

Desarrollo de métodos potencialmente primarios para análisis de gases: oportunidades y retos

Jorge Koelliker D. *

CONTENIDO

- 1.- *¿Para que sirven los métodos primarios?*
- 2.- *¿Qué son los métodos primarios?*
- 3.- *¿Cuándo revisamos los métodos primarios?*
- 4.- *¿Cuáles son los métodos potencialmente primarios para análisis de gases?*
5. *¿Cómo? en los métodos primarios: avances, oportunidades y retos*
- 6.- *Reflexiones finales*

Simposio de Metrología METRO COL 2021

** Dirección General de Metrología de Materiales, CENAM
5 de Noviembre, 2021*

1. ¿Para que sirven los métodos primarios?

Son el inicio de las cadenas de trazabilidad

- **Establecen** trazabilidad, **diseminan** la unidad
- Magnitud derivada: **fracción de cantidad de sustancia**, unidades (mol/mol)
- Muy útiles en NMIs o DIs. Emprendedores: tomar el camino correcto. **Son caros.**
- Se **discuten** como **potencialmente primarios (MMPP)**. Saber aplicarlos: *estado del arte* del método primario f(aplicación, valor que toma la unidad).
- **¡Saber cómo!** la **competencia** es **imprescindible**. También en acreditación o equivalente.

2. ¿Qué son los métodos primarios?

Método primario de medición (MPM)

- Tiene la **más alta calidad metrológica**, cuya **operación puede ser completamente descrita y entendida**, para el cual una **declaratoria completa de incertidumbre puede ser escrita en términos de unidades del SI**.

- Un **método primario directo**: mide el valor de un desconocido **sin referencia a un patrón de la misma magnitud**, e. g. **gravimetría**
... **Reflexiones...**

- **Más alta calidad metrológica** ⇒ **incertidumbre baja*** ⇒ (para redes de trazabilidad)

| | |
|---|---|
| { | • Mediciones precisas (r & R) |
| | • Pequeños <i>factores de corrección</i> (resultados insesgados) |
- **completamente descrito y entendido** ⇒ una **ecuación que enlaza lo que está siendo medido con lo que es declarado en el resultado**
- **Escrita en términos de unidades del SI** ⇒ **magnitudes de entrada en la ecuación de medición solo en unidades del SI**. ¿Constantes en la ecuación? sólo **constantes fundamentales** se aceptan. No se permiten términos cuyo **resultado** no pueda ser expresado en unidades del SI.

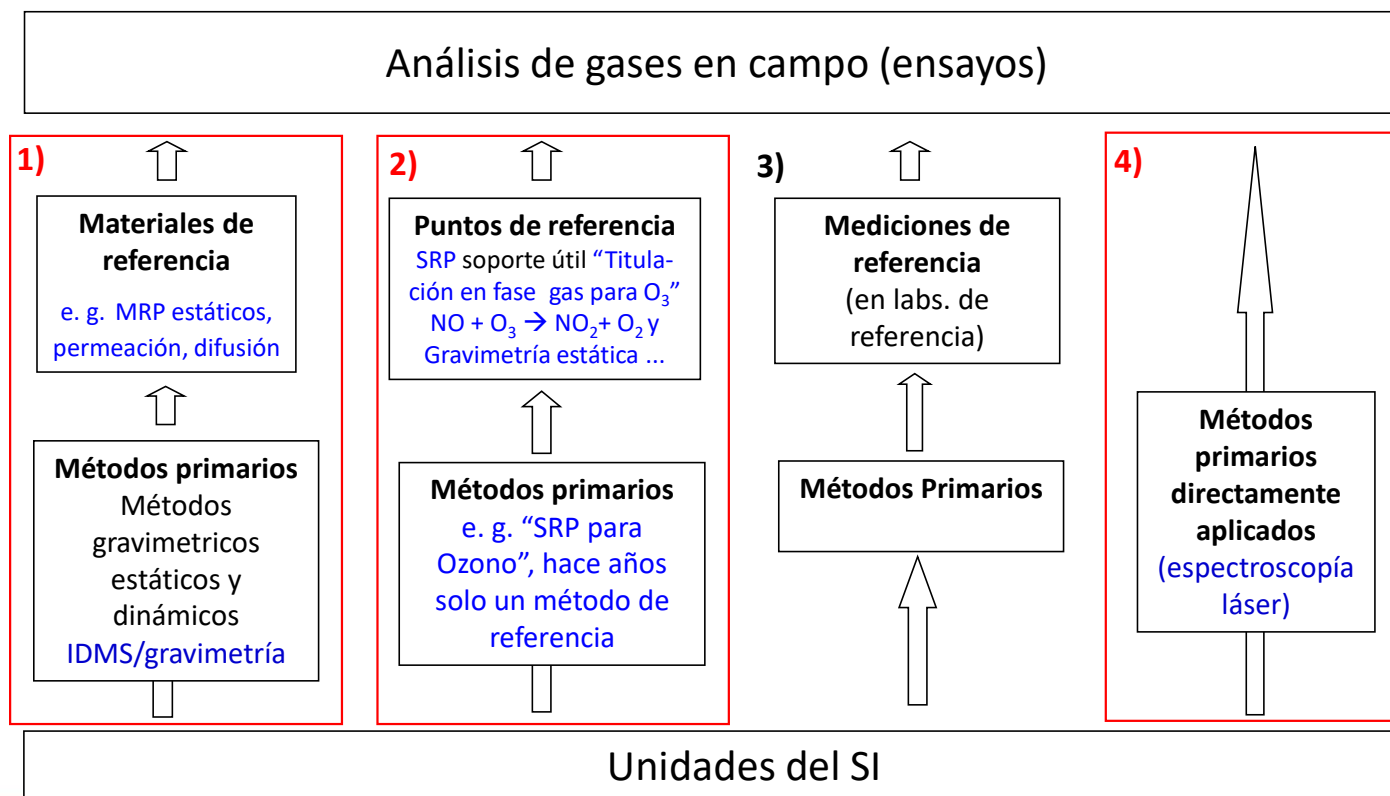
- Un **método primario relativo**: mide el valor de una relación de un desconocido **a un patrón de la misma magnitud**, su operación debe ser **completamente descrita por una ecuación de medida** e. g. **IDMS**

- BIPM, IEC, ISO, IFCC, IUPAC, IUPAP and OIML, Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) o dentro del marco de estimación de incertidumbres
- Se anticipa que la filosofía de MPM ya no aparece más en la reciente ISO-17034 para productores de MR, pero en análisis de gases no afecta eso la forma de operar, ni la jerarquía actual existente. Tampoco debe afectar la postura científica los cambios de la 17025 de no pedir comparaciones o EAs explícitos para métodos primarios

MECANISMOS (RUTAS) PARA “REALIZAR LAS UNIDADES” (ESTABLECER TRAZABILIDAD) EN MEDICIONES QUIMICAS

Establecimiento/diseminación de trazabilidad a través de patrones de medición (inter)nacionales para análisis de gases *

¿Cómo se establece la trazabilidad?



