

GRAVIMETRICKÁ PŘÍPRAVA PLYNNÝCH REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

Jan Beránek ^{a,b}, Sjarhei Skoblia ^b

^a ČMI, Oddělení primární metrologie plyných směsí a CRM, Radiová 3, 102 00 Praha-Hostivař

^b VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6,
e-mail: jberanek@cmi.cz

Poptávka po plyných referenčních materiálech využívaných pro kvantitativní analýzu plyných směsí všeobecně převyšuje nabídku. Vícesložková plyná směs uhlovodíků s nízkým obsahem pentanů, hexanů dalších nehořlavých složek (N₂, CO₂) a malým množstvím sirných odorantů s přesně definovaným složením je plyným referenčním materiálem zemního plynu. Podobné referenční materiály jsou značně drahé, obtížně dostupné a často mají nízkou kvalitu charakterizovanou vysokou nejistotou obsahu některých složek a jejich nízkou stabilitou. Kvalita referenčního materiálu má v tomto případě zásadní vliv na správnost a spolehlivost analytického stanovení, špatné výsledky mohou ovlivnit celou sféru dopravy, distribuce a prodeje zemního plynu. Předložená práce se zabývá problematikou gravimetrické přípravy a následné validaci primárních plyných referenčních materiálů a popisuje zkušenosti jediného akreditovaného v ČR pracoviště.

Klíčová slova: plyný referenční materiál, gravimetrická příprava plyných směsí, návaznost měření

Došlo 29. 2. 2016, přijato 9. 5. 2016

1. Úvod

Výsledky chemických měření všeobecně mají zásadní vliv na spolehlivý chod většiny průmyslových sektorů, mezi které bezesporu patří i obor moderního plynárenství zaměřeného na dálkovou dopravu a distribuci zemního plynu (ZP). Specifika oboru vyžadují, aby se měření složení, případně jiných fyzikálně chemických veličin dopravovaného ZP prováděná v různých laboratořích po celém světě shodovala a byla dobře porovnatelná. Neshody ve složení a dalších vlastnostech ZP mohou být neakceptovatelnou překážkou v mezinárodním obchodě.

Pro eliminaci podobných „neshod“ z měřicí praxe všech angažovaných laboratoří je zapotřebí používat stejné referenční analytické metody v kombinaci s vhodnými mezinárodně uznanými referenčními materiály (RM) se zaručenou metrologickou návazností nejlépe na základní jednotky SI.

1.1. Certifikace referenčních materiálů v ČR

Přirozená poptávka po referenčních materiálech vznikla s rozvojem postupů v analytické chemii a pozdějším nástupem instrumentálních metod. V 60. letech minulého století byla v tehdejší Československu ustanovena Komise pro čsl. analytické normály, později referenční materiály, která působila při Federálním úřadu pro normalizaci a měření (FÚNM) až do rozpadu ČSFR.

Po rozpadu Československa vznikl samostatný Český metrologický institut (ČMI) a Slovenský metrologický ústav (SMÚ). Vybudované odborné pracoviště pro metrologii v chemii tak zůstalo na Slovensku. Teprve v červnu 1994 vzniká, resp. se obnovila, Komise pro referenční materiály, a to formou poradního orgánu generálního ředitele ČMI. Už v roce 1990 byl přijat zákon č. 505 o metrologii, který byl několikrát noveli-

zován. Tímto zákonem, zejména pak jeho § č. 8 byla ČMI přiřazena role organizace, zodpovědné za certifikaci RM. V roce 1995 ČMI vydává první certifikáty RM. V roce 1997 se zakládá v rámci ČMI Certifikační orgán pro certifikaci referenčních materiálů (CORM), který zajišťuje přípravu, výrobu a certifikaci RM v ČR.

V současné době certifikaci RM v ČR může provádět CORM a subjekty akreditované Českým institutem pro akreditaci (ČIA).

Při rozhodování o schválení certifikace RM má vedoucí CORM k dispozici poradní orgán, ve kterém jsou soustředěni experti s dlouholetými zkušenostmi z různých oblastí přípravy RM (např. biologické, metalurgické apod.). Certifikace RM se v rámci CORM řídí metodickým pokynem 017-MP-C001, který je zpracován v souladu s ISO GUIDE 31, 34, 35. V tomto metodickém pokynu jsou popsány kroky, které ve finále vedou k vydání certifikátu a zapsání RM do databáze COMAR.

1.2. Referenční materiály a jejich návaznost

Referenční materiály jsou materiály, jejichž vlastnosti jsou dostatečně homogenní a jsou stanoveny. RM se používají při kalibraci přístrojů, hodnocení měřicích metod nebo k přiřazení hodnot materiálů. Certifikovaný referenční materiál (CRM) je RM s připojeným osvědčením, který má jednu nebo několik vlastností, jejichž hodnota je certifikována postupem, který zajišťuje návaznost na přesnou realizaci jednotky, v níž jsou vyjádřeny hodnoty těchto vlastností a jejíž každá certifikovaná hodnota je provázena stanovenou nejistotou s danou úrovní spolehlivosti.

Referenční materiály lze také rozdělit na primární (mají přímou návaznost na jednotky SI), sekundární (návaznost na SI/mezinárodní standard) a interní nebo pracovní RM. Pracovní (laboratorní) referenční materiály (Quality Control Material, QCM) se připravují v

dostatečném množství pokrývajícím několikaletou spotřebu laboratoře.

Referenční materiály jsou také důležitým nástrojem přenosu správnosti měření mezi laboratořemi a jejich hodnoty vlastností by měly být navázány na základní jednotky SI. Sledování návaznosti na poli chemických měření je poměrně novou záležitostí, RM se také v této souvislosti stávají důležitým nástrojem přenosu správnosti měření mezi laboratořemi. Hodnoty vlastností RM by měly být, pokud je to proveditelné, navázány na základní jednotky SI. Bohužel je nutno konstatovat, že podíl RM explicitně návazných na základní jednotky SI je velmi malý. Pokud návaznost není v certifikátu formálně prohlášena, uživatel si musí úsudek o návaznosti udělat sám. Pro přiřazení hodnot vlastností se používají analytické metody (primární a nezávislé metody, mezilaboratorní porovnání apod.) v určité hierarchii a to umožňuje implicitní zajištění návaznosti.

