

PUBLICACIÓN TÉCNICA  
600-812-MRD036-PT

ESTIMACIÓN DE LA  
INCERTIDUMBRE DE  
MEDICIÓN ASOCIADA A LA  
PREPARACIÓN  
GRAVIMÉTRICA DE UNA  
MEZCLA DE GASES DE  
MONÓXIDO DE CARBONO  
EMPLEANDO EL MÉTODO  
ESTÁTICO

Alejandro Pérez Castorena,  
Víctor M. Serrano Caballero

Los Cués, Qro. México  
Enero 2014  
1ª Edición

DERECHOS RESERVADOS 2014, Centro Nacional de Metrología.

Todos los derechos están reservados. Ninguna parte de este documento puede ser reproducida, guardada en algún sistema de recuperación, o transcrita, en ninguna forma o por ningún medio electrónico, mecánico, de fotocopiado, grabado, o algún otro, con fines de lucro sin el previo permiso por escrito del Centro Nacional de Metrología.

Para citar esta referencia use: Alejandro Pérez Castorena, Víctor Manuel Serrano Caballero.

“Estimación de la incertidumbre de medición asociada a la preparación gravimétrica de una mezcla de gases de monóxido de carbono empleando el método estático”, Publicación Técnica 600-812-MRD036-PT, CENAM, México, 2014.

Alejandro Pérez Castorena, Víctor Manuel Serrano Caballero.  
1ª edición, enero 2014.

Publicación editada por el Centro de Nacional de Metrología, (CENAM), México, 2014. Km 4.5 Carretera a Los Cués, Municipio El Marqués, Querétaro. México.  
<http://www.cenam.mx>

ISBN 978-607-96162-7-4

## Contenido

<b>1. DESCRIPCIÓN GENERAL</b> . . . . .	5
1.1. Trabajo preliminar . . . . .	7
1.2. Selección del tipo de cilindro . . . . .	8
1.3. Selección de gases padre . . . . .	8
1.4. Análisis de impurezas de la materia prima . . . . .	8
1.5. Adición de los componentes dentro del cilindro usando un sistema de llenado . . . . .	9
1.6. Cálculo de la masa adicionada de cada componente . . . . .	9
1.7. Cálculo de la fracción de cantidad de sustancia . . . . .	9
1.8. Estimación de incertidumbre . . . . .	9
1.9. Verificación analítica . . . . .	9
1.10. Estabilidad de la mezcla de gases . . . . .	10
<b>2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LA PREPARACIÓN GRAVIMÉTRICA DE MEZCLAS DE GASES</b> . . . . .	10
2.1. Paso 1 Descripción del mensurando . . . . .	11
2.2. Paso 2 Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre . . . . .	12
2.3. Paso 3. Estimación de las fuentes de incertidumbre estándar . . . . .	17
2.4. Paso 4. Estimación de la incertidumbre estándar combinada . . . . .	38
2.5. Conclusiones . . . . .	42
2.5.1. El método estático-gravimétrico empleado en esta preparación es uno de los métodos potencialmente primarios reconocidos [3] para la determinación de cantidad de sustancia (fracción de cantidad de sustancia) . . . . .	42
<b>3. BIBLIOGRAFIA</b> . . . . .	45
<b>ANEXO I</b> . . . . .	46

## PREFACIO

Una gran cantidad de decisiones se basan en los resultados que provienen de mediciones químicas. Estos resultados se emplean en la emisión de diagnósticos, determinación de rendimientos químicos, verificación de los valores de una propiedad de un material respecto a especificaciones o límites normativos, aceptación o liberación de productos, aplicación de la regulación ambiental, entre otras aplicaciones. En cualquier caso, independientemente de las decisiones que se tomen con base en los resultados, se requiere tener una indicación sobre la calidad de éstos y de su fiabilidad para el propósito al que están destinados. Actualmente existe un requerimiento formal hacia los laboratorios que realizan mediciones químicas, de implantar medidas que les permita asegurar la capacidad de proporcionar datos con la calidad requerida por los usuarios. Dentro de los requerimientos de la referencia [1] se encuentra el uso de métodos de análisis validados, el uso de procedimientos de control de calidad internos, la participación en ensayos de aptitud técnica, la acreditación, el establecimiento de la trazabilidad de los resultados de las mediciones y en consecuencia la estimación de la incertidumbre asociada al resultado de dichas mediciones; que en realidad es la forma de obtener una indicación de la calidad del resultado de una medición.

Por otra parte, los químicos actualmente, aceptan que: *a)* el resultado de una medición, es una aproximación o estimación del valor del mensurando y que sólo es completo cuando va acompañado por una declaración de la incertidumbre de esa medición; *b)* el mensurando debe ser definido de la manera más completa con respecto a la exactitud que se necesita para que su valor sea único; y *c)* el resultado de una medición se determina (en muchos casos) sobre la base de una serie de observaciones obtenidas bajo condiciones de repetibilidad. Estos tres puntos se establecen como conceptos básicos de medición en la Guía para la expresión de la incertidumbre, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, *Guide to expression of uncertainty in measurements*, 1995, que es usada comúnmente en la estimación de incertidumbre de mediciones de magnitudes físicas; y que los metrologos en mediciones químicas tienden a aplicar a los resultados de sus métodos de medición.

En esta publicación se proporciona un ejemplo acerca de la estimación de la incertidumbre asociada a la fracción de monóxido de carbono obtenida mediante el método gravimétrico de preparación de mezclas de gases. Lo anterior partiendo de la identificación, análisis y estimación de las contribuciones de los diferentes componentes de incertidumbre que están involucrados en el proceso de preparación de una mezcla de gases, para su posterior combinación empleando la ley de propagación de incertidumbres.

## 1. DESCRIPCIÓN GENERAL

El Centro Nacional de Metrología es el laboratorio nacional de referencia en materia de mediciones y tiene como responsabilidad fundamental ser el responsable de establecer y mantener los patrones nacionales de medición.

Como parte del Centro, la Dirección General de Metrología de Materiales trabaja en la certificación de materiales de referencia que requieren las industrias para cumplir con los requisitos de medición internacionales y competir en los mercados globales. Las mezclas de gases que se preparan por medio del método gravimétrico, uno de los métodos identificados como potencialmente primarios para las mediciones químicas por el *Comité consultatif pour la quantité de matière* [3], se emplean como los patrones de gases para la certificación de mezclas de gases de calibración.

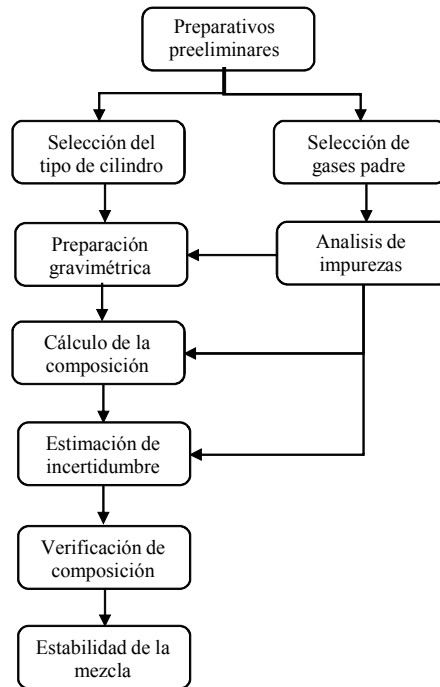
Los materiales de referencia se preparan gravimétricamente por medio de un procedimiento estático, que consiste en transferir el gas a un contenedor metálico en el que se almacena, permitiendo su uso posterior. La preparación gravimétrica de mezclas de gases es reconocida como la de mayor calidad metrológica.

La trazabilidad de una mezcla de gases preparada gravimétricamente se obtiene a través de un proceso de pesaje de alta exactitud; trazable al patrón nacional de masa, la evaluación de la pureza de los componentes que constituyen la mezcla (componente mayoritario y gas de balance) y la evaluación de los gases componentes dentro del cilindro.

Las mezclas sintéticas de gas se emplean en gran medida para propósitos de calibración y su forma de preparación implica que la composición de las mismas se pueda expresar como fracción de cantidad de sustancia de los componentes de los gases padre.

En el apartado 5 de la ISO 6142 de Análisis de gases – Preparación de mezclas de gases de calibración – Método gravimétrico (Gas analysis - preparation of calibration gas mixtures -gravimetric method), se proporciona una descripción general de la preparación de mezclas de gases, considerando que está constituida por las siguientes etapas: a) definición de la composición requerida, incertidumbre y presión interna del cilindro de la mezcla final; b) selección del método de preparación; c) cálculo de las masas de cada componente y sus incertidumbres; d) determinación de la composición de la mezcla de gases y secuencia de llenado; e) preparación, determinación de la composición y verificación de la mezcla.

Los pasos a) - b) se pueden considerar como el trabajo previo a la preparación y el paso e) correspondería a la preparación de la mezcla de gases, partiendo de la selección de cilindros y finalizando en la determinación de estabilidad de la mezcla de gases, figura 1.



**Figura 1.** Esquema general de la preparación de una mezcla de gases

Este método de preparación de mezclas de gases consiste en la transferencia de uno o de varios componentes en fase gas (estos componentes pueden ser puros o mezclas de composición bien definida, denominados gases padre) a un cilindro que contendrá la mezcla final. La cantidad transferida de gas se determina por diferencia de peso entre el cilindro de muestra y el de referencia, antes y después de la adición de cada componente.

Este método se aplica para la preparación de mezclas de gases constituidas por componentes completamente vaporizados que no reaccionan entre ellos ni con las paredes del cilindro que los contiene. La composición final de la mezcla preparada está definida por la masa de cada componente, y se expresa en términos de fracción de cantidad de sustancia.

El modelo empleado en [4] toma en cuenta las impurezas de los gases padre, lo cual es una condición para preparar mezclas que van a ser trazables al SI, en este caso, al mol. Con la finalidad de lograr lo anterior, la fracción de cantidad de sustancia obtenida en forma gravimétrica se compara con la fracción de cantidad de sustancia

medida, y se hace la suposición de que la composición de la preparación no es diferente de aquella obtenida en la verificación analítica.

En este ejemplo, las lecturas resultantes de pesajes sucesivos de los cilindros de muestra y referencia, se obtienen de una balanza comparadora.

El proceso de preparación de las mezclas de gases comprende las etapas que se describen en las siguientes secciones.

### 1.1. Trabajo preliminar

La preparación de la mezcla deseada debe tener en cuenta diversos aspectos:

- composición del gas padre que se utiliza para la preparación;
- presión a la que se encuentran estos gases para la preparación y la posibilidad de condensación (ya sea durante su preparación, uso o almacenamiento);
- presión máxima de llenado en el interior del cilindro que se utiliza para contener la mezcla;
- método de llenado directo o en múltiples pasos (cilindros pequeños se pesan por separado en una balanza electrónica de bajo alcance y alta resolución o división de escala);
- características de la balanza que se utilizará, entre otros aspectos.

Para el cálculo de la masa de cada componente que se añade a un cilindro para preparar una mezcla de gases, se debe considerar la composición de la mezcla requerida. Sin omitir la masa que debe calcularse teniendo en cuenta el valor del punto de rocío correspondiente.

Para calcular la presión a la que los compuestos condensables no se condensan, se deberá tener en cuenta la temperatura mínima a la cual se manejará la mezcla durante su transporte, almacenamiento y uso. Ésta se calcula usando la ley de las presiones parciales, que indica: a temperatura constante, la presión ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas. Para el cálculo aproximado de la masa a agregar de cada componente se utiliza la ecuación de los gases ideales que es aplicable a los gases reales para presiones desde 1 MPa hasta aproximadamente 2 MPa. Usando la masa molar y la ecuación de los gases ideales se determina la masa de cada componente que se añade para formar la composición a la que se quiere preparar la mezcla de gases.

