PLYNOVÉ CHROMATOGRAFY NA ZEMNÝ PLYN

1. Vymedzenie meradiel a spôsob ich metrologickej kontroly

1.1 Táto príloha upravuje procesný plynový chromatograf a laboratórny plynový chromatograf, ktorý sa používa na meranie chemického zloženia zemného plynu, určenie jeho energetickej hodnoty a relatívnej hustoty (ďalej len „plynový chromatograf“) ako určené meradlo podľa § 11 zákona. Energetické hodnoty slúžia na výpočet množstva energie obsiahnutej v zemnom plyne.

1.2 Plynový chromatograf pred uvedením na trh podlieha schváleniu typu a prvotnému overeniu.

1.3 Plynový chromatograf, ktorý pri overení vyhovuje ustanoveným požiadavkám, sa označí overovacou značkou a vydá sa doklad o overení.

1.4 Plynový chromatograf počas jeho používania ako určeného meradla podlieha následnému overeniu.

2. Pojmy

2.1 Plynový chromatograf je meradlo, určené na stanovenie energetickej hodnoty, ktorou je spaľovacie teplo a výhrevnosť zemného plynu na základe výsledkov analýzy chemického zloženia; energetická hodnota a ďalšie veličiny sa vypočíta programom, ktorý zohľadňuje požiadavky podľa technickej normy[52]) alebo inej obdobnej technickej špecifikácie s porovnateľnými alebo prísnejšími požiadavkami.

2.2 Procesný plynový chromatograf je plynový chromatograf, ktorý, na rozdiel od laboratórneho plynového chromatografu, je napojený priamo na plynárenskú sieť zemného plynu.

2.3 Spaľovacie teplo je množstvo tepla, ktoré sa uvoľní úplným spálením určeného množstva plynu vo vzduchu tak, že tlak p_1, pri ktorom daná reakcia prebieha, zostane konštantný a teplota všetkých produktov spaľovania sa vráti na východiskovú teplotu t_1 zhodnú s teplotou reagujúcich zložiek, pričom všetky produkty spaľovania sú v plynnom stave s výnimkou vody vytvorenej spálením, ktorá pri teplote t_1 skondenzovala do kvapalného stavu.

2.4 Výhrevnosť je množstvo tepla, ktoré sa uvoľní úplným spálením určeného množstva plynu vo vzduchu tak, že tlak p_1, pri ktorom daná reakcia prebieha, zostane konštantný a teplota všetkých produktov spaľovania sa vráti na východiskovú teplotu t_1 zhodnú s teplotou reagujúcich zložiek, pričom všetky produkty spaľovania sú v plynnom stave.

2.5 Mólový zlomok je podiel počtu mólov zložky k počtu mólov plynnej zmesi.

2.6 Objemový zlomok je podiel objemu zložky k objemu zmesi za podmienok tlaku a teploty.

2.7 Hmotnostný zlomok je podiel hmotnosti zložky k hmotnosti plynnej zmesi.

2.8 Hustota je pomer hmotnosti vzorky plynu k jej objemu za definovaných podmienok.

2.9 Relatívna hustota je hustota plynu delená hustotou suchého vzduchu štandardného zloženia[52]) za rovnakých určených podmienok tlaku a teploty.

2.10 Kalibračný plyn je zmes plynov definovaného zloženia, zabezpečujúceho metrologickú nadväznosť jednotlivých zložiek, používaná pri periodických kalibráciách meradla a pri metrologických skúškach.

2.11 Interný kalibračný plyn je kalibračný plyn, ktorý je súčasťou meradla a slúži na jeho periodickú kalibráciu.

2.12 Externý kalibračný plyn je kalibračný plyn, ktorý netvorí súčasť meradla a používa sa na metrologickú kontrolu meradla.

2.13 Kompresibilitný faktor je pomer skutočného objemu určitej hmotnosti plynu za určených podmienok tlaku a teploty a objemu plynu vypočítaného zo stavovej rovnice pre ideálny plyn.