Důležitým parametrem je i nejistota hodnoty vlastností RM (např. obsahu cílové složky), použitého při následném měření, a to z důvodu, že se nejistota RM značně podílí na hodnotě nejistoty měření. Podceňování nejistot vlastností používaných RM může ovlivnit nejistotu celého měření i kvalitu získaných výsledků.

2. Experimentální část

Gravimetrická příprava plyných směsí je považována za primární metodu přípravy. Její nespornou výhodou je přímá návaznost na základní jednotky SI. Gravimetrická příprava plyných směsí se řídí normou ČSN EN ISO 6142 Analýza plynů – příprava kalibračních plyných směsí – gravimetrická metoda [2].

2.1. Příprava plyných RM

Gravimetrickou přípravu plyných směsí lze rozdělit do několika fází, které jsou na sobě závislé. Logické schéma postupu gravimetrické přípravy plyné směsí včetně dílčích kroků je znázorněno na obr. 1. Každý dílčí krok je důležitou součástí celého postupu, a pokud se vyskytnou nejasnosti minimálně v jedné části, musí se příprava dané směsí přehodnotit nebo opakovat [6].

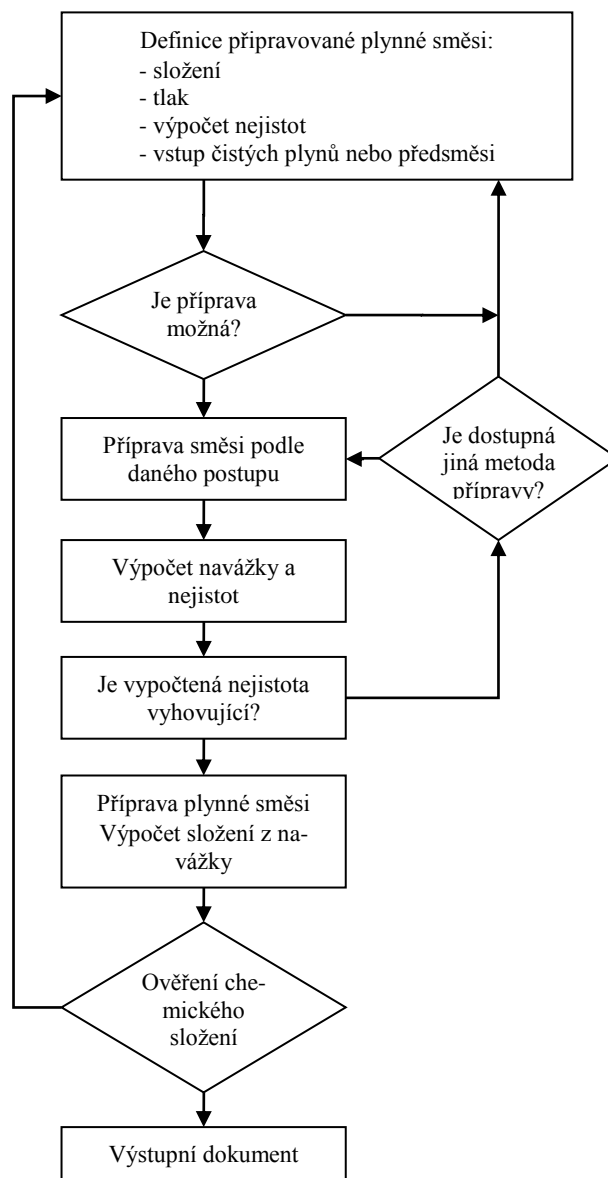
Při gravimetrické přípravě plyných směsí se většinou používají dvě základní metody přípravy, kdy se provádí plnění tlakových lahví stlačenými plyny v množství odpovídajícímu určité hmotnosti [6].

Nejjednodušší metoda neboli metoda *jednoduchého ředění* je založena na použití čistých plynů, kde se dva a více čistých plynů u určitém množství postupně přidávají do předem vyčištěné tlakové lahve s definovaným objemem a hmotností. Tato metoda je vhodná pro přípravu plyných směsí s obsahem cílových složek v rozmezí od 10^{-4} do 1 mol/mol [6].

Pokud je potřeba připravit RM s nižším obsahem cílových složek, je nutno použít složitější postup, tzv. metodu *dvojitého ředění* (neboli metodu předsměsí). Tato metoda se používá pro přípravu plyných směsí, kde je velmi nízký obsah jedné nebo více cílových složek (tj. $< 10^{-4}$ mol/mol). Pokud by se uvedené cílové složky

navazovaly ve formě čistých plynů, jejich navážky pro plnění tlakové lahve by byly velmi malé, následně by se zvýšila relativní nejistota vážení dané cílové složky, a tak by se značně snížila i kvalita připravovaného RM.

Do tlakové lahve se v tomto případě přidávají plyné směsi cílových složek předem připravené z čistých plynů a to v určitých poměrech potřebných pro přípravu finálního RM s cílovým složením [6].



Obr. 1 Schéma logických kroků potřebných pro přípravu RM plyných směsí [6]

Fig. 1 Diagram of logical steps required to RM gaseous mixtures preparation [6]

V případě přípravy RM obsahujícího malé množství za normálních podmínek kapalných látek (např. n-pentanu, n-hexanu, tetrahydrothiofenu) je nutné provést plnění (zavedení) kapaliny, nebo kapalnou směsí, přímo do předem evakuované TL. V tomto případě se plnění TL složkou nebo směsí v kapalném stavu provádí

jako první krok přípravy RM. Technická realizace uvedeného kroku se provádí za pomoci plynotěsné stříkačky pro kapaliny za pomoci speciálního adaptéru umístěného na závitě evakuované tlakové lahvi [6]. Alternativní metodou je převod definovaného množství kapalného standardu (nebo směsi o známém složení) ze skleněné ampule vložené do dalšího adaptéru umístěného na hlavě tlakové nádoby, která umožňuje zamezit průniku plyných složek prostředí do tlakové lahve.

2.2. Výpočet cílového složení a kontrola přípravy

Výpočet je důležitou součástí přípravy RM, který poskytuje správnou hodnotu navážky plyné složky (směsi) nutnou pro zajištění cílového obsahu složky v RM. Srovnání vypočtené hodnoty s technickými možnostmi zařízení použitého pro přípravu plyného RM umožňuje jak objektivně posoudit možnost přípravy RM s cílovým složením, tak provést hodnocení nejistoty složení připravovaného RM (viz obr. 1). V případě splnění obou kritérií je zahájena procedura plnění, po přidavku cílové složky do tlakové lahve je provedeno kontrolní vážení, jehož cílem je zjištění skutečného množství přidané cílové složky.

