

**PROPUESTA TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA
GASEOSOS REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO UN MÉTODO DE
DILUCIÓN DINÁMICA**

DIANA MARCELA CASTILLO BLANCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA
2023**

**PROPUESTA TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA
GASEOSOS REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO UN MÉTODO DE
DILUCIÓN DINÁMICA**

DIANA MARCELA CASTILLO BLANCO

**Trabajo de grado en la modalidad de monografía para optar al título de Especialista en
Ingeniería del Gas**

Director

M.Sc. JOSE AUGUSTO FUENTES OSORIO

Magister en Ingeniería Química

Ing. Mecánico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2023

DEDICATORIA

Papi

Escribo estas palabras en el día más difícil de mis casi 36 años de vida, aún creo que no entiendo lo que está pasando... lo que sé es que todo lo que he logrado y la persona que soy, es gracias a usted y a mi mamita.

Gracias por darnos todo, no lo cambiaría por nadie. El apellido Castillo lo llevaré siempre con el mayor de los orgullos porque es un gran honor ser su hija.

Su legado, sus enseñanzas, su alegría y su vida quedará para siempre en el corazón de cada uno de los que lo rodeamos.

Como le prometí, Matías no lo va a olvidar y por supuesto nosotros tampoco... Usted seguirá viviendo en nuestros corazones, nuestras mentes y nuestra alma.

Un beso y un abrazo.

RESUMEN

TÍTULO: PROPUESTA TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA GASEOSOS REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO UN MÉTODO DE DILUCIÓN DINÁMICA

AUTOR: Diana Marcela Castillo Blanco

PALABRAS CLAVES: Calidad de gas, materiales de referencia, dilución, controladores de flujo másico, composición

Con el objetivo de cumplir con los requerimientos del Reglamento Único de Transporte de Gas Natural (RUT) establecido en la resolución CREG-071 de 1999, la industria del gas natural cuenta con analizadores que miden la calidad de gas, los cuales deben entregar mediciones confiables garantizando su trazabilidad al Sistema Internacional (SI) por medio del uso de materiales de referencia certificados.

El presente documento, contiene una revisión de los métodos y técnicas disponibles para la preparación de materiales de referencia, generando una propuesta de desarrollo de un laboratorio de producción de mezclas de gas (utilizando un método de dilución dinámica), que puedan ser utilizadas como materiales de referencia de trabajo en la industria del gas natural y en otros sectores de interés como el de energías renovables, calidad de aire, los centros de diagnóstico automotor y las gaseras.

La técnica propuesta para el método dilución corresponde a la de controladores térmicos de flujo másico (CFM), en la cual los gases puros son mezclados por medio del ajuste del caudal de los controladores en la composición requerida. El planteamiento de la infraestructura requerida corresponde a un sistema sencillo, en el que los CFM y los gases puros representan los componentes principales.

ABSTRACT

TITLE: TECHNICAL PROPOSAL FOR THE PRODUCTION OF GASEOUS REFERENCE MATERIALS REQUIRED IN GAS ANALYZERS USING A DYNAMIC DILUTION METHOD

AUTHOR: Diana Marcela Castillo Blanco

KEY WORDS: Gas quality, reference materials, dilution, mass flow controllers, composition

In order to comply with the requirements of the Single Natural Gas Transportation Regulation (RUT) established in resolution CREG-071 of 1999, the natural gas industry has analyzers that measure gas quality, which must deliver reliable measurements guaranteeing its traceability to the International System (SI) through the use of certified reference materials.

This document contains a review of the methods and techniques available for the preparation of reference materials, generating a proposal for the development of a laboratory for the production of gas mixtures (using a dynamic dilution method), which can be used as work reference materials in the natural gas industry and in other sectors of interest such as renewable energy, air quality, automotive diagnostic centers and gas stations.

The proposed technique for the dilution method corresponds to thermal mass flow controllers (CFM), in which the pure gases are mixed by adjusting the flow rate of the controllers in the required composition. The approach to the required infrastructure corresponds to a simple system, in which CFM and pure gases represent the main components.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
1 MATERIALES DE REFERENCIA GASEOSOS UTILIZADOS PARA BRINDAR TRAZABILIDAD A LAS MEDICIONES DE CALIDAD DE GAS NATURAL	10
1.1 Métodos implementados para la producción de materiales de referencia	12
1.1.1 Método gravimétrico.....	13
1.1.2 Método electroquímico	14
1.1.3 Método criogénico	15
1.1.4 Método de dilución dinámica.....	16
1.2 Comparación entre los métodos de producción de materiales de referencia	17
1.3 Requerimientos de las mezclas objetivo y selección del método.....	18
2 PROTOCOLOS PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA POR EL MÉTODO DE DILUCIÓN DINÁMICA	20
2.1 Documentos normativos aplicables para la implementación de un proceso de producción de materiales de referencia utilizando el método de dilución dinámica.....	20
2.2 Principales características de un sistema de dilución de gas utilizando controladores de flujo másico.....	25
3 PROCESO PLANTEADO PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA POR DILUCIÓN UTILIZANDO CONTROLADORES DE FLUJO MÁSIKO	28
3.1 Planteamiento del sistema de dilución a implementar.....	28
3.2 Procedimiento para la preparación de las mezclas	30
3.3 Aspectos a tener en cuenta durante la preparación de la mezcla de gas.....	31
3.4 Determinación de la fracción en volumen de la mezcla de gas generada	31
3.5 Estimación de la incertidumbre de medición de la composición de la mezcla final	32
4 INFRAESTRUCTURA REQUERIDA PARA LA PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE DILUCIÓN	35
4.1 Descripción de los equipos e insumos requeridos en el sistema de dilución.....	35
4.1.1 Gases puros	35
4.1.2 Reguladores de presión	36
4.1.3 Válvula de cierre.....	36
4.1.4 Controlador de flujo másico	37
4.2 Dimensionamiento del espacio físico requerido	37
5 ESTIMACIÓN DE COSTOS DE INVERSIÓN PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA...	40
6 CONCLUSIONES	42
7 RECOMENDACIONES.....	43
8 REFERENCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Jerarquía de los materiales de referencia	12
Figura 2. Balanza de dos platos utilizada en el Federal Institute for Material Testing (BAM) de Alemania	13
Figura 3. Balanzas de un solo plato del laboratorio Van Swinden Laboratory (VSL), de Países Bajos Fuente: Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures (Milton et al., 2011).....	14
Figura 4. Esquema de una bomba electroquímica para la preparación de estándares gaseosos	15
Figura 5. Esquema de un sistema de preparación criogénica	16
Figura 6. Esquema general de un sistema de preparación de mezclas de gas por dilución dinámica	16
Figura 7. Esquema de CFM con alimentación de corriente constante	26
Figura 8. Esquema de CFM con control de temperatura constante	27
Figura 9. Sistema de dilución requerido para la preparación de mezclas de gas utilizando CFM (Ver tabla 5)	28
Figura 10. Procedimiento planteado para la preparación de mezclas por el método de dilución dinámica utilizando la técnica de CFM	30
Figura 10. Gases puros requeridos para el proceso de dilución.....	35
Figura 11. Regulador de presión.....	36
Figura 12. Válvula solenoide.....	36
Figura 14. CFM Alicat	37
Figura 15. Ubicación de los cilindros con los gases puros requeridos para la dilución.....	38
Figura 16. Instalación del sistema de dilución en laboratorio	39
Figura 17. Vista general del sistema instalado en el laboratorio del CDT de Gas.....	39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas natural	10
Tabla 2. Principales características metrológicas de los métodos de preparación de materiales de referencia	17
Tabla 3. Sectores de interés en la preparación de mezclas de gas como MR	19
Tabla 4. Técnicas de dilución dinámica estandarizadas en la serie de normas ISO 6145	21
Tabla 5. Elementos que constituyen el sistema de dilución para preparación de la mezcla	29
Tabla 6. Etapas del proceso de estimación de incertidumbre	33
Tabla 7. Costos asociados a los elementos que componen el sistema de dilución	40
Tabla 8. Costos asociados al recurso humano necesario	41

INTRODUCCIÓN

En la industria del gas natural son utilizados analizadores para evaluación de la calidad del fluido que permiten obtener mediciones de diversos componentes en una mezcla y a partir de estas mediciones tomar decisiones para el control de calidad, con base en los límites definidos en la regulación nacional para garantizar su uso seguro.

Debido a esta situación, es importante garantizar mediciones confiables en el análisis de la calidad del gas y para lograrlo, se llevan a cabo calibraciones periódicas de los analizadores, mediante el uso de materiales de referencia gaseosos trazables al Sistema Internacional (SI). Para el caso de la industria del gas natural en Colombia, todos los materiales de referencia son importados, debido a que actualmente no se cuenta con la infraestructura para su producción de acuerdo con los requisitos establecidos en la norma ISO 17034:2016. Estos procesos de importación conllevan a asumir sobrecostos asociados a la importación y nacionalización, así como a tener tiempos de adquisición extensos.

El método de producción de materiales de referencia certificados más utilizado y ampliamente aceptado internacionalmente es el método gravimétrico, sin embargo, los costos asociados de su producción son elevados. Por tanto, dentro de la corporación CDT de GAS¹, se identificó la necesidad de encontrar y proponer un método alternativo que permita la producción de materiales de referencia en Colombia reduciendo los costos de inversión iniciales y eliminando los tiempos asociados a la importación.

El trabajo de monografía presentado en este documento incluye una revisión documental de los métodos que han sido desarrollados para la producción de materiales de referencia y la identificación de los estándares normativos vigentes y aplicables, que contienen los requerimientos para la instalación de un sistema de dilución dinámica. Igualmente, se plantea el proceso de preparación de mezclas utilizando el método de dilución y se identifican los requerimientos de infraestructura, normativas, estándares y metodologías para la implementación del proceso. Por último, se realizó una estimación de los costos y se determinó la inversión requerida para el desarrollo de la infraestructura propuesta, generando de esta forma un diseño metrológico para el desarrollo de una facilidad que permita la preparación de materiales de referencia con el método de dilución dinámica (método estandarizado), teniendo en cuenta los requisitos de incertidumbre y tolerancia de preparación permisibles.