• Basado en: Richter W. and Dube G., Measurement standards and the general problem of reference points in chemical analysis, *Metrologia*, 34, 13-18 (1997)

3. ¿Cuándo revisamos los métodos primarios?

En el MRA-CIPM en el CC (aquí el CCQM) y en los CMCs en varias ocasiones:

- En las revisiones por pares (o equivalente) de la parte técnica.
- En el proceso de intra- e inter-regional de la revisión/aprobación de CMCs.
- **CIPM-MRA-P-11 (version 1.1, 2021-03-30)*** An institute participating in the CIPM MRA shall establish its metrological traceability route to the International System of Units (SI) via one of the following routes:

1. A primary realization or representation of the unit of measurement concerned. In this case, traceability shall be declared to its own demonstrable realization of the SI;




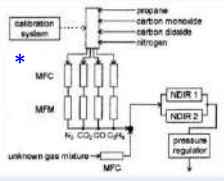
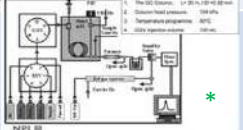

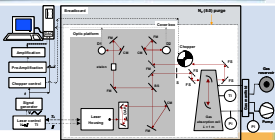
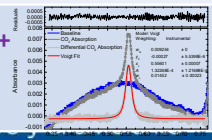
In order for a primary realization or representation of the unit of measurement to be considered valid, it shall be approved by the relevant Consultative Committee.

Note 1: The institute shall make available a full assessment of the measurement uncertainty budget and the traceability route for its measurement activity when submitting CMCs for intra-regional and JCRB review. ...

Note 4: Traceability route 1 includes institutes using CRMs or high-purity primary chemical reference materials that have been value-assigned by applying their own measurement capabilities as described and recognized within published CMCs.

* www.bipm.org apartado MRA-CIPM

4. ¿Cuáles son los métodos primarios? en análisis de gases (vía seca)

| Ruta | Método potencialmente primario | Sistema | Ecuación | Producto |
|------|---|---|---|--|
| 1 | Gravimetría estática |  | $x_i = \frac{n_i}{n_\Omega} = \frac{\sum_{A=1}^P \frac{m_A x_{iA}}{\sum_{j=1}^n x_{jA} M_j}}{\sum_{A=1}^P \frac{m_A}{\sum_{j=1}^n x_{jA} M_j}}$ | MRP (MRC) para calibración  |
| 1 | Gravimetría dinámica Permeación Difusión ... |  | En esencia la misma de arriba con las conversiones correctas $x_i = \frac{n_i}{n_\Omega} \approx \frac{x_i}{x_B} + x_{iB} = \frac{q_{mi} \cdot V_{mB}}{q_{vB} \cdot M_i} + x_{iB}$ | Una x_i / tiempo para calibración  |
| 1 | IDMS |  | $\frac{N_1}{N_{sp}} = \frac{R_{sp} - R_{b1}}{R_{b1} - R_s} \cdot \frac{\sum_i R_s}{\sum_i R_{sp}}$ | La x_i de la muestra final directamente |
| 2 | SRP de ozono |  | $x_{O_3} = \frac{-1 \cdot k \cdot T}{\sigma \cdot L \cdot P} \cdot \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)$ | Patrones de transferencia calibrados |
| 4 | Espectroscopía láser |  | $x_i = \frac{Area \cdot k_B \cdot T}{S_i \cdot P \cdot L}$ |  |

Fuente fotos:

- BIPM (FR) 2010 *
- INECC (MX) 2009 +
- PTB (DE) 1998 *
- 2006 + + (propias),
- NIM (CH) AQUAL 2006 *
- NPL (UK) AQUAL 2006 *

5. ¿Cómo? en los métodos primarios

5.1a Gravimetría estática

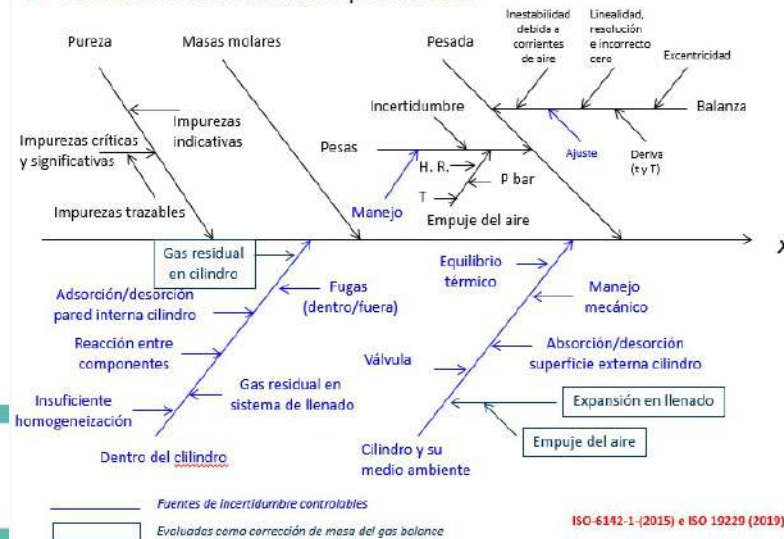
• Ecuación

$$x_i = \frac{n_i}{n_\Omega} = \frac{\sum_{A=1}^P \frac{m_A x_{iA}}{\sum_{j=1}^n x_{jA} M_j}}{\sum_{A=1}^P \frac{m_A}{\sum_{j=1}^n x_{jA} M_j}}$$

