

OPTIMIZACIÓN DE LOS CAUDALES EN UN DISPOSITIVO DILUTOR DE MATERIALES DE REFERENCIA GASEOSOS PARA CALIBRACIÓN DE MEDIDORES DE CONCENTRACIÓN

Carlos Eduardo García Sánchez

Grupo de Investigación en Fluidos y Energía, Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas
Parque Tecnológico Guatiguará, km 2 vía Refugio, Piedecuesta
(57) (7) 6543800, cgarcia@cdtdegas.com

Resumen: El Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas desarrolló un dispositivo dilutor para generar múltiples gases de calibración a partir de un solo material de referencia certificado. La manera en que se desarrolló el dispositivo permite que muchas de las concentraciones de gases de calibración puedan alcanzarse de varias maneras. El presente trabajo convierte el asunto de determinar la operación del dispositivo dilutor en un problema de optimización y lo resuelve, de manera que se obtienen las caídas de presión necesarias a través de cada capilar, así como qué capilares operar, para lograr el mínimo uso posible de material de referencia.

Palabras claves: Material de referencia certificado, dilución, gases de calibración, optimización.

Abstract: The Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas developed a dilutor device to generate several calibration gases from only one certified reference material. The device was developed in such a way that many of the possible calibration gas compositions can be generated in more than one way. The present work transforms the question of determining the operation conditions of the dilutor device in an optimization problem and resolves it, so the pressure drops through every capillary, and the active capillaries, that minimize the use of reference material are obtained.

Keywords: Certified reference material, dilution, calibration gases, optimization.

1. INTRODUCCIÓN

Los equipos e instrumentos de análisis químico requieren ser calibrados por medio de la comparación de su señal con respecto a composiciones conocidas de los analitos que se desea medir. Los materiales de referencia certificados (MRC) son mezclas con un valor reportado de composición de la(s) sustancia(s) de interés y su respectiva incertidumbre y cuya estabilidad se monitorea o se reporta, y por consiguiente son fundamentales en las cadenas de trazabilidad de la metrología química [1]. Sin embargo, la mayoría de equipos analíticos requieren múltiples valores de la sustancia de interés (puntos de calibración), y dado el alto costo de los MRC y los problemas de estabilidad que presentan algunos analitos, en los niveles inferiores de jerarquía metrológica existen muchas situaciones en las que no es viable técnica o económicamente realizar cada punto de calibración usando un MRC diferente. Para solucionar este problema, se han desarrollado varias alternativas, entre las que se encuentra la producción de

mezclas de gases de calibración (GC) a partir de la dilución dinámica de MRC [2].

La dilución dinámica permite generar múltiples GC para realizar varios puntos de calibración, a partir de un único MRG y un gas matriz que servirá para diluirlo. Entre las tecnologías existentes para realizar la dilución dinámica se encuentran los dispositivos de calibración capilares, los cuales cuentan incluso con normalización por parte de ISO, en la norma ISO 6145-5 [3].

En ISO 6145-5 se sugieren dos configuraciones de capilares para realizar la dilución: (i) usar un capilar para el MRG y uno para el gas matriz, ajustando las caídas de presión a través de los capilares, y (ii) usar un capilar para el gas matriz y múltiples capilares para el MRC, con caídas de presión constante pero ajustando el número de capilares de MRC abiertos [3]. El Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas (CDT de Gas) decidió desarrollar un dispositivo de calibración capilar para dilución de MRC, y optó por utilizar un diseño con elementos de las dos configuraciones

sugeridas en la norma, resultando un dispositivo dilutor con múltiples capilares en el cual se pueden ajustar la caída de presión a través de cada capilar [4]. Esta configuración permite que muchos de los puntos de concentración puedan generarse de múltiples maneras, siendo válidas diferentes combinaciones de caídas de presión en el capilar del MRC y en el capilar del gas matriz, e incluso pudiéndose escoger uno de los dos capilares del MRC (para ciertos rangos de concentración). Adicionalmente, los equipos que se calibran poseen requisitos de caudal mínimo requerido para poder realizar su medición. Teniendo en cuenta las anteriores razones, se requiere resolver el problema de determinar la manera más eficiente de realizar el mezclado de las corrientes de MRC y gas matriz para llevar a cabo una calibración con el dispositivo dilutor.

2. MODELADO MATEMÁTICO DEL PROBLEMA

El problema descrito tiene grados de libertad positivos, lo que implica que existe más de una solución posible. En términos prácticos, muchas de las posibles composiciones de dilución pueden generarse de más de una forma; al fijar la caída de presión a través del capilar de MRC, se puede hallar una correspondiente caída de presión en el capilar del gas matriz que permite generar la concentración deseada. Por consiguiente, este problema puede resolverse por medio de optimización, seleccionando la solución que maximiza o minimiza un criterio de optimización o función objetivo.

