

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI OKREŚLENIA SKŁADU ZŁOŻONYCH MIESZANIN GAZOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ GRAWIMETRYCZNĄ

Andrzej Resztak, Dariusz Cieciora
Główny Urząd Miar

1. Wstęp

Wzorcowe mieszaniny gazowe można wykonywać metodami statycznymi w zbiornikach ciśnieniowych lub metodami dynamicznymi poprzez zmieszanie gazów, w kontrolowany sposób (zgodnie z serią norm ISO 6145). Metoda grawimetryczna wytwarzania mieszanin gazowych jest metodą podstawową, przy zachowaniu warunków określonych w normie. Zawartość poszczególnych składników, w wykonanej w ten sposób mieszaninie, pozwala zapewnić spójność pomiarową do państwowego wzorca jednostki miary masy.

Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM wytwarza mieszaniny gazowe, napełniając butle gazowe gazem czystym lub znaną mieszaniną w odpowiedniej ilości, wyznaczonej poprzez kolejne ważenia. W trakcie kolejnych napełnień kontroluje się masę wprowadzanej próbki na wadze pomostowej, następnie waży się na wadze legalizacyjnej lub komparatorze mas. Można ważyć butlę napełnianą lub napełniającą, w zależności od wymaganych warunków. Kolejność wprowadzanych składników zależy od składu, zawartości i prężności par poszczególnych składników gazowych.

2. Wykonanie mieszaniny gazowej

Podczas planowania wytwarzania mieszaniny gazowej 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.

Najczęściej wzorce gazowe wytwarza się w butlach o pojemności wodnej 5 dm³ lub 10 dm³ oraz na ciśnienie końcowe 15 MPa. Przy obliczaniu składu uwzględnia się ciśnienie skraplania poszczególnych składników mieszaniny gazowej. Do wytworzenia mieszanin gazowych wieloskładnikowych i o niskich zawartościach składników wykonuje się pre-mieszaniny, które następnie rozcieńcza się dożądanego poziomu stężeń.

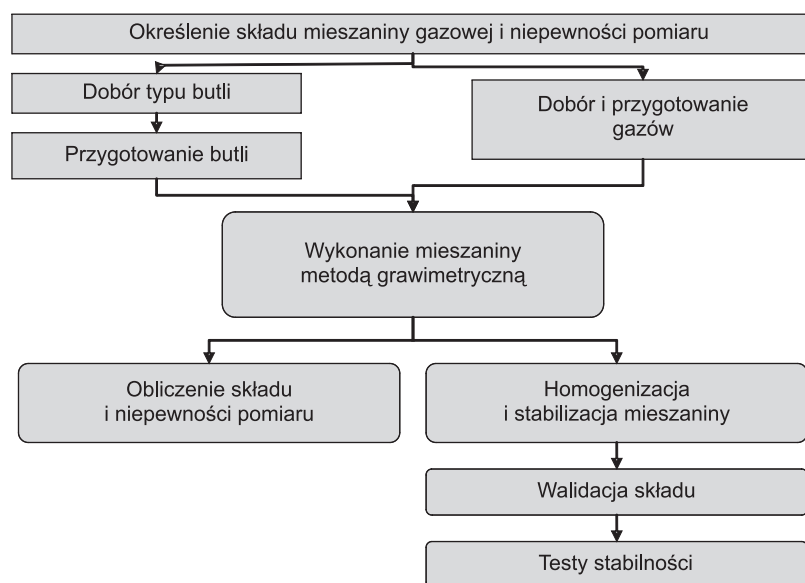
Do wytwarzania mieszanin gazowych używa się wagi nieautomatycznej klasy dokładności I – mechanicznej WL25.2 o obciążeniu maksymalnym do 25 kg,

działce elementarnej 20 mg i działce legalizacyjnej 20 mg lub komparatora masy CC 10 000 o obciążeniu maksymalnym do 1005 g i działce elementarnej 1 mg. Na rys. 1 przedstawiono schemat wykonania wzorcowej mieszaniny gazowej, na którym pokazane są poszczególne kroki od określenia żadanego składu mieszaniny do badań stabilności.

Butla gazowa ważona jest na specjalnie do tego celu wykonanym stanowisku, składającym się z układu kapilar i zaworów umożliwiających wprowadzenie składników gazowych do zbiornika ciśnieniowego, w następującej kolejności:

- butla pusta (po odpompowaniu na pompie turbomolekularnej do ciśnienia rzędu $1 \cdot 10^{-9}$ bar),
- butla po napełnieniu pierwszym składnikiem,
- butla po napełnieniu kolejnym składnikiem (aż do gazu dopełniającego).