¹ Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas. Es una entidad de derecho privado y participación mixta, legalmente constituida, con carácter científico y tecnológico, que hace parte del Sistema Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación (SNCTI), y que brinda soluciones a retos de la industria por medio de la implementación de la metrología aplicada.

1 MATERIALES DE REFERENCIA GASEOSOS UTILIZADOS PARA BRINDAR TRAZABILIDAD A LAS MEDICIONES DE CALIDAD DE GAS NATURAL

En casi la totalidad de los procesos que se realizan a nivel industrial es necesario caracterizar integralmente los compuestos y las mezclas que intervienen; para lograr esto se utilizan técnicas analíticas, como la cromatografía y la espectrometría (entre otras), que permiten determinar y cuantificar la composición de una mezcla, para poder realizar un control de calidad óptimo.

En Colombia la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG) es la entidad encargada de garantizar la confiabilidad en el suministro de energía eléctrica, gas natural y gas licuado de petróleo. Su principal objetivo es regular los monopolios en la prestación de servicios públicos cuando no sea posible la competencia o promoverla cuando existan distintos prestadores².

Dentro de las resoluciones emitidas por la CREG se encuentra la N° 071 de 1999, en la cual se adopta el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural³, que tiene como objetivos asegurar el acceso abierto, crear condiciones para una operación eficiente, económica y confiable, facilitar el desarrollo de mercados de suministro y transporte de gas, estandarizar prácticas para la industria del gas y fijar normas y especificaciones de calidad del gas transportado.

Las especificaciones de calidad de gas corresponden al conjunto de parámetros y propiedades fisicoquímicas que caracterizan una mezcla de hidrocarburos gaseosos que será comercializada para su uso final como combustible tanto en procesos industriales como a nivel residencial. Para el caso colombiano los parámetros que se deben controlar y mantener dentro de unos límites específicos están establecidos en el RUT de acuerdo a lo descrito en la siguiente tabla.

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas natural (Fuente: Resolución CREG 071)

Especificaciones	Sistema Internacional	Sistema Inglés
Máximo poder calorífico bruto (GHV)	42,8 MJ/m ³	1150 BTU/ft ³
Mínimo poder calorífico bruto (GHV)	35,4 MJ/m ³	950 BTU/ft ³
Contenido de líquido	Libre de líquidos	Libre de líquidos
Contenido total de H ₂ S máximo	6 mg/m ³	0,25 grano / 100 pcs
Contenido total de azufre máximo	23 mg/m ³	1,0 grano / 100 pcs
Contenido CO ₂ , máximo en % volumen	2%	2%
Contenido de N ₂ , máximo en % volumen	3%	3%
Contenido de inertes, máximo en % volumen	5%	5%

² (Decreto 1260 de 2013 - Gestor Normativo - Función Pública, s/f)

³ (Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99, s/f)

Contenido de O ₂ , máximo en % volumen	0,1%	0,1%
Contenido máximo de vapor de agua	97 mg/m ³	6,0 Lb/MPCS
Temperatura de entrega máximo	49 °C	120 °F
Temperatura de entrega mínimo	7,2 °C	45 °F
Contenido máximo de polvos y material en suspensión	1,6 mg/m ³	0,7 grano/1000 pc

De acuerdo a lo anterior y para dar cumplimiento a los límites de calidad de gas natural expresados anteriormente, las empresas productoras, transportadoras, distribuidoras y demás comercializadoras del gas deben contar con cromatógrafos y otros analizadores en los puntos de transferencia de custodia, que permitan conocer la composición de la mezcla que está siendo transportada y entregada de forma que se pueda garantizar su uso seguro por parte del consumidor final.

La forma más común y óptima para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de una muestra desconocida con un analizador es utilizando un estándar externo, para lo cual es necesario contar con cantidades conocidas del analito de interés que son analizadas y medidas de forma que pueda obtenerse una curva de calibración o un factor de respuesta a partir del cual sea posible determinar la composición de la muestra bajo estudio (McNair et al., 2019).

Estos estándares externos que permiten la cuantificación de una mezcla de compuestos son denominados materiales de referencia (MR); de acuerdo a lo establecido en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), un material de referencia es definido como un “*material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas*” y un material de referencia certificado (MRC) es aquel que cuenta con la documentación emitida por un organismo autorizado en el que se establecen las propiedades con sus incertidumbres y trazabilidades asociadas⁴.

Los materiales de referencia tienen una jerarquía determinada por su trazabilidad, la cual se expresa en la figura 1. En el nivel 0 se encuentran los materiales de referencia trazables a masa y resguardados por los institutos nacionales de metrología, estos tienen los niveles de incertidumbre más bajos, los materiales de referencia del nivel uno son preparados usando los MR del nivel cero como referencia y los instrumentos analíticos calibrados con MR de nivel uno son utilizados para asignar los valores a los del nivel 2, con lo cual se tienen los materiales de referencia certificados utilizados como estándares en las industrias y que deben ser producidos por un laboratorio acreditado por un ente reconocido.

⁴ (VIM, 2012)

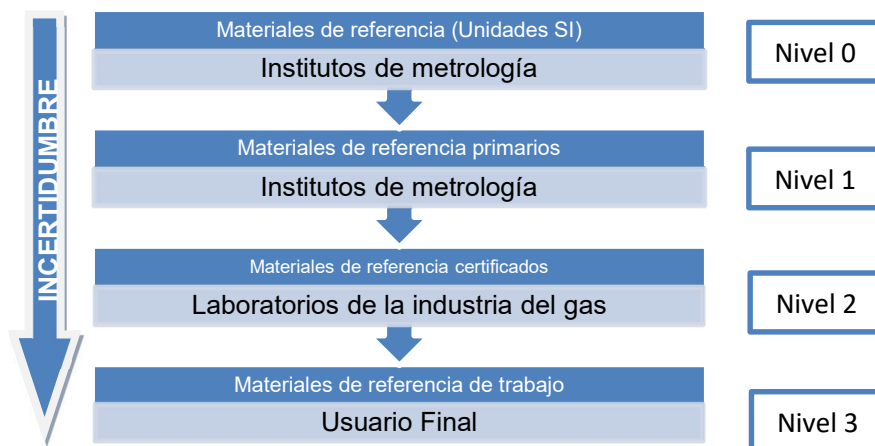


Figura 1. Jerarquía de los materiales de referencia

Finalmente, se encuentra el nivel 3 el cual corresponde a los materiales de referencia de trabajo, los cuales son producidos por laboratorios que utilizan los materiales de referencia certificados para la obtención de otras mezclas de calibración y que no son acreditados por alguna entidad acreditadora. Los materiales de referencia que se prepararían con el método planteado en este documento se encontrarán en el nivel 3 de jerarquía y serán materiales de referencia de trabajo (Jacksier & Weterings, 2017).

La producción de un material de referencia certificado debe ser realizada siguiendo los lineamientos establecidos en la norma ISO 17034, en la cual se establecen los requisitos para que los laboratorios productores de MR demuestren su competencia científica y técnica y garanticen una operación coherente en sus procesos. Esta norma tiene como propósito ser utilizada como parte de los procedimientos generales de aseguramiento de calidad de los productores⁵.

Actualmente el ONAC⁶ cuenta dentro de sus esquemas de acreditación de laboratorios con el servicio de acreditación de productores de materiales de referencia bajo la norma ISO 17034, para lo cual evalúa el cumplimiento de los requisitos de competencia y calidad para la producción de materiales, sustancias o ítems utilizados para brindar trazabilidad en distintos sectores e industrias. Sin embargo, aun en Colombia no existen productores de materiales de referencia gaseosos acreditado.

1.1 Métodos implementados para la producción de materiales de referencia

Existen distintos métodos y procedimientos para la preparación de materiales de referencia gaseosos, los cuales han sido desarrollados a lo largo de los años con el fin de suplir las necesidades de la industria en cuanto a lo relacionado con la trazabilidad de las mediciones de

⁵ (ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia, s/f, p. 17034)

⁶ Organismo Nacional de Acreditación de Colombia, tiene como objeto principal proveer los servicios de acreditación a los organismos de evaluación de la conformidad para acreditar su competencia

calidad de gas; sin embargo, actualmente el método reconocido y ampliamente aceptado para la producción de MR, es el gravimétrico.

A continuación, se presenta una breve descripción de algunos de los métodos de preparación de mezclas de gas que han sido estudiados y desarrollados, incluyendo el método gravimétrico y otros métodos alternativos.

1.1.1 Método gravimétrico

Este proceso inicia con la selección del tipo de cilindro contenedor de la mezcla final (usualmente acero inoxidable y aluminio) y de los gases puros o premezclas de composición conocida, los cuales deben tener una alta pureza o ser otras mezclas de gases primarios.

La preparación de mezclas de gas patrón por el método gravimétrico requiere del uso de dos cilindros, uno que actúa como referencia y otro que se utiliza para el llenado con los componentes puros, estos dos cilindros deben estar constituidos del mismo material y tener el mismo volumen. Inicialmente se utilizaban balanzas de dos platos, sin embargo este proceso demanda una gran cantidad de tiempo debido a la necesidad de centralizar las cargas cuidadosamente para evitar efectos térmicos o vibratoriales, debido a lo anterior se empezaron a utilizar balanzas de un solo plato con cilindros suspendidos abajo, las cuales se han automatizado cada vez más (Milton et al., 2011). A continuación, se muestran los tipos de balanzas utilizados en algunos laboratorios que producen materiales de referencia por el método gravimétrico.



Figura 2. Balanza de dos platos utilizada en el Federal Institute for Material Testing (BAM) de Alemania

Fuente: Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures (Milton et al., 2011)



Figura 3. Balanzas de un solo plato del laboratorio Van Swinden Laboratory (VSL), de Países Bajos

Fuente: Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures (Milton et al., 2011)

Para este proceso, los cilindros utilizados son evacuados a una presión por debajo de 10^{-4} Pa, utilizando una bomba de vacío y posteriormente el cilindro que será utilizado para la preparación de la mezcla empieza a ser llenado con los gases puros; durante este proceso de vaciado y llenado se realizan distintos ciclos de pesado con el fin de generar la composición objetivo de la mezcla, el resultado de un ciclo de pesado es la diferencia entre la masa del cilindro de referencia y el cilindro de llenado (Alink & Veen, 2000).

