

Gazowe materiały odniesienia: wytwarzanie, zastosowanie, spójność pomiarowa

Dariusz Cieciora, Grzegorz Ochman

Zakład Fizykochemii, Główny Urząd Miar

Przedstawiono metody stosowane do wytwarzania wzorców gazowych. Zwrócono uwagę na ich ograniczenia i źródła niepewności określenia zawartości składników mieszaniny. Oprócz tego opisano zastosowanie i spójność pomiarową gazowych materiałów odniesienia realizowaną przy ich wytwarzaniu i wzorcowaniu w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM.

The gas reference materials: preparation, application, traceability

The methods for gas standards preparation are presented. The attention is drawn to the restriction of those methods and to the sources of uncertainty in determination of concentration of constituent gases. Additionally, application and traceability of gas reference materials are described, based on practice in preparation and calibration of gas mixtures in the Laboratory of Gas Reference Materials of the GUM.

1. Wstęp

Zastosowanie gazowych materiałów odniesienia oraz różne właściwości składników mieszanin gazowych doprowadziły do opracowania wielu metod ich otrzymywania. Podstawowym podziałem metod wytwarzania mieszanin gazowych jest podział na metody statyczne i dynamiczne.

Do metod statycznych zaliczamy metodę grawimetryczną, objętościową i ciśnieniową (manometryczną). Natomiast metody dynamiczne, a dokładniej dynamiczne metody objętościowe, dzielą się na metody wykorzystujące:

- pompy objętościowe,
- ciągle wstrzykiwanie składników do strumienia gazu,
- okresowe wstrzykiwanie składnika do strumienia gazu,
- kapilarne urządzenia do wzorcowania,
- zwężki krytyczne,
- termiczne regulatory przepływu masowego,
- dyfuzję,
- zjawisko przenikania (permeację),
- wytwarzanie elektrochemiczne.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM wzorcowe mieszaniny gazowe wytwarzane są metodą grawimetryczną (podstawową) oraz metodą dynamicznych rozcieńczeń przy użyciu masowych regulatorów przepływu oraz metodą permeacyjną.

2. Metody wytwarzania mieszanin gazowych

2.1 Metody statyczne

2.1.1 Metoda grawimetryczna

Metoda grawimetryczna wytwarzania mieszanin gazowych polega na kolejnym dodawaniu składników mieszaniny gazowej do zbiornika ciśnieniowego przy jednoczesnej kon-

troli masy dodawanych składników. W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia masę wprowadzonego składnika do zbiornika ciśnieniowego określa się przy użyciu wagi legalizacyjnej lub komparatora mas.

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.

W Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia wzorce gazowe wytwarza się w butlach o pojemności wodnej 5 dm³ lub 10 dm³ przy maksymalnym ciśnieniu końcowym 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.

Stabilność wytwarzanej mieszaniny gazowej zależy m.in. od tego czy poszczególne składniki mieszaniny gazowej nie będą reagować ze sobą, z materiałem butli gazowej czy też z 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, które mogą być z ochronnymi powłokami wewnętrznymi lub bez nich. Wewnętrzne powłoki ochronne gwarantują stabilność mieszanin zawierających składniki wysoce reaktywne, takie jak tlenek azotu, ditlenek azotu i siarki oraz mieszanin z niskimi zawartościami składników, np. zawierającymi 10 · 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 mieszaniny końcowej. Udział niepewności zależy od ilości zanieczyszczeń w czystych gazach i dokładności ich wyznaczenia.