Por lo general, un estudio de viabilidad se realiza para evaluar que los componentes de la mezcla no reaccionan entre sí, y no presentan problemas de condensación o que la combinación de los componentes no produce mezclas explosivas [5], [6] .

También se define la composición de la mezcla, la incertidumbre requerida y la presión final de la misma.

En este documento se ha seleccionado la preparación de una mezcla de monóxido de carbono en nitrógeno (CO/N<sub>2</sub>) cuya fracción de cantidad de sustancia objetivo es 5 cmol / mol, contenidos a una presión de 13.79 MPa en un cilindro de aluminio de 5.94 L de volumen interno. Las cantidades estimadas en gramos para cada componente, con la finalidad de obtener la concentración deseada, calculadas de acuerdo al anexo A de [4], fueron 45 g de CO y de 950 g de N<sub>2</sub>.

## 1.2. Selección del tipo de cilindro

Para esta mezcla, se eligen dos cilindros del tipo A3 fabricados de aluminio (uno para contener la mezcla a preparar y otro para ser usado como cilindro de referencia durante el proceso de pesaje). Éstos se someten a un proceso de lavado de las paredes internas mediante la introducción de gas N<sub>2</sub> que se emplea como gas balance, posteriormente se purgan y se someten a la realización de vacío hasta alcanzar una presión aproximada de  $1 \times 10^{-4}$  Pa.

Para la preparación de la mezcla de gases se selecciona el cilindro de menor peso, como el cilindro de referencia, con la finalidad de que al realizar el proceso de pesaje por comparación sólo se añadan al receptor de carga (platillo que contiene este cilindro), la cantidad de pesas de referencia que igualen su peso al peso del cilindro de muestra. Esta acción se realiza para reducir fuentes de error y tiempos de cálculo.

## 1.3. Selección de gases padre

El gas padre es aquel que tiene una alta pureza o que proviene de otra mezcla de gases. El uso de éste último tipo de mezclas de gases, es la forma más común para hacer una serie de diluciones para obtener concentraciones bajas del componente de interés.

## 1.4. Análisis de impurezas de la materia prima

El principal objetivo de este análisis es identificar y cuantificar las impurezas del gas padre, estos valores permiten determinar la fracción de cantidad de sustancia del componente de interés en la mezcla de gas. En este ejemplo, se parte de la suposición de que las impurezas de monóxido de carbono son menores del 0.1% y que el monóxido de carbono puro se diluyó como parte de los procesos de preparación de la mezcla de gas, y los resultados de medición de las impurezas tienen un efecto no significativo en la incertidumbre final. Adicionalmente, durante el análisis no se encontraron impurezas críticas.



### 1.5. Adición de los componentes dentro del cilindro usando un sistema de llenado

Para la preparación de la mezcla de CO en N<sub>2</sub> se agrega el gas padre CO y posteriormente el gas padre N<sub>2</sub>. La presión en el interior del cilindro de muestra al final de los procesos de llenado fue de entre  $1 \times 10^7$  Pa y  $1.2 \times 10^7$  Pa.

### 1.6. Cálculo de la masa adicionada de cada componente

El cilindro se somete a varios ciclos de pesaje en función del número de componentes gaseosos añadidos. En este caso, se realizaron tres ciclos: pesaje del cilindro de muestra vacío, pesaje del cilindro de muestra con la adición de monóxido de carbono (CO) y pesaje del cilindro con la adición del gas denominado balance, que en este caso, fue nitrógeno (N<sub>2</sub>). Se utilizaron dos cilindros A3 de características similares. Uno de ellos se utiliza como cilindro de referencia y el otro como cilindro muestra, al que se le adicionan los gases padre. La intención de este cilindro de referencia es la de reducir las correcciones por el empuje del aire del peso del cilindro de muestra, que se utiliza para la preparación de la mezcla de gases.

### 1.7. Cálculo de la fracción de cantidad de sustancia

Después de finalizar el proceso de preparación de la mezcla de gases, se calcula la fracción de cantidad de sustancia tomando en cuenta los resultados de la preparación gravimétrica y el análisis de impurezas (composición de los gases padre).

### 1.8. Estimación de incertidumbre

La estimación de las fuentes de incertidumbre estándar se basa en la aproximación de presupuesto de incertidumbre, empleando la ley de propagación descrita en [2]. La estimación de la incertidumbre asociada a la fracción de monóxido de carbono, obtenida mediante el método gravimétrico de preparación, parte de la identificación, análisis y estimación de las contribuciones de los diferentes componentes de incertidumbre que están involucrados en el proceso de preparación de una mezcla de gases.

### 1.9. Verificación analítica

Consiste en la verificación de la fracción de cantidad de sustancia, de la mezcla preparada gravimétricamente, con aquella fracción obtenida por medio de métodos analíticos de medición. Esta comparación permite identificar la presencia de sesgo del método que pudiera ser significativa. La verificación se realiza inmediatamente

después de la preparación de la mezcla; en la práctica hay dos posibilidades: haciendo la comparación directa con un material de referencia con trazabilidad al sistema internacional de unidades (SI), si existe. Si no existe, se pueden preparar al menos cinco mezclas de gases independientes (cuyo intervalo contenga el valor de fracción de cantidad de sustancia de la mezcla preparada) y medirse analíticamente para construir una curva de calibración empleando un modelo de respuesta validado. El modelo de respuesta se considera compatible con los datos de calibración si varios requisitos se cumplen, ver la referencia [7].

### 1.10. Estabilidad de la mezcla de gases

Existen varios factores que pueden afectar la estabilidad de la mezcla, en particular las interacciones entre la pared del cilindro y los componentes que constituyen a la mezcla. Como se mencionó antes, este efecto debe ser tomado en cuenta.

En los párrafos siguientes se describen los pasos para la estimación de la incertidumbre asociada al valor de la fracción de cantidad de sustancia obtenida del proceso de preparación gravimétrica. La información detallada sobre las ecuaciones y procedimientos matemáticos empleados para el cálculo de incertidumbre se pueden encontrar en las guías correspondientes [2] y [8].

## 2. ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LA PREPARACIÓN GRAVIMÉTRICA DE MEZCLAS DE GASES

Los valores de los parámetros, variables o datos de entrada del modelo matemático, pueden tener los siguientes orígenes:

- Series de observaciones experimentales.
- Análisis estadístico de una serie de observaciones experimentales.
- Juicio técnico de un experto (si no hay observaciones experimentales adecuadas).
- Manuales, especificaciones de equipo y otros documentos.

El modelo matemático de medición que transforma el conjunto de observaciones repetidas en el resultado de medición es crítico, porque además de las observaciones, incluye generalmente varias magnitudes de influencia conocidas con menos precisión. Estas imprecisiones contribuyen a la incertidumbre de los resultados, así como las variaciones en observaciones repetidas y cualquier incertidumbre asociada al modelo matemático. En los pasos 1 a 4 se describe la tarea que es necesario realizar con la finalidad de obtener un valor estimado de la incertidumbre asociada a la preparación de mezclas de gases.

## 2.1. Paso 1 Descripción del mensurando.

*Describir o proporcionar una declaración del proceso de medición que determina el valor del mensurando, incluyendo la relación (modelo matemático) entre él y los parámetros de los que depende.*

En este caso, el mensurando es la fracción de cantidad de sustancia del componente contenido en menor proporción (monóxido de carbono) en la mezcla gaseosa final [4], el cual se calcula utilizando la ecuación 1.

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left( \frac{m_A x_{iA}}{\sum_{i=1}^n x_{iA} M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left( \frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{iA} M_i} \right)} \quad 1$$

Donde:

$x_i$ : fracción de cantidad de sustancia del componente  $i$  en la mezcla final,  $i = 1 \dots n$

$n_i$ : número de moles de cada componente  $i$  en la mezcla final,  $i = 1 \dots n$

$n_\Omega$ : número total de moles en la mezcla final

$P$ : número total de gases padre,  $A$

$m_A$ : masa de gases padre determinados por pesaje,  $A = 1 \dots P$

$x_{iA}$ : fracción de cantidad de sustancia del componente  $i$ , en el gas padre  $A$ ,  $i = 1 \dots n$ ,  
 $A = 1 \dots P$

$M_A$ : masa molar promedio del gas padre  $A$ ,  $A = 1 \dots P$

$n$ : número total de componentes en la mezcla final,  $i = 1 \dots n$

$M_i$ : masa molar del componente  $i$ ,  $i = 1 \dots n$

Después del cálculo de las masas objetivo de cada componente, se selecciona un procedimiento de preparación con el fin de seguir una secuencia de llenado que puede consistir de varias etapas.

La forma directa para obtener la masa deseada es mediante el uso de una balanza comparadora en la que se coloca el cilindro de muestra (o el cilindro de referencia) para observar la diferencia de masa que se produce durante la transferencia de gas. La fracción de masa determinada, utilizando las masas de los componentes de la mezcla gaseosa y sus incertidumbres, se convierte a fracción de cantidad de sustancia usando los pesos atómicos y abundancias isotópicas publicadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada [9].

## 2.2. Paso 2 Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre

*Consiste en hacer una lista de las posibles fuentes de incertidumbre. Ésta debe incluir fuentes que contribuyen a la incertidumbre de los parámetros especificados en la relación mencionada en el paso 1.*

Las principales fuentes de incertidumbre se pueden identificar a partir de la ecuación 1:

- Masas molares
- La pureza de los gases padre
- Pesaje de los gases padres

Por lo tanto, para cada paso del procedimiento gravimétrico de preparación debe elaborarse una lista de todas las fuentes de incertidumbre. Estos factores de influencia deben tenerse en cuenta, o en caso de no ser significativa, su contribución no deberán tomarse en cuenta; esto dependerá también del equipo y método utilizado o del grado de incertidumbre establecido en la mezcla gaseosa final. En los párrafos siguientes se da una descripción de estas fuentes.

### 2.2.1. Masas molares

Sus valores e incertidumbres se calculan utilizando los valores de peso atómico e incertidumbre publicados en [9]. Para estimar la incertidumbre estándar, se usa la evaluación de tipo B, suponiendo una distribución rectangular.

### 2.2.2. La pureza de los gases

Las mezclas de gases se preparan por la transferencia de los gases padre, que pueden ser gases puros o mezclas gravimétricamente preparados de composición conocida. Cuando se utilizan los gases puros, la exactitud del método gravimétrico depende de su pureza. Las impurezas en los gases padre son los contribuyentes más importantes a la incertidumbre de la composición final de la mezcla. Para la preparación de mezcla del ejemplo mencionado en 1.1, se utilizaron compuestos puros, con una pureza mínima no menor a 99.99%.

Los valores de impurezas se consideran críticas, debido a su impacto en la incertidumbre final del valor de la fracción de cantidad de sustancia de cada componente de la mezcla. En este ejemplo, se utilizan las especificaciones de las impurezas proporcionadas por el fabricante, para el monóxido de carbono puro. Por lo tanto, se considera una evaluación de la incertidumbre de tipo B, asociándole una distribución rectangular.

### *2.2.3. La preparación gravimétrica de la mezcla de gases*

Como ya se mencionó, la preparación de la mezcla de gases requiere de dos cilindros fabricados con el mismo material y con el mismo volumen de capacidad. Uno de ellos se emplea como cilindro de referencia, mientras que el otro, será el cilindro que contendrá la muestra.