2.2.1 Příprava RM jednoduchým ředěním

Metoda je založena na použití čistých plynů, kde se dva a více čistých plynů o určitém množství postupně přidávají do nádoby s definovaným objemem a hmotností. Metoda je vhodná pro přípravu referenčních materiálů, které mají molární zlomek (x_i) cílových složek směsi v rozmezí 10^{-4} až 1. Pokud je potřeba připravit referenční materiál s nižším obsahem cílových složek, je potřeba použít metodu dvojitým ředěním (tzv. předsměsí).

Pro výpočet navážky jednotlivých složek plněných do TL se používá rovnice (1).

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + \sum n_j} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (1)$$

Kde:

- x_i – molární zlomek složky i v plynu
- n_j – látková množství ostatních složek směsi [mol]
- n_i – látkové množství složky i [mol]
- m_i – hmotnost navažovaného plynu i [g]
- M_i – molární hmotnost plynu [g/mol]

2.2.2 Příprava RM dvojitým ředěním

Metoda přípravy RM dvojitým ředěním je podobná metodě uvedené výše, ale na rozdíl od čistého plynu se používají předem připravené směsi, tzv. předsměsí. Tyto předsměsi obsahují již směs požadovaných plynů v určitém definovaném poměru.

Předsměsi se používají pro přípravu plyných směsí, kde je velmi nízký obsah jedné nebo více cílových složek. Pokud by se uvedené cílové složky navažovaly ve formě čistých plynů, tyto složky by se přidávaly do cílové směsi plynů ve velmi malém množství (navážce) a tímto by se zvyšovala nejistota vážení. V důsledku toho výsledná nejistota obsahu cílové složky v připraveném RM by byla velmi vysoká, a to v důsledku toho, že nejistota vážení má největší podíl na výsledné nejistotě obsahu dané složky (viz např. rov. 4). Předsměs je

přípravena jednoduchým ředěním čistých plynů neboli metodou jednoduchého ředění.

2.2.3 Výpočet složení RM

Složení směsi plyných složek v tlakové lahvi je uváděno za pomoci molárního zlomku (x_i). Pro výpočet se používají hodnoty skutečných navážek (m_i) jednotlivých složek získaných při vážení jednotlivých složek plynu nebo jejich směsí (2).

$$x_{2i} = \frac{\frac{u_1}{m} n_i}{n \frac{u_1}{m} \frac{u_{d1}}{M_d}} = \frac{n_{2i}}{n_{2i} + n_{d1}} = \frac{n_{2i}}{n_{s2}} \quad (2)$$

Kde:

- u_1 – hmotnost koncentrované směsi (směs a) [g]
- u_{d1} – hmotnost podílu této směsi (a) ředěné do nové směsi (b) [g]
- n_{s2} – celkové látkové množství směsi (b) [mol]
- $n_{2i} = u_1/m \cdot n_i$ – látkové množství složky „i“ představované hmotností u_1 směsi (a) [mol]
- $n_{d1} = u_{d1}/M_d$ – látkové množství ředěného plynu představovaného hmotností u_{d1} [mol]

2.2.4 Výpočet nejistoty

Nejistota certifikované hodnoty se vyjadřuje formou rozšířené nejistoty vypočtené dle rovnice (3). Za předpokladu normálního rozdělení leží nominální hodnota obsahu v daném intervalu s 95% pravděpodobností.

$$U_{x_i} = k_r \cdot u_{x_i} \quad (3)$$

Kde:

- U_{x_i} – rozšířená nejistota měření
- k_r – koeficient rozšíření
- u_{x_i} – standardní nejistota měření

Nejistota gravimetrické přípravy ($u_{x(g)i}$) se skládá z nejistoty vážení (u_{mi}), nejistoty molekulové hmotnosti (u_{Mi}), nejistoty čistoty výchozí suroviny (u_{pi}). Nejistota ($u_{x(g)i}$) je stanovena jako kombinace druhé odmocniny součtu čtverců jednotlivých nejistot (4).

$$u_i = \sqrt{\left(\frac{x_i(1-x_i)u_{mi}}{m_i}\right)^2 + \left(\frac{x_i(1-x_i)u_{Mi}}{M_i}\right)^2 + \sum \left(\frac{x_j u_{mj}}{m_j}\right)^2 + \sum \left(\frac{x_j u_{Mj}}{M_j}\right)^2 + (x_i u_{pi})^2} \quad (4)$$

Kde:

- x_i – molární zlomek složky i v plynu
- u_{mi}, u_{mj} – nejistota vážení [g]
- u_{Mi} – nejistota molární hmotnosti [g/mol]
- u_{pi} – nejistota čistoty výchozí suroviny
- m_i, m_j – navážka složky [g]
- M_i, M_j – molární hmotnost složky [g/mol]

Nejistotu vážení lze vyjádřit vztahem (5) ve kterém figuruje nejistota procesu vážení (u_{mia}) a nejistota závaží použitého při kalibraci vah (u_{mib}). První nejistotu lze vypočítat ze směrodatné odchylky aritmetického průměru vážení ($u_{mia} = SD_{vážení}$), druhá vyjadřuje nejistotu kalibrace vah a nejistotu kalibrace závaží.

$$u_{mi} = \sqrt{u_{mia}^2 + u_{mib}^2} \quad u_{mia} = SD_{vážení} \quad (5)$$

Kde:

- u_{mi} - nejistota vážení [g]
 u_{ma} - nejistota typu A pro vážení [g]
 u_{mb} - nejistota typu B pro vážení [g]
 $SD_{vážen}$ - směrodatná odchylka vážení [g]

Nejistota molárních hmotností sloučenin A_xB_y (u_{Mi}) se počítá dle rovnice (6), hodnoty potřebných nejistot pro molární hmotnosti jednotlivých prvků jsou uvedeny v literatuře [5,6].

$$u_{Mi} = \sqrt{x^2 u_a^2 + y^2 u_b^2} \quad (6)$$

Hodnota nejistoty čistoty výchozích surovin (u_{pi}) se vypočítá ze vztahu $u_{pi}=1-KC$, kde koeficient čistoty (KC) lze získat z certifikované hodnoty čistoty dané složky, která je označena na tlakové lahvi příslušného plynu.