Posteriormente, es necesario determinar las masas molares de cada compuesto con el fin de cuantificar la composición final del MR junto con sus respectivas incertidumbres, adicionalmente se debe asegurar la homogeneidad de la mezcla y caracterizar la estabilidad de la misma determinando el valor de deriva de la fracción molar de cada componente (UNE-EN ISO 6142-1:2016, s/f)

La estimación de incertidumbre en la composición de un gas preparado por el método gravimétrico, está determinada principalmente por el procedimiento de pesado, la pureza de los gases primarios y el conocimiento de las masas moleculares de los componentes (Milton et al., 2011)

De acuerdo a lo anterior, es posible afirmar que el método de producción por gravimetría requiere de tiempos de producción considerables, así como el uso de balanzas electrónicas de alta exactitud, que por las características metrológicas que se deben garantizar tienen costos elevados que obligan a realizar una inversión considerable desde el punto de vista financiero.

1.1.2 Método electroquímico

Para la preparación de mezclas de gas que sean utilizadas como materiales de referencia en analizadores, también se han desarrollado métodos electroquímicos, en los cuales se utiliza una membrana de electrolito de estado sólido que permite realizar la conversión o generación electroquímica de un analito con una eficiencia cercana al 100%.

La generación de materiales de referencia por el método electroquímico ha sido utilizada principalmente para generación de mezclas de O₂, H₂ y CO, y tiene la particularidad de que el gas es usado en la calibración de los equipos al mismo tiempo que se va realizando la electrólisis.

Este método ha demostrado valores aceptables de reproducibilidad en la concentración generada, y que son determinados por la precisión del equipo usado y por las desviaciones que pueda tener el proceso de la ley de Faraday (V.A. Kolotygin et al., 2019)

En la siguiente figura se muestra un esquema de un sistema de preparación de materiales con el método electroquímico

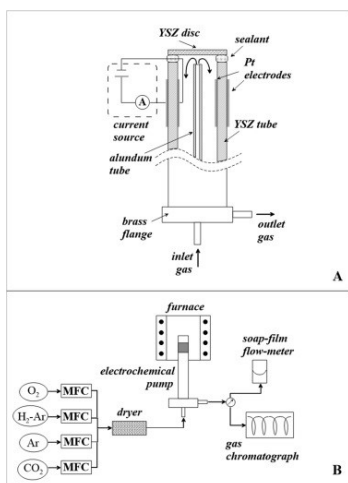


Figura 4. Esquema de una bomba electroquímica para la preparación de estándares gaseosos
Fuente: Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane (V.A. Kolotygin et al., 2019)

1.1.3 Método criogénico

Métodos de preparación criogénica también han sido desarrollados y evaluados, los cuales consisten en hacer fluir un gas de proceso desde un tubo de permeación apropiado, que es posteriormente atrapado criogénicamente en un cilindro de aluminio. Este método es usado principalmente para obtener mezclas con compuestos de interés en muy bajas concentraciones, y en procesos en los cuales se tienen involucrados compuestos peligrosos ya que se elimina la manipulación de los mismos, ha mostrado valores de precisión adecuados, y tiempos de preparación reducidos (Gameson et al., 2012). En la figura que se presenta a continuación se muestra un esquema del dispositivo PP3010 del fabricante Quorum, el cual es un sistema automatizado para preparación criogénica.

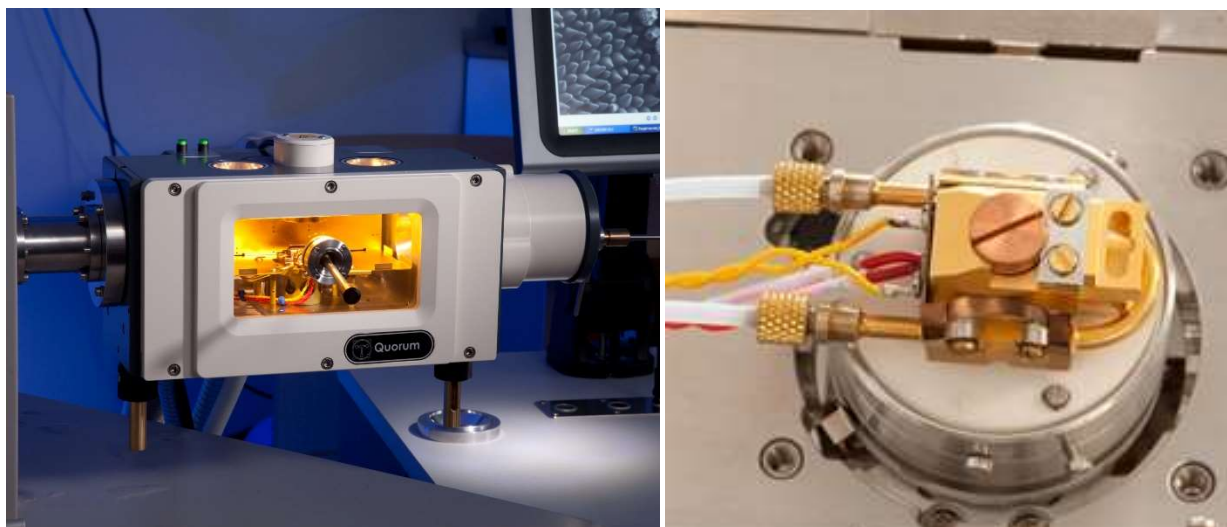


Figura 5. Esquema de un sistema de preparación criogénica
Fuente: (PP3010 Cryo-SEM | Cryo-FIB | SEM Preparation System)

1.1.4 Método de dilución dinámica

Igualmente se tiene como alternativa el método de dilución dinámica para obtener mezclas de referencia; en éste el MR se produce por medio del mezclado de dos gases para alcanzar la composición deseada, partiendo de una mezcla de gas concentrada y una matriz; es una técnica promisoría ya que permitiría generar estándares listos para su uso, aunque con incertidumbres más elevadas comparado con el método gravimétrico (Rolle et al., 2022).

Los sistemas de dilución dinámica están compuestos por una cámara de mezclado y un conjunto de elementos que permiten realizar el mezclado del compuesto con alta pureza y la matriz del gas. En la Figura 6 se encuentra el esquema del sistema requerido.

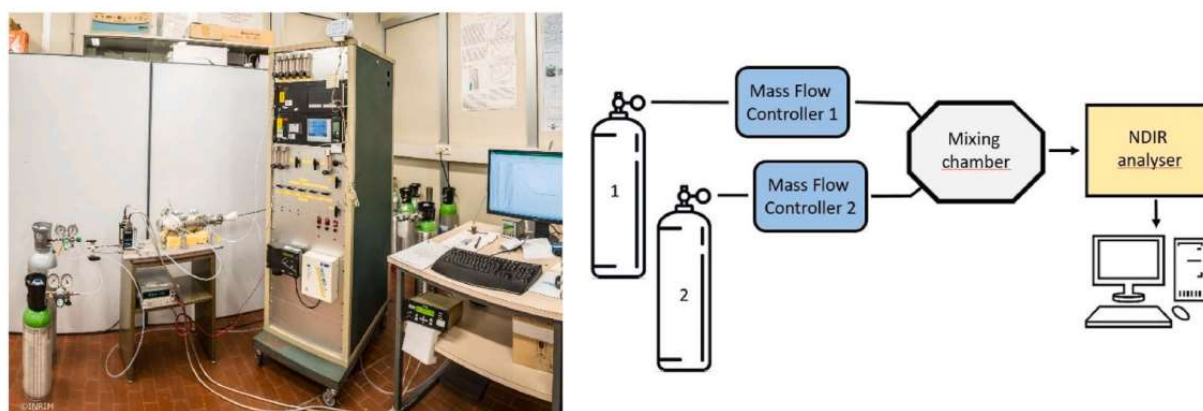


Figura 6. Esquema general de un sistema de preparación de mezclas de gas por dilución dinámica
Fuente: Generation of CO₂ gas mixtures by dynamic dilution for the development of gaseous certified reference materials (Rolle et al., 2022)

Procesos de validación de dispositivos de dilución para generación de mezclas de gas han identificado la necesidad de incluir controladores de presión que puedan ser insertados entre los controladores de flujo másico y la cámara de mezclado, esto permite estabilizar la presión a la salida y en consecuencia el flujo, lo cual es esencial para garantizar que la mezcla se genere en las composiciones requeridas (Rolle et al., 2021)

Para la implementación de cualquier técnica de dilución dinámica es importante considerar las reacciones químicas que se puedan presentar dentro de las mezclas, por lo que no pueden ser implementados para sustancias que potencialmente pueden interactuar químicamente, que puedan generar explosiones, polimerizaciones exotérmicas o que contengan gases que se puedan descomponer.

En cuanto a la estimación de incertidumbre, las fuentes corresponden a la incertidumbre de las mezclas patrón usadas para la dilución y la incertidumbre de calibración de los elementos usados para la dilución y preparación las mezclas dinámicas.

Igualmente, es importante tener en cuenta que la exactitud de la concentración que se obtenga para la mezcla final depende significativamente de la pureza de los gases madre y de la matriz utilizada, y que por tanto las incertidumbres asociadas a estos gases son las que presentan una contribución mayor en la incertidumbre final.

1.2 Comparación entre los métodos de producción de materiales de referencia

De acuerdo a lo expuesto en el numeral anterior, es posible afirmar que existe una amplia variedad de métodos que pueden ser implementados de manera efectiva como una alternativa del método de preparación gravimétrico, cada una de estas técnicas tiene diversas ventajas de acuerdo a la aplicación que se quiera dar.

Con el fin de dar mayor claridad a los métodos disponibles, se presenta la tabla 2, la cual contiene un resumen de los métodos que han sido mencionados, indicando las principales ventajas y desventajas de cada uno, junto con las incertidumbres típicas reportadas y sus características de linealidad (parámetro que representa la relación entre la concentración y la respuesta del analizador) al ser utilizados como mezclas de calibración.