- Impurezas componentes (puros)
- Masas molares
- Masa de cada gas

• $U_r = 0.1 \% - 0.2 \%, \leq 0.025 \%$ en casos especiales

□ Fuentes de Incertidumbre potenciales



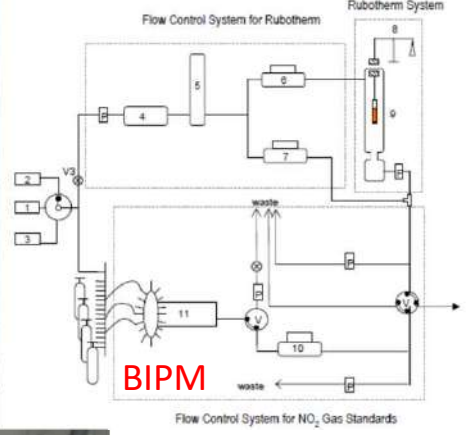
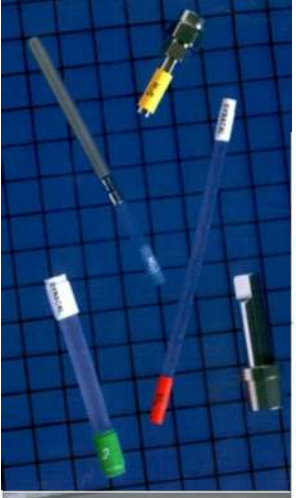
SISTEMA GRAVIMÉTRICO ESTÁTICO

5. ¿Cómo? en los métodos primarios 5.1 Gravimetría estática

| Avances | Retos | Oportunidades |
|--|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ Masa molar ✓ Impurezas (ISO-19229-2019) ✓ Automatización de balanzas (masa) y mediciones analíticas ✓ División de cilindros ✓ Tratamientos / acondicionamiento de cilindros vacíos ✓ Preparación con mejoras (ISO-6142-2015) ✓ Ad- y de-sorción (cambio <i>P</i>) ✓ Bajar incertidumbres en comparaciones ✓ Uso pequeños cilindros / adición de líquidos ✓ Relación isotópica ... | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Consideración ✓ Implementación ✓ Avanzar, países más cerca de la metrología digital que otros. ✓ Continúan con más sustancias y valores ✓ Competencias preparativas y analíticas, efecto en gases reactivos ✓ Sigue bajando, ejemplo en GEI ambiental ... ✓ Inclusión en casos relevantes | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Desarrollar competencias en el tema (años) ✓ Si hay institutos designados definir alcances ✓ Muchos sectores con temas actuales relevantes: GEI, calidad del aire, ODS, energía renovable y limpia (biogás, H₂) y no renovable (GN, GLP, etc.), gases medicinales, ... ✓ Inclusión, ahorros |

5. ¿Cómo son los métodos primarios?

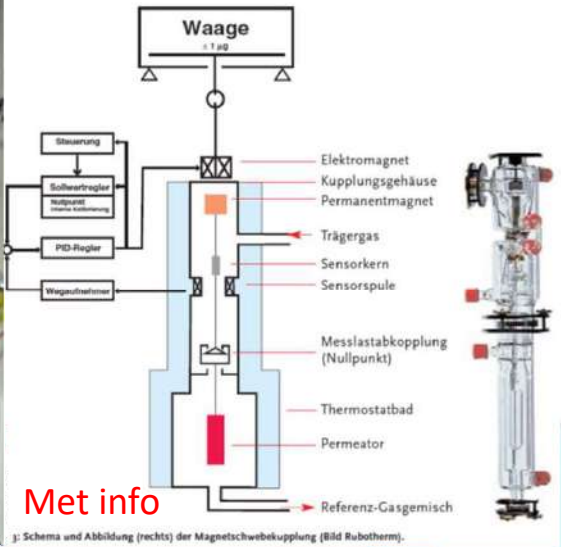
5.1b Gravimetría dinámica -permeación



• Ecuación

$$x_i = \frac{n_i}{n_\Omega} \approx \frac{x_i}{x_B} + x_{iB} = \frac{q_{mi} \cdot V_{mB}}{q_{vB} \cdot M_i} + x_{iB}$$

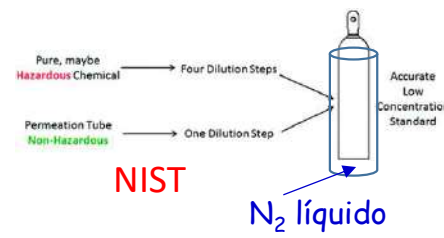
- Flujo másico (interés i) y volumétrico (balance B)
- Masa molar componente de interés i
- Volumen molar del balance B
- Impureza componente de interés en balance



| Sustancia | Valores / $\mu\text{mol/mol}$ | Ur / % |
|--------------------|-------------------------------|-----------|
| NO ₂ | 5 – 15 0.02 – 0.08 | 0.4 3 |
| CH ₃ SH | 5 - 20 | 0.2 - 0.7 |
| SO ₂ | 0.04-0.15 | 2 |
| H ₂ S | 5 - 20 | 0.34 |
| NH ₃ | 13 | 1.5 |
| HCl, HF HCOOH | < & \approx 0.05 0.2 | 5, 8 8 |
| COV | - | - |

| Retos | Oportunidades |
|--|------------------------------------|
| - Materiales | - Usarlos |
| - Correcciones (e. g. bajar impurezas e incertidumbre) | - Aplicaciones en gases reactivos |
| | - Temas muy rezagados y emergentes |