Při kvantitativní analýze lze nejistotu hodnoty obsahu jednotlivých složek definovat pomocí rozšířené standardní nejistoty (U_{Anali}). Standardní nejistoty se dělí na standardní nejistoty typu A a typu B (7). Standardní nejistoty typu A ($u_{A(x_i)}$) se stanovují z opakovaných měření stejné hodnoty měřené veličiny za stejných podmínek (8). Se stoupajícím počtem opakovaných měření (N) se nejistota typu A zmenšuje, přitom se předpokládá existence náhodných chyb s normálním rozdělením. Standardní nejistoty typu B ($u_{B(x_i)}$) (9) jsou způsobovány známými a odhadnutelnými příčinami vzniku, souvisí s nejistotou referenčního materiálu (u_{RMj}) a nezávisí na počtu opakovaných měření.

$$U_{Anali} = k_r \cdot u(x_i) = 2 \cdot \sqrt{u_a(x_i)^2 + u_b(x_i)^2} \quad (7)$$

$$u_a(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - x_i)^2}{N(N-1)}} \quad (8)$$

$$u_b(x_i) = \sqrt{\sum_{j=1}^m u_{RMj}^2} \quad (9)$$

Kde:

- U_{anali} – rozšířená nejistota měření
 k_r – koeficient rozšíření
 u_{xi} – standardní nejistota měření
 $u_{A(x_i)}$ – standardní nejistoty typu A
 $u_{B(x_i)}$ – standardní nejistoty typu B
 u_{RMj} – nejistotou referenčního materiálu j
 N – počet měření

2.3. Zařízení pro přípravu plynné směsi

Zde je uveden jen stručný postup přípravy plynných RM vyvinutý na oddělení primární metrologie plynných směsí a CRM ČMI.

Před samotným plněním se tlaková lahev (TL) musí vyčistit a vevakuovat. Čištění se provádí pomocí speciálně navržené aparatury (opakovaným napuštěním dusíku a následnou evakuací pomocí vývěvy na zbytkový tlak několika pascalů). Tento proces se několikrát opakuje. Pro plnění vyčištěných a předem zvážených TL se používá zařízení, které se skládá z: tlakových

rozvodů, zařízení pro jejich evakuaci (vývěvy), zásobní TL s plněnými složkami, váhy pro předběžné a precizní měření navážky cílových složek. Podrobný popis postupu přípravy je uveden ve specializované publikaci v časopisu Metrologie [6] a v interní příručce kvality ČMI pracoviště pro přípravu plynných RM [7].

2.3.1 Váhy pro předběžné vážení TL

Plnění TL cílovou složkou se provádí na předvážkách (IS64EDE-H, Sartorius). Tyto váhy se používají pro odhad přídatku daného plynu. Maximální váživost je 64 kg s minimální váživostí 0,1 g.

Po vyčištění přívodních kapilár se předvážky vytárují. Potom se začne plnit TL plynem, před dosažením požadovaného množství se intenzita plnění sníží a posléze se plnění ukončí a provede se zavření ventilů TL, odtlakování přívodních kapilár a odečet naměřené hmotnosti přídatku cílové složky. Po odpojení se TL přenesou na precizní váhy, které umožňují přesnější zvážení přídatku plynu.

2.3.2 Vážicí systém pro přesné vážení TL

Na obr. 2 je uveden speciální vážicí systém (Kalipro 15, Mettler-Toledo) pro vážení TL o objemu 5 a 10 l s minimální váživostí 1 mg a opakovatelností 3 mg při navážce 26 kg. Zařízení slouží k určení rozdílu hmotností mezi dvěma identickými TL. Jedna z TL je použita jako referenční těleso.



Obr. 2 Analytické váhy Kalipro 15 [6]
 Fig. 2 Analytical Balance Kalipro 15 [6]

Při prvním vážení je zjištěn rozdíl hmotností mezi evakuovanou (prázdnou) a referenční TL. Při druhém vážení je zjištěn rozdíl hmotností mezi TL naplněnou první složkou a referenční TL. Rozdíl mezi druhým a prvním vážením určuje hmotnost první složky přidané do TL. Rozdíl mezi třetím a druhým vážením určuje hmotnost druhé složky přidané do TL [6].

Vážení se vykonává v automatickém režimu. Obsluha naloží obě TL na nakládací mechanismus a spustí automatický režim měření. Součástí procesu vážení je také automatické vyvážení TL ve vážicím systému Ka-

lipro 15. Vážení se opakuje dle zvoleného počtu měření. Program vypočítá rozdíl hmotností mezi váženými a jejich nejistotu.

2.3.3 Homogenizace obsahu tlakové lahve

Molekuly různých složek uvnitř TL se promíchají samy za určitou dobu pomocí difuze. Výjimkou jsou směsi s obsahem kondenzujících složek skladované při nízkých teplotách. K urychlení procesu homogenizace se TL po naplnění umísťují na homogenizér (Rotavator, ESK Group CZ). Zde se tlaková lahev se směsí na nakloněné ploše uvádí do rotačního pohybu kolem své osy. Při tomto pohybu dochází k promíchání obsahu TL. Rozhodujícím faktorem pro čas strávený na homogenizéru je typ a povaha plynné směsi. Běžně se používá 12 hod. homogenizace. Dvou až tří složkové plynné směsi, jejichž složky mají velmi podobnou hustotu, jsou homogenní již při svém plnění [6].

