

**IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE DILUCIÓN DINÁMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
MATERIALES DE REFERENCIA REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO
CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO**

DIANA MARCELA CASTILLO BLANCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA
2025**

**IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE DILUCIÓN DINÁMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
MATERIALES DE REFERENCIA REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO
CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO**

DIANA MARCELA CASTILLO BLANCO

**Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ingeniería de Petróleo y Gas
Énfasis en Ingeniería de Gas y Procesos**

Director

M.Sc. JOSE AUGUSTO FUENTES OSORIO

Magister en Ingeniería Química

Ing. Mecánico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2025

DEDICATORIA

A mi mami, por su amor y su entrega, por ser siempre mi apoyo, por cuidarme y protegerme en todo momento.

*A mi esposito, por ser mi soporte y compañía en los buenos y malos momentos.
Gracias por darme fuerzas para seguir y por sostenerme siempre.*

A Matías, por todas las veces que la mamá no ha podido estar presente. Siempre recuerda que te amo y que cada día quiero ser mejor para que tú sigas siendo ese niño feliz que alegra nuestros días.

A mí, por demostrarme una vez más que puedo lograr lo que me propongo y por hacerlo aun cuando las cosas parecen difíciles.

Papi, aunque no estés físicamente siempre estarás presente en nuestros corazones.

RESUMEN

TÍTULO: IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE DILUCIÓN DINÁMICA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO

AUTOR: Diana Marcela Castillo Blanco

PALABRAS CLAVES: materiales de referencia, dilución, controladores de flujo másico, composición, incertidumbre, tolerancia de preparación, estabilidad

El presente estudio tiene como objetivo, implementar un método alternativo de preparación de los materiales de referencia utilizados para brindar trazabilidad a las mediciones de calidad de gas, con el fin de reducir los costos de importación de estas mezclas.

Inicialmente se realizó la selección y adquisición de los elementos que constituyen la infraestructura del sistema y la posterior construcción del sistema de dilución, según los lineamientos de la norma UNE-EN ISO 6145-7:2020; con el cual se prepararon tres (3) mezclas de hidrógeno (H_2) y metano (CH_4) con composiciones entre 1 y 99% mol.

Para la estimación de incertidumbre se utilizaron los métodos GUM y Monte Carlo, obteniendo como resultado valores de incertidumbre inferiores al 0,22 % relativo a la composición. Asimismo, se determinó la tolerancia de preparación de las mezclas, logrando valores por debajo del límite permitido de 5% para las mezclas con composiciones 1 y 99% mol de H_2 y únicamente un valor superior al límite para la de 50 % mol de H_2 .

Por último, se realizó un estudio de estabilidad de la mezcla a corto plazo, en el cual se obtuvieron valores para el estadístico de estabilidad D (propuesto en el Anexo A de la ISO 16664:2018) inferiores al valor crítico establecido como 2, determinando que las mezclas no presentaron desviaciones significativas en cuanto a su composición durante el tiempo evaluado.

ABSTRACT

TITLE: IMPLEMENTATION OF A DYNAMIC DILUTION SYSTEM FOR THE PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS REQUIRED IN GAS ANALYZERS USING MASS FLOW CONTROLLERS

AUTHOR: Diana Marcela Castillo Blanco

KEY WORDS: reference materials, dilution, mass flow controllers, composition, uncertainty, preparation tolerance, stability

The objective of this study is to implement an alternative method for preparing reference materials used to ensure traceability in gas quality measurements, with the aim of reducing the costs associated with importing these mixtures.

Initially, the components that constitute the system's infrastructure were selected and acquired, followed by the construction of the dilution system in accordance with the guidelines of the UNE-EN ISO 6145-7:2020 standard. Using this system, three (3) mixtures of hydrogen (H₂) and methane (CH₄) were prepared, with compositions ranging from 1 to 99 mol%.

To estimate the uncertainty, the GUM and Monte Carlo methods were used, resulting in uncertainty values below 0,22% relative to the composition. Additionally, the preparation tolerance of the mixtures was determined, yielding values below the allowable limit of 5% for the mixtures with 1 and 99 mol% H₂ compositions, with only the 50 mol% H₂ mixture exceeding this limit.

Finally, a short-term stability study of the mixture was conducted, in which the stability statistic D (as proposed in Annex A of ISO 16664:2018) was found to be below the established critical value of 2, indicating that the mixtures did not show significant deviations in their composition during the evaluated period.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
1 MATERIALES DE REFERENCIA GASEOSOS UTILIZADOS PARA BRINDAR TRAZABILIDAD A LAS MEDICIONES DE CALIDAD DE GAS NATURAL	13
1.1 Especificaciones de calidad de gas en Colombia.....	13
1.2 Características de los materiales de referencia	14
1.3 Estándar normativo aplicable para la implementación de un proceso de producción de materiales de referencia utilizando el método de dilución dinámica.....	18
1.4 Principales características de un sistema de dilución de gas utilizando controladores de flujo másico.	18
2 METODOLOGÍA DE ESTUDIO	22
3 INSTALACIÓN DEL SISTEMA DE DILUCIÓN DINÁMICA	25
3.1 Elementos requeridos para la construcción del sistema de dilución.....	25
3.1.1 Gases primarios	26
3.1.2 Reguladores de presión.....	28
3.1.3 Válvulas de cierre y filtros de material particulado.....	29
3.1.4 Cilindro contenedor de la mezcla.....	30
3.2 Controladores Térmicos de flujo másico (CFMs).....	31
3.2.1 Selección de los CFMs.....	31
3.2.2 Características de los CFMs seleccionados.....	34
3.2.3 Calibración de los CFMs seleccionados.....	34
3.3 Montaje del sistema de dilución.....	36
3.4 Sistema de generación de vacío	38
3.5 Verificación del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 6145-7 (Parte 1)	39
4 PRODUCCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS	42
4.1 Determinación de caudales a configurar en los CFM	42
4.2 Procedimientos para la generación de los materiales de referencia.....	45
4.3 Medición de la presión de las mezclas de referencia preparadas	46
4.4 Verificación del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 6145-7 (Parte 2)	46
5 CUANTIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS	48
5.1 Resultado de medición en el proceso de preparación de MR por dilución.....	49
5.1.1 Composición de las mezclas de referencia.....	49

5.1.2	Estimación de incertidumbre de medición asociada a las composiciones	50
5.1.2.1	Método GUM	50
5.1.2.2	Método Monte Carlo	53
5.1.2.3	Comparación entre los métodos GUM y Monte Carlo.....	54
5.1.2.4	Resultados de composición e incertidumbre expandida de las mezclas preparadas	56
5.2	Análisis de las mezclas de gas por cromatografía de gases	56
5.3	Determinación de la tolerancia de los materiales de referencia preparados	57
5.4	Verificación del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 6145-7 (Parte 3)	59
6	ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA PRODUCIDOS	
	62	
6.1	Pruebas requeridas para la comprobación de la estabilidad	62
6.2	Ejecución de las pruebas de estabilidad en las mezclas de gas preparadas	63
6.3	Análisis de los resultados de estabilidad obtenidos	66
7	CONCLUSIONES	68
8	RECOMENDACIONES	70
9	REFERENCIAS	71
	ANEXO A SOPORTES PARA APROXIMACIÓN ENTRE GAS IDEAL Y GAS REAL	74
	ANEXO B PROCESO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE POR LOS MÉTODOS GUM Y MONTE CARLO	78
	ANEXO C INSTRUCTIVO DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE VACÍO	82
	ANEXO D INSTRUCTIVO DE OPERACIÓN DE LOS CONTROLADORES DE FLUJO MÁSIKO	85
	ANEXO E PROCEDIMIENTO TÉCNICO DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE DILUCIÓN	87
	ANEXO F HERRAMIENTA MR POR DILUCIÓN	89
	ANEXO G ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Jerarquía de los materiales de referencia	15
Figura 2. Esquema de CFM con alimentación de corriente constante.....	19
Figura 3. Esquema de CFM con control de temperatura constante.....	20
Figura 4. Diagrama de la metodología para el desarrollo del proyecto.....	22
Figura 5. Sistema de dilución requerido para la preparación de mezclas de gas utilizando CFM	25
Figura 6. Certificado de análisis del hidrógeno (H_2).....	27
Figura 7. Certificado de análisis de metano (CH_4).....	28
Figura 8. Reguladores de presión instalados en los cilindros con gases de puros	29
Figura 9. Válvulas de cierre.....	30
Figura 10. Válvula de aguja.....	30
Figura 11. Filtro de material particulado	30
Figura 12. Cilindros contenedores para las mezclas	31
Figura 13. Interfaz de herramienta de cálculo	33
Figura 14. CFM adquirido	34
Figura 15. Laboratorio de calidad de gas del CDT de GAS y montaje propuesto del sistema de dilución	36
Figura 16. Instalación de cilindros con gases primarios	37
Figura 17. Panel de válvulas de gases primarios y venteo.....	37
Figura 18. Sistema de dilución instalado en el laboratorio del CDT de GAS	38
Figura 19. Sistema de generación de vacío utilizado para vaciado de los cilindros.....	39
Figura 20. Curvas de calibración calculadas por la herramienta "MR por dilución"	44
Figura 21. Cuantificación de la composición y estimación de incertidumbre determinadas por la herramienta "MR por dilución".....	49
Figura 22. Composiciones de MR 1 obtenidas en tres (3) semanas.....	64
Figura 23. Composiciones de MR 2 obtenidas en tres (3) semanas.....	65
Figura 24. Composiciones de MR 3 obtenidas en tres (3) semanas.....	65
Figura 25. Gráfica de compresibilidad de los gases	77
Figura 26. Etapas en el proceso de estimación de incertidumbre de medición.....	78
Figura 27. Esquema del sistema y sus componentes.....	82
Figura 28. Conexión del cilindro al sistema de vacío.....	83

<i>Figura 29. Botón de encendido del sistema de vacío</i>	<i>83</i>
<i>Figura 30. Panel de control del sistema de vacío</i>	<i>84</i>
<i>Figura 31. Etiquetado de los cilindros posterior al proceso de vacío</i>	<i>84</i>
<i>Figura 32. Sentido de flujo en los CFMs.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 33. Conexión del CFM a la energía eléctrica.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 34. Indicaciones mostradas por los CFMs.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 35. Apertura y regulación de presión de los gases puros</i>	<i>87</i>
<i>Figura 36. Etiquetado de los cilindros contenedores de las mezclas.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 37. Calentamiento del cilindro con la mezcla.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 38. Layout de "MR por dilución"</i>	<i>90</i>
<i>Figura 39. Módulo "Selección" de la herramienta "MR por dilución".....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 40. Módulo "Controladores" de la herramienta "MR por dilución"</i>	<i>91</i>
<i>Figura 41. Módulo "Cálculos" de la herramienta "MR por dilución".....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 42. Cromatograma obtenido para el MR 1</i>	<i>94</i>
<i>Figura 43. Cromatograma obtenido para el MR 2</i>	<i>94</i>
<i>Figura 44. Cromatograma obtenido para el MR 3</i>	<i>95</i>

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas natural.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2. Principales características metrológicas de los métodos de preparación de materiales de referencia.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 3. Elementos que constituyen el sistema de dilución para preparación de la mezcla.....</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 4. Valores de full scale disponibles comercialmente para los CFMs.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 5. Resultados de calibración CFM A.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 6. Resultados de calibración CFM B.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabla 7. Error relativo para el CFM A.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 8. Error relativo para el CFM B.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 9. Lista de verificación del cumplimiento de los requisitos de la norma (Parte 1).....</i>	<i>40</i>
<i>Tabla 10. Composiciones de las mezclas que serán preparadas con el sistema de dilución.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 11. Caudales (no corregidos) para la preparación de las mezclas de referencia.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 12. Determinación de caudales corregidos a configurar en los CFMs.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 13. Caudales corregidos redondeados de acuerdo con la resolución.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 14. Presiones de las mezclas de referencia preparadas.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 15. Lista de verificación del cumplimiento de los requisitos de la norma (Parte 2).....</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 16. Composiciones calculadas de las mezclas a partir de los caudales configurados en los CFMs.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 17. Incertidumbres de los caudales utilizados en la preparación de las mezclas.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 18. Incertidumbres estándar para los caudales controlados.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 19. Coeficientes de sensibilidad de las mezclas para el componente A.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 20. Coeficientes de sensibilidad de las mezclas para el componente B.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 21. Incertidumbre estándar combinada para los componentes A y B en las mezclas (método GUM).....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 22. Incertidumbres expandidas para los componentes A y B en las mezclas (método GUM).....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 23. Incertidumbre estándar para los componentes A y B en las mezclas (método Monte Carlo).....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 24. Incertidumbre expandida para los componentes A y B en las mezclas (método Monte Carlo).....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 25. Factor de cobertura para los componentes A y B en las mezclas (método Monte Carlo).....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 26. Incertidumbre estimada obtenida con los dos métodos.....</i>	<i>54</i>

Tabla 27. Resultados obtenidos con los dos métodos de estimación de U.....	55
Tabla 28. Valores de d_{inf} y d_{sup} para las mezclas	55
Tabla 29. Resultados de medición para las mezclas.....	56
Tabla 30. Resultados de análisis cromatográfico para el MR 1	57
Tabla 31. Resultados de análisis cromatográfico para el MR 2	57
Tabla 32. Resultados de análisis cromatográfico para el MR 3	57
Tabla 33. Porcentajes de tolerancia obtenidos para cada una de las mezclas	58
Tabla 34. Lista de verificación del cumplimiento de los requisitos de la norma (Parte 3).....	60
Tabla 35. Criterios del estadístico D para las pruebas de estabilidad.....	63
Tabla 36. Resultados de composición obtenidos para el MR1 en tres (3) semanas	63
Tabla 37. Resultados de composición obtenidos para el MR2 en tres (3) semanas	64
Tabla 38. Resultados de composición obtenidos para el MR3 en tres (3) semanas	64
Tabla 39. Estadístico de estabilidad D para el MR1	66
Tabla 40. Estadístico de estabilidad D para el MR2	66
Tabla 41. Estadístico de estabilidad D para el MR3	66
Tabla 42. Criterio de estabilidad aplicado para el MR1.....	67
Tabla 43. Criterio de estabilidad aplicado para el MR2.....	67
Tabla 44. Criterio de estabilidad aplicado para el MR3.....	67
Tabla 45. Tpc y Ppc del hidrógeno y metano.....	75
Tabla 46. Tpr y Ppr de las mezclas preparadas	76
Tabla 47. Desarrollo de las etapas de estimación de incertidumbre en el proceso de preparación de MR por dilución	78
Tabla 48. Principales especificaciones de los CFMs	86

INTRODUCCIÓN

Los materiales de referencia en la industria del gas corresponden a mezclas gaseosas con composición conocida que se requieren como patrones en la calibración de los analizadores que miden las propiedades fisicoquímicas y que determinan la calidad del gas comercializado.

Actualmente, en Colombia no se cuenta con un laboratorio que haya implementado un método para la preparación de materiales de referencia, cumpliendo con los requerimientos exigidos por las normativas ISO 17034 (*ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia*), ISO 17025 (*ISO/IEC 17025:2017(es), Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*), entre otras aplicables.

Como consecuencia de lo anterior, los Materiales de Referencia (MR) requeridos, deben ser importados, generando un aumento de los costos de adquisición e incrementando la fuga de divisas del país; lo cual se ha convertido en una problemática para la industria del gas natural y de otros sectores relacionados que requieren del uso de este tipo de mezclas para sus procesos.

Ante esta necesidad, la Corporación CDT de GAS desarrolló el proyecto descrito en este documento, cuyo objetivo es la implementación de un sistema de dilución dinámica con controladores de flujo másico (CFMs), para la preparación de mezclas de gas que puedan ser utilizadas como MR en la calibración de distintos analizadores.

Como parte del desarrollo del sistema, se construyó una herramienta digital que permite la selección de los CFMs, los cálculos de los caudales corregidos según las composiciones deseadas y la cuantificación teórica de la composición de las mezclas, junto con su incertidumbre.

Después de la instalación del sistema de dilución en el área de calidad de gas del CDT de GAS, se prepararon tres (3) mezclas binarias de hidrógeno (H_2) y metano (CH_4), con composiciones entre 1 y 99 %mol de H_2 . Posteriormente, se analizaron por cromatografía con el fin de evaluar la tolerancia de preparación, determinando la diferencia relativa entre la composición teórica y la composición cuantificada por cromatografía de gases.

Finalmente, se realizó la evaluación de la estabilidad, por medio de la ejecución de un estudio de estabilidad a corto plazo, siguiendo los lineamientos descritos en la norma ISO 16664 (*UNE-EN ISO 16664:2018*) y realizando análisis cromatográficos de las mezclas por un periodo de tres (3) semanas.

Los resultados consignados en este documento representan un estudio inicial en el proceso de generación de mezclas patrón utilizando métodos alternativos, y constituyen un aporte en la construcción de un método final que pueda ser implementado en Colombia, para dar solución a la problemática de importación de materiales de referencia gaseosos que se requieren para los análisis de calidad de gas.

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

En la industria del gas natural en Colombia son utilizados analizadores de fluidos, que permiten obtener mediciones de diversos componentes de las mezclas, y con base en estos datos, tomar de decisiones sobre el control de la calidad de los gases naturales, asegurando el cumplimiento de los límites de composición y propiedades establecidos en la normativa nacional para garantizar la integridad de las tuberías utilizadas para su transporte y distribución y el uso de seguro para las usuarios finales.

Estos límites han sido establecidos por la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG), entidad encargada de garantizar la confiabilidad en el suministro de energía eléctrica, gas natural y gas licuado de petróleo. Sus principales objetivos son regular la prestación de servicios públicos por entidades que ejerzan control absoluto cuando no sea posible la competencia, o promoverla cuando existan distintos prestadores y regular el transporte y distribución energéticos seguros para su uso (Decreto 1260 de 2013 - Gestor Normativo - Función Pública, 2013).

Entre las resoluciones emitidas por la CREG se destaca la Resolución 071 de 1999, en la cual se adopta el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural. Desde su emisión, ha sido modificada en múltiples ocasiones con el fin de ajustarla a los avances de la industria. Sus principales objetivos incluyen 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 (Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99).

1.1 Especificaciones de calidad de gas en Colombia

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 con lo descrito en la tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas natural
Fuente: Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99

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	5%	5%
Contenido de inertes, máximo en % volumen	5%	5%
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
Número de Wobbe	Entre 46,6 MJ/m ³ y 52,7 MJ/m ³	Entre 1250,0 BTU/ft ³ y 1414,7 BTU/ft ³

Actualmente el RUT no contempla el hidrógeno dentro de sus especificaciones de calidad de gas. Sin embargo, la *Hoja de ruta del hidrógeno en Colombia* establece la necesidad de adaptar la red de gas natural para permitir su mezcla (*blending*), garantizando la calidad del hidrocarburo y la integridad de la infraestructura de transporte. Esto sugiere que, en un futuro cercano, el RUT podría ser actualizado para regular la calidad del gas en escenarios que incluyan mezclas de gas natural con hidrógeno (Hoja de ruta para el hidrógeno en Colombia, 2022).

En este sentido, y con el fin de 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.

Para llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo preciso de una muestra desconocida con un analizador, la técnica más común y efectiva es el uso de un estándar externo. Este método requiere disponer de cantidades conocidas del analito de interés, las cuales son analizadas y medidas para obtener una curva de calibración o un factor de respuesta. A partir de estos parámetros, es posible determinar con precisión la composición de la muestra en estudio (McNair et al., 2019).

1.2 Características de los materiales de referencia

Los estándares externos que permiten la cuantificación de una mezcla de compuestos son denominados materiales de referencia (MR), comúnmente denominados en la industria como “gas patrón” o “gas de referencia”. Según el Vocabulario Internacional de

Metrología (VIM, 2012), 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*”. Por otro lado, 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 asociadas.

Los materiales de referencia tienen una jerarquía determinada por su trazabilidad¹, 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 materiales presentan los niveles de incertidumbre más bajos, es decir, poseen las mejores características metroológicas.

Los materiales de referencia del **nivel 1**, son preparados utilizando los MR del nivel cero como referencia. A su vez, los instrumentos analíticos calibrados con MR de nivel 1 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. Estos últimos, deben ser producidos por un laboratorio acreditado para garantizar su validez y trazabilidad.