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

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

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 , $i = 1, \dots, n$,

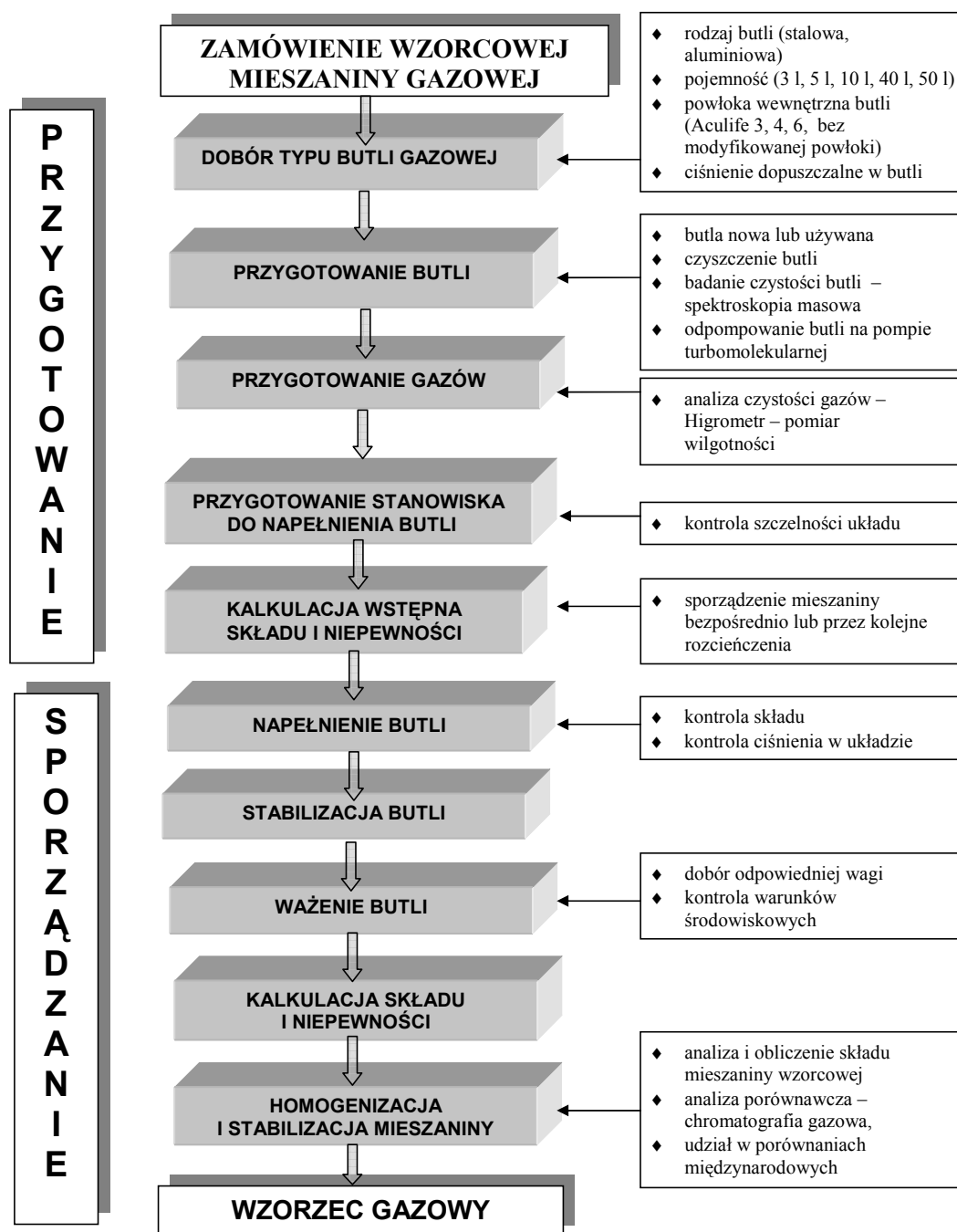
$x_{i,A}$ – ułamek molowy składnika i , $i = 1, \dots, n$ w gazie wejściowym A , $A = 1, \dots, P$,

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

n – liczba składników w mieszaninie końcowej.

Zgodnie z normą ISO 6142 walidację składu mieszaniny gazowej można przeprowadzić poprzez: udział w porównaniach międzynarodowych, wzorcowanie mieszaniny gazowej w innym instytucie metrologicznym lub sprawdzenie metodą analityczną 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 przy użyciu analizatorów gazów.