2.3.4 Stanovení obsahu jednotlivých složek v připravených RM a hodnocení kvality RM

Po homogenizaci se připravený RM podrobí chemické analýze, která zjistí obsahy jednotlivých složek a tím se zároveň ověří gravimetricky vypočtené hodnoty chemického složení. K analýze jednotlivých složek připravených RM byl použit dvoukanálový plynový chromatograf od firmy Hewlett-Packard HP 5890 osazený dvěma nezávislými separačními kanály s plamenově-ionizačním (FID) a tepelně-vodivostním (TCD) detektorem. Pro analýzu byla použita metoda vhodná pro komplexní stanovení složek ZP a pro kvalitativní a kvantitativní stanovení byly použity primární referenční materiály se zaručenou metrologickou návazností na základní jednotky SI. [7] Připravený referenční materiál je vyhovující, pokud výsledek z gravimetrické přípravy a výsledek z chromatografické analýzy je v souladu s rovnicí (10).

$$|x_{Grav,i} - x_{Anal,i}| \leq 2 \sqrt{u^2_{Grav,i} + u^2_{Anal,i}} \quad (10)$$

Kde:

- $x_{grav,i}$ – hodnota složky-*i* z gravimetrické přípravy RM,
- $x_{anal,i}$ – hodnota složky *i* z analýzy na GC,
- $U_{grav,i}$ – nejistota gravimetrické přípravy RM,
- $U_{anal,i}$ – nejistota měření zjištěná při analýze na GC

2.3.5 Mezilaboratorní porovnání

RM vyhovující výše uvedenému požadavku mohou být použity pro *mezilaboratorní porovnávání* (MPZ), jehož cílem je prokázání způsobilosti akreditovaných i neakreditovaných laboratoří, včetně ověření zaznamenaných nejistot měření. MPZ je jednou z metod zajištění odborné úrovně metrologických laboratoří a jimi poskytovaných služeb. Vyhodnocení výsledků MPZ je zpracováno v souladu s dokumentem ČSN EN ISO/IEC 17043. Pro matematické vyhodnocení se používá kritérium E_n vypočítané pomocí vztahu (11):

- v případě, že je splněna podmínka $|E_n| \leq 1$, je měření hodnoceno jako vyhovující.

- v případě, že $|E_n| > 1$, je měření hodnoceno jako nevyhovující.

$$E_n = \frac{x_{lab} - x_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (11)$$

Kde:

- x_{lab} – hodnota naměřená účastníkem měření
- U_{lab} – nejistota měření hodnoty účastníka měření
- x_{ref} – hodnota naměřená v referenční laboratoři
- U_{ref} – nejistota měření hodnoty referenční laboratoře

Při hodnocení parametru E_n je důležité znát, jakým způsobem daná laboratoř stanovuje rozšířenou nejistotu měření (U). Pokud nejistota měření v dané laboratoři je velmi nízká, tak při vyhodnocení E_n může nastat situace, že měřené hodnoty jsou si relativně blízké (dobrá shoda), ale nejistoty jsou řádově rozdílné. V tomto případě je hodnota parametru $|E_n| > 1$ a uvedené měření bude vyhodnoceno jako nevyhovující.

Zde je nutno zdůraznit, že primárním účelem mezilaboratorního experimentu je hlavně porovnání měřících schopností daných laboratoří. V případě neshodného výsledku zjištěného při mezilaboratorním experimentu nastupují nápravná opatření, např. revize pracovního postupu nebo výpočtu nejistot měření, výměna RM za vhodnější apod.

3. Výsledky a diskuse

Dle postupu uvedeného v experimentální části, byla připravena řada dvou a vícerozložkových RM. Prostor časopisu „Paliva“ neumožňuje v jednom příspěvku diskutovat výsledky přípravy všech RM. Z uvedeného důvodu se autoři omezí na diskuzi dvou názorných příkladů, které se zaměřují na problematiku přípravy ZP a popisují přípravu více složkové plynné směsi

3.1. Příprava binární směsi

V prvním případě se jedná o binární plynnou směs, obsahující 600 ml.m⁻³ propanu v dusíku. Plynná směs byla připravena dle výše uvedeného postupu přípravy. Vypočtené navážky jednotlivých složek binární směsi plynů jsou uvedeny v tab. 1. Vzhledem k nízkému obsahu propanu ve směsi byla tato plynná směs připravena za pomoci předsměsi. Navržené složení předsměsi je uvedeno v tab. 2.

Předsměs byla připravena do vevakuované 10 litrové TL. Po přípravě předsměsi bylo do čisté TL přidáno cca 15,8 g předsměsi a bylo provedeno vážení na precizních vahách (viz. 2.3.2). Po zvažení bylo do TL přidáno požadované množství dusíku a bylo provedeno vážení TL (zjištěn přírůstek 471,37 g dusíku). Po opakované homogenizaci a několikadenním stání TL v laboratoři bylo provedeno kontrolní měření připravené plynné směsi na GC s použitím primárních CRM.

Výsledky stanovení jsou uvedeny v tab. 1 a to společně i se skutečnými navážkami složek, vypočtenými hodnotami nejistot gravimetrické přípravy ($U_{grav,i}$) a analytického stanovení ($U_{anal,i}$). Jak je vidět, gravimetrická příprava umožňuje dosáhnout velmi nízkých hodnot nejis-

tot obsahu složek v připravených plynných RM. Absolutní hodnota nejistoty analytického stanovení je vždy vyšší, a to hlavně díky vyšším hodnotám nejistot primárních RM použitých pro kvantitativní analýzu i přes to, že se jednalo o primární RM. Střední hodnota obsahu obou složek binární směsi, získaná při kontrolním stanovení ($X_{GC,i}$), leží v intervalu spolehlivosti gravimetrické přípravy RM ($X_{grav,i} \pm U_{grav,i}$). Parametry obsahu

jednotlivých složek (tab. 1) získaných z gravimetrické přípravy a validace nezávislou analytickou metodou s použitím CRM ukázaly dobrou kvalitu připraveného RM, podloženou splněním požadavku definovaného vztahem (10). Uvedený postup gravimetrické přípravy RM umožňuje přípravu směsi s nízkým cílovým obsahem jedné složky.

