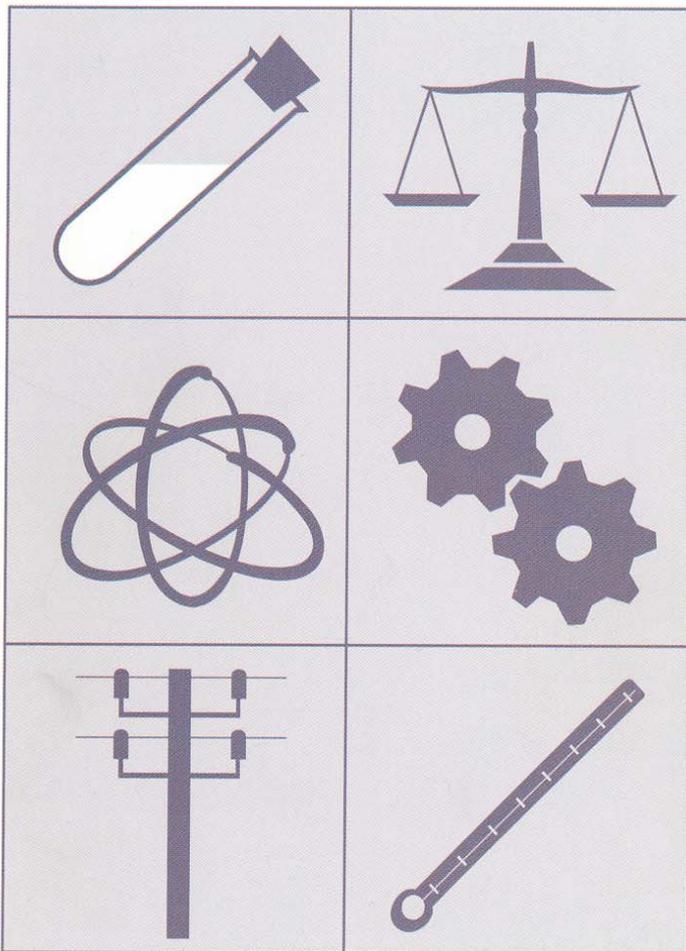


PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN



PROCEDIMIENTO QU- 012 PARA LA CALIBRACIÓN DE DETECTORES DE GAS DE UNO O MÁS COMPONENTES

m 08



GOBIERNO DE ESPAÑA

MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO



CENTRO ESPAÑOL DE METROLOGÍA

Este procedimiento ha sido revisado, corregido y actualizado, si ha sido necesario.

La presente edición se emite en formato digital. Hay disponible una edición en papel que se puede adquirir en nuestro departamento de publicaciones.

Este procedimiento de calibración es susceptible de modificación permanente a instancia de cualquier persona o entidad. Las propuestas de modificación se dirigirán por escrito, justificando su necesidad, a cualquiera de las siguientes direcciones:

Correo postal
Centro Español de Metrología
C/ del Alfar, 2,
28760 Tres Cantos, Madrid

Correo electrónico
cem@cem.es



ÍNDICE

	Página
1.- OBJETO.....	4
2.- ALCANCE.....	4
3.- DEFINICIONES.....	4
4.- GENERALIDADES.....	5
4.1.- Abreviaturas.....	6
5.- DESCRIPCIÓN.....	7
5.1.- Equipos y materiales.....	7
5.2.- Operaciones previas	8
5.3.- Proceso de calibración.....	10
5.4.- Toma y tratamiento de datos	12
6.-RESULTADOS.....	13
6.1.- Cálculo de incertidumbres.....	13
6.2.- Interpretación de resultados.....	14
7.- REFERENCIAS	15
8.- ANEXOS.....	16



1.- OBJETO

El presente procedimiento tiene por objeto dar a conocer un método de calibración para detectores de gas.

2.- ALCANCE

El presente procedimiento es de aplicación a los detectores de gas que tienen indicación de lectura, es decir, aparatos que miden la concentración de gas. Entre los gases que pueden detectar cabe destacar el oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etcétera. Cada detector de gas puede medir uno o más de estos componentes y en rangos y resoluciones determinadas para cada uno de ellos.

