

Metrología aplicada a gases: Desarrollo de un sistema de verificación de desempeño de medidores de CO₂

A. Chamorro⁽¹⁾, A. Czechowicz⁽²⁾, D. Salustro⁽¹⁾, M. Puelles⁽¹⁾
achamorro@inti.gob.ar; puelles@inti.gob.ar

⁽¹⁾ Dto. Metrología en Ambiente y Salud-DT Metrología Química-SOMCeI-GOMyC-INTI,

⁽²⁾ Dto. Evaluación y Control de la Contaminación-DT Químico Ambiental Sustentable-SOQyA-GOSI-INTI,

Palabras Clave: medidores de bajo costo CO₂; PROCER dióxido de carbono; calidad de aire interior COVID

INTRODUCCIÓN

Una de las vías de transmisión del SARS-CoV-2 es mediante aerosoles, y la acumulación de estos aumenta la probabilidad de inhalación de aire contaminado. A raíz de ello como una medida preventiva, se plantea la necesidad de una ventilación constante en ambientes interiores. Se sugiere entonces que el monitoreo de dióxido de carbono da evidencia indirecta sobre la estanqueidad de aire en el recinto. En consecuencia, se estimula la utilización de medidores de bajo costo de CO₂, por lo que aumenta la demanda, la importación y el desarrollo de dispositivos a nivel local.

Con el fin de satisfacer la demanda de empresas locales, universidades y particulares respecto de la necesidad de evaluar el funcionamiento de dichos medidores, el Instituto desarrolló un protocolo de trabajo y una metodología de evaluación de los equipos.

Hasta el momento en INTI se llevó adelante la evaluación de desempeño de un total de 67 dispositivos para 5 usuarios que lo han solicitado, de los más de 30 que consultaron.

Cabe señalar que en el presente trabajo los análisis realizados corresponden a dispositivos con tecnología NDIR (espectroscopia infrarroja no dispersiva). El fundamento de la técnica consiste en que las moléculas de CO₂ absorben radiaciones en la región IR del espectro electromagnético a una determinada longitud de onda y la radiación absorbida es directamente proporcional a la concentración de las moléculas del mesurando a presión constante.

OBJETIVOS

-Evaluar el desempeño de distintos medidores de dióxido de carbono de bajo costo con tecnología infrarroja no dispersiva (NDIR) producidos localmente.

-Comparar los resultados de las mediciones obtenidas en las pruebas desarrolladas frente a los resultados bibliográficos de diversos equipos disponibles en el mercado internacional.

-Identificar las mejoras a incorporar en la metodología de ensayo utilizada para un posterior montaje del sistema de calibración de medidores de gases.

DESARROLLO

Para poder llevar adelante la evaluación de desempeño de los dispositivos se desarrolló una metodología de trabajo que involucró:

- El relevamiento de equipos y el análisis de las guías/recomendaciones de calidad de aire interior disponibles en torno a la temática. A partir de ello, se determinaron las concentraciones de CO₂ en aire sintético que se utilizaron en las pruebas. Con este fin se adquirieron de un proveedor local, mezclas gaseosas obtenidas gravimétricamente, como patrones de trabajo para los niveles de 800, 1200 y 1600 µmol/mol de CO₂ en balance aire¹. En el nivel de 400 µmol/mol de CO₂ se optó por trabajar en condiciones ambientales debido a que la concentración media de CO₂ en un recinto ventilado va desde 350-450 µmol/mol.

- Diseño y materialización de una cámara de prueba de gases: este desafío fue concretado por el sector de diseño industrial. En este recinto los dispositivos son sometidos a diversos niveles de concentración de dióxido de carbono en aire sintético Ver Figura 1.