2 MMPP:
Gravimetría estática
TP +captura criogénica



SISTEMA GRAVIMÉTRICO DINÁMICO - PERMEACIÓN

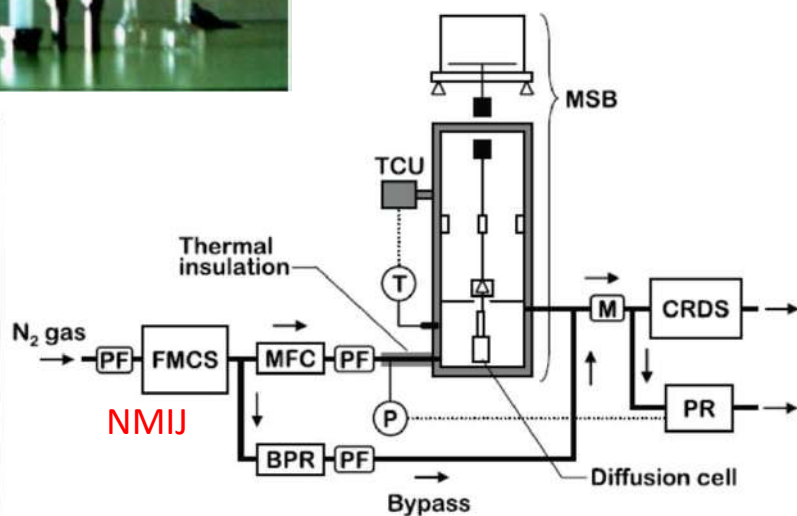
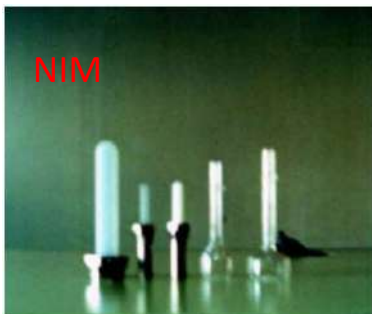
Economía del hidrógeno, calidad del aire, ambiente

para el desarrollo de la salud, el agro y el ambiente



5. ¿Cómo son los métodos primarios?

5.1c Gravimetría dinámica – difusión



• Ecuación

$$x_i = \frac{n_i}{n_\Omega} \approx \frac{x_i}{x_B} + x_{iB} = \frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} \cdot \frac{q_{mi} \cdot V_{mB}}{q_{vB} \cdot M_i} + x_{iB}$$

- Flujo másico (difusión interés i) y volumétrico (balance B)
- Masa molar componente de interés i
- Volumen molar del balance B
- Impureza componente de interés en balance
- Presión y temperatura de la cámara, el subíndice cero es la condición estándar o de base para la corrección del volumen

| Sustancia | Valores / $\mu\text{mol/mol}$ | Ur / % |
|-------------------|---|----------|
| H ₂ O | 0.012 – 1.4 | 7 – 0.8 |
| Hg (0) | (5 – 10) $\mu\text{g/m}^3$ (0.1 – 2.1) $\mu\text{g/m}^3$ | 1.8 3 |
| CH ₂ O | 10 | 3 |

Avances

- H₂O, Hg (0), varios COV: e. g. formaldehído, etc.

Retos

- Diseños y materiales

Oportunidades

- Desarrollo y aplicaciones

5. ¿Cómo son los métodos primarios?

5.1c Métodos primarios relativos: IDMS para análisis de gases

Ecuación (IDMS un paso)

$$\frac{N_1}{N_{sp}} = \frac{R_{sp} - R_{b1}}{R_{b1} - R_s} \cdot \frac{\sum_i R_s}{\sum_i R_{sp}}$$

Con:

$$x_1 = \frac{m_1}{m_{sp1}}$$

$$\delta_{sp} = (R_{sp}/R_s - 1) \times 10^3$$

$$\delta_{b1} = (R_{b1}/R_s - 1) \times 10^3$$

$$x_1 = \frac{\delta_{sp} - \delta_{b1}}{\delta_{b1}} \cdot \frac{M_s}{M_{sp}} \cdot \frac{\sum_i R_s}{\sum_i R_{sp}}$$

IDMS tres pasos:

$$x_1 = G(D_2x_2 + D_3x_3)$$

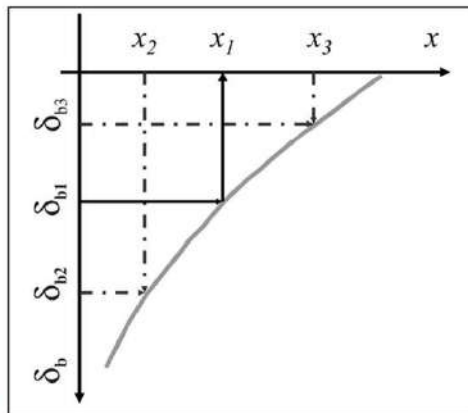
$$G = \frac{M_s}{M_{sp}} \cdot \frac{\sum_i R_s}{\sum_i R_p}$$

$$D_2 = \frac{\delta_{b2}(\delta_{b3} - \delta_{b1})}{(\delta_{b1} - \delta_{bs})(\delta_{b3} - \delta_{b1})}$$

$$D_3 = \frac{\delta_{b3}(\delta_{b1} - \delta_{b2})}{(\delta_{b1} - \delta_{bs})(\delta_{b3} - \delta_{b2})}$$

- Cantidad de sustancia de muestra (N_1) se mezcla con
- Cantidad de sustancia de un spike (N_{sp}) isotópicamente enriquecido
- Relación isotópica de: la mezcla (b1), spike (sp) y muestra (s)
- Masa (m) y masa molar (M) de la muestra 1 y del spike en 1

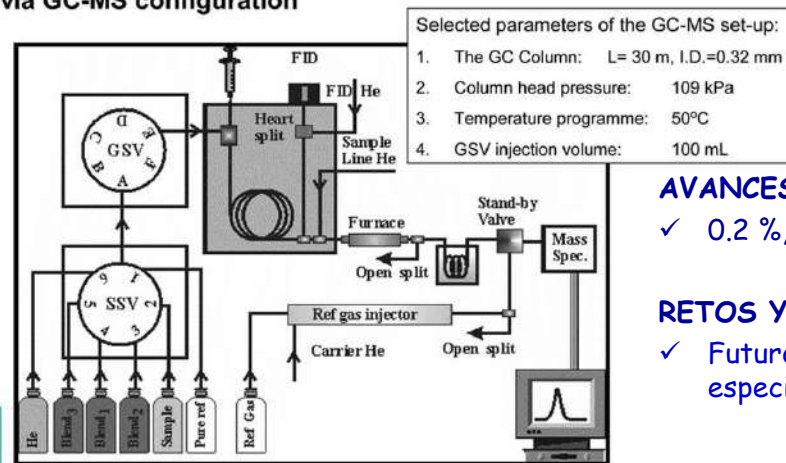
The isotope dilution curve method (II)



$$(x + Q)\delta_b = C$$

- The curve can be uniquely defined by any two known points on the curve
- Once the curve is defined, measurement of an unknown mass ratio can be measured through a isotope ratio measurement

Implementation of IDMS curve method via GC-MS configuration



Selected parameters of the GC-MS set-up:

1. The GC Column: L= 30 m, I.D.=0.32 mm
2. Column head pressure: 109 kPa
3. Temperature programme: 50°C
4. GSV injection volume: 100 mL

AVANCES

- ✓ 0.2 %, planeaban bajar a 0.05 %

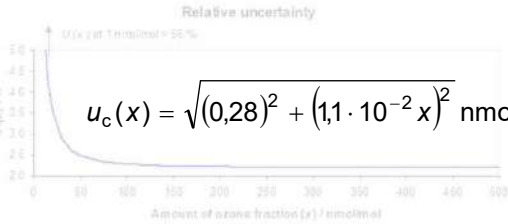
RETOS Y OPORTUNIDADES

- ✓ Futuro no claro, consultar especialistas en el tema

5. ¿Cómo son los métodos primarios?