Każde ważenie składa się z serii 10 ważeń, pozwalających na oszacowanie niepewności związanej z niepewnością wagi, a także pozwala ocenić poprawność ważenia. W przypadku nieszczelności zaworu butli można w trakcie kilkakrotnego ważenia zauważyć wyciek gazu. W takim wypadku całą procedurę wykonania należy powtórzyć od odpompowania butli gazowej na pompie turbomolekularnej.



Rys. 1. Schemat wykonania wzorcowej mieszaniny gazowej

3. Dobór butli gazowej i czystych gazów

Stabilność wytwarzanej 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 odpowiednie do składników mieszaniny. W Laboratorium Gazowych Materiałów

Odniesienia stosuje się butle gazowe stalowe oraz aluminiowe z i bez ochronnych powłok wewnętrznych, gwarantujących stabilność mieszanin zawierających składniki mocno reaktywne, takie jak tlenek azotu, ditlenek azotu i siarki oraz mieszanin z niskimi zawartościami składników, np. zawierających $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol tlenku węgla.

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.

Największy wpływ na zawartość i niepewność mieszaniny gazowej ma gaz dopełniający, np. azot. Gdy zawartość składnika jest niska i dodatkowo jest on zanieczyszczaniem gazu dopełniającego, analiza czystości ma duże znaczenie.

Czystość gazu wyrażona jest wzorem:

$$x_{\text{pure}} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

gdzie: x_i – ułamek molowy zanieczyszczenia i określony w analizie, a x_{pure} – ułamek molowy czystego gazu.

4. Określenie składu mieszaniny gazowej

Skład mieszaniny gazowej, według normy ISO 6142 [1], wyrażony ułamkiem molowym oblicza się z równania:

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad (2)$$

gdzie:

x_i – jest ułamkiem molowym składnika i w mieszaninie końcowej, $i = 1, \dots, n$,

m_A – masa gazu A wyznaczona z ważenia, $A = 1, \dots, P$,

M_i – masa molowa składnika i , $i = 1, \dots, n$,

$x_{i,A}$ – ułamek molowy składnika i , $i = 1, \dots, n$ w gazie wejściowym A , $A = 1, \dots, P$,

P – ilość gazów wejściowych (z pre-mieszanin),

n – ilość składników w mieszaninie końcowej.

5. Szacowanie niepewności zawartości składników mieszaniny gazowej

Na niepewność wytworzenia mieszaniny gazowej mają wpływ:

- niepewność ważenia gazów wejściowych,
- niepewność czystości gazów wejściowych,
- niepewność mas molowych.

Gazy wejściowe mogą być mieszaninami lub gazami „czystymi”. Natomiast źródła niepewności ważenia butli gazowych, przy wykonywaniu mieszanin gazowych metodą grawimetryczną [1], to:

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

Niepewność standardową zawartości składnika i w mieszaninie gazowej, dla metody grawimetrycznej, zgodnie z normą ISO 6142 [1], przedstawia wzór:

$$u^2(x_i) = \sum_{r=1}^q \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_r} \right)^2 \cdot u^2(y_r) + 2 \sum_{r=1}^{q-1} \sum_{s=r+1}^q \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_r} \right) \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_s} \right) \cdot u(y_r, y_s) \quad (3)$$

Do wyznaczenia składu i zawartości mieszaniny gazowej należy obliczyć całkowitą liczbę moli i ułamek molowy.

5.1. Szacowanie niepewności całkowitej ilości moli mieszaniny gazowej

Równanie pomiaru przedstawia zależność:

$$n_c = \sum_i \frac{m_i \cdot Z_i}{M_i} + \sum_k \frac{m_m \cdot w_k}{M_k} + \frac{m_j \cdot Z_j}{M_j} + \frac{\sum_m (m_m \cdot w_j)}{M_j} \quad (4)$$

gdzie:

- n_c – całkowita liczba moli mieszaniny gazowej, w mol,
- m_i – masa odważki składnika i , w g,
- Z_i – czystość składnika i ,
- M_i – masa molowa składnika i , w g/mol,
- m_m – masa odważki z pre-mieszaniny ze składnikiem k , w g (suma składnika k i gazu rozcieńczającego w pre-mieszaninie),
- w_k – stężenie wagowe składnika k w pre-mieszaninie,
- M_k – masa molowa składnika k , w g/mol,
- m_j – masa odważki gazu dopełniającego, w g,

Z_j – czystość gazu dopełniającego,
 w_j – stężenie wagowe gazu dopełniającego w pre-mieszaniu,
 M_j – masa molowa gazu dopełniającego, w g/mol.

