

Materiais de Referência Certificados em Metrologia de Gases

Florbel A. Dias, Gonçalo Baptista

Laborat3rio de Gases de Refer3ncia do Laborat3rio Central de Metrologia - Instituto Portugu3s da Qualidade, Rua Ant3nio Gi3o 2, 2829-513 Caparica, Portugal.

Palavras Chave: Preparat3o gravim3trica, Gera3o din3mica, Materiais de referencia certificados, Rastreabilidade, Calibra3o, Controlo metrol3gico, Incerteza, Comparat3o chave.

Resumo

O Laborat3rio de Gases de Refer3ncia (LGR) do Instituto Portugu3s da Qualidade (IPQ) desenvolve uma s3rie de actividades, nomeadamente na 3rea da metrologia de gases. A preparat3o de misturas gasosas prim3rias e a certifica3o de materiais de refer3ncia s3o realizadas ao mais alto n3vel metrol3gico, usando m3todos baseados em normas internacionais. Realiza tamb3m as actividades de calibra3o de analisadores de gases ambientais e poluentes, e controlo metrol3gico de analisadores de gases de escape. O reconhecimento internacional do trabalho desenvolvido e das capacidades instaladas 3 feito na Base de Dados internacional do BIPM (Bureau International des Poids et M3sures).

Introdu3o

Os principais objectivos do Laborat3rio de Gases de Refer3ncia do IPQ s3o a produ3o, dissemina3o, manuten3o e desenvolvimento dos Padr3es Prim3rios Nacionais. Tem ainda como objectivos:

- Fornecer padr3es gasosos de refer3ncia com rastreabilidade ao Sistema Internacional de unidades (SI) 3s entidades governamentais, empresas industriais, laborat3rios e centros de investiga3o;
- Apoiar os organismos respons3veis pelo cumprimento ou fiscaliza3o das Directivas Comunit3rias e legisla3o nacional, atrav3s do fornecimento dos padr3es necess3rios;
- Promover o reconhecimento nacional e internacional das capacidades de medi3o e calibra3o (CMC) do IPQ, listadas na Base de Dados internacional do BIPM (www.bipm.fr).

Preparat3o de Misturas Gasosas de Refer3ncia

A preparat3o de padr3es de misturas gasosas 3 realizada segundo um procedimento IPQ baseado na norma internacional ISO 6142 [1]. Estas misturas prim3rias s3o preparadas ao mais alto n3vel de exactid3o pelo m3todo gravim3trico (Fig. 1).

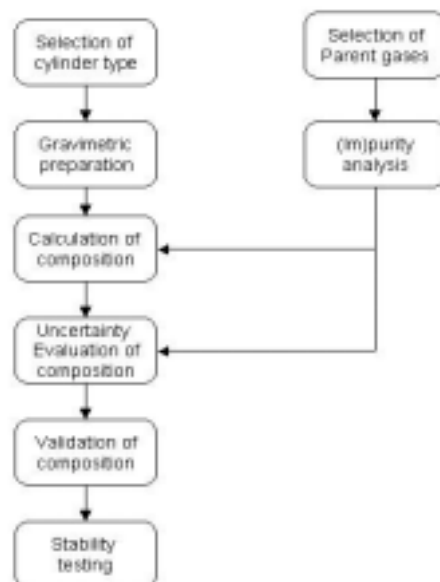


Fig. 1 Esquema do processo de preparação

A mistura é preparada pela adição gravimétrica de cada componente e é realizada numa estação de enchimento, constituída por tubos polidos electronicamente, válvulas, medidores de vácuo e de pressão e bombas de vácuo turbo moleculares isentas de óleo (Fig. 2). A rastreabilidade da composição do gás ao sistema SI é garantida pelo uso de instrumentação calibrada, assim como massas calibradas e rastreadas ao padrão nacional, utilizadas num comparador mássico, quando se pretende obter a massa do componente gasoso adicionado ao cilindro (Fig. 3).