Rys. 1. Schemat wykonania wzorca gazowego metodą grawimetryczną

2.1.2 Statyczna metoda objętościowa

Metoda ta pozwala wytwarzać mieszaniny gazowe w zakresie zawartości ($10^{-8} \div 10^{-1}$) mol/mol ze względną niepewnością zawierającą się pomiędzy 0,5 % a 2 %.

Metoda polega na wprowadzeniu do zbiornika składnika o dokładnie znanej objętości. Objętość zbiornika w którym wykonywana jest mieszanina, określona jest innymi pomiarami. Podczas sporządzania mieszaniny przeprowadza się pomiary ciśnienia i temperatury wewnątrz zbiornika. Po wprowadzeniu składnika do zbiornika, wprowadzany jest gaz dopełniający. Po mechanicznym wymieszaniu można pobrać określoną ilość utworzonej mieszaniny i tą samą metodą rozcieńczyć ją w kolejnym zbiorniku.

Liczbę moli gazu w zbiorniku można obliczyć z równania:

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (2)$$

gdzie:

n – liczba moli,

R – stała gazowa,

p, V, T – ciśnienie, objętość i temperatura gazu w zbiorniku.

Ponieważ:

$$c_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

dla $T = \text{const}$ uzyskujemy: $c_i = \frac{p_0 V_0}{p_1 V_1}$ (indeks 0 odnosi się do parametrów wprowadzanego gazu, a indeks 1 oznacza parametry wytworzonej mieszaniny).

Uwzględniając zawartość składników we wprowadzanym gazie otrzymamy:

$$c_i = c_0 \frac{p_0 V_0}{p_1 V_1} = c_0 D_1 \quad (4)$$

gdzie:

c_0 – zawartość składnika we wprowadzanym gazie,

D_1 – stopień rozcieńczenia.

Celem uzyskania niskiej zawartości składników można stosować wielokrotne rozcieńczenie wytworzonej mieszaniny.

W przedstawionej metodzie, na niepewność określenia zawartości składników istotnie wpływa niepewność pomiaru: objętości zbiornika, objętości wprowadzanego gazu, ciśnienia gazu, stopnia czystości wprowadzanych składników.

Przyczyną znacznych błędów może być również sorpcja składników na wewnętrznych ściankach zbiornika oraz niecałkowita homogenizacja mieszaniny.

2.1.3 Metoda manometryczna

Metoda polega na wprowadzaniu do naczynia kolejnych składników z równoczesnym pomiarem ciśnienia i temperatury mieszaniny. Pozwala ona na przygotowanie mieszanin gazowych o zawartości składników ($10^{-6} \div 10^{-1}$) mol/mol, przy niepewności względnej nie lepszej niż 1 %.

W metodzie manometrycznej stosuje się dozowanie gazów pod wysokimi ciśnieniami. W tych warunkach mogą występować odstępstwa od równania stanu gazu doskona-

tego. Miarą niedoskonałości jest wartość współczynnika ściśliwości Z nazywanego stałą Anageta:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (5)$$

gdzie v oznacza objętość molową gazu.

Stała Z jest podawana w tablicach i jest określana z teorii opisujących stan gazów rzeczywistych. Uwzględniając wartość Z , liczbę moli wprowadzanego gazu określa się z zależności:

$$n_i = \frac{V}{RT} \left(\frac{p_2}{Z_2} - \frac{p_1}{Z_1} \right) \quad (6)$$

gdzie indeks 1 oznacza stan przed wprowadzeniem składnika i , a indeks 2 po wprowadzeniu gazu do zbiornika.

Na niepewność określenia składu w metodzie manometrycznej wpływa niepewność wyznaczenia wartości Z , pomiarów ciśnień i temperatury. Tak jak we wszystkich metodach statycznych należy w ocenie niepewności uwzględnić adsorpcję składników na powierzchni wewnętrznej butli oraz niestabilność związaną z możliwością przemian chemicznych lub reakcji pomiędzy składnikami mieszaniny.