Posteriormente, a partir de los manuales y de las especificaciones técnicas asociadas al uso correcto de los equipos en estudio, se establecieron los períodos de tiempo de evaluación y se procedió a la ejecución de las

¹ Los manuales de los equipos utilizan como unidad de concentración ppm que significa partes por millón en base molar, una unidad equivalente a µmol/mol bajo el SI, por lo que de ahora en adelante se expresarán los resultados de medición en ppm.

pruebas. A tal fin se realizaron dos esquemas de ensayo:



Figura 1: Cámara de gases para prueba de medidores.

Esquema ensayo 1: se sometieron de forma simultánea distintos dispositivos (n) del mismo modelo/marca dentro de la cámara de pruebas de gases (Fig.1). Los parámetros de interés que se evaluaron en este caso fueron los datos anómalos (outliers), el tiempo de estabilización, linealidad, coeficiente de variación porcentual y el porcentaje de desviación de los dispositivos individuales.

Esquema ensayo 2: En una segunda etapa se evaluaron simultáneamente, distintas marcas de equipos comercializados en nuestro país. Para esto, se colocó un dispositivo por marca dentro de la cámara de pruebas siendo el conjunto evaluado en los distintos niveles de CO₂ preestablecidos. Con los resultados obtenidos se confeccionaron los gráficos de dispersión correspondientes a cada nivel.

Finalmente, los resultados obtenidos a partir de los modelos producidos localmente se compararon con los de la bibliografía de referencia [3] cuyos resultados corresponden a medidores disponibles en el mercado internacional.



Figura 2: Monitoreo de dispositivos en condiciones ambientales

RESULTADOS:

Se mencionan algunos de los resultados obtenidos bajo los dos esquemas de ensayo planteados:

- Esquema de ensayo 1:

El tiempo de estabilización del sistema para los equipos de distintas marcas va desde los 7 a 10 dependiendo el modelo.

Identificado este tiempo, se procedió a la determinación de los siguientes parámetros de interés:

Datos anómalos (outliers): sobre resultados de las mediciones obtenidas, se aplicó el test de Grubbs con el fin de identificar y eliminar aquellos que puedan representar datos anómalos.

En la tabla 1 se expresan el número de dispositivos que presentaron al menos un dato anómalo en el total de las mediciones registradas.

%Desviación: se determina el porcentaje de desviación para cada uno de los n dispositivos a partir de la siguiente expresión [3]: (Ec.1)

$$\%Desv. = 100x \frac{\bar{x}_i - [Conc. gas de refer]}{[Conc. gas de refer]}$$

siendo: [Conc. gas de refer]= la concentración nominal de los patrones de trabajo utilizados como referencia expresada en ppm base molar.

\bar{x}_i = valor medio obtenido a partir de las mediciones del dispositivo i una vez eliminados los datos anómalos.

CV%: coeficiente de variación porcentual para cada uno de los n dispositivos se determina a partir de la siguiente expresión:

$$CV\% = \frac{SD_i}{\bar{x}_i} x 100 \quad (Ec.2)$$

siendo: SD_i = desvío estándar obtenido a partir de una serie de mediciones realizadas por el dispositivo i

\bar{x}_i = valor medio obtenido a partir de las mediciones del dispositivo i una vez eliminados los datos anómalos.

Linealidad: a partir la regresión lineal obtenida por el método de cuadrados mínimos utilizando la relación existente entre el valor medio indicado por el dispositivo de medición y las concentraciones nominales de las mezclas gaseosas utilizadas como patrón de trabajo. [1]

Tabla 1: Resultados extraídos de distintos ensayos durante la evaluación de los medidores del mismo modelo.