Fig. 2 Estação de enchimento



Fig. 3 Balança comparadora

As fracções molares dos componentes na mistura final são calculadas com a seguinte equação:

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

em que:

x_i = fração molar do componente i na mistura final;

P = número total de gases de origem, A ;

n = número total de componentes na mistura final, i ;

m_A = massa de gás de origem determinada por pesagem;

M_i = massa molar do componente i ;

x_{iA} = fração molar do componente, i , no gás de origem, A ;

Certificação de Misturas Gasosas de Referência

A composição da mistura gasosa é determinada pela análise da fração molar de cada analito individualmente, segundo um procedimento IPQ baseado na norma internacional ISO 6143 [2]. Este método consiste em determinar a composição de uma mistura gasosa por comparação com outras misturas gasosas de referência que sejam apropriadas (padrões nacionais e/ou padrões internacionais).

Por forma a estabelecer uma relação entre a resposta do equipamento e a composição da série de misturas de certificação, devem ser considerados os seguintes aspectos:

- Método analítico;
- Gama de certificação;
- Condições da medição;
- Número e sequência de medições.

A composição das misturas gasosas é certificada por métodos analíticos de referência nomeadamente Cromatografia Gasosa (GC), Espectroscopia de Infravermelho Não Dispersivo (NDIR), Espectroscopia por Ultravioleta Não Dispersivo (NDUV) e Paramagnético. (Fig.4).

Os resultados são expressos com a incerteza associada de acordo com GUM [3].

A rastreabilidade destas medições é garantida através do estabelecimento de ligações aos padrões primários de misturas gasosas nacionais e internacionais.



Fig. 4 Equipamentos de referência analítica

Na tabela 1 podemos observar a capacidade metrológica instalada.

Componente	Gama
CO em N ₂	0 a 5 %
CO ₂ em N ₂	0 a 20 %
C ₃ H ₈ em N ₂	0 a 2,5 %
C ₂ H ₅ OH em N ₂	0 a 1000 ppm
CO+ CO ₂ + C ₃ H ₈	Gama Típica
Gás Natural	Gama Típica
O ₂ em N ₂	0 a 30 %
NO em N ₂	0 a 1000 ppm
NO ₂ em N ₂	0 a 500 ppm
H ₂ S em N ₂	0 a 200 ppm
SO ₂ em N ₂	0 a 500 ppm

Tabela 1 Capacidade metrológica instalada

Geração Dinâmica de Gases de Referência

O processo de Geração Dinâmica (Fig. 5) segue a norma internacional ISO 6145 [4], e utiliza técnicas para produzir gases tóxicos no ar em concentrações equivalentes às encontradas no ar ambiente e nos ambientes de trabalho (ppb). A produção destes gases são normalmente designadas por *Standard Atmospheres*. A preparação destas misturas gasosas pode ser realizada usando técnicas de permeação baseadas na ISO 6145-10 [5].



Fig. 5 Instalação de Geração Dinâmica

A composição das misturas gasosas ambientais é certificada por métodos analíticos de referência nomeadamente Quimiluminescência (misturas de NO₂ em ar) e Fluorescência (misturas de SO₂ em ar).

A escolha deste sistema apresenta algumas vantagens nomeadamente o facto de poder prescindir do uso de cilindros, evitando assim perdas por absorção nas paredes, e também a possibilidade de modificar a razão componente/gás de arraste durante o processo de preparação.

Materiais de Referência Certificados

Os materiais de referência certificados, de misturas gasosas, são usados para calibração de equipamentos, validação de métodos e para harmonizar as medições do ar ambiente em todo o mundo.

A calibração de um equipamento é uma operação indispensável que valida as indicações fornecidas nas medições. A calibração é um conjunto de operações que estabelecem, em condições específicas, a relação entre os valores de grandeza indicados por um instrumento de medição e os correspondentes valores realizados por padrões [7].