2.2 Metody dynamiczne

Metody te polegają na zmieszaniu kilku strumieni gazu. W przypadku mieszania strumienia gazu rozcieńczanego A i strumienia gazu rozcieńczającego B uzyskuje się strumień gazu o zawartościach składników określonych następująco:

$$c_{i,m} = c_{i0,A} \left(\frac{q_A}{q_A + q_B} \right) \quad (7)$$

gdzie:

$c_{i,m}$ – zawartość i -tego składnika w końcowej mieszaninie,

$c_{i0,A}$ – zawartość i -tego składnika w gazie A,

q_A – strumień objętościowy gazu A,

q_B – strumień objętościowy gazu B.

2.2.1. Metoda z wykorzystaniem pomp objętościowych

Metoda polega na zmieszaniu dwóch strumieni gazu dozowanych przez zsynchronizowane pompy tłokowe. Strumień objętościowy gazu płynącego przez pompę określony jest zależnością:

$$q = VN \quad (8)$$

gdzie:

V – objętość cylindra pompy,

N – liczba obrotów na jednostkę czasu (częstotliwość).

Pomimo możliwości dokładnego określenia objętości cylindrów pompy metoda ta pozwala na wytwarzanie mieszanin gazowych ze względną niepewnością określenia zawartości składników nie lepszą niż 0,5 %.

2.2.2 Metoda ciągłego wstrzykiwania składnika do strumienia gazu

Zasada tej metody polega na wprowadzaniu strzykawką do strumienia gazu medium rozcieńczonego. Tłoczek strzykawki poruszany jest mechanizmem z regulowaną szybkością przesuwu. Istnieje możliwość stosowania jednocześnie wielu strzykawk z różnymi składnikami.

Niepewność względną tej metody ocenia się na 5 %. O tej wartości decyduje niepewność związana z pomiarem szybkości dozowania medium.

2.2.3 Metoda periodycznego wstrzykiwania składnika do strumienia gazu

Wprowadzane do strumienia gazu medium (gaz, ciecz) dozowane jest przez periodycznie załączaną pętlę dozującą z gazem rozcieńczanym. Dla uzyskania jednorodnej mieszanki niezbędna jest odpowiednia objętość mieszalnika.

2.2.4 Metoda z wykorzystaniem kapilarnych urządzeń do wzorcowania

Metoda ta polega na pomiarze strumienia objętości gazów poprzez pomiar różnicy ciśnień przed i za kapilarą, przez którą płyną mierzone media. Strumień objętościowy gazu określa zależność:

$$q_A = \frac{\pi r^2 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \quad (9)$$

gdzie:

- r – promień kapilary,
- L – długość kapilary,
- p_1, p_2 – ciśnienie przed i za kapilarą,
- η – lepkość dynamiczna gazu.

Wartości charakteryzujące kapilarę wyznaczone są z oddzielnych pomiarów. W trakcie pomiaru mierzy się ciśnienie przed i za kapilarą oraz temperaturę gazu mającą wpływ na wartość lepkości dynamicznej.

2.2.5 Metoda z wykorzystaniem zwężek krytycznych

Wartość strumienia masowego q_A gazu ulegającego rozprężeniu w zwężce krytycznej wyraża równanie:

$$q_A = AC \frac{p}{\sqrt{T}} \sqrt{\frac{M}{R} \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (10)$$

gdzie:

- A – pole przekroju zwężki,
- C – współczynnik przepływu,
- p – ciśnienie przed zwężką,
- M – masa molowa gazu,
- γ – stosunek ciepł właściwych c_p/c_v .

Dla wybranego gazu i ustalonej dyszy strumień masowy gazu zależy wyłącznie od wartości ciśnienia i temperatury gazu przy zachowaniu warunków dla przepływu krytycznego, tj. dla stosunku ciśnień przed i za dyszą większego od 2 i stosunku średnicy dyszy do średnicy rury w której płynie gaz poniżej 0,2. Oba strumienie gazu, rozcieńczany i rozcieńczający przepływają przez odpowiednio dobrane zwężki. Po wymieszaniu uzyskuje się mieszaninę której zawartość składnika można określić z niepewnością około 0,5 %.

