



1.7 A gázok tisztaságának, összetételének mérése

A gázok tisztaságának mérése kevés kivételtől eltekintve a **szennyező-komponensek** meghatározásával történhet, amelyet végezhetünk olyan univerzális módszerekkel is mint a gázkromatográfia, de a felhasználás szempontjából legfontosabb szennyező, illetve szennyezők koncentrációját – főleg a felhasználás helyén – általában specifikus gázanalizátorokkal célszerű ellenőrizni.

A legtöbb felhasználási területen kritikus szennyező a gáznedvesség, amely mint említettük, a szállított majd tárolt gáz tisztaságán kívül a felhasználói rendszer állapotától (szárazságától) is függ. A **nedvességtartalom** (vízgőz-koncentráció) mérésére a gyakorlatban eddig háromféle elven alapuló módszer, illetve műszerfajta – úgynevezett **higrométer** – terjedt el.

A **tükrös harmatpont-higrométerek** elvileg abszolút mérési módszeren alapulnak, mivel közvetlenül az aktuális harmatpontot mérik, amelyből a mérési nyomás ismeretében az abszolút vízgőz-koncentráció (például ppm(V/V) mértékegységben) egzakt módon számítható.

A módszer hátránya, hogy az észlelt harmatpont a vízen kívül más kondenzálódó komponensektől is származhat, és általában csak atmoszferikus nyomáson használható, így az opti-

kai érzékelés -50 °C harmatpont alatt már elég nehéz, ezenkívül a műszer elég sérülékeny.

Az **elektrolitikus** vagy **coulometrikus** műszerek szintén abszolút mérési módszeren alapulnak, ugyanis az átáramló gázmintából a higroszkópos anyag-rétegben (általában difoszfor-pentaoxidban) elnyelt víz elektrolíziséhez szükséges töltésmennyiséget mérjük. Ahhoz azonban, hogy ebből a gázminta H_2O -koncentrációját egzakt módon megkapjuk, a gázminta teljes víztartalmának kvantitatív módon reagálnia kell a P_2O_5 réteggel, és a gázminta állandó áramlási sebességét pontosan ismerni kell.

További hátrány, hogy az elektródok között lévő P_2O_5 réteg idővel elszenyveződhet vagy elfogyhat, és különböző reakcióképes gázszennyezőkkel, illetve komponensekkel is reagálhat, és így érzéketlenné válhat.

Mindezek miatt – főleg az ipari gyakorlatban – inkább a harmadik mérési elv szerinti **kapacitív higrométereket** használják, amelyek legjobban bevált típusa **alumínium-oxid dielektrikummal** működik.

Az érzékelő lényegileg egy alumínium/alumínium-oxid/arany kondenzátor. Az Al_2O_3 dielektrikum réteg víztartalma adszorpciós egyensúlyba jut a mérőcellán átvetett mérendő gáz vízgőz-koncentrációjával. Az alumínium-oxid vezetőképességének, illetve dielektromos állandójának, és ezzel a rendszer **impedanciájának a változása** az adszorpciós víztartalom függvénye.

Mivel az adszorpciós víztartalom egyensúly esetén a mérendő gáz vízgőz-koncentrációjának egzakt függvénye, az érzékelőből kapott és átalakított elektromos jel alapján a műszer általában a *harmatpontot* [°C] jelzi ki, amelyből a *vízgőz-koncentrációt* [ppm(V/V) H₂O] a mérési gáznyomás ismeretében nomogram, vagy kördiagram segítségével kapjuk meg.

A módszer ugyan ezek szerint nem abszolút, de jó gyártói kalibráció, illetve elektronikus kalibráció-ellenőrzés esetén annak ellenére is jól használható, hogy a nagyon kis koncentrációk [10⁻¹...10⁰ ppm(V/V) H₂O] tartományában a karakterisztika elég lapos.

A mérési nyomás nagynyomású mérőcellával akár 200 bar is lehet, így a mérési időtartam rövidül, és az érzékenység növekszik. A mért érték a mintaáramlási sebességtől tág határok között független.

Ahhoz, hogy mérési adatként az eredeti gázminta tényleges vízgőz-koncentrációját kapjuk eredményként, a mintavételi és mérési rendszer öblítésekor a szerelvények, csővezetékek és mérőcella fala és a gáztér közti H₂O-adszorpciós egyensúly beállításán kívül meg kell várnunk az alumínium-oxid dielektrikum és a mérőcella gáztere közti H₂O egyensúly beállítását is, ami főleg kis koncentrációk mérésekor hosszabb időt vehet igénybe. Ez azt is jelenti, hogy minél szárazabb a mérendő gáz, annál többet kell belőle elhasználnunk a méréshez. Ha tehát nem folyamatos mérést végzünk, hanem például egy palackban lévő gáz nedvességtartalmát ellenőrizzük, akkor szakaszos öblítést célszerű alkalmazni a gázfelhasználás csökkentésére.



