

Interlaboratorio en emisión de gases vehiculares con cromatografía gaseosa organizado por el Sistema Interamericano de Metrología (SIM)

Barrera, F.P.⁽¹⁾; Mangano, E.G.⁽¹⁾; Malatto, M.L.⁽¹⁾; Lupi, O.D.⁽¹⁾

⁽¹⁾INTI - Electrónica e Informática

Introducción

La metrología química es la ciencia que tiene como fin obtener seguridad en mediciones relacionadas con alimentos, análisis clínicos, medio ambiente, etc. Sus principales exigencias son las de obtener exactitud, precisión y comparabilidad en las mediciones y trazabilidad al Sistema Internacional.

El Laboratorio de Calibración de Gases Explosivos y Tóxicos, acreditado bajo la norma ISO 17.025 por ENAC, tiene el potencial requerido por la metrología química. Debido a ello se decidió participar en una intercomparación entre laboratorios de referencia.

En este trabajo se presentan los resultados alcanzados en gases de emisión vehicular por nuestro Laboratorio frente a laboratorios latinoamericanos y a dos laboratorios precursores en la metrología química, el NIST (National Institute of Standards and Technology-USA) y el BAM (Bundesanstalt für Materialforschung-Alemania).

Metodología

El NIST solicitó la preparación de un cilindro con una mezcla gaseosa de Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂), Propano (C₃H₈) y Monóxido de Nitrógeno (NO) con matriz de N₂, bajo sus especificaciones a la empresa Praxair-USA. Analizó y determinó las concentraciones de CO y CO₂ con sus respectivas incertidumbres. El BAM hizo lo mismo para propano y monóxido de nitrógeno.

El valor nominal de CO reportado por el NIST fue de 0.5002 % mol/mol con una incertidumbre de ± 0.0023 .

Frente a las facilidades de nuestro laboratorio se decidió analizar CO en la mezcla incógnita. Para ello utilizamos: un gas patrón secundario NPL (National Physical Laboratory) de CO en N₂ cuya concentración es (14.98 ± 0.12) % mol/mol, el banco generador de diluciones conformado por

siete controladores de flujo másico que garantiza caudal y presión constantes y un cromatógrafo de inyección gaseosa (Fig. 1)

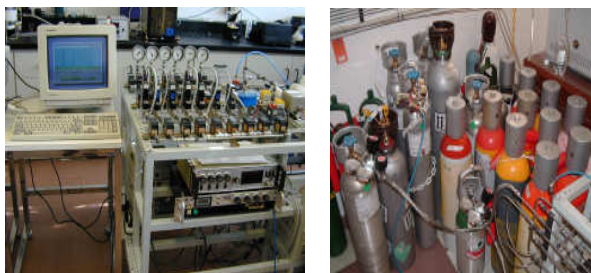


Fig. 1. Sistema utilizado: a) Patrones de referencia. b) Banco de mezcla de gases.

Para el análisis de la muestra se utilizaron: He como gas carrier, inyección tipo split, dos columnas en serie PLOT Q y PLOT Molsieve y el detector TCD.

La inyección de la muestra se realizó mediante una válvula la cual asegura, junto con el sistema dinámico del banco, la repetibilidad de las inyecciones disminuyendo notablemente la incertidumbre asociada a ésta.

Para obtener la mejor separación de la muestra incógnita se ensayaron diferentes rampas de temperatura, siendo la óptima de 50 a 140°C con una pendiente de 7°C/min.

El método cuantitativo de análisis utilizado fue el de recta de calibración. Esta se obtuvo con tres concentraciones de 0.45, 0.5 y 0.55 % mol/mol de CO en N₂, generadas con el banco de mezclas. Por cada punto de la curva de calibración y de la muestra incógnita se realizaron tres corridas cromatográficas. La recta de calibración se calculó por ajuste de cuadrados mínimos de los nueve valores. Esta metodología se realizó cuatro veces en días diferentes y se calculó el promedio de las concentraciones obtenidas.