Como resultado del proceso de pesaje basado en el método de sustitución [10], se obtendrán las diferencias de lecturas entre ambos cilindros.

El método consiste en colocar una masa A, sobre el receptor de carga de la balanza (cilindro de referencia o piezas de masa de referencia trazables al SI de unidades), de igual valor nominal que una masa B desconocida (cilindro de muestra) con el fin de obtener una diferencia de valores de indicación (lecturas) entre ambas. Las balanzas presentan una deriva a corto plazo (corrimiento del cero) cuyo efecto se disminuye con la secuencia de calibración, tabla 1, además de colocar una pesa de sensibilidad que permite determinar, como su nombre lo indica, la sensibilidad de la balanza en el intervalo de la balanza en que se está trabajando en el momento del pesaje.

La secuencia para la determinación de la masa adicionada de cada componente se describe a continuación:

0. Pesaje del cilindro de referencia y de la pesa de sensibilidad (cilindro vacío + pesas de referencia cuyas masas igualan a la masa del cilindro de la muestra + pesa de sensibilidad).

1. Pesaje del cilindro de referencia (cilindro vacío + pesas de referencia cuyas masas igualan a la masa del cilindro de la muestra).

2. Pesaje del cilindro de muestra.

3. Mismo proceso que en 1.

4. Pesaje del cilindro de muestra.

5. Mismo proceso que en 1.

6. Pesaje del cilindro de muestra.

7. Mismo proceso que en 1.

8. Pesaje del cilindro de referencia y de la pesa de sensibilidad (cilindro vacío + pesas de referencia cuyas masas igualan a la masa del cilindro de la muestra + pesa de sensibilidad).

Este proceso se denomina ciclo de pesaje y se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

No.	Ciclo	Lecturas
0	R + m <sub>R</sub> + s	I <sub>S1</sub>
1	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R1</sub>
2	P	I <sub>P1</sub>
3	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R2</sub>
4	P	I <sub>P2</sub>
5	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R3</sub>
6	P	I <sub>P3</sub>
7	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R4</sub>
8	R + m <sub>R</sub> + s	I <sub>S2</sub>

Las letras empleadas en la tabla 1, denotan lo siguiente: R, cilindro de referencia; P, cilindro de muestra; m<sub>R</sub>, masa total de las pesas que se añaden en el mismo receptor de carga junto con el cilindro de referencia, durante el proceso de pesaje con el fin de igualar la masa total con la masa del cilindro de la muestra; s, pesa de sensibilidad (pesa con valor nominal de masa de 1g); I, Indicación del instrumento; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pesaje 1, 2, 3 y 4 de la referencia; y P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> y P<sub>3</sub>, pesaje 1, 2 y 3 del cilindro de la muestra.

La realización de este ciclo implica el uso de los cilindros de referencia y de muestra, los cuales se pesan uno después del otro usando una balanza comparadora. La diferencia de masa entre ambos es compensada adicionando (o eliminando) pesas (pesas de referencia cuya masa permite mantener la diferencia de masa entre los cilindros de referencia y muestra lo más pequeña posible); también se utiliza una pesa como masa de sensibilidad que permite aproximar tanto como sea posible, los pesos de ambos cilindros.

El resultado de un ciclo de pesaje es la diferencia de masa entre los dos cilindros. De acuerdo con este método, la diferencia de masa para la mezcla de gases indicada como ejemplo se determina con la ecuación 4, que se obtiene a partir de la ecuación 2 general de pesaje [4]. Asimismo, incluye la corrección por efecto del aire,  $\rho_a (V_P - V_R)$ .

$$m_n = m_R + \Delta m_W + \rho_a (V_P - V_R) \quad 2$$

La diferencia de masa entre el cilindro de referencia y el cilindro de muestra, está dada por la ecuación 3.

$$\Delta m = \Delta I \cdot S \quad 3$$

Substituyendo  $\Delta m_w$  en 2 se obtiene:

$$m_n = m_R + \rho_a (V_P - V_R) + \Delta I \cdot S \quad 4$$

Como consecuencia de la adición de masa por medio de pesas y debido a que los cilindros tienen un volumen similar, la ecuación 4 se puede escribir de la siguiente forma:

$$m_n = m_R - \rho_a (V_R) + \Delta I \cdot S \quad 5$$

Dónde:

$m_n$ : masa de gas contenida en el cilindro de muestra.

$m_R$ : suma de las masas de pesas de referencia agregadas al receptor de carga junto con el cilindro de referencia con la finalidad de alcanzar valores de masa iguales, para ambos, cilindro de referencia y muestra.

Es importante mencionar que,  $V_P$ , el volumen del cilindro que contendrá a la muestra es el cilindro seleccionado con el valor de masa menor. Esto implica que al receptor de carga de la comparadora cuando contenga al cilindro de muestra no se le agregaran pesas de referencia, solamente al cilindro de referencia se le agregarán las pesas de masa correspondientes para igualar su masa a la masa de gas añadido al cilindro de muestra. Por lo tanto, el valor de  $V_P$  es cero, quedando la ecuación general de pesaje como la ecuación 5.

$\rho_a$ : densidad del aire en el laboratorio durante el proceso de pesaje.

$V_P$ : volumen de las pesas de referencia agregadas junto con el cilindro de muestra.

$V_R$ : volumen de las pesas de referencia agregadas junto con el cilindro de referencia.

$\Delta m$ : diferencia de masa entre el cilindro de referencia y el cilindro de muestra, es igual a:  $\Delta I \cdot S$

$\rho_a(V_R)$ : corrección por efecto del empuje del aire

La ecuación 5 es la forma básica para la estimación de la incertidumbre para un solo ciclo de pesaje. Los términos al lado derecho de la igualdad se obtienen de la manera siguiente:

Diferencia de las indicaciones del instrumento para pesar ( $\Delta I$ )

La diferencia de masa entre los cilindros de referencia y muestra se obtiene de las lecturas del instrumento para pesar y su incertidumbre se estima como desviación estándar de la media de los resultados de pesaje. Ver tabla 2.

Volumen de las pesas, ( $V_R$ )

El volumen de las pesas de referencia, corresponde a aquellas que se pesan (en el mismo receptor de carga de la balanza comparadora) con el cilindro de referencia; con la finalidad de alcanzar la igualdad de masas de los cilindros de referencia y de muestra. Los valores de volumen y sus incertidumbres correspondientes se obtienen del certificado o del informe de calibración de las pesas de referencia empleadas.

Masa de las pesas de referencia, ( $m_R$ )

Esta masa corresponde a la suma de las masas de las pesas adicionadas, para hacer iguales las masas de los cilindros de referencia y muestra; estos valores y sus incertidumbres se obtienen de los certificados de calibración de las pesas.

Inverso de la pesa de sensibilidad, ( $S$ )

El valor de  $S$  es igual al cociente del valor de la pesa de sensibilidad y el valor de la indicación de la balanza expresada en gramos por división del instrumento para pesar.

Su incertidumbre se obtiene de la desviación estándar de la media de los ciclos de pesaje realizados durante las mediciones en las que se emplea la pesa de sensibilidad.

Densidad del aire, ( $\rho_a$ )

La densidad del aire en el interior del laboratorio es un mensurando que toma parte en la corrección debida al empuje del aire. Se calcula mediante la ecuación dada en [11]. El valor de densidad del aire se evalúa principalmente basándose en la temperatura, la presión barométrica y la humedad relativa, en el laboratorio donde se realiza el pesaje de los cilindros.

Resolución de la balanza o división de escala del instrumento para pesar

La resolución de una balanza es el número de líneas individuales que se pueden visualizar digitalmente para una carga máxima. El valor de resolución se obtiene de la documentación proporcionada por el fabricante del instrumento.



## Gas residual

Antes de añadir el primer componente al cilindro, éste se somete a un proceso de purga, con gas balance nitrógeno  $N_2$ , y vacío. Después de este proceso, se mide la presión residual en el interior del cilindro y utilizando la ecuación de los gases ideales, se calcula la cantidad de masa que produce esta presión en su interior. Esta presión se considerará como adicional a la que produce el gas balance nitrógeno que se añade a la mezcla final.

## Expansión del cilindro durante el proceso de llenado

La temperatura del cilindro tiende a aumentar cada vez que un componente de gas se añade en su interior, provocando una expansión del cilindro. Al final del proceso de llenado se espera que la presión dentro del cilindro sea 13.79 MPa. Este incremento se refleja como un cambio en volumen de 0.02 L [4], que es proporcional a la presión de llenado. Esta expansión implica hacer la corrección del empuje del aire, que se corrige en términos de masa, suponiendo una distribución rectangular para su estimación de incertidumbre.

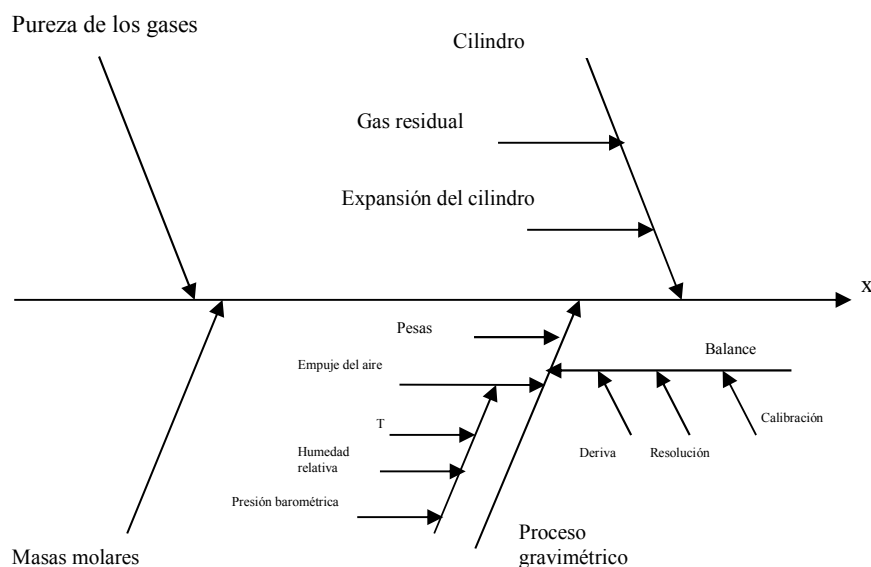
### **2.3. Paso 3. Estimación de las fuentes de incertidumbre estándar**

*Estimar o medir los componentes de la incertidumbre asociados a cada fuente potencial de incertidumbre identificadas. Es posible estimar o calcular una contribución única asociada con un número de fuentes separadas de incertidumbres.*

El diagrama de causa y efecto, figura 2, muestra cómo se relacionan los parámetros que contribuyen a la incertidumbre. En el diagrama se pueden observar, las fuentes importantes de incertidumbre:

- El pesaje de los gases padre (proceso de pesada)
- La pureza de los gases padre
- Masas molares
- Cilindro

Figura 2



También se puede observar en la figura 2, los factores que influyen en cada paso del proceso de preparación gravimétrica.

En los párrafos siguientes se describe la estimación de la incertidumbre estándar de los parámetros que intervienen en la preparación gravimétrica de la mezcla de monóxido de carbono en balance nitrógeno de 5 cmol/mol.

**a.** Diferencia de las indicaciones del instrumento para pesar ( $\Delta I$ )

Como ya fue mencionado, las diferencias de las lecturas se obtienen como resultado del proceso de pesaje empleando el método de sustitución.