3. Technické požiadavky

3.1 Plynový chromatograf pozostáva najmenej z

a) analytickej časti, ktorou je dávkovací systém, teplotne stabilizovaná chromatografická kolóna a detektor,

b) pneumatickej časti, ktorá zabezpečuje prívod plynov vrátane regulácie vstupných tlakov a

c) elektronickej riadiacej a ovládacej jednotky vrátane integračnej jednotky.

3.2 Príslušenstvo plynového chromatografu pozostáva

a) zo sondy na odber vzorky zemného plynu alebo zo vzorkovnice zemného plynu,

b) z výstupného potrubia pre plyny, ktoré vchádzajú do prístroja,

c) z tlakovej nádoby s nosným plynom a

d) z tlakovej nádoby s interným kalibračným plynom.

3.3 Konštrukcia vlastného chromatografu zabezpečuje merací systém proti neprípustnej manipulácii.

3.4 Analytická časť umožňuje určenie každej zložky v jednej analýze. Jednotlivé zložky sú separované s výnimkou uhľovodíkov s počtom uhlíkov v reťazci vyšším ako šesť.

3.5 Elektronická riadiaca jednotka môže byť zabudovaná do analytickej časti alebo môže byť umiestnená oddelene ako samostatná časť. Táto jednotka vykonáva integráciu signálu, uchováva kalibračné údaje, vykonáva vyhodnotenie a výpočet spaľovacieho tepla a relatívnej hustoty. Vypočítané údaje sa uchovávajú v elektronickej podobe alebo sa prenášajú do záznamového zariadenia.

3.6 Pneumatická časť zabezpečuje stabilizáciu a reguláciu tlaku nosného plynu, najčastejšie hélia, a pracovných plynov, ktorými sú vodík, vzduch alebo dusík, ktoré sú potrebné pre činnosť použitých detektorov alebo na ovládanie pneumatických ventilov analytickej a vzorkovacej časti.

3.7 Interný kalibračný plyn tvorí súčasť plynového chromatografu a slúži na jeho pravidelnú kalibráciu. Obsahuje najmenej 11 zložiek a najviac 13 zložiek zemného plynu v rozsahoch podľa tabuľky č. 1. Ak ide o procesný plynový chromatograf, kalibračný plyn sa neodpája od prístroja. Kalibračný certifikát interného kalibračného plynu je k dispozícii.

3.8 Časť na prepínanie vstupov vzoriek a interného kalibračného plynu pri procesnom plynovom chromatografe býva ovládaná elektronickou jednotkou a umožňuje napojenie vzoriek a kalibračného plynu. Ak sa použije viac vstupov vzoriek, je dĺžka analýzy a početnosť dávkovania nastavená tak, že je možné vykonať najmenej 24 analýz z každého vstupu počas 24 h. Ak sa odber vzoriek vykonáva mimo budovu, je odberová kapilára temperovaná tak, že teplota plynu neklesne pod teplotu rosného bodu jednotlivých zložiek zmesi. Prietok vzoriek je nastavený tak, že časové oneskorenie vzorky plynu je kratšie, ako je cyklus dávkovania.

3.9 Tlaková nádoba s kalibračným plynom má také temperovacie zariadenie, že pri nižšej teplote prostredia nedochádza ku kondenzácii jeho zložiek a že sa zabezpečí homogenita obsahu tlakovej nádoby.

4. Metrologické požiadavky

4.1 Referenčné podmienky sú:

a) tlak 101,325 kPa,

b) teplota spaľovania 25 ºC,

c) teplota merania objemu 0 ºC.

4.2 Pracovné podmienky sú pri teplote od -18 ºC do 55 ºC.

4.3 Merací rozsah a meracie jednotky stanovovaných veličín sú:

a) mólové zlomky jednotlivých zložiek zemného plynu vyjadrené v %,

b) spaľovacie teplo od 25 MJ do 50 MJ/m^3 alebo od 7 kWh do 14 kWh/m^3,

c) relatívna hustota od 0,555 do 0,700.