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. Estos

¹ La trazabilidad metroológica es definida como una propiedad en la cual el resultado de medición puede ser relacionado a una referencia, a través de una cadena ininterrumpida de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medición (VIM, 2012).

materiales, aunque no suelen ser preparados por laboratorios acreditados, son utilizados por su practicidad en actividades de pruebas en campo (Jacksier & Weterings, 2017).

En cuanto a la producción de un MR certificado (Nivel 2), ésta 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 productores (ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia).

Para el caso de Colombia, los materiales de referencia que son usados como “*gases patrón*” para calibración o caracterización de los analizadores de calidad de gas, deben ser importados debido a que no se cuenta con la infraestructura necesaria y exigida para la preparación de estas mezclas; estos procesos de importación incrementan los costos finales de la industria que realiza la medición de la calidad del gas y generan tiempos de adquisición prolongados (Castillo & Fuentes, 2011).

Ante esta problemática, la Corporación CDT de GAS², con más de 25 años de experiencia en metrología y procesos relacionados con la industria del gas, identificó esta necesidad y, alineada con su misión institucional de brindar soluciones a los retos del sector a través de la metrología aplicada, planteó el objetivo de desarrollar e implementar una alternativa para la preparación de materiales de referencia en Colombia. Con ello, se busca reducir el impacto asociado a la importación y mejorar la disponibilidad de estos materiales a nivel nacional.

De acuerdo con lo anterior, se hizo una revisión de los métodos disponibles para la producción de materiales de referencia de trabajo (nivel 3 de jerarquía), evaluando las ventajas y desventajas en términos de costos de inversión, facilidades de operación, características metrológicas y aplicabilidad para los procesos de interés, y como resultado se definió el método más adecuado para ser implementado y estudiado de acuerdo con la necesidad identificada.

Durante el proceso de revisión documental, se identificaron y evaluaron distintos métodos que pueden ser implementados de manera efectiva como una alternativa para la producción de mezclas de gas que sean usadas como MR, en la tabla 2 se muestra un resumen de las principales características de estas técnicas.

² 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).

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

Método de preparación de MR	Ventajas	Desventajas	Incertidumbres reportadas	Linealidad³
Gravimétrico (Köppen et al., 2013; Milton et al., 2011)	-Método primario -Ampliamente reconocido -Trazabilidad directa a masa. -Preparación de mezclas en diferentes concentraciones	-Requiere balanzas de alta precisión haciéndolo costoso. - Tiempos 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. O ₂ entre 5,1% y 6,2% y CO entre 6,4% y 8,8%.	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)

³ La linealidad se define como el parámetro que representa la relación entre la composición del analito y la respuesta del analizador (B A Goody & M J T Milton, 2002).

Luego de evaluar cada una de las técnicas con respecto a los requerimientos establecidos para las mezclas objetivo, fue posible concluir que los métodos más apropiados son el gravimétrico y el de dilución dinámica. 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 son extensos; razón por la cual se seleccionó el método de dilución dinámica ya que puede brindar 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 (Castillo, 2023).

1.3 Estándar normativo aplicable para la implementación de un proceso de producción de materiales de referencia utilizando el método de dilución dinámica.

Teniendo definida la alternativa a implementar, se procedió a identificar las normas desarrolladas en el ámbito de preparación de mezclas por métodos de dilución. Como resultado de este proceso se encontró que la ISO (Organización Internacional de Normalización), ha desarrollado el documento normativo ISO 6145 (UNE-EN ISO 6145-1:2020), en el cual se brindan los lineamientos para la preparación de mezclas de gas por métodos dinámicos, a partir de la medición del caudal volumétrico o másico y la composición de los componentes primarios.

Cada una de las técnicas descritas en la ISO 6145, fue evaluada con base en los intervalos de composición esperados, el tipo de mezclas a preparar, los gases que pueden ser mezclados y las relaciones de dilución permitidas, este análisis permitió confirmar que el **método de controladores térmicos de flujo másico** es el más adecuado para ser implementado.

Para tener más detalles del método de preparación y el estándar normativo seleccionados, diríjase al documento “propuesta técnica para la producción de materiales de referencia gaseosos requeridos en analizadores de gas utilizando un método de dilución dinámica” (Castillo, 2023).

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

En el método de dilución de gas objeto de estudio, es fundamental garantizar una mezcla confiable y reproducible de los componentes gaseosos. Para lograrlo, se utilizan controladores de flujo másico (CFM), los cuales permiten regular de manera precisa el caudal de cada gas, asegurando que cada componente fluya a una presión constante y a un caudal controlado y conocido. Esto es esencial para mantener la exactitud en la composición de la mezcla y reducir las incertidumbres en la medición.

Un CFM está constituido por una válvula de control de flujo, un medidor de flujo másico y dispositivos electrónicos, que deben garantizar un flujo y presión constante a través del medidor (B A Goody & M J T Milton, 2002).

Típicamente se utiliza a nivel de laboratorio e industria dos tipos de controladores de flujo masico: (a) los de alimentación de corriente constante y (b) los de temperatura constante.

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, según (UNE-EN ISO 6145-7:2020) de acuerdo con 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 figura 2 muestra el esquema general de un controlador térmico de flujo másico con alimentación de corriente constante (UNE-EN ISO 6145-7:2020, s/f) .

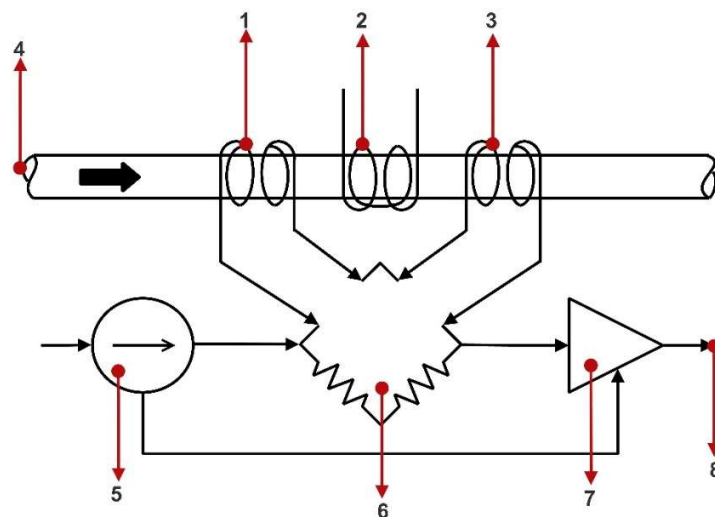


Figura 2. Esquema de CFM con alimentación de corriente constante

- | | | | |
|---|-------------------------|---|-------------------------------|
| 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 figura 3 contiene el esquema para este tipo de CFM (UNE-EN ISO 6145-7:2020).

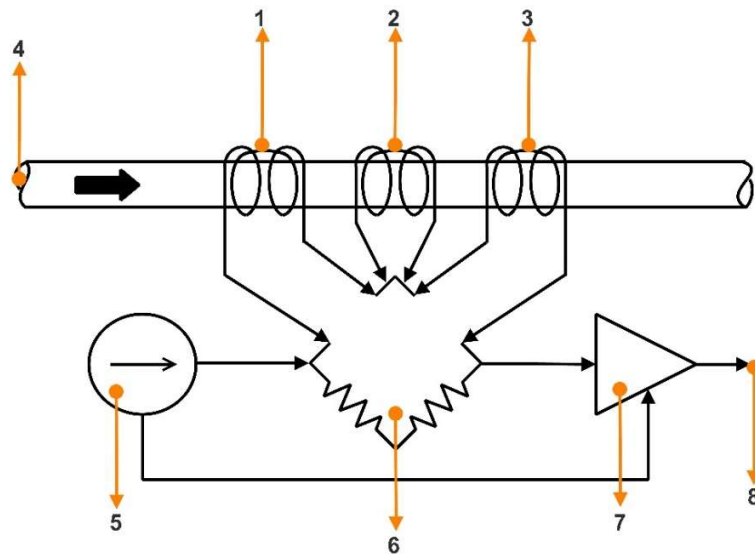


Figura 3. Esquema de CFM con control de temperatura constante

- | | | | |
|---|-------------------|---|-------------------------------|
| 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, según (B A Goody & M J T Milton, 2002) 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, se desarrolló el proceso de implementación de un sistema de dilución dinámica utilizando controladores de flujo másico, los cuales realizan el control del caudal bajo el principio de temperatura constante, para la producción de mezclas que sean utilizadas como materiales de referencia requeridos en la calibración de analizadores de gas, el cual constituye el objetivo general del presente proyecto. Para esto se generarán mezclas binarias de metano e hidrógeno con composiciones entre 1 y 99 %mol de hidrógeno, lo cual será descrito en los siguientes capítulos donde se detalla la ejecución de cada uno de los objetivos específicos planteados.

2 METODOLOGÍA DE ESTUDIO

Para garantizar un proceso adecuado en la implementación del sistema de dilución dinámica utilizando controladores de flujo másico en la preparación de materiales de referencia, se estableció que el proyecto corresponde a un estudio con enfoque cuantitativo, dado que requiere la recolección de datos que permitan cuantificar las composiciones de las mezclas a producir. Adicionalmente, los resultados numéricos obtenidos a partir de las pruebas realizadas con las mezclas fueron objeto de evaluaciones estadísticas.

Por otro lado, es importante manifestar que el estudio tuvo un alcance correlacional y explicativo, ya que incluyó la ejecución de pruebas experimentales y estadísticas, que permitieron la obtención de datos e información, que al ser correlacionada y analizada generaron una conclusión de la validez de este método en términos de tolerancias permitidas y estabilidad de las mezclas.

Con el fin de garantizar el cumplimiento de los objetivos propuestos, se planteó la metodología esquematizada en la figura 4, donde se indican los pasos a seguir para el desarrollo del proyecto, los cuales se detallan a continuación.



Figura 4. Diagrama de la metodología para el desarrollo del proyecto

La primera fase del proceso de instalación del sistema de dilución dinámica para la preparación de materiales de referencia, comprendió la revisión detallada de los lineamientos establecidos en el documento normativo seleccionado previamente (UNE-EN ISO 6145-7:2020), con el fin de definir los elementos que se requieren y la disposición más adecuada para el montaje del sistema.

A partir de esta revisión se realizó un barrido de posibles proveedores, instrumentos y equipos, y se seleccionaron los más adecuados para la adquisición de los elementos necesarios para el montaje del sistema, con las características requeridas para cada uno de éstos.

Igualmente, se inició el desarrollo de una herramienta de cálculo denominada “*MR por dilución*”, la cual en la fase inicial del proyecto permitió la selección de los intervalos de medición óptimos para los controladores de flujo másico seleccionados que permitieran lograr las concentraciones de H₂ esperadas.

Contando con todos los elementos requeridos, se procedió a realizar el montaje, para poder iniciar con el proceso de puesta en operación del sistema de dilución. Para lograrlo, se tuvo en cuenta la disposición descrita en la norma ISO 6147-7:2020, representada en la figura 5 del presente documento.

En la **segunda fase** del proyecto, se realizó la determinación de los caudales corregidos, a partir de los resultados de calibración de los CFMs, con el fin de definir los valores que deberían ser configurados para obtener las composiciones deseadas para las mezclas de referencia.

A partir de los datos de caudal calculados se generaron los procedimientos para la operación del sistema de dilución y los instructivos de los elementos que lo conforman; con el fin de brindar lineamientos generales a los usuarios del sistema instalado.

Posteriormente en la **tercera fase**, se procedió a realizar la cuantificación de la composición teórica de las mezclas preparadas, a partir de los caudales configurados en los CFMs y la estimación de la incertidumbre asociada a esta composición.

Para ejecutar los cálculos mencionados anteriormente se utilizó la herramienta “*MR por dilución*”, mencionada previamente, la cual por medio de la generación de un algoritmo de cálculo y siguiendo los modelos matemáticos dados en el documento normativo, brinda los resultados de medición del proceso de preparación de mezclas por dilución.

La estimación de la incertidumbre de medición se realizó utilizando los métodos GUM y Monte Carlo, los cuales son reconocidos y aceptados ampliamente a nivel internacional siguiendo el reporte JCGM 100 y JCGM101. La ejecución del primer método se realizó teniendo en cuenta que la norma seleccionada y utilizada para el proceso de dilución, plantea la aplicación del método GUM. No obstante, el método Monte Carlo en los últimos años ha mostrado un ajuste más adecuado de su modelo de simulación y permite la comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos para validar la correcta implementación de cada uno de estos.

Simultáneamente, se realizó el análisis de los MR preparados por cromatografía de gases, con el fin de conocer la composición real de las mezclas y realizar una comparación entre los datos obtenidos en los análisis cromatográficos y los datos teóricos, para lo cual se utilizó el parámetro de la “tolerancia de preparación” que se describe más adelante.

Finalmente, en **la cuarta fase**, se realizó un estudio de estabilidad a corto plazo, utilizando los lineamientos establecidos en la norma ISO 16664:2017, para los materiales de referencia preparados, en el cual durante tres (3) semanas se repitieron los análisis cromatográficos a las mezclas, para confirmar que no se presentan desviaciones significativas con respecto al primer análisis y, de esta forma calcular el estadístico D, establecido en la ecuación 16, que permite evaluar la desviación de la composición en el tiempo y concluir si se considera que el material de referencia es estable en el tiempo.

3 INSTALACIÓN DEL SISTEMA DE DILUCIÓN DINÁMICA

El numeral 6 del documento normativo, denominado “*montaje*”, establece que la preparación de la mezcla de gas se lleva a cabo mediante el flujo controlado de los componentes primarios a través de los CFM.

Por su parte el numeral 7, denominado “*preparación de mezclas de gas*”, presenta el diagrama correspondiente a la instalación de cada uno de los elementos que deben componer el sistema de dilución. La figura 5, muestra el esquema que debe ser construido.

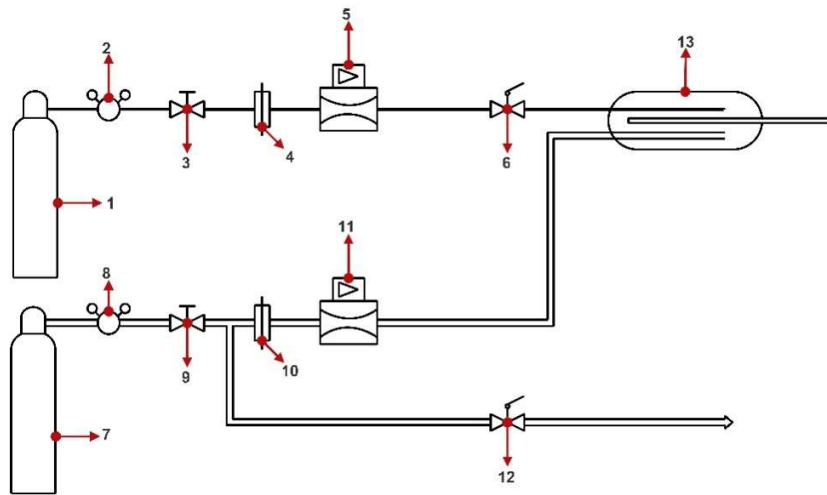


Figura 5. Sistema de dilución requerido para la preparación de mezclas de gas utilizando CFM

3.1 Elementos requeridos para la construcción del sistema de dilución

Para la preparación de mezclas de gases binarios 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 matriz⁴ y otra correspondiente al gas que contiene el compuesto que será utilizado para la calibración final del analizador.

⁴ El gas matriz, también denominado gas de balance, diluyente o gas principal, corresponde al compuesto, que se usa como diluyente en la mezcla preparada por un método dinámico (UNE-ISO 7504:2016 *Análisis de gas. Vocabulario*).

De acuerdo con lo indicado en la figura 5, los elementos necesarios para el montaje del sistema y la posterior generación de las mezclas son los relacionados en la siguiente tabla (tabla 3).

Tabla 3. 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)	

A continuación, se detallan los elementos adquiridos, con base en lo establecido en la figura 5 y la tabla 3, para la construcción del sistema de dilución.

3.1.1 Gases primarios

Como se mencionó en el numeral 1.4, se prepararán mezclas binarias de metano e hidrógeno con composiciones entre 1 y 99 %mol de hidrógeno, por tanto, los gases primarios correspondientes al gas matriz y gas de calibración (elementos 1 y 7 de la figura) son gases de alta pureza de metano e hidrógeno.

El hidrógeno adquirido es un gas de grado 5.0, lo que corresponde a una pureza de 99,999%, el cual se encuentra contenido en un cilindro de 6 m³ a una presión de aproximadamente 2100 psi. En la figura 6 se encuentra el certificado del gas, proporcionado por el fabricante y en el cual se brindan las especificaciones de composición y de pureza.

CERTIFICADO DE ANALISIS GASES ESPECIALES	
CLIENTE:	PRODUCTO: <i>HIDROGENO</i>
FECHA: <i>AGOSTO 29 DE 2024</i>	DISTRITO:
<i>ESPECIFICACION</i>	
<i>HIDROGENO</i>	<i>GRADO 5.0</i>
<i>PUREZA</i>	<i>99,9990%</i>
<i>VALVULA</i>	<i>CGA-350</i>
<i>TIPO DE GAS</i>	<i>INFLAMABLE</i>
<i>PRESION APROX.</i>	<i>2100 PSI</i>
<i>SE CERTIFICA QUE EL LOTE No 01H229082401 PRESENTA EL SIGUIENTE ANALISIS</i>	
<i>HIDROCARBUROS TOTALES</i>	<i>< 1.5 PPM</i>
<i>DIOXIDO DE CARBONO</i>	<i>< 1.5 PPM</i>
<i>OXIGENO</i>	<i>< 1.0 PPM</i>
<i>HUMEDAD</i>	<i>< 3.0 PPM</i>
<i>HIDROGENO</i>	<i>BALANCE</i>
<i>FECHA DE LLENADO: 29-08-2024</i>	
<i>FECHA DE ANALISIS: 29-08-2024</i>	
<i>FECHA DE EXPIRACION: 28-08-2029</i>	

Figura 6. Certificado de análisis del hidrógeno (H₂)

El metano corresponde a un gas de grado 4.0 con una pureza 99,99%, también contenido en un cilindro de 6 m³ a una presión de 1850 psi. La figura 7 contiene el certificado de análisis del metano que se adquirió para el sistema de dilución.

CERTIFICADO DE CONFORMIDAD	
GASES ESPECIALES	
CLIENTE: CORP. CENTRO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO DEL GAS	PRODUCTO: METANO (G20)
FECHA: OCTUBRE 25 DE 2024	DISTRITO: BUCARAMANGA
ESPECIFICACION	
METANO	GRADO 4.0
PUREZA	99,99%
PRESION	1850 PSI
VALVULA	CGA 350
TIPO DE GAS	INFLAMABLE
SE CERTIFICA QUE EL CILINDRO No. JJ36PLL PRESENTA LAS SIGUIENTES CARACTERISTICAS	
INDICE DE WOBBE SUPERIOR	50.94 MJ/M3
INDICE DE WOBBE INFERIOR	45.87 MJ/M3
PODER CALORIFICO SUPERIOR	37.78 MJ/M3
PODER CALORIFICO INFERIOR	34.02 MJ/M3
DENSIDAD RELATIVA	0,55
CONTENIDO DE IMPUREZAS	MAX. 100 PPM
INCERTIDUMBRE ANALITICA RELATIVA	+/- 2%
PRESION MINIMA DE USO	3 BAR/ 43.5 PSI
TEMPERATURA RECOMENDADA DE ALMACENAMIENTO Y USO:	0°C A +45°C
FECHA DE EXPIRACION	24-10-2027

Figura 7. Certificado de análisis de metano (CH₄)

3.1.2 Reguladores de presión

Debido a que los cilindros que contienen los gases primarios están comprimidos a presiones superiores a los 1800 psi, como se evidencia en los certificados mostrados anteriormente, es necesario ubicar a la salida de estos cilindros, reguladores de presión que permitan controlar estas presiones, de manera que sean adecuadas para la operación de los controladores de flujo másico y se garantice la integridad de estos.

Por tanto, los reguladores deben permitir una presión de entrada superior a los 2100 psi y realizar la regulación de presión a la salida, entre 80 y 200 psi, considerando que se prevé tener mezclas con una presión mínima de 70 psi y que la presión máxima de operación establecida por el fabricante para los CFMs es de 160 psi.