A gáztisztaság ellenőrzése specifikus gőzanalizátorokkal

Főleg az inert gázok (argon, hélium, nitrogén) másik kritikus szennyező-komponense az **oxigén**. A meghatározására használt specifikus oxigénanalizátorok paramágneses vagy valamilyen elektrokémiai elven működnek, amelyek mérőjele – főleg inert gázok esetében – bizonyos korlátozásokkal csak az oxigénkoncentrációtól függ.

A **paramágneses** műszerek közös mérési elve a különböző gázkomponensek eltérő mágneses szuszceptibilitásán alapul. Mivel a paramágneses oxigénnel ellentétben a többi gázok – a nitrogén-oxidok és az ozon kivételével – diamágnesesek, mágneses szuszceptibilitásuk az oxigénéhez képest elhanyagolható, így a mérés szempontjából közömbösek.

A nitrogén-oxidoktól és ózontól eltekintve (amelyekkel a gyakorlati mérések során csak ritkán kell számolnunk) tehát mérési elv szempontjából az ilyen analizátorok kizárólag az oxigénre specifikusak.

A paramágneses analizátorok gyárilag O₂-N₂ rendszerre vannak kalibrálva, ezért a kompenzációs módszer ellenére, ha az alapgáz a nitrogéntől eltér, a nitrogénéhez képesti kis szuszceptibilitás-eltérés és egyéb fizikai tulajdonságok (például sűrűség, hővezető képesség) eltérése miatt a nullpont kis mértékben eltolódhat, amely főleg az alsó méréstartományban okoz hibát.

A **He** és **H₂** például általában pozitív, az **Ar** és **CO₂** pedig negatív eltolódást okoz. Ezért a mérési hiba kiküszöbölésére, és ezzel a mérési bizonytalanság csökkentésére kalibrációkor a nullpontot mindig a mintának megfelelő alapgázzal, illetve alapgáz-keverékkel kell beállítani.

A különféle paramágneses analizátorok méréstartománya 0-tól 100%-ig a teljes méréstartományra kiterjedhet, azonban a meghatározás alsó határa és a mérési bizonytalanság abszolút értéke általában nem kisebb, mint 0,01%(n/n).

Kis (10⁻¹ ... 10³ ppm tartományú) oxigénkoncentrációk mérésére a különféle **elektrokémiai** analizátorok alkalmasak, amelyeknek a gyakorlatban leginkább három fajtája terjedt el.

A potenciometrikus elvű műszerek közül a **cirkónium-oxid cellás** szilárd elektrolitos analizátorok terjedtek el, amelyekben a **ZrO₂** kerámiacső belső és külső oldalán lévő platina gázelektrod közötti potenciálkülönbség az oxigén parciális nyomásától, vagyis koncentrációjától függ.

A külső, referencia-elektrodot az atmoszferikus levegő veszi körül [20,9%(V/V) O₂], a belső, mérő-elektrod mellett pedig a mérendő gázminta áramlik. A potenciálkülönbség (és így a mérőjel alapját képező feszültségkülönbség) a **Nernst-törvény** értelmében az oxigén parciális nyomások (illetve ezzel arányos koncentrációk) logaritmusának hányadosával arányos, így a kapott mérőjel pontossága (bizonytalansága) és felbontása a legkisebttől a legnagyobb méréstartományig azonos.

A műszer általában a 10⁰ ppm méréstartománytól egészen 100%-ig használható, azzal a megjegyzéssel, hogy 100% közelében a mérést bizonytalanná teheti a referenciaként használt külső levegő O₂ tartalmának bizonytalansága.

Hátránya a módszernek, hogy a ZrO₂ diafragma működési hőmérsékletén (800...900 °C-on) a mérőelektrodon a redukáló gázkomponensek (vagy más szennyező-anyagok) reakcióba lépnek a mérendő gázban lévő oxigénnel, és így – elvileg a sztöchiometriai viszonyoknak megfelelő – negatív hibát okoznak. Az ilyen analizátorok tehát nem alkalmasak egyrészt redukáló gázok (pl. H₂), másrészt olyan, amúgy inert gázok vizsgálatára, amelyek redukáló komponenseket tartalmaznak az oxigénhez képest nem elhanyagolható koncentrációban. Így például nem használhatjuk a műszert O₂-szennyezés meghatározására F-gázban (H₂-N₂ gázkeverékben), CH₄ szennyezést tartalmazó argonban, vagy szénhidrogén szennyezést tartalmazó széndioxidban.