Równanie niepewności pomiaru ma postać:

$$\begin{aligned}
 u_c^2(n_c) = & \sum_i \left(\left(\frac{\partial n_c}{\partial m_i} \right)^2 u^2(m_i) + \left(\frac{\partial n_c}{\partial Z_i} \right)^2 u^2(Z_i) + \left(\frac{\partial n_c}{\partial M_i} \right)^2 u^2(M_i) \right) + \\
 & + \sum_k \left(\left(\frac{\partial n_c}{\partial m_m} \right)^2 u^2(m_m) + \left(\frac{\partial n_c}{\partial w_k} \right)^2 u^2(w_k) + \left(\frac{\partial n_c}{\partial M_k} \right)^2 u^2(M_k) \right) + \\
 & + \left(\frac{\partial n_c}{\partial m_j} \right)^2 u^2(m_j) + \left(\frac{\partial n_c}{\partial Z_j} \right)^2 u^2(Z_j) + \left(\frac{\partial n_c}{\partial M_j} \right)^2 u^2(M_j) + \sum_m \left(\frac{\partial n_c}{\partial w_j} \right)^2 u^2(w_j)
 \end{aligned} \quad (5)$$

Tab. 1. Budżet niepewności całkowitej ilości moli mieszaniny gazowej

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
m_i	$\hat{m}_i$	$u(\hat{m}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_i}{\hat{M}_i}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i}{\hat{M}_i} \right) u(\hat{m}_i)$
Z_i	$\hat{Z}_i$	$u(\hat{Z}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_i}{\hat{M}_i}$	$\left(\frac{\hat{m}_i}{\hat{M}_i} \right) u(\hat{Z}_i)$
M_i	$\hat{M}_i$	$u(\hat{M}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i^2}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i^2} \right) u(\hat{M}_i)$
m_m	$\hat{m}_m$	$u(\hat{m}_m)$	prostokątny	$\frac{\hat{w}_k + \hat{w}_j}{\hat{M}_k + \hat{M}_j}$	$\left(\frac{\hat{w}_k + \hat{w}_j}{\hat{M}_k + \hat{M}_j} \right) u(\hat{m}_m)$
w_k	$\hat{w}_k$	$u(\hat{w}_k)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_m}{\hat{M}_k}$	$\left(\frac{\hat{m}_m}{\hat{M}_k} \right) u(\hat{w}_k)$
M_k	$\hat{M}_k$	$u(\hat{M}_k)$	prostokątny	$\frac{\hat{w}_k \cdot \hat{m}_m}{\hat{M}_k^2}$	$\left(\frac{\hat{w}_k \cdot \hat{m}_m}{\hat{M}_k^2} \right) u(\hat{M}_k)$
m_j	$\hat{m}_j$	$u(\hat{m}_j)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_j}{\hat{M}_j}$	$\left(\frac{\hat{Z}_j}{\hat{M}_j} \right) u(\hat{m}_j)$
Z_j	$\hat{Z}_j$	$u(\hat{Z}_j)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_j}{\hat{M}_j}$	$\left(\frac{\hat{m}_j}{\hat{M}_j} \right) u(\hat{Z}_j)$
M_j	$\hat{M}_j$	$u(\hat{M}_j)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_j \cdot \hat{m}_j + \sum_m \hat{m}_m \cdot \hat{w}_j}{\hat{M}_j^2}$	$\left(\frac{\hat{Z}_j \cdot \hat{m}_j + \sum_m \hat{m}_m \cdot \hat{w}_j}{\hat{M}_j^2} \right) u(\hat{M}_j)$
$\hat{w}_j$	$\hat{w}_j$	$u(\hat{w}_j)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_m}{\hat{M}_j}$	$\left(\frac{\hat{m}_m}{\hat{M}_j} \right) u(\hat{w}_j)$
n_c	$\hat{n}_c$				$u_c(\hat{n}_c)$

5.2. Szacowanie niepewności stężenia składnika bezpośrednio wprowadzonego do butli bez metody rozcieńczenia

Równanie pomiaru ma postać:

$$c_i = \frac{m_i \cdot Z_i}{M_i \cdot n_c} \quad (6)$$

gdzie:

c_i – ułamek molowy składnika i , w mol/mol,

m_i – masa składnika i , w g,

Z_i – czystość składnika i ,

M_i – masa molowa składnika i , w g/mol,

n_c – całkowita liczba moli, w mol.

