

KALIBRACJA ANALIZATORÓW CO₂

Każdy aparat do pomiaru zawartości gazu wymaga odpowiedniej metody kalibracji oraz weryfikacji. Istnieje kilka sposobów kalibracji analizatora CO₂. Najłatwiejszym jest kalibracja z użyciem gazu: czysty CO₂ w postaci gazowej jest wpuszczany na membranę czujnika. Jest to doskonała metoda w przypadku, gdy analizowana próbka jest gazem. Jednak jeśli próbka jest płynem, można zauważyć niewielkie odchylenie od wartości rzeczywistej: choć czujnik CO₂ mierzy ciśnienie parcjalne CO₂ w płynach, obecność płynu może w pewnym stopniu wpływać na temperaturę czułej membrany oraz na dostęp do niej CO₂. W praktyce pomiary CO₂ w płynach wskazują poziom CO₂ o 1 lub 2% niższy od poziomu oczekiwanego po kalibracji w fazie gazowej. Jednym ze sposobów zapobiegania takiemu problemowi jest kalibracja w fazie płynnej i dlatego firma HACH opracowała zestawy kalibracyjne ORBISPHERE CO₂.

Zestawy kalibracyjne ORBISPHERE CO₂

Zadaniem tego zestawu jest udostępnienie użytkownikom dokładnej i łatwej w użyciu metody kalibracji pomiaru w płynach. W butelce PET o dokładnie oznaczonej objętości do ściśle określonej ilości sproszkowanego wodorowęglanu sodu dodaje się gotowy rozcieńczony roztwór kwasu cytrynowego, co powoduje wytworzenie dokładnie ustalonej zawartości dwutlenku węgla w płynie. Podczas procedury kalibracji roztwór ten można przepuścić przez komorę przepływową czujnika przewodności.

Sproszkowany wodorowęglan sodu jest odmierzany do plastikowych fiolek z powtarzalnością wyższą niż 0,3%. Opakowania końcowe są kontrolowane za pomocą metod statystycznych, co gwarantuje stałą średnią wagę zawartości i odchylenie standardowe w danej partii produktu. Zawartość roztworu jest również pod ścisłą kontrolą, gdyż dostarczany jest on w postaci gotowej do użycia. Skalibrowane butelki PET do przygotowywania próbek pomiarowych w badaniach jakości wykazują zmienność objętości wynoszącą poniżej 0,1%. Wartość ta jest tak niska dzięki wykorzystaniu jednej formy odlewniczej.

Zmierzone i wzięto pod uwagę także współczynnik rozszerzalności w zależności od temperatury i ciśnienia. Dzięki połączeniu wyżej wymienionych czynników możliwe jest uzyskanie identyfikowalnej próby pomiarowej o wyjątkowej dokładności rzędu +/- 0,5%. Jest to dopuszczalny warunek kalibracji lub weryfikacji analizatora z określoną dokładnością wynoszącą 1%.

Większość analizatorów CO₂, w tym Orbisphere, mierzy ciśnienie parcjalne CO₂. Ponieważ rozpuszczalność CO₂ w czystym wodzie i w roztworze cytrynianu sodu jest różna, w obliczeniach teoretycznych należy zastosować odpowiedni współczynnik korekcyjny.



Firma Hach dokonała pomiaru rozpuszczalności CO₂ w finalnym roztworze kalibracyjnym w różnych temperaturach i opracowała tabele korekcji dla różnych ustawień analizatora (zgłoszone do opatentowania).

Tabele kalibracji są dostarczane wraz z zestawem startowym i informują użytkownika o tym, którą liczbę należy wprowadzić w urządzeniu podczas kalibracji lub którą liczbę należy odczytać z wyświetlacza podczas weryfikacji, zależnie od ustawień analizatora.

Przykład:

Wybierz kolumnę zgodnie z ustawieniem aparatu			
Temp. (°C)	V/V w wodzie	V/V w piwie	V/V w Coli
6	3,353	3,149	3,266
8	3,332	3,151	3,275
10	3,310	3,150	3,284
12	3,289	3,145	3,292
14	3,268	3,137	3,300
16	3,248	3,126	3,307
18	3,227	3,112	3,313
20	3,207	3,096	3,318
22	3,187	3,076	3,321
24	3,167	3,054	3,323
26	3,147	3,029	3,323
28	3,127	3,002	3,320
30	3,108	2,973	3,315
32	3,088	2,942	3,308
34	3,069	2,908	3,298
36	3,050	2,873	3,286
38	3,031	2,836	3,271
40	3,012	2,798	3,252

W temperaturze 25°C (77°F) w roztworze cytrynianu sodu stężenie CO₂ obliczone na podstawie znanych ilości substancji chemicznych i objętości wynosi 3,038 V/V lub 5,861 g/kg (ciśnienie w stanie równowagi: pCO₂ = 4,208 bar).