Quedan fuera del alcance de este procedimiento los detectores de gas que solamente producen una señal o alarma, óptica o acústica.

3.- DEFINICIONES

Mezcla de gas de referencia primaria [1]

Mezcla de gas de referencia designada o aceptada generalmente como realización de una composición especificada que presenta el nivel de calidad más alto.

NOTA 1 – Las mezclas de gas de referencia primarias son análogas a los patrones primarios.

NOTA 2 – Normalmente, la utilización de mezclas de referencias primarias se limita a las comparaciones con otras



mezclas de gas de referencia primarias de composición similar, y para garantizar, por comparación, mezclas de gas de referencia secundarias.

NOTA 3 – Las mezclas de gas de referencia primaria son a veces denominadas como patrones de medición por institutos nacionales de metrología, y pueden entonces conocerse como patrones primarios de mezclas de gas.

Mezcla de gas de referencia secundaria [1]

Mezcla de gas de referencia cuya composición es asignada por comparación con una mezcla de gas de referencia primaria de composición similar, o con varias mezclas de gas de referencia primarias.

NOTA 1 – Las mezclas de gas de referencia secundarias son análogas a los patrones secundarios.

NOTA 2 – Una mezcla de gas de referencia secundaria puede utilizarse como una mezcla de gas para calibración, teniendo entonces la trazabilidad respecto a una mezcla de gas de referencia primaria.

NOTA 3 – Las mezclas de gas de referencia secundarias son a veces conocidas como patrones secundarios de mezclas de gas y pueden utilizarse como patrones transferidos.

4.- GENERALIDADES

La calibración de detectores se realiza utilizando Mezclas de Gas de Referencia Primarias (MRP) o Mezclas de Gas de Referencia Secundarias (MRS).

La resolución para cada componente y nivel de concentración vendrá especificada en el manual de instrucciones del detector [2].



4.1.- Abreviaturas

Se utilizan los siguientes símbolos:

C_i Corrección de la lectura del detector para el nivel de concentración i

k Factor de cobertura

L_i Lectura del detector en el nivel de concentración i de cada MRP o MRS utilizada (este valor se estimará como promedio de 10 repeticiones)

L_{pi} Valor certificado para un nivel de concentración i

MRP Mezcla de Gas de Referencia Primaria

MRS Mezcla de Gas de Referencia Secundaria

N_2 Nitrógeno

s_{repi} Desviación típica experimental para cada nivel de concentración i

t Tiempo de estabilización de la indicación

$u(l_i)$ Incertidumbre típica de la lectura en el nivel de concentración i de la MRP o MRS utilizada

$u(l_{pi})$ Incertidumbre típica debida al certificado de calibración de la MRP o



MRS utilizada en el nivel de concentración i

$U(l_{pi})$ Incertidumbre expandida debida al certificado de calibración de la MRP o MRS utilizada en el nivel de concentración i

u_{rep} Incertidumbre típica debida a la repetibilidad de las 10 mediciones

u_{res} Incertidumbre típica debida a la resolución del detector

5.- DESCRIPCIÓN

5.1.- Equipos y materiales

Materiales de Referencia: botellas de MRP o MRS que tengan las composiciones nominales adecuadas al rango de cada componente que mida el detector

Gas cero: N_2 o aire sintético

Equipo/s de medida de condiciones ambientales (presión atmosférica, temperatura y humedad relativa)

Cronómetro

Manorreductores

Sistema de muestreo

Sistema de extracción forzada de gases



Calculadora u ordenador (para realizar los cálculos)

Racores adecuados para realizar las conexiones

Tubos de entrada y salida de dimensiones y materiales adecuados a las conexiones del detector

Líquido detector de fugas

Herramientas

Guantes

5.2.- Operaciones previas

Se comprueba el estado en que se encuentra el detector: integridad, golpes, limpieza, y cualquier otro aspecto relacionado con su estado.

Se identifica el detector de forma inequívoca (marca, modelo, número de serie, etcétera) y cualquier dato que permita su identificación.

Se estudia el manual de instrucciones del detector a calibrar con el fin de conocer su manejo y forma de ajuste, así como todas aquellas características necesarias para realizar la calibración (ajustes automáticos, tiempo de calentamiento, presión y caudal de entrada, tiempo de estabilización de la indicación, etcétera).

