

Gazowe materiały odniesienia – wytwarzanie i certyfikacja

Dariusz Cieciora, Agnieszka Hys, Grzegorz Ochman (Zakład Fizykochemii, GUM)

W artykule przedstawiono metody stosowane w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia do wytwarzania wzorców gazowych. Zwrócono uwagę na ich ograniczenia i źródła niepewności określenia zawartości składników w mieszaninie gazowej. Dodatkowo opisano wzorcowanie gazowych materiałów odniesienia. W Głównym Urzędzie Miar gazowe materiały odniesienia wytwarzane są zgodnie z normą PN-EN ISO 6142 oraz PN-EN ISO 6145-7. Natomiast ich wzorcowanie wykonywane jest zgodnie z PN-EN ISO 6143 metodą chromatograficzną i przy użyciu analizatorów gazów.

The methods for the gas reference materials preparation in Laboratory of Gas Reference Materials were presented. The attention was paid to limitations of methods and the sources of uncertainty. Additionally calibration of the gas reference materials was described. In the GUM the gas reference materials are made in accordance with PN-EN ISO 6142 and PN-EN ISO 6145-7. The gas standards are calibrated according to PN-EN ISO 6143 using the chromatographic method and by using gas analysers.

Wstęp

Gazowe materiały odniesienia wykorzystywane są do prawnej kontroli metrologicznej analizatorów spalin samochodowych, wzorcowania analizatorów mierzących zanieczyszczenia imisyjne i emisyjne powietrza atmosferycznego, tlenomierzy mierzących tlen rozpuszczony w wodzie, analizatorów kontrolujących stan zanieczyszczeń gazowych na stanowiskach pracy, analizatorów mierzących stężenie gazów toksycznych i wybuchowych np. w kopalniach, łodziach podwodnych oraz przyrządów pomiarowych kontrolujących procesy technologiczne w warunkach przemysłowych i służących do wyznaczania składu gazu ziemnego. Szeroka gama zastosowań, a także różne właściwości składników mieszanin gazowych spowodowały opracowanie różnych metod ich wytwarzania oraz metod wyznaczania zawartości poszczególnych składników.

Wytwarzanie gazowych materiałów odniesienia

Podział metod wytwarzania gazowych materiałów odniesienia

Metody wytwarzania gazowych materiałów odniesienia można podzielić na:

- ▶ metody statyczne:
 - grawimetryczna,
 - objętościowa,

- ciśnieniowa;
- ▶ metody dynamiczne:
 - pomp objętościowych,
 - ciągłego wstrzykiwania składników do strumienia gazu,
 - okresowego wstrzykiwania składników do strumienia gazu,
 - kapilarna,
 - dysz sonicznych,
 - masowych regulatorów przepływu,
 - dyfuzyjna,
 - nasycania,
 - membranowa – permeacyjna;
- ▶ metody inne:
 - z zastosowaniem desorpcji,
 - zjawisk elektrochemicznych,
 - przebieg reakcji chemicznych.

Wzorcowe mieszaniny gazowe wykonywane metodami statycznymi mogą być przechowywane w zbiornikach ciśnieniowych. Metody dynamiczne pozwalają generować mieszaniny gazowe w dużym zakresie zmian zawartości składników i mieszaniny, które nie mogą być przechowywane w zbiornikach ciśnieniowych, ponieważ mogłyby zmieniać swoje właściwości.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM do wytwarzania wzorców gazowych wykorzystywane są metody:

- grawimetryczna (wg normy PN-EN ISO 6142:2010);
- dynamiczna z wykorzystaniem masowych regulatorów przepływu (wg normy PN-EN ISO 6145-7:2012);
- dynamiczna przenikania – permeacyjna (wg normy PN-EN ISO 6145-10:2008).

Wytwarzanie gazowych materiałów odniesienia metodą grawimetryczną

Wytwarzanie mieszanin gazowych metodą grawimetryczną polega na kolejnym dodawaniu składników mieszaniny gazowej do zbiornika ciśnieniowego przy jednoczesnej kontroli masy dodawanych składników. Masę wprowadzonego składnika do zbiornika ciśnieniowego określa się przy użyciu wagi legalizacyjnej lub komparatora mas.