Considerando la tabla 1, las diferencias se plantean de la forma siguiente:

$$\Delta I_1 = I_{P1} - \frac{(I_{R2} + I_{R1})}{2} \quad 6$$

$$\Delta I_2 = I_{P2} - \frac{(I_{R3} + I_{R2})}{2} \quad 7$$

$$\Delta I_3 = I_{P3} - \frac{(I_{R4} + I_{R3})}{2} \quad 8$$

$$\overline{\Delta I} = \frac{\Delta I_1 + \Delta I_2 + \Delta I_3}{3}$$

9

La incertidumbre asociada al valor medio de las diferencias de las lecturas se calcula como desviación estándar de la media de las diferencias.

$$u(\overline{\Delta I_n}) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 (\overline{\Delta I_n} - \Delta I_i)^2}$$

10

El número de ciclo, las lecturas y la diferencia de masa se muestran en la tabla 2.

Las tablas 3 a 5 muestran los valores obtenidos en el proceso de pesaje de cilindro vacío y cilindro con el componente adicionado, CO y N<sub>2</sub>. Estos procesos corresponden a los ciclos: 1, 2 y 3.

Tabla 2 Diferencia de lecturas

No.	Ciclo	Indicación del instrumento (lectura)	Diferencias
0	R + m <sub>R</sub> + s	I <sub>S1</sub>	I <sub>S1</sub> -I <sub>R1</sub>
1	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R1</sub>	
2	P	I <sub>P1</sub>	I <sub>P1</sub> -(I <sub>R2</sub> +I <sub>R1</sub> )/2
3	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R2</sub>	
4	P	I <sub>P2</sub>	I <sub>P2</sub> -(I <sub>R3</sub> +I <sub>R2</sub> )/2
5	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R3</sub>	
6	P	I <sub>P3</sub>	I <sub>P3</sub> -(I <sub>R4</sub> +I <sub>R3</sub> )/2
7	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R4</sub>	
8	R + m <sub>R</sub> + s	I <sub>S2</sub>	I <sub>S2</sub> -I <sub>R4</sub>

Tabla 3 cilindro vacío

No.	Ciclo 1	Indicación del instrumento (lectura)	
0	$R + m_R + s$	$I_{S1}$	7 284.591
1	$R + m_R$	$I_{R1}$	7 283.592
2	P	$I_{P1}$	7 284.004
3	$R + m_R$	$I_{R2}$	7 283.592
4	P	$I_{P2}$	7 284.005
5	$R + m_R$	$I_{R3}$	7 283.593
6	P	$I_{P3}$	7 284.004
7	$R + m_R$	$I_{R4}$	7 283.591
8	$R + m_R + s$	$I_{S2}$	7 284.591

Tabla 4 cilindro con CO

No.	Ciclo 2	Indicación del instrumento (lectura)	
0	$R + m_R + s$	$I_{S1}$	7 331.611
1	$R + m_R$	$I_{R1}$	7 330.612
2	P	$I_{P1}$	7 330.959
3	$R + m_R$	$I_{R2}$	7 330.614
4	P	$I_{P2}$	7 330.960
5	$R + m_R$	$I_{R3}$	7 330.613
6	P	$I_{P3}$	7 330.959
7	$R + m_R$	$I_{R4}$	7 330.612
8	$R + m_R + s$	$I_{S2}$	7 331.612

Tabla 5 cilindro con N<sub>2</sub>

No.	Ciclo 3	Indicación del instrumento (lectura)	
0	R + m <sub>R</sub> + s	I <sub>S1</sub>	8 224.113
1	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R1</sub>	8 223.113
2	P	I <sub>P1</sub>	8 223.186
3	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R2</sub>	8 223.118
4	P	I <sub>P2</sub>	8 223.184
5	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R3</sub>	8 223.114
6	P	I <sub>P3</sub>	8 223.189
7	R + m <sub>R</sub>	I <sub>R4</sub>	8 223.113
8	R + m <sub>R</sub> + s	I <sub>S2</sub>	8 224.112

Sustituyendo los resultados de las lecturas de las tablas 3 a 5 en las ecuaciones 6, 7, 8 y 9, se obtienen los siguientes valores de las diferencias,  $\Delta I$ .

Tabla 6

Ciclo	$\Delta I_1$	$\Delta I_2$	$\Delta I_3$	$\overline{\Delta I_n}$
1	0.412 g	0.412 5 g	0.412 0 g	0.412 2 g
2	0.346 3 g	0.346 5 g	0.346 5 g	0.346 3 g
3	0.071 3 g	0.068 0 g	0.075 5 g	0.071 3 g

Ahora es posible sustituir los valores de las diferencias y sus promedios correspondientes en la ecuación 10, para cada uno de los ciclos, obteniéndose los siguientes valores de incertidumbre:

Tabla 7

Ciclo	$u(\overline{\Delta I_n})$
1	$1.67 \times 10^{-4}$ g
2	$1.67 \times 10^{-4}$ g
3	$2.20 \times 10^{-3}$ g

- b. El cálculo de la masa de las pesas de referencia adicionadas al receptor de carga con el cilindro de referencia, ( $m_R$ ), durante el proceso de pesaje se realiza con la ecuación siguiente:

$$m_R = \sum_{i=1}^a m_i$$

11

Donde:

$m_i$ : (masa no convencional) masas de las pesas adicionadas al cilindro de referencia para igualar la masa del cilindro de muestra.

Cuando se aplica la ley de propagación de incertidumbre a la ecuación 11, se obtiene la incertidumbre estándar combinada de las masas adicionadas al cilindro de referencia, donde la carga de prueba consiste de más de una pesa de referencia. Sin embargo, esa estimación se realiza tomando en cuenta la referencia [12], las incertidumbres estándar se suman aritméticamente (no se realiza la suma de cuadrados) con la finalidad de tener en cuenta las correlaciones asumidas:

$$U(m_R) = \sum_{i=1}^a u(m_i) \quad 12$$

Esta expresión se empleará para calcular la incertidumbre estándar de las pesas que se adicionaron al cilindro de referencia en los ciclos de pesaje 1 a 3. Esto se describe a continuación.

Masas de las pesas usadas en el ciclo 1 a 3.

La diferencia de masa entre los cilindros de referencia y de muestra se corrige usando las siguientes pesas con masas de valor nominal indicadas, de acuerdo al ciclo en el que se emplearon.

Ciclo 1: pesas de referencia de masa de 20 g y 0.5g.

Ciclo 2: pesas de referencia de masa de 0.5 g, 2 g, 5 g, 10 g y 50 g.

Ciclo 3: pesas de referencia de masa de 10 g, 50 g, 200 g, •200 g y 500 g.

La información que figura en el certificado de calibración de las masas y volúmenes de las pesas de referencia de los ciclos 1, 2 y 3, se encuentran en la tabla 8 y 9, respectivamente. Utilizando la pesa de valor nominal de 1 g como pesa de sensibilidad en los tres ciclos, además de que  $k$  es el factor de cobertura declarada en el certificado de calibración, entonces se puede obtener la incertidumbre estándar  $u(m)$ , al dividir la incertidumbre expandida por el factor de cobertura.

Tabla 8

Valor nominal /g	Corrección /g	Valor de masa (m) corregido /g	$U(m_i)$ $k = 2$	$u(m_i)$
0.5	- 0.000 030	0.499 970	0.000 008 3	0.000 004 15
1	- 0.000 021	0.999 979	0.000 010	0.000 005
2	- 0.000 010	1.999 990	0.000 013	0.000 006 5
5	- 0.000 010	4.999 990	0.000 017	0.000 008 5
10	+ 0.000 008	10.000 008	0.000 020	0.000 010
20	+ 0.000 007	20.000 007	0.000 027	0.000 013 5
50	+ 0.000 005	49.999 995	0.000 033	0.000 016 5
200	+ 0.000 04	200.000 040	0.000 10	0.000 05
• 200	+ 0.000 04	200.000 040	0.000 10	0.000 05
500	+ 0.000 140	500.000 140	0.000 27	0.000 265

Tabla 9

Valor nominal /g	Volumen ( $V_{Ri}$ ) / cm <sup>3</sup>	$U(V_{Ri})$ $k = 2$	$u(V_{Ri})$
0.5	0.062 5	0.001 3	0.000 65
1	0.124 1	0.002	0.001
2	0.249	0.002	0.001
5	0.622 2	0.002	0.001
10	1.249 8	0.002 5	0.001 25
20	2.498 8	0.002 5	0.001 25
50	6.247 4	0.002 5	0.001 25
200	24.98	0.01	0.005
• 200	24.979	0.01	0.005
500	62.452	0.01	0.005

Mediante el uso de la ecuación 11 con los valores de las masas de las pesas añadidas para los ciclos 1, 2 y 3, que se dan en la tabla 8, se puede obtener el valor de la masa,  $m_R$ , tabla 10. Así mismo, cuando se reemplaza la incertidumbre estándar,  $u(m_i)$ , mostrada en la tabla 8, en la ecuación 12, es posible obtener la incertidumbre estándar combinada asociada a la masa de las pesas de referencia empleadas en cada ciclo, tabla 10.

Tabla 10

Ciclo	$m_R$	$U(m_R)$
1	20.499 977 g	$1.77 \times 10^{-5}$ g
2	67.499 95 3 g	$4.57 \times 10^{-5}$ g
3	960.000 22 g	$2.62 \times 10^{-4}$ g

- c. El volumen de las pesas de referencia se obtiene a través de la suma de los volúmenes de cada una de las pesas de referencia, adicionadas junto con el cilindro de referencia (mismo receptor de carga de la balanza comparadora)

$$V_R = \sum_{i=1}^a V_{Ri} \quad 13$$

A partir de la incertidumbre expandida asociada al volumen de cada una de las pesas de referencia, que se obtiene del certificado de calibración correspondiente, ver tabla 9, es posible estimar sus incertidumbres estándar, según la ecuación 14.

$$u(V_{Ri}) = \frac{U_{V_{Ri}}}{k} \quad 14$$

Con este conjunto de incertidumbres, es posible estimar la incertidumbre estándar combinada del volumen de las pesas de referencia empleadas en cada ciclo:

$$U(V_R) = \sqrt{\sum_{i=1}^a u(V_{Ri})^2} \quad 15$$

Por lo tanto sustituyendo en la ecuación 13, los volúmenes  $V_{Ri}$ , se obtiene el volumen total de referencia  $V_R$  para cada ciclo, tabla 11, y a su vez al combinar las incertidumbres estándar,  $u(V_{Ri})$ , de cada ciclo se obtiene la incertidumbre asociada correspondiente al volumen total de referencia,  $U(V_R)$ , de cada ciclo. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11

Ciclo	$V_R$	$U(V_R)$
1	2.561 cm <sup>3</sup>	0.001 4 cm <sup>3</sup>
2	8.431 cm <sup>3</sup>	0.002 cm <sup>3</sup>
3	119.908 cm <sup>3</sup>	0.008 8 cm <sup>3</sup>



d. Densidad del aire [11].

Como ya se mencionó, la densidad del aire se evalúa tomando en cuenta las condiciones ambientales del laboratorio, por lo que la presión barométrica, temperatura y humedad relativa deben medirse.