Se deben tener en cuenta las posibles interferencias de los gases utilizados para la calibración, considerando las indicaciones del manual de instrucciones del detector.



Se conecta el sistema de extracción forzada, dirigiendo la salida de gases del detector a la boca de una de las mangueras o tomas del sistema.

Se conectan las MRP o MRS a los reguladores de presión pero antes se deben rodar durante al menos un minuto, con el fin de garantizar su homogeneidad.

Se purgan las MRP o MRS, para asegurar que la composición de la mezcla de gas en la botella es la misma que en el regulador de presión.

Las conexiones de las MRP o MRS ya purgadas a los detectores se realizarán de acuerdo con el manual de instrucciones.

Acondicionamiento del detector

El detector deberá permanecer apagado, al menos 18 horas antes de realizar la calibración, en el recinto donde se vaya a realizar, con el fin de asegurar su estabilización térmica.

Durante la calibración se deberán cumplir los siguientes requisitos:

- Presión atmosférica: Condiciones ambientales estables
- Temperatura del recinto: ± 3 °C
- Humedad relativa del recinto: ± 10 %



además de aquellos requisitos que sean específicos del cada detector.

Se deberán comprobar y registrar las condiciones ambientales del recinto (presión atmosférica, humedad y temperatura).

5.3.- Proceso de calibración

El proceso de calibración seguirá la secuencia descrita a continuación, teniendo en cuenta que se debe realizar una calibración independiente para cada componente que mida el detector:

- Verificación inicial
- Ajuste (si es necesario)
- Calibración

Para realizar una lectura se deberá tener en cuenta el tiempo de estabilización, t , de la misma. Para ello se tomará el que establezca el manual de instrucciones o, si no indica nada, se establecerá un tiempo máximo de estabilización de 180 s. En la verificación inicial, pasado este tiempo se realiza una lectura a tiempo t y luego otra a $t + 30$ s. No se considerará el equipo estable si la diferencia entre las dos lecturas es superior a dos veces la resolución del detector.

La verificación se llevará a cabo realizando las lecturas de cero y del límite superior del rango.

La lectura de cero se realizará utilizando N_2 o aire sintético, dependiendo del tipo de detector.



Se realizará para la verificación inicial una lectura de cada componente en el límite superior del rango de medida o en el límite superior del rango de calibración teniendo en cuenta el tiempo de estabilización y realizando lecturas al tiempo t y $t + 30$ s.

Si la indicación del cero del detector no es la adecuada cuando se aplica N_2 o aire sintético, y si se puede actuar para ajustarla con el objetivo de que las desviaciones sean mínimas, se procederá a realizar el ajuste, registrándose las lecturas correspondientes a t y $t + 30$ s antes del ajuste y después del ajuste de la indicación del cero.

Si cualquiera de las indicaciones obtenidas en el límite superior del rango de medida o de calibración se desvía de la concentración del componente de la MRP o MRS aplicada en más de dos veces la resolución y si el detector permite ajustar la indicación, se ajustará, guardando registro de la lectura a t s y $t + 30$ s antes del ajuste y después del ajuste.

Si los ajustes del punto alto del rango y del cero no son independientes entonces, aunque solamente fuera preciso ajustar en uno de los puntos, será necesario realizar el ajuste sucesivamente en el cero y en punto superior del rango y en éste orden.

Cuando se han realizado el ajuste de cero y/o el ajuste en el límite superior del rango de medida o de calibración, o si no han sido necesarios, se efectúan las mediciones correspondientes en el resto de los niveles de concentración a los que se va a realizar la calibración, teniendo siempre en cuenta el tiempo de estabilización. Los puntos de calibración deberán estar homogéneamente repartidos a lo largo del rango de calibración establecido.



Se utilizará el orden creciente de concentración de los componentes en las diferentes MRP o MRS utilizadas. El número de puntos de calibración para cada componente debe ser, al menos, de tres incluyendo el cero y el máximo del rango de calibración.