Wytwarzając mieszaniny gazowe należy wziąć pod uwagę: ciśnienia dostępnych gazów i możliwość kondensacji, maksymalne ciśnienie napełnienia używanego cylindra, składy mieszanin pośrednich i mieszaniny końcowej, metodę napełnienia (bezpośrednia, wielokrotne rozcieńczenie, metoda ubytku masy), charakterystykę użytej wagi (rozdzielczość, udźwig), wymagania co do końcowego składu i niepewności pomiaru. Wytworzenie mieszanin gazowych wieloskładnikowych oraz o niskich zawartościach składników polega na wykonaniu pre-mieszanin, które następnie są rozcieńczane do żądanego poziomu stężeń.

Stabilność wytworzonej mieszaniny gazowej zależy m.in. od tego, czy poszczególne składniki mieszaniny gazowej nie będą reagować pomiędzy sobą, materiałem butli gazowej czy też zaworem butlowym. Aby tego uniknąć należy stosować butle gazowe odpowiednio do składników mieszaniny.

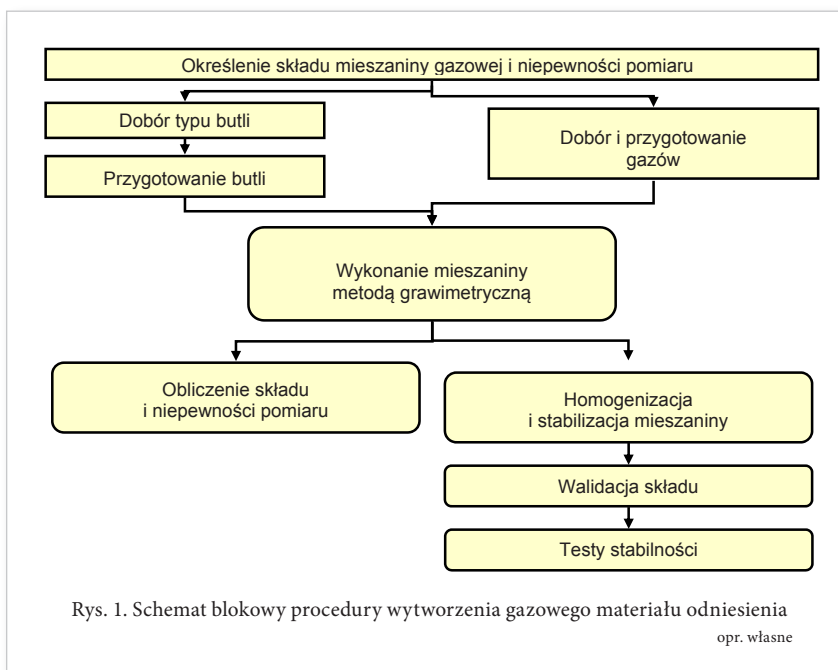
Czystość gazów używanych do wykonywania mieszanin gazowych wpływa na dokładność określenia składu mieszaniny gazowej wytworzonej metodą grawimetryczną. Zanieczyszczenia znajdujące się w gazach, stanowią znaczący wkład do budżetu niepewności końcowej mieszaniny. Udział niepewności zależy od ilości zanieczyszczeń w czystych gazach i dokładności ich wyznaczenia.