4.3.1 Merateľné rozsahy mólových zlomkov zložiek sú uvedené v tabuľke č. 1.

Tabuľka č. 1

Zložka	**Merateľné rozsahy [%]**
dusík	0 až 15
metán	75 až 100
oxid uhličitý	0 až 10
etán	0 až 10
propán	0 až 3
izobután	0 až 1
n-bután	0 až 1
neopentán	0 až 0,5
izopentán	0 až 0,5
n-pentán	0 až 0,5
C_{6+} (n-hexán)	0 až 0,2
vodík	0 až 15
kyslík	0 až 1

4.4 Ak ide o procesný plynový chromatograf, kalibrácia interným kalibračným plynom sa vykonáva pravidelne, optimálne raz denne, najmenej raz za 168 h. Na kalibráciu je na chromatografe vyčlenený samostatný vstup, ktorý je zabezpečený overovacou značkou proti neoprávnenému zásahu.

4.5 Ak ide o laboratórny plynový chromatograf, kalibrácia sa vykonáva bezprostredne pred analýzou odobratej vzorky.

4.6 Interný kalibračný plyn je zabezpečený tak, že sa zabráni neoprávnenej manipulácii s ním. Vlastnosti kalibračného plynu sú uvedené v certifikáte. Rozšírené relatívne neistoty jeho jednotlivých hodnôt vlastností, ktorými sú spaľovacie teplo, relatívna hustota a mólový zlomok metánu nie väčšie ako 0,25 %. Technické požiadavky na kalibračné plyny na analýzu zemného plynu sú uvedené v bode 3.7.

4.7 Externý kalibračný plyn, ktorý sa používa pri metrologickej kontrole je certifikovaný referenčný materiál s rôznymi hodnotami spaľovacieho tepla, ktoré obsahujú najmenej 11 zložiek a najviac 13 zložiek. Na overenie sa použijú 2 plyny, pričom hodnoty ich rozšírených relatívnych neistôt nie sú väčšie ako 0,2 % hodnoty spaľovacieho tepla, relatívnej hustoty a mólového zlomku metánu.

4.8 Opakovateľnosť merania vyjadrená v % ako relatívna smerodajná odchýlka z určitého počtu meraní je menšia ako hodnoty uvedené pre jednotlivé veličiny v tabuľke č. 2.

Tabuľka č. 2

Veličina		**Najväčšia dovolená hodnota relatívnej smerodajnej odchýlky*) [%]**
spaľovacie teplo [MJ/m^3] $\tilde{H}_s$ [25 °C; V(0 °C; 101,325 kPa)]		0,05
relatívna hustota d [0 °C; 101,325 kPa]		0,05
mólový zlomok zložky x_i	$0,5 < x_i < 1$	0,01
	$0,01 < x_i < 0,5$	0,12
	$0,001 < x_i < 0,01$	0,5
	$x_i < 0,001$	4,6

*) Uvedené percentuálne hodnoty sa vzťahujú na smerodajné odchýlky výsledkov hodnôt meraných veličín

4.9 Kontrola sa vykonáva pri technických skúškach na účely schvaľovania typu a pri prvotnom overení.

4.10 Hodnota najväčšej dovolenej chyby pri technických skúškach na účely schvaľovania typu, pri prvotnom overení a následnom overení pre jednotlivé veličiny je uvedená v tabuľke č. 3.

Tabuľka č. 3

Veličina	Najväčšia dovolená chyba [%]
spaľovacie teplo [MJ/m^3] $\tilde{H}_s$ [25 °C; V(0 °C; 101,325 kPa)]	±0,25
relatívna hustota d [0 °C; 101,325 kPa]	±0,25

5. Nápisy a značky

5.1 Plynový chromatograf má trvalý a ľahko čitateľný štítok, na ktorom je uvedené

a) meno výrobcu alebo značka výrobcu,

b) rok výroby,

c) výrobné číslo,

d) typové označenie alebo číslo modelu a

e) merací rozsah spaľovacieho tepla pri referenčných podmienkach.