2.2.6 Metoda z wykorzystaniem termicznych regulatorów przepływu masowego

W metodzie tej do regulacji strumienia gazu wykorzystywany jest masowy regulator przepływu. Jest on zazwyczaj sprzężony z regulatorem i zaworem wykonawczym. W ten sposób uzyskuje się możliwość kontroli i nastawy oczekiwanej wartości przepływu.

Wartość strumienia masowego gazu określa zależność:

$$q_A = \frac{\Delta T}{c_p k} \quad (11)$$

gdzie:

ΔT – różnica temperatur przed i za grzałką umieszczoną na przewodzie z płynącym gazem,

c_p – ciepło właściwe gazu pod stałym ciśnieniem,

k – stała przetwarzania.

Niepewność wytworzenia mieszaniny związana jest z niepewnością pomiaru strumienia gazu i stabilnością układu regulacji. Przyjmuje się, że wartość względnej niepewności określenia składu nie jest lepsza niż 1 %.

2.2.7 Metoda z wykorzystaniem dyfuzji

Pary cieczy dyfundują z naczynia przez rurkę dyfuzyjną. Wartość strumienia objętościowego gazu określona jest wzorem:

$$q_A = \frac{AD}{L} \ln \left(\frac{p}{p_A} \right) \quad (12)$$

gdzie:

A – powierzchnia przekroju rurki dyfuzyjnej,

L – długość rurki,

D – współczynnik dyfuzji,

p – ciśnienie w naczyniu dyfuzyjnym,

p_A – ciśnienie cząstkowe dyfundującego składnika.

Zarówno współczynnik dyfuzji jak i ciśnienie cząstkowe dyfundującego składnika są zależne od temperatury. Zmiany temperatury naczynia dyfuzyjnego pozwalają na zmianę strumienia objętościowego gazu. W metodzie tej można stosować wiele naczyń dyfuzyjnych i w ten sposób wytwarzać wieloskładnikowe mieszaniny gazów.

2.2.8 Metoda z wykorzystaniem zjawiska przenikania (permeacyjna)

W tej metodzie strumień gazu regulowany jest szybkością przenikania przez porowatą przegrodę. Szybkość przenikania związana jest z właściwościami przegrody (grubość, powierzchnia, porowatość) oraz ciśnieniem par wewnątrz naczynia permeacyjnego. Dla danej

substancji ciśnienie wewnątrz naczynia permeacyjnego zależy od temperatury. Zmieniając temperaturę można zmieniać ilość substancji przenikającej przez przegrodę. Również zmiana strumienia gazu rozcieńczającego ma wpływ na zawartość składników w gazie wyjściowym.

Niepewność tej metody ograniczona jest niepewnością pomiaru szybkości zmian masy naczynia permeacyjnego oraz niepewnością pomiarów strumienia gazu rozcieńczającego.