Variable	Nivel (µmol/mol)	Marca 1	Marca 2	Marca 3	Marca 4
n por modelo		10	10	10	2
Outliers	400	5	5	3	0
	800	6	1	0	0
	1200	6	2	0	0
	1600	4	3	1	0
Rango % Desviación(*)	400	[0; 4]	[0,4; 4,3]	[1,3; 2,5]	[1,9; 16,5]
	800	[-16,1; -48,6]	[-12,3; -21,3]	[-11,2; -32,4]	[-11,6; -2,1]
	1200	[-12,7; -46,3]	[-12,4; -19,5]	[-9,6; -26,8]	[-9,2; -2,9]
	1600	[-9,9; -42,8]	[-8,4; -14,6]	[-6,3; -20,2]	[-6,1; -1,5]
Rango cv%(*)	400	[0; 2,7]	[0; 1,0]	[0; 0,1]	[0,38; 0,62]
	800	[0; 3,3]	[0,1; 0,3]	[0,1; 0,5]	[0,63; 0,92]
	1200	[0,7; 8,3]	[0,1; 0,4]	[0,1; 0,4]	[0,15; 0,34]
	1600	[0,4; 2,7]	[0; 0,1]	[0,2; 0,5]	[0,09; 0,36]
Linealidad [R ² _{min} ; R ² _{máx}]		[0,928; 0,992]	[0,987; 0,993]	[0,960; 0,995]	[0,997; 0,998]

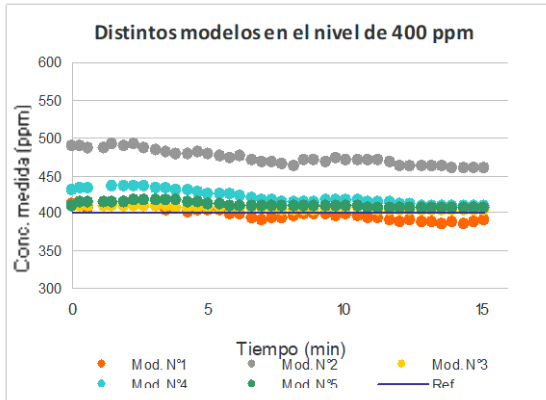
(*) El parámetro se expresa como un rango debido a que se enumeran el valor mínimo y el máximo obtenidos entre los n dispositivos pertenecientes al mismo modelo/marca ensayada.

- Esquema de ensayo 2:

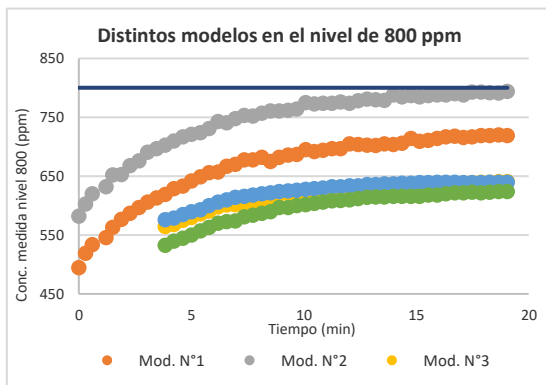
Los resultados obtenidos por los equipos de distintos modelos se volcaron posteriormente en los gráficos de dispersión detallados a continuación.

Tiempo de estabilización de los modelos ensayados:

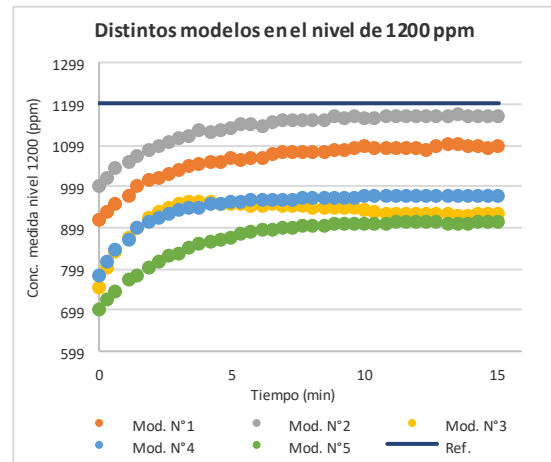
En todos los casos la referencia fue establecida a partir de la concentración nominal de mezclas gaseosas sintéticas utilizadas como patrones de trabajo.