Tab. 1 Příprava a validace dvou komponentního plynného RM

Tab. 1 Preparation and validation of binary gaseous reference materials

Složka RM	Požadované složení x_i [10 ⁻² mol/mol]	Vypočtená navážka m_i [g]	Skutečná navážka m_i [g]	Skutečná navážka složek, m_i [g]	Vypočtené složení x_i [10 ⁻² mol/mol]	Nejistota $U_{grav,i}$ [10 ⁻² mol/mol]	Zjištěná GC hodnota, $x_{GC,i}$ [10 ⁻² mol/mol]	Nejistota $U_{Anal,i}$ [10 ⁻² mol/mol]
propan	0,0600	-	-	0,457	0,0597	0,0017	0,0599	0,0022
Předsměs C ₃ H ₈ /N ₂	-	15,8	15,87	-	-	-	-	-
dusík	99,9400	471	471,37	486,628	99,9403	0,0017	99,9401	0,007

Tab. 2 Navržené složení předsměsi propan/dusík

Tab. 2 The proposed composition of the propane/nitrogen premixture

Předsměs C ₃ H ₈ /N ₂	Požadované složení, x_i [g]	Skutečná navážka, m_i [g]
dusík	410	412,64
propan	12,5	12,47

3.2. Příprava směsi zemního plynu

Při přípravě vícesložkových směsí se postupuje obdobným způsobem jako v případě binárních směsí. Při plnění TL více plynnými složkami se pracovní postup přidávku další složky několikrát opakuje. Po zvážení poslední přidávané složky se spočítají jednotlivé gravimetrické příspěvky všech složek. Z těchto údajů se spočítá chemické složení připraveného RM. Při plnění se musí dát pozor na to, aby v plněné TL s RM nebyl vyšší tlak než v TL, ze které se plní.

Zemní plyn je vícesložkovou směsí plynů, kde hlavní složkou je methan. ZP obsahuje ještě řadu dalších uhlovodíků a anorganických plynů se zastoupením od 10⁻⁵ mol/mol do cca 5.10⁻² mol/mol. V ZP jsou také přítomné uhlovodíky (C₅ – C₆), které jsou za normálních podmínek kapalné. Proto příprava RM ZP vyžaduje složitější a podstatně náročnější postup přípravy než v případě binárních plynných směsí. Pokud se vyskytne během přípravy chyba vážení, je nutné daný dílčí krok opakovat, popřípadě celou přípravu RM ZP opakovat od začátku.

V tab. 6 je uvedeno cílové chemické složení ZP, a také jsou uvedeny předpokládané navážky jednotlivých složek potřebných pro gravimetrickou přípravu navržené plynné směsi. Jak je vidět, navážky některých složek jsou příliš malé a nejistota vážení by byla příliš velká. Při mnohonásobně opakovaném přidávání dalších složek do připravovaného RM se také zvyšuje pravděpo-

dobnost chybného kroku vedoucího ke znehodnocení skoro připraveného RM ZP. Z obou uvedených důvodů byla pro přípravu vícesložkové směsi použita metoda dvojitého ředění. Výhodou metody dvojitého ředění je také možnost opakovaného použití připravených předsměsí pro přípravu většího počtu TL RM s podobným složením. Na začátku přípravy bylo navrženo složení dvou předsměsí, které je uvedeno v tab. 3 a 4.

Tab. 3 Navržené složení předsměsi 1

Tab. 3 The proposed composition of the premixture 1

Složka předsměsi 1	Požadované složení, x_i [10 ⁻² mol/mol]	Vypočtená navážka, m_i [g]	Skutečná navážka, m_i [g]
methan	97,00	510	511,761
i-butan	0,50	10	9,852
n-butan	0,50	10	9,824
propan	2,00	30	29,437

Obsah propanu a butanu v předsměsi 1 (tab. 3) byl přibližně 10x, resp. 5x větší než jejich obsah v cílovém RM. Obsah CO₂, ethanu a dusíku v předsměsi 2 (tab. 4) je přibližně 5x resp. 10x větší než jejich obsah v cílovém RM. Díky tomu se povedlo zvýšit navážky uvedených složek a snížit relativní chybu vážení. Po úspěšné přípravě navržených předsměsí byly vypočítány navážky jednotlivých složek a předsměsí potřebných pro přípravu cílového RM, které jsou uvedeny v tab. 5.

Podle vypracovaného postupu byly do třetí TL naváženy kapalné složky (iso-pentan, n-pentan a n-hexan). Vážení ukázalo, že skutečné množství kapalných složek bylo poněkud nižší než vypočtené navážky, při dodržení původních navážek ostatních složek byl obsah uvedených složek v cílovém RM ZP byl nižší.

Pro dodržení požadovaného cílového složení byl proveden přepočítání navážek, který poskytl snížené hodnoty navážek methanu, předsměsí 1 a 2. Tab. 5. uvádí skutečné navážky dalších složek a předsměsí 1 a 2 doplněné do TL s připravovaným RM.

Tab. 4 Navržené složení předsměsí 2

Tab. 4 The proposed composition of the premixture 2

Složka předsměsí 2	Požadované složení, x_i [10 ⁻² mol/mol]	Vypočtená navážka, m_i [g]	Skutečná navážka, m_i [g]
methan	90,00	355	355,451
CO ₂	1,00	11	10,834
ethan	5,00	37	37,013
dusík	4,00	28	27,585

Tab. 5 Příprava plynného RM 10H z předsměsí

Tab. 5 Preparation of gaseous RM 10H from premixtures

Složka	Požadované složení, x_i [10 ⁻² mol/mol]	Vypočtená navážka, m_i [g]	Skutečná navážka, m_i [g]
n-hexan	0,025	0,30	0,290
iso-pentan	0,060	0,63	0,585
n-pentan	0,060	0,63	0,595
předsměs 1	-	51,17	49,112
předsměs 2	-	23,49	22,101
methan	97,555	160,31	151,005

Po ukončení přípravy RM byla TL umístěna na homogenizační zařízení. Po opakované homogenizaci a několikadenním stání TL v laboratoři bylo provedeno kontrolní měření vícesložkového RM na GC s použitím primárních CRM. Kontrolní měření bylo také opakováno po cca 30 a 60 dnech od přípravy RM.