De acuerdo con lo anterior, se adquirieron dos reguladores con diseño de pistón para control preciso de estabilidad, uno para cada cilindro que contiene los gases puros (correspondientes a los elementos 2 y 8 del montaje), del fabricante Flame Tech que permiten presiones de entrada entre 0 y 3000 psi y presiones de salida entre 50 y 700 psi, en la siguiente figura (figura 8) se observa el tipo de regulador adquirido.



Figura 8. Reguladores de presión instalados en los cilindros con gases de puros

3.1.3 Válvulas de cierre y filtros de material particulado

Para permitir el paso hacia los controladores de flujo másico y realizar la mezcla en el cilindro contenedor, se utilizaron válvulas de bola con diámetro de 1/8 in a la entrada y a la salida (ver figura 9). Estas válvulas corresponden a los elementos 3, 9, 6 y 12 en la figura 5.

Adicionalmente, y con el fin de garantizar la integridad de los controladores de flujo másico, se destinaron dos válvulas de aguja (ver figura 10) para ubicar antes de la entrada del cilindro que contendrá la mezcla preparada y una en la línea de venteo, con el fin de poder contar con un mejor control de flujo que evite caídas de presión altas que podrían generar daños en los equipos de medición.



Figura 9. Válvulas de cierre



Figura 10. Válvula de aguja

En cuanto a los filtros que se requieren para evitar el paso de cualquier partícula contaminante que pueda afectar a los controladores de flujo másico y/o variar la composición de la mezcla preparada, se seleccionaron dos (2) filtros para material particulado superior a 2 μm (ver figura 11), que serán ubicados en cada una de las líneas de los gases primarios (elementos 4 y 10 en el montaje del sistema de dilución).



Figura 11. Filtro de material particulado

3.1.4 Cilindro contenedor de la mezcla

Para el almacenamiento de la mezcla de referencia que será preparada, se utilizarán cilindros de acero inoxidable 316L con un volumen de 300 cm^3 y válvulas de bola de $\frac{1}{4}$ in a la entrada y a la salida (ver figura 12). El material de los cilindros es inerte a los compuestos que serán utilizados en el proceso, garantizando que no exista ningún tipo de reacción y/o contaminación.



Figura 12. Cilindros contenedores para las mezclas

3.2 Controladores Térmicos de flujo másico (CFMs)

Los CFMs 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; su principio de funcionamiento es el descrito en el numeral 1.4 del presente documento.

En el mercado se encuentran CFMs que realizan la medición y el control, para flujos desde 0,5 hasta $1,0 \times 10^7$ scm³/min, que permiten ser utilizados en más de 130 tipos de gases que pueden ser seleccionados, con presiones de operación de hasta 160 psia y con los cuales se pueden controlar flujos desde el 0,01% hasta 100% de su intervalo de control total (Laminar DP Mass Flow Controller for Gas).

3.2.1 Selección de los CFMs

Para la selección de los controladores de flujo másico, es fundamental determinar los caudales volumétricos que deben ser reproducidos para cada uno de los gases involucrados (H₂ y CH₄) con el fin de generar las composiciones finales esperadas.

En el presente estudio se estableció la preparación de mezclas binarias con composiciones entre 1 y 99 %mol de hidrógeno. Por lo tanto, la definición de los intervalos de medición y control consideró estas composiciones, así como la ecuación de cálculo de la fracción volumétrica para la mezcla binaria (UNE-EN ISO 6145-7:2020).

$$\varphi_A = \frac{(q_v)_A}{(q_v)_A + (q_v)_B} \quad (3)$$

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

A partir de lo descrito anteriormente, se desarrolló una herramienta de cálculo en la plataforma de office .NET, usando lenguajes de C# y Python (Ver Anexo F), que permite (en un primer módulo) determinar los caudales que deben ser configurados en cada CFM, a partir de la composición esperada de la mezcla final.

Esta herramienta, denominada “MR por dilución” fue diseñada considerando que los valores de escala total (full scale (FS) en inglés) más comunes y disponibles comercialmente para los CFMs, es decir el caudal máximo que puede medir y bajo el cual opera el controlador que se utilice, los cuales pueden ser observados en la tabla 4 (Laminar DP Mass Flow Controller for Gas).

Tabla 4. Valores de full scale disponibles comercialmente para los CFMs

MCF full scale flow	
Valor	Unidad
0,5	scm ³ /min
1,0	scm ³ /min
2,0	scm ³ /min
10	scm ³ /min
20	scm ³ /min
50	scm ³ /min
100	scm ³ /min
200	scm ³ /min
500	scm ³ /min
1,0 x 10 ³	scm ³ /min
2,0 x 10 ³	scm ³ /min
5,0 x 10 ³	scm ³ /min
1,0 x 10 ⁴	scm ³ /min
2,0 x 10 ⁴	scm ³ /min
1,0 x 10 ⁴	scm ³ /min
1,0 x 10 ⁵	scm ³ /min
2,5 x 10 ⁵	scm ³ /min
5,0 x 10 ⁵	scm ³ /min
1,0 x 10 ⁶	scm ³ /min

2,0 x 10 ⁶	scm ³ /min
3,0 x 10 ⁶	scm ³ /min
5,0 x 10 ⁶	scm ³ /min
1,0 x 10 ⁷	scm ³ /min

*scm³/min: centímetros cúbicos por minuto a condiciones estándar

Existe una gran cantidad de combinaciones de caudales que permiten obtener una determinada composición para una mezcla binaria, por tanto, se planteó un cálculo en el cual el usuario establezca la fracción volumétrica esperada para el compuesto A (φ_A), e ingrese los datos correspondientes al valor del full scale para el controlador del compuesto "A". Con esta información la herramienta mostrará las opciones de FS disponibles para el controlador del componente "B", que permitan obtener la composición deseada. Finalmente, al seleccionar el FS de controlador B, la herramienta mostrará los caudales a controlar en cada CFM, calculados a partir de la ecuación 3 (en los capítulos 3 y 4 se mostrarán con más detalle los cálculos realizados).

En la figura 13 se muestra la interfaz de la herramienta de cálculo desarrollada, en la cual se ingresó una fracción molar de 0,01 del componente A. Se seleccionó el controlador A con un FS de 20 scm³/min y el controlador B con un FS de 100 scm³/min.

Figura 13. Interfaz de herramienta de cálculo

Para el caso específico del presente proyecto, se tendría una primera mezcla en la que el compuesto A corresponde al hidrógeno (H₂) y el compuesto B al metano (CH₄), con una fracción volumétrica (φ_A) que será 0,01. En este escenario, si se selecciona un CFM con full scale de 20 scm³/min para el compuesto A y un CFM con full scale de 100 scm³/min; sería posible lograr la composición requerida con un caudal de 1 scm³/min en el CFM A y de 99 scm³/min en el CFM B.

Para la preparación de la mezcla de 1% de metano (CH_4) y 99% de hidrógeno (H_2), se utilizaría la misma configuración expuesta anteriormente, pero intercambiando las posiciones de las líneas. Es decir, el metano pasaría a ser el compuesto A y fluiría por el controlador A con un caudal de $1 \text{ scm}^3/\text{min}$ y el hidrógeno fluiría por el controlador 2 a un caudal de $99 \text{ scm}^3/\text{min}$.

Como se mencionó previamente, los caudales requeridos se pueden obtener con distintos CFMs y a porcentajes de full scale distintos. Para el proceso que se está ejecutando se determinó adquirir el primer controlador con su FS de $20 \text{ scm}^3/\text{min}$ y el segundo con su FS de $100 \text{ scm}^3/\text{min}$.

Estos controladores serán adquiridos con el fabricante Alicat Scientific, ya que son los más reconocidos y previamente se han utilizado en otros procesos mostrando resultados satisfactorios.

3.2.2 Características de los CFMs seleccionados

Los controladores de flujo másico marca Alicat Scientific, tienen una alta frecuencia de colección de datos ya que pueden realizar hasta 1000 lecturas por segundo, permiten la selección de más de 98 gases, es posible visualizar la indicación en directo por medio de su display, así como observar las lecturas con el software asociado conectándolo al computador. Igualmente, tienen integrados la medición de temperatura y presión absoluta, permitiendo realizar un monitoreo constante de estas variables (Laminar DP Mass Flow Controller for Gas).

Para el desarrollo de este proyecto se adquirió un controlador Alicat, modelo MC-20SCCM-D/5M, LIN, con un full scale de $20 \text{ scm}^3/\text{min}$ (CFM A), y un segundo controlador del modelo MC-100SCCM-D/5M que tiene un FS de $100 \text{ scm}^3/\text{min}$ (CFM B), que se puede observar en la figura 14. Ambos equipos tienen una exactitud en la medición de flujo, declarada por el fabricante, de $\pm 0,6\%$ de la lectura o $\pm 0,1\%$ del full scale (la que sea más alta), la temperatura de operación es entre $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ y $60 \text{ }^\circ\text{C}$, y su presión absoluta de operación es entre 11,5 psi y 160 psi.



Figura 14. CFM adquirido

3.2.3 Calibración de los CFMs seleccionados

Una vez seleccionados y adquiridos los controladores, se procedió a realizar su calibración para garantizar la trazabilidad de las mediciones de flujo efectuadas por los

equipos; para esto se dispuso del laboratorio de bajos caudales de la Corporación CDT de GAS, el cual cuenta con acreditación por parte del ONAC⁵ en el intervalo de 0,001 dm³/min a 250 dm³/min (1 cm³/min a 2,5 x 10⁵ cm³/min). Para la calibración de los controladores adquiridos, se utilizó el patrón primario tipo pistón, el cual tiene un alcance de operación desde 1 cm³/min hasta 2,0 x 10⁴ cm³/min. Los resultados de calibración se encuentran en las tablas mostradas a continuación (tabla 5 y 6).

Tabla 5. Resultados de calibración CFM A

Indicación Promedio Instrumento	Error de Indicación	Desviación Estándar	U	k
[cm ³ /min]	[cm ³ /min]	[cm ³ /min]	[cm ³ /min]	--
1	0,0040	0,08	0,0015	1,96
5	0,0200	0,07	0,0075	1,96
10	0,030	0,04	0,015	1,96
15	0,050	0,05	0,023	1,96
20	0,070	0,03	0,030	1,96

Tabla 6. Resultados de calibración CFM B

Indicación Promedio Instrumento	Error de Indicación	Desviación Estándar	U	k
[cm ³ /min]	[cm ³ /min]	[cm ³ /min]	[cm ³ /min]	--
1	0,0030	0,16	0,0015	2,45
25	0,100	0,13	0,038	2,26
50	0,150	0,16	0,075	2,13
75	0,25	0,09	0,12	2,09
100	0,38	0,15	0,16	2,06

En las tablas anteriores, se evidencia que el error es directamente proporcional al caudal medido, lo cual hace parte del desempeño metrológico esperado para este tipo de medidores de flujo, sin embargo al evaluar el error relativo ($E_{relativo} = \frac{Error\ de\ indicación}{Indicación\ promedio\ instrumento} * 100\%$), éste es equivalente para todos los puntos (ver tablas 7 y 8).

⁵ 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.

Tabla 7. Error relativo para el CFM A

Indicación Promedio Instrumento	Error de Indicación
[cm ³ /min]	%error
1	0,40
5	0,40
10	0,30
15	0,33
20	0,35

Tabla 8. Error relativo para el CFM B

Indicación Promedio Instrumento	Error de Indicación
[cm ³ /min]	%error
1	0,30
25	0,40
50	0,30
75	0,33
100	0,38

Los datos de calibración permitirán realizar el cálculo de las indicaciones corregidas de los controladores, y la incertidumbre estimada de calibración es una de las fuentes de incertidumbre del proceso de preparación de mezclas.

3.3 Montaje del sistema de dilución

El lugar destinado para la instalación del sistema de dilución es el laboratorio de calidad de gas del CDT de GAS, el cual está representado en la figura 15.

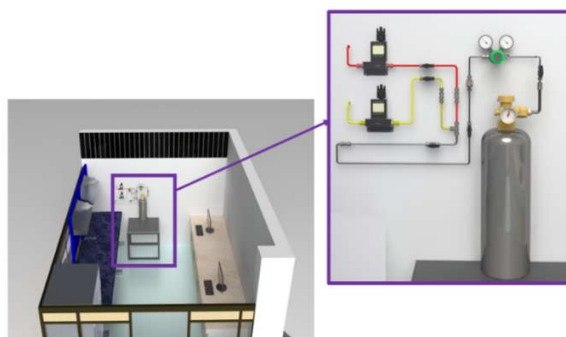


Figura 15. Laboratorio de calidad de gas del CDT de GAS y montaje propuesto del sistema de dilución

En primer lugar, se realizó la instalación de los cilindros que contienen los gases de dilución (H_2 y CH_4), teniendo en cuenta los lineamientos dispuestos en el Sistema de Gestión de Seguridad y Salud en el Trabajo (SG-SST) de la corporación, los cilindros junto con los reguladores de presión se ubicaron en la parte exterior del laboratorio y se realizó el trazado de tubing correspondiente hacia el interior, en la figura 16 se observan los cilindros instalados.



Figura 16. Instalación de cilindros con gases primarios

Las líneas de tubing ingresan al laboratorio, donde se ubica el panel de válvulas de cierre para cada línea de los gases junto con las válvulas correspondientes para el venteo (ver figura 17). A continuación, el gas pasa través de los filtros de material particulado antes de conectarse a la línea de tubing hasta los CFMs.

A la salida de los controladores se ubicó un accesorio tipo T, en el cual se unen los flujos provenientes de los CFMs para formar la mezcla final, que posteriormente es dirigida al contenedor de almacenamiento.

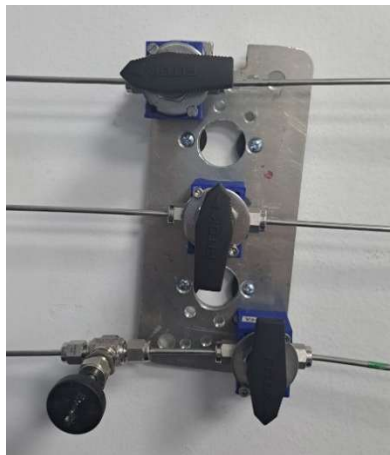


Figura 17. Panel de válvulas de gases primarios y venteo

La línea de venteo se ubica después de realizada la mezcla y permite realizar una purga de las líneas para eliminar el aire y los contaminantes que se encuentran en éstas, evitando que la composición de la mezcla final se vea afectada por impurezas.

Finalmente, se encuentra una válvula de aguja previa a la válvula de entrada al cilindro, la cual permite realizar un control de flujo preciso al realizar la apertura para el paso de los gases a mezclar. Esto se realiza, con el fin de evitar que los CFMs operen a presiones inferiores a las permitidas por el fabricante, debido a que los cilindros previamente serán sometidos a un proceso de vacío, como se explicará más adelante. Por tanto, es necesario, realizar una apertura controlada, que permita que el diferencial de presión en los controladores varíe paulatinamente, garantizando la integridad de estos.

En la figura 18 se muestra el montaje realizado en el laboratorio.

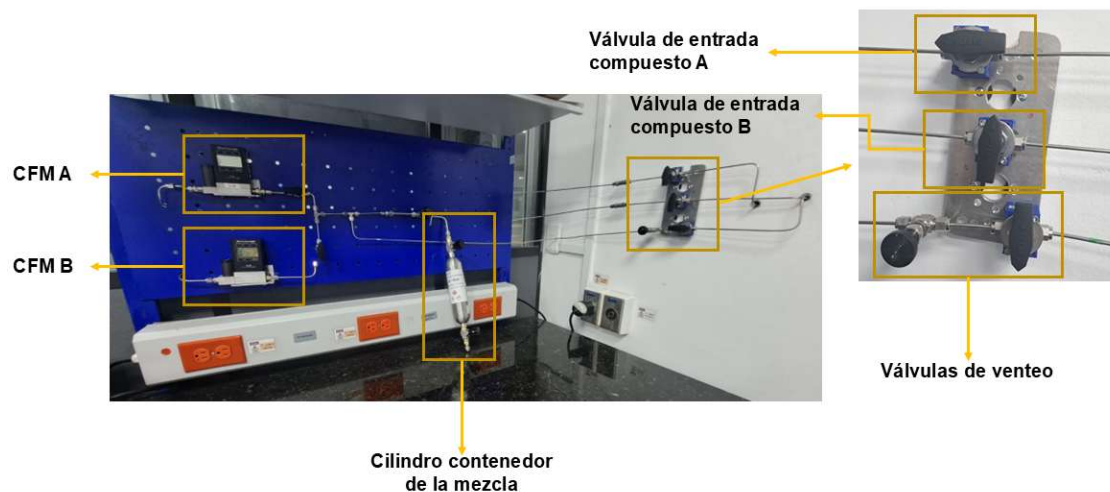


Figura 18. Sistema de dilución instalado en el laboratorio del CDT de GAS

3.4 Sistema de generación de vacío

Aunque no hace parte del montaje integral del sistema de dilución, existe una etapa preliminar dentro del proceso de preparación de mezclas, en la cual es indispensable un sistema de bombeo de vacío, con el cual se realizará el vaciado del cilindro que contendrá la mezcla para disminuir la presencia de aire atmosférico que se encuentre en éste y de esta forma evitar la presencia de oxígeno, nitrógeno y los componentes que se encuentran de forma minoritaria en el aire, en la mezcla final, lo cual afectaría las propiedades de ésta impidiendo su uso como material de referencia de calibración.

El sistema de generación de vacío utilizado es un HiCube80 ECO de la marca Pfeiffer (ver figura 19), que está compuesto por dos bombas:

- una bomba turbomolecular, capaz de alcanzar el nivel de vacío requerido suficientemente cercano al vacío absoluto que será la presión cero en el proceso.

- y una bomba mecánica de respaldo que permite alcanzar el nivel de vacío de $1,0 \times 10^{-1}$ Pa el cual es requerido por la bomba turbomolecular, ya que ésta no opera a presiones atmosféricas, sino que debe comenzar a funcionar desde cierto nivel de vacío, llegando a obtener presión de $1,0 \times 10^{-6}$ Pa (Villamizar & Duarte, 2019).



Figura 19. Sistema de generación de vacío utilizado para vaciado de los cilindros

3.5 Verificación del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 6145-7 (Parte 1)

Posterior a la selección de los elementos y el montaje de estos, para la construcción del sistema de dilución, es necesario confirmar que se cumple con los requerimientos establecidos por el documento normativo ISO 6145-7, seleccionado para la generación de las mezclas.

Para esto, se realizó una lista de chequeo en la cual se verificaron cada uno de los ítems establecidos en la norma y se confirmó que se diera cumplimiento a los mismos. La tabla 9, mostrada a continuación contiene la revisión realizada.