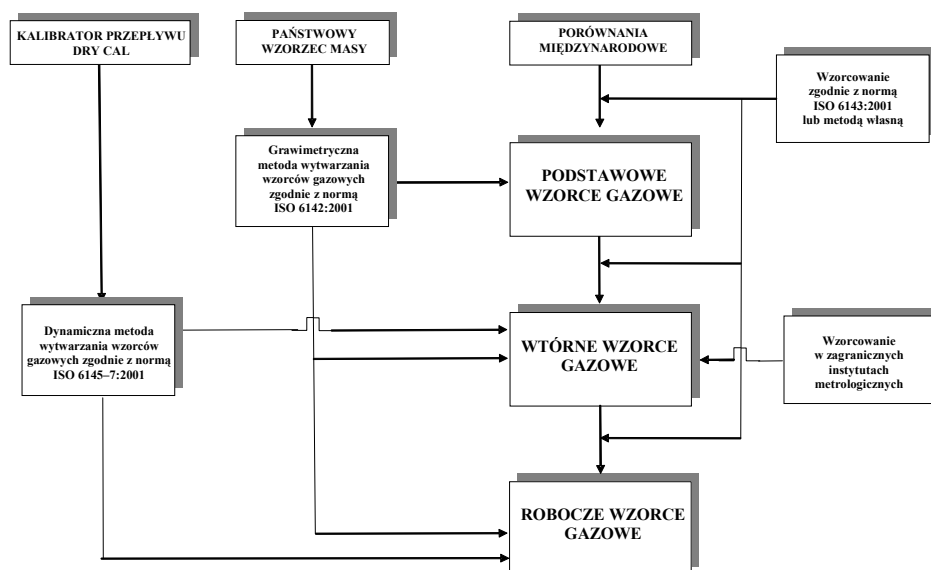
2.2.9 Wytwarzanie elektrochemiczne

Metoda ta służy do wytwarzania mieszanin zawierających takie gazy jak: tlen (O_2), wodór (H_2), cyjanowodór (HCN), siarkowodór (H_2S), chlor (Cl_2), brom (Br_2), ditlenek chloru (ClO_2), amoniak (NH_3), tlenek azotu (NO), azot (N_2), ditlenek węgla (CO_2), fosforowodór (PH_3), arsenowodór (AsH_3) i ozon (O_3). Wytworzenie mieszaniny gazowej tą metodą polega na przepuszczeniu gazu nośnego (dozowanego przez masowy regulator przepływu) przez celę zawierającą elektrolit z elektrodami. Ilość wytworzonego gazu wzorcowego jest proporcjonalna do ładunku, który przepłynął między elektrodami. Zaletą jest szybkie przygotowanie mieszaniny – w ciągu kilku minut.

3. Zastosowanie i spójność pomiarowa gazowych materiałów odniesienia

Analiza gazów jest wykorzystywana w kontroli jakości pomiarów fizykochemicznych, w kontroli procesów, ocenie ich wydajności oraz w monitoringu zanieczyszczeń środowiska (m.in. gazami cieplarnianymi). Odbiorcami materiałów odniesienia wyprodukowanych w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia są m.in. laboratoria z branży samochodowej, przemysłu wydobywczego, chemicznego, farmaceutycznego oraz laboratoria naukowo-badawcze. Gazowe materiały odniesienia wykorzystywane są do:

- wzorcowania i sprawdzania analizatorów gazów (w tym do prawnej kontroli metrologicznej analizatorów spalin samochodowych),
- wzorcowania metodą chromatograficzną,
- kontroli zanieczyszczeń imisyjnych i emisyjnych powietrza,



Rys. 2. Schemat spójności pomiarowej w Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia GUM

- kontroli warunków na stanowiskach pracy,
- kontroli jakości powietrza w kopalniach,
- kontroli jakości gazu ziemnego,
- kontroli warunków procesów technologicznych.

Laboratorium Gazowych Materiałów Odniesienia używa wzorce gazowe wykonane metodą grawimetryczną, która pozwala na zapewnienie spójności pomiarowej z państwowym wzorcem jednostki masy. Wzorce najwyższego rzędu (podstawowe wzorce gazowe) wykorzystywane są w trakcie kluczowych porównań międzynarodowych. Wtórne wzorce gazowe także wytwarzane są metodą grawimetryczną lub metodą dynamicznych rozcieńczeń i walidowane przy użyciu podstawowych wzorców gazowych oraz mieszanin gazowych wzorcowanych w zagranicznych instytutach metrologicznych. Zawartości składników w roboczych wzorcach gazowych wyznaczane są na podstawie wtórnych wzorców gazowych wykorzystując metodę wielopunktowej kalibracji zgodną z ISO 6143.

4. 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 określania i sprawdzania składu gazowych mieszanin wzorcowych.
- [3] PN-EN ISO 6144:2006 – Analiza gazu – Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych – Statyczna metoda objętościowa.
- [4] Seria norm PN-EN ISO 6145 – Analiza gazu – Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych z zastosowaniem dynamicznych metod objętościowych.
- [5] G. Ochman, M. Kowalczyk, P. Kolasiński, D. Cieciora: *Gazowe materiały odniesienia wykonywane metodami dynamicznymi – zakres i metodyka wytwarzania, budżet niepewności*. Materiały V Kongresu Metrologii, Łódź, 6-8 września 2010 r.