5.2 Umiestnenie overovacej značky sa uvádza v rozhodnutí o schválení typu a v doklade o overení.

6. Metódy technických skúšok pri schvaľovaní typu

6.1 Plynový chromatograf predložený na skúšku na účely schvaľovania typu je kompletný s príslušenstvom a dokumentáciou. Skúšky sa vykonávajú u výrobcu plynového chromatografu alebo na mieste jeho používania.

6.2 Pred technickými skúškami na účely schvaľovania typu sa najskôr vykonáva jeho nastavenie interným kalibračným plynom podľa pracovných inštrukcií výrobcu. Nastavenie aj následné skúšky sa vykonávajú v referenčných podmienkach podľa bodu 4.1 externým kalibračným plynom, ktorým je certifikovaný referenčný materiál s certifikovaným obsahom najmenej 11 zložiek a najviac 13 zložiek zemného plynu.

6.3 Ak sa plynový chromatograf používa v podmienkach používania určených výrobcom, údaje plynového chromatografu pri hodnotení jeho stability za relatívne stabilných podmienok okolia a po kalibrácii interným kalibračným plynom zostávajú pri skúške typu počas 8 h v rámci driftu, ktorého priemerná hodnota je menšia alebo nanajvýš rovná 1/2 hodnoty najväčšej dovolenej chyby.

6.4 Vypočítajú sa relatívne odchýlky vyjadrené v %, ktoré sa porovnajú s najväčšou dovolenou chybou pre veličinu. Relatívna odchýlka je menšia ako najväčšia dovolená chyba uvedená v tabuľke č. 3.

6.5 Opakovateľnosť merania sa vyhodnotí zo smerodajnej odchýlky 20 nameraných hodnôt. Je menšia ako najväčšia dovolená hodnota uvedená v tabuľke č. 2.

7. Metódy skúšania pri overení

7.1 Overenie plynového chromatografu sa vykonáva na mieste jeho používania použitím predpísaných metód a použitím certifikovaného referenčného materiálu zmesí plynov, ktorým je externý kalibračný plyn, ktorý je nadviazaný na národný etalón zloženia vybraných zmesí plynov. Zloženie externého kalibračného plynu použitého na overenie plynového chromatografu je špecifikované v typovom schválení.

7.2 Prvotné overenie

7.2.1 Prvotné overenie plynového chromatografu sa vykonáva po schválení typu použitím potrebných pomôcok a externých kalibračných plynov a pozostáva

a) z vonkajšej obhliadky, ktorou je kontrola certifikátu interného kalibračného plynu, ktorý spĺňa požiadavky metrologickej nadväznosti, úrovne štandardných neistôt a platnosti, kontroly stavu štítkov a plombovania,

b) z kontroly stavu kalibrácie plynového chromatografu, resp. kalibračnej tabuľky v overovanom plynovom chromatografe a jej porovnania s kalibračným certifikátom,

c) zo skúšky správnosti merania hodnôt mólových zlomkov, spaľovacích tepiel a relatívnych hustôt porovnaním s hodnotami uvedenými v certifikáte externého kalibračného plynu a

d) zo skúšky opakovateľnosti merania.

7.2.2 Opakovateľnosť merania sa vyhodnotí zo smerodajnej odchýlky 10 nameraných hodnôt, ktorá je menšia ako najväčšia dovolená hodnota uvedená v tabuľke č. 2.

7.3 Následné overenie

7.3.1 Následné overenie pozostáva z rovnakých skúšok ako prvotné overenie okrem skúšky opakovateľnosti merania.

7.4 Na meranie sa použije certifikovaný referenčný materiál zmesí plynov, ktorý je nadviazaný na národný etalón zloženia vybraných zmesí plynov. Zloženie externého kalibračného plynu použitého na následné overenie plynového chromatografu je určené v typovom schválení.

7.5 Vyhodnotenie nameraných výsledkov a spracovanie výsledkov skúšok

Pre každé meranie sa určí hodnota rozšírenej neistoty výsledku merania.