

Gazowe materiały odniesienia wykonywane metodami dynamicznymi – zakres i metodyka wytwarzania, budżet niepewności

Dariusz Cieciora, Grzegorz Ochman, Magdalena Kowalczyk, Piotr Kolasiński

Główny Urząd Miar, Zakład Fizykochemii, Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia

Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia Zakładu Fizykochemii Głównego Urzędu Miar dokonuje wzorcowań analizatorów gazów i mieszanin gazowych wykorzystując gazowe materiały odniesienia wykonywane m.in. metodą dynamiczną zgodnie z normą ISO 6145-7:2001 „Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 7: thermal mass-flow controllers”. Metoda ta polega na zmieszaniu dwóch strumieni gazów o znanych wartościach wielkości strumienia. W celu otrzymania żądanych strumieni gazów i utrzymania ich stabilnych wartości wykorzystywane są termiczne kontrolery przepływu (thermal mass-flow controller). Zmieszanie dwóch strumieni gazów dokonuje się w mieszalniku gazów, z którego wychodzi już jednorodna (przy zachowaniu stabilności wielkości przepływu obu strumieni gazów) mieszanina pod ciśnieniem atmosferycznym, którą można wykorzystać do wzorcowania analizatorów gazów lub innych mieszanin gazowych. Niepewność składu wytworzonej mieszaniny zależy m.in. od niepewności składu mieszaniny rozcieńczanej, stabilności i dokładności kontrolerów przepływu oraz stopnia rozcieńczenia.

Gas reference materials prepared by dynamic methods – the range and methodology of production, uncertainty budget

Laboratory of Gas Reference Materials of the Physical Chemistry Department of the Central Office of Measures calibrates gas analyzers and gas mixtures using gas reference materials, which are prepared with the use of the dynamic method in accordance with ISO 6145-7 “Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 7: thermal mass-flow controllers”. This method consists of mixing two streams of gases with known values of the stream. In order to obtain the desired gas flow and maintain their stable values, the thermal mass flow controllers are used. Mixing of the two streams of gas takes place in a mixing chamber, from which emerges a homogeneous (while maintaining the stability of the flow rate of the two streams of gas) mixture at the atmospheric pressure, which can be used for calibration of gas analyzers or other gas mixtures. The uncertainty depends on the uncertainty of composition of the diluted mixture, stability and accuracy of flow controllers and the degree of dilution.

1. Wstęp

Wzorcowe mieszaniny gazowe można wykonywać metodami statycznymi w zbiornikach ciśnieniowych (zgodnie z normą PN-EN ISO 6142:2006) lub metodami dynamicznymi poprzez zmieszanie w kontrolowany sposób gazów (zgodnie z serią norm ISO 6145). Metody dynamiczne pozwalają na uzyskanie mieszanin, które podczas przechowywania w zbiornikach mogłyby zmieniać swoje właściwości oraz pozwalają generować mieszaniny wieloskładnikowe w dużym zakresie zmian zawartości. Jedną z często spotykanych metod dynamicznych jest metoda opisana w normie ISO 6145-7:2001, w której do regulacji strumieni gazowych wykorzystywane są masowe regulatory przepływu. Metoda ta stosowana jest w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia, Zakładu Fizykochemii, Głównego Urzędu Miar do wzorcowania analizatorów gazów oraz mieszanin gazowych.

2. Wykonywanie mieszanin gazowych zgodnie z normą ISO 6145-7:2001

Norma opisuje procedurę wytwarzania mieszanin gazowych w jednym stopniu rozcieńczenia z zastosowaniem masowych regulatorów przepływu, które regulują niezależne strumienie gazu: rozcieńczanego i rozcieńczającego. W mieszalniku wytwarzana jest jednorodna mieszanina z dwóch strumieni gazu. Metoda ta nie jest bezwzględna i każdy z masowych regulatorów powinien być wzorcowany gazem, którego przepływ będzie mierzył. Sposoby wzorcowania regulatorów opisane są w instrukcjach producentów oraz w normie PN-EN ISO 6145-1:2008. W przypadku niskich stężeń rozcieńczanych gazów wystarczy, aby regulatory masowego przepływu były wywzorcowane azotem.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia używane jest m.in. stanowisko do wzorcowania mieszanin i analizatorów wykorzystywanych do kontroli zanieczyszczeń emisyjnych i imisyjnych powietrza z masowymi kontrolerami przepływu z zakresami pomiarowymi: 20 ml/min, 200 ml/min i 10 l/min.

Pozwalają one na generowanie dowolnej liczby mieszanin o różnej zawartości składników przy zastosowaniu małej ilości wzorców czyli dwóch lub trzech mieszanin wykonanych metodą grawimetryczną i posiadających spójność pomiarową do jednostki masy lub do międzynarodowych wzorców o zawartościach składników gwarantujących ich stabilność. Dla systemów rozcieńczeń występujących przy analizatorach SO₂ i NO/NO_x zakres krotności rozcieńczenia w azocie jest od 0,0002 do 0,1667. Posiadane przez Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia wzorce gazowe i powyższe układy rozcieńczeń pozwalają na wzorcowanie analizatorów i mieszanin gazowych w zakresie (0,1 ÷ 20) ppm dla NO/NO_x i w zakresie (0,1 ÷ 100) ppm dla SO₂. Powyższe zakresy pomiarowe są wystarczające do wykonywania pomiarów w zakresie pomiarów na poziomie zanieczyszczeń powietrza.