Calibração de Analisadores de Gases Ambientais e Poluentes

Os analisadores de gases ambientais e poluentes são usados por forma a fazer um controlo apertado das emissões gasosas. Existem vários tipos de emissões gasosas provenientes de fontes fixas e móveis, nomeadamente indústria, veículos etc. Para efectuar o controlo das emissões gasosas é necessário que os analisadores estejam calibrados. O limite da concentração dos gases ambientais e poluentes é estabelecido pela Norma Portuguesa NP 1796/2004 [9], onde está indicado os valores limites de exposição (VLE) profissional a agentes químicos. O Decreto-Lei nº 78/2004 de 3 de Abril estabelece medidas e procedimentos adequados à prevenção e controlo da poluição provocada por instalações responsáveis pela descarga de poluentes para a atmosfera e estabelece um regime de monitorização. Neste sentido, a Portaria nº 80/2006 de 23 de Janeiro, fixa os limiares mássicos máximos e mínimos aplicáveis a todas as fontes fixas de emissão. É com base nos valores dos limites de exposição e no erro de leitura associado ao instrumento, que se estabelecem os limites de aceitação do mesmo.

A calibração dos analisadores de gases ambientais e poluentes é feita usando um conjunto de três a cinco misturas de referência certificadas. Podemos observar na figura 6 a câmara onde se realiza a calibração de um tipo de analisadores de monóxido de carbono. Estes analisadores são usados nas redes de inspecção de gás.

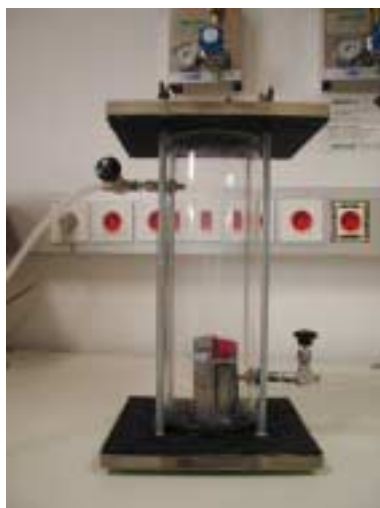


Fig. 6 Câmara de calibração de analisadores

Controlo Metrológico dos Analisadores de Gases de Escape

Os analisadores de gases de escape (fig. 7) são instrumentos de medida que servem para determinar o título volumétrico de compostos gasosos (monóxido de carbono (CO),

dióxido de carbono (CO_2) e hidrocarbonetos (HC, equivalente a n-hexano), e que compõem os gases de escape, sendo, por isso, obrigatório um controle metrológico (aprovação modelo, primeira verificação, verificação periódica e verificação extraordinária). São usadas misturas de referência certificadas ($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ em azoto), de acordo com ISO 3930 (OIML R99) [6], satisfazendo as exigências regulamentadas na Portaria n.º 952/92, de 3 de Outubro..



Fig. 7 Controle metrológico de um analisador de gases de escape

Comparação Internacional

Um elemento chave nas nossas actividades é a rastreabilidade [7] das medições, assegurando o estabelecendo ligações aos padrões nacionais da massa, da pressão, da temperatura e de misturas gasosas. Dentro destes pressupostos a rastreabilidade a padrões internacionais é garantida através do uso de métodos bem definidos e internacionalmente aceites, para a preparação e certificação de misturas gasosas.

A participação em comparações internacionais é também fundamental, pois fornece a demonstração de medições exactas e a evidência da qualidade de nosso trabalho.

Comparação Chave CCQM-K41 - Sulfureto de Hidrogénio em Azoto

O sulfureto de hidrogénio (H_2S) é classificado como um gás perigoso. Os perigos causados por concentrações altas são relativamente bem conhecidos, enquanto que a informação relativa a perigos causados por concentrações baixas de exposição humana é praticamente inexistente.