Tabla 9. Lista de verificación del cumplimiento de los requisitos de la norma (Parte 1)

ISO 6145-7:2018 – Preparación de mezclas de gas para calibración utilizando métodos volumétricos dinámicos – Controladores térmicos de flujo másico				
Núm.	Numeral	Requerimiento establecido en la norma	Cumple	Evidencia / Recomendación
1	Objeto y campo de aplicación	<i>Este documento especifica un método para la preparación continua de mezclas de gas para calibración a partir de gases nominalmente puros o mezclas de gas mediante el uso de controladores térmicos de flujo másico. El método es aplicable a la preparación de mezclas de especies no reactivas, es decir, aquellas que no reaccionan con ningún material de construcción al paso del flujo en el controlador térmico de flujo másico o del equipamiento auxiliar. (p. 7)</i>	SI	Para la preparación de las mezclas se utilizarán CFMs marca Alicat (numeral 2.2.2). Se generarán mezclas de H ₂ y CH ₄ , compuestos que no son reactivos con ninguno de los elementos presentes en el sistema.
		La incertidumbre expandida relativa de medición, U, obtenida multiplicando la incertidumbre típica por un factor de cobertura k=2 no es mayor del 2%	SI	Una vez preparadas las mezclas se realizará la estimación de incertidumbre, que permitirá verificar el cumplimiento de este parámetro
		Si se utilizan premezclas de gases en vez de gases puros se pueden obtener fracciones molares por debajo de 10 ⁻⁶ .	N/A	Se utilizarán gases puros, de acuerdo con lo descrito en el numeral 2.1.1
		La medición del flujo másico no es absoluta y el controlador de flujo requiere una calibración independiente.	SI	Los CFMs se calibraron, brindando trazabilidad a las mediciones de flujo, según lo descrito en el numeral 2.2.3
		<i>Las ventajas del método son que se pueden preparar una gran cantidad de mezcla de gas para calibración de forma continua y que las mezclas de varios componentes se pueden preparar tan fácilmente como las mezclas binarias, utilizando el número apropiado de CFMs</i>	SI	Se prepararán mezclas con el contenido suficiente para calibrar equipos continuamente. Para el alcance de este proyecto únicamente se prepararán mezclas binarias.
2	Normas para consulta	Se referencian otras normas que son tenidas en cuenta en el método. No establece ningún requisito específico.	N/A	N/A
3	Términos y Definiciones	Se hace referencia a los términos establecidos en la norma ISO 7504. No se establece ningún requisito específico.	N/A	N/A
4	Símbolos	Se indica el significado de los símbolos mencionados en el documento. No se establece ningún requisito específico.	N/A	N/A
5	Principio	<i>Se describe la preparación continua de mezclas de gas para calibración a partir de gases nominalmente puros o de otras mezclas de gas, mediante el uso de controladores térmicos de flujo másico, disponibles comercialmente.</i>	SI	Se utilizarán gases con purezas superiores al 99,99%, como se puede confirmar en las figuras 6 y 7.
		<i>Ajustando puntos de consigna en los controladores de flujo másico a valores predeterminados es posible cambiar la</i>	SI	La herramienta de cálculo desarrollada permite seleccionar distintos valores de flujo para lograr la composición deseada

		<i>composición de la mezcla de gas rápidamente y de una manera continuamente variable. Seleccionando las combinaciones adecuadas de los CFMs y utilizando gases puros se puede variar la fracción en volumen del componente de interés en el gas matriz por un factor de 1000.</i>		de la mezcla. Asimismo, los controladores seleccionados permiten la configuración de distintos flujos de acuerdo con la composición que se requiere. (ver numeral 2.2.1)
6	Montaje	---	--	---
6.1	Generalidades	<i>Para preparar una mezcla de gas se pasa cada componente gaseoso a un caudal controlado y conocido y a presión constante a través de un controlador térmico de flujo másico (CTFM) calibrado. Se utilizan medidores de flujo exactos para medir los caudales pertinentes para lograr un nivel aceptable de incertidumbre, con independencia del montaje del controlador de flujo másico.</i>	SI	Los CFMs seleccionados y adquiridos, de acuerdo con lo descrito en el numeral 2.2.1, cuentan con trazabilidad brindada por el CDT de GAS, con la cual se conocen los errores de medición y sus incertidumbres asociadas. Estos controladores permiten la medición del flujo que les sea configurado de acuerdo con la composición que se requiere.
		<i>Un CTFM consta de una unidad de medición de flujo másico y de una válvula dosificadora, que se controla por medio de una unidad electrónica.</i>	SI	El numeral 2.2.2 muestra las principales características de los CFMs seleccionados.
6.2	Controlador térmico de flujo másico que utiliza una alimentación de corriente constante	Estas secciones muestran el principio de funcionamiento de los controladores de flujo másico y sus componentes claves.	N/A	La descripción detallada de los controladores de flujo se encuentra en la sección 1.4
6.3	Controlador térmico de flujo másico con control de temperatura constante	Son secciones descriptivas que no establecen requerimientos		
<p>A partir de este punto de la norma, se describen los lineamientos para realizar el proceso de dilución y los respectivos cálculos de composición y estimación de incertidumbre, por tanto, se continuará realizando la lista de chequeo en el capítulo 4, donde se especificarán estos requisitos.</p>				

4 PRODUCCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS

Una vez realizado el montaje del sistema de dilución, siguiendo las especificaciones establecidas en el documento normativo aplicable y según lo descrito en el capítulo anterior, se procedió con la puesta en operación del sistema. Para ello, fue necesario en primer lugar desarrollar la documentación requerida, que incluye la herramienta de cálculo para determinación de caudales y el procedimiento de operación del sistema de dilución destinado a la preparación de las mezclas de referencia.

La elaboración de esta documentación facilita la adecuada operación del sistema que contiene los CFMs, asegurando la correcta preparación de los materiales de referencia con la composición esperada.

4.1 Determinación de caudales a configurar en los CFM

En el numeral 2.2.1 del presente documento, se mencionó y describió el desarrollo de una herramienta de cálculo para facilitar la selección de los CFMs a partir de los porcentajes de la escala total de operación a configurar. Este mismo módulo de la herramienta, indica los caudales corregidos que se deben configurar en cada controlador, de acuerdo con la composición que se requiere.

Teniendo en cuenta que para este proyecto se planteó como objetivo la preparación de mezclas binarias entre 1% y 99%mol de H₂, se definió la preparación de tres (3) mezclas de H₂ y CH₄ con las composiciones descritas en la tabla 10:

Tabla 10. Composiciones de las mezclas que serán preparadas con el sistema de dilución

N° de mezcla	Composición H ₂		Composición CH ₄	
	(%mol)	fracción molar	(%mol)	fracción molar
1	1,00	0,01	99,0	0,99
2	50,0	0,50	50,0	0,50
3	99,0	0,99	1,00	0,01

Una vez definidas las composiciones a preparar, se procedió a utilizar la herramienta de cálculo, para determinar el caudal en cada controlador de flujo másico. Esta herramienta se basa en la ecuación 3, que permite establecer una relación de caudales para mezclar los dos componentes, a partir de la fracción volumétrica deseada.

Dado lo anterior, es importante destacar que se realizará una aproximación en la que la fracción volumétrica se considerará igual a la fracción molar. Esta simplificación es válida bajo la suposición que las mezclas de hidrógeno y metano preparadas se comportan como gases ideales. El anexo A muestra de forma detallada, los soportes termodinámicos bajo los cuales se puede sustentar esta aproximación.

La determinación de los caudales se realizó teniendo en cuenta que el componente A en todos los casos fluirá por el CFM A con un alcance máximo de 20 scm³/min y el

componente B en todos los casos fluirá por el CFM B con un alcance máximo de 100 scm³/min.

De acuerdo con lo establecido en la tabla 10, para la mezcla N 1 el hidrógeno será el compuesto con menor proporción, por tanto, deberá fluir a un menor caudal. En este caso el hidrogeno se define como el componente A, siendo $\varphi_A = 0,01$.

Adicionalmente, es importante considerar que, según los resultados de calibración dados en la tabla 5, el CFM de 20 scm³/min cuenta con un caudal mínimo (Qmin) configurable menor a 1 scm³/min, limitado por el alcance establecido por el laboratorio de calibración.

Teniendo en cuenta esta restricción, se establece que $(q_v)_A$ es 1 scm³/min, e ingresamos estos datos en la ecuación 3 obteniendo el valor de $(q_v)_B$, el cual corresponde al metano (componente B) y que será 99 scm³/min.

Para la preparación de la mezcla N 3, la composición de la mezcla es 99% mol de H₂ y 1% mol de CH₄. Los caudales requeridos son los mismos que para la Mezcla N 1, pero con una inversión en la asignación de los componentes:

- ✓ El componente A será el metano (CH₄), con un caudal de 1 scm³/min.
- ✓ El componente B será el hidrógeno (H₂), con un caudal de 99 scm³/min.

Bajo esta condición, es necesario modificar la posición de los controladores de flujo másico (CFMs) para que el hidrógeno fluya a través del controlador de mayor caudal (99 scm³/min) y el metano por el de menor caudal (1 scm³/min).

Con respecto a la preparación de la mezcla N 2, se propone que los caudales en ambos controladores sean 18 scm³/min. En este caso particular que las composiciones son iguales, los gases pueden fluir indistintamente en cualquiera de los controladores.

En la tabla 11 se muestran los caudales requeridos para la preparación de cada una de las mezclas.

Tabla 11. Caudales (no corregidos) para la preparación de las mezclas de referencia

N� de mezcla	Componente A	Componente B	φ_A	φ_B	q_{vA}	q_{vB}
			Fracción molar		scm ³ /min	
1	H ₂	CH ₄	0,01	0,99	1,0	99,0
2	H ₂	CH ₄	0,50	0,50	18,0	18,0
3	CH ₄	H ₂	0,01	0,99	1,0	99,0

Una vez calculados los caudales teóricos para cada mezcla, es necesario corregirlos utilizando los datos de calibración de los controladores m sicos. Para esto, la herramienta de cálculo cuenta con un segundo módulo denominado "controladores", en el cual se presentan los resultados de calibración para cada CFM, a partir de los cuales se realiza el cálculo de los caudales corregidos. Para tener mayor claridad es importante definir el concepto de error de medición, que según el VIM corresponde "a la diferencia entre el valor medido de la cantidad y un valor de referencia". (VIM, 2012).

Exactamente, las lecturas tomadas directamente del display de los CFMs tienen un error asociado, denominado error de indicación, el cual se encuentra documentado en las tablas 5 y 6. Dado que las calibraciones se realizaron en cinco (5) puntos distribuidos uniformemente dentro del intervalo de calibración de cada CFM, se realizan interpolaciones (línea de tendencia) para estimar el error de indicación en cualquier punto dentro de ese rango.

Para determinar la línea de tendencia, la herramienta de cálculo "MR por dilución", realiza una regresión lineal del gráfico de error de indicación vs indicación promedio del instrumento, obteniendo la ecuación que mejor se ajusta y efectuando de esta manera la corrección de las indicaciones (ver figura 20). A continuación, se presentan las curvas de calibración obtenidas y sus respectivas ecuaciones de líneas de tendencia calculadas para cada controlador y que se muestran en la interfaz de la herramienta de cálculo.

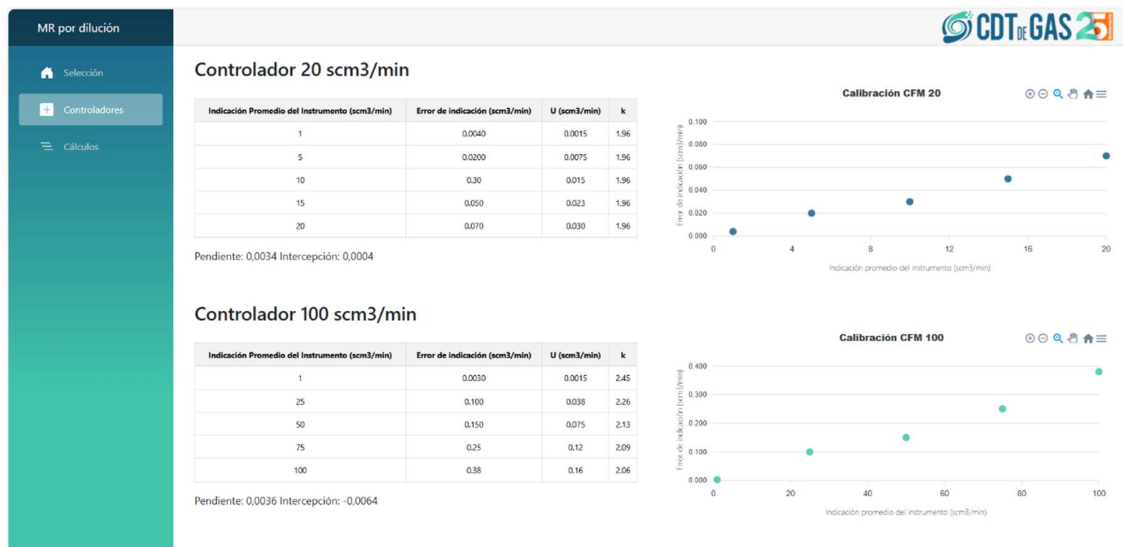


Figura 20. Curvas de calibración calculadas por la herramienta "MR por dilución"

Ecuación de línea de tendencia CFM A:

$$y = 0,0112x - 0,0319 \quad (4)$$

Ecuación de línea de tendencia CFM B:

$$y = 0,0022x + 0,0272 \quad (5)$$

Donde:

y Error de indicación (cm³/min)

x Indicación del instrumento (cm³/min)

Para determinar los caudales corregidos que deben configurarse en los controladores de flujo másico y así obtener los valores propuestos en la tabla 11, es necesario seguir un proceso que incluye inicialmente, el cálculo del error de indicación (y) utilizando la ecuación de curva de calibración correspondiente al CFM. Luego, este error se suma al caudal medido. A continuación, se muestran los caudales que deben ser configurados, para cada uno de los valores propuestos en la tabla 12.

Tabla 12. Determinación de caudales corregidos a configurar en los CFMs

N° de mezcla	q_{VA} (x_A)	error (y_A)	q_{VB} (x_B)	error (y_B)	q_{VA}	q_{VB}
	scm ³ /min					
1	1,00	0,004	99,0	0,355	1,004	99,355
2	18,17	0,062	18,0	0,059	18,232	18,058
3	1,00	0,004	99,0	0,355	1,004	99,355

Los valores en las últimas dos columnas corresponden a los valores que deben configurarse en los CFMs al momento de generar las mezclas. Sin embargo, es necesario considerar la resolución de cada equipo, que corresponde a la variación más pequeña que pueda ser medida y que genera un cambio perceptible en la indicación (VIM, 2012).

- ✓ Para el CFM A, la resolución es de 0,01 scm³/min
- ✓ y para el CFM B la resolución es de 0,1 scm³/min.

Por lo tanto, los caudales a configurar serán los valores determinados en la tabla 12, ajustados de acuerdo con la resolución del controlador. Los valores redondeados son los expresados en la tabla 13 que se muestra a continuación.

Tabla 13. Caudales corregidos redondeados de acuerdo con la resolución

N° de mezcla	q_{VA}	q_{VB}
	scm ³ /min	
1	1,00	99,4
2	18,23	18,1
3	1,00	99,4

4.2 Procedimientos para la generación de los materiales de referencia

Para la puesta en operación del sistema de dilución, es necesario, en primer lugar, generar la documentación. Ésta debe incluir los instructivos con las indicaciones de uso de los equipos involucrados en el proceso, así como el procedimiento general de operación. Dicho proceso debe detallar, de manera estructurada, los pasos a seguir para preparar las mezclas de gas de forma adecuada y cumpliendo con los requerimientos establecidos en el documento normativo seleccionado.

Los anexos C y D, del presente documento, muestran los instructivos de operación del sistema de vacío y de los controladores de flujo másico respectivamente. Por su parte el anexo E contiene el procedimiento técnico de operación del sistema de dilución. En estos apartados se brindan los lineamientos generales para la correcta realización del proceso de preparación de materiales de referencia.

4.3 Medición de la presión de las mezclas de referencia preparadas

Con el fin de verificar la presión final, a la cual se encuentran almacenadas las mezclas preparadas con el sistema de dilución, los cilindros contenedores se conectan a un manómetro digital que permite medir este parámetro.

En la tabla 14 se muestran las presiones medidas para cada una de las mezclas preparadas.

Tabla 14. Presiones de las mezclas de referencia preparadas

N° Mezcla	Presión (psi)
1	77
2	54
3	71

Se puede afirmar a partir de lo observado en la tabla 14, que con el método de dilución implementado se pueden lograr presiones entre 70 y 80 psi. La mezcla 2 presentó la presión más baja debido a que los flujos de ambos controladores fueron más bajos, sin embargo, se podrían obtener presiones superiores si se aumenta el tiempo de mezclado.

4.4 Verificación del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 6145-7 (Parte 2)

Teniendo definidos los cálculos de caudal requeridos y los procedimientos de operación del sistema, es posible continuar realizando la lista de chequeo, para confirmar que se cumple con los requisitos establecidos en el documento normativo y que se presentó en una primera parte en el numeral 2.5. A continuación, en la tabla 15 se presenta la segunda parte de esta lista, realizando una revisión a partir del numeral 7.

Tabla 15. Lista de verificación del cumplimiento de los requisitos de la norma (Parte 2)

ISO 6145-7:2018 – Preparación de mezclas de gas para calibración utilizando métodos volumétricos dinámicos – Controladores térmicos de flujo másico				
Núm.	Numeral	Requerimiento establecido en la norma	Cumple	Evidencia / Recomendación
7	Preparación de mezclas	---	---	---
7.1	Descripción del procedimiento experimental	En la primera parte de esta sección se dan indicaciones con respecto al proceso de calibración de los CFM, de acuerdo con lo establecido en las normas ISO 6143 o ISO 12963.	N/A	La calibración de los controladores se realizó con un método normalizado y validado, que se encuentra acreditado por el ONAC.
		En la segunda parte de este numeral se establece el paso a paso para el llenado de los cilindros. Indicando la apertura de los cilindros, el ajuste de las presiones en los reguladores y los puntos de consigna en los controladores, se indica que se debe realizar el venteo de las líneas y por último el suministro de los gases al cilindro contenedor.	SI	En el numeral 3.2.3 se generó el procedimiento de operación del sistema de dilución construido.
		Se indica que el método es aplicable para preparar mezclas de gas a presión atmosférica, y a presiones superiores considerando las variaciones en Cp.	SI	Las mezclas se generarán a presiones máximas de 100 psia, como se demuestra en el Anexo A las mezclas pueden ser consideradas como gases ideales, por lo que no habría afectaciones por variación del Cp.
7.2	Ámbito de validez	Se establece que las mezclas preparadas no deben reaccionar con ninguno de los materiales del sistema de dilución.	SI	Los materiales utilizados para la construcción del sistema de dilución son de acero inoxidable por lo que no existe reacciones que puedan comprometer la seguridad.
7.3	Condiciones de funcionamiento	Se indica que no debe haber pérdidas ni ganancias de calor y que la temperatura se debe ser uniforme a través de la corriente de gas.	SI	El laboratorio de calidad del CDT de GAS, donde fue instalado el sistema de dilución tiene un control de condiciones ambientales.
8	Cálculos	---	---	---
8.1	Fracción en volumen	Se realiza el cálculo de la cantidad de sustancia y de la fracción de volumen correspondiente. Se indica que los cálculos son válidos si se utilizan gases de alta pureza.	SI	El numeral 3.1 contiene los cálculos realizados para el proceso, acorde en lo descrito en la norma. Los gases utilizados para la mezcla son gases puros (numeral 2.1.1.)
A partir de este punto de la norma, se describen los lineamientos para la estimación de incertidumbre, por tanto, se continuará realizando la lista de chequeo en el capítulo 5, donde se realizará este proceso.				

5 CUANTIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS

En este capítulo, se describen los cálculos para la determinación de la composición de las mezclas preparadas de acuerdo con lo expuesto en el numeral anterior y la estimación de incertidumbre correspondiente, teniendo en cuenta que las concentraciones cuantificadas se obtienen a partir de las mediciones realizadas por los CFMs y que, por tanto, la trazabilidad en la composición proviene de resultados de calibración en la magnitud flujo volumétrico de gas.

Una vez preparadas las mezclas de acuerdo los lineamientos descritos en el capítulo anterior es necesario cuantificar el valor de composición final. Este valor es utilizado por el usuario final de las mezclas de referencia al momento de ejecutar la calibración de los analizadores de gas.

Según el Vocabulario Internacional de Metrología, el mensurando es la “*cantidad que se desea medir*” (VIM, 2012). Sin embargo, conocer con exactitud el valor de un mensurando es imposible debido a dos factores principales:

- ✓ Limitaciones en la medición: no hay instrumentos con resolución infinita
- ✓ Fuentes de variabilidad: factores que influyen en el mensurando y que no poseen un valor único y constante; siempre habrá magnitudes que no pueden controlarse y que tienen influencia sobre el resultado, y aquellas que son controladas no lo son de manera perfecta y pueden presentarse algunas variaciones (Wolfgang A. & Lazos Martínez, 2000).

La incertidumbre de la medición es la manera de reportar el nivel duda que se tiene sobre la definición del mensurando y se encuentra definida en el VIM como “*parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, basados en la información utilizada*” (VIM, 2012).

Con base en lo anterior, el resultado de una medición se define como el “conjunto de valores de una magnitud atribuidos a un mensurando, acompañados de cualquier otra información relevante disponible” (VIM, 2012). Esta definición establece que el resultado de la medición incluye además del valor medido, también la incertidumbre asociada a este valor.

Incorporando los conceptos expuestos anteriormente en el proyecto, en la caracterización del material de referencia se puede afirmar que el mensurando corresponde a la composición de las mezclas de gas preparadas y debe estar acompañada de su incertidumbre asociada para que sea considerado un resultado de medición válido.