5.2 SRP de ozono

24 institutos, 22 países (oct, 2021)



SRP-39
 Patrón nacional de ozono
 en aire ambiente
 DOF 2009-09-08



Ecuación

$$x_{O_3} = \frac{-1 \cdot k \cdot T}{\sigma \cdot L \cdot P} \cdot \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

- Sección transversal de ozono
- Longitud de paso óptico
- Temperatura y presión del gas
- Constante de Boltzmann
- Absorbancia

AVANCES

- ✓ Mejorada en U, trazable al SI y en proceso de implementación
- ✓ Minimizar efectos sistemáticos
- ✓ Efectos gas ideal insignificantes
- ✓ Sesgo con titulación en fase gas resuelto

RETOS

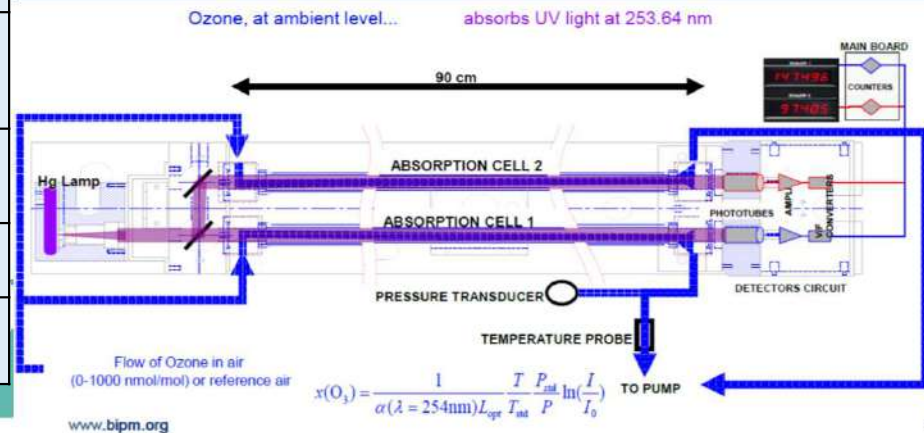
- ✓ Implementación del cambio

OPORTUNIDADES

- ✓ Reconocer DIs en América latina
- ✓ Inciertas, propuestas de migración a espectroscopía láser, valor agregado aún no claro o necesario

| Magnitud (y) | Incertidumbre u(y) | | | Coeficiente de Sensibilidad c _i = ∂x/∂y | Contribución a la u(x), c _i · u(y) / nmol · mol ⁻¹ | |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------|--|--|---|---------------------------|
| | Fuente | Distribución | Incertidumbre estándar | | | |
| Longitud de paso óptico L | Máquina de medición de coordenadas | Rectangular | 0,0005 cm | 0,5191 cm | -x/L | 2,90 · 10 ⁻³ x |
| | Repetibilidad | Normal | 0,0031 cm | | | |
| | Divergencia del haz | Rectangular | 0,5190 cm | | | |
| Presión P | Sensor de presión | Rectangular | 0,029 kPa | 0,034 kPa | -x/P | 3,35 · 10 ⁻⁴ x |
| | Diferencia de presión entre celdas | Rectangular | 0,017 kPa | | | |
| Temperatura T | Sensor de temperatura | Rectangular | 0,043 K | 0,072 K | x/T | 2,43 · 10 ⁻⁴ x |
| | Gradiente de temperatura | Rectangular | 0,058 K | | | |
| Relación de intensidades D | Resolución de escalares | Rectangular | 8 · 10 ⁻⁶ | 1,4 · 10 ⁻⁵ | x/[D · ln(D)] | 0,28 |
| | Repetibilidad | Triangular | 1,1 · 10 ⁻⁵ | | | |
| Sección de absorción transversal σ | Valor de Hearn | | 1,22 · 10 ⁻¹⁹ cm ² /molecula | 1,22 · 10 ⁻¹⁹ cm ² /molecula | -x/σ | 1,06 · 10 ⁻² x |

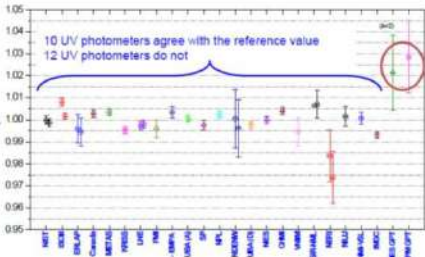
Trabajando juntos para mejorar las mediciones del país



www.bipm.org



2003-2005 : first international comparisons CCQM-P28



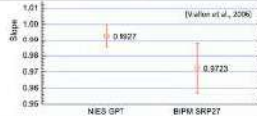
5. ¿Cómo son los métodos primarios?