El aire se considera un gas real, cuyo comportamiento esta descrito por la ecuación de estado:

$$\rho = \frac{pM}{ZRT} \quad 16$$

Donde,

$p$ : presión

$M$ : masa molar

$Z$ : factor de compresibilidad

$R$ : constante universal de los gases ideales

$T$ : temperatura del aire en K

Si se considera que el aire está constituido por una fracción molar de vapor de agua,  $x_v$ , y una fracción molar de aire seco,  $(1-x_v)$ , lo que se denomina aire húmedo, la masa molar del aire estará dada por:

$$M = M_a \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad 16a$$

Al sustituir el lado derecho de esta igualdad en la ecuación 16 se obtiene la expresión para determinar la densidad del aire dentro del laboratorio:

$$\rho = \frac{pM}{ZRT} \left[ 1 - x_v \left( 1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad 16b$$

Donde las magnitudes y unidades son:

Presión:  $p/\text{Pa}$

Temperatura del aire:  $t/^\circ\text{C}$

Temperatura termodinámica:  $T/\text{K} = 273.15+t/^\circ\text{C}$

Fracción de vapor de agua:  $x_v = 0.014\ 603\ 8$

Masa molar de aire seco:  $M_a/(\text{g mol}^{-1}) = 28.965\ 46 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

Masa molar de agua:  $M_v/(\text{g mol}^{-1}) = 18.015\ 28(17)$

Factor de compresibilidad:  $Z$

Constante molar de los gases:  $R/(\text{J mol}^{-1}) = 8.134\ 472\ (15)$

En esta publicación técnica, el cálculo de la densidad del aire y su incertidumbre asociada, se determina empleando el software de CENAM [13] que se basa en la referencia [11], en donde a la ecuación 16b se le denomina ecuación CIPM-2007. Para este cálculo se asume que la fracción molar de dióxido de carbono en el aire es igual a  $400 \text{ mmolmol}^{-1}$ ; y que los límites de aplicación en cuanto a presión y temperatura son:

$$600 \text{ hPa} \leq p \leq 1010 \text{ hPa}$$

$$15 \text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 27 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Por lo tanto, el valor de la densidad del aire del laboratorio calculada sustituyendo en 16b los valores correspondientes a las magnitudes involucradas (presión, temperatura termodinámica, fracción de vapor de agua, masa molar de aire seco, masa molar de agua, factor de compresibilidad, constante molar de los gases) y las condiciones del medio ambiente del laboratorio prevalecientes durante la preparación, tabla 12, así como la información correspondiente a los equipos de medición, tabla 13, y de su incertidumbre asociada es:

$$\rho = 0.953\,986 \pm 0.000\,45 \text{ kg/m}^3$$

Tabla 12 Condiciones ambientales del laboratorio

	Condiciones ambientales		
	T / °C	Humedad relativa / %	Presión barométrica / Pa
Inicio	19.82	52.26	80 723
Final	20.29	47.84	80 703
Promedio	20.06	50.05	80 713

Tabla 13 Certificado de calibración de los equipos de medición

Magnitud	Resolución	<i>u</i>
Temperatura	0.01 °C	0.15 °C
Humedad relativa	0.01 %	0.25 %
Presión barométrica	1 Pa	3.25 Pa

Las principales fuentes de incertidumbre identificadas y asociadas a la densidad del aire son las magnitudes descritas en la ecuación 16b. A continuación se describen únicamente las magnitudes: presión barométrica, humedad relativa y temperatura. Para una revisión detallada del cálculo de la densidad del aire y su incertidumbre se recomienda revisar la referencia [11].

i. Presión barométrica, posee tres componentes que contribuyen a su incertidumbre:

(a) Calibración del barómetro, que se obtiene del certificado de calibración, expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura, considerando una distribución normal.

(b) Resolución del barómetro, que se estima asumiendo la resolución como un intervalo con una distribución rectangular.

(c) Variación de la presión barométrica durante el proceso de preparación, este parámetro se asume que varía linealmente en el período del proceso de pesaje, se supone una distribución de probabilidad triangular.

ii. Humedad relativa, tiene los siguientes componentes de incertidumbre:

(a) Calibración del higrómetro, la incertidumbre se puede obtener del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura, considerando una distribución normal.

(b) Resolución en las lecturas del higrómetro, se estima asumiendo la resolución como un intervalo el cual presenta una distribución rectangular

(c) Variación de la humedad relativa del aire durante la calibración, este parámetro se supone que varía linealmente en el período del proceso de pesaje, debido a esta consideración la distribución de probabilidad es triangular.

iii. La temperatura tiene tres componentes de incertidumbre:

(a) Calibración del termómetro, la incertidumbre se puede obtener del certificado de calibración expresada como incertidumbre expandida con un factor de cobertura, considerando una distribución normal.

(b) Resolución del termómetro, se estima asumiendo la resolución como un intervalo el cual presenta una distribución rectangular.

(c) Variación de la temperatura registrada por el termómetro, este parámetro se asume que varía linealmente en el período del proceso de pesaje; debido a esta consideración se utiliza una distribución de probabilidad triangular.

e. El inverso de la sensibilidad (S):

El valor inverso de la masa de la pesa de sensibilidad se calcula mediante la ecuación 17.

$$S = \frac{(m_s - \rho_a \cdot V_s)}{\Delta I_s}$$

17

Donde,

$$\overline{\Delta I_s} = \frac{(I_{S1} - I_{R1}) + (I_{S2} - I_{R4})}{2} \quad 18$$

La incertidumbre asociada a la diferencia de las lecturas se consideraría como la desviación estándar de la media de estas diferencias.

$$u(\overline{\Delta I_s}) = \frac{1}{2} \sqrt{\sum_{i=1}^2 (\Delta I_s - \Delta I_i)^2} \quad 19$$

Cuando se aplica la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación 17, la incertidumbre estándar combinada de S queda expresada como:

$$u^2(S) = \left[ \frac{\partial S}{\partial m_s} \right]^2 \cdot u^2(m_s) + \left[ \frac{\partial S}{\partial \rho_a} \right]^2 \cdot u^2(\rho_a) + \left[ \frac{\partial S}{\partial V_s} \right]^2 \cdot u^2(V_s) + \left[ \frac{\partial S}{\partial \Delta I_s} \right]^2 \cdot u^2(\Delta I_s) \quad 20$$

Cuyas derivadas parciales son:

$$\frac{\partial S}{\partial m_s} = \frac{1}{\Delta I_s} \quad 21$$

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_a} = -\frac{V_s}{\Delta I_s} \quad 22$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_s} = \frac{-\rho_a}{\Delta I_s} \quad 23$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta I_s} = -\frac{m_s - \rho_a \cdot V_s}{\Delta I_s^2} \quad 24$$

Para el ciclo 1 se utilizó una masa de sensibilidad de valor nominal 1 g, los datos de su certificado de calibración se dan en la tabla 8 y 9.

Con el fin de determinar el inverso del valor de la sensibilidad se necesita el valor de  $\Delta I_s$ , por lo tanto, utilizando los datos de la tabla 3 y la ecuación 18 se obtiene:

$$\overline{\Delta I_s} = 0.999 \text{ 50 div}$$

La incertidumbre asociada al valor medio de  $\Delta I_s$  se obtiene con la ecuación 19.

$$u(\overline{\Delta I_s}) = 5.00 \times 10^{-4} \text{ div}$$

Sustituyendo los valores de  $m_s$ ,  $\rho_a$ ,  $V_s$  y  $\Delta I_s$ , en la ecuación 17, el inverso del valor de la pesa de sensibilidad en el ciclo 1 es:

$$S = \frac{(m_s - \rho_a V_s)}{\Delta I_s} = 0.882030 \text{ g div}^{-1}$$

Y la incertidumbre de este parámetro se obtiene sustituyendo los valores de  $\Delta I_s$ ,  $V_s$ ,  $\rho_a$ , y  $m_s$ , en las ecuaciones 21 a 24.

$$\frac{\partial S}{\partial m_s} = \frac{1}{\Delta I_s} = 1.00050 \text{ div}^{-1}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_a} = -\frac{V_s}{\Delta I_s} = -0.12506 \text{ cm}^3 \text{ div}^{-1}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_s} = \frac{-\rho_a}{\Delta I_s} = -9.542 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \text{ div}^{-1}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \Delta I_s} = -\frac{m_s - \rho_a V_s}{\Delta I_s^2} = -1.00086 \text{ g div}^{-2}$$

Para obtener la incertidumbre combinada del inverso del valor de la pesa de sensibilidad, se sustituyen en la ecuación 20 los valores de las derivadas parciales, las incertidumbres de  $\rho_a$ ,  $V_s$ ,  $m_s$  y los valores de  $\Delta I_s$ ,

$$u(S) = 5.01 \times 10^{-4} \text{ g div}^{-1}$$

El mismo proceso se sigue para los ciclos 2 y 3, empleando la masa de la pesa de sensibilidad de 1 g.

Para ciclo 2:

$$S = \frac{(m_s - \rho_a V_s)}{\Delta t_s} = 0.882\,037 \text{ g div}^{-1}$$

$$u(S) = 5.01 \times 10^{-4} \text{ g div}^{-1}$$

Para el ciclo 3:

$$S = \frac{(m_s - \rho_a V_s)}{\Delta t_s} = 0.881\,155 \text{ g div}^{-1}$$

$$u(S) = 5.00 \times 10^{-4} \text{ g div}^{-1}$$

- f. La resolución de la balanza se obtiene de las especificaciones del fabricante y su incertidumbre estándar se determina por medio de la evaluación tipo B.

$$u(d) = \frac{d}{2\sqrt{3}} \quad 25$$

De acuerdo con las especificaciones del fabricante, la resolución de la balanza utilizada es:  $d = 0.001\text{g}$ . Sustituyendo  $d$  en la ecuación 25 se obtiene su incertidumbre.

$$u(d) = \frac{d}{2\sqrt{3}} = 2.9 \times 10^{-4}$$

- g. La masa residual ( $m_r$ ) en el interior del cilindro, se obtiene por medio de la ley de los gases ideales.

$$m_r = \frac{pVM}{ZRT} \quad 26$$

Donde:

$p$ : presión residual dentro del cilindro en Pa

$V$ : volumen interno del cilindro en  $\text{m}^3$

$M$ : masa molar del gas empleado como balance

$Z$ : factor de compresibilidad del gas

$R$ : constante ideal de los gases,  $R=8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$ : temperatura termodinámica

La incertidumbre estándar de la masa del gas residual se determina de la siguiente manera:

$$u_{m_r} = \frac{m_r}{2\sqrt{3}} \quad 27$$

Para determinar la masa residual, se lleva a cabo un ciclo de purga y vacío al cilindro, y midiendo la presión residual, el valor que se obtiene es 66.6 Pa.

Para calcular el valor de la masa residual, además de la presión, se necesita la siguiente información:

Temperatura termodinámica: 295.20 K

Volumen interno del cilindro utilizado fue:  $5.95 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

Masa molar del  $\text{N}_2$ : 28.13048  $\text{g mol}^{-1}$

Factor Z: 1

Sustituyendo estos datos en la ecuación 26:

$$m_r = \frac{PVM}{ZRT} = 4.556 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Y su correspondiente incertidumbre es:

$$u_{m_r} = \frac{m_r}{2\sqrt{3}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ g}$$

#### h. Expansión del cilindro durante el proceso de llenado.

Durante este proceso se supone un aumento de volumen de 0.02 L [4]. Esta expansión implica la corrección del empuje del aire que es proporcional a la presión de llenado y que se corrige como una masa de gas, asimismo se supone una distribución rectangular.

La siguiente ecuación describe la expansión del cilindro (E).

$$E = 0.02L \cdot \rho_a \quad 28$$

El comportamiento de los datos de expansión del volumen se describen con una distribución rectangular y su incertidumbre es:

$$u(E) = \frac{E}{2\sqrt{3}} \quad 29$$

Por tanto, los valores de la expansión en volumen del cilindro y de su incertidumbre correspondiente, son:

$$E = 0.02 \text{ L} \times 0.9537 \text{ g L}^{-1} = 0.019 \text{ g}$$

$$u(E) = 0.005 \text{ g}$$

i. La incertidumbre estándar combinada de la masa de gas.