Tabla 2. Principales características metroológicas de los métodos de preparación de materiales de referencia

Método de preparación de MR	Ventajas	Desventajas	Incertidumbres reportadas	Linealidad
Gravimétrico (Köppen et al., 2013; Milton et al., 2011)	-Método primario -Ampliamente reconocido y estudiado. -Trazabilidad directa a masa. -Preparación de mezclas en diferentes rangos de concentraciones	-Requiere balanzas de alta precisión haciéndolo costoso. - Tiempo de preparación extensos.	0,02% relativo	Valores satisfactorios (R ² >0,9996)

Electroquímico (V.A. Kolotygin et al., 2019)	-Valores de reproducibilidad aceptables	-Costos elevados por requerimientos de equipos que realizan electrólisis.	Entre 4 y 7 % para H ₂ a bajas concentraciones y hasta 10% para altas. Entre 5,1% y 6,2% para O ₂ . Entre 6,4% y 8,8% para CO	Valores de linealidad (R ² >0,999)
Criogénico (Gameson et al., 2012)	-Menor manipulación de los componentes primarios. -Adecuado para preparación de mezclas a bajas concentraciones (inferiores a 5 μmol/mol).	-Costos elevados asociados a tubos de permeación que deben mantenerse a temperaturas criogénicas.	0,2% relativo	Valores de linealidad satisfactorios R ² ≥0,999994
Dilución dinámica (B A Goody & M J T Milton, 2002; Rolle et al., 2022)	-Tiempos de preparación de mezclas cortos. -Requerimientos de infraestructura menores. -Alta flexibilidad para la preparación de diferentes concentraciones.	-Aún no se han realizado estudios amplios.	0,4% relativo	Valores satisfactorios (no se encontraron reportes de R ²)

1.3 Requerimientos de las mezclas objetivo y selección del método

Una vez realizado el barrido de métodos disponibles para la preparación de materiales de referencia, se realizará la selección del más adecuado, para esto es importante definir los requerimientos de las mezclas objetivo lo cual se detalla a continuación.

En primer lugar, es importante establecer que inicialmente se espera realizar la preparación de mezclas binarias, esto teniendo en cuenta que es un proceso con pocos antecedentes a nivel nacional, el cual se deberá escalar de manera paulatina para incluir otros compuestos a medida que se vayan obteniendo resultados satisfactorios.

En cuanto a los compuestos de calibración que conformarían las mezclas preparadas, es importante destacar que se ha proyectado como un mercado objetivo los sectores que se detallan en la siguiente tabla, en la cual también se describen las mezclas que serían de interés para cada uno de estos.

Tabla 3. Sectores de interés en la preparación de mezclas de gas como MR

Sector de interés	Mezclas de interés	Composiciones requeridas (%mol)
Industria del gas natural (Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99, s/f)	Hidrocarburos (C ₁ a C ₁₀)	0,001 a 99,0
	Oxígeno (O ₂)	0,001 a 0,10
	Nitrógeno (N ₂)	1,0 a 3,0
	Ácido Sulfhídrico (H ₂ S)	0,0001 a 0,0010
Centros de diagnóstico automotor (NTC 4983:2012, s/f)	Monóxido de carbono (CO)	0,001 a 10,0
	Dióxido de carbono (CO ₂)	0,001 a 20,0
	Oxígeno (O ₂)	0,001 a 22,0
Gaseras (NTC - 3833, 2022)	Metano (CH ₄)	0,03 a 3,20
	Monóxido de carbono (CO)	menores a 0,005
Calidad de aire (Manrique & Castillo, 2014)	Monóxido de carbono (CO)	0,0008 a 0,0040
Energías renovables (Sánchez, s/f)	Hidrógeno (H ₂)	1,0 a 20,0
	Dióxido de carbono (CO ₂)	0,01 a 2,00

Las incertidumbres esperadas para las mezclas de calibración preparadas, deben ser inferiores a 1% relativo, con tolerancias de preparación de 5% relativo al valor solicitado o requerido de composición en la mezcla (Calderón & Fuentes, 2012).

A partir de lo anterior y con base en lo descrito en la tabla 2, es posible determinar que el método electroquímico se descarta por sus valores de incertidumbre reportados los cuales son significativamente superiores a los esperados, adicional al hecho del aumento de costos asociados a los equipos que realizarían la electrólisis. Por otra parte, el método criogénico es altamente efectivo para mezclas en composiciones bajas, por lo que de momento también se descarta teniendo en cuenta que inicialmente se espera preparar mezclas con composiciones en los rangos establecidos en la tabla 3 y por tanto los costos asociados a los equipos de criogenia no representarían un beneficio significativo para el desarrollo del proceso que se está planteando.

En este orden de ideas, los métodos más apropiados son el gravimétrico y el de dilución dinámica, ya que han reportado valores de incertidumbre dentro de lo esperado y permiten la preparación de mezclas en distintos rangos de composición. Sin embargo, el método gravimétrico requiere de inversiones cuantiosas debido a los equipos de alta exactitud que se necesitan y adicionalmente los tiempos de preparación como se mencionó anteriormente son extensos; razón por la cual para el planteamiento de la propuesta de preparación de materiales de referencia se selecciona el método de dilución dinámica ya que nos brindaría una solución adecuada para las necesidades del país y representa una buena oportunidad para realizar análisis y comparaciones que permitan tener mayores datos en cuanto a este método.

2 PROTOCOLOS PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA POR EL MÉTODO DE DILUCIÓN DINÁMICA

A pesar que la técnica para preparación de mezclas de gas por dilución dinámica, ha sido menos desarrollada que el método gravimétrico, existen documentos normativos (descritos en el numeral 2.1) que proporcionan lineamientos y estándares para la implementación de este método.

En el presente capítulo se mostrarán los estándares normativos, que se pueden aplicar al desarrollo de materiales de referencia por dilución dinámica, igualmente se definirá el más adecuado para implementar de acuerdo a los objetivos finales del proyecto.

2.1 Documentos normativos aplicables para la implementación de un proceso de producción de materiales de referencia utilizando el método de dilución dinámica.

Con el fin de identificar las normas desarrolladas en el ámbito de preparación de mezclas por métodos de dilución, se realizó un barrido de las diferentes entidades de normalización a nivel global; identificando que la ISO (Organización Internacional de Normalización), ha desarrollado una serie de normas que describen varias técnicas para la preparación de mezclas de gas por dilución dinámica, los cuales son descritos brevemente a continuación.

La primera parte de la norma ISO 6145 (UNE-EN ISO 6145-1:2020), describe las técnicas que se encuentran estandarizadas en esta lista de normas, listando las ventajas y limitaciones de cada una de éstas, con el fin de facilitar la elección con base en la infraestructura y la composición esperada de las mezclas a preparar con su respectiva incertidumbre.

Todas las técnicas descritas en estos documentos normativos corresponden a métodos dinámicos, en los cuales se requiere realizar medición del caudal volumétrico o másico, igualmente es mandatorio conocer las composiciones de los gases puros a partir de los cuales se va a realizar la respectiva dilución.

Es importante destacar, que los métodos de dilución dinámica deben tener en cuenta de manera transversal ciertas consideraciones de seguridad antes de ser implementados, algunas de las cuales se listan a continuación.

- No se deben preparar mezclas con sustancias potencialmente reactivas
- No se deben utilizar gases primarios que se puedan descomponer
- Es necesario considerar las posibles reacciones químicas entre los componentes de la mezcla y los materiales que constituyen el sistema de dilución
- Se deben minimizar los efectos corrosivos
- Es necesario tener en cuenta los posibles efectos de adsorción que se lleguen a presentar
- Se debe garantizar que los reguladores de presión y tuberías sean purgados previamente

En la siguiente tabla, se muestra un resumen de los métodos de dilución dinámica normalizados y aplicables para la preparación de materiales de referencia.

Tabla 4. Técnicas de dilución dinámica estandarizadas en la serie de normas ISO 6145 (Fuente: UNE-EN ISO 6145-1:2020)

Técnica / Norma	Principales características	Relación de dilución (una etapa)	Ventajas	Desventajas
Bombas de pistón ISO 6145-2	Se utilizan bombas de pistón combinadas en una bomba mezcladora de gas y a partir de la relación de movimientos se configura la composición deseada.	1:1 a 1:10 ⁴	La composición de la mezcla final y su incertidumbre, se determinan a partir del volumen y la relación de movimientos de las bombas estimada	Se obtienen mezclas a presión atmosférica Flujo inestable a la salida de la mezcla
Inyección continua (jeringa) ISO 6145-4	Los compuestos que se van a mezclar se inyectan desde un reservorio a través de un capilar a una corriente que contiene el gas que será utilizado como balance.	1:10 ⁴ a 1:10 ⁷	Puede ser utilizado para mezclas líquidas y gaseosas.	Se debe garantizar una alta estabilidad en el flujo del gas que se inyecta, el tiempo de inyección está limitado al volumen de la jeringa
Capilar ISO 6145-5	Se realiza la preparación continua de mezclas de gas, introduciendo un flujo constante de gas de un tubo capilar al flujo de otro gas que puede provenir también de un capilar.	1:1 a 1:10 ⁴	Posibilidad de dilución en dos etapas.	Se requiere garantizar caídas de presión constantes. Se tiene una alta sensibilidad a los cambios de temperatura. Dificultad para mezclas de más de un componente.