Równanie niepewności pomiaru ma postać:

$$u_c^2(c_i) = \left(\frac{\partial c_i}{\partial m_i} \right)^2 u^2(m_i) + \left(\frac{\partial c_i}{\partial Z_i} \right)^2 u^2(Z_i) + \left(\frac{\partial c_i}{\partial M_i} \right)^2 u^2(M_i) + \left(\frac{\partial c_i}{\partial n_c} \right)^2 u^2(n_c) \quad (7)$$

Tab. 2. Budżet niepewności stężenia składnika bezpośrednio wprowadzonego do butli bez metody rozcieńczenia

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
m_i	$\hat{m}_i$	$u(\hat{m}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{m}_i)$
Z_i	$\hat{Z}_i$	$u(\hat{Z}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{Z}_i)$
M_i	$\hat{M}_i$	$u(\hat{M}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i^2 \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i^2 \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{M}_i)$
n_c	$\hat{n}_c$	$u(\hat{n}_c)$	normalny	$\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c^2}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c^2} \right) u(\hat{n}_c)$
c_i	$\hat{c}_i$				$u_c(\hat{c}_i)$

5.3. Szacowanie niepewności stężenia składnika wykonanego metodą rozcieńczenia

Równanie pomiaru ma postać:

$$c_k = \frac{m_m \cdot w_k}{M_k \cdot n_c} \quad (8)$$

gdzie:

c_k – ułamek molowy składnika k , w mol/mol,

m_m – masa odważki z pre-mieszaniny ze składnikiem k , w g,

wk_i – stężenie wagowe składnika k w pre-mieszaninie, w g/g,

M_k – masa molowa składnika k , w g/mol,

n_c – całkowita liczba moli wykonywanego wzorca, w mol.

Równanie niepewności pomiaru ma postać:

$$u_c^2(c_k) = \left(\frac{\partial c_k}{\partial m_m} \right)^2 u^2(m_m) + \left(\frac{\partial c_k}{\partial w_k} \right)^2 u^2(C_{wk}) + \left(\frac{\partial c_k}{\partial M_k} \right)^2 u^2(M_k) + \left(\frac{\partial c_k}{\partial n_c} \right)^2 u^2(n_c) \quad (9)$$

Tab. 3. Budżet niepewności stężenia składnika wykonanego metodą rozcieńczenia

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
m_i	$\hat{m}_i$	$u(\hat{m}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{m}_i)$
Z_i	$\hat{Z}_i$	$u(\hat{Z}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{Z}_i)$
M_i	$\hat{M}_i$	$u(\hat{M}_i)$	prostokątny	$\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i^2 \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i^2 \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{M}_i)$
n_c	$\hat{n}_c$	$u(\hat{n}_c)$	normalny	$\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c^2}$	$\left(\frac{\hat{Z}_i \cdot \hat{m}_i}{\hat{M}_i \cdot \hat{n}_c^2} \right) u(\hat{n}_c)$
c_i	$\hat{c}_i$				$u_c(\hat{c}_i)$

6. Walidacja składu i badania stabilności mieszaniny gazowej

Zgodnie z normą ISO 6142 walidację składu mieszaniny gazowej można przeprowadzić poprzez: udział w porównaniach międzynarodowych, wzorcowanie mieszaniny gazowej w innym instytucie metrologicznym lub sprawdzić analitycznie z innymi wzorcami gazowymi. Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM bierze udział w porównaniach międzynarodowych, dotyczących wytwarzania i wzorcowania mieszanin gazowych.

Bieżące sprawdzenie składu i zawartości poszczególnych składników mieszaniny gazowej przeprowadza się zgodnie z normą ISO 6143 metodą chromatografii gazowej lub poprzez wzorcowanie przy użyciu analizatorów gazów.