Foi realizada, a nível internacional, a comparação chave CCQM-K41 - Sulfureto de Hidrogénio em Azoto, baixas concentrações [8], durante 2004/2006. Participaram sete laboratórios internacionais, sendo o NIST (National Institute of Standards and Technology) o laboratório piloto. O LGR foi responsável pela certificação de uma mistura de concentração nominal $10 \mu\text{mol/mol}$, com referência a FA02267. O valor desconhecido e a incerteza associada foram obtidos através da técnica analítica espectroscopia por ultravioleta não dispersivo (NDUV) (Fig. 8), usando um conjunto de quatro padrões primários gasosos. Este equipamento está ligado a um amostrador automático que é controlado por um programa de computador (SIRA). Foram realizados três ensaios independentes e em cada ensaio foram feitas três medições. O tratamento de dados foi realizado segundo a norma internacional ISO 6143 [2] e usou-se o programa B_Least para determinar o melhor modelo de cálculo dos resultados.



Fig. 8 Analisador NDUV de H₂S

O cálculo de incertezas foi feito de acordo com GUM [3]. A incerteza de medição associada ao resultado final, foi estimada com base nas fontes de incerteza repetibilidade, reprodutibilidade e calibração. As incertezas foram combinadas, e o resultado multiplicado pelo factor de conversão 2 (Tabela 2).

Mistura gasosa	Resultado (mol/mol)	Factor de expansão	Incerteza expandida (mol/mol)
H ₂ S em N ₂	$9,95 \times 10^{-6}$	2	$0,07 \times 10^{-6}$

Tabela 2 Resultados obtidos.

O resultado obtido está concordante com o valor de referência do NIST. O grau de equivalência é $-0,01$ mmol/mol (Fig 9). A incerteza expandida é $0,07$ μ mol/mol, a qual é bastante razoável.

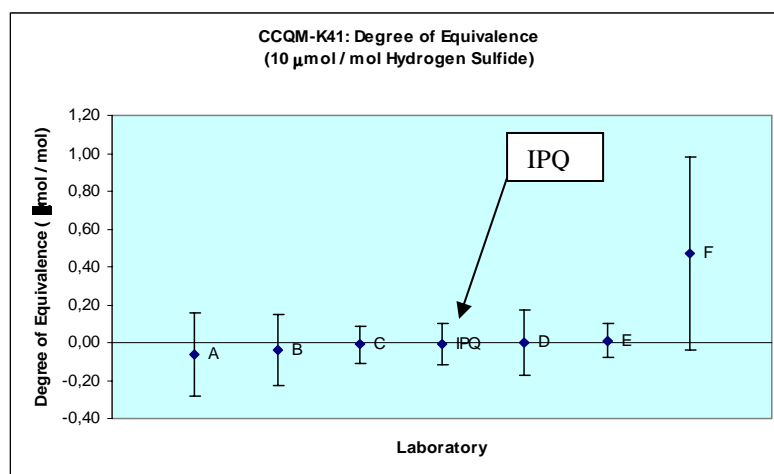


Fig. 9 Grau de equivalência KC CCQM-K41

Referências

- [1] ISO 6142 – “Gas Analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method”, 2001.
- [2] ISO 6143 – “Gas Analysis – Comparison methods for determination and checking the composition of calibration gas mixtures”, 2001.
- [3] GUM – “Guide to the expression of uncertainty in measurement”, 1995.
- [4] ISO 6145 – “Gas Analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Dynamic volumetric methods”, 1986.
- [5] ISO 6145-10 – “Gas Analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method. Part 10: Permeation method”, 2002.
- [6] ISO 3930 (OIML R99) – “Instruments for measuring vehicle exhaust emissions”, 2000.
- [7] VIM – “Vocabulário Internacional de Metrologia”, 2ª Edição, Junho de 1996.
- [8] International Comparison CCQM-K41- “Hydrogen Sulphide in Nitrogen” Final Report (Draft A) 2005.
- [9] NP 1796 – “Segurança e saúde no trabalho – Valores limite de exposição profissional a agentes químicos”, 2004.