Técnica / Norma	Principales características	Relación de dilución (una etapa)	Ventajas	Desventajas
Orificios de flujo crítico ISO 6145-6	Un mezclador de gas diluye los gases que componen la mezcla primaria, y que salen de un sistema de un plenum de orificios de flujo, posteriormente la mezcla se homogeniza en una cámara de mezcla.	1:1 a 1:10 ⁴	Se pueden realizar diluciones en más de una etapa para alcanzar concentraciones más bajas.	Dificultad para mezclas de más de un componente.
Controlador térmico de flujo másico ISO 6145-7	Se realiza una preparación continua de mezclas de gas, mediante el ajuste de caudal de los controladores de flujo másico.	1:1 a 1:10 ⁴	Se pueden realizar diluciones en más de una etapa para alcanzar concentraciones más bajas. Es posible preparar cantidades altas de la mezcla de forma continua. Las mezclas multicomponente se pueden obtener de forma rápida utilizando el número apropiado de controladores de flujo másico.	Se debe realizar la calibración de los controladores de flujo másico para cada gas en particular.
Difusión ISO 6145-8	Es aplicable a compuestos que son líquidos o sólidos que pueden producir vapor, éste vapor se traslada a través de una célula de difusión al flujo de un gas complementario.	1:10 a 1:10 ³	Permite mezclar componentes sólidos, líquidos o gaseosos.	Alta sensibilidad a la presión y a la temperatura

Técnica / Norma	Principales características	Relación de dilución (una etapa)	Ventajas	Desventajas
Saturación ISO 6145-9	El flujo del gas se pasa a través de un saturador controlado de temperatura, en el cual el vapor del gas matriz se mantiene en equilibrio con sus fases líquidas o sólidas.	1:10 ³ a 1:10 ⁶	Permite mezclar componentes sólidos, líquidos o gaseosos.	Alta sensibilidad a la presión y a la temperatura
Método de permeación ISO 6145-10	El componente que se va a mezclar con el gas de balance se encuentra en un tubo compuesto de un material que puede permear, el gas diluyente se hace pasar por el contenedor a un caudal fijo para que sea mezclado con el gas permeado.	1:10 a 1:10 ³	Permite mezclar componentes sólidos, líquidos o gaseosos.	Alta sensibilidad a la presión y a la temperatura No recomendado para concentraciones por encima de 10 µmol/mol
Generación electroquímica ISO 6145-11	La composición de la mezcla de gas se controla mediante la magnitud de la carga eléctrica generada por un electrolito y por el caudal del gas de balance.	1:10 ⁴ a 1:10 ⁷	Genera mezclas estables en intervalos de tiempo cortos.	Está restringido a 14 gases.

Teniendo en cuenta el objetivo general del presente trabajo de grado, en el cual se generará una propuesta técnica para la producción de materiales de referencia gaseosos que sean utilizados en la calibración de analizadores de gas y de acuerdo lo descrito en la tabla anterior, se procede a seleccionar la técnica más adecuada para implementar.

Para la selección, se excluye la técnica de generación electroquímica ya que está restringido a 14 gases y como se expresó en el numeral 1.3 las incertidumbres reportadas son superiores a las esperadas para el proceso a desarrollar. Igualmente, también se descarta el método de permeación ya que no está recomendado para concentraciones superiores a 10 $\mu\text{mol/mol}$ (0,001 %mol) por lo cual no está acorde con las concentraciones establecidas en los requerimientos de las mezclas objetivo.

En cuanto a las técnicas de saturación y difusión, su principal aplicación es hacia la preparación de mezclas de compuestos líquidos o sólidos que producen vapor o para vapores que se mantengan en equilibrio con las fases líquidas o sólidas de otro compuesto. Esta aplicación se encuentra fuera del alcance del proceso que se aspira a implementar, el cual está enfocado únicamente a la preparación de materiales de referencia en fase gaseosa.

Una vez realizado el análisis expuesto en los párrafos precedentes, se realizará la selección entre las técnicas de bombas de pistón, inyección continua, capilar, orificios de flujo crítico y controlador térmico de flujo másico. Para esta decisión es importante establecer la relación de dilución necesaria para obtener las mezclas de gas que se requieren.

Como se expresó en la tabla 3, las composiciones requeridas para las mezclas de interés están en un intervalo entre 0,0001 %mol a 99,00% mol, por tanto y debido al límite superior requerido será necesario que la técnica seleccionada permita relaciones de dilución desde 1:1, en las cuales el gas de calibración que se encuentre puro tenga una dilución pequeña y para el caso del límite inferior de composición se requieren relaciones de dilución de 1:10⁶, que permitan llegar desde un compuesto puro con 100,0 %mol de composición hasta composiciones de 0,0001 %mol.

Entre las técnicas disponibles en la tabla 3 no se tiene ninguna con relaciones de dilución de 1:1 a 1:10⁶ en una sola etapa, la de inyección continua con jeringa permite relación de dilución mínimas de 1:10⁷, sin embargo el valor superior es de 1:10⁴ es decir las composiciones más altas que se obtendrían a partir de compuestos puros es de 0,0100 %mol, lo cual limitaría muchas de las composiciones requeridas de las mezclas de interés. Por lo que se prefiere optar por las técnicas que permiten relaciones de dilución de 1:1 aunque se dificulten las composiciones más bajas.

En este sentido, las técnicas disponibles permiten relaciones de dilución de 1:1 a 1:10⁴, es decir que compuestos puros podrían ser diluidos hasta obtener composiciones de 0,0100 %mol, los cuales son aceptables para el interés inicial del proceso a desarrollar. De estas técnicas la de bombas de pistón no se contemplará ya que solo permite la

obtención de mezclas a presión atmosférica, siendo útil únicamente si la mezcla preparada se inyecta directamente al analizador a calibrar.

De esta manera, la selección final se realizará entre las técnicas capilar, orificios de flujo crítico y controladores térmico de flujo másico. Analizando las ventajas y desventajas de cada una de estas tres técnicas se selecciona el **método de controladores térmicos de flujo másico**, ya que permite preparar cantidades altas de la mezcla y la infraestructura del CDT de Gas así como su alcance de medición cubren la calibración de medidores de caudal de gas en los intervalos establecidos en el alcance del método seleccionado. Adicionalmente, para una siguiente etapa del proceso, permite contemplar la preparación de mezclas multicomponente, así como la ampliación de las relaciones de dilución incluyendo más de una etapa permitiendo la obtención de las composiciones más bajas requeridas.

De acuerdo a esta selección, a continuación se presentarán las características que definen el sistema que será propuesto para el desarrollo de un sistema de dilución de gas que utilice controladores de flujo másico.

2.2 Principales características de un sistema de dilución de gas utilizando controladores de flujo másico.

Un elemento controlador de flujo másico (CFM) está constituido por una válvula de control de flujo, un medidor de flujo másico y dispositivos electrónicos, que deben garantizar un flujo constante a través del medidor; para generar la mezcla de gas primaria cada uno de los componentes debe fluir a presión constante y a un caudal controlado y conocido por el CFM calibrado, la exactitud de los medidores de flujo permitirán tener niveles aceptables de incertidumbre en la medición de los caudales (B A Goody & M J T Milton, 2002)

Los controladores de flujo másico que utilizan una alimentación de corriente constante, cuentan con dos sensores de temperatura ubicados a la entrada y a la salida del calentador conformando un puente de Wheatstone, por medio de este sistema la diferencia de temperatura es directamente proporcional al flujo de calor, de acuerdo a lo establecido en la siguiente ecuación.

$$\Phi = C_p \Delta T q_m \quad (1)$$

Donde

- Φ Flujo de calor
- C_p Capacidad calorífica (a P cte)
- ΔT Diferencia de temperatura
- q_m Caudal másico

La siguiente figura muestra el esquema general de un controlador térmico de flujo másico con alimentación de corriente constante.

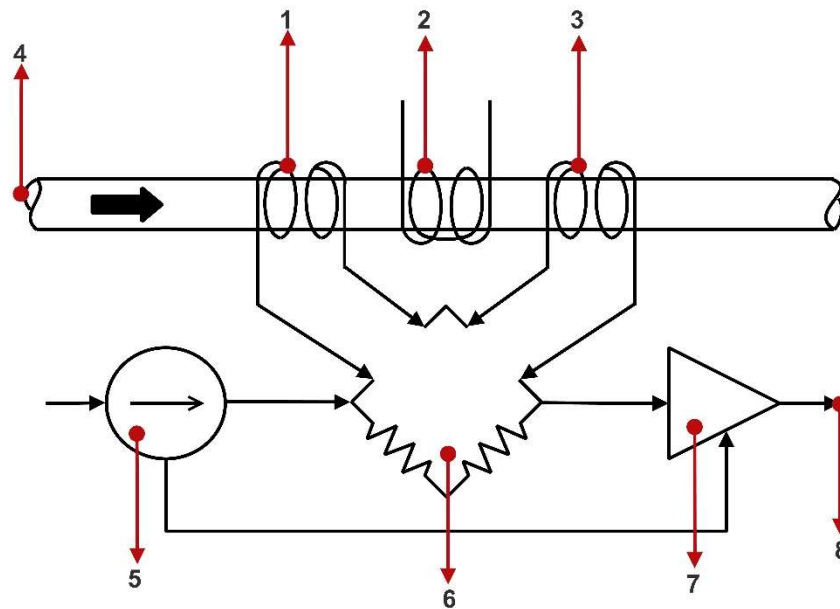


Figura 7. Esquema de CFM con alimentación de corriente constante

- | | | | |
|---|-------------------------|---|-------------------------------|
| 1 | Sensor de temperatura 1 | 5 | Alimentación de corriente |
| 2 | Calentador | 6 | Puente de Wheatstone |
| 3 | Sensor de temperatura 2 | 7 | Amplificador diferencial |
| 4 | Suministro de gas | 8 | Lectura de la señal de salida |

Por otra parte, los controladores térmicos de flujo másico con control de temperatura constante están conformados por calentadores ubicados en serie y conectados a un brazo de un puente de Wheatstone autorregulable. Este sistema se encuentra configurado de modo que opere de forma isotérmica durante todo el recorrido del flujo y la corriente del puente de Wheatstone es directamente proporcional a la pérdida de calor y al flujo de gas. La siguiente figura contiene el esquema para este tipo de CFM (UNE-EN ISO 6145-7:2020, s/f)

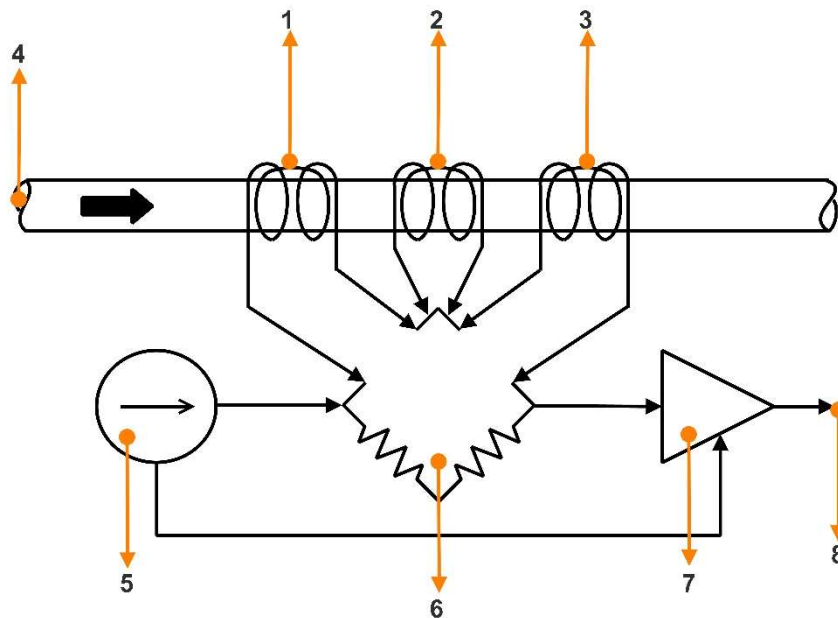


Figura 8. Esquema de CFM con control de temperatura constante

- | | | | |
|---|-------------------|---|-------------------------------|
| 1 | Calentador 1 | 5 | Alimentación de corriente |
| 2 | Calentador 2 | 6 | Puente de Wheatstone |
| 3 | Calentador 3 | 7 | Amplificador diferencial |
| 4 | Suministro de gas | 8 | Lectura de la señal de salida |

Para los procesos de dilución utilizando controladores de flujo másico, la cantidad de analito correspondiente al gas de calibración que entra al sistema está dado por la siguiente ecuación.

$$c = c_0 \frac{L}{L + K} \quad (2)$$

Donde

- c Concentración de analito en la mezcla de gas final
- c_0 Concentración del analito a la entrada
- L Caudal volumétrico del analito diluido
- K Caudal volumétrico del sistema de dilución

A partir de lo expuesto, en el siguiente capítulo se mostrará el método propuesto para la preparación de mezclas de gas que sean utilizadas como materiales de referencia para la calibración de analizadores de calidad de gas, desarrollado de acuerdo con los lineamientos dados en el estándar normativo previamente seleccionado e identificando los requerimientos establecidos para el proceso.

3 PROCESO PLANTEADO PARA LA PREPARACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA POR DILUCIÓN UTILIZANDO CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO

Teniendo como base la revisión bibliográfica y la selección del método más apropiado para el objetivo del proyecto, se plantea una propuesta técnica para la implementación de un proceso de preparación de mezclas de gas que sean utilizadas como materiales de referencia de trabajo en la calibración de analizadores de calidad de gas.

Esta propuesta, se encuentra basada en los lineamientos y requerimientos establecidos en el documento normativo ISO 6145-7:2020 (*UNE-EN ISO 6145-7:2020, s/f*), el cual fue analizado y seleccionado de acuerdo con lo descrito en los capítulos anteriores.

Es importante destacar, que el alcance de método está sujeto al proceso de dilución dinámica de los gases utilizando controladores térmicos de flujo másico y es aplicable a mezclas de especies no reactivas. Adicionalmente, la incertidumbres expandidas de medición que se obtienen al implementar el método de forma adecuada no son mayores al 0,4%.

3.1 Planteamiento del sistema de dilución a implementar

Para la preparación de mezclas de gas binarias que sean utilizadas como materiales de referencia, la norma ISO 6145-7:2020 establece dentro de sus requerimientos la generación del sistema de dilución, por medio de dos líneas, una correspondiente al gas matriz y otra correspondiente al gas que contiene el compuesto que será utilizado para la calibración final del analizador.

En la siguiente figura se muestra el esquema del sistema de dilución que debe construirse para el proceso planteado.

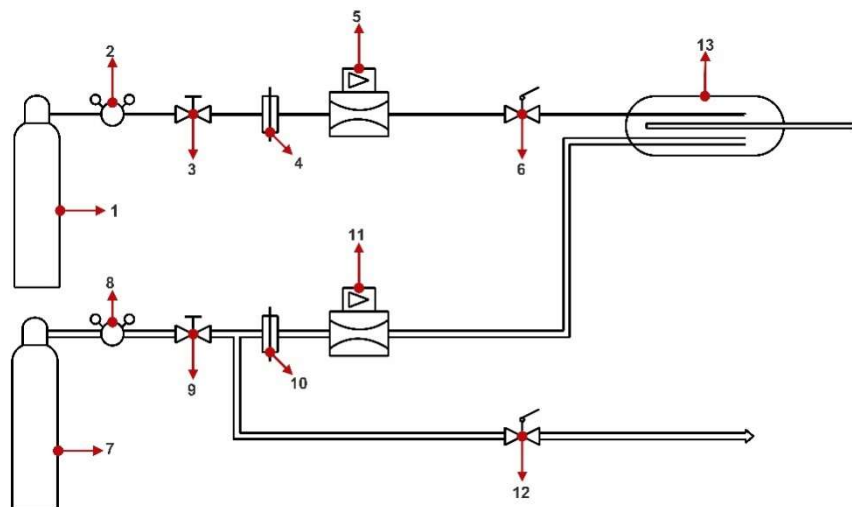


Figura 9. Sistema de dilución requerido para la preparación de mezclas de gas utilizando CFM (Ver tabla 5)

A continuación se relacionan los elementos requeridos para la instalación de la infraestructura requerida para la preparación de la mezcla.

Tabla 5. Elementos que constituyen el sistema de dilución para preparación de la mezcla

Para la línea correspondiente al gas matriz	Para la línea correspondiente al gas con el compuesto de calibración
Cilindro con el gas matriz comprimido (1)	Cilindro con el gas con el compuesto de calibración comprimido (7)
Regulador de presión (2)	Regulador de presión (8)
Válvula de cierre (3)	Válvula de cierre (9)
Filtro para posibles trazas de material particulado (4)	Filtro para posibles trazas de material particulado (10)
Controlador térmico de flujo másico (5)	Controlador térmico de flujo másico (11)
Válvula de cierre (6)	Válvula de cierre (12)
Cilindro contenedor de la mezcla final (13)	

Como se observa en la figura anterior, el montaje requerido para la dilución es un sistema sencillo, en el cual los dos gases que serán mezclados, luego de pasar por una etapa de regulación de presión, son conectados a unas válvulas que determinan el paso de cada uno de éstos hacia los controladores térmicos de flujo másico. Para prevenir cualquier tipo de contaminación hacia los equipos, se deben instalar previamente filtros de material particulado. Finalmente, los gases salen en los flujos determinados por los CFM al cilindro de gas en el cual se almacenará la mezcla de gas preparada, en este punto se contemplará la utilización de una cámara de mezcla que maximice el mezclado de los gases y que iguale las presiones de entrada, evitando posibles contraflujos o composiciones irregulares del gas diluido (Rolle et al., 2021).

Es importante destacar, que cada uno de los controladores térmicos de flujo másico deben contar con una calibración vigente y que el fluido de calibración utilizado debe ser el mismo gas que va a controlar en el sistema de dilución.

3.2 Procedimiento para la preparación de las mezclas

A continuación, se presenta un diagrama de flujo en el cual se resumen cada uno de los pasos a ejecutar dentro del proceso de preparación de mezclas de gas por dilución utilizando CFMs:



Figura 10. Procedimiento planteado para la preparación de mezclas por el método de dilución dinámica utilizando la técnica de CFM

3.3 Aspectos a tener en cuenta durante la preparación de la mezcla de gas

Durante el proceso de dilución para preparar el material de referencia, no se deben presentar pérdidas o ganancias de calor adicionales a las atribuidas a las del flujo de gas entre el calentador y el sensor posterior y que en la corriente del gas debe haber una distribución uniforme. Adicionalmente, los materiales con los cuales sea construido el sistema deben tener una baja porosidad y no presentar adsorción a ninguno de los componentes de la mezcla.

En cuanto a la selección de los elementos, se debe tener en cuenta que los reguladores de presión y la tubería asociada deben ser apropiadas para el uso con componentes gaseosos, por su parte los CFM deben ser instalados con la misma orientación con la cual fueron calibrados. Se debe garantizar que el sistema es completamente hermético y se recomienda que el diámetro interno nominal de los tubos sea de 1,5 mm a 2,0 mm para el gas que contiene el compuesto de calibración y de 4,0 mm a 6,0 mm para el gas matriz (UNE-EN ISO 6145-7:2020, s/f)

3.4 Determinación de la fracción en volumen de la mezcla de gas generada

Como se mencionó anteriormente, en el sistema de dilución es necesario que los controladores de flujo másico sean previamente calibrados. El documento ISO 6145-1 (UNE-EN ISO 6145-1:2020, s/f), establece para la calibración de caudal los métodos de balanza y cronómetro, pistón, medidores térmicos de flujo másico y elementos de flujo laminar.

Evaluando los laboratorios de calibración con que cuenta la Corporación CDT de GAS y el alcance de acreditación vigente dado por el Organismo Nacional de Acreditación ONAC, los métodos disponibles para la calibración en caudal de los controladores de flujo másico son el de patrón primario tipo pistón y el patrón tipo elemento de flujo laminar ("Directorio Oficial de Acreditados - DOA", s/f).

Teniendo en cuenta que a partir de los métodos de calibración disponibles y que serían utilizados, se obtendrán caudales volumétricos en los CFM que se utilicen en el sistema de dilución, éstos serán determinados a partir de la siguiente ecuación.

$$q_v = \frac{\Phi}{C_p \rho \Delta T} \quad (3)$$

Donde:

- q_v Caudal volumétrico
- Φ Flujo de calor
- C_p Capacidad calorífica
- ρ Densidad
- ΔT Diferencia de temperatura

Para que la ecuación 2 sea válida, es necesario que las impurezas en los gases primarios sean despreciables, lo cual debe ser evaluado a partir de los lineamientos de la norma ISO 19229, que proporciona una guía para el cálculo de los valores y las incertidumbres estándar de las fracciones de impurezas (van der Veen & Nieuwenkamp, 2019).

Finalmente, la fracción volumétrica de la mezcla binaria será calculada a partir de la siguiente ecuación.

$$\varphi_A = \frac{(q_v)_A}{(q_v)_A + (q_v)_B} \quad (4)$$

Donde:

- φ_A Fracción volumétrica del componente A en la mezcla
- $(q_v)_A$ Caudal volumétrico del componente A
- $(q_v)_B$ Caudal volumétrico del componente B

3.5 Estimación de la incertidumbre de medición de la composición de la mezcla final

De acuerdo a lo descrito en el Vocabulario Internacional de metrología, la incertidumbre de medición se define como “*un parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores que son atribuidos a un mensurando, basados en la información utilizada*” (VIM, 2012).

Es decir, la incertidumbre es la manera de reportar el nivel de duda que se tiene sobre la medición del mensurando, que para este caso corresponde a la composición de los componentes en la mezcla binaria. La magnitud de la incertidumbre tiene un gran impacto sobre la confianza en la medición.

Existen dos métodos universalmente aceptados para la estimación de incertidumbre, el método GUM y el método MonteCarlo. Para la propuesta que se está desarrollando en el presente documento se utilizarán los lineamientos del método GUM teniendo en cuenta que se encuentran alineados con los establecido en la norma de referencia seleccionada (UNE-EN ISO 6145-7:2020, s/f)

En la siguiente tabla se presentan las etapas que contiene el proceso de estimación de incertidumbre de acuerdo a lo señalado en la GUM, así como una breve descripción de éstas y el desarrollo de cada una en el método de preparación de las mezclas primarias por dilución⁷.

⁷ (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement - Part 6: Developing and Using Measurement Models, s/f)

Tabla 6. Etapas del proceso de estimación de incertidumbre

Etapa según GUM	Descripción	Desarrollo en el proceso
Definición del mensurando	Corresponde a la magnitud que se desea cuantificar	Fracción volumétrica de cada componente en la mezcla
Determinación de magnitudes de entrada y fuentes de variabilidad	Identificación de las magnitudes que deben ser cuantificadas para el cálculo del mensurando	Caudales volumétricos de los componentes A y B medidos en los CFM.
Creación del modelo matemático	Determinación de un modelo válido que relacione el mensurando con las magnitudes de entrada	El modelo matemático para el proceso está dado por la ecuación de cálculo de la fracción volumétrica, expresada en la ecuación 3.
Medición	Una vez determinado lo que se requiere medir, se procede a realizar las mediciones	En el sistema de dilución, se debe incluir la toma de los caudales volumétricos de los CFM.
Cuantificación de las fuentes de variabilidad	Consiste en cuantificar las fuentes de variabilidad que afectan las magnitudes de entrada.	Para el proceso de dilución la única fuente de variabilidad corresponde a la incertidumbre de calibración de los CFM, la cual está representada por una distribución de probabilidad normal.
Cálculo del resultado de medición	Utilizando el modelo matemático se determina el valor del mensurando	A partir de las mediciones realizadas, se calculan los valores de fracción volumétrica utilizando la ecuación 3.
Estimación de la incertidumbre	Determinación de la incertidumbre de medición por medio del método GUM	Para el proceso es realizada a partir de las incertidumbres de calibración de los CFM. Se describirá con más detalle a continuación

El método GUM realiza una simplificación del modelo de medición por medio de una serie de Taylor y el teorema del límite central para ofrecer una ecuación que permite estimar la desviación estándar del mensurando (es decir, su incertidumbre estándar o combinada) a partir de las incertidumbres de las magnitudes de entrada. Esta ecuación, truncada en los términos de primer orden se expresa de la siguiente forma.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad (5)$$

A partir de las ecuaciones 3 y 4, la incertidumbre para la fracción volumétrica del componente A en la mezcla es

$$u(\varphi_A) = \sqrt{\left[\frac{\partial \varphi_A}{\partial (q_V)_A}\right]^2 u^2[(q_V)_A] + \left[\frac{\partial \varphi_A}{\partial (q_V)_B}\right]^2 u^2[(q_V)_B]} \quad (6)$$

Desarrollando las derivadas parciales y aplicando un factor de cobertura de 2, para una probabilidad de cobertura de aproximadamente 95% se obtiene la siguiente ecuación para estimación final de incertidumbre.

$$\frac{U(\varphi_A)}{\varphi_A} = 2 \frac{(q_V)_B}{(q_V)_A + (q_V)_B} \sqrt{\frac{u^2[(q_V)_A]}{[(q_V)_A]^2} + \frac{u^2[(q_V)_B]}{[(q_V)_B]^2}} \quad (7)$$

Con esto, se concluye el proceso de cálculo de las fracciones volumétricas y su incertidumbre para el proceso propuesto de preparación de materiales de referencia por dilución, utilizando controladores térmicos de flujo másico.

4 INFRAESTRUCTURA REQUERIDA PARA LA PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE DILUCIÓN

Con el fin de determinar los requerimientos de infraestructura, equipos, recurso humano, materiales, insumos y servicios técnicos necesarios para desarrollar el sistema e implementar el proceso de producción de materiales de referencia por dilución dinámica, en el presente capítulo se realiza un análisis que permite definir las dimensiones en cuanto a espacio físico requerido, así como una descripción de los elementos necesarios para la puesta en operación del sistema de dilución.

4.1 Descripción de los equipos e insumos requeridos en el sistema de dilución

De acuerdo a lo descrito en el numeral 3.1 del presente documento y al esquema mostrado en la figura 9, es posible determinar que el sistema de dilución propuesto para la preparación de mezclas de gas, está compuesto por tres elementos principales: reguladores de presión, válvulas y los controladores térmicos de flujo másico. Así mismo, los insumos requeridos en el caso de la preparación de mezclas binarias corresponden al gas matriz y al gas que contiene el compuesto de calibración.

A continuación, se presenta una descripción general de estos elementos con el fin de dar mayor claridad a las partes que conformarán la infraestructura para la preparación de las mezclas primarias por dilución dinámica.

4.1.1 Gases puros

Para desarrollar el proceso de dilución se deben adquirir los gases puros, los cuales serán mezclados en las proporciones previamente definidas para obtener el material de referencia que se espera producir. Para utilizar los modelos matemáticos establecidos en los numerales anteriores, es necesario que las impurezas de estos gases primarios sean despreciables, de lo contrario las ecuaciones para el cálculo de la composición de la mezcla final deberán contemplar los demás compuestos que se encuentren en estos gases.



Figura 11. Gases puros requeridos para el proceso de dilución

4.1.2 Reguladores de presión

La función de los reguladores de presión en el sistema será, como su nombre lo indica, controlar la presión de las líneas por las que fluyen los gases que serán mezclados, con el fin que sea apropiada para la correcta operación de los controladores de flujo másico, de acuerdo a lo establecido por los fabricantes de estos equipos. De acuerdo a lo descrito en la norma ISO 6145-7:2020, el intervalo de trabajo recomendado para los reguladores de presión es entre 60 kPa y 600 kPa, y los materiales que los componen deben ser resistentes a la corrosión y adecuados para componentes gaseosos.

En la siguiente figura, se muestra un regulador de presión que cumple con los requisitos de materiales e intervalos de operación mencionados anteriormente y que puede ser utilizado para el sistema que se propone construir.



Figura 12. Regulador de presión

4.1.3 Válvula de cierre

Las válvulas de cierre se encuentran ubicadas después de los reguladores de presión, y son las encargadas de permitir o impedir el paso del flujo de gas hacia los filtros purificadores y finalmente hacia los CFM. Con el fin de facilitar la operación del equipo de dilución propuesto se propone la instalación de válvulas solenoides que en su posición normal se encuentran abiertas y al ser accionadas impiden el paso del flujo.

La siguiente figura muestra un tipo de válvula solenoide aplicable para el proceso que se está desarrollando.



Figura 13. Válvula solenoide

Fuente: <https://valveco.com.co/products/valvulas-solenoides-n-c-inox-t-316-uso-general>

4.1.4 Controlador de flujo másico

Son el componente principal del sistema de dilución, ya que son los encargados de controlar los flujos provenientes de los cilindros con los gases primarios para lograr la relación de dilución esperada. Por tanto, al momento de ser seleccionados es importante garantizar que alcancen los flujos configurados en corto tiempo y que cuenten con un control estable de éstos. Al igual que los reguladores de presión no deben contener materiales corrosivos.

La figura 14 muestra el controlador de flujo másico propuesto para ser instalado en la infraestructura que se plantea en el presente proyecto.



Figura 14. CFM Alicat

Fuente <https://www.instrumart.com/products/48551/alicat-scientific-mc-series-mass-flow-controllers>

4.2 Dimensionamiento del espacio físico requerido

Para la instalación de la infraestructura propuesta, se deberá destinar un espacio dentro del laboratorio de calidad de gas del CDT de Gas, que permita ubicar los elementos ya descritos y las respectivas conexiones para la mezcla de los gases primarios.

Para dar cumplimiento a los lineamientos del SG-SST de la corporación, se plantea ubicar los cilindros que contienen los gases primarios, junto con los reguladores de presión en la parte exterior del laboratorio y realizar el trazado de tubing correspondiente hacia el interior, en donde se encontrarían las válvulas de corte, los filtros y los controladores de flujo másico; finalmente se ubicará el cilindro en el cual se recolectará la mezcla preparada.

En la figura 15 se muestra el planteamiento de ubicación de los dos cilindros con el gas de calibración que será diluido (cilindro rojo) y con el gas matriz (cilindro amarillo), adicionalmente se contempla la instalación de un gas (cilindro negro), que permita realizar la purga de todos los elementos que conforman el sistema con el fin de eliminar trazas de

aire o compuestos remanentes que puedan contaminar la mezcla final. Estos cilindros serán instalados en la parte externa del laboratorio para evitar que se presente condensación de los compuestos con temperaturas de punto de rocío alto, esto teniendo en cuenta que el laboratorio se encuentra a temperaturas controladas entre 18 °C y 22 °C.



Figura 15. Ubicación de los cilindros con los gases puros requeridos para la dilución

Por su parte, en la figura 16 se puede observar el esquema de instalación propuesto dentro del laboratorio para los elementos de dilución, la línea amarilla corresponde al gas matriz que diluirá el gas de calibración que fluye por la línea roja, para finalmente mezclarlos en el cilindro que contendrá el material de referencia preparado.



Figura 16. Instalación del sistema de dilución en laboratorio

Finalmente, en la siguiente figura se presenta una vista completa del sistema de dilución instalado en el laboratorio.



Figura 17. Vista general del sistema instalado en el laboratorio del CDT de Gas

5 ESTIMACIÓN DE COSTOS DE INVERSIÓN PARA LA IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA

En los capítulos anteriores, se planteó el proceso para el desarrollo de un sistema de preparación de materiales de referencia utilizando el método de dilución dinámica, a partir de la revisión bibliográfica realizada. Con el fin de completar la propuesta planteada, a continuación se presentará el análisis financiero que permitirá conocer los costos asociados al desarrollo de la infraestructura requerida y la puesta en operación del sistema a desarrollar.

En la siguiente tabla se muestran los valores cotizados para los elementos que componen el sistema de dilución planteado, los cuales fueron recopilados de acuerdo a la información brindada por los proveedores y distribuidores autorizados.

Tabla 7. Costos asociados a los elementos que componen el sistema de dilución

Elemento	Cantidad	Costo unitario (COP)
Cilindro con gas matriz comprimido (metano)	1	10.900.000
Cilindro con el compuesto de calibración comprimido (hidrógeno)	1	790.000
Regulador de presión	2	2.540.000
Válvula de cierre	4	250.000
Filtro de trazas de material particulado	2	520.000
Controladores térmicos de flujo másico	2	15.500.000
Cilindro para almacenamiento de gas	1	1.520.000
Tubing y accesorios para conexiones y montaje del sistema	Varios	1.200.000
Total	---	\$52.530.000

Para la puesta en operación del servicio se requiere contar con recurso humano capacitado, se consideran necesarios los perfiles profesionales que se relacionan en la

tabla 8, junto con los costos asociados a su contratación durante el tiempo de ejecución del proyecto de puesta en operación del sistema de dilución (6 meses).

Tabla 8. Costos asociados al recurso humano necesario

Personal	Monto mensual	Total (COP)
1 profesional en Ingeniería Química (estudiante de maestría)	4.200.000	25.200.000
1 estudiante de Ingeniería Mecánica	1.300.000	7.800.000
TOTAL		\$33.000.000

De acuerdo a lo anterior, el costo estimado para el desarrollo de la infraestructura y puesta en marcha del servicio es de \$85.350.000. Según lo establecido por la AACE⁸, esta estimación de costos corresponde a la escala de clase 5, teniendo en cuenta que el planteamiento propuesto en este documento corresponde a una evaluación conceptual, por lo que el rango esperado de precisión del costo relacionado está entre 20% y 50% (RP 18R-97, 2020)

Es importante tener en cuenta que el gas matriz y el gas con el compuesto de calibración son insumos consumibles, es decir que a medida que se vayan produciendo materiales de referencia se irán agotando y por tanto deberán ser reemplazados, por su parte el cilindro para el almacenamiento del material de referencia es un costo fijo en cada proceso de producción ya que será el que se utilice para contener la mezcla preparada.

⁸ American Association for the Advancement of Cost Engineering International

6 CONCLUSIONES

- El uso de materiales de referencia certificados es un requisito indispensable para los procesos de calibración de analizadores de calidad de gas natural, calidad del aire y para las entidades que se encargan de la verificación de gases de combustión en Colombia, sin embargo, los costos asociados a la producción e importación son elevados y requieren de inversiones considerables, por lo tanto, la propuesta presentada en este documento es una alternativa que podría considerarse para la reducción de costos de adquisición de dichos materiales.
- Se han desarrollado distintos métodos alternativos al gravimétrico para la preparación de materiales de referencia certificados, identificándose en el presente proyecto, el método de dilución dinámica utilizando controladores térmicos de flujo másico como el más adecuado para implementar en el CDT de Gas; debido a que sus características se ajustan al tipo de mezclas objetivo que se esperan obtener y a que se puede brindar trazabilidad a las mediciones de caudal volumétrico con el alcance vigente del laboratorio de calibración.
- Se evaluaron las normativas aplicables y se seleccionó la técnica de controladores de flujo másico descrita en la norma ISO 6145-7:2020, la cual abarca en su alcance las características necesarias para el desarrollo del proceso de preparación de mezclas de gas primarias que se espera implementar, incluyendo los requerimientos de infraestructura y el proceso para la determinación final de la composición de la mezcla de gas y su incertidumbre asociada. Esta técnica permitirá obtener mezclas en un intervalo de 99 % mol a 0,01 %mol con una incertidumbre esperada inferior al 1% relativo.
- La infraestructura requerida comprende la instalación de controladores de flujo másico calibrados en la magnitud de caudal volumétrico, a partir de los cuales se prepararán las mezclas en las composiciones requeridas. Adicionalmente, se debe contar con los gases puros que se diluirán, así como con reguladores de presión, válvulas y líneas de conexión de acuerdo a los esquemas planteados.
- El costo definido para la implementación de la infraestructura propuesta es de \$85.350.000, estimado como clase 5 de acuerdo a la clasificación de la AACE, correspondiente a una evaluación de ingeniería conceptual.

7 RECOMENDACIONES

- Implementar el sistema de dilución dinámica utilizando controladores térmicos de flujo másico de acuerdo al método normalizado establecido en la norma ISO 6145-7:2020, siguiendo los procesos de cálculo ahí descritos.
- Teniendo en cuenta las tendencias actuales en cuanto a descarbonización y los actuales proyectos que se están dando de inyección de trazas de hidrógeno en las redes de calidad de gas natural, se recomienda iniciar el proceso de producción de materiales de referencia de hidrógeno y metano, que puedan ser usadas como gases de calibración en los análisis que se realicen para la cuantificación de las propiedades fisicoquímicas de este tipo de mezclas.
- Una vez se implemente el sistema de preparación de mezclas de gas propuesto, se deben realizar distintas pruebas de estabilidad y homogeneidad que permitan garantizar que los materiales de referencia preparados son aptos para los propósitos requeridos.
- Aprovechando la infraestructura acreditada del CDT de Gas, es importante realizar análisis cromatográficos a las mezclas preparadas con el fin de comparar sus propiedades con mezclas de gas de composiciones similares que hayan sido obtenidas por el método gravimétrico.

8 REFERENCIAS

Alink, A., & Veen, A. M. H. van der. (2000). Uncertainty calculations for the preparation of primary gas mixtures. Part 1: Gravimetry. *Metrologia*, 37(6), 641–650. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/37/6/1>

B A Goody & M J T Milton. (2002). *High-accuracy gas flow dilutor using mass flow controllers with binary weighted flows*. [https://iopscience-iop-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/article/10.1088/0957-0233/13/7/323](https://iopscience.iop-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/article/10.1088/0957-0233/13/7/323)

Calderón, Z., & Fuentes, J. (2012). *Prefactibilidad para la implantación de un laboratorio para preparación y certificación de materiales de referencia gaseosos*.

Decreto 1260 de 2013—Gestor Normativo—Función Pública. (s/f)., de <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=65468>

Gameson, L., Rhoderick, G. C., & Guenther, F. R. (2012). Preparation of Accurate, Low-Concentration Gas Cylinder Standards by Cryogenic Trapping of a Permeation Tube Gas Stream. *Analytical Chemistry*, 84(6), 2857–2861. <https://doi.org/10.1021/ac203392w>

Guide to the expression of uncertainty in measurement—Part 6: Developing and using measurement models. (s/f).

International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). (2012).

ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia. (s/f)., de <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:17034:ed-1:v1:es>

Jacksier, T., & Weterings, W. (2017, mayo 1). *Gaseous Calibration Standards: Manufacturing, Stability, Traceability and Uncertainty*. <https://doi.org/10.4043/27614-MS>

Köppen, R., Bremser, W., Rasenko, T., & Koch, M. (2013). Development and certification of a reference material for Fusarium mycotoxins in wheat flour. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(14), 4755–4763. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6857-6>

Manrique, V., & Castillo, D. (2014). *Hacia el establecimiento de una cadena de trazabilidad para las mediciones de calidad de aire, emisiones de fuentes fijas, y emisiones de fuentes móviles en Colombia*.

McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). *Basic Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, Incorporated. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouis-ebooks/detail.action?docID=5844283>

Milton, M. J. T., Vargha, G. M., & Brown, A. S. (2011). Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures. *Metrologia*, 48(5), R1. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/48/5/R01>

NTC - 3833. (2022, marzo 11). Google Docs. https://docs.google.com/file/d/0B-Yly5tHr1daFJqdC13M0VXWDQ/edit?usp=embed_facebook

NTC 4983:2012. (s/f)., de <https://tienda.icontec.org/gp-calidad-del-aire-evaluacion-de-gases-de-escape-de-vehiculo-automotores-que-operan-con-ciclo-otto-metodo-de-ensayo-en-marcha-minima-ralenti-y-velocidad-crucero-y-especificaciones-para-los-equipos-empleados-en-esta-evaluacion-ntc4983-2012.html>

PP3010 Cryo-SEM | Cryo-FIB | SEM Preparation System. (s/f). *Quorum Technologies Ltd.*, de <https://www.quorumtech.com/pp3010t-cryo-sem-preparation-system/>

Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99. (s/f). *Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99.*

Rolle, F., Durbiano, F., Pennechi, F. R., Pavarelli, S., Santiano, M., Spazzini, P. G., & Segá, M. (2022). Generation of CO₂ gas mixtures by dynamic dilution for the development of gaseous certified reference materials. *Measurement: Sensors*, 24, 100415-. <https://doi.org/10.1016/j.measen.2022.100415>

Rolle, F., Segá, M., Pennechi, F. R., Spazzini, P. G., Pavarelli, S., & Santiano, M. (2021). *Realisation and preliminary validation of a dilution device for the generation of CO₂ gas mixtures.* [https://www.sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S2665917421002051](https://www.sciencedirect.com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S2665917421002051)

RP 18R-97. (2020). *Cost Estimate classification system—As applied in engineering, procurement, and construction for the process industries.*

Sánchez, C. E. G. (s/f). *Review of hydrogen production, transportation and use, and the impact of natural gas blends with hydrogen on natural gas infrastructure.*

UNE-EN ISO 6142-1:2016. (s/f)., de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0056167>

UNE-EN ISO 6145-1:2020. (s/f)., de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0063765>

UNE-EN ISO 6145-7:2020. (s/f)., de <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-6145-7-2020-n0063764>

V.A. Kolotygin, V.A. Noskova, N.B. Kostretsova, & Ivanov, A. I. (2019, enero 8). *Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane.* <https://www.sciencedirect-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0021967319300172>