Se realizarán como mínimo 10 lecturas consecutivas para cada nivel de concentración y componente. Entre cada una de las lecturas se realizará una lectura de aire sintético o N_2 . La secuencia para un componente y nivel de concentración i será:

aire/ N_2 - L_{i1} - aire/ N_2 - L_{i2} - aire/ N_2 - L_{i3} - aire/ N_2 - L_{i4} -
aire/ N_2 -.... L_{i10} - aire/ N_2

Estas lecturas se deberán realizar en el periodo de tiempo más corto posible.

No se estima conveniente realizar una curva de calibración. Se calcula la corrección en cada punto de calibración (correcciones locales), y cada laboratorio decidirá como calcular los valores intermedios y aplicar las correcciones (interpolando entre valores, mediante curva de calibración, estimando la corrección máxima, etcétera).

5.4.- Toma y tratamiento de datos

Se anotan los datos de presión atmosférica, temperatura y humedad del recinto al iniciar la calibración y al finalizar la misma.

Se anotan los datos de caudal de trabajo y tiempo de estabilización de la indicación especificados, en su caso, en el manual de instrucciones.



Se anotan los datos de los valores certificados de las concentraciones de las MRP o MRS, así como su incertidumbre.

Si se ha realizado el ajuste del detector, en el punto cero y/o en el límite superior del rango de medida o de calibración, se deben anotar los valores obtenidos antes del ajuste y después del mismo.

Se anotan las lecturas de concentración obtenidas para cada nivel de concentración y componente.

A continuación se describen los cálculos a realizar para un componente y nivel de concentración. Éstos serán equivalentes para otros componentes y niveles diferentes.

La magnitud de salida para cada componente y nivel es C_i , que es la corrección de la indicación obtenida con el detector a calibrar.

La expresión que proporciona el valor de la corrección de la lectura en función de las distintas magnitudes de entrada es:

$$C_i = L_{pi} - L_i \quad (1)$$

La realización de 10 mediciones proporciona la desviación típica experimental, S_{repj} , para cada nivel de concentración i .

6.- RESULTADOS

6.1.- Cálculo de incertidumbres

El cálculo de incertidumbres se realizará aplicando los criterios establecidos [3] y [4].



En el Anexo 1 se incluye el desarrollo del cálculo de incertidumbres y la explicación de cómo se calcula cada contribución a la incertidumbre. A continuación se facilita la tabla resumen a partir de la cual se puede realizar el cálculo de la incertidumbre asociada a la calibración de detectores de acuerdo con este procedimiento.

Magnitud		Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
Valor certificado del nivel de concentración del componente en la mezcla de gas L_{pi}	I_{pi}	$u(I_{pi})$	normal	1	$\frac{U(I_{pi})}{k}$
Lectura del componente L_i	Promedio de diez lecturas \bar{I}_i	$u(\bar{I}_i)$	normal	- 1	$-\frac{s_{repi}}{\sqrt{10}}$
Resolución	res	u_{res}	rectangular	1	$\frac{res}{\sqrt{12}}$
C_i	$I_{pi} - \bar{I}_i$	Incertidumbre típica combinada			$u(C_i) = \sqrt{\left(\frac{U(I_{pi})}{k}\right)^2 + \left(\frac{s_{repi}}{\sqrt{10}}\right)^2 + \left(\frac{res}{\sqrt{12}}\right)^2}$
Incertidumbre expandida ($k = 2$)					$U(C_i) = k \cdot u(C_i)$

En el Anexo 2 se incluye un ejemplo numérico de aplicación del cálculo de incertidumbres.



6.2.- Interpretación de resultados

La necesidad de realizar o no un ajuste del detector dependerá del resultado obtenido en la verificación inicial del mismo como se describe en el apartado 5.3 Proceso de calibración.

En caso de que sea necesario realizar un ajuste, se procederá a una nueva calibración completa, y en el certificado de calibración deberán figurar los resultados de la calibración antes y después de los ajustes realizados.

El laboratorio deberá estudiar los resultados obtenidos y decidir como aplica los mismos a los ensayos realizados con el detector.

Cada usuario deberá decidir los controles intermedios a realizar entre calibraciones y la periodicidad de los mismos.

El laboratorio podrá fijar el periodo adecuado para la recalibración del detector basándose en la experiencia y en la utilización del mismo.