Cuando se aplica la ley de propagación de la incertidumbre a la ecuación 4, es posible obtener la incertidumbre estándar combinada,

$$U^2(m_n) = \left[ \frac{\partial m_n}{\partial m_R} \right]^2 \cdot u^2(m_R) + \left[ \frac{\partial m_n}{\partial \rho_a} \right]^2 \cdot u^2(\rho_a) + \left[ \frac{\partial m_n}{\partial V_P} \right]^2 \cdot u^2(V_P) + \left[ \frac{\partial m_n}{\partial V_R} \right]^2 \cdot u^2(V_R) + \left[ \frac{\partial m_n}{\partial \Delta I} \right]^2 \cdot u^2(\Delta I) \quad 30$$

Cuyas derivadas parciales son:

$$\frac{\partial m_n}{\partial m_R} = 1 \quad 31$$

$$\frac{\partial m_n}{\partial \rho_a} = (V_P - V_R) \quad 32$$

$$\frac{\partial m_n}{\partial V_P} = \rho_a \quad 33$$

$$\frac{\partial m_n}{\partial V_R} = -\rho_a \quad 34$$

$$\frac{\partial m_n}{\partial \Delta I} = S \quad 35$$

$$\frac{\partial m_n}{\partial S} = \Delta I \quad 36$$

Sustituyendo, en la ecuación 30, los valores numéricos de los resultados de las derivadas parciales (ecuaciones 31 a 36), para cada uno de estos ciclos, se obtiene la incertidumbre estándar combinada asociada a la masa para cada ciclo,  $m_n$ :



$$U(m_1) = 0.00038 \text{ g} \quad 37a$$

$$U(m_2) = 0.0037 \text{ g} \quad 37b$$

$$U(m_3) = 0.0060 \text{ g} \quad 37c$$

En las tablas 19, 20 y 21, se muestra el presupuesto de incertidumbre de la masa en los ciclos 1, 2 y 3, respectivamente.

La masa,  $m_n$ , para el ciclo 1, 2 y 3, se obtiene sustituyendo la información correspondiente (calculada previamente) en la ecuación 5:

Ciclo 1,

$$m_R = 20.499977 \text{ g}$$

$$\rho_a = 0.95399 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V_R = 2.56 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$\overline{\Delta I} = 0.4127 \text{ div}$$

$$S = 0.882030 \text{ g div}^{-1}$$

$$m_1 = 20.86108 \text{ g} \quad 38a$$

Ciclo 2,

$$m_R = 67.407953 \text{ g}$$

$$\rho_a = 0.95399 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V_R = 8.431 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$\overline{\Delta I} = 0.3463 \text{ div}$$

$$S = 0.882030 \text{ g div}^{-1}$$

$$m_2 = 67.70539 \text{ g} \quad 38b$$

En el ciclo 3, se añade el gas nitrógeno, considerándose dos componentes de incertidumbre adicionales, una de ellas es la asociada a la expansión del cilindro y la otra es la masa residual en el interior del mismo:

$$m_R = 960.000\ 220\ \text{g}$$

$$\rho_a = 0.953\ 99\ \text{g cm}^{-3}$$

$$V_R = 1.199 \times 10^{-1}\ \text{L}$$

$$\overline{\Delta T} = 0.073\ \text{div}$$

$$S = 0.881\ 148\ \text{g div}^{-1}$$

$$E = 0.019\ \text{g}$$

$$m_r = 4.556 \times 10^{-3}\ \text{g}$$

$$m_3 = 959.972\ 32\ \text{g}$$

38c

#### j. Análisis de pureza

Por lo general, el contenido de impurezas en los gases padre (gas puro) se determina analíticamente, y el contenido de cantidad de sustancia del componente principal se determina por diferencia:

$$x_{cm} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i$$

39

Donde:

$x_i$ : fracción de cantidad de sustancia de impureza  $i$ , determinada por análisis.

$N$ : número de impurezas, probablemente presentes en la mezcla final.

$x_{cm}$ : fracción de cantidad de sustancia del componente principal en el gas padre.

El problema desarrollado en este documento considera que los valores para las impurezas de los gases padre, fueron obtenidos de las especificaciones del proveedor de la materia prima cuyos procesos de medición y determinación de pureza fueron auditados. Por lo tanto, para la evaluación tipo B de incertidumbre de estas impurezas, se supone una distribución rectangular.

Las tablas 14 y 15 listan las fracciones de masa de los componentes contenidos en los gases padre, monóxido de carbono e hidrógeno, respectivamente

Tabla 14 Monóxido de carbono

Componente	$x_i$	$u(x_i)$
	$\times 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$	
Oxígeno	10	2.886 75
Agua	5	1.443 38
Nitrógeno	10	2.886 75
Hidrocarburos totales	5	1.443 338
Dióxido de carbono	10	2.886 75
Argon	10	2.886 75
Metano	5	1.443 38
Monóxido de carbono	999 945	6.292

Tabla 15 Nitrógeno

Componente	$x_i$	$u(x_i)$
	$\times 10^{-6} \text{ mol mol}^{-1}$	
Oxígeno	10	2.887
Agua	5	1.443
Hidrocarburos totales	10	2.887
Nitrógeno	999 970	4.564

**k. Masa molar.**

La tabla 16 muestra los valores de la masa molar de cada uno de los componentes de los dos gases padre. Estos valores se calculan utilizando los pesos atómicos proporcionados por la IUPAC [9].

Tabla 16

Componente	Masa molar	Incertidumbre
	$M_i/\text{g mol}^{-1}$	$u(M_i)/\text{g mol}^{-1}$
Oxígeno	31.998 8	$4.2 \times 10^{-4}$
Agua	18.015 28	$9.1 \times 10^{-5}$
Hidrocarburos totales	44.042	$1.5 \times 10^{-3}$
Hidrógeno	2.015 88	$1.0 \times 10^{-5}$
Dióxido de carbono	44.009 5	$2.6 \times 10^{-4}$
Argón	39.948	$1.0 \times 10^{-3}$
Metano	16.042 5	$2.3 \times 10^{-4}$

La suma de los productos de la fracción de cantidad de sustancia y la masa molar de cada componente del gas padre  $A$  (monóxido de carbono y nitrógeno), determina la masa molar de la mezcla de gases,  $M_A$ , y la suma cuadrática de sus incertidumbres asociadas determina su correspondiente incertidumbre combinada,  $u(M_A)$ .

$$M_A = \sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i \quad 40$$

$$u^2(M_A) = \sum_{i=1}^n u^2(x_{i,A}, M_i) \quad 41$$

Sustituyendo en 40 y 41 los datos de las tablas 14 a 15, se obtienen las masas molares e incertidumbres, que corresponden a los gases padre:

CO

$$M_{CO} = \sum_{i=1}^8 x_{i,CO} \cdot M_i$$

$$M_{CO} = 28.0101 \text{ g mol}^{-1}$$

$$u^2(M_{CO}) = \sum_{i=1}^8 u^2(x_{i,CO}, M_i)$$

$$u(M_{CO}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ g mol}^{-1}$$

N<sub>2</sub>

$$M_{N_2} = \sum_{i=1}^4 x_{i,N_2} \cdot M_i$$

$$M_{N_2} = 28.01348 \text{ g mol}^{-1}$$

$$u^2(M_{N_2}) = \sum_{i=1}^8 u^2(x_{i,N_2}, M_i)$$

$$u(M_{N_2}) = 2.9 \times 10^{-5} \text{ g mol}^{-1}$$

#### I. Fracción de cantidad de sustancia

La fracción de cantidad de sustancia de cada uno de los componentes que constituyen la mezcla final se determina a partir de la ecuación 1, es decir, sustituyendo en el numerador y denominador correspondientes, la información siguiente:

- Los valores de masa de los gases padre,  $m_A$ .
- La fracción de cantidad de sustancia del componente  $x_{iA}$  en el gas padre A.
- Los valores de las masas molares de los gases que conforman la mezcla, obtenidos a partir de las ecuaciones 40 y 41.

La tabla 17 muestra los resultados de los cálculos intermedios, que permiten obtener la fracción de monóxido de carbono y del resto de los componentes contenidos en la mezcla final.

El valor de la fracción molar de monóxido de carbono en la mezcla final en unidades de  $\text{cmol mol}^{-1}$  es:

$$4.988 \text{ cmol mol}^{-1}$$

Tabla 17

	N <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CO	$\frac{x_i}{\text{mol mol}^{-1}}$	$\frac{x_i}{\mu\text{mol mol}^{-1}}$
B	$x_{i,A} \cdot m_A$	$x_{i,A} \cdot m_A$	$\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i}$	$\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i}$	$\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i}$	$\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i}$
O <sub>2</sub>	0.009	0.000 47	0.000 32	1.67 x10 <sup>-5</sup>	1.000x10 <sup>-5</sup>	10.000
H <sub>2</sub> O	0.004	0.000 23	0.000 16	8.362x10 <sup>-6</sup>	5.000x10 <sup>-1</sup>	5.000
N <sub>2</sub>	892.240	0.000 47	31.850 36	1.672x10 <sup>-5</sup>	9.501x10 <sup>-1</sup>	950 085.199
THC	0.009	0.000 23	0.000 32	8.362x10 <sup>-6</sup>	9.751x10 <sup>-6</sup>	9.751
H <sub>2</sub>	0.004		0.000 16		4.751x10 <sup>-6</sup>	4.751
<b>CO</b>		<b>46.841 73</b>		<b>1.672</b>	<b>4.988x10<sup>-2</sup></b>	<b>498 84.053</b>
CO <sub>2</sub>		0.000 47		1.672x10 <sup>-5</sup>	4.989x10 <sup>-7</sup>	0.499
Ar		0.000 47		1.672x10 <sup>-5</sup>	4.989x10 <sup>-7</sup>	0.499
CH <sub>4</sub>		0.000 23		8.362x10 <sup>-6</sup>	2.494x10 <sup>-7</sup>	0.249

B: componente

#### 2.4. Paso 4. Estimación de la incertidumbre estándar combinada

La información obtenida en el paso tres consta de un número de contribuciones cuantificadas para estimar la incertidumbre total, tanto si están asociados a las fuentes individuales como a los efectos combinados de varias fuentes. Las contribuciones deben ser expresadas como desviaciones estándar o desviaciones estándar de la media, y combinarse de acuerdo con los términos descritos para obtener la incertidumbre combinada. Y, por último, aplicar el factor de cobertura apropiado para obtener la incertidumbre expandida.

La ecuación 1, se puede expresar como una relación funcional, que muestra la relación entre  $x_i$  y los parámetros de los que depende:

$$x_i = f(M, m_A, x_{i,A}) \quad 42$$

La fracción de cantidad de sustancia del componente  $i$  (monóxido de carbono) en la mezcla de gases se calcula usando la ecuación 1 y su incertidumbre estándar,  $u(x_i)$ , se estima a partir de la ecuación siguiente:

$$u^2(x_i) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial M_i}\right)^2 u^2(M_i) + \sum_{i=1}^P \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_A}\right)^2 u^2(m_A) + \sum_{A=1}^P \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_{i,A}}\right)^2 u^2(x_{i,A}) \quad 43$$

En donde  $x_i$  es la fracción de cantidad de sustancia del componente  $i$  en la mezcla de gases,  $i=1, \dots, n$ ;  $P$  es el total de gases padre ( $P=2$  en esta estimación);  $n$  es el número

total de componentes en la mezcla de gases;  $m_A$  es la masa del gas padre  $A$ , que se determina por pesaje,  $A= 1, \dots, P$ ; y  $x_{i,A}$  es la fracción de cantidad de sustancia del componente  $i$ ,  $i=1, \dots, n$  en el gas padre  $A$ ,  $A=1, \dots, P$ .