El dispositivo dilutor del CDT de Gas operará inicialmente con dos posibles capilares para el MRC (uno de 75 μm de diámetro interno y 100 mm de longitud, y el otro con 50 μm de diámetro interno y 50 mm de longitud) y uno para el gas matriz.

2.1. Caudal a través de cada capilar

La norma ISO 6145-5 propone dos ecuaciones para modelar el flujo a través de un capilar, una basada en la aproximación de flujo incompresible y otra consistente en un ajuste por regresión lineal simple sin intercepto a un conjunto de datos experimentales. Para evitar pérdida de generalidad, se tomará en el presente trabajo el enfoque de la creación de un modelo empírico,

pero en vez de limitarse a analizar el caso de línea recta sin intercepto, se permite que la ecuación pueda ser incluso un polinomio de orden 3. De esta manera, el caso de línea recta queda incluido (con algunos de los parámetros del modelo iguales a 0), pero se contemplan también situaciones en que la no linealidad del caudal respecto a la caída de presión sea significativa. De esta manera, la ecuación (1) presenta el modelo general que se utilizará para representar el caudal a través de uno de los capilares como función de la caída de presión a través del capilar.

$$Q_{cap} = \beta_0 + \beta_1 \Delta P + \beta_2 \Delta P^2 + \beta_3 \Delta P^3 \quad (1)$$

2.2. Concentración de dilución

Asumiendo que la concentración de la sustancia de interés en el gas matriz de dilución sea 0, la expresión mostrada en la ecuación (2) permite calcular la concentración de la dilución en términos de los caudales a través de los capilares y de la concentración de la sustancia de interés en el MRC [2].

$$C_{dilución} = C_{MRC} \left(\frac{Q_{MRC}}{Q_{MRC} + Q_{md}} \right) \quad (2)$$

$C_{dilución}$: concentración de la sustancia de interés en el GC.

C_{MRC} : concentración de la sustancia de interés en el MRC.

Q_{MRC} : caudal del MRC.

Q_{md} : caudal del gas matriz de dilución.

2.3. Problema de optimización

El planteamiento del problema de optimización, para cada uno de los posibles capilares del MRC, requiere el establecimiento de las diferentes restricciones que deben satisfacer las variables, y de la función objetivo. En cuanto a las restricciones, en este caso se tienen: (i) que los caudales a través de los dos capilares (el del gas matriz, y el que se esté usando para el MRC) generen la concentración deseada teniendo en cuenta la composición del MRC; (ii) que el caudal de la mezcla GC exceda el mínimo requerido por el equipo que se va a calibrar; (iii) que el caudal del gas matriz esté entre los caudales mínimo y máximo determinados experimentalmente para realizar el ajuste del modelo $Q_{cap} = f(\Delta P)$ del

capilar correspondiente; y (iv) que el caudal del MRC esté entre los caudales mínimo y máximo usados para ajustar el modelo $Q_{cap} = f(\Delta P)$ del capilar que se esté usando para el MRC. Respecto a la función objetivo, se decidió que se buscaría la solución que permitiera minimizar el uso de MRC. Entonces se llega al problema de optimización descrito en la ecuación (3).

$$\begin{aligned} & \min Q_{MRC} \\ \text{sujeto a } & \frac{Q_{MRC}}{Q_{MRC} + Q_{md}} = \frac{C_{deseada}}{C_{MRC}} \\ & Q_{minMUT} \leq Q_{MRC} + Q_{md} \\ & Q_{minMRC} \leq Q_{MRC} \leq Q_{maxMRC} \\ & Q_{minmd} \leq Q_{md} \leq Q_{maxmd} \end{aligned} \quad (3)$$

$C_{deseada}$: concentración deseada de la sustancia de interés en el GC.

Q_{minMUT} : caudal mínimo requerido por el equipo que se va a calibrar.

Q_{minMRC} y Q_{maxMRC} : caudales mínimo y máximo de validez del modelo empírico $Q = f(\Delta P)$ para el capilar que lleva el MRC.

Q_{minmd} y Q_{maxmd} : caudales mínimo y máximo de validez del modelo empírico $Q = f(\Delta P)$ para el capilar que lleva el gas matriz de dilución.