Los detectores, como se ha dicho anteriormente, se pueden utilizar para medir diferentes componentes en diferentes niveles de concentración. La resolución de cada detector para cada componente puede ser distinta, por lo que el laboratorio podrá establecer los límites de error que considere oportunos teniendo en cuenta las características del mismo y sus aplicaciones.

Cada laboratorio deberá tener en cuenta, si ha establecido límites de error, las correcciones obtenidas y las incertidumbres de las mismas.



7.- REFERENCIAS

- [1] UNE 77242:2004 Análisis de gas. Vocabulario.
- [2] Manual de instrucciones del detector.
- [3] Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida. 2ª edición en español, 2000. CEM.
- [4] Guía EA-4/02. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration. Diciembre 1999. EA.

8.- ANEXOS

- ANEXO 1.- Desarrollo del cálculo de incertidumbres
- ANEXO 2.- Ejemplo numérico



ANEXO 1

DESARROLLO DEL CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES



La magnitud de salida para cada componente y nivel de concentración es C_i , que es la corrección de la indicación obtenida con el detector a calibrar.

- a) La expresión que proporciona el valor la corrección de la lectura en función de las distintas magnitudes de entrada es:

$$C_i = L_{pi} - L_i \quad (1)$$

Siendo:

C_i Corrección de la lectura del detector para el nivel de concentración i

L_i Lectura del detector en el nivel de concentración i de cada MRP o MRS utilizada (este valor se estimará como promedio de 10 repeticiones)

L_{pi} Valor certificado para dicho nivel de concentración

- b) Aplicando la ley de propagación de incertidumbres a la ecuación (1) y suponiendo que todas las variables son independientes y, por tanto, sus coeficientes de correlación nulos, se tiene que la incertidumbre típica asociada a la corrección será:

$$u^2(C_i) = u^2(L_{pi}) + u^2(L_i) \quad (2)$$

Siendo:



$u(L_i)$ Incertidumbre típica de la lectura en el nivel de concentración i en las MRP o MRS utilizadas

$u(L_{pi})$ Incertidumbre típica debida al certificado de calibración de la MRP o MRS utilizada, en el nivel de concentración i

- c) Cálculo de la incertidumbre típica de cada magnitud de entrada:

Incertidumbre típica de la lectura $u(L_i)$

- Contribución debida a la repetibilidad, u_{repi}

Se evalúa a partir de la desviación típica experimental de cada serie de 10 lecturas, s_{repi} , tomadas del detector para cada componente en cada nivel de concentración.

$$u_{repi} = \frac{s_{repi}}{\sqrt{10}} \quad (3)$$

- Contribución debida a la resolución del detector, u_{res}

La incertidumbre debida a la resolución del detector para cada componente y nivel de concentración se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$u_{res} = \frac{res}{\sqrt{12}} \quad (4)$$



Este valor puede ser diferente para cada componente que mide el detector y en algunos casos para cada concentración.

Por lo tanto la incertidumbre típica de la lectura $u(L_i)$, aplicando la ley de propagación de incertidumbres, se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$u^2(L_i) = u_{repi}^2 + u_{res}^2 \quad (5)$$

Incertidumbre de las MRP y MRS $u(L_{pi})$

La incertidumbre típica debida a la concentración de cada componente de cada MRP o MRS utilizada vendrá dada por el valor certificado de la incertidumbre de calibración de dicha mezcla para cada componente dividido por el factor de cobertura.

$$u(L_{pi}) = \frac{U(L_{pi})}{k} \quad (6)$$

- d) La incertidumbre típica de la corrección de la indicación es:

$$u(C_i) = \sqrt{u_{repi}^2 + u_{res}^2 + u^2(L_{pi})} \quad (7)$$

- e) Por el teorema del límite central, si no hay ninguna contribución no normal mucho mayor que las demás, se puede considerar que la distribución resultante de la combinación de todas ellas es normal, y se puede tomar $k = 2$ como factor de cobertura para un nivel de confianza de aproximadamente el 95 %.



- f) La incertidumbre expandida se obtiene al multiplicar el valor de la incertidumbre típica por el factor de cobertura.

$$U(C_i) = k \cdot u(C_i) \quad (8)$$

No se considera la contribución por correcciones no realizadas puesto que se han utilizado los valores certificados de las MRP o MRS, por tanto la incertidumbre global de calibración es igual a la incertidumbre expandida.