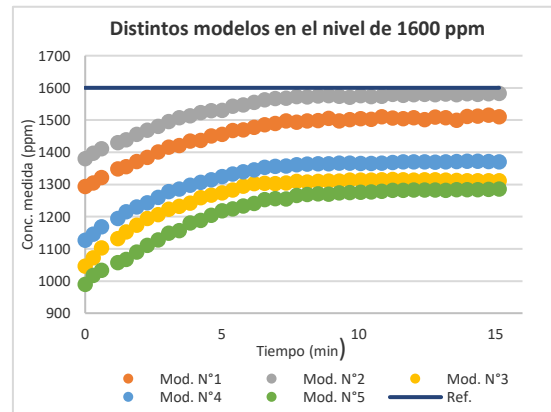
Gráf.1: Respuesta de medidores en el nivel de 400 ppm.



Gráf.2: Respuesta de medidores en el nivel de 800 ppm.



Gráf.3: Respuesta de medidores en el nivel de 1200 ppm.



Gráf.4: Respuesta de medidores en el nivel de 1600 ppm.

De los gráficos 2, 3 y 4 se puede inferir que el tiempo de estabilización del sistema se alcanza entre los 7 a 10 minutos para los distintos niveles de concentración.

Asimismo, se puede mencionar que los 5 medidores presentan resultados por defecto en relación con la referencia establecida a partir de las concentraciones nominales de las mezclas.

Tabla 2: Diferencias obtenidas por cada modelo.

	Nivel de 800 µmol/mol	Nivel de 1200 µmol/mol	Nivel de 1600 µmol/mol
Mod.1	83,7	105,2	93,1
Mod.2	10,1	30,1	21,1
Mod.3	162,0	265,6	287,2
Mod.4	160,5	225,1	230,8
Mod.5	178,9	287,6	317,9

(*) Mencionamos diferencia en lugar de error o sesgo de medición debido a que en el análisis se utilizaron patrones de trabajo y no materiales de referencia certificados con trazabilidad comprobable.

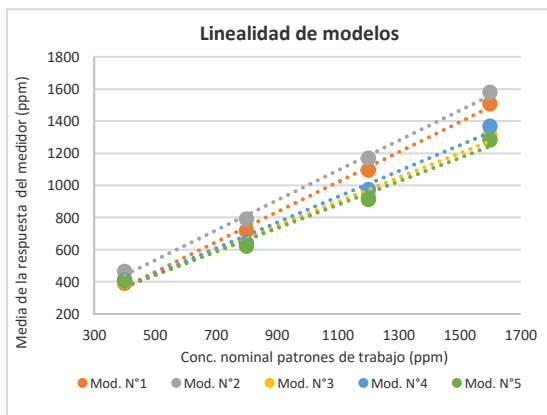
En el caso de los modelos 3, 4 y 5 esta diferencia se incrementa conforme aumenta la concentración de trabajo. Ver Tabla 2.

Linealidad de los modelos ensayados:

A partir de las mediciones realizadas en los distintos niveles de concentración se estudió la linealidad de los modelos estudiados. Ver Gráfico 5. Del mismo se desprende la siguiente Tabla 3 de resultados:

Tabla 3: Regresión obtenida por cada modelo.

	Pendiente	Ordenada al origen	R ²	R
Mod.1	0,9325	-5,54	0,9973	0,9986
Mod.2	0,9313	69,35	0,9975	0,9987
Mod.3	0,7561	66,11	0,9888	0,9944
Mod.4	0,8021	46,74	0,9865	0,9932
Mod.5	0,7295	76,04	0,986	0,9930



Gráf.5: Regresión lineal para cada uno de los modelos.

De acuerdo con la bibliografía de consulta [1] el criterio de aceptación para un ajuste lineal es un valor de $R \geq 0,999$ para el coeficiente de regresión. Por lo tanto, podemos inferir que los medidores no cumplen con este criterio.