Este problema de optimización tiene dos variables de decisión, que son Q_{MRC} y Q_{md} . Sin embargo, es posible sustituir una de las dos variables en función de la otra, aprovechando la restricción igualdad que tiene el problema. Manipulando dicha restricción igualdad, se logra llegar a la ecuación (4).

$$Q_{md} = Q_{MRC} \left(\frac{C_{MRC}}{C_{deseada}} - 1 \right) \quad (4)$$

Sustituyendo la ecuación (4) en la ecuación (3), el problema de optimización pasa a tener una sola variable de decisión, y se convierte en un problema de programación lineal. El problema de optimización resultante se presenta en la ecuación (5).

$$\begin{aligned} & \min Q_{MRC} \\ \text{sujeto a } & \frac{C_{deseada} * Q_{minMUT}}{C_{MRC}} \leq Q_{MRC} \\ & Q_{minMRC} \leq Q_{MRC} \leq Q_{maxMRC} \\ & \left[\frac{Q_{minmd}}{\frac{C_{MRC}}{C_{deseada}} - 1} \right] \leq Q_{MRC} \leq \left[\frac{Q_{maxmd}}{\frac{C_{MRC}}{C_{deseada}} - 1} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

3. RESULTADOS

3.1. Solución del problema de optimización

La solución de los problemas de programación lineal, si existe al menos una, se encuentra en un límite de la región factible (el rango de valores válidos como solución, el cual está delimitado por las restricciones del problema) [5]. Debido a esto, tras la reorganización del problema como se mostró en la ecuación (5), la solución consiste en determinar si existe o no región factible, de acuerdo a las restricciones del problema, y en caso de que exista región factible, la solución se encontrará en el límite inferior de dicha región puesto que la función objetivo radica en minimizar a la variable de decisión (el caudal de MRC a través del capilar). Entonces el problema de optimización puede resolverse con el algoritmo mostrado en la **Figura 1**.

En el caso del dispositivo dilutor del CDT de Gas, el problema de la ecuación (5) debe resolverse individualmente para cada uno de los dos posibles capilares (75 μm x 100 mm, y 50 μm x 50 mm), y se selecciona la mejor respuesta (el valor más bajo de Q_{MRC}) entre las obtenidas en ambos problemas, en caso de que ambos hayan dado solución. Entonces de este proceso se obtienen dos datos de salida: el capilar que se debe usar, y el caudal de MRC que pasará a través de dicho caudal.

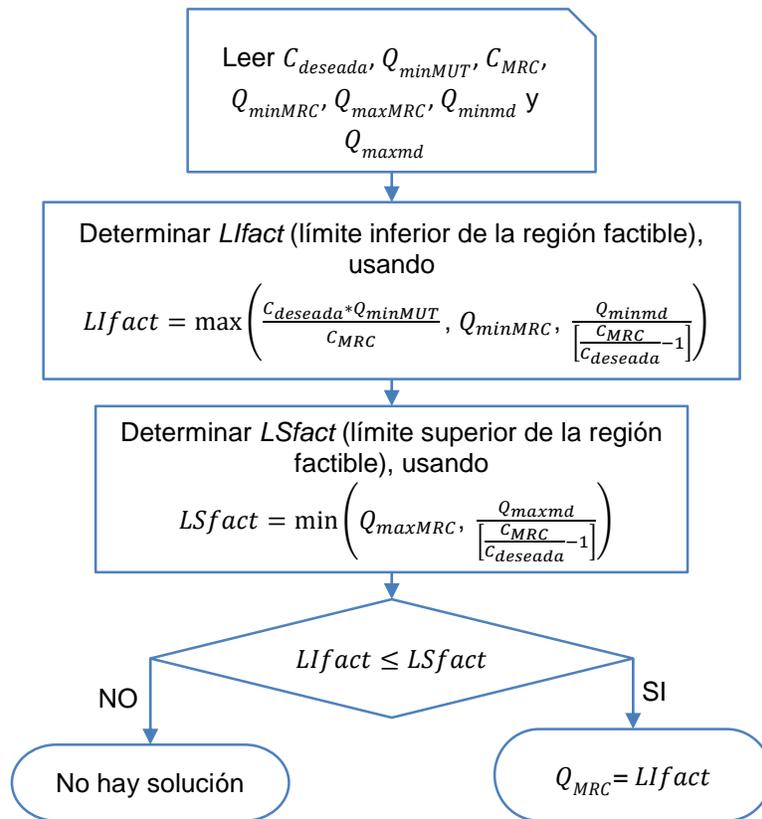


Figura 1. Algoritmo de solución para el problema de optimización de la ecuación (5).