3. Obliczanie składu mieszaniny gazowej i niepewności zawartości składników

3.1. Zawartość składnika w mieszaninie gazowej

Ułamek molowy składnika *i* w mieszaninie przedstawia równanie

$$x_i = x_A \frac{q_{V,A}}{q_{V,A} + q_{V,B}} \quad (1)$$

gdzie: x_i – ułamek molowy składnika *i* po rozcieńczeniu, x_A – ułamek molowy składnika *i* przed rozcieńczeniem, zaś $q_{V,A}$, $q_{V,B}$ – strumienie objętościowe gazu rozcieńczanego i rozcieńczającego mierzone w litrach na minutę w warunkach normalnych.

3.2. Szacowanie niepewności zawartości składnika w mieszaninie gazowej

Równanie niepewności zawartości składnika w mieszaninie gazowej ma postać

$$u_c^2(x_i) = \frac{q_{V,A}}{q_{V,A} + q_{V,B}} u(x_A)^2 + \frac{x_A q_{V,B}}{(q_{V,A} + q_{V,B})^2} u(q_{V,A})^2 + \frac{x_A q_{V,A}}{(q_{V,A} + q_{V,B})^2} u(q_{V,B})^2 + u^2(q_n) \quad (2)$$

gdzie: x_A – ułamek molowy składnika i przed rozcieńczeniem, $q_{V,A}$ – strumień objętościowy gazu rozcieńczonego, $q_{V,B}$ – strumień objętościowy gazu rozcieńczającego, $u^2(q_n)$ – niepewność konwersji stosunku strumieni objętościowych na strumienie moli gazów.

Niepewność zawartości składnika w mieszaninie gazowej przed rozcieńczeniem jest podawana przez producenta gazu rozcieńczonego. Jest to niepewność oszacowana w trakcie wykonywania (metodą grawimetryczną) lub wzorcowania mieszaniny gazowej. Strumień objętości gazu rozcieńczonego i rozcieńczającego wyznaczany jest przy pomocy tłokowego kalibratora przepływu. Dla gazów nieagresywnych (N_2 , powietrze syntetyczne, CO, CO_2 , O_2 , H_2 , Ar, He, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8) dokonuje się dziesięciu pomiarów strumienia właściwego gazu kalibratorem przepływu przy danej nastawie masowego kontrolera przepływu. Niepewność strumienia objętościowego wyznaczana jest (zgodnie z prawem propagacji niepewności) jako suma odchylenia standardowego średniej z wykonanych dziesięciu pomiarów strumienia gazu i niepewności kalibratora przepływu. Dla gazów agresywnych (SO_2 , NO, NO_2) i mieszanin gazów dokonuje się dziesięciu pomiarów strumienia azotu kalibratorem przepływu przy danej nastawie masowego kontrolera przepływu i używając gazowego współczynnika zamiany przeliczamy na wartość strumienia danego gazu. Niepewność strumienia objętościowego wyznaczana jest (zgodnie z prawem propagacji niepewności) jako suma odchylenia standardowego średniej z wykonanych dziesięciu pomiarów strumienia azotu, niepewności gazowego współczynnika zamiany i niepewności kalibratora przepływu. Niepewność konwersji stosunku strumieni objętościowych na strumienie moli gazów związana jest z tym, że dla różnych gazów jeden litr gazu zawiera różną ilość moli.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia wykonuje się mieszaniny gazowe poprzez rozcieńczenie składnika gazowego w azocie lub powietrzu syntetycznym. Błąd związany z konwersją strumienia objętościowego na strumień moli gazów jest różnicą pomiędzy objętością jednego mola azotu lub powietrza i składnika, który będzie rozcieńczany. W rezultacie przyjęto następujące wartości niepewności konwersji strumienia objętościowego na strumień ilości moli w rozcieńczeniu dynamicznym:

- dla propanu i ditlenku siarki: $u(q_n) = 2,5 \%$,
- dla etanu, etylenu i ditlenku węgla: $u(q_n) = 1,0 \%$,
- dla metanu, wodoru, argonu, helu, tlenku węgla, tlenku azotu, tlenu: $u(q_n) = 0,5 \%$.

Literatura

- [1] PN-EN ISO 6145-1:2008 – *Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych z zastosowaniem dynamicznych metod objętościowych – Część 1: Metody kalibracji.*
- [2] PN-EN ISO 6142:2006 – *Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda wagowa.*
- [3] ISO 6145-7: 2001 – *Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 7: Thermal mass-flow controllers.*
- [4] *Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu.* Dokument EA-4/02, 1999.
- [5] Rozporządzenie ministra środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu. Dz. U. 03.1.12 z dnia 8 stycznia 2003 r.
- [6] Strona internetowa firmy Bronkhorst: www.fluidat.com.