Comparación de resultados frente a la bibliografía de consulta:

Se detallan algunos parámetros extraídos de la bibliografía consultada [3]. Cabe destacar que en estos ensayos la referencia es establecida mediante el equipo de referencia:

Porcentaje de desviación:

Tabla 4.a: Resultados extraídos de bibliografía.

	Rango 400- 900 µmol/mol	Rango 900-1300 µmol/mol
Kkmoon	[-20; 0]	-
Aranet4	[-15; 20]	[-10; 10]
AZ7755	[-7; 7]	[-7; 3]
Chauvin	[-20; 15]	[-15; 10]
Temtop M2000C	[-40; 0]	[-20; 0]

Linealidad de los equipos:

Tabla 4.b: Resultados extraídos de bibliografía.

	Pendiente	Ordenada al origen	R ²	R
Kkmoon	0,8824	8,9727	0,9618	0,9807
Aranet4	1,0019	7,2801	0,9776	0,9887
AZ7755	0,9714	11,297	0,9841	0,9920
Chauvin	1,0501	1,2023	0,9909	0,9954
TemtopM2000	0,8783	-39,151	0,9621	0,9808

(*) De acuerdo con lo descrito en bibliografía, la referencia en estos casos fue establecida mediante el equipo Delta Ohm.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De la evaluación de desempeño de los modelos de medidores de CO₂ NDIR hasta el momento estudiados se puede mencionar que en tres de los cuatro niveles de concentración ensayados los equipos presentan mediciones por defecto en relación con las referencias establecidas mediante las mezclas utilizadas como patrones de trabajo. Estas diferencias no pueden ser consideradas como el sesgo de medición debido a que para ello resulta necesario trabajar con materiales de referencia certificados (MRC) con valor e incertidumbre conocidas y trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades, SI.

Tras comparar los resultados obtenidos en las pruebas de desempeño con la bibliografía de consulta, se advierte que los medidores de bajo costo producidos localmente son comparables con los dispositivos comercializados en el mercado internacional.

Concluidas las pruebas iniciales, se estableció un futuro esquema de prioridades de mejoras de la metodología de trabajo, destinadas al aseguramiento de la calidad de la medición que trae aparejado como último resultado el desarrollo y montaje del sistema de calibración de medidores de dióxido de carbono. Con este objetivo se presentó un proyecto PROCER frente al Ministerio de Desarrollo Productivo cuya aprobación nos posibilitará la incorporación de los 5 Materiales de Referencia Primarios (PRM) gaseosos, instrumental de mayor precisión, la construcción de una nueva cámara de pruebas de gases con condiciones ambientales controladas y la ampliación edilicia del Laboratorio de análisis de gases.

AGRADECIMIENTOS

A todas aquellas personas que colaboraron para que este trabajo se hiciera posible.

A los emprendedores que confiaron en el grupo de trabajo que conformamos y que enviaron sus equipos para evaluar.

Al grupo de diseño industrial: en especial a Rodrigo R.; María Victoria D.; Ladislao Z. y Manuel G. ya que sin su intervención y aportes este trabajo no se podría haber materializado.

Al Laboratorio de contaminantes del ambiente laboral y calidad de aire exterior, a Daniel V.; Javier P. y Medardo E. con quienes trabajamos en la de medición y monitoreo de equipos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Centro Español de Metrología (CEM) Procedimiento QU-007 para la calibración de analizadores de dióxido de carbono (CO₂) técnica NDIR, Edición digital 1 Última actualización 15/03/2021.

[2] Norma UNE EN 50543:2011: Aparatos electrónicos portátiles y transportables diseñados para detección y medición de dióxido de carbono y/o monóxido de carbono en el aire ambiental de interiores.

[3] F. Villanueva, E. Jiménez, J. M. Felisi, T. Garrido, J. L. Jiménez, M. Ródenas y A. Muñoz. *Guía sobre medidores de CO₂ disponibles en España, versión 1.6, del 02/11/2021*