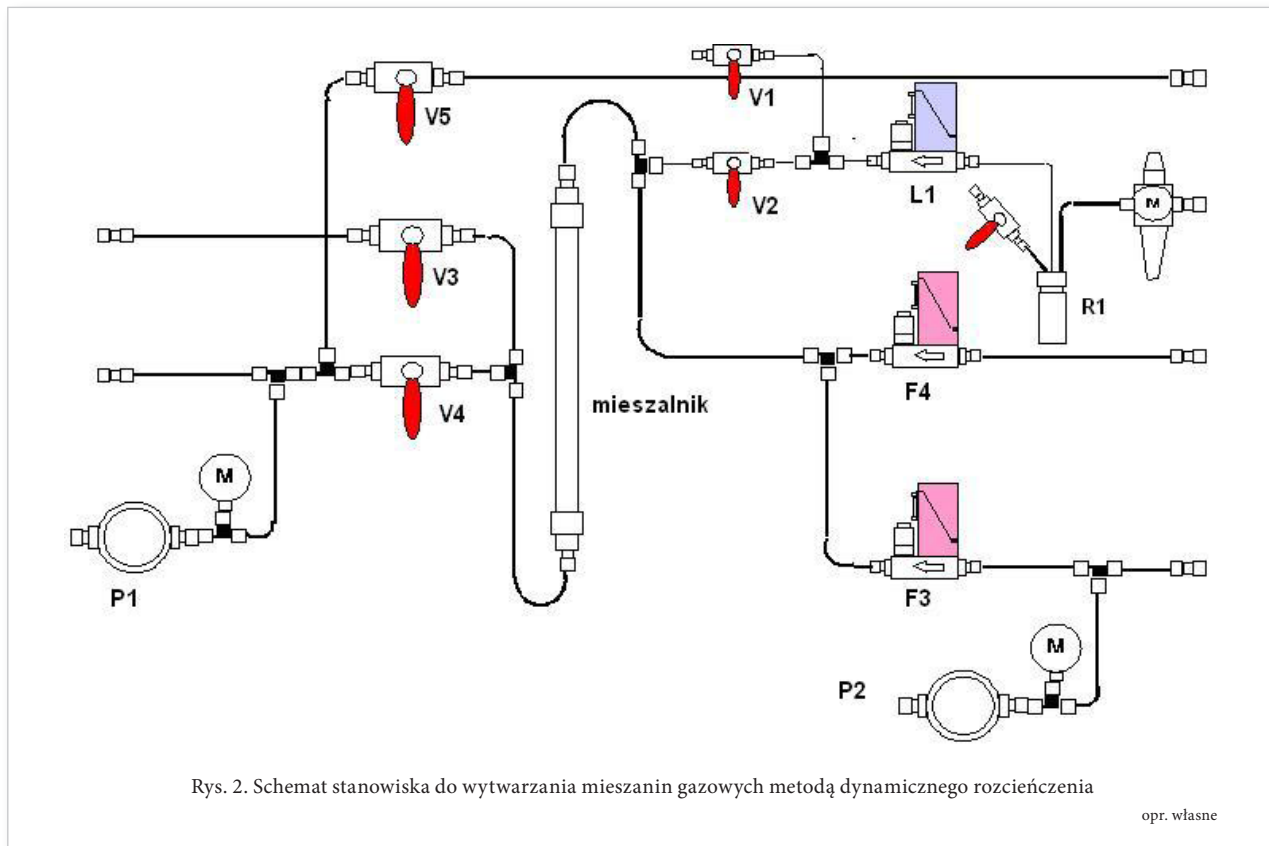
Źródła niepewności wykonania mieszaniny gazowej wg PN-EN ISO 6142:2010:

- waga (rozdzielczość wagi, dryft, punkt zerowy, położenie butli na szalce),
- odważniki (niepewność masy odważników oraz wypór powietrza),
- różnica objętości butli ważonej i tary,
- zmiana objętość butli pod wpływem ciśnienia,
- pozostałości gazu po uzyskaniu próżni,
- czystość gazu,
- masa molowa gazu,
- inne (temperatura butli, adsorpcja).

Sposoby walidacji składu mieszaniny gazowej:

- udział w porównaniach międzylaboratoryjnych,





- wzorcowanie mieszanin gazowych np. w innych instytutach metrologicznych,
- sprawdzenie analityczne z innymi wzorcami znajdującymi się w laboratorium.

Wytwarzanie gazowych materiałów odniesienia metodą dynamicznych rozcieńczeń przy użyciu regulatorów masowego przepływu

Norma PN-EN ISO 6145-7:2012 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 niezależnych strumieni gazu. Metoda ta nie jest metodą bezwzględną i każdy z masowych regulatorów powinien być wzorcowany gazem, którego przepływ będzie mierzyl.

Sposoby wzorcowania regulatorów opisane są w instrukcjach producentów oraz w normie PN-EN ISO 6145-1:2011.

Możliwe źródła niepewności wyznaczenia strumienia gazu wytworzone przez termiczne kontrolery przepływu:

- liniowość kontrolera,
- powtarzalność i odtwarzalność,
- stabilność kontrolera,
- wpływ zmian ciśnienia atmosferycznego i obciążenia wyjścia kontrolera,
- wpływ nadciśnienia na wejściu kontrolera.

Wzorcowanie gazowych materiałów odniesienia

Wzorcowanie gazowych materiałów odniesienia powinno odbywać się z zastosowaniem metody wielopunktowej kalibracji zgodnie z normą PN-EN ISO 6143:2010. Metoda ta polega na przyjęciu założenia, że funkcja pomiaru to:

- funkcja liniowa $x = b_0 + b_1y$,
- wielomian drugiego rzędu $x = b_0 + b_1y + b_2y^2$,
- wielomian trzeciego rzędu $x = b_0 + b_1y + b_2y^2 + b_3y^3$,
- funkcja potęgowa $x = b_0 + b_1y^{b_2}$,
- funkcja wykładnicza $x = b_0 + b_1e^{b_2y}$.