ANEXO 2 EJEMPLO NUMÉRICO



EJEMPLO NUMÉRICO DEL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE PARA UN COMPONENTE EN UN RANGO DETERMINADO

Datos

Se realiza el ejemplo de un cálculo de la incertidumbre de calibración para el componente monóxido de carbono (CO) para el que se utilizaron dos MRS de CO de las concentraciones certificadas e incertidumbres siguientes:

Concentración de CO (ppm vol)	Incertidumbre expandida (ppm vol) ($k = 2$)	Incertidumbre típica (ppm vol) ($k = 1$)
47	2	1
98	2	1

La calibración se realizó en los puntos teóricos de:

0 ppm vol de CO, 50 ppm vol de CO y 100 ppm vol de CO.

Para la obtención del punto cero se utilizó aire sintético con un contenido en CO inferior a 0,1 ppm vol.



Se tuvieron en cuenta el caudal, el tiempo de estabilización de la indicación así como cualquier otra información de interés especificada en el manual de instrucciones.

Durante el ensayo las condiciones de presión atmosférica, humedad y temperatura se mantuvieron estables dentro de los márgenes de variación permitidos.

El detector tiene una resolución para el CO de 1 ppm vol.

En la tabla siguiente se recogen los datos experimentales de la calibración para el componente CO en los distintos niveles de concentración.

Las unidades de concentración que se han utilizado para el ejemplo de cálculo son habituales en este tipo de equipos.



Lecturas

	CO (ppm vol) Aire sintético	CO (ppm vol) MRS (47 ppm vol)	CO (ppm vol) MRS (98 ppm vol)
Lectura aire	0	0	0
Lectura 1	0	48	99
Lectura aire	0	0	0
Lectura 2	0	48	99
Lectura aire	0	0	0
Lectura 3	0	49	98
Lectura aire	0	0	0
Lectura 4	0	50	99
Lectura aire	0	0	0
Lectura 5	0	48	99
Lectura aire	0	0	0
Lectura 6	0	48	99
Lectura aire	0	0	0
Lectura 7	0	50	98
Lectura aire	0	0	0
Lectura 8	0	49	98



Lectura aire	0	0	0
Lectura 9	0	50	99
Lectura aire	0	0	0
Lectura 10	0	48	99

Cálculos

En las siguientes tablas se recogen los valores del resultado de la calibración del detector para las tres concentraciones de CO:

Magnitud	Valor estimado	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coef. sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
Valor certificado del componente en el gas cero	0	$\frac{0,1}{\sqrt{3}}$	normal	1	0,06
Lectura del componente	Promedio de las 10 lecturas 0	0	normal	- 1	0
Resolución	1	0,3	rectangular	1	0,3
C_i	0	Incertidumbre típica combinada			$u(C_i) = 0,3$
Incertidumbre expandida ($k = 2$)					$U(C_i) = 0,6$



Magnitud	Valor estimado	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coef sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
Valor certificado del componente en la MRS 1	47	1	normal	1	1
Lectura del componente	Promedio de las 10 lecturas 48,8	0,3	normal	-1	- 0,3
Resolución	1	0,3	rectangular	1	0,3
C_i	-1,8	Incertidumbre típica combinada		$u(C_i) = 1,1$	
Incertidumbre expandida ($k = 2$)				$U(C_i) = 2,2$	



Magnitud	Valor estimado	Incertidumbre típica	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre
Valor certificado del componente en la MRS 2	98	1	normal	1	1
Lectura del componente	Promedio de las 10 lecturas 98,7	0,2	normal	-1	- 0,2
Resolución	1	0,3	rectangular	1	0,3
C_i	-0,7	Incertidumbre típica combinada		$u(C_i) = 1,1$	
Incertidumbre expandida ($k = 2$)					$U(C_i) = 2,1$



Presentación de resultados:

CO	0 ppm vol	47 ppm vol	98 ppm vol
C_i (ppm vol)	0	-1,8	-0,7
$U(C_i)$ ($k = 2$) (ppm vol)	0,6	2,2	2,1