Elvileg ilyen elven működő analizátor a 10⁻¹ ppm O₂ mérés-

tartományban is használható lenne, de a külső levegőből a diafragmán keresztül diffúziós úton bejutható O_2 molekulák ezt bizonytalanná teszik. Ez okozza azt is, hogy habár a mérőjel elvileg a mérendő gáz áramlási sebességétől nem függ, mégis kis áramlási sebességek esetén a ppm tartományban a ténylegesnél nagyobb koncentráció-értékeket kapunk.

Kizárólag ppm tartományú O_2 koncentráció mérésére szolgálnak a galvánelemes mérőcellát tartalmazó, „amperometrikus” analizátorok, amelyeknek két fő típusa terjedt el.



Gázelemzéskor alapvető fontosságú a helyes mintabevezetés

A folyadék-elektrolitos, úgynevezett **Hersch-cellás** analizátorok ezüst katódból, ólom anódból és kálium-hidroxid oldat elektrolitból álló galván-cellájában lényegileg az anódoxidációs kémiai reakció sztöchiometriájának megfelelő, a mérendő gáz O_2 koncentrációjával arányos depolarizációs áram szolgáltatja a mérőjelet.

Mivel itt a mérendő gázmintát az elektroliton buborékolatjuk át, és a mérőjel alapját szolgáltató depolarizációs áram így az elektrolitba időegység alatt bevitt oxigén mennyiségével arányos, a kijelzőn kapott érték csak akkor lesz arányos a mintában lévő O_2 -koncentrációval, ha a minta áramlási sebessége meghatározott és állandó.

Ilyen analizátorokkal az oxigén-koncentráció redukáló gázban, tehát hidrogénben is mérhető, de az azonos minta-áramlási sebesség beállítására (főleg rotaméteres mérés esetén) fokozott figyelmet kell fordítani. Oxidáló gázkomponensek természetesen zavarnak, a CO_2 és más savas kémhatású komponensek pedig az elektrolittal reakcióba lépve idővel érzéketlenné teszik a mérőcellát.

Hátrányként jelentkezik, hogy az elektrolitot időnként cserélni kell elszennyeződés, és így alapáram növekedés miatt, az elektródok pedig esetenként regenerálásra szorulnak.

A **száraz galváncellás** analizátorok elektrokémiaiag a folyadék-elektrolitos műszerekhez hasonlóan működnek, a következő különbségekkel:

- A mérőcella kompakt, zárt egység, amelyet nem lehet regenerálni, hanem érzékenységének jelentős lecsökkenésekor (előregedésekor) cserélni kell.
- A műszeren átáramló gázminta a mérőcellába diffúziós úton

jut be, így a kapott mérőjel bizonyos áramlási sebességtartományban csak az oxigén-koncentrációtól függ.

- A mérési gyakorlatban a redukáló gázkomponensek – főleg a hidrogén – a nullpontot negatív irányban eltolják és az érzékenységet is megváltoztatják, így egyes típusoktól eltekintve, amelyeknél egyedi kalibrációval hidrogénben való mérés is megoldható, az analizátort csak inert gázok O_2 tartalmának mérésére lehet használni.
- A szén-dioxid általában karbonát-képződés folytán a cella érzékenységét és élettartamát csökkenti, de speciális mérőcellák is léteznek, amelyek CO_2 -ban való mérésre is alkalmasak azáltal, hogy a diafragma a szén-dioxid molekulákat nem engedi át az elektrolitba. Ezeknek a celláknak az élettartama azonban a tapasztalat szerint korlátozott.

A mérőcella élettartama a mérési gyakoriságtól és a mért koncentrációktól erősen függ. Ha kizárólag néhány ppm O_2 tartalmú tiszta gázokat vizsgálunk, és a mérőcellába csak a mintavezeték alapos átöblítése után vezetjük be a gázmintát, akkor az élettartam akár 2...3 év is lehet.

Sok esetben ellenőrzendő szennyező-komponensek még a szén-dioxid, szén-monoxid és a szénhidrogének.

A **szén-dioxid** és **szén-monoxid** meghatározására gyakran használt műszerek az **infravörös fotometrián alapuló specifikus analizátorok**, amelyek minden elemi gáz (Ar , He , H_2 , N_2 , O_2) vizsgálatára alkalmasak, mivel ezeknek az infravörös tartományban nincs elnyelési sávjuk.