Tab. 6 Příprava a validace více komponentního plynného RM 10H

Tab. 6 Preparation and validation of multicomponent gaseous reference materials 10H

Složka RM	Požadované složení, x_i [10 ⁻² mol/mol]	Vypočtená navážka, m_i [g]	Skutečná navážka, m_i [g]	Vypočtené složení, x_i [10 ⁻² mol/mol]	Nejistota $U_{grav,i}$ [10 ⁻² mol/mol]	Zjištěna GC hodnota, $x_{GC,i}$ [10 ⁻² mol/mol]	Nejistota $U_{Anal,i}$ [10 ⁻² mol/mol]
methan	97,555	223,05	151,005*	97,4732	0,0036	97,464	0,105
ethan	0,500	2,17	-**	0,5058	0,0021	0,501	0,007
propan	0,500	3,19	-**	0,5065	0,0014	0,511	0,012
n-butan	0,100	0,83	-**	0,0996	0,0005	0,100	0,003
i-butan	0,100	0,85	-**	0,1022	0,0005	0,103	0,003
n-pentan	0,060	0,63	0,595	0,0617	0,0001	0,062	0,002
iso-pentan	0,060	0,63	0,585	0,0612	0,0001	0,061	0,002
n-hexan	0,025	0,30	0,290	0,0246	0,0001	0,026	0,002
CO ₂	0,100	0,68	-**	0,1085	0,0014	0,109	0,004
dusík	1,000	4,22	-**	1,0567	0,0024	1,063	0,034

* uvedena jenom část složky přivedené do TL RM, další část byla dodána ve formě předsměsí 1 a 2

** uvedené složky do TL RM byly dodány ve formě předsměsí 1 a 2

Výsledky stanovení jsou uvedeny v tab. 6 a to společně i s vypočtenými hodnotami nejistot gravimetrické přípravy ($U_{grav,i}$) a analytického stanovení ($U_{anal,i}$). Podobně jako v případě binárních RM umožňuje gravimetrická příprava dosáhnout velmi nízkých hodnot nejistot obsahu cílových složek. Získané výsledky ukazují dobrou shodu obsahu jednotlivých složek získaných gravimetrickou přípravou s původně navrhovaným cílovým složením vícesložkového RM a to i přes určité technické komplikace vzniklé při jeho přípravě. Parametry obsahu jednotlivých složek (viz tab. 6) získaných z gravimetrické přípravy a validací nezávislou analytickou metodou s použitím CRM ukázaly dobrou kvalitu připraveného RM, podloženou splněním požadavku definovaného vztahem (10). Při hodnocení kvality připraveného vícesložkového RM se ukázalo, že absolutní hodnota nejistoty analytického stanovení (GC) byla vyšší než hodnoty nejistoty navážek získaných při gravimetrické přípravě. Podobně i jako v případě stanovení obsahu cílových složek u binárního RM byly použity primární CRM s nižší relativní nejistotou ($\pm 1\%$). Výhodou gravimetrické přípravy plynných RM je skutečnost, že s použitím dostupného instrumentálního vybavení je možno dosáhnout nižších hodnot nejistot složení. Pro přípravu vícesložkových směsí lze s výhodou použít metodu dvojitého ředění využívající připravené RM o definovaném složení. Z naměřených dat vyplývá velmi dobrá shoda mezi vypočítaným chemickým složením na základě dat zjištěných při gravimetrické přípravě s analýzou pomocí GC (při dostupnosti vhodných referenčních materiálů).

3.3. Mezilaboratorní porovnání připravených RM

Metodika gravimetrické přípravy RM se také ověřila na přípravě řady dalších plynných RM obsahujících ZP, dusík, methan s nízkým obsahem vybraných uhlovlíků a dalších cílových složek.

Dva vzorky referenčního materiálu obsahující ZP byly podrobené mezilaboratornímu porovnání (MZP), kterého se zúčastnilo osm externích laboratoří. Lze předpokládat, že určitá část laboratoří pro svoji činnost používá RM a CRM od různých výrobců. Zúčastněné laboratoře dle svého pracovního postupu stanovily chemické složení dodaných RM, mezi kterými byl RM ZP 10H, jehož příprava, analýza a zhodnocení kvality bylo diskutováno v tomto článku. Z naměřených dat zúčastněné laboratoře následně dle normy vypočítaly spalné teplo [7]. Výsledky měření jednotlivých laboratoří byly vyhodnoceny pomocí parametru E_n (11). Popis výpočtu parametru E_n je uveden v kapitole 2.3.5. Z osmi účastníků MPZ neuspěly pouze tři laboratoře, pět jich uspělo. Porovnání výsledků MPZ z dvou vybraných laboratoří je uvedeno v tab. 7.

Pouze u oxidu uhličitého (lab. 2) byl překročen sledovaný parametr E_n . Při výpočtu E_n je důležité i to, jak daná laboratoř stanovuje nejistotu měření. Pokud je nejistota měření v dané laboratoři velmi nízká, tak při vyhodnocení E_n může nastat situace, že měřené hodnoty jsou si relativně blízké, ale nejistoty řádově rozdílné a poté je hodnota $|E_n|$ větší než jedna – tj. dle hodnocení parametru E_n je měření nevyhovující. S podrobnějšími výsledky MPZ a jeho statistickým vyhodnocením se lze seznámit v publikaci [8].

Primárním účelem MPZ bylo porovnání měřících schopností zúčastněných laboratoří. Přesto lze konstatovat, že výsledky MPZ také nepřímo ukazují na dobrou kvalitu RM vyráběných gravimetrickou přípravou. Uvedenou metodu lze použít pro přípravu primárních plyných RM, které budou sloužit jako zdroj návaznosti při měření složení plyných směsí.

Tab. 7 Vybrané výsledky mezilaboratorního porovnání RM 10H

Tab. 7 Selected results of interlaboratory test of RM 10H

Laboratoř	Referenční		Laboratoř 1		E_n	Laboratoř 2		E_n
	Složení x_i	Nejistota U_{x_i}	Složení x_i	Nejistota U_{x_i}		Složení x_i	Nejistota U_{x_i}	
Složka	[10^{-2} mol/mol]	[10^{-2} mol/mol]	[10^{-2} mol/mol]	[10^{-2} mol/mol]	-	[10^{-2} mol/mol]	[10^{-2} mol/mol]	-
metan	97,464	0,105	97,4616	0,1029	0,016	96,996	4,85	0,096
etan	0,501	0,007	0,5055	0,0117	0,330	0,595	0,03	3,051
propan	0,511	0,012	0,5083	0,0056	0,204	0,529	0,026	0,629
n-butan	0,103	0,003	0,1023	0,0017	0,203	0,108	0,005	1,372
i-butan	0,100	0,003	0,0995	0,0016	0,147	0,112	0,006	1,342
n-pentan	0,061	0,002	0,0602	0,0008	0,371	0,064	0,03	0,555
iso-pentan	0,062	0,002	0,0608	0,0008	0,836	0,063	0,003	0,555
n-hexan	0,026	0,002	0,0251	0,0016	0,351	0,026	0,001	0
CO ₂	0,109	0,004	0,1093	0,0027	0,062	0,168	0,008	6,596
dusík	1,063	0,034	1,0674	0,0384	0,086	1,339	1,339	1,354

4. Závěr

Při kvalitativní analýze složení plyných směsí je zapotřebí používat RM vysoké kvality se zaručenou návazností na základní jednotky SI. Nejvyšší kvalitu mají mezinárodně uznané CRM. Proces certifikace RM je časově a finančně náročný a také zvyšuje už i tak vysokou cenu plyných RM. Návaznost měření lze zajistit i použitím jiných RM, analyzovaných v akreditované laboratoři, která disponuje vhodnými CRM. Nevýhodou je, že takto analyzovaný RM bude mít vyšší nejistotu měření, než když se pro analýzu použije CRM.