El presente numeral, describe la cuantificación del mensurando (concentración de la mezcla) y la incertidumbre asociada utilizando la herramienta desarrollada.

5.1 Resultado de medición en el proceso de preparación de MR por dilución

El último módulo de la herramienta "MR por dilución", denominado "Cálculos", se encarga de realizar el proceso de cuantificación de la composición y la estimación de incertidumbre, como se observa en la figura 21 en este módulo se entregan los valores determinados para estos dos parámetros.



Compuesto	qv (scm3/min)	x (%molar)	Gunn			Montecarlo		
			u (%molar)	k	U (%molar)	u (%molar)	k	U (%molar)
A	1.0038	0.010003	1.1E-05	2	2.2E-05	1.1E-05	1.91	2.1E-05
B	99.35	0.99	1.1E-05	2	2.2E-05	1.1E-05	1.91	2.1E-05

Figura 21. Cuantificación de la composición y estimación de incertidumbre determinadas por la herramienta "MR por dilución"

A continuación, se muestra el proceso realizado para la cuantificación de la composición de las mezclas y su respectiva estimación de incertidumbre, utilizando la herramienta de cálculo desarrollada.

5.1.1 Composición de las mezclas de referencia

El modelo matemático del proceso de preparación de materiales de referencia por dilución utilizando controladores de flujo másico, planteado en la norma ISO 6145-7, es el establecido en la ecuación 3.

En la tabla 13 del numeral 4.1, se mostraron los caudales corregidos que finalmente se configuraron en los controladores, determinados a partir de las composiciones nominales deseadas y aplicando las correcciones en la indicación de acuerdo con los resultados de las calibraciones realizada a los instrumentos. Posteriormente, los caudales configurados en los controladores (tabla 13), son ingresados en la ecuación 3 para confirmar las composiciones de las mezclas, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 16.

Tabla 16. Composiciones calculadas de las mezclas a partir de los caudales configurados en los CFMs

N° de mezcla	φ_A	φ_B
	% molar	
1	1,00	99,00
2	50,18	49,82
3	1,00	99,00

Estos valores corresponden al mensurando en el proceso de preparación de materiales de referencia ejecutado. Asociado a este resultado de medición se tiene la incertidumbre de medición, esta estimación se muestra en el siguiente numeral.

5.1.2 Estimación de incertidumbre de medición asociada a las composiciones

De acuerdo con lo expuesto previamente, el segundo parámetro que compone el resultado de medición es la incertidumbre. El numeral 8.2 y 8.3 de la norma ISO 6145-7, establece como únicas fuentes de incertidumbre las asociadas a las calibraciones de los CFMs utilizados en el proceso y propone realizar la estimación de incertidumbre utilizando los lineamientos del método GUM⁶.

Sin embargo, para la estimación de la incertidumbre de medición, se cuenta también con el método de simulación de Monte Carlo el cual requiere un trabajo de modelado más sencillo y, adicionalmente, su rango de validez, es mucho más amplio (Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures., 2008).

En el Anexo B, se presentan los detalles del proceso de estimación de incertidumbre para los dos métodos implementados, y que fueron desarrollados para obtener los resultados que se presentan en los siguientes numerales.

5.1.2.1 Método GUM

Para el proceso desarrollado en este documento, en primer lugar, se tomaron las fuentes de variabilidad y sus respectivos aportes de incertidumbre, los cuales corresponden a las incertidumbres de calibración de los CFM que se indicaron en la tabla 5 y la tabla 6.

Para el caudal de 1,00 cm³/min, se puede tomar la incertidumbre directamente de la calibración, ya que este punto fue calibrado. Para los otros puntos, se ubicó el punto superior e inferior calibrado y se tomó la incertidumbre más alta entre éstos (evitando generar una subestimación de la incertidumbre), por ejemplo, para el punto de 18,23 cm³/min en el CFM A, se evaluó la incertidumbre de 15 y 20 cm³/min y se tomó la más alta que corresponde a 0,030 cm³/min.

⁶ GUM: Guía para la expresión de la incertidumbre en la medición

En la tabla 17 se muestran las incertidumbres para los caudales utilizados en cada una de las tres mezclas. Siendo q_{vA} y q_{vB} , los caudales configurados para el componente A y B respectivamente, Uq_{vA} y Uq_{vB} las incertidumbres expandidas asociadas a cada uno de los caudales y k los factores de cobertura.

Tabla 17. Incertidumbres de los caudales utilizados en la preparación de las mezclas

N° de mezcla	Componente		q_{vA}	Uq_{vA}	k	q_{vB}	Uq_{vB}	k
	A	B	scm ³ /min		---	scm ³ /min		---
1	H ₂	CH ₄	1,00	0,0015	1,96	99,4	0,16	2,06
2	H ₂	CH ₄	18,23	0,030	1,96	18,1	0,038	2,26
3	CH ₄	H ₂	1,00	0,0015	1,96	99,4	0,16	2,06

El siguiente paso, del proceso de estimación de incertidumbre corresponde a la reducción de las fuentes de incertidumbre, la tabla 18 muestra los valores obtenidos en cada caudal para cada mezcla.

Tabla 18. Incertidumbres estándar para los caudales controlados

N° de mezcla	Componente		q_{vA}	uq_{vA}	q_{vB}	uq_{vB}
	A	B	scm ³ /min		scm ³ /min	
1	H ₂	CH ₄	1,00	0,00077	99,4	0,078
2	H ₂	CH ₄	18,23	0,015	18,1	0,017
3	CH ₄	H ₂	1,00	0,00077	99,4	0,078

Con esta información, se procede a determinar las derivadas parciales de φ_A y φ_B con respecto a q_{vA} y q_{vB} , las cuales se encuentran en las siguientes ecuaciones.

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial q_{vA}} = \frac{(q_v)_B}{[(q_v)_A + (q_v)_B]^2} \quad (6) \quad \frac{\partial \varphi_B}{\partial q_{vB}} = \frac{(q_v)_A}{[(q_v)_A + (q_v)_B]^2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial q_{vB}} = \frac{-(q_v)_A}{[(q_v)_A + (q_v)_B]^2} \quad (8) \quad \frac{\partial \varphi_B}{\partial q_{vA}} = \frac{-(q_v)_B}{[(q_v)_A + (q_v)_B]^2} \quad (9)$$

A partir de lo anterior, se determinan los coeficientes de sensibilidad que se muestran en las tablas 19 y 20.

Tabla 19. Coeficientes de sensibilidad de las mezclas para el componente A

N° de mezcla	Componente	q_{vA}	uq_{vA}	$\frac{\partial \varphi_A}{\partial q_{vA}}$	q_{vB}	uq_{vB}	$\frac{\partial \varphi_A}{\partial q_{vB}}$
	A	scm ³ /min		(scm ³ /min) ⁻¹	scm ³ /min		(scm ³ /min) ⁻¹
1	H ₂	1,00	0,00077	9,9E-03	99,4	0,078	-9,9E-05

2	H ₂	18,23	0,015	1,4E-02	18,1	0,017	-1,4E-02
3	CH ₄	1,00	0,00077	9,9E-03	99,4	0,078	-9,9E-05

Tabla 20. Coeficientes de sensibilidad de las mezclas para el componente B

N° de mezcla	Componente	qv _A	uqv _A	$\frac{\partial \varphi_B}{\partial qv_B}$	qv _B	uqv _B	$\frac{\partial \varphi_B}{\partial qv_A}$
	B	scm ³ /min		(scm ³ /min) ⁻¹	scm ³ /min		(scm ³ /min) ⁻¹
1	CH ₄	1,00	0,00077	9,9E-05	99,4	0,078	-9,9E-03
2	CH ₄	18,23	0,015	1,4E-02	18,1	0,017	-1,4E-02
3	H ₂	1,00	0,00077	9,9E-05	99,4	0,078	-9,9E-03

Con los datos expresados en las tablas anteriores, podemos determinar la incertidumbre estándar combinada, de acuerdo con las siguientes ecuaciones.

$$u_{\varphi_A} = \sqrt{\left(\frac{\partial \varphi_A}{\partial qv_A}\right)^2 u^2(qv_A) + \left(\frac{\partial \varphi_A}{\partial qv_B}\right)^2 u^2(qv_B)} \quad (10)$$

$$u_{\varphi_B} = \sqrt{\left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial qv_B}\right)^2 u^2(qv_B) + \left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial qv_A}\right)^2 u^2(qv_A)} \quad (11)$$

Desarrollando estas ecuaciones para cada mezcla tenemos los resultados de incertidumbre estándar combinada que se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Incertidumbre estándar combinada para los componentes A y B en las mezclas (método GUM)

N° de mezcla	u ^φ _A	u ^φ _B
	% molar	
1	0,0011	0,0011
2	0,031	0,031
3	0,0011	0,0011

Aplicando un factor de cobertura de k=2, que implica un nivel de cobertura de 95% (UNE-EN ISO 6145-7:2020), podemos obtener las incertidumbres expandidas que serán finalmente las reportadas para la composición de la mezcla y que se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Incertidumbres expandidas para los componentes A y B en las mezclas (método GUM)

N° de mezcla	U_{φ_A}	U_{φ_B}
	% molar	
1	0,0022	0,0022
2	0,062	0,062
3	0,0022	0,0022

5.1.2.2 Método Monte Carlo

Teniendo en cuenta que como se estableció previamente, las fuentes de incertidumbre corresponden a una distribución normal, se tomó un número aleatorio z de la distribución normal estándar, siendo \bar{x} el valor medido de qv_A o qv_B y $u(x)$ sus incertidumbres correspondientes.

La herramienta “MR por dilución” generó un total de $1,0 \times 10^6$ simulaciones, cada uno de estos valores, fue evaluado en el modelo matemático (ecuación 3) y se calculó la desviación estándar (asumiendo que el resultado de medición es una distribución normal) de la totalidad de los datos simulados y evaluados en el modelo, esta desviación estándar corresponde a la incertidumbre estándar de medición, la cual se presenta en la tabla 23.

Tabla 23. Incertidumbre estándar para los componentes A y B en las mezclas (método Monte Carlo)

N° de mezcla	u_{φ_A}	u_{φ_B}
	% molar	
1	0,0011	0,0011
2	0,031	0,031
3	0,0011	0,0011

Finalmente, se determinó la incertidumbre expandida, que se muestra en la tabla 24 y el factor de cobertura, que se encuentra en la tabla 25.

Tabla 24. Incertidumbre expandida para los componentes A y B en las mezclas (método Monte Carlo)

N° de mezcla	U_{φ_A}	U_{φ_B}
	% molar	
1	0,0021	0,0021
2	0,062	0,062
3	0,0021	0,0021

Tabla 25. Factor de cobertura para los componentes A y B en las mezclas (método Monte Carlo)

N° de mezcla	k _A	k _B

1	1,96	1,94
2	1,99	1,99
3	1,96	1,94

5.1.2.3 Comparación entre los métodos GUM y Monte Carlo

Con el fin de realizar una comparación estadística entre los dos métodos utilizados para la estimación de incertidumbre, se aplicó el método de validación de resultados descrito en el Suplemento 1 de la “Guía para la expresión de la incertidumbre de medida” (JCGM101-2008).

Este método tiene como objetivo determinar si los intervalos de cobertura obtenidos para los dos métodos coinciden dentro de una tolerancia numérica estipulada, la cual se evalúa en términos de los límites de los intervalos de cobertura, que se obtienen al expresar la incertidumbre estándar con un número significativo de cifras decimales.

Para facilitar la comparación a realizar, en primer lugar, se recopilaron los datos de incertidumbre estándar y factor de cobertura obtenidos por los dos métodos, los cuales se muestran en la tabla 26.

Tabla 26. Incertidumbre estimada obtenida con los dos métodos

N° de mezcla	Método GUM				Método Monte Carlo			
	u _{φA}	k _A	u _{φB}	k _B	u _{φA}	k _A	u _{φB}	k _B
	% molar	---	% molar	---	% molar	---	% molar	---
1	0,0011	2,00	0,0011	2,00	0,0011	1,96	0,0011	1,94
2	0,031	2,00	0,031	2,00	0,031	1,99	0,031	1,99
3	0,0011	2,00	0,0011	2,00	0,0011	1,96	0,0011	1,94

En primer lugar, se debe determinar la tolerancia numérica asociadas al valor de incertidumbre, para lo cual se deben tener en cuenta las siguientes notaciones: n_{dig} es el número de cifras decimales significativas consideradas como imprescindibles en un valor numérico z . Expresando z en la forma $c \times 10^l$, donde c es un entero con n_{dig} cifras decimales significativas y l un entero.

De esta forma, según lo establecido en (JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6) - Supplement 1) se puede determinar la tolerancia numérica, de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\delta = \frac{1}{2} 10^l \quad (11)$$

Asimismo, si tomamos el dato de incertidumbre estándar para el compuesto A en la mezcla 1, determinado por el método Monte Carlo, que corresponde a 0,0011 % mol, se consideran las dos cifras significativas como imprescindibles, por lo que $n_{dig} = 2$ y la incertidumbre se expresaría como 11×10^{-3} %mol, y por tanto $c = 11$ y $l = -3$. Con lo que la tolerancia sería:

$$\delta = \frac{1}{2} \times 10^{-3} = 0,0005 \%mol \quad (12)$$

Igualmente, se obtienen las tolerancias para los demás datos, los cuales se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Resultados obtenidos con los dos métodos de estimación de U

N° de mezcla	Método GUM				Método Monte Carlo			
	u^{φ_A}	k_A	u^{φ_B}	k_B	u^{φ_A}	k_A	u^{φ_B}	k_B
	% molar	---	% molar	---	% molar	---	% molar	---
1	0,0011	2,00	0,0011	2,00	0,0011	1,96	0,0011	1,94
2	0,031	2,00	0,031	2,00	0,031	1,99	0,031	1,99
3	0,0011	2,00	0,0011	2,00	0,0011	1,96	0,0011	1,94

Posteriormente, se determinan los intervalos de cobertura por los dos métodos, utilizando las siguientes ecuaciones (*JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6) - Supplement 1*), siendo y los valores de composiciones indicadas en la tabla 16:

$$d_{inf} = |y - U_p - y_{inf}| \quad (13)$$

$$d_{sup} = |y - U_p - y_{sup}| \quad (14)$$

Aplicando estas ecuaciones se tienen los resultados que se indican en la tabla 28.

Tabla 28. Valores de d_{inf} y d_{sup} para las mezclas

N° de mezcla	H ₂		CH ₄	
	d_{inf}	d_{sup}	d_{inf}	d_{sup}
1	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003
2	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
3	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003

De acuerdo con los resultados, en todos los casos se obtuvieron valores inferiores a la tolerancia calculada, determinada como 0,0005 %mol, lo que nos permite validar la aplicabilidad del método GUM con respecto al método Monte Carlo.

5.1.2.4 Resultados de composición e incertidumbre expandida de las mezclas preparadas

En este punto, se tiene finalmente el resultado de medición para las tres (3) mezclas, incluyendo el mensurando y su incertidumbre asociada, lo cual se muestra en la tabla 29.

Tabla 29. Resultados de medición para las mezclas

N° de mezcla	φ_A	U_{φ_A}	φ_B	U_{φ_B}
	% molar			
1	1,0000	0,0022	99,00	0,0022
2	50,180	0,062	49,82	0,062
3	1,0000	0,0022	99,00	0,0022

Estos valores corresponden a los obtenidos con el método GUM, ya que es el método propuesto en el estándar normativo seleccionado, y deberán ser reportados en el certificado de preparación de los materiales de referencia (UNE-EN ISO 6145-7:2020).

5.2 Análisis de las mezclas de gas por cromatografía de gases

Posterior a la preparación de las mezclas de referencia y la cuantificación de su composición, es necesario verificar la calidad con la que fue lograda la preparación del material de referencia con el método propuesto. Para evaluar dicha calidad se propuso:

- ✓ La evaluación de la tolerancia del método de preparación que consiste en la comparación de la composición teórica obtenida con el procedimiento de dilución propuesto y descrito anteriormente; y la composición analizada con método analítico estándar como es el caso de cromatografía de gases que se describe en numeral 5.3
- ✓ La verificación de cumplimiento de la ISO 6145-7 mediante una lista de verificación de aprobación de requisitos que se describe en el numeral 5.4.
- ✓ Y finalmente, un análisis de estabilidad de los materiales de referencia basada en indicadores estadísticos descritos en numeral 6.

Para realizar los análisis comparativos se utilizó el laboratorio de calidad de gas de la Corporación CDT de GAS, el cual se encuentra acreditado ante el ONAC, para el análisis de muestras de gas natural y mezclas gaseosas similares con capacidad para cuantificación de hidrocarburos del C₁ al C₁₀, compuestos inertes CO₂ y N₂. Adicionalmente, en el último año incluyó la cuantificación del H₂, teniendo en cuenta la

relevancia de este compuesto en los nuevos procesos de transición energética (“Directorio Oficial de Acreditados de ONAC”).

Considerando lo anterior, los materiales de referencia, una vez preparados por el método de dilución con CFMs, fueron analizados en el cromatógrafo Agilent 8890, que hace parte de la infraestructura analítica del Centro de Metrología de Fluidos de la Corporación CDT de GAS.

Los resultados obtenidos de estos análisis se muestran en las tablas 30 a 32.

Tabla 30. Resultados de análisis cromatográfico para el MR 1

COMPONENTE	COMPOSICIÓN	U	F. COBERTURA
	%mol	%mol	k
Metano	99,013	0,15	2,57
Hidrógeno	0,9870	0,095	2,78

Tabla 31. Resultados de análisis cromatográfico para el MR 2

COMPONENTE	COMPOSICIÓN	U	F. COBERTURA
	%mol	%mol	k
Metano	47,201	0,071	2,45
Hidrógeno	52,799	0,16	2,78

Tabla 32. Resultados de análisis cromatográfico para el MR 3

COMPONENTE	COMPOSICIÓN	U	F. COBERTURA
	%mol	%mol	k
Metano	0,956	0,052	2,57
Hidrógeno	99,044	0,20	2,57

Realizando una primera inspección visual de los datos, puede afirmarse de manera preliminar que las composiciones obtenidas en los análisis cromatográficos se encuentran cercanas a las composiciones establecidas de forma teórica para las muestras preparadas. Sin embargo, esto se analizará de forma cuantitativa en el siguiente numeral (5.3).

Igualmente, se confirma que no se detectaron compuestos adicionales que pudiesen haber contaminado el proceso de dilución de los gases puros, especialmente oxígeno y nitrógeno; lo cual indica que la presencia de aire en la mezcla no es significativa, validando los procesos realizados con el sistema de vacío y en el venteo de las líneas instaladas en el sistema de dilución.

5.3 Determinación de la tolerancia de los materiales de referencia preparados

La tolerancia de preparación de un material de referencia se define como la diferencia entre la composición esperada de la mezcla producida (composición nominal) y la composición finalmente obtenida, con respecto al valor nominal. Este parámetro, permite

evaluar qué tan adecuado es el método de preparación implementado, al generar de forma numérica un indicador del desempeño del método (Calderón & Fuentes, 2012).

De acuerdo con lo establecido anteriormente, la tolerancia es calculada, en términos de porcentaje, a partir de la siguiente ecuación (Calderón & Fuentes, 2012).

$$\text{Porcentaje de Tolerancia} = \frac{|\varphi_i - x_i| * 100\%}{\varphi_i} \quad (15)$$

Siendo φ_i la composición esperada de la mezcla (mostrada en la tabla 16), y x_i corresponde a la composición obtenida en los análisis cromatográficos (mostrada en las tablas 30 a 32).

En la tabla 33 se muestran los resultados de tolerancia obtenidos para cada una de las mezclas de referencia preparadas.

Tabla 33. Porcentajes de tolerancia obtenidos para cada una de las mezclas

N° de mezcla	φ_A	X_A	φ_B	X_B	Tolerancia	
	Fracción molar				A	B
1	0,0100	0,0099	0,9900	0,9901	1,300%	0,013%
2	0,5018	0,5280	0,4982	0,4720	5,219%	5,257%
3	0,0100	0,0096	0,9900	0,9904	4,400%	0,044%

Según lo establecido por (Calderón & Fuentes, 2012), la tolerancia debe ser menor al 5% para considerar que un método de preparación de mezclas de referencia es aceptable, por lo que a partir de lo mostrado en la tabla 33, se puede afirmar que se obtuvieron resultados satisfactorios de tolerancia para las mezclas 1 y 2 que se encuentran en los extremos del intervalo evaluado (1 y 99 %mol de hidrógeno).