De la expresión 43, ya se ha descrito la determinación de las masas molares de los gases monóxido de carbono, nitrógeno y de las impurezas; también se ha determinado la masa de los gases padre y las fracciones de cantidad de sustancia tanto del componente de interés como de las impurezas y del gas balance. De igual forma, se han determinado las incertidumbres estándar correspondientes a las magnitudes mencionadas. Lo que faltaría evaluar para poder calcular la incertidumbre asociada a la fracción de monóxido de carbono, serían los coeficientes de sensibilidad de la ecuación 43.

Hay varias formas de determinar los coeficientes de sensibilidad:

- Empleo de los algoritmos descritos en la referencia [14], mediante un programa de cómputo que calcule los coeficientes de sensibilidad.
- Derivación de la ecuación 1, previamente expresada en forma simplificada, respecto a cada una de las variables de los coeficientes de sensibilidad de la ecuación 43.
- Tratamiento de la ecuación 1 como una función compuesta y aplicar la regla de la cadena.

En el ejemplo descrito en esta publicación técnica, los coeficientes de sensibilidad se determinan mediante los algoritmos descritos en la referencia [14], usando un programa de cómputo elaborado para este fin, GasesMulti.

Por tanto, la determinación de los coeficientes de sensibilidad para estimar la incertidumbre estándar combinada de la fracción de cantidad de sustancia, hace uso de las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial x_i}{\partial M_j} = \frac{1}{n_\Omega} \sum_{A=1}^P \left[ \frac{m_A}{M_A^2} x_{j,A} (x_i - x_{i,A}) \right] \quad 44$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial m_A} = \frac{-(x_i - x_{i,A})}{n_\Omega M_A} \quad 45$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_{j,A}} = \frac{1}{n_\Omega} \frac{m_A}{M_A^2} - \left[ \delta_{i,j} M_A + (x_i - x_{i,A}) M_j \right] \quad 46$$

Donde la Delta de Kronecker toma los valores:

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

Esta forma de calcular la incertidumbre requiere del programa de cómputo mencionado para la determinación de tales coeficientes.

En el anexo I se da una breve descripción de los dos métodos restantes. Es importante comentar que el tratamiento de la ecuación 1, como una función compuesta, es más laborioso y necesita de la verificación de los resultados obtenidos con cualquiera de las otras dos formas para determinar los coeficientes de sensibilidad.

En la tabla 18 se denota con  $X_j$  a las masas de los gases padre (CO y N<sub>2</sub>), a las masas molares y a las fracciones de cantidad de sustancia de los diferentes componentes que constituyen la mezcla final, y que fueron obtenidas a lo largo de este ejemplo. Asimismo, se muestran los valores de las magnitudes,  $x_i$ , su incertidumbre asociada,  $u(x_i)$ , grados efectivos de libertad,  $\nu_{eff}$ , coeficientes de sensibilidad y la contribución de cada magnitud a la incertidumbre total.

Los grados de libertad asociados a la incertidumbre del mensurando se determinan con la ecuación (G.2b) de la referencia [2]. Por otra parte, la estimación de cada uno de los argumentos  $x_i$  se obtiene a partir de otras dos o más estimaciones, entonces el valor de  $\nu_i$  que se usa en el denominador de la ecuación (G.2b) es el número efectivo de grados de libertad calculados a partir de una expresión equivalente a esta misma ecuación.

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad (G.2b)$$

Sustituyendo, los coeficientes de sensibilidad y las incertidumbres de las masas de los gases padre, las masas molares, y las correspondientes a las fracciones de cantidad de sustancia, en la ecuación 43, la incertidumbre de  $x_{CO}$  que se obtiene es:

$$u(x_{CO}) = 7.91 \times 10^{-5} \text{ cmol mol}^{-1}$$



Y la incertidumbre expandida correspondiente:

$$U(x_{CO}) = 1.6 \times 10^{-4} \text{ cmol mol}^{-1}$$

Ésta se obtiene multiplicando la incertidumbre típica combinada por un factor de cobertura de  $k=2$ , que asegura un nivel de confianza de al menos 95%.

Tabla 18

$X_j$	$x_i$	$u(x_i)$	Grados efectivos	Coefficiente de sensibilidad	Contribución
$M_{O_2}$	31.9988	4.24E-04	1.00E+02	1.781E-08	5.71E-23
$M_{H_2O}$	18.01528	9.12E-05	1.00E+02	8.904E-09	6.59E-25
$M_{N_2}$	28.01348	2.86E-05	1.00E+02	1.692E-03	2.34E-15
$M_{THC}$	44.0418	1.47E-03	1.00E+02	1.736E-08	6.54E-22
$M_{H_2}$	2.01588	2.86E-05	1.00E+02	8.459E-09	5.84E-26
$M_{CO}$	28.0101	2.47E-04	1.00E+02	8.884E-05	4.80E-16
$M_{CO_2}$	44.0095	2.61E-04	1.00E+02	8.884E-10	5.39E-26
$M_{Ar}$	39.948	1.00E-03	1.00E+02	8.884E-10	7.89E-25
$M_{CH_4}$	16.04246	2.34E-04	1.00E+02	4.442E-10	1.08E-26
$m_{N_2}$	892.2669	0.0060	79.81	-5.312E-05	1.02E-13
$m_{CO}$	46.8443	0.0005	24.50	1.012E-03	2.92E-13
$x_{O_2,N_2}$	1.0E-05	2.9E-06	1.00E+02	5.414E-02	2.44E-14
$x_{H_2O,N_2}$	5.0E-06	1.4E-06	1.00E+02	3.048E-02	1.94E-15
$x_{N_2,N_2}$	1.00E+00	4.56E-06	1.00E+02	4.740E-02	4.68E-14
$x_{THC,N_2}$	1.00E-05	2.89E-06	1.00E+02	7.451E-02	4.63E-14
$x_{H_2,N_2}$	5.00E-06	1.44E-06	1.00E+02	3.411E-03	2.42E-17
$x_{CO,N_2}$	0.00E+00	0.00E+00	1.00E+02	9.501E-01	0.00E+00
$x_{CO_2,N_2}$	0.00E+00	0.00E+00	1.00E+02	0.000E+00	0.00E+00
$x_{Ar,N_2}$	0.00E+00	0.00E+00	1.00E+02	0.000E+00	0.00E+00
$x_{CH_4,N_2}$	0.00E+00	0.00E+00	1.00E+02	0.000E+00	0.00E+00
<b>u(CO)</b>	<b>7.91E-07</b>	mol mol <sup>-1</sup>			
	<b>7.9E-01</b>	μmol mol <sup>-1</sup>			
	<b>7.9E-05</b>	cmol mol <sup>-1</sup>			
<b>gl</b>	<b>103</b>				

## 2.5. Conclusiones

Este trabajo muestra la metodología para estimar la incertidumbre en la preparación de mezclas de gases, utilizando la ley de propagación, a través de un ejemplo sencillo de preparación de una mezcla de monóxido de carbono. Asimismo, se muestra la forma de identificar, analizar y evaluar las contribuciones de los diferentes componentes de la incertidumbre.

El resultado final del proceso de la preparación gravimétrica, que considera los resultados obtenidos en las secciones 2.3 y 2.4, es:  $5.0 \pm 1.6 \times 10^{-4} \text{ cmol mol}^{-1}$ , cuya incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre típica combinada por un factor de cobertura de  $k = 2$ , que asegura un nivel de confianza de al menos 95%.

En la tabla 18, se muestra el presupuesto final de la incertidumbre y en la figura 3, el gráfico del valor de cada magnitud y su contribución ( $X_j$  vs  $[u(x_j) \cdot (\partial X_j / \partial x_i)^2]$ ) correspondiente a la incertidumbre final de monóxido de carbono. Como era de esperarse, las magnitudes que más contribuyen a la incertidumbre son las masas de los gases padre, en parte, como consecuencia de que el proceso de pesaje se realiza manualmente. De igual manera, otras magnitudes que contribuyen a la incertidumbre final son fracciones de impureza provenientes de los gases padre. En este último caso son las impurezas provenientes de la materia prima de nitrógeno (oxígeno, agua hidrocarburos totales y oxígeno) cuyos valores de impureza fueron obtenidos directamente de las especificaciones del fabricante, estas contribuciones pueden ser mejoradas realizando la medición de las impurezas en los gases padre.

2.5.1. El método estático-gravimétrico empleado en esta preparación es uno de los métodos potencialmente primarios reconocidos [3] para la determinación de cantidad de sustancia (fracción de cantidad de sustancia).

Para establecer la trazabilidad de los valores de fracción de cantidad de sustancia que se obtienen mediante este método, deben reunirse las siguientes características:

1. Su operación debe estar completamente descrita por una ecuación de medición (la ecuación 1 es la que rige el método) que puede ser escrita explícitamente relacionando el mol con magnitudes que es posible medir y expresar en unidades del SI.
2. Todas las constantes involucradas en esta ecuación de medición, deben ser independientes de la magnitud cantidad de sustancia. Además, deberán haber sido determinadas o conocer su valor con alta exactitud y en términos de las unidades

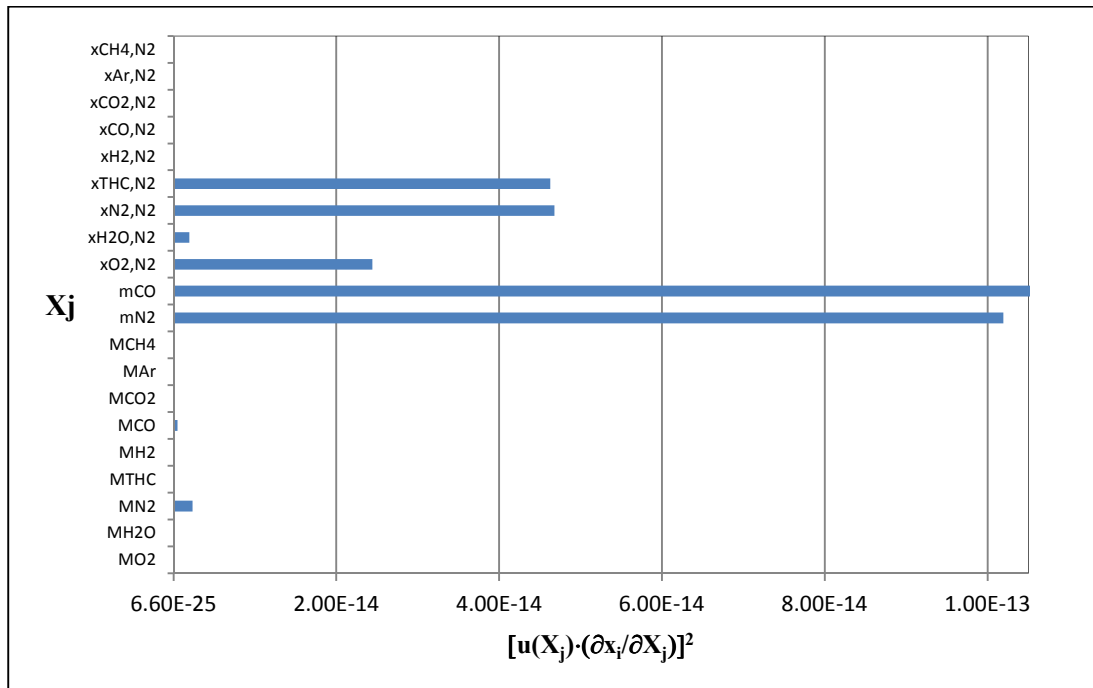
del SI.