El cálculo de incertidumbres para los puntos de la curva de calibración surgen a partir de la relación de caudales:

$$c_m = \frac{c_g \cdot Q_g}{Q_g + Q_b} \quad u_{cm} = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial c_m}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u_{xi}^2}$$

$$u_{rcm} = \sqrt{u_{rcg}^2 + \frac{(Q_b^2 \cdot u_{rqb}^2 + Q_g^2 \cdot u_{rQg}^2)}{(Q_b + Q_g)^2} + u_{rQg}^2 \frac{(Q_b^2 - Q_g^2)}{(Q_b + Q_g)^2}}$$

Donde:

C_m = concentración de la mezcla
 C_g = concentración del gas agregado
 Q_b = caudal volumétrico corregido del gas balance
 Q_g = caudal volumétrico corregido del gas agregado
 u_{rcm} = incert. standard y relativa de la mezcla
 u_{rcg} = incert. standard y relativa de la concentración del gas agregado
 u_{rQg} = incert. standard y relativa del caudal volumétrico del gas agregado
 u_{rqb} = incert. standard y relativa del caudal volumétrico del gas balance

Por medio del ajuste de cuadrados mínimos se calculó la incertidumbre de la muestra incógnita.

$$u_{(x_0)}^2 = \frac{s_e^2}{a^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{nS_x^2} \right]$$

Donde:

$u_{(x_0)}$ = incert. de la muestra calculada por cuadrados mínimos
 s_e = incert. estándar asociada al ajuste
 a = pendiente de la recta de calibración
 m = número de repeticiones tomadas de la muestra (3)
 n = cantidad de puntos utilizados para la recta de calibración
 x_0 = concentración de la muestra
 \bar{x} = promedio de las coordenadas de la recta
 S_x = desvío estándar respecto de la media de los valores individuales

La incertidumbre total de la medición se calculó de acuerdo a la expresión:

$$u_{total} = \sqrt{u_{cm}^2 + u_{(x_0)}^2}$$

u_{cm} = incert. standard de la mezcla es la mayor obtenida de las tres concentraciones
 $u_{(x_0)}$ = incert. de la muestra calculada por cuadrados mínimos

La incertidumbre declarada fue la mayor de las cuatro.

Resultados

Las incertidumbres de las mezclas obtenidas se detallan en la Tabla 1:

Tabla 1.

CO / N ₂ % mol /mol	Incertidumbre % mol /mol
0.45	± 0.005
0.5	± 0.005
0.55	± 0.006

La concentración promedio, de la muestra incógnita, obtenida de las cuatro evaluaciones fue de **0.512 % mol/mol** con una incertidumbre expandida de **± 0.9% rel**, tomando como factor de cobertura $k=2$. En la Tabla 2 se reportan las concentraciones de la muestra medida por cromatografía y calculada por curva de calibración.

Tabla 2. Resultados de la cromatografía

Corridas	Concentración de CO obtenida %mol/mol	Incertidumbre estándar expandida % mol/mol	Incertidumbre estándar expandida % relativa
Día 1	0.512	± 0.008	± 0.8
Día 2	0.510	± 0.009	± 0.9
Día 3	0.516	± 0.007	± 0.7
Día 4	0.512	± 0.009	± 0.9

Conclusiones

Se puso a punto un método cuantitativo de análisis de concentración de CO por cromatografía gaseosa.

Se desarrollaron los cálculos que permiten conocer las incertidumbres del sistema de medición que incluyen patrones de referencia, banco dilución y cromatógrafo de gases.

Se logró un desvío del 2.36 % respecto del valor nominal dado por el NIST.

Referencias

- [1] Traducción INTI-Cefis "Guía para la expresión de incertidumbres de medición", 2000
- [2] Eurachem. "quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2000.
- [3] Celia Puglisi, Fernando Kornblit. "Incertidumbre de medición en química analítica, recta de calibración"
- [4] D.Harris. "Análisis Químico Cuantitativo", 5° edición
- [5] Skoog, Leary. "Análisis Instrumental", 4° edición.

Para mayor información contactarse con:
 Ing. Fabiana Barrera - fbarrera@inti.gov.ar