Para la mezcla 2, que se encuentra en el intermedio del intervalo evaluado, se obtuvieron valores de tolerancia ligeramente superiores al valor aceptable de 5%, lo cual es atribuido principalmente a los siguientes factores:

- ✓ Se generó un mismo caudal con los dos controladores de flujo másico, que tienen un alcance de medición diferente (20 scm³/min y 100 scm³/min), de acuerdo con lo establecido en el documento normativo se deberían utilizar controladores con el mismo intervalo de medición en estos casos. Si bien los controladores seleccionados permitieron un adecuado uso, lo recomendable es contar con una disponibilidad más amplia de equipos con diferentes intervalos, que permitan tener mayor flexibilidad al momento de la preparación de mezclas.
- ✓ El error de medición en este punto para el CFM A se acerca al máximo establecido por el fabricante de acuerdo con la exactitud declarada para éste. Es necesario que, en la medida de lo posible, se busquen combinaciones de caudal en los puntos con menor error de medición para cada controlador utilizado.

5.4 Verificación del cumplimiento de los requisitos establecidos en la norma ISO 6145-7 (Parte 3)

A partir de los datos de composición de la mezcla e incertidumbre, ejecutados en el presente capítulo, es posible finalizar la verificación de los requisitos establecidos en el documento normativo implementado; en la tabla 34 se muestra la lista de chequeo de los últimos numerales de la norma ISO 6145-7.

Tabla 34. Lista de verificación del cumplimiento de los requisitos de la norma (Parte 3)

ISO 6145-7:2018 – Preparación de mezclas de gas para calibración utilizando métodos volumétricos dinámicos – Controladores térmicos de flujo másico				
Núm.	Numeral	Requerimiento establecido en la norma	Cumple	Evidencia / Recomendación
8.2	Fuentes de incertidumbre	Presenta de manera informativa las fórmulas para la estimación de incertidumbre de los caudales a partir de la calibración de los CFMs	N/A	La calibración de los controladores se realizó con un método normalizado y validado, que se encuentra acreditado por el ONAC.
8.3	Incertidumbre de medida	Establece la expresión para la estimación de la incertidumbre de las composiciones de la mezcla de gas, a partir del método GUM.	SI	En el numeral 4.1.2.1 se detalló el procedimiento realizado para la estimación de incertidumbre en el proceso, a partir del método GUM.
Anexo A	Gases premezcla para la preparación de mezclas de alta dilución	Establece los cálculos de fracción volumétrica y estimación de incertidumbre, para mezclas de referencia que son preparadas con gases premezclados en lugar de gases puros.	N/A	Para el proceso se utilizaron gases puros, como se puede confirmar en las figuras 6 y 7.
Anexo B	Consejos Prácticos	---	---	---
B.1	Equipamiento	<p>Establece lineamientos relacionados con los equipos utilizados:</p> <ul style="list-style-type: none"> -El sistema de flujo debe estar limpio y libre de partículas. -Los elementos se deben reservar para el uso en gases específicos. -El CFM debe estar en la misma orientación durante la calibración y al momento de uso. -Los rangos de trabajo deben ser apropiados. -Las válvulas de cierre deben instalarse entre los reguladores y los CFMs. -Los recorridos de flujo y materiales de construcción se deben minimizar para evitar la interacción con los componentes gaseosos. -Utilizar acero inoxidable 	SI	En el numeral 2.6, se establecieron los lineamientos relacionados con el montaje, garantizando el cumplimiento de los requisitos establecidos en este punto de la norma

B.2	Funcionamiento	Establece lineamientos relacionados con el funcionamiento del sistema de dilución: -Asegurar que la tubería esté purgada suficientemente, para gases puros es satisfactorio hacerlo durante periodos cortos.	SI	En el numeral 3.2.3 se estableció el procedimiento para la operación del sistema de dilución, teniendo en cuenta el paso del venteo para purgar el sistema de dilución.
		Brinda lineamientos para la calibración de los analizadores de gas con los materiales de referencia preparados.	N/A	El procedimiento desarrollado está acotado únicamente a la preparación de las mezclas de referencia.
B.3	Calibración y Precisión	Establece lineamientos para la calibración de los CFMs	N/A	La calibración de los controladores se realizó con un método normalizado y validado, que se encuentra acreditado por el ONAC.
Anexo C	Cálculo de incertidumbres	Se explica en detalle el proceso de estimación de incertidumbre para las composiciones de la mezcla, de acuerdo con lo establecido en el método GUM	SI	En el numeral 4.1.2.1 se detalló el procedimiento realizado para la estimación de incertidumbre en el proceso, a partir del método GUM.

6 ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA PRODUCIDOS

En los capítulos anteriores, se mostró todo el proceso realizado para la preparación de los materiales de referencia por dilución dinámica, utilizando controladores de flujo másico; posteriormente la metodología para la cuantificación de su composición y la estimación de su respectiva incertidumbre y finalmente se presentó la evaluación de la tolerancia de preparación y la revisión de cumplimiento de los requisitos del estándar ISO 6145-7 para garantizar que el proceso de preparación es confiable.

El último parámetro para evaluar en este proceso es la estabilidad de las mezclas que serán utilizadas como gases de calibración, lo cual nos permitirá confirmar el tiempo de validez que tendrán las mezclas sin que se presenten cambios significativos que puedan afectar la composición de éstas.

De acuerdo a lo establecido en la norma ISO 7504:2015, la estabilidad se define como: *“el atributo de una mezcla de gas, en condiciones especificadas, para mantener su composición dentro de los límites de incertidumbre especificada durante un periodo de tiempo especificado”* (ISO 7504:2015 | Normas AENOR).

Para evaluar la estabilidad de las tres (3) mezclas preparadas, se utilizará el método establecido en el anexo A de la norma ISO 16664:2018, para lo cual se realizarán análisis cromatográficos de las mezclas, durante un intervalo de tiempo delimitado, y se evaluarán las diferencias obtenidas.

6.1 Pruebas requeridas para la comprobación de la estabilidad

La norma ISO 16664:2018, establece que para la comprobación de la estabilidad de los materiales de referencia, en primer lugar es necesario realizar el análisis de cada mezcla con un analizador calibrado, en este caso se utilizó un cromatógrafo de gases modelo 8890 de la marca Agilent, en un tiempo inicial definido como t_0 , a partir de este análisis se obtendrá un valor x_0 y $u(x_0)$, que corresponden a la composición de x y su incertidumbre asociada (UNE-EN ISO 16664:2018).

Posteriormente, se debe realizar un segundo análisis, con el mismo analizador, a un tiempo $t_1 > t_0$, y a partir de éste se obtendrá una nueva composición de x con su incertidumbre correspondiente, los cuales serán denominados como x_1 y $u(x_1)$, y que serán diferentes a los valores en el tiempo 0.

Con los datos determinados, se procederá a calcular el estadístico de ensayo D , que se muestra en la siguiente ecuación, establecida en (UNE-EN ISO 16664:2018).

$$D = \frac{|x_0 - x_1|}{\sqrt{u^2(x_0) + u^2(x_1)}} \quad (16)$$

Este parámetro, se evaluará estadísticamente de acuerdo con los criterios de la tabla 35:

Tabla 35. Criterios del estadístico D para las pruebas de estabilidad

$D \leq 2$	Inestabilidad no significativa
$D > 2$	Inestabilidad significativa

Para que este método de ensayo sea válido, es necesario que las incertidumbres de los análisis evaluados sean comparables. Por tanto, se recomienda que los análisis sean realizados con el mismo analizador, bajo condiciones de repetibilidad de la medición⁷.

En caso de que se obtengan resultados del estadístico D superiores a 2, es necesario realizar un adecuado análisis de causas que permita identificar las razones de este resultado, ya que podría no deberse únicamente a una inestabilidad de la mezcla, sino que puede ser originado por una deriva en el instrumento analítico utilizado, un cambio en los patrones de calibración, entre otros.

6.2 Ejecución de las pruebas de estabilidad en las mezclas de gas preparadas

Las pruebas descritas en el numeral anterior, fueron aplicadas a las tres (3) mezclas de H₂ y CH₄ preparadas por el método de dilución dinámica con controladores de flujo másico, con lo cual se pudo ejecutar una evaluación de estabilidad durante un total de tres (3) semanas, por lo cual se puede clasificar como un estudio de estabilidad a corto plazo (Bion et al., 2024).

Los valores de composición y su incertidumbre asociada, para el tiempo t_0 , obtenidos mediante el proceso de análisis y cuantificación por cromatografía de gases, corresponden al primer análisis realizado una vez se prepararon las mezclas y que se muestran en las tablas 30 a 32. Posteriormente, se realizaron análisis una (1) semana después de la preparación, dos (2) semanas después de la preparación y tres (3) semanas después de la preparación, por lo que se evaluaron tres estadísticos D, en los tiempos t_1 , t_2 y t_3 , siendo $t_3 > t_2 > t_1 > t_0$.

En las tablas 36 a 38 se muestran los resultados obtenidos de composición e incertidumbre para las tres (3) mezclas en cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 36. Resultados de composición obtenidos para el MR1 en tres (3) semanas

Compuesto	x_0	$u(x_0)$	x_1	$u(x_1)$	x_2	$u(x_2)$	x_3	$u(x_3)$
	% mol							
H ₂	0,987	0,034	0,992	0,033	0,964	0,032	0,966	0,035

⁷ Condiciones de repetibilidad de la medición: *Conjunto de condiciones que incluye el mismo procedimiento de medida, los mismos operadores, el mismo sistema de medición, las mismas condiciones de operación y la misma locación; replicando las mediciones al mismo objeto en un periodo corto de tiempo (VIM, 2012).*

CH ₄	99,013	0,058	99,008	0,049	99,036	0,069	99,034	0,033
-----------------	--------	-------	--------	-------	--------	-------	--------	-------

Tabla 37. Resultados de composición obtenidos para el MR2 en tres (3) semanas

Compuesto	x ₀	u(x ₀)	x ₁	u(x ₁)	x ₂	u(x ₂)	x ₃	u(x ₃)
	% mol							
H ₂	52,799	0,058	52,848	0,033	52,792	0,033	52,731	0,038
CH ₄	47,201	0,029	47,152	0,020	47,208	0,020	47,269	0,020

Tabla 38. Resultados de composición obtenidos para el MR3 en tres (3) semanas

Compuesto	x ₀	u(x ₀)	x ₁	u(x ₁)	x ₂	u(x ₂)	x ₃	u(x ₃)
	% mol							
H ₂	99,044	0,078	99,054	0,079	99,063	0,094	99,029	0,097
CH ₄	0,956	0,020	0,946	0,021	0,937	0,022	0,971	0,018

En las figuras 22 a 24 se observa de forma gráfica los resultados de composición obtenidos para cada mezcla, en los cuatro (4) materiales de referencia que preparados.

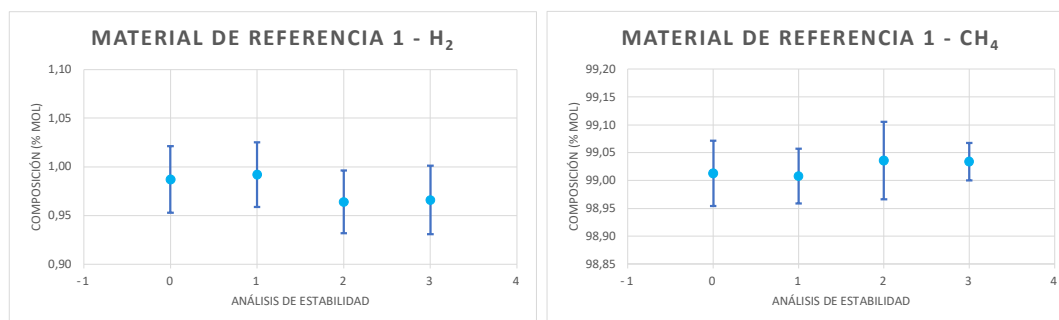


Figura 22. Composiciones de MR 1 obtenidas en tres (3) semanas

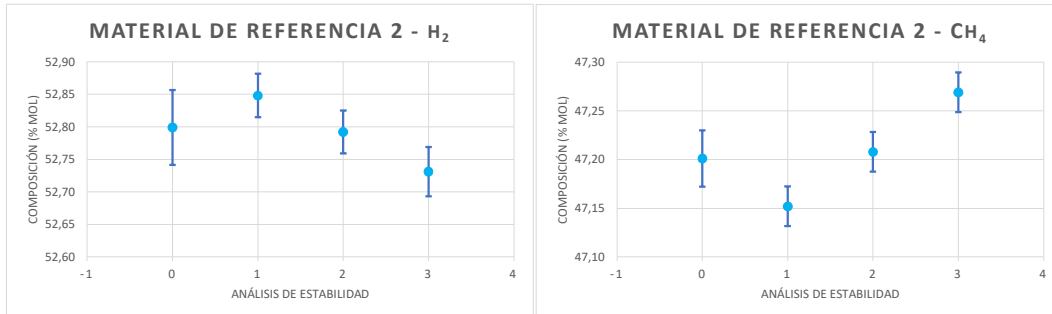


Figura 23. Composiciones de MR 2 obtenidas en tres (3) semanas

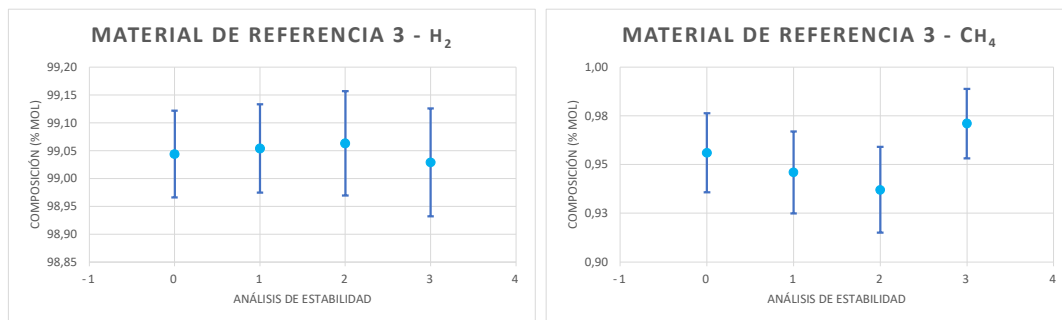


Figura 24. Composiciones de MR 3 obtenidas en tres (3) semanas

A partir de estos datos, se realizó el cálculo del estadístico D de acuerdo con la ecuación 16, para evaluar la estabilidad en cada uno de los tiempos. En todas las semanas se comparó el valor obtenido con respecto a los análisis en el tiempo t_0 . Los resultados se muestran en las tablas 39 a 41.

Tabla 39. Estadístico de estabilidad D para el MR1

Compuesto	Semana 1	Semana 2	Semana 3
	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂	0,105	0,489	0,428
CH ₄	0,066	0,254	0,312

Tabla 40. Estadístico de estabilidad D para el MR2

Compuesto	Semana 1	Semana 2	Semana 3
	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂	0,736	0,105	0,986
CH ₄	1,384	0,198	1,920

Tabla 41. Estadístico de estabilidad D para el MR3

Compuesto	Semana 1	Semana 2	Semana 3
	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂	0,0901	0,1562	0,1205
CH ₄	0,3428	0,6366	0,5573

Cabe resaltar que todos los análisis se realizaron bajo condiciones de repetibilidad de acuerdo con la definición establecida en el numeral 6.2.

A continuación, se presenta el análisis de los resultados obtenidos, durante las pruebas de estabilidad realizadas a los materiales de referencia preparados.

6.3 Análisis de los resultados de estabilidad obtenidos

De acuerdo con los resultados obtenidos para el estadístico *D*, evaluado durante las tres semanas de prueba, se evaluó si las mezclas mantuvieron su composición sin presentar cambios significativos, según el criterio establecido en la tabla 35. Los resultados se presentan en las tablas 42 a 44.

Tabla 42. Criterio de estabilidad aplicado para el MR1

Compuesto	Semana 1	Semana 2	Semana 3
	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂	Aceptable	Aceptable	Aceptable
CH ₄	Aceptable	Aceptable	Aceptable

Tabla 43. Criterio de estabilidad aplicado para el MR2

Compuesto	Semana 1	Semana 2	Semana 3
	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂	Aceptable	Aceptable	Aceptable
CH ₄	Aceptable	Aceptable	Aceptable

Tabla 44. Criterio de estabilidad aplicado para el MR3

Compuesto	Semana 1	Semana 2	Semana 3
	D ₁	D ₂	D ₃
H ₂	Aceptable	Aceptable	Aceptable
CH ₄	Aceptable	Aceptable	Aceptable

De acuerdo con lo anterior, se puede afirmar que para todas las mezclas se obtuvieron resultados satisfactorios de estabilidad, durante las tres semanas de ejecución de pruebas, lo que indica que los materiales de referencia no presentan variaciones significativas de composición, en intervalos de tiempo cortos, que puedan afectar las calibraciones de los analizadores de gas.

Para evaluar la estabilidad en tiempos más prolongados, es necesario continuar aplicando las pruebas de estabilidad en intervalos más extensos (por ejemplo, mensualmente), con el fin de realizar un estudio estabilidad a largo plazo que permita identificar un tiempo de validez más extenso para los materiales de referencia.

7 CONCLUSIONES

- Se instaló un sistema de dilución dinámica, utilizando controladores de flujo másico de temperatura constante, con el cual se realizó la producción de tres (3) mezclas binarias de metano e hidrógeno con composiciones entre 1 y 99 %mol de hidrógeno, siguiendo los lineamientos establecidos en el documento normativo UNE-EN ISO 6145-7:2020.
- Se generó una herramienta computacional, en la plataforma de office .NET, usando lenguajes de C# y Python, la cual permitió realizar el proceso cuantitativo asociado a la producción de los materiales de referencia, iniciando desde la selección y generación de curvas de calibración de los CFMs y como resultado final se puede determinar la cuantificación de la composición y la estimación de la incertidumbre asociada.
- Se realizó el proceso de estimación de incertidumbre asociada a las composiciones de las mezclas, utilizando los métodos GUM y Monte Carlo, obteniendo una diferencia máxima de 0,0004 %mol; inferior al límite permisible calculado de 0,0005 %mol (establecido en la *JCGM101-2008*) por lo tanto, se puede afirmar que los dos métodos son estadísticamente comparables.
- Para las mezclas preparadas, se obtuvieron incertidumbres inferiores a 0,22% relativo a la composición de H₂ y CH₄, la cual es aceptable teniendo en cuenta que, típicamente las incertidumbres obtenidas en los MR disponibles comercialmente oscila entre 0,1 % y 1,0 % relativa a la composición.
- Se determinó la tolerancia de preparación de las mezclas, con el fin de tener una medida de la diferencia entre la composición teórica esperada y la composición real obtenida por cromatografía de gases. Se estableció que este parámetro debe ser inferior al 5% y fue posible evidenciar que los materiales de referencia 1 y 3 (que corresponden a las composiciones en los extremos del intervalo: 1 y 99 %mol) cumplen satisfactoriamente con este requisito.
- El porcentaje de tolerancia para la mezcla con composición intermedia (50 % H₂), indicó un valor de 5,2 %, ligeramente superior al límite establecido. Un análisis de las causas permitió atribuir esta desviación a que un CFM operó en el 18% de su capacidad máxima y el otro equipo operó al 90% de su capacidad máxima. Esta condición se puede solventar integrando CFMs adicionales para lograr condiciones de operación favorables (entre el 20% y el 80% de la capacidad máxima).

- Se evaluó la estabilidad de las mezclas, siguiendo los lineamientos descritos en la norma ISO 16664:2018, mediante un estudio de estabilidad a corto plazo, que consistió en analizar semanalmente por cromatografía de gases, las mezclas preparadas durante tres (3) semanas. Los resultados de estabilidad en todos los casos fueron satisfactorios, encontrando valores del estadístico D (propuesto en el Anexo A de la ISO 16664:2018) inferiores a 2,0.