W przypadku analizatora skonfigurowanego do pomiaru zawartości CO₂ w piwie stężenie odpowiadające temu ciśnieniu w takiej samej temperaturze wynosi 3,042 V/V.

W przypadku aparatu skonfigurowanego do pomiaru CO₂ w wodzie wartość ta wynosi 3,157 V/V, a w Coli – 3,323 V/V.

Sposób użycia zestawu do kalibracji:

„Zestaw startowy”, zawierający wszystkie elementy wymagane do przygotowania 10 próbek (w tym butelkę do kalibracji), oraz „zestaw uzupełniający”, zawierający 10 próbek zapasowych (bez butelki), są dostępne dla dwóch poziomów nasycenia dwutlenkiem węgla.

Przygotowanie:

- Rozcieńczony kwas cytrynowy należy wlać do butelki do kalibracji.
- Wykonać przybliżony pomiar jego temperatury (wpływ temperatury nie jest bardzo istotny i błąd w jej pomiarze wynoszący 2°C nie spowoduje wystąpienia błędu w pomiarze stężenia CO₂ większego niż 0,5%). W tabeli uwzględniono odstęp między poszczególnymi wartościami temperatury wynoszący 2°C. Przybliżona interpolacja liniowa dla punktów pomiędzy tymi wartościami pozwoli na dalsze zmniejszenie błędu.
- Na butelkę nakręcić złączkę redukcyjną i przez nią delikatnie wprowadzić probówkę z wodorowęglanem, upewniając się, że probówka unosi się na powierzchni płynu.
- Następnie butelkę szczelnie zamknąć. Można ją wtedy obrócić do góry dnem i energicznie nią wstrząsać. W ten sposób można dopilnować, aby w probówce nie pozostały resztki sproszkowanego wodorowęglanu.
- Następnie butelkę można odstawić na co najmniej 3 minuty (jednak wstrząsanie nią co jakiś czas może przyspieszyć ten proces). Po rozpuszczeniu całości proszku butelką można wstrząsnąć 2 lub 3 razy tuż przed użyciem.

- Próbkę kalibracyjnej należy użyć w dniu jej przygotowania, najlepiej w ciągu jednej godziny. Zwykle obserwuje się utratę zawartości CO₂ o około 1% dziennie.

Należy dokładnie znać ustawienia analizatora, aby użyć odpowiedniej kolumny z tabeli konwersji.

Podobnie jak w przypadku każdej innej próbki, etapem krytycznym dla wiarygodności pomiaru jest moment przebijania nakrętki.

Przed jej przebicciem należy upewnić się, że ciśnienie gazu przepychającego jest wyższe niż ciśnienie w próbce (zależy od temperatury: ciśnienie gazu przepychającego w temperaturze 25°C powinno wynosić około 5 bar). Należy także dopilnować, aby zamknięty był wylot komory przeptywowej. Podczas przebijania nakrętki należy upewnić się, że wokół igły nie dochodzi do wycieku ani że w butelce nie wydzielą się gaz. W przypadku gwałtownego odgazowania płynu w butelce nie należy podejmować próby kalibracji analizatora. Należy przygotować kolejną próbkę kalibracyjną.



Elementy zestawu:

Model	Opis
32313	Kalibracja pomiaru CO ₂ : zestaw startowy, wysoki poziom nasycenia. Butelka do kalibracji + redukcja + odczynniki modelu 32314.
32314	Zestaw uzupełniający. Wysoki poziom nasycenia. Odczynniki do przygotowania roztworu odniesienia do kalibracji analizatorów CO ₂ . Wysokie nasycenie dwutlenkiem węgla: od 3 do 8 g/kg.
32315	Kalibracja pomiaru CO ₂ : zestaw startowy, niski poziom nasycenia. Butelka do kalibracji + redukcja + odczynniki modelu 32316.
32316	Zestaw uzupełniający. Niski poziom nasycenia. Odczynniki do przygotowania roztworu odniesienia do kalibracji analizatorów CO ₂ . Niskie nasycenie dwutlenkiem węgla: od 0 do 3 g/kg.