Parametry b_j funkcji pomiaru określone są na podstawie odpowiedzi układu pomiarowego zebranych w czasie wzorcowania i zawartości składników

wziętych ze specyfikacji gazowych materiałów odniesienia użytych do wzorcowania.

Wzorcowanie przy użyciu analizatorów gazów

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia używane jest m.in. stanowisko do wzorcowania mieszanin gazowych wykorzystywanych do kontroli zanieczyszczeń emisyjnych i imisyjnych powietrza. Stanowisko to składa się z układu dynamicznych rozcieńczeń, realizujących metodę opisaną w normie PN-EN ISO 6145-7:2012 oraz analizatorów gazów do określenia zawartości składników, takich jak CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, wykorzystujących metody niedyspersyjnej absorpcji w podczerwieni (NDIR) oraz metodę chemiluminescencyjną. Taki układ, wykorzystujący masowe regulatory przepływu, pozwala na generowanie dowolnej liczby mieszanin o różnej zawartości, przy zastosowaniu małej ilości wzorców, czyli dwóch lub trzech mieszanin wykonanych metodą grawimetryczną i posiadających spójność pomiarową z jednostką masy lub międzynarodowymi wzorcami o zawartościach składników gwarantujących ich stabilność.

Wzorcownie mieszanin gazowych metodą chromatograficzną

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia wykonywane są wzorcowania mieszanin gazowych przy wykorzystaniu chromatografów gazowych wyposażonych w detektor ciepłno-przewodnościowy TCD (czuły na takie gazy jak CO, CO₂, O₂, H₂), detektor płomieniowo-jonizacyjny FID (do oznaczania węglowodorów) oraz detektor pulsacyjno-wyładowczy PDD (do wzorcowania mieszanin, zawierających SO₂ i mieszanin gazowych o zawartości składników rzędu pojedynczych $\mu\text{mol/mol}$).

Podsumowanie

W artykule zostały przedstawione podstawowe informacje dotyczące wytwarzania oraz certyfikacji gazowych materiałów odniesienia, stosowanych w Głównym Urzędzie Miar. Szczegółowe informacje dotyczące stosowanych metod zawarte są w wymienianych wyżej normach.

Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM posiada doświadczenie i technikę pomiarową

pozwalającą na wykonanie gazowych materiałów odniesienia metodą grawimetryczną, która jest metodą podstawową.

Pomiary objętościowe gazów zależą od wartości temperatury i ciśnienia. Stosowana aparatura winna zapewniać kontrolę tych wielkości. Aczkolwiek wpływ adsorpcji na ściankach jest akcentowany silniej przy analizie źródeł niepewności w określeniu zawartości składników w metodach statycznych, to i w metodach dynamicznych nie można tego problemu pominąć, zwłaszcza przy znacznych rozcieńczeniach gazu.

W metodach statycznych najbardziej istotny jest problem stabilności wytworzonych mieszanin. Należy uwzględnić tu zarówno adsorpcję na ściankach, przemiany chemiczne z materiałem zbiornika i pomiędzy składnikami mieszaniny, jak i możliwość kondensacji. Zatem metoda grawimetryczna, powszechnie uznawana jest za metodę najbardziej poprawną metrologicznie. Jednak pamiętając o mogących zachodzić w zbiorniku zjawiskach adsorpcji, kondensacji i przemianach chemicznych, należy dla wszystkich nowych warunków wytwarzania mieszaniny przeprowadzić badania potwierdzające poprawność metodyki.

Literatura

- [1] PN-EN ISO 6142:2010 – „Analiza gazu – Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda wagowa”.
- [2] PN-EN ISO 6143:2010 – „Analiza gazu – Metody porównawcze do określenia i sprawdzania składu gazowych mieszanin wzorcowych”.
- [3] PN-EN ISO 6145-1:2011 – „Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych z zastosowaniem dynamicznych metod objętościowych – Część 1: Metody kalibracji”.
- [4] PN-EN ISO 6145-7:2012 – „Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych z zastosowaniem dynamicznych metod objętościowych – Część 7: Termiczne regulatory masy”.
- [5] Ochman G., Kowalczyk M., Kolasiński P., Cieciora D.: „Gazowe materiały odniesienia wykonywane metodami dynamicznymi – zakres i metodyka wytwarzania, budżet niepewności”. Materiały V Kongresu Metrologii, Łódź, 6–8 września 2010 r.
- [6] Cieciora D., Ochman G.: „Gazowe materiały odniesienia: wytwarzanie, zastosowanie, spójność pomiarowa”. Metrologia. Biuletyn Głównego Urzędu Miar; Nr 2, vol. 6, 2011.