5.2 SRP de ozono

Valor convencional σ nuevo es 1.23% menor e incertidumbre 6 veces menor que la de Hearn

about 2% biases between GPT and SRP
Gas Phase Titration (GPT) and Standard Reference Photometer (SRP)

2006



An issue that is important for both metrology and stakeholders' needs was identified

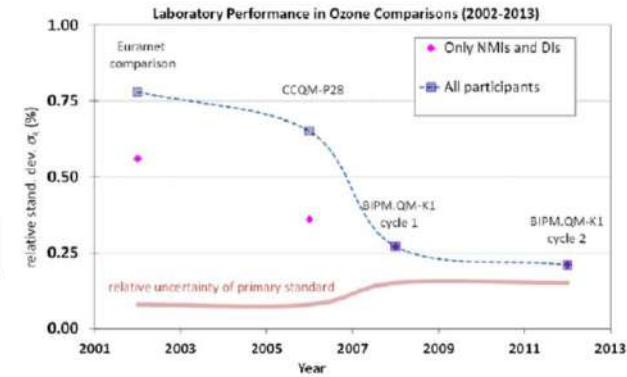
2021

CCQM-GAWG TG for the implementation

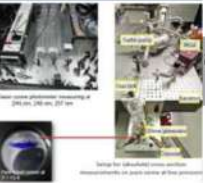
TG members from stakeholders (for active engagement)
Further enhance stakeholders' engagement in CCQM-GAWG activity (some stakeholders lead TG team activities)



2002-2013: improved comparability between institutes taking part in BIPM comparisons

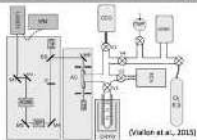


Measuring Ozone Cross-Section:



accurate measurement of O₃ absorption cross-section with pure O₃

2015



Advance metrology by conducting targeted researches

2020

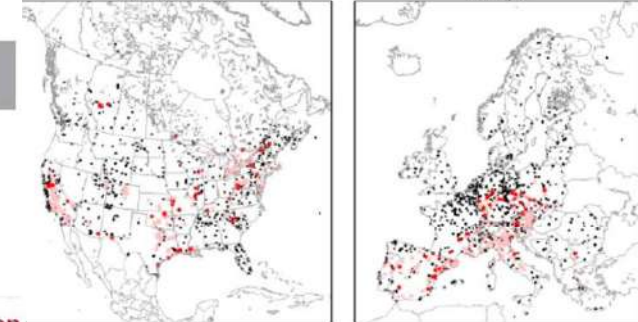
Workshop by inviting relevant stakeholders

Enhance stakeholders' engagement ; explaining about the new value



Lead to actions for improved air quality* for the World's Population

Sofen, E. D., Evans, M. J., and Lewis, A. C.: Updated ozone absorption cross section will reduce air quality compliance, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 15, 19537-19551, doi:10.5194/acpd-15-19537-2015, 2015.

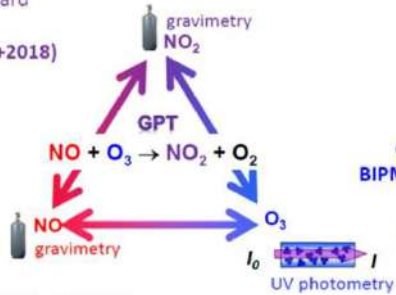


••• Newly noncompliant under Viallon et al. [2015] only
•• Noncompliance under Hearn [1961] and Viallon et al. [2015]
••• Other sites (compliant/missing data)

Strong evidence for revising the conventional O₃ abs. cross-section

2016

Dynamic gas standard generation
CCQM-K74.2010 (+2018)



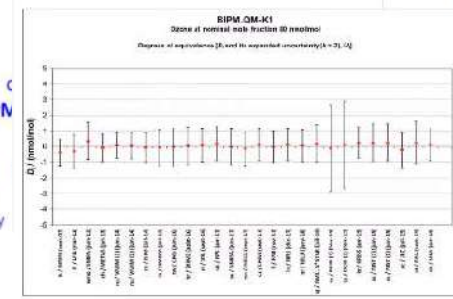
NO analyzers under repeatability conditions
CCQM-P73 (2006) / CCQM-K137 (2017)

www.bipm.org

2019

CCQM-GAWG TG for recommendation of a new value based on a thorough literature review

Initiate stakeholders' engagement



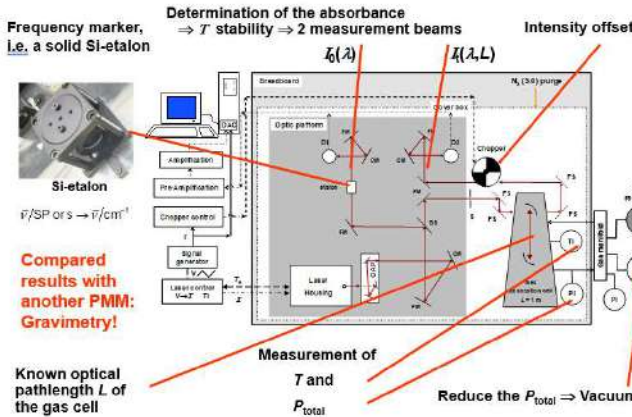
BIPM O₃ X-Section measurements mean that O₃ values are 1.8% higher than historically reported

Autores: Joele Viallon, R. Wielgosz, Sangil Lee, Joseph Hodges, E. Flores, et al

5. ¿Cómo son los métodos primarios?

5.4 Espectroscopía láser

1. Metrological conception
 What measurement system is needed for the **PMDA** determination of amount of substance fraction by laser spectroscopy?

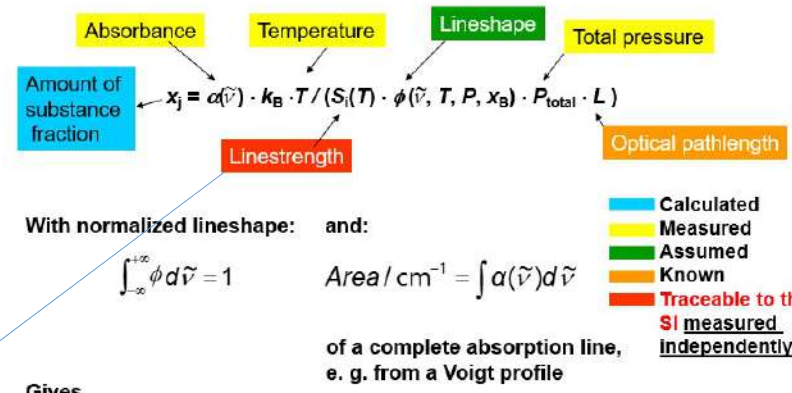


Ecuación

$$x_i = \frac{\text{Area} \cdot k_B \cdot T}{S_i \cdot P \cdot L}$$

- Intensidad de línea
- Longitud de paso óptico
- Temperatura y presión del gas
- Constante de Boltzmann
- Absorbancia

