to the expression of uncertainty in measurement", Geneva, 1993, pp 134
- [9] CCQM-BIPM, Comparison results for CCQM-K1.a Amount-of-substance fraction of Carbon monoxide (CO) in Nitrogen (N₂), <http://kcdb.bipm.fr/BIPM-KCDB/AppendixB/AppBResults/CCQM-K1.a/CCQM-K1.a_1000_LIM.htm>, 14 feb 2000