Az ilyen műszerek a 10^{-1} ppm koncentrációtartományban is jól használhatók, ha a következőket szem előtt tartjuk:

- Az analizátor nullpontját mindig a mérendő gáz alapgázának megfelelő tiszta (legalább **6.0** tisztaságú) gázzal állítsuk be.
- Ha a mérendő minta más infravörösben elnyelő komponenst is tartalmaz, akkor kis koncentráció esetén figyelembe kell vennünk az analizátor ismert, vagy kísérletileg meghatározott keresztérzékenységét erre a komponensre vonatkozóan, nagyobb koncentrációk esetében pedig a nullázógázt ennek megfelelően kell megválasztanunk.
- A kalibrálógázban a CO koncentráció a mérendő koncentrációhoz közel essék úgy, hogy lehetőleg nagyobb legyen a mérendő koncentrációnál.
- Méréskor a kalibrálógáz és a mérendő gáz áramlási sebessége azonos legyen.

Szénhidrogén szennyezés ellenőrzésekor többnyire nem szükséges az egyes szénhidrogéneket külön-külön meghatározunk, ezért használhatunk **lángionizációs célműszert** is gázkromatográfias szétválasztás nélkül. Az ilyen műszerek az összes szénhidrogén-tartalmat ($\Sigma C_n H_m$ vagy **TCH**) általában metán egyenértékben jelzik ki.

A kalibrációra itt is ügyelni kell, mivel az egyes alapgázok fizikai jellemzőinek (például hővezető képességének) eltérése következtében a különböző gázok esetében az analizátor egymástól eltérő értékeket mérhet.



Gázanalitikai labor

Egyes kétkomponensű (például szén-dioxid vagy oxigén tartalmú) **gázkeverékek összetételének** meghatározásakor jól használhatók a már említett specifikus módszerek, mint az infravörös (IR) fotometria, illetve paramágneses O_2 mérés, de más gázkomponensek és főleg többkomponensű keverékek esetében többnyire az univerzális módszerekhez kell folyamodni, amelyek közül a gyakorlatban a **gázkromatográfia (GC)** a legelterjedtebb.

A gázkromatográfban a mérés (detektálás) előtt a GC-kolonna az egyes komponenseket szétválasztja, és így azok időben külön-külön kerülnek meghatározásra. Katalógusunk gázainak és gázkeverékeinek elemzésére általában a hagyományos vagy kapilláris adszorpciós kolonnák alkalmasak, amelyeket megfelelően kiválasztva minden mérendő komponens – beleértve a szennyező-komponenseket is – szétválasztható, így a specifikus analizátorok esetében zavaró komponensek kiküszöbölhetők.

Az ipari gázok és gázkeverékek elemzésekor a főkomponensek és szennyező-komponensek széles koncentrációtartományban való meghatározásakor a leginkább használhatók a hővezető képességi (**TCD**), lángionizációs (**FID**), lángfotometriás (**FPD**), hélium-kisüléses ionizációs (**DID**) és argon-kisüléses ionizációs (**ADD**) detektorok.

A gázelemzés alapvető fontosságú művelete a **gázmintavétel** és a gázelemző műszerbe való mintabevezetés. A nem megfelelő mintavétel a legtökéletesebben végrehajtott mérés eredményét is használhatatlanná teszi, mivel ilyenkor az elemzésre kerülő gáz összetétele nem felel meg az eredeti mintaforrásban (például tároló-, vagy szállítótartályban, gázpalackban, fel-

használói rendszerben) lévő, illetve áramló gáz összetételének. A helyes mintavétellel és mintabevezetéssel éppen azt a célt érjük el, hogy az elemzett minta összetétele megegyezzen a vizsgálandó gáz összetételével, a fő- és szennyező-komponensekre nézve egyaránt.

A helyes mintavétel és mintabevezetés alapfeltétele a mintavető eszköz, illetve mintavezeték és szerelvények megfelelő szerkezeti anyaga (például rozsdamentes acél fém-fém csatlakozásokkal és fém-fém vagy teflon tömítésekkel), valamint ezek megfelelő előkészítése (például termikus vákuumszáritás, öblítés) és mintával való tökéletes átöblítése (szakaszos öblítés, esetleg vákuumozással kombinálva).

A **Messer Hungarogáz Gázanalitikai Laboratóriuma** a felhasználói tartályok, rendszerek, on-site berendezések első feltöltésekor, illetve rendszeresen vagy szükség esetén, valamint Műszaki Szolgálatával által szerelt és üzembe helyezett alkalmazástechnikai rendszerek beindítása előtt, a helyszínen is ellenőrzi a gáz tisztaságát, illetve összetételét, ezenkívül külön igényre (rendelésre) máskor (vagy máshol) is végez analitikai méréseket.

A Laboratórium Akkreditált Kalibráló Laboratóriumként is működik, a felhasználók méréseihez készített kalibrálógakokhoz kívánságára akkreditált bizonyítványt ad.