Con los datos de salida obtenidos de la solución de los problemas de optimización, se procede a determinar el caudal del gas matriz de dilución que debe fluir a través de su respectivo capilar, y determinar las caídas de presión que deben establecerse tanto en el capilar elegido para el MRC como en el capilar del gas matriz de dilución utilizando el modelado establecido en la ecuación (1). En el presente trabajo, se decidió implementar el método de Newton-Raphson [6] para determinar las caídas de presión a partir de los caudales determinados. La **Figura 2** resume el algoritmo de cálculo del caudal del gas de dilución y de las caídas de presión a través de los dos capilares. Debido a que en el problema de optimización ya fueron tenidos en cuenta los caudales mínimo y máximo a través de cada capilar, se garantiza que el algoritmo de la **Figura**

2 va a dar resultados válidos de caída de presión a través de los capilares.

3.2. Ejemplo de aplicación

Para demostrar el funcionamiento de los algoritmos y verificar su desempeño, se realizaron algunos ejemplos de aplicación, utilizando algunos datos preliminares de caracterización de los capilares del dispositivo dilutor y suponiendo valores de composición del MRC y valores deseados de concentración de MRC en el GC.

A continuación se presenta uno de los ejemplos resueltos. La **Tabla 1** presenta los valores utilizados para representar las características de los capilares.

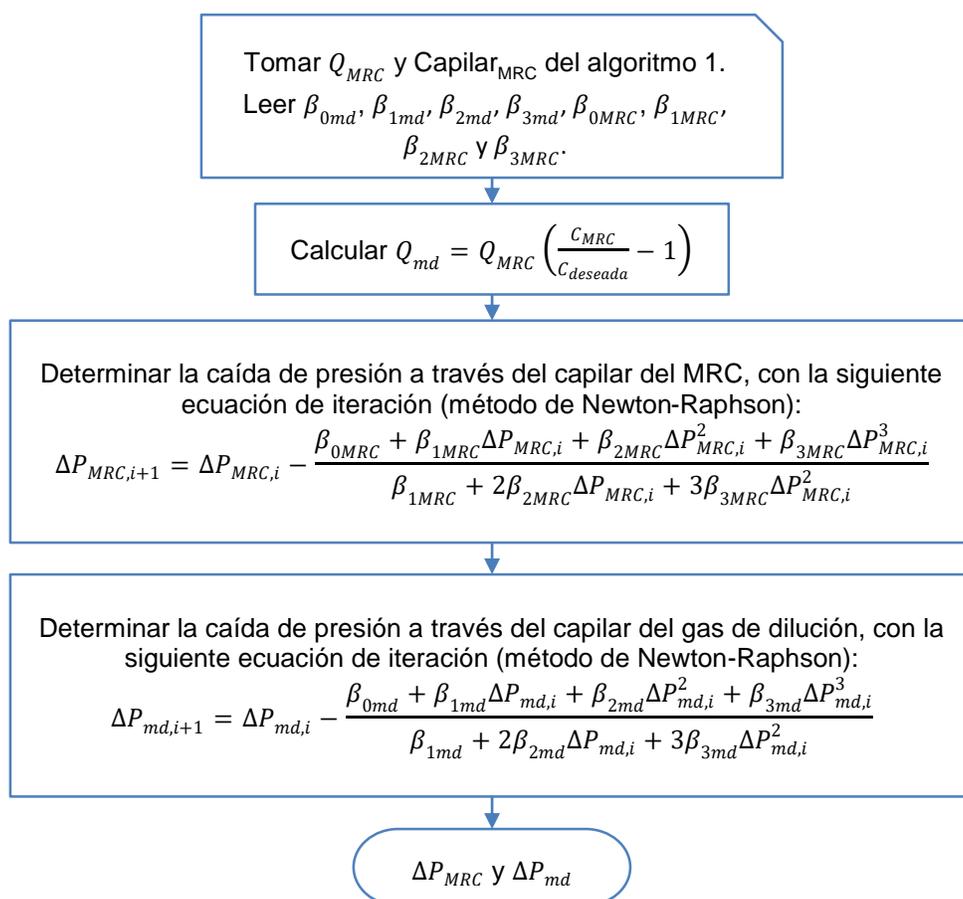


Figura 2. Algoritmo de cálculo del caudal de gas de dilución, y de caídas de presión a través de cada capilar.

