

## Certificación de materiales de referencia gaseosos

**Puglisi, C.; Castro, L.**

Departamento de Patrones Nacionales de Medida (DPNM)

### INTRODUCCION

El análisis de la composición de gases es de gran importancia para resolver una amplia variedad de problemas, entre los que pueden mencionarse las mediciones de calidad de aire, el control de emisiones de chimeneas y de caños de escape de vehículos, la calidad de combustibles gaseosos, etc.

Otro tipo de mediciones de concentración de mezclas gaseosas está relacionado con el gas natural y resulta innecesario destacar su importancia dada la magnitud de la producción nacional.

Para la calibración de todos los equipos de medición relacionados con estas determinaciones se requieren materiales de referencia gaseosos y las Normas de calidad vigentes exigen que pueda demostrarse la trazabilidad de los mismos.

Los gases de referencia certificados con trazabilidad reconocida son muy costosos y su importación es dificultosa dado que se trata de envases pesados, presurizados y considerados material de riesgo, con lo cual sería conveniente contar con materiales de referencia fabricados en el país y que pudieran demostrar su trazabilidad.

El desarrollo de un sistema metrológico para gases es muy costoso y requiere, según el ejemplo de otros países que lo implementaron, varios años de trabajo para su puesta a punto.

Por lo aquí expuesto, la División Materiales de Referencia del Departamento de Patrones Nacionales de Medida del INTI, propuso una metodología de trabajo para darle cierta jerarquía a los certificados emitidos por empresas productoras locales en un tiempo razonable, y que permitiera adquirir experiencia en la certificación de estos materiales para poder planificar posteriores mejoras al sistema.

### RESULTADOS

El presente trabajo se implementó para la empresa AGA S.A.

El mismo se basa en la Norma ISO 6143 "Gas Analysis – Determination of Composition of Calibration Gas Mixtures – Comparison Method", y permite contrastar los valores de la composición de mezcla de gases asignados por la Empresa productora con la de patrones certificados con trazabilidad internacional.

Se utilizó un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem XL 2008.

#### Validación

Se diseñó un procedimiento de validación que incluye:

- Determinación del intervalo de trabajo, del rango de linealidad y de los límites de detección para cada componente.
- Determinación de los límites de cuantificación para cada componente. Se confirmó que es mucho menor que el límite inferior del rango de trabajo propuesto.
- Evaluación de la repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre de medición.

#### Calibración

Se diseñó un procedimiento de calibración para el cromatógrafo usando materiales de referencia certificados por el NMI (Laboratorio Nacional de Holanda).

Por otro lado, se prepararon patrones de trabajo gravimétricamente. La composición de estos últimos se contrastó por comparación directa con el material de referencia certificado de composición más cercana.

Se diseñó una planilla de Excel para realizar el ajuste de la recta de calibración y para el cálculo de la incertidumbre de la misma. La calidad del ajuste se verifica graficando los residuos y analizando los valores de los

parámetros de la regresión (pendiente, ordenada al origen, desviación estándar residual, coeficientes de correlación, etc.).

#### Evaluación de la incertidumbre

Utilizando la planilla de Excel desarrollada, se calculan los valores de composición y de incertidumbre de cada componente de las mezclas gaseosas a partir de los datos cromatográficos.

Se compararon los datos así obtenidos con los resultantes de utilizar el programa provisto por el Dr. W. Bremser del BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlín, Alemania.), desarrollado para implementar la metodología descrita en la Norma ISO 6143-2.

#### Control interno de calidad

Se realizaron gráficos de control para el monitoreo de la medición de acuerdo con la Norma ISO 6974.

Para los mismos, se seleccionaron dos gases de composición similar como muestras de control y se graficó el cociente de áreas de los mismos.

La composición de uno de ellos se asignó por comparación directa con los materiales de referencia certificados por el NMI.

Para determinar la estabilidad del sistema a largo plazo se realizaron tres curvas de calibración en meses consecutivos. Durante ocho meses se determinó semanalmente la composición de la muestra de control utilizando dichas curvas. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Estabilidad de la curva de calibración

Curva 1	semana 1 % mol	...	semana 32 % mol	semana 33 % mol	semana 34 % mol	Promedio % mol	SD % mol	SD %rel
Propano	0,2967	...	0,2866	0,2910	0,2920	0,2940	0,0037	1,25
I-butano	0,3889	...	0,3734	0,3803	0,3811	0,3840	0,0050	1,29
N-butano	0,4955	...	0,4755	0,4847	0,4860	0,4895	0,0064	1,31
CO2	0,7685	...	0,7680	0,7844	0,7829	0,7837	0,0098	1,25
Etano	2,9452	...	2,8773	2,9344	2,9336	2,9543	0,0335	1,13
N2	1,0046	...	0,9616	0,9802	0,9773	0,9927	0,0156	1,57
I-pentano	0,0298	...	0,0306	0,0308	0,0310	0,0305	0,0005	1,48
N-pentano	0,0196	...	0,0201	0,0203	0,0204	0,0201	0,0003	1,51
N-hexano	0,0196	...	0,0201	0,0203	0,0204	0,0201	0,0003	1,60

#### Implementación

AGA S.A. utiliza el cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem XL 2008 calibrado de acuerdo al procedimiento antes mencionado para asignar valores de composición a las mezclas gaseosas de gas natural que producen.

El DPNM verifica que el equipo utilizado por AGA SA es apto para el propósito de asignar valores de composición de mezclas gaseosas con determinada incertidumbre y utilizando el procedimiento de calibración diseñado.

Este enunciado se incluye en el certificado que AGA S.A. emite junto con las muestras analizadas.

Para mayor información contactarse con:

Celia Puglisi - cpuglisi@inti.gov.ar

[Volver a página principal](#) ◀