Pro přípravu primárních RM plyných směsí vysoké kvality se převážně používá metoda gravimetrické přípravy dle normy ČSN EN ISO 6142 [2]. Gravimetrická příprava umožňuje dosažení velmi nízkých hodnot nejistot obsahu jednotlivých složek plyných RM a přímo zajistit návaznost na základní jednotky SI. Metoda byla vypracovaná na ČMI, nedílnou součástí metodiky přípravy je i výpočet potřebných navážek jedno-

vých kapalných a plyných složek. Vývoj postupu výpočtu, přípravy, způsobu plnění a zdokonalení dostupného laboratorního vybavení umožnily vypracovat spolehlivou metodiku přípravy plyných RM definovaného cílového složení vysoké metrologické kvality. Tato metoda byla ověřena při přípravě binárních plyných směsí s nízkým obsahem cílových látek, plyných směsí obsahujících malé množství výše vroucích uhlovodíků (C₅ až C₆) a vícesložkové plyné směsi zemního plynu. Příprava vícesložkových RM je nejsložitější a nejdéletrahavější procedurou obzvláště u RM se složkami s nízkým obsahem (<0,5 10^{-2} mol/mol), kdy stačí při navážování jedné složky RM udělat chybu a celý proces přípravy se musí opakovat od začátku. Porovnáním složení získaného z gravimetrické přípravy různých RM se složením získaným z kvantitativní analýzy (GC) připravených RM s použitím CRM ukázaly na velice dobrou shodu. Hlavní výhodou gravimetrické přípravy je velice nízká hodnota nejistoty složení na rozdíl od nejistot získaných při analytickém stanovení (GC) u RM připravených jiným způsobem.

Příprava a analýza vícesložkových RM byla validována pomocí mezilaboratorního porovnání, kterého se zúčastnilo osm nezávislých laboratoří. Pro MPZ byly vybrány dvě gravimetrické připravené TL s RM ZP. V testu uspělo 5 laboratoří a získané výsledky ukázaly dobrou schodu referenčních a naměřených hodnot. Vzhledem k tomu, že většina laboratoří pro kvantitativní analýzu používá CRM od různých výrobců, lze mimo jiné konstatovat i dobrou mezinárodní návaznost připravených RM ukazujících na jejich vysokou metrologickou kvalitu.

Lze také konstatovat, že metodika gravimetrické přípravy plynných RM vyhovuje současným požadavkům laboratoří (návaznost na základní jednotky SI a nízká hodnota nejistoty cílových složek v porovnání s analytickým stanovením daných složek) pracujících v oboru stanovení složení ZP a dalších plynných směsí. Metodika umožňuje přípravu plynného RM požadovaného složení s návazností na základní jednotky SI.

Seznam použitých zkratk a symbolů

COMAR	zkratka je odvozena z francouzského názvu databáze „Code d'Indexation des Matériaux de Référence“
CORM	Certifikační orgán pro certifikaci referenčních materiálů
CRM	certifikovaný referenční materiál
ČMI	Český metrologický institut
FID	plamenově ionizační detektor (flame ionization detector)
GC	plynová chromatografie
MPZ	Mezilaboratorní porovnání
RM	referenční materiál
SI	Zkratka SI pochází z francouzského výrazu <i>Système International d'Unités</i> (tj. mezinárodní systém jednotek)
TCD	tepelně vodivostní detektor (thermal conductivity detector)
TL	tlaková lahev
ZP	zemní plyn

Poděkování

Práce byla realizována s podporou Českého metrologického institutu.

Literatura

1. Mestek O.: Databáze certifikovaných referenčních materiálů COMAR a Česká republika, v Referenční materiály a mezilaboratorní porovnávání zkoušek II, editor Václav Helán, 2Theta, Český Těšín 2005.
2. ČSN EN ISO 6142 (385609): Analýza plynů - Příprava kalibračních plynných směsí - Gravimetrická metoda.
3. ČSN EN ISO/IEC 17043: Posuzování shody - Všeobecné požadavky na zkoušení způsobilosti.

4. JCGM 200:2012-International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).
5. WIESNER M.E., Berglund M.: *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 81, No. 11, 2009, 2131.
6. Beránek J., Král L.: *Základy gravimetrické přípravy plynných směsí*. *Metrologie*, 1, 2016, 27-31.
7. ČMI, *Příprava plynných certifikovaných referenčních materiálů (114-MP-C002)*, 2015. ČSN EN ISO 6976: *Zemní plyn - Výpočet spalného tepla, výhřevnosti, hustoty, relativní hustoty a Wobbeho čísla*.
8. ČMI, *Měření spalného tepla a chemického složení*, MPZ 75-1600-13, 2013.

Summary

Jan Beránek¹, Sjarhei Skoblia²

¹Czech metrology institut

²University of Chemistry and Technology, Prague

Gravimetric preparation of gaseous reference materials

Demand for gaseous reference materials used for the quantitative analysis of gaseous mixtures generally exceeds supply. Multi-component gaseous mixture of hydrocarbons with a low content of pentanes, hexanes and other non-combustible components (N₂, CO₂) and a small amount of sulfur-containing odorants with precisely defined composition is a gaseous reference material of Natural gas. These reference materials are quite expensive, difficult to reach and often poor quality characterized by high uncertainty levels of target components and their low stability. Reference material quality in this case has a major impact on the accuracy and reliability of the analytical determination, and poor results may affect the entire sphere of transport, distribution and sale of Natural gas. The presented work deals with the preparation and subsequent validation of the primary gaseous reference materials by gravimetric method and describes the experiences of a single accredited workplace in the Czech Republic.