Capilar	ΔP_{min} [Pa]	ΔP_{max} [Pa]	β_0	β_1	β_2	β_3
75 μm x 100 mm	105 201	549 045	-0,54147E-08	6,313186E-13	1,737148E-18	0
50 μm x 50 mm	129 731	552 601	-9,659521E-09	2,3174796E-13	3,4102789E-19	0
Gas de dilución	34 994	461 112	1,828152E-06	3,91582369E-11	0	0

Tabla 1. Valores de caracterización de los capilares usados en el ejemplo de aplicación.

A partir de los datos de la **Tabla 1**, se determina el caudal mínimo y máximo posible a través de cada capilar. En cuanto al MRC, se supuso que la concentración de sustancia de interés sería 2 000 $\mu\text{mol/mol}$, y que se deseaba generar cuatro concentraciones diferentes de GC: 100 $\mu\text{mol/mol}$

para ajustar el equipo bajo prueba, y 15, 35 y 50 $\mu\text{mol/mol}$ para calibrarlo. La **Tabla 2** resume los resultados obtenidos tras aplicar los algoritmos desarrollados en el presente trabajo.

Punto de ajuste [$\mu\text{mol/mol}$]	Capilar MRC sugerido	ΔP_{md} requerido [Pa]	ΔP_{MRC} requerido [Pa]
100	75x100	74 616,4	249 341,7
Punto de calibración 1 [$\mu\text{mol/mol}$]	Capilar MRC sugerido	ΔP_{md} requerido [Pa]	ΔP_{MRC} requerido [Pa]
15	50x50	80 043,1	163 943,4
Punto de calibración 2 [$\mu\text{mol/mol}$]	Capilar MRC sugerido	ΔP_{md} requerido [Pa]	ΔP_{MRC} requerido [Pa]
35	75x100	78 766,3	122 036,1
Punto de calibración 3 [$\mu\text{mol/mol}$]	Capilar MRC sugerido	ΔP_{md} requerido [Pa]	ΔP_{MRC} requerido [Pa]
50	75x100	77 808,6	155 704,8

Tabla 2. Resultados del ejemplo de aplicación.

4. DISCUSIÓN

Es de la mayor importancia que los conceptos de metrología sean materializados, para soportar la calidad y comparabilidad de las mediciones. De esta manera se pueden sortear los retos que se presentan, como sucede en el mantenimiento de las cadenas de trazabilidad de la metrología química. La generación de múltiples GC a partir de un MRC contribuye a diseminar la trazabilidad de las mediciones de cantidad de sustancia, convirtiéndose en un complemento valioso de los niveles más altos de jerarquía metroológica, que le competen a los Institutos Nacionales de Metrología. El desarrollo de tecnología de dilución dinámica requiere tanto de la apropiación de conocimiento como de su adaptación a la situación particular, y su materialización. El presente trabajo hace parte del proceso de adaptación de la tecnología, teniendo en cuenta las particularidades del desarrollo y la opción de optimización que éstas brindaban. De esta manera, se resolvió el problema de determinar las condiciones de operación del dilutor, enfocándose en el uso eficiente de recursos. Esta eficiencia tiene impacto positivo tanto en la economía del proceso como en su efecto ambiental.

5. CONCLUSIONES

- Se planteó un problema de optimización adecuado para aprovechar los grados de libertad positivos de la determinación de las

condiciones de operación del dispositivo dilutor del CDT de Gas.

- Se logró resolver el problema de optimización, de manera que se selecciona de manera óptima el capilar para el MRC y su respectivo flujo.
- A partir de los resultados del problema de optimización, se calculan las demás variables dependientes, quedando totalmente determinadas las condiciones óptimas de operación para lograr una concentración determinada de GC.
- La solución del problema de optimización se implementó computacionalmente, y se encuentra en funcionamiento.

REFERENCIAS

- [1] Joint Committee for Guides in Metrology, Bureau International des Poids et Mesures. 2012. JCGM 200:2012 - International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).
- [2] International Organization for Standardization. 2003. ISO 6145-1:2003 Gas Analysis - Preparation of Calibration Gas Mixtures Using Dynamic Volumetric Methods - Part 1: Methods of Calibration.
- [3] International Organization for Standardization. 2003. ISO 6145-5:2003 Gas Analysis - Preparation of Calibration Gas Mixtures Using Dynamic

Volumetric Methods - Part 5: Capillary Calibration Devices.

[4] Pedraza Pinto WA, García Sánchez LE. 2015. Generación de Microcaudales Méricos para la Preparación de Materiales de Calibración Gaseosos. *Met&Flu* 11: 26-35.

[5] Bertsimas D, Tsitsiklis JN. 2015. *Introduction to Linear Optimization*.

[6] Burden RL, Faires JD. 2010. *Numerical Analysis*. 9 ed. Cengage Learning.