Bardzo ważnym problemem przy certyfikacji gazowych materiałów odniesienia jest stabilność wytworzonych wzorców, którą można określić poprzez kolejne wzorcowania w ustalonych odstępach czasu, pozwalających oszacować po jakim czasie

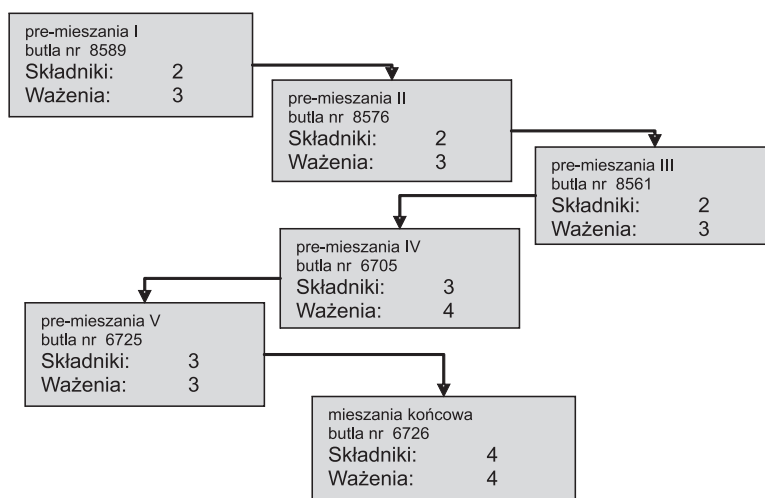
mieszanina przestaje być jednorodną mieszaniną gazową, o składzie określonym podczas pierwszej certyfikacji. W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań stabilności mieszaniny wykorzystywanej do legalizacji analizatorów spalin samochodowych wytworzonej w butli stalowej o pojemności wodnej 40 litrów.

Tab. 4. Stabilność mieszaniny w butli nr 5408

Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział niepewności
m_m	$\hat{m}_m$	$u(\hat{m}_m)$	prostokątny	$\frac{\hat{w}_k}{\hat{M}_k \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{w}_k}{\hat{M}_k \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{m}_m)$
w_k	$\hat{w}_k$	$u(\hat{w}_k)$	prostokątny	$\frac{\hat{m}_m}{\hat{M}_k \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{m}_m}{\hat{M}_k \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{w}_k)$
M_k	$\hat{M}_k$	$u(\hat{M}_k)$	prostokątny	$\frac{\hat{w}_k \cdot \hat{m}_m}{\hat{M}_k^2 \cdot \hat{n}_c}$	$\left(\frac{\hat{w}_k \cdot \hat{m}_m}{\hat{M}_k^2 \cdot \hat{n}_c} \right) u(\hat{M}_k)$
n_c	$\hat{n}_c$	$u(\hat{n}_c)$	normalny	$\frac{\hat{w}_k \cdot \hat{m}_m}{\hat{M}_k \cdot \hat{n}_c^2}$	$\left(\frac{\hat{w}_k \cdot \hat{m}_m}{\hat{M}_k \cdot \hat{n}_c^2} \right) u(\hat{n}_c)$
c_k	$\hat{c}_k$				$u(\hat{c}_k)$

7. Podsumowanie

Na podstawie analizy wyników szacowania niepewności zawartości składników w mieszaninach wytwarzanych w Laboratorium Materiałów Odniesienia stwierdzono, że czynnikiem decydującym o wartości niepewności końcowej jest wartość



Rys. 2. Schemat wykonania mieszaniny gazowej w butli nr 6726

odważki poszczególnych składników gazowych. Na rys. 2 przedstawiono schemat wykonania mieszaniny gazowej w butli nr 6726 zawierającej: $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol/mol CH_4 , $364 \cdot 10^{-6}$ mol/mol CO_2 , 0,21 mol/mol O_2 w azocie. Ze schematu widać, że do wykonania powyższej mieszaniny potrzebna ilość ważeń butli gazowych na wadze legalizacyjnej lub komparatorze mas wynosi dwadzieścia.

Z przeprowadzonych prac i obserwacji niepewności zawartości składników w mieszaninach gazowych o różnych składach można zauważyć, że niepewność rośnie wraz ze zmniejszeniem się odważki gazu wprowadzanej do butli gazowej. Jednocześnie zwiększanie odważek gazu powoduje konieczność wytwarzania większej ilości pre-mieszanin, co również powoduje wzrost niepewności. Dlatego w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia oszacowano, że w celu otrzymania zadowalającej niepewności określenia zawartości składników, przy jednoczesnej minimalizacji ilości wykonanych pre-mieszanin, najmniejsza odważka gazu, jaka jest wymagana, to dwadzieścia gram przy jednoczesnym warunku, aby rozcieńczenie nie było większe niż dziesięciokrotne. Napełnianie butli gazowej mniejszymi odważkami wprowadzie zmniejsza ilość niezbędnych pre-mieszanin, ale nie pozwala na osiągnięcie założonej na początku niepewności wykonania mieszaniny gazowej.

Literatura

- [1] ISO 6142:2001 – Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych – Metoda wagowa.