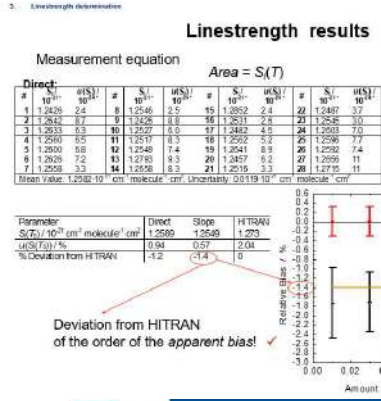
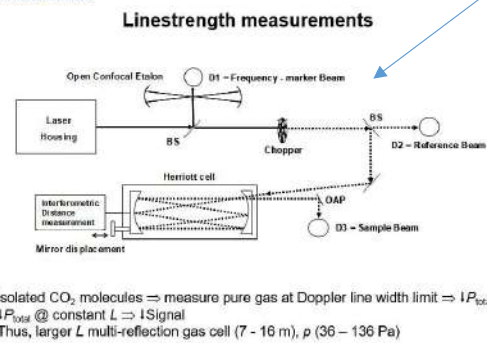
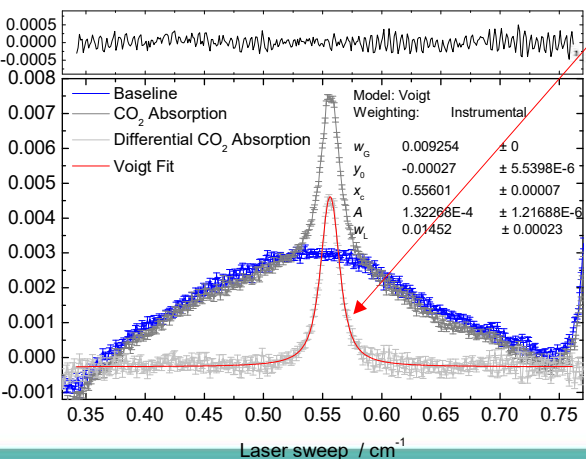
1. Metrological conception
 Determination of amount of substance fraction from spectroscopic data



With normalized lineshape: $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi d\tilde{\nu} = 1$ and: $\text{Area} / \text{cm}^{-1} = \int \alpha(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$
 of a complete absorption line, e. g. from a Voigt profile

Gives,

$$x_i = \frac{\text{Area} \cdot k_B \cdot T}{L \cdot S_i \cdot P_{\text{total}}}$$



Uncertainty budget x_{CO_2} by TDLAS

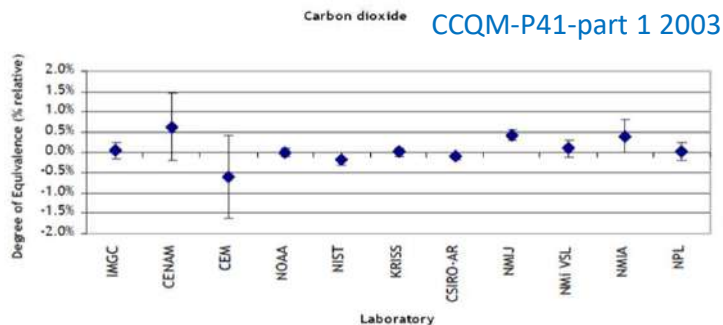
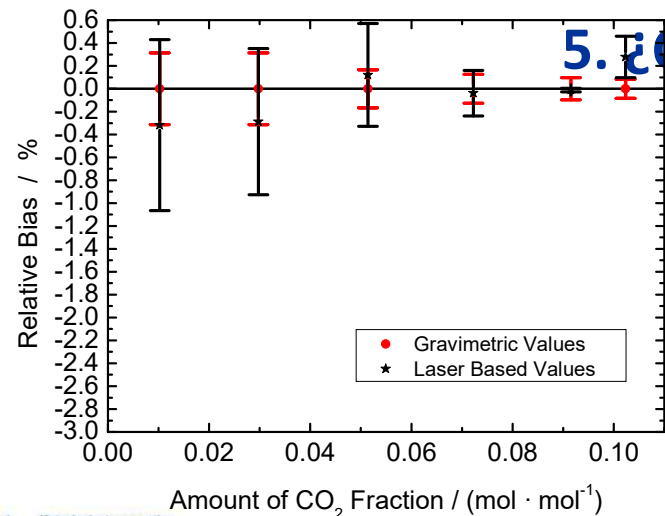
| Quantity | Value | Standard Uncertainty | Probability Distribution | Degrees of freedom | Sensitivity Coefficient | Uncertainty Contribution | Index |
|--------------------|---|--|--------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|-------|
| L | 100.600 cm | 0.269 cm | Rectangular | ∞ | $-900 \cdot 10^{-6}$ | $350 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 2.4 |
| T | 285.450 K | 0.200 K | Normal | 50 | $500 \cdot 10^{-6}$ | $120 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 0.5 |
| P_{total} | 101.900 Pa | 0.300 Pa | Normal | 50 | $-900 \cdot 10^{-6}$ | $270 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 2.0 |
| FSR | 0.048488 cm ⁻¹ | $38.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ | Normal | 50 | 1.9 | $72 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 0.2 |
| FSRSP | 43.4670 SP | 0.0230 SP | Normal | 50 | $-2.1 \cdot 10^{-1}$ | $48 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 0.1 |
| Area | 25.7610 SP | 0.0104 SP | Normal | 50 | $3.5 \cdot 10^{-1}$ | $58 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 0.1 |
| $S_i(T)$ | $1.273 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-1} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | $22.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ | Normal | 50 | $-7.1 \cdot 10^{-1}$ | $1.8 \cdot 10^{-5}$ mol/mol | 80.1 |
| x_B | 33.408 Arbitrary | 0.100 Arbitrary | Normal | 50 | $-2.7 \cdot 10^{-1}$ | $270 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 2.6 |
| x_i | 33.2066 Arbitrary | 0.0066 Arbitrary | Normal | 50 | $2.7 \cdot 10^{-1}$ | $270 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | 2.0 |
| x_{CO_2} | 0.0004 mol/mol | $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/mol | Assumed | 50 | 1 (K=1) | $3.7 \cdot 10^{-6}$ mol/mol | (K=2) |

S_i main uncertainty source: Improve its reliability!

5. ¿Cómo son los métodos primarios?