8 RECOMENDACIONES

- Se recomienda ampliar el sistema de dilución para continuar realizando pruebas de desempeño del método, generando mezclas con compuestos diferentes tales como el monóxido de carbono, oxígeno, nitrógeno y otros hidrocarburos, los cuales son ampliamente utilizados en la industria del gas natural y en otros sectores como los Centros de Diagnóstico Automotor.
- Con el objeto de lograr el límite de tolerancia del 5%, en el alcance estudiado, se recomienda ampliar la disponibilidad de controladores de flujo másico, adquiriendo al menos dos CFMs adicionales con alcance de medición de 50 scm³/min.
- Continuar realizando pruebas de estabilidad de largo plazo (por un tiempo no inferior a un año) a las mezclas de gas preparadas, con el fin de contar con datos que permitan hacer un análisis de estabilidad más robusto, sobre la vigencia de las mezclas por periodos de tiempo más extensos.
- Desarrollar una versión de la herramienta de cálculo “*MR por dilución*”, que permita la inclusión de diferentes tipos de mezclas y el uso de más de dos controladores para mejorar los límites de tolerancia y ampliar la gama de gases a diluir.

9 REFERENCIAS

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>

Bion, A. G. H., Dacuya, A. C., Junsay, A. T., Amandy, G. V., & Ebarvia, B. S. (2024). Development of reference materials: Homogeneity and stability assessment based on the determination of chloramphenicol in fish muscle. *Measurement: Sensors*, 101763. <https://doi.org/10.1016/j.measen.2024.101763>

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

Castillo, D. (2023). *PROPUESTA TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA GASEOSOS REQUERIDOS EN ANALIZADORES DE GAS UTILIZANDO UN MÉTODO DE DILUCIÓN DINÁMICA*.

Castillo, D., & Fuentes, J. (2011). *Recertificación de materiales de referencia gaseosos*.

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

Directorio Oficial de Acreditados de ONAC. (s/f). ONAC. Recuperado el 19 de junio de 2023, de <https://onac.org.co/directorio-de-acreditados/>

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>

Gas Chromatography Fundamentals | Agilent. (s/f). Recuperado el 4 de junio de 2025, de <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/what-is-gas-chromatography>

GPSA Engineering Data Book Section. (s/f). GPSA Engineering Data Book Section 23. En *GPSA Engineering Data Book*.

Guo, B., & Ghalambor, A. (2005). *Natural Gas Engineering Handbook*.

Hoja de ruta para el hidrógeno en Colombia. (2022).

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

ISO 7504:2015 | Normas AENOR. (s/f). Recuperado el 16 de febrero de 2025, de <https://tienda.aenor.com/norma-iso-7504-2015-053596>

ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia. (s/f). Recuperado el 27 de noviembre de 2022, de <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:17034:ed-1:v1:es>

ISO/IEC 17025:2017(es), *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. (s/f). Recuperado el 27 de febrero de 2025, de <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-iec:17025:ed-3:v2:es>

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

JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6). (s/f). Recuperado el 23 de febrero de 2025, de https://ilac.org/latest_ilac_news/jcgm-guide-to-uncertainty-in-measurement-gum-6-published/

JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6)—Supplement 1. (s/f). Recuperado el 23 de febrero de 2025, de https://ilac.org/latest_ilac_news/jcgm-guide-to-uncertainty-in-measurement-gum-6-published/

JCGM101-2008. (s/f). BIPM. Recuperado el 28 de febrero de 2025, de <https://www.bipm.org/en/doi/10.59161/jcgm101-2008>

Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures. (2008). *Evaluation of measurement data—Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement”—Propagation of distributions using a Monte Carlo method*. JCGM.

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>

Laminar DP Mass Flow Controller for Gas. (s/f). Alicat Scientific. Recuperado el 12 de enero de 2025, de <https://www.alicat.com/products/gas-flow/mass-flow-controller/laminar-dp-mass-flow-controllers/>

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>

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., & Sega, 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>

Silva, B. (2023). *Traducción de herramientas enfocadas a la estimación de la incertidumbre de medición de hidrocarburos elaboradas en Excel al lenguaje de programación C# en la Corporación de Desarrollo Tecnológico del Gas*. UIS.

Sistema GC inteligente, flexible y ampliable | Agilent. (s/f). Recuperado el 4 de junio de 2025, de <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/8890-gc-system>

UNE-EN ISO 6145-1:2020. (s/f). Recuperado el 12 de diciembre de 2022, de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0063765>

UNE-EN ISO 6145-7:2020. (s/f). Recuperado el 13 de junio de 2023, de <https://tienda.aenor.com/norma-une-en-iso-6145-7-2020-n0063764>

UNE-EN ISO 16664:2018 Análisis de gas. Manejo de gases y mezcl... (s/f). Recuperado el 16 de febrero de 2025, de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0059752>

UNE-ISO 7504:2016 Análisis de gas. Vocabulario. (s/f). Recuperado el 12 de febrero de 2025, de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=norma-une-iso-7504-2016-n0057523>

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>

Villamizar, C., & Duarte, J. (2019). *Construcción de Sistemas de presión en el intervalo de medio y alto vacío.* 14.

Wolfgang A., S., & Lazos Martínez, R. J. (2000). Guía para estimar la incertidumbre. *CENAM*, 27.

ANEXO A SOPORTES PARA APROXIMACIÓN ENTRE GAS IDEAL Y GAS REAL

La norma ISO 6145-7, seleccionada para la implementación del proceso de preparación de materiales de referencia por dilución, establece la determinación de la fracción volumétrica por medio de los caudales volumétricos controlados y medidos en los CFMs, tal como se representa en la ecuación 3.

Teniendo en cuenta, que en la industria del gas natural y en los sectores relacionados, es utilizado para la calibración de los analizadores la fracción molar, en el proyecto desarrollado y expuesto en el presente documento se asumió que la fracción volumétrica es igual a la fracción molar, lo que puede ser demostrado identificando las siguientes expresiones:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (A1)$$

$$v_i = \frac{V_i}{V_{total}} \quad (A2)$$

x_i	Fracción molar del compuesto i	v_i	Fracción volumétrica del compuesto i
n_i	Número de moles del compuesto i	V_i	Volumen del compuesto i
n_{total}	Número de moles totales	V_{total}	Volumen total de la mezcla

Considerando la ecuación de los gases ideales, una mezcla binaria con componentes A y B estaría representada por las siguientes ecuaciones:

$$P_{(A,B)}V_{(A,B)} = n_{(A,B)}RT_{(A,B)} \quad (A3)$$

$$PV_{(total)} = n_{(total)}RT \quad (A4)$$

$P_{(A,B)}$	Presión del compuesto A o B en la mezcla	P	Presión de la mezcla
$V_{(A,B)}$	Volumen del compuesto A o B en la mezcla	$V_{(total)}$	Volumen total de mezcla
$n_{(A,B)}$	Número de moles del compuesto A o B	$n_{(total)}$	Número de moles totales en la mezcla
R	Constante de los gases	R	Constante de los gases
$T_{(A,B)}$	Temperatura del compuesto A o B en la mezcla	T	Temperatura de la mezcla

Igualando las dos ecuaciones obtenemos lo siguiente:

$$\frac{P_{(A,B)}V_{(A,B)}}{PV_{(total)}} = \frac{n_{(A,B)}RT_{(A,B)}}{n_{(total)}RT} \quad (A5)$$

La presión y temperatura de los compuestos de la mezcla son iguales a los de la mezcla total, por lo que en la ecuación se pueden cancelar, al igual que la constante de los gases, obteniendo que:

$$\frac{V_{(A,B)}}{V_{(total)}} = \frac{n_{(A,B)}}{n_{(total)}} \quad (A6)$$

Con esto es posible afirmar que la fracción volumétrica es igual a fracción molar, sin embargo para esto se asumió que la mezcla de gas tiene un comportamiento ideal y que por tanto su factor de compresibilidad (Z) es aproximadamente 1,0 (Guo & Ghalambor, 2005).

En principio, esto se puede establecer si se tiene en cuenta que la mezcla de hidrógeno y metano es una mezcla en donde las fuerzas de interacción son bajas y que se encontrará a presiones inferiores a 100 psi. Para dar un mayor sustento a esta afirmación, podemos determinar la presión y temperaturas pseudoreducidas de las mezclas y a partir de una gráfica de compresibilidad del gas natural determinar la proximidad a la idealidad ($Z \approx 1,0$), siguiendo lo descrito en (GPSA Engineering Data Book Section 23).

En la tabla 45, se muestran las temperaturas y presiones pseudocríticas para el metano y el hidrógeno.

Tabla 45. Tpc y Ppc del hidrógeno y metano

Componente	Presión crítica (psia)	Temperatura crítica (K)
Hidrógeno (H ₂)	1885,5	33,2
Metano (CH ₄)	666,4	190,6

Con estos valores se determinan las presiones y temperaturas pseudoreducidas a partir de las siguientes ecuaciones (GPSA Engineering Data Book Section).

$$T_{pr} = \frac{T}{\sum x_i \cdot T_{ci}} = \frac{T}{T_{pc}} \quad (A7)$$

T_{pr} Temperatura pseudoreducida

T Temperatura de la mezcla

$$P_{pr} = \frac{P}{\sum x_i \cdot P_{ci}} = \frac{P}{P_{pc}} \quad (A8)$$

P_{pr} Presión pseudoreducida

P Presión de la mezcla

X_i	Fracción molar del compuesto i en la mezcla	X_i	Fracción molar del compuesto i en la mezcla
T_{ci}	Temperatura crítica del compuesto i	P_{ci}	Presión crítica del compuesto i
T_{pc}	Temperatura pseudocrítica	P_{pc}	Presión pseudocrítica

Tomando la presión de la mezcla como 100 psia y la temperatura como 294,15 K, que corresponden al promedio de presión de llenado de las mezclas y la temperatura del laboratorio, tendríamos los siguientes valores de presión y temperaturas pseudoreducidas para las tres (3) mezclas preparadas (ver tabla 46).

Tabla 46. T_{pr} y P_{pr} de las mezclas preparadas

N° de mezcla	Componente A	Componente B	x_A	x_B	T_{pr}	P_{pr}
1	H ₂	CH ₄	0,01	0,99	1,56	0,15
2	H ₂	CH ₄	0,50	0,50	2,63	0,08
3	CH ₄	H ₂	0,01	0,99	8,46	0,05

Llevando los valores de T_{pr} y P_{pr} a la gráfica compresibilidad (ver figura 25) de los gases es posible identificar que todas las mezclas se encuentran en la zona marcada en el círculo rojo, confirmando que el factor de compresibilidad para las mezclas preparadas es muy cercano uno, lo que valida la suposición de idealidad realizada y confirma que la fracción volumétrica es equivalente a la fracción molar, para el caso de estudio.

ANEXO B PROCESO DE ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE POR LOS MÉTODOS GUM Y MONTE CARLO

El proceso de estimación de incertidumbre comprende 7 etapas, que pueden ser identificadas en el diagrama que se muestra a continuación (figura 26).

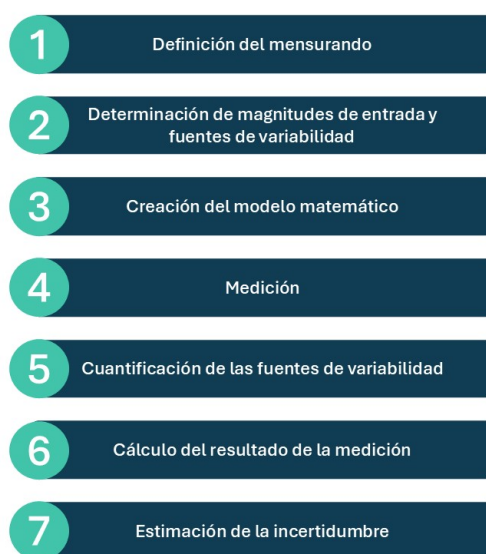


Figura 26. Etapas en el proceso de estimación de incertidumbre de medición

Tanto el método GUM como el método de Monte Carlo se ejecutan según lo propuesto en la figura 26, inclusive ambos se ejecutan de la misma forma hasta la etapa 5 y difieren únicamente en los pasos 6 y 7. De acuerdo con lo anterior, en la tabla 47 se muestra el desarrollo de cada etapa en el proceso de preparación de materiales de referencia utilizando controladores de flujo másico.

Tabla 47. Desarrollo de las etapas de estimación de incertidumbre en el proceso de preparación de MR por dilución

Etapa de estimación de incertidumbre	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	Medición de los caudales volumétricos en los CFMs utilizados para la dilución
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 y que se encuentra en las tablas 5 y 6.
Cálculo del resultado de medición	Utilizando el modelo matemático se determina el valor del mensurando	A partir de las mediciones realizadas, se calcularon los valores de fracción volumétrica utilizando la ecuación 3 y que se indican en la tabla 13.
Estimación de la incertidumbre	Estimación de la incertidumbre de medición por medio de los métodos GUM y Monte Carlo	Para el proceso desarrollado es realizada a partir de las incertidumbres de calibración de los CFM.

Para los dos métodos, se debe realizar la reducción de las fuentes de incertidumbre, que consiste en obtener las incertidumbres estándar. Debido a que las incertidumbres de los caudales provienen de datos de calibración se considera que tienen una distribución de probabilidad normal y la incertidumbre estándar se obtiene dividiendo la incertidumbre reportada en la calibración entre el factor de cobertura (k).

El método GUM es uno de los métodos más reconocidos y aceptados para la estimación de incertidumbre, en el cual se 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 (Wolfgang A. & Lazos Martínez, 2000).

En este método, es necesario calcular los coeficientes de sensibilidad, que representan la tasa de cambio del mensurando respecto a un cambio unitario en la magnitud de entrada y se determinan a partir de las derivadas parciales del mensurando con respecto a cada una de las fuentes de variabilidad (Wolfgang A. & Lazos Martínez, 2000).

Finalmente, la incertidumbre estándar combinada se determina de acuerdo a lo establecido en la GUM, por la siguiente ecuación (*JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6) published International Laboratory Accreditation Cooperation*)

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_N}\right)^2 u^2(x_N)} \quad (\text{B1})$$

La incertidumbre expandida corresponde a la incertidumbre combinada multiplicada por el factor de cobertura k , para un nivel de confianza del 95%.

Por su parte, el método de Monte Carlo es una técnica de simulación computacional que consiste en aproximar expresiones matemáticas complejas usando una gran cantidad de muestras de distribuciones de probabilidad, con las cuales se genera un alto número de resultados que son analizados estadísticamente para obtener una solución (*JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6)*).

Para la estimación de incertidumbre en las mediciones, la simulación de Monte Carlo es una herramienta muy útil, ya que, al realizar una gran cantidad de mediciones simuladas, se puede aproximar la distribución de probabilidad que sigue el mensurando, sin necesidad de realizar aproximaciones en el simulado (Silva, 2023).

Si se tiene una fuente de variabilidad con una distribución normal, los parámetros involucrados son la media de la variable y la varianza (incertidumbre al cuadrado de la variable). Por tanto, se debe tomar un número aleatorio z de la distribución normal estándar y calcular lo establecido en la siguiente ecuación, siendo \bar{x} el valor medido de la fuente y $u(x)$ sus incertidumbres correspondientes.

$$\bar{x} + (u(x) * z) \quad (\text{B2})$$

La generación del número aleatorio de resultados para la distribución normal depende del lenguaje de programación utilizado, en Excel se genera con la siguiente función:

$$\bar{x} + (u(x) * \text{INV. NORM. ESTAND (ALEATORIO ())}) \quad (\text{B3})$$

En el lenguaje "Python", se generan las simulaciones a partir de la siguiente función:

$$\bar{x} + (u(x) * \text{np. random. normal}) \quad (\text{B4})$$

Finalmente, para la determinación de la incertidumbre expandida y el factor de cobertura, se deben ordenar todos los datos simulados y evaluados en el modelo matemático de menor a mayor y determinar el intervalo superior e inferior del intervalo de cobertura, a partir de la expresión que se muestra a continuación (*JCGM Guide to uncertainty in measurement (GUM-6) - Supplement 1*).

$$q = pM \quad (\text{B5})$$

Donde

q Posición en el listado ordenado

p Probabilidad deseada para el intervalo de cobertura en fracción (0,95)

M Número de ensayos de la simulación

El límite superior en el intervalo es el número en la posición $\frac{M+q}{2}$ y la incertidumbre expandida U es la diferencia entre este valor y el valor esperado del mensurando, es decir el promedio de los datos simulados y evaluados en la ecuación del modelo de medición.

Finalmente, el factor de cobertura se obtiene a partir de la siguiente ecuación

$$k = \frac{U(y)}{u(y)} \quad (\text{B6})$$

ANEXO C INSTRUCTIVO DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE VACÍO

Como se mencionó en el numeral 2.4, para disminuir la presencia de aire en los cilindros que contendrán la mezcla preparada, se utilizó un sistema de vacío. En la figura 27 se muestra el esquema del sistema utilizado con cada una de sus partes, para facilitar su identificación.

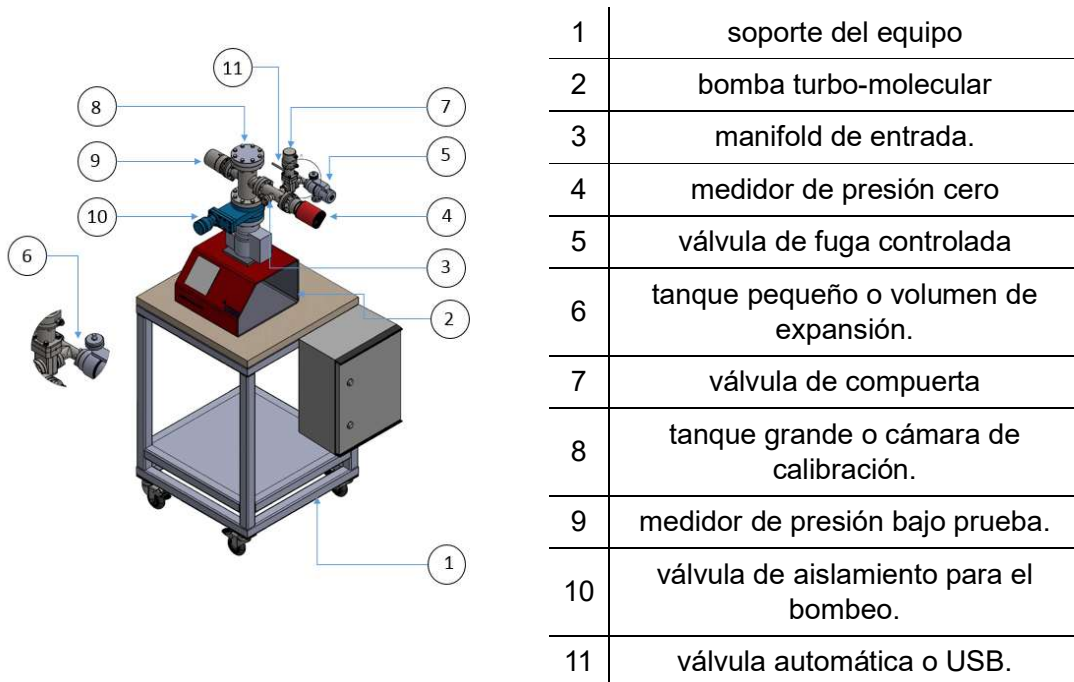


Figura 27. Esquema del sistema y sus componentes

Cabe destacar que este tipo de equipo cuenta con distintas funcionalidades adicionales a la utilizada para este proyecto, en el instructivo presentado a continuación únicamente se presentan los pasos para la ejecución del proceso de vaciado del cilindro que contendrá la mezcla final.

1. Conectar el cilindro que será sometido al proceso de vacío a la válvula de fuga controlada (5) por medio de un tubing de $\frac{1}{4}$ in (ver figura 28), asegúrese que no existen fugas y que la(s) válvula(s) del cilindro se encuentren cerradas.



Figura 28. Conexión del cilindro al sistema de vacío

2. Conectar el equipo y la válvula de aislamiento para el bombeo (10) a una fuente de alimentación de eléctrica de 110 V.
3. Encender el sistema de vacío con el botón ubicado en la parte lateral derecha (ver figura 29)



Figura 29. Botón de encendido del sistema de vacío

4. Abrir la válvula de aislamiento para el bombeo (10) y la válvula de fuga controlada.
5. En el panel de control del sistema, mover las flechas laterales, con el fin de ubicar la opción de ajuste de presión en el display del sistema de vacío, la cual se debe configurar para alcanzar presiones inferiores a $5,0 \times 10^{-5}$ hPa, oprimir el botón de inicio/fin para realizar el proceso de vacío (ver figura 30).



