



# Český metrologický inštitút

Okružní 31, 638 00

Brno

1. -----IND- 2011 0011 CZ- SK- ----- 20110126 --- --- PROJET

Český metrologický inštitút (ČMI), ako orgán vecne a miestne príslušný vo veci stanovovania metrologických a technických požiadaviek na stanovené meradlo a stanovovanie metód skúšania pri schvaľovaní typu a pri overovaní stanoveného meradla podľa § 14 ods. 1 zákona č. 505/1990 Zb. o metrologii v znení neskorších zmien a doplnení, a podľa ustanovení § 172 a nasledujúcich zákona č. 500/2004 Zb., Správny poriadok, v znení neskorších zmien a doplnení (ďalej len „SprP“), zahájil z úradnej moci 29.11.10 správne konanie podľa § 46 SprP, a na základe podkladov vydáva toto:

## I.

### OPATRENIE VŠEOBECNEJ Povahy

číslo: 0111-OOP-C018-10

č. j. 0313/011/10/Pos.,

dátum uverejnenia: 29. November 2010

**ktorým sa stanovujú metrologické a technické požiadavky na stanovené meradlá,  
vrátane metód skúšania na overovanie stanovených meradiel:**

**„procesné plynové chromatografy na stanovenie energetickej hodnoty zemného  
plynu“**

#### 1 Základné pojmy

**Na účely tohto opatrenia všeobecnej povahy platia termíny a definície podľa VIM<sup>1)</sup> a nasledujