

Revisión de los Métodos para la Producción de **Materiales de Referencia Gaseosos Requeridos en Analizadores de Gas**

Review of the methods for the production
of **gaseous reference materials**
required in gas analyzers

Diana Marcela Castillo Blanco ¹ *

¹ Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas, Parque Tecnológico UIS Guatiguará,
km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Colombia.

* Correo electrónico: dcastillo@cdtdegas.com





Resumen/ Abstract

La industria del gas natural en Colombia, debe cumplir con las especificaciones de calidad de gas del Reglamento Único de Transporte de Gas Natural (RUT) establecido en la resolución CREG-071, para esto se requieren analizadores que miden la calidad de gas, los cuales deben entregar mediciones confiables garantizando su trazabilidad al Sistema Internacional (SI) por medio del uso de materiales de referencia certificados.

Teniendo en cuenta la importancia de contar con materiales referencia (MR) para la medición de los distintos parámetros y propiedades fisicoquímicas que caracterizan el gas natural, se realizó una revisión de los métodos y técnicas disponibles para la preparación de MR, y se efectuó un análisis de los más adecuados para ser implementados de acuerdo a los requerimientos de este tipo de mezclas.

The natural gas industry, must comply with the requirements of the Reglamento Único de Transporte (RUT) established in resolution CREG-071, for which it has analyzers that measure gas quality, which must deliver reliable measurements that guarantee their traceability to the International System (SI) through the use of certified reference materials.

Taking into account the importance of having reference materials (RM) for measuring the different parameters and physicochemical properties that characterize natural gas; a review of the methods and techniques for the RM preparation was carried out, and it was analyzed in order to determine the most appropriate for to be implementing as the requirements of this type of mixtures.

Palabras clave: Calidad de gas, materiales de referencia, mezclas de gas, trazabilidad, composición

1. Introducción

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

Debido a esta situación, es importante garantizar mediciones confiables en el análisis de la calidad del gas y para lograrlo, se llevan a cabo calibraciones periódicas de los analizadores, mediante el uso de materiales de referencia gaseosos trazables al Sistema Internacional (SI).

En el presente documento se realizó una revisión documental de los métodos que han sido desarrollados para este propósito y se efectuó una posterior comparación de cada uno de estos definiendo los más adecuados según los requerimientos de la industria del gas natural.

2. Materiales de Referencia Gaseosos utilizados para brindar trazabilidad a las mediciones de calidad de gas natural

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

En Colombia, la Comisión de Regulación de Energía y Gas (CREG) es la entidad encargada de garantizar la confiabilidad en el suministro de energía eléctrica, gas natural y gas licuado de petróleo. Su principal objetivo es regular los monopolios en la prestación de servicios públicos

cuando no sea posible la competencia o promoverla cuando existan distintos prestadores [1].

Dentro de las resoluciones emitidas por la CREG se encuentra la N° 071 de 1999, en la cual se adopta el Reglamento Único de Transporte de Gas Natural [2], que tiene como objetivos asegurar el acceso abierto, crear condiciones para una operación eficiente, económica y confiable, facilitar el desarrollo de mercados de suministro y transporte de gas, estandarizar prácticas para la industria del gas y fijar normas y especificaciones de calidad del gas transportado.

Las especificaciones de calidad de gas corresponden al conjunto de parámetros y propiedades fisicoquímicas que caracterizan una mezcla de hidrocarburos gaseosos, que será comercializada para su uso final como combustible tanto en procesos industriales como a nivel residencial.

Posterior a la publicación de la resolución CREG-071, se han emitido otros documentos que complementan las especificaciones de calidad del gas natural, entre los que se encuentran las resoluciones CREG 054 de 2007 y 131 de 2009. En 2015 se publica la resolución 680, en la cual se define el número de Wobbe como la relación entre el poder calorífico por unidad de volumen y la raíz cuadrada de la densidad relativa al aire, bajo las mismas condiciones de referencia. En este mismo año, el CNOGas remitió a la CREG una modificación parcial al RUT, con el fin de incluir criterios de control de la intercambiabilidad del gas natural. Durante los siguientes años, el CNOGas recibió comentarios y recomendaciones en cuanto a la aplicación del Índice de Wobbe y finalmente en 2018 se emite la resolución CREG 050 de 2018, en la cual se modifica el numeral 6.3 de la resolución CREG 071 de 1999, en lo referente a las especificaciones de calidad del gas, las cuales son descritas en la Tabla 1 [3].

De acuerdo a lo anterior y para dar cumplimiento a los límites de calidad de gas natural expresados anteriormente; las empresas productoras,

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

Tabla 1. Especificaciones de calidad del gas natural.

(Fuente: Resolución CREG 050 de 2018)

transportadoras, distribuidoras y demás comercializadoras del gas deben contar con cromatógrafos y otros analizadores en los puntos de transferencia de custodia, que permitan conocer la composición de la mezcla que está siendo transportada y entregada de forma que se pueda garantizar su uso seguro por parte del consumidor final.

La forma más común y óptima para realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de una mues-

tra desconocida con un analizador es utilizando un estándar externo, para lo cual es necesario contar con cantidades conocidas del analito de interés que son analizadas y medidas de forma que pueda obtenerse una curva de calibración o un factor de respuesta a partir del cual sea posible determinar la composición de la muestra bajo estudio [3].

Estos estándares externos que permiten la cuantificación de una mezcla de compuestos

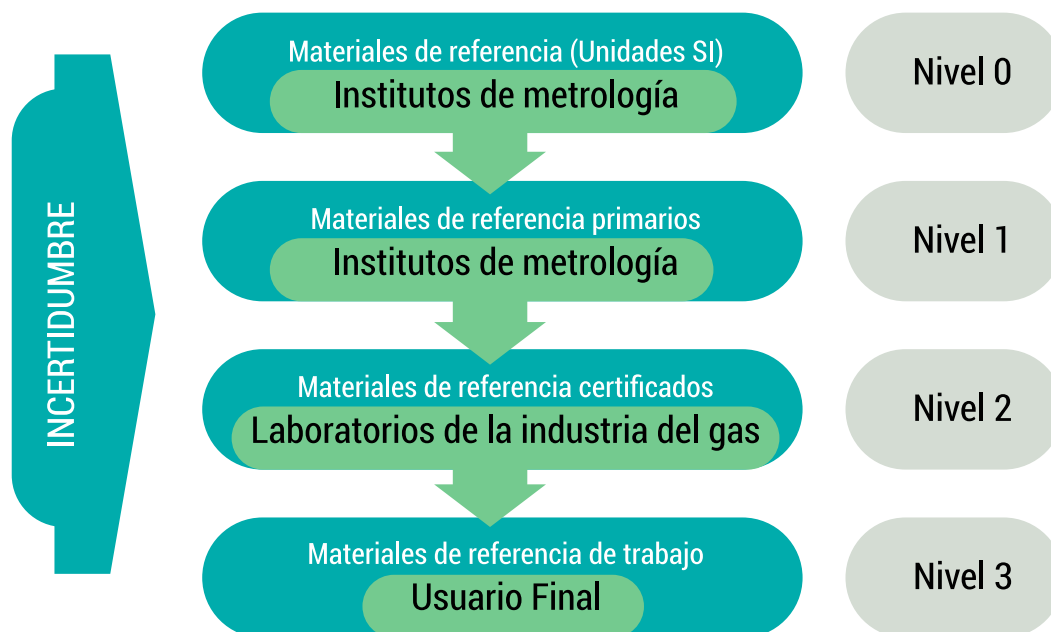


Figura 1. Jerarquía de los materiales de referencia

son denominados materiales de referencia (MR); de acuerdo a lo establecido en el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM), un material de referencia es definido como un "material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas" y un material de referencia certificado (MRC) es aquel que cuenta con la documentación emitida por un organismo autorizado en el que se establecen las propiedades con sus incertidumbres y trazabilidades asociadas [4].

Los materiales de referencia tienen una jerarquía determinada por su trazabilidad, la cual se expresa en la Figura 1. En el nivel 0 se encuentran los materiales de referencia trazables a masa y resguardados por los institutos nacionales de metrología, estos tienen los niveles de incertidumbre más bajos, los materiales de referencia del nivel uno son preparados usando los MR del nivel cero como referencia y los instrumentos analíticos calibrados con MR de nivel uno son

utilizados para asignar los valores a los del nivel 2, con lo cual se tienen los materiales de referencia certificados utilizados como estándares en las industrias y que deben ser producidos por un laboratorio acreditado por un ente reconocido.

Finalmente, se encuentra el nivel 3 el cual corresponde a los materiales de referencia de trabajo, los cuales son producidos por laboratorios que utilizan los materiales de referencia certificados para la obtención de otras mezclas de calibración y que no son certificados por alguna entidad acreditada.

La producción de un material de referencia certificado debe ser realizada siguiendo los lineamientos establecidos en la norma ISO 17034, en la cual se establecen los requisitos para que los laboratorios productores de MR demuestren su competencia científica y técnica y garanticen una operación coherente en sus procesos. Esta norma tiene como propósito ser utilizada como parte de los procedimientos generales de aseguramiento de calidad de los productores [5].

3. Métodos implementados para la producción de materiales de referencia

Existen distintos métodos y procedimientos para la preparación de materiales de referencia gaseosos, los cuales han sido desarrollados a lo largo de los años con el fin de suplir las necesidades de la industria en cuanto a lo relacionado con la trazabilidad de las mediciones de calidad de gas; sin embargo, actualmente el método reconocido y ampliamente aceptado para la producción de MR, es el gravimétrico.

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

3.1. Método gravimétrico

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

La preparación de mezclas de gas patrón por el método gravimétrico requiere del uso de dos cilindros, uno que actúa como referencia y otro que se utiliza para el llenado con los componentes puros, estos dos cilindros deben estar constituidos del mismo material y tener el mismo vo-



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

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

lumen. Inicialmente se utilizaban balanzas de dos platos, sin embargo este proceso demanda una gran cantidad de tiempo debido a la necesidad de centralizar las cargas cuidadosamente

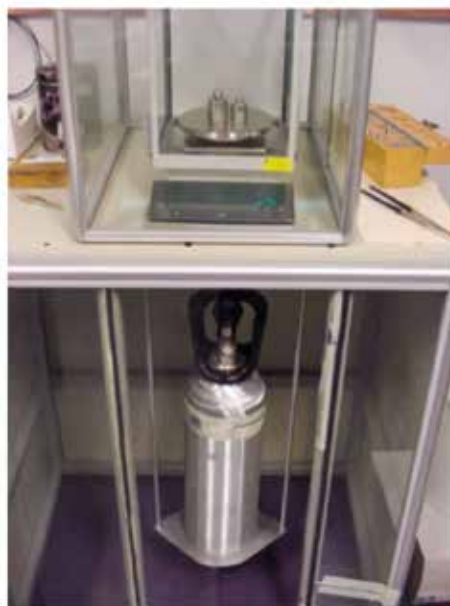


Figura 3. Balanzas de un solo plato del laboratorio Van Swinden Laboratory (VSL), de Países Bajos

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

para evitar efectos térmicos o vibratoriales, debido a lo anterior se empezaron a utilizar balanzas de un solo plato con cilindros suspendidos abajo, las cuales se han automatizado cada vez más [6]. En la Figura 2, se muestran los tipos de balanzas utilizados en algunos laboratorios que producen materiales de referencia por el método gravimétrico.

Para este proceso, los cilindros utilizados son evacuados a una presión por debajo de 10^{-4} Pa, utilizando una bomba de vacío y posteriormente el cilindro que será utilizado para la preparación de la mezcla empieza a ser llenado con los gases puros; durante este proceso de vaciado y llenado se realizan distintos ciclos de pesado con el fin de generar la composición objetivo de la mezcla, el resultado de un ciclo de pesado es la diferencia entre la masa del cilindro de referencia y el cilindro de llenado [7].

Posteriormente, es necesario determinar las masas molares de cada compuesto con el fin de cuantificar la composición final del MR junto con sus respectivas incertidumbres, adicionalmente se debe asegurar la homogeneidad de la mezcla y caracterizar la estabilidad de la misma determinando el valor de deriva de la fracción molar de cada componente [8].

La estimación de incertidumbre en la composición de un gas preparado por el método gravimétrico, está determinada principalmente por el procedimiento de pesado, la pureza de los gases primarios y el conocimiento de las masas moleculares de los componentes [6].

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

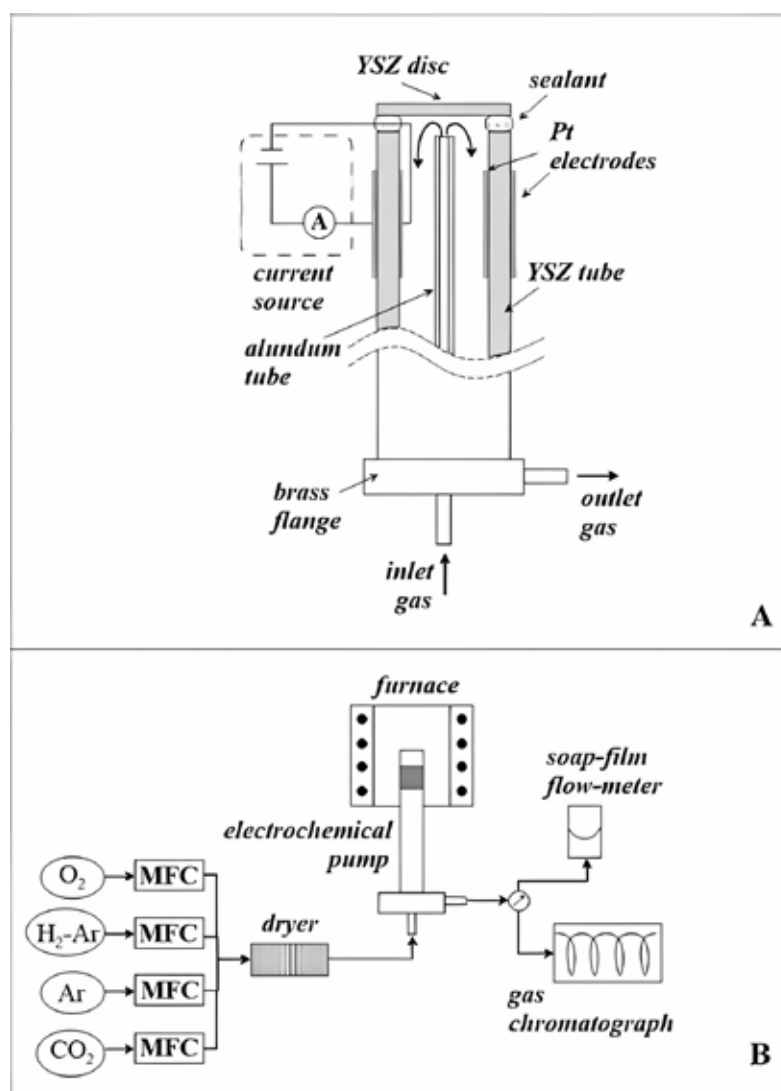


Figura 4. Esquema de una bomba electroquímica para la preparación de estándares gaseosos

Fuente: Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane (Kolotygin et al., 2019)

3.2. Método electroquímico

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

La generación de materiales de referencia por el método electroquímico ha sido utilizada principalmente para generación de mezclas de O_2 , H_2 y CO , y tiene la particularidad de que el gas es usado en la calibración de los equipos al mismo tiempo que se va realizando la electrólisis.

Este método ha demostrado valores aceptables de reproducibilidad en la concentración generada, y que son determinados por la precisión del equipo usado y por las desviaciones que pueda tener el proceso de la ley de Faraday [9].

En la Figura 4 se muestra un esquema de un sistema de preparación de materiales con el método electroquímico.

3.3. Método criogénico

Métodos de preparación criogénica también han sido desarrollados y evaluados, los cuales consisten en hacer fluir un gas de proceso desde un tubo de permeación apropiado, que es posteriormente atrapado criogénicamente en un cilindro de aluminio. Este método es usado principalmente para obtener mezclas con compuestos de interés en muy bajas concentraciones, y en procesos en los cuales se tienen involucrados compuestos peligrosos ya que se elimina la manipulación de los mismos, ha mostrado valores de precisión adecuados, y tiempos de preparación reducidos [10].

3.4. Método de dilución dinámica

Igualmente se tiene como alternativa el método de dilución dinámica para obtener mezclas de referencia; en éste el MR se produce por me-

dio del mezclado de dos gases para alcanzar la composición deseada, partiendo de una mezcla de gas concentrada y una matriz; es una técnica promisoriosa ya que permitiría generar estándares listos para su uso, aunque con incertidumbres más elevadas comparado con el método gravimétrico [11].

Los sistemas de dilución dinámica están compuestos por una cámara de mezclado y un conjunto de elementos que permiten realizar el mezclado del compuesto con alta pureza y la matriz del gas. En la Figura 5 se encuentra el esquema del sistema requerido.

Procesos de validación de dispositivos de dilución para generación de mezclas de gas han identificado la necesidad de incluir controladores de presión que puedan ser insertados entre los controladores de flujo másico y la cámara de mezclado, esto permite estabilizar la presión a la salida y en consecuencia el flujo, lo cual es esencial para garantizar que la mezcla se genere en las composiciones requeridas [11].

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

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

Igualmente, es importante tener en cuenta que la exactitud de la concentración que se obtenga para la mezcla final depende significativamente de la pureza de los gases madre y de la matriz

utilizada, y que por tanto las incertidumbres asociadas a estos gases son las que presentan una contribución mayor en la incertidumbre final.

4. Comparación entre los métodos de producción de materiales de referencia

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

De los métodos descritos previamente, se puede afirmar que para la preparación de materiales de referencia que brinden trazabilidad a las mediciones de calidad de gas, el método elec-

troquímico presenta valores de incertidumbre reportados significativamente superiores a los requeridos en la industria del gas natural, los cuales son inferiores a 1% relativo, adicional al hecho del aumento de costos asociados a los equipos que realizarían la electrólisis, y a que con las tecnologías disponibles en la actualidad la mayoría de los componentes del gas natural no pueden prepararse electroquímicamente. Por otra parte, el método criogénico es altamente efectivo para mezclas en composiciones bajas, las cuales tampoco son el objetivo de las mezclas de gases utilizadas como MR en los analizadores de gas.

En este orden de ideas, los métodos más apropiados para la producción de MR gaseosos en la industria del gas y sectores similares, son el gravimétrico y el de dilución dinámica, ya que han reportado valores de incertidumbre dentro de lo esperado y permiten la preparación de mezclas en distintos rangos de composición.

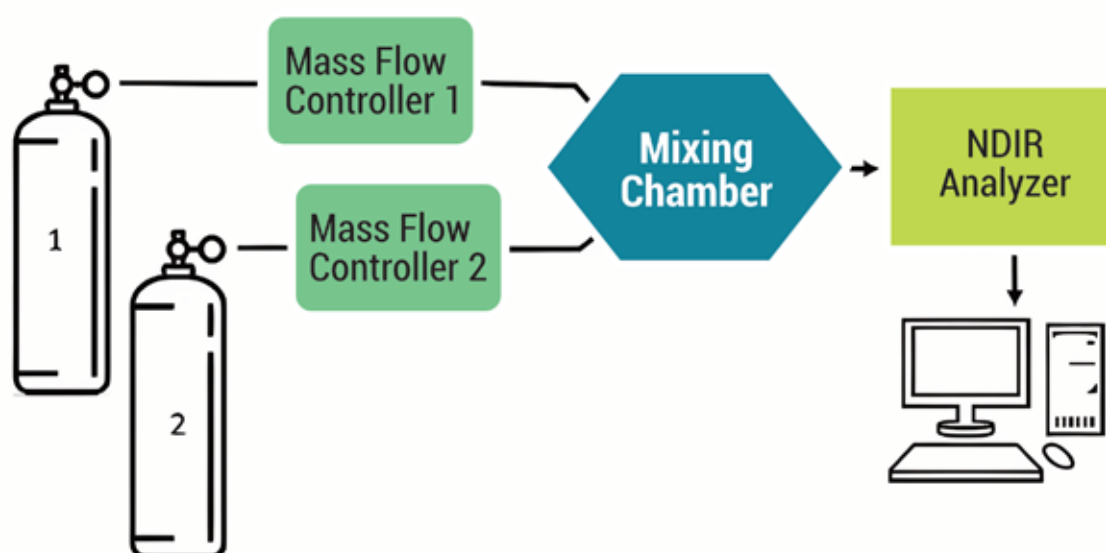


Figura 5. Esquema general de un sistema de preparación de mezclas de gas por dilución dinámica

Fuente: Generation of CO₂ gas mixtures by dynamic dilution for the development of gaseous certified reference materials (Rolle et al., 2022)

Método de preparación de MR	Ventajas	Desventajas	Incertidumbres reportadas	Linealidad
Gravimétrico	<ul style="list-style-type: none"> -Método primario -Ampliamente reconocido y estudiado. -Trazabilidad directa a masa. -Preparación de mezclas en diferentes rangos de concentraciones. 	<ul style="list-style-type: none"> -Requiere balanzas de alta precisión haciéndolo costoso. -Tiempo de preparación extensos. 	0,02% relativo	Valores satisfactorios ($R^2 > 0,9996$)
Electroquímico	<ul style="list-style-type: none"> -Valores de reproducibilidad aceptables. 	<ul style="list-style-type: none"> -Costos elevados por requerimientos de equipos que realizan electrólisis. 	Entre 4 y 7 % para H ₂ a bajas concentraciones y hasta 10% para altas. Entre 5,1% y 6,2% para O ₂ . Entre 6,4% y 8,8% para CO	Valores de linealidad ($R^2 > 0,999$)
Criogénico	<ul style="list-style-type: none"> -Menor manipulación de los componentes primarios. -Adecuado para preparación de mezclas a bajas concentraciones (inferiores a 5 $\mu\text{mol/mol}$). 	<ul style="list-style-type: none"> -Costos elevados asociados a tubos de permeación que deben mantenerse a temperaturas criogénicas. 	0,2% relativo	Valores de linealidad satisfactorios $R^2 \geq 0,999994$
Dilución dinámica	<ul style="list-style-type: none"> -Tiempos de preparación de mezclas cortos. -Requerimientos de infraestructura menores. -Alta flexibilidad para la preparación de diferentes concentraciones. 	<ul style="list-style-type: none"> -Aún no se han realizado estudios amplios. 	0,4% relativo	Valores satisfactorios (no se encontraron reportes de R^2)

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

5. Conclusiones

- El uso de materiales de referencia certificados es un requisito indispensable para los procesos de calibración de analizadores de calidad de gas natural y en otros sectores diversos, por lo que se han desarrollado distintos métodos alternativos al gravimétrico para la preparación de materiales de referencia certificados.
- La revisión realizada permitió identificar cuatro (4) métodos desarrollados e implementados en diferentes laboratorios, cada uno con sus ventajas y desventajas. El análisis de estos métodos puede facilitar la toma de decisión al momento de seleccionar una técnica de preparación de materiales de referencia para implementar.
- Se identificó que, de los métodos actualmente desarrollados, los más adecuados para la preparación de Materiales de Referencia, requeridos en la industria del gas natural y sectores similares, son el método gravimétrico y el de dilución dinámica, teniendo en cuenta los tipos de compuestos que pueden ser mezclados, sus incertidumbres asociadas y las ventajas identificadas en cada uno de éstos.

6. Referencias

- [1] Decreto 1260 de 2013—Gestor Normativo—Función Pública. Disponible en <https://www.funcionpublica.gov.co/eva/gestornormativo/norma.php?i=65468>
- [2] Reglamento Único de Transporte RUT - Resolución CREG 071-99
- [3] Resolución CREG 50 de 2018- Gestor Normativo - Función Pública. Disponible en https://gestornormativo.creg.gov.co/gestor/entorno/docs/resolucion_creg_0050_2018.htm
- [4] McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). Basic Gas Chromatography. John Wiley & Sons, Incorporated.
- [5] International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). (2012).
- [6] ISO 17034:2016(es), Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia. Disponible en <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:17034:ed-1:v1:es>
- [7] Milton, M. J. T., Vargha, G. M., & Brown, A. S. (2011). Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures.
- [8] Alink, A., & Veen, A. M. H. van der. (2000). Uncertainty calculations for the preparation of primary gas mixtures. Part 1: Gravimetry
- [9] UNE-EN ISO 6142-1:2016. Disponible en <https://www.une.org/>
- [10] V.A. Kolotygin, V.A. Noskova, N.B. Kostretsova, & Ivanov, A. I. (2019). Electrochemical preparation of standard gas mixtures using solid-state electrolyte membrane.
- [11] 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.
- [12] Rolle, F., Durbiano, F., Penneccchi, F. R., Pavarelli, S., Santiano, M., Spazzini, P. G., & Segal, M. (2022). Generation of CO₂ gas mixtures by dynamic dilution for the development of gaseous certified reference materials.