Figura 30. Panel de control del sistema de vacío

6. Una vez el sistema alcance la presión de vacío configurada, se debe oprimir nuevamente el botón de inicio/fin, cerrar la válvula del cilindro, y finalmente abrir la válvula de fuga controlada (5), hasta que el sistema alcance nuevamente la presión atmosférica. Finalmente, desconectar el cilindro del sistema de vacío y etiquetarlo para evitar confusiones al momento de realizar la preparación de las mezclas (ver figura 31).



Figura 31. Etiquetado de los cilindros posterior al proceso de vacío

7. Apagar y desconectar el sistema de vacío y la válvula de aislamiento para el bombeo.

ANEXO D INSTRUCTIVO DE OPERACIÓN DE LOS CONTROLADORES DE FLUJO MÁSSICO

Para realizar una correcta preparación de las mezclas, es necesario garantizar una adecuada manipulación de los controladores de flujo másico. A continuación, se encuentran las principales consideraciones para tener en cuenta para el correcto uso de estos instrumentos.

1. El equipo es instalado en el sistema de dilución teniendo en cuenta el sentido de flujo que se muestra con una flecha ubicada en la parte inferior del display (ver figura 32)



Figura 32. Sentido de flujo en los CFMs

2. Se realiza el suministro de energía eléctrica utilizando el conector de alimentación que se conecta en la parte superior del CFM y alimentándolo a 110 V (ver figura 33).



Figura 33. Conexión del CFM a la energía eléctrica

3. Para una correcta operación de los CFMs se selecciona el tipo de gas que va a fluir por cada controlador y se realiza el ajuste de los caudales a controlar.

4. Se debe monitorear durante todo el proceso de mezclado, las condiciones de presión absoluta, temperatura y caudal, a la cual están operando los CFMs para evitar que los equipos operen fuera de sus especificaciones (ver figura 34).



Figura 34. Indicaciones mostradas por los CFMs

En la tabla 48 se muestran algunas de las principales especificaciones de estos equipos, las cuales se deben tener en cuenta durante su operación (*Laminar DP Mass Flow Controller for Gas*)

Tabla 48. Principales especificaciones de los CFMs

Características CFMs	
Intervalo de control en estado estable	0,01 – 100 % del fondo de escala
Presión de operación	11.5 – 160 psia
Intervalo de operación en temperatura	-10 °C a 60 °C (ambiente y del gas)
Intervalo de operación de humedad relativa	0 a 95 %, sin que se presente condensación
Función de la válvula	Normalmente cerrada
Tiempo de respuesta típico	30 ms
Tiempo de calentamiento típico	< 1 s

ANEXO E PROCEDIMIENTO TÉCNICO DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE DILUCIÓN

A continuación se presenta el procedimiento planteado, el cual se basa en lo establecido en la norma ISO 6145-7 (*UNE-EN ISO 6145-7:2020*).

1. Utilizando el sistema de vacío realice el vaciado de los cilindros para disminuir la presencia de aire hasta donde sea posible, siguiendo el instructivo establecido en el numeral 3.2.1.
2. Realizar la apertura de los cilindros que contienen el gas matriz y el gas de calibración y los reguladores conectados a cada uno de estos, a una presión que no supere 160 psia (presión máxima de operación de los controladores). Se recomienda que las presiones de cada gas se fijen entre 80 y 120 psi (ver figura 35).



Figura 35. Apertura y regulación de presión de los gases puros

3. Para permitir el flujo de los gases puros al sistema, se abren las válvulas de entrada y posteriormente las válvulas de venteo que se encuentran en el panel de válvulas, esto con el fin de realizar una purga de las líneas que conforman el sistema de dilución y por el cual fluirán los gases, eliminando el aire y los contaminantes que puedan estar presentes en las tuberías del sistema.
4. Posteriormente, se configura en los CFMs los gases que fluirán por cada uno de éstos y los caudales determinados en la tabla 13. Se conecta el cilindro contenedor de la mezcla al sistema de dilución y se cierran las válvulas de venteo. Inmediatamente, se debe abrir la válvula del cilindro y de forma cuidadosa la válvula de aguja ubicada antes de éste, monitoreando constantemente la presión en los controladores para evitar que tengan una presión de vacío por debajo de la presión de operación mostrada en la tabla 48.

- Realizar el llenado del cilindro contenedor, monitoreando constantemente la presión en los controladores, hasta alcanzar una presión aproximada de 100 psia. Una vez se alcance la presión requerida, se cierra la válvula del cilindro, las válvulas de los gases y se abren las válvulas de venteo, realizando igualmente una apertura cuidadosa de la válvula de aguja de forma que se eviten altas caídas de presión que puedan generar daños en los equipos.
- Una vez el sistema de dilución esté despresurizado, se desinstala del sistema de dilución el cilindro que contiene la mezcla preparada, y se etiqueta indicando la composición preparada y la fecha de mezcla (ver figura 36).



Figura 36. Etiquetado de los cilindros contenedores de las mezclas

- Para favorecer la homogenización de la mezcla, el cilindro contenedor se calienta con una cinta de calentamiento durante un tiempo aproximado de una (1) hora, a una temperatura máxima de 50°C (ver figura 37).



Figura 37. Calentamiento del cilindro con la mezcla

ANEXO F HERRAMIENTA MR POR DILUCIÓN

MR por Dilución es una herramienta especializada, diseñada para optimizar la preparación de mezclas de gases de referencia. Su objetivo principal es calcular los flujos de gas requeridos en los CFMs, garantizando que la mezcla resultante alcance la composición requerida para ser utilizada como Material de Referencia en la calibración de analizadores de gas.

Sus principales características, se listan a continuación.

a) Cálculo Automático de Flujos:

- ✓ Determina los flujos óptimos en scm^3/min para cada controlador, basándose en la fracción molar deseada y los controladores seleccionados.
- ✓ Soporta ajustes en tiempo real para adaptarse a cambios en las condiciones de la preparación.

b) Validación de Parámetros:

- ✓ Asegura que la selección de controladores sea compatible con la fracción molar deseada.

c) Interfaz Simplificada:

- ✓ Solicita la mínima cantidad de parámetros

La herramienta fue desarrollada por medio de las siguientes tecnologías:

- ✓ **Backend:** C# + Python
- ✓ **Frontend:** C# + CSS, Chart.js
- ✓ **Seguridad:** Protocolos de validación de entradas para evitar errores humanos en parámetros críticos.

Para su funcionamiento, la herramienta cuenta con el siguiente layout (ver figura 38):

- *Header* en la parte superior. Presenta el nombre de la aplicación y el logo de la empresa.
- *Navigation* al costado izquierdo. Posee botones para navegación entre sus 3 distintas secciones.
- *Content* compuesto por el resto de área disponible en pantalla, allí están los elementos para el ingreso de datos, así como la presentación de datos de salida, cálculos entre otra información

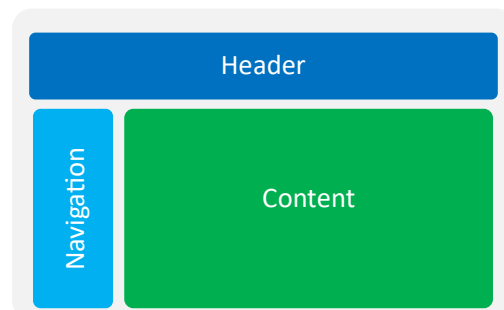


Figura 38. Layout de "MR por dilución"

El primer módulo, denominado **Selección**, tiene como propósito solicitar datos de entrada y entregar como datos de salida el valor a ajustar en los controladores para diferentes fracciones molares. El contenido de la página se divide en 2 Secciones, como se observa en la figura 39:

La imagen muestra la interfaz de usuario del módulo 'Selección'. En la parte superior izquierda, el título 'MR por dilución' está acompañado de un menú de navegación con tres opciones: 'Selección' (seleccionada), 'Controladores' y 'Cálculos'. En la parte superior derecha, se encuentra el logo de 'CDT DE GAS 21'. El contenido principal está dividido en dos secciones: 'Datos de Entrada' y 'Datos de Salida'. La sección 'Datos de Entrada' contiene tres campos: un campo de texto para 'Ingresa la fracción molar del componente A' con el valor '0', y dos campos de lista desplegable para 'Selecciona el FS del controlador A' y 'Selecciona el FS del controlador B'. La sección 'Datos de Salida' muestra dos líneas de información: 'Caudal controlador A' con el valor '0 scm3/min' y 'Caudal controlador B' con el valor '0 scm3/min'.

Figura 39. Módulo "Selección" de la herramienta "MR por dilución"

La sección datos de Entrada: dispone de 3 elementos de entrada de datos, donde el valor de selección de los 2 primeros elementos Fracción molar y FS controlador del componente A filtran las opciones disponibles del elemento de entrada FS para el controlador del componente A.

La lógica aplicada permite determinar que controladores son válidos para ser seleccionados para el compuesto B, y se basa en la revisión de los controladores que tienen un rango de control que se ajuste al flujo requerido para el componente B, el cual se ha calculado según la fracción molar ingresada y el rango de control seleccionado para el controlador A.

A nivel de código la implementación se ha realizado con C# a través de LINQ que es una herramienta que permite manipular y consultar datos de forma declarativa, integrando la lógica de consultas directamente en el código.

En la sección de datos de salida, una vez se selecciona el controlador para el compuesto B en la aplicación se activa un servicio llamado *CalculadoraFlujos*, que fue diseñado para tomar como datos de entrada la fracción molar y los FS del controlador del componente A y entregar como resultado los flujos corregidos que se deben ajustar en los controladores. La corrección de los flujos se realiza conforme los datos de calibración de los controladores y el cálculo de la ecuación del error (para esto se creó una función de cálculo de regresión lineal). Nuevamente el código de esta sección se ha realizado con C#.

Cualquier modificación sobre los datos de entrada fracción molar o el FS controlador del componente A causa un *reset* en valor FS controlador del componente A y los flujos calculados.

El segundo módulo, denominado **Controladores**, presenta información de interés de los controladores, esto es: datos de calibración, grafica del error y los datos de pendiente e intercepción para la corrección del error (ver figura 40). Las gráficas fueron elaboradas a través del paquete Chart.js.

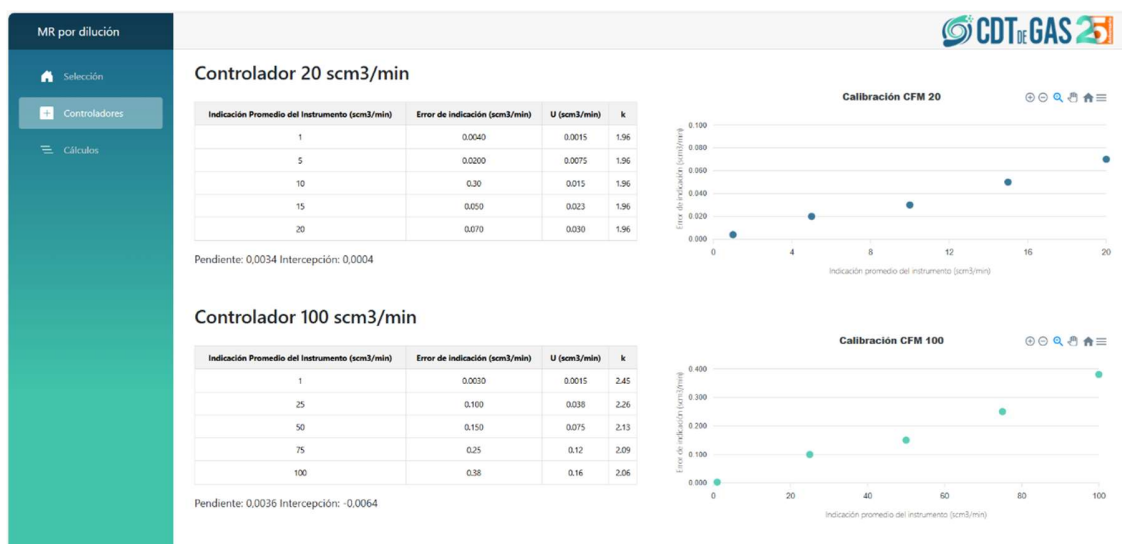


Figura 40. Módulo "Controladores" de la herramienta "MR por dilución"

El tercer y último módulo, se denomina **Cálculos**, y está diseñado para presentar la cuantificación de la composición. Mostrando los datos de los flujos y la fracción molar con

sus correspondientes incertidumbres estimadas por los métodos de GUM y Monte Carlo (ver figura 41).

Para esto se crearon 2 scripts en Python (uno por método) y un servicio en C#, para interpolar la incertidumbre del flujo corregido calculado en la sección de Selección.

MR por dilución

CDT DE GAS 21

Cuantificación de la composición

Compuesto	qv (scm3/min)	x (%molar)	Gum			Montecarlo		
			u (%molar)	k	U (%molar)	u (%molar)	k	U (%molar)
A	1,0038	0,010003	1,1E-05	2	2,2E-05	1,1E-05	1,91	2,1E-05
B	99,35	0,99	1,1E-05	2	2,2E-05	1,1E-05	1,91	2,1E-05

Figura 41. Módulo "Cálculos" de la herramienta "MR por dilución"

ANEXO G ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO PARA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS

La cromatografía de gases es una de las técnicas más usadas en análisis cualitativos y cuantitativos, para analitos fácilmente volátiles. En ésta, los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia de su reparto entre una fase móvil gaseosa y otra fase estacionaria líquida o sólida mantenida en una columna (*Gas Chromatography Fundamentals | Agilent*).

Para el análisis de las mezclas de referencia que fueron preparadas con el sistema de dilución dinámica desarrollado, se utilizó el método implementado en el CDT de GAS el cual se basa en los lineamientos y requerimientos establecidos en las normas ASTM D1945-14 (2019) "Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography", para la determinación de hidrocarburos desde metano hasta decano, y ASTM D7833-20 "Determination of Hydrocarbons and Non-Hydrocarbon Gases in Gaseous Mixtures by Gas Chromatography", para la cuantificación de H₂.

El equipo utilizado corresponde a un cromatógrafo de gases de la marca Agilent, modelo GC 8890 que tiene una configuración de inyector, válvulas, columnas y detectores que satisface los requerimientos para el análisis de mezclas de gases combustibles. Los inyectores corresponden a los puntos por donde se inyectan las muestras en el equipo, por su parte las válvulas de muestreo son dispositivos mecánicos sencillos, que introducen una muestra de flujo constante en la corriente de gas de arrastre, que para estos análisis es el Argón.

En cuanto a las columnas del cromatógrafo, éstas se encuentran dentro de un horno de temperatura controlada, un extremo de la columna está conectada a la entrada del horno y el otro al detector. El objetivo de la columna y el horno es separar la muestra inyectada en compuestos individuales a medida que se desplaza por la columna.

El Agilent GC 8890 cuenta con cinco columnas, tres empacadas y dos capilares que permiten realizar la separación de los componentes del gas natural de la siguiente manera:

- Columna empacada "Hayesep Q" de 3 ft: actúa como pre-columna para retener y ventear hidrocarburos a través de la técnica de retrolavado (Backflush). Trabaja en el canal del detector TCD.
- Columna empacada "Hayesep Q" de 6 ft: Permite separar dióxido de carbono (CO₂), etano (C₂H₆) y propano (C₃H₈). Trabaja en el canal del detector TCD.
- Columna empacada "Molecular Sieve 13X": Permite separar Nitrógeno (N₂), Oxígeno (O₂) y metano (CH₄). Trabaja en el canal del detector TCD.
- Columna capilar "PONA": Permite separar hidrocarburos desde C₄ hasta C₁₆. Trabaja únicamente con el detector FID.

- Columna capilar "GAS PRO": Permite separar compuestos azufrados (H₂S y metilmercaptano): Trabaja únicamente con el detector FPD+.

Para la cuantificación de los componentes analizados en las mezclas de referencia preparadas (H₂ y CH₄), el cromatógrafo de gases utiliza un detector de conductividad térmica (TCD), que posee un mínimo nivel detectable de 400 pg de propano/ml, un rango dinámico lineal mayor a 10⁵ (± 5%), una temperatura máxima admisible de funcionamiento de 400°C y un control electrónico de la neumática para controlar el flujo de gases a través de las columnas y el detector. Este detector permite analizar los siguientes compuestos: N₂, H₂, O₂, CO₂ e hidrocarburos desde C₁ hasta C₃ (Sistema GC inteligente, flexible y ampliable | Agilent).

En las figuras 42 a 44, se muestran los cromatogramas obtenidos en el análisis cromatográfico correspondiente a las tres (3) mezclas preparadas con el sistema de dilución dinámica.

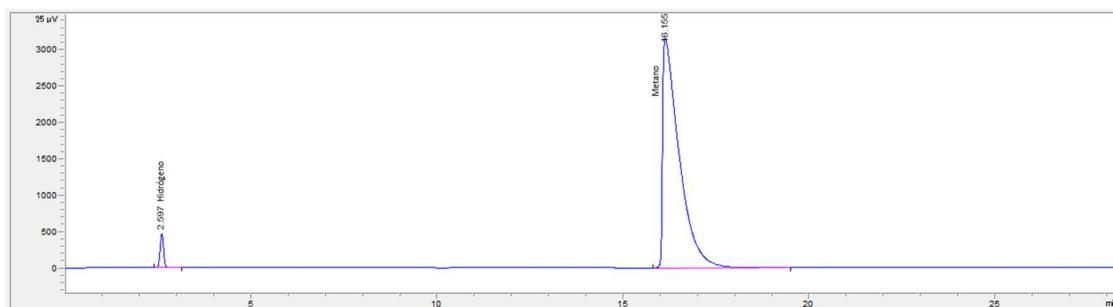


Figura 42. Cromatograma obtenido para el MR 1

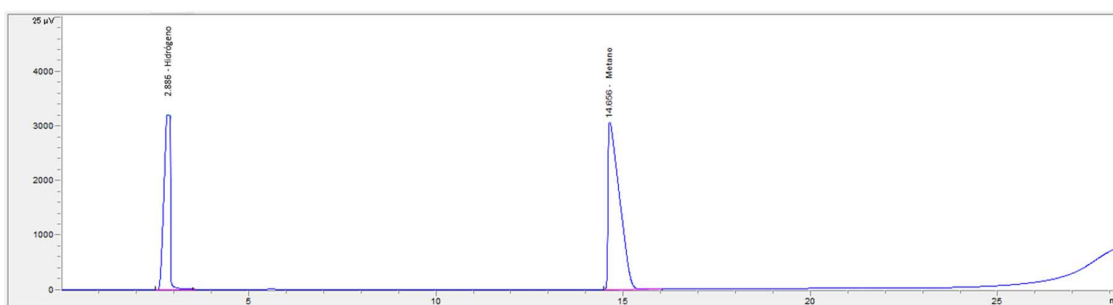


Figura 43. Cromatograma obtenido para el MR 2

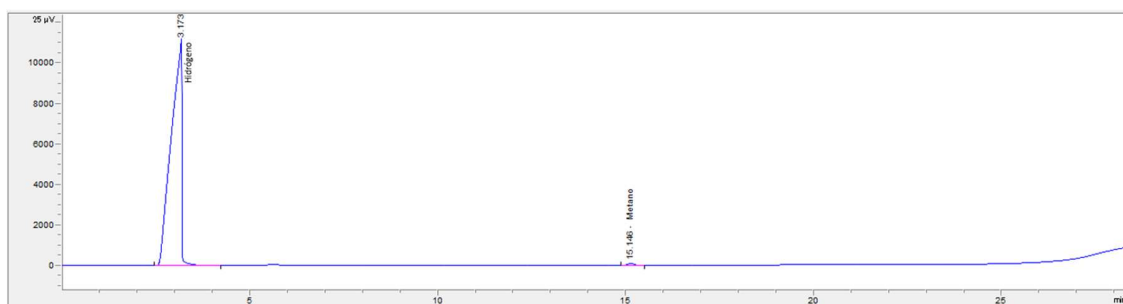


Figura 44. Cromatograma obtenido para el MR 3

La determinación de los tiempos de retención y la cuantificación de las composiciones se realiza utilizando los análisis de los materiales de referencia disponibles y las curvas de calibración obtenidas a partir de estos análisis.