5.4 Espectroscopía láser

4. Improvement in the TDLAS performance of amount of CO₂ fraction



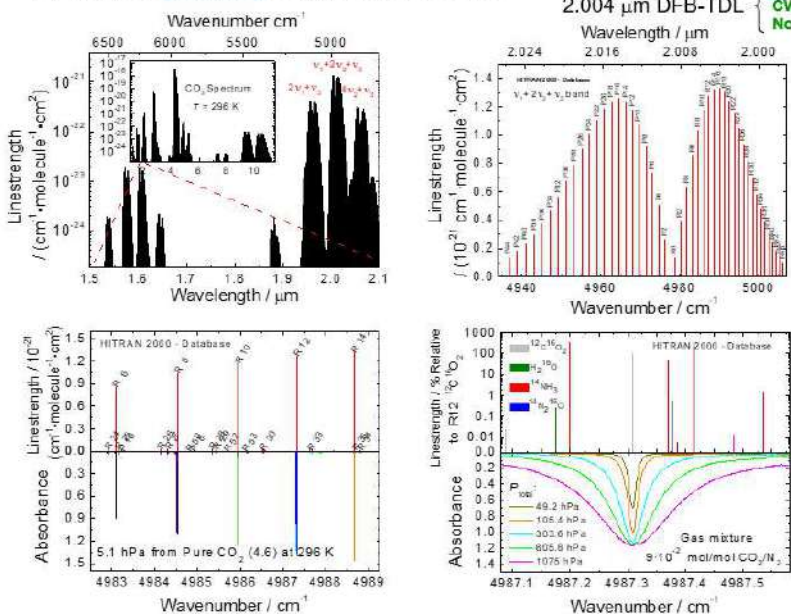
Most significant uncertainty sources for TDLAS

| Quantity | X _{CO₂} (TDLAS) / (mol/mol) : | 408·10 ⁻⁶ | 1.018 ·10 ⁻² | 5.121·10 ⁻² | 10.27·10 ⁻² | 14.23·10 ⁻² |
|---|--|----------------------|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | Standard Uncertainty | Index (% of contribution to the combined uncertainty) | | | |
| L | Constant | 3.0 % | 8.2 % | 11.0 % | 11.4 % | 8.0 % |
| T | Constant | 0.6 % | 1.6 % | 2.2 % | 2.2 % | 1.6 % |
| P _{total} | Constant | 3.3 % | 9.0 % | 11.8 % | 12.2 % | 34.1 % |
| FSR | Constant | 0.9 % | 2.5 % | 3.4 % | 3.5 % | 2.4 % |
| FSRSP | Constant | 0.1 % | 0.3 % | 0.4 % | 0.4 % | 0.3 % |
| Area | relative grow with decrease of X _{CO₂} | 73.4 % | 28.0 % | 3.9 % | 0.8 % | 4.9 % |
| S(T ₀) | Constant | 12.0 % | 32.5 % | 43.5 % | 45.0 % | 31.5 % |
| Q _{lc} | Constant | 3.3 % | 8.9 % | 11.9 % | 12.3 % | 8.6 % |
| Q _r | Constant | 3.3 % | 8.9 % | 11.9 % | 12.3 % | 8.6 % |
| Relative Expanded Uncertainty U_r(x_{CO₂}) with (k = 2) | | 3.3 % | 2.0 % | 1.7 % | 1.7 % | 2.0 % |

Main uncertainty sources

S_r...
Area...

Example to validate: CO₂ ... Line Selection

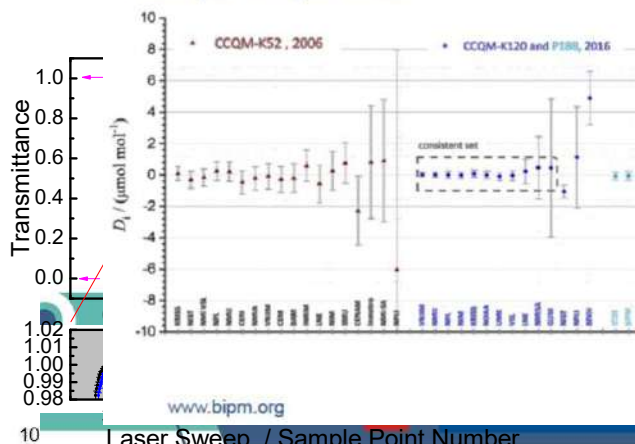


En Hg (0) – 2021 (41-287) μg/m³

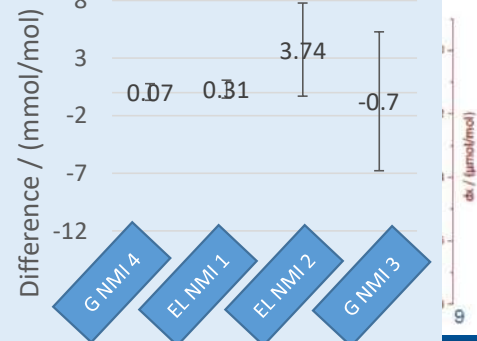
ID-CV-ICP-MS U_r = 1.8 %

Espectroscopía Láser (EL) U_r = 0.8 %

Low uncertainties obtained in K120 by FTIR on CO₂ in air mixtures with different isotopic compositions



EURAMET 1280 - 340 μmol/mol CO₂/aire en 2012



6. Reflexiones finales

- ✓ **No cualquier método es un MMPP, ni sirve para dar una trazabilidad con incertidumbre pequeña para una aplicación dada**, no es la definición lo que lo hace primario es el saber cómo del MMPP: la competencia técnica.
- ✓ La gravimetría estática primaria es de gran uso, pero no universal, los métodos dinámicos ofrecen otras oportunidades y todos ellos retos. Las necesidades locales/regionales permiten que estos avancen y se mantengan.
- ✓ El **uso de métodos primarios** como tales, por su alto costo, no es para el trabajo común de laboratorios de campo. No basta comprar todo y usarlo, se recomiendan a todos primero las comparaciones o ensayos de aptitud antes de aceptar cualquier acreditación o uso a tal nivel. ¿Expertos técnicos? deben serlo.
- ✓ Existen las **comparaciones preparativas** para ver que tal reproducen en calidad los métodos de preparación. Si se organiza tales para no homólogos, será al nivel de ensayos de aptitud (EAs) pero de una jerarquía adecuada.
- ✓ La lógica infiere que **conviene hablar más de procedimientos de medición primaria** ya implementados en el laboratorio, **que de métodos primarios**. Una definición de método primario se anticipa en el nuevo VIM 4ª Ed.