3. El resto de las magnitudes involucradas en la ecuación de medición, tales como masa (kg), debe ser posible determinarlas independientemente del mol.
4. La preparación de la mezcla de gases debe realizarse siguiendo procedimientos rigurosos que permitan cumplir con los lineamientos establecidos en [4].
5. Realización del proceso de medición de las impurezas relevantes en la materia prima y la verificación de la consistencia del valor de la mezcla preparada, mediante la determinación de la linealidad de la respuesta de un conjunto de mezclas de la misma familia (incluida la mezcla de gases preparada).

Los puntos 1 a 5 le dan el *carácter de material de referencia primario* a la mezcla de gases preparada empleando el método estático-gravimétrico.

Es importante mencionar que esta publicación técnica cubre la estimación de incertidumbre que surge de los puntos 1 a 4 de los cinco mencionados. Asimismo este documento no pretende ser un procedimiento con la descripción detallada del proceso de preparación. Aquellos metrólogos interesados en la preparación de mezclas de gases deberán seguir los lineamientos internacionales descritos en las referencias y desarrollar sus procesos de preparación acordes a su alcance e infraestructura.

Figura 3



### 3. BIBLIOGRAFIA

- [1] ISO/IEC 17025:2005(E), *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*.
- [2] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, *Guide to expression of uncertainty in measurements*, 1995.
- [3] BIPM Comité consultatif pou la quantité de matiere, «Report of the 1st meeting,» Sevres, 1995.
- [4] ISO 6142, *Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-gravimetric method. Part 5, Calculation uncertainty*, second edition ed., 2001.
- [5] LINDE Praxair Inc, *Información condensada de seguridad*.
- [6] LINDE Praxair Inc., *Precauciones de seguridad*.
- [7] ISO 6143, *Gas analysis-Determination of composition of calibration gas mixtures-Comparison methods*, 2000.
- [8] EURACHEM/CITAC Guide CG 4, *Quantifying ucertainty in analytical measurement*, Third ed., 2012.
- [9] M. E. Wieser y T. B. Coplen, «Atomic weights of the elements 2009,» *Pure Appl. Chem.*, vol. 83, n° 2, pp. 359-396, 2011.
- [10] L. O. Becerra Santiago y J. Nava Martínez, *Incertidumbre en la calibración de pesas por el método ABBA*, El Marqués Qro. México, 2004.
- [11] A. Picard, R. Davis, M. Gläser y K. Fuji, «Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007),» *Metrologia*, vol. 45, pp. 149-155, 2008.
- [12] EURAMET/CG-18/V.01:, *Guidelines on the calibration of non-automatic weighing instruments*, July 2007.
- [13] CENAM, «<http://www.cenam.mx/publicaciones/cdensidad.aspx>,» División masa y densidad, 2008. [En línea]. [Último acceso: 11 diciembre 2012].
- [14] Chiharu, Takahashi. National research laboratory of metrology, «Some problems on the evaluation of measurement uncertainty,» Tsukuba, Japan, 1999.
- [15] A. Alink y A. Van der Ven, «Uncertainty calculations for the preparation of primary gas mixtures. Part 1: Gravimetry,» *Metrologia*, pp. 641-650, 2000.

# **ANEXO I**

**DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN 1 EXPRESADA EN FORMA SIMPLIFICADA, RESPECTO A CADA UNA DE LAS VARIABLES DE LOS COEFICIENTES DE SENSIBILIDAD DE LA ECUACIÓN 55.**

Quando se desarrollan las sumatorias (tanto del numerador como del denominador) de la ecuación 1, para el caso de la fracción de monóxido de carbono en la mezcla final, se obtiene un cociente cuyo numerador y denominador son la suma de dos fracciones, si en esta última expresión se representan con letras A mayúsculas (con subíndices) los diferentes términos de la misma, entonces se puede expresar 1 de la manera siguiente.

$$x_i = \frac{n_i}{n_\Omega} = \frac{\sum_{A=1}^P \left( \frac{m_A x_{iA}}{\sum_{i=1}^n x_{iA} M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left( \frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{iA} M_i} \right)} \quad 47$$

$$x_i = \frac{A_1}{A_2} = \frac{\frac{A_3 + A_5}{A_4 + A_6}}{\frac{A_7 + A_8}{A_4 + A_6}} \quad 48$$

Donde,

$$A_3 = m_{CO} x_{CO,CO}$$

$$A_4 = \sum x_{i,CO} M_i$$

$$A_5 = m_{N_2} x_{CO,N_2}$$

$$A_6 = \sum x_{i,N_2} M_i$$

$$A_7 = m_{CO}$$

$$A_8 = m_{N_2}$$

Teniendo como base el desarrollo anterior, es posible determinar los coeficientes de sensibilidad para cada una de las variables involucradas en la determinación de la incertidumbre estándar asociada a la fracción de monóxido de carbono en la mezcla final.

## **FUNCIONES COMPUESTAS Y REGLA DE LA CADENA.**

La regla de la cadena para funciones compuestas de una sola variable da la regla para derivar una función compuesta. Si  $y = f(x)$  y  $x = g(t)$ , donde  $f$  y  $g$  son funciones diferenciables, entonces  $y$  es indirectamente una función diferencial de  $t$ :

$$y = f(x) = f(g(t))$$

Por tanto, se puede calcular la derivada de  $y$  como función de  $t$  aplicando la regla de la cadena:

Supóngase una función de dos variables  $z=f(x, y)$ , donde a su vez cada una de estas variables dependen de una variable  $t$ . Entonces significa que  $z$  también es una función que depende indirectamente de  $t$ :

$$z = f(x(t), y(t))$$

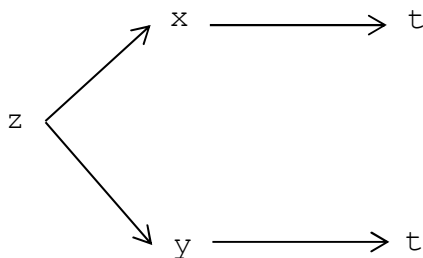
Supóngase que  $f$  es una función diferenciable. La regla de la cadena que proporciona la diferencial de  $z$  como función de  $t$  es:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\partial z}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial z}{\partial y} \frac{dy}{dt}$$

Notación:

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y}$$

Árbol de dependencia:





La regla de la cadena se puede extender de manera natural a funciones de varias variables. Teniendo claro el esquema de dependencias y las variables finales del proceso. Por lo tanto, se puede escribir la función compuesta:

$$F(A_1, A_2) = F(A_1(A_3, A_4, A_5, A_6), A_2(A_4, A_6, A_7, A_8))$$

$$= F\left(A_1(A_3(m_{CO}, x_{CO,CO}), A_4(x_{i,CO}, M_i) \dots A_5(\dots), A_6(\dots)), A_2(A_4(\dots), A_6(\dots), A_7(\dots), A_8(\dots)))\right)$$

De este modo, si se produce una variación en la masa del gas padre,  $m_{CO}$ , variará  $A_3$  y a su vez variará  $A_1$ , que finalmente afectará a  $x_i$ .

Tabla 19  
Presupuesto de incertidumbre de  $m_n$  y grados de libertad efectivos (cilindro vacío)

Magnitud	Unidades	Valor estimado	Fuente de información	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	Coeficiente de sensibilidad		Contribución	Grados de libertad
$d$		0.001	Resolución	0.00029	Rectangular	1	1	8.33E-08	100
$m_R$	g	20.499977	Experimental	1.77E-05	Normal	1	1	3.12E-10	100
$\rho_a$	g L <sup>-1</sup>	0.95399	Valor calculado	2.26E-04	Normal	$V_T - V_R$	-2.56E-03	3.34E-13	230
$V_T$	cm <sup>3</sup>				Normal	$\rho_a$	9.540E-01		100
$V_R$	L	2.561E-03	Certificado de calibración	1.41E-06	Normal	$-\rho_a$	-9.540E-01	1.81E-12	100
$\Delta I$	div	0.41217	Experimental	1.67E-04	Normal	S	8.820E-01	2.16E-08	2
S	g div <sup>-1</sup>	0.882030	Experimental	5.01E-04	Normal	$\Delta I$	4.12E-01	4.27E-08	1.0
<b><math>m_n =</math></b>						<b>± 0.00038</b>		<b>g</b>	
						<b>0.0037 %</b>		<b>10.4</b>	
								$U_{eff}$	

Tabla 20  
Presupuesto de incertidumbre de  $m_n$  y grados de libertad efectivos (adición de CO)

Magnitud	Unidades	Valor estimado	Fuente de información	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	Coeficiente de sensibilidad		Contribución	Grados de libertad
$d$		0.001	Resolución	0.0003	Rectangular	1	1	8.33E-08	100
$m_R$	g	67.407953	Experimental	4.57E-05	Normal	1	1	2.08E-09	100
$\rho_a$	g L <sup>-1</sup>	0.95399	Valor calculado	2.30E-04	Normal	$V_T - V_R$	-8.43E-03	3.77E-12	230
$V_T$	cm <sup>3</sup>				Normal	$\rho_a$	9.540E-01		100
$V_R$	L	8.431E-03	Certificado de calibración	2.36E-06	Normal	$-\rho_a$	-9.540E-01	5.05E-12	100
$\Delta I$	div	0.3463	Experimental	1.67E-04	Normal	S	8.820E-01	2.16E-08	2
S	g div <sup>-1</sup>	0.882030	Experimental	5.01E-04	Normal	$\Delta I$	3.46E-01	3.01E-08	1.0
$m_n =$		<b>67.70539</b>		<b>± 0.00037</b>	<b>g</b>	<b>0.0011 %</b>		$U_{eff}$	<b>15.6</b>

Tabla 21

Presupuesto de incertidumbre de  $m_n$  y grados de libertad efectivos (adición gas balance)

Magnitud	Unidades	Valor estimado	Fuente de información	Incertidumbre estándar	Tipo de distribución	Coefficiente de sensibilidad	Contribución	Grados de libertad
$d$		0.001		0.0003	Rectangular	1	8.33E-08	100
$m_R$	g	960.000223	Certificado de calibración	2.62E-04	Normal	1	6.84E-08	100
$\rho_a$	g L <sup>-1</sup>	0.95399	Incertidumbre combinada	2.30E-04	Normal	$V_T - V_R$	7.62E-10	230
$V_T$	cm <sup>3</sup>				Normal	$\rho_a$		100
$V_R$	L	1.199E-01	Certificado de calibración	8.84E-06	Normal	$-\rho_a$	7.11E-11	100
$\Delta I$	div	0.0713	Experimental	2.20E-03	Normal	S	3.77E-06	2
$m_{exp.}$	g	0.019	Experimental	5.51E-03	Rectangular	1	3.03E-05	100
$m_{res.}$	g	4.56E-03	Experimental	1.32E-03	Normal	1	1.73E-06	100
S	g div <sup>-1</sup>	0.881148	Experimental	5.00E-04	Normal	$\Delta I$	1.27E-09	1.0
$m_n =$		<b>959.97232</b>		<b>± 0.0060</b>	<b>g</b>	<b>0.0012 %</b>	$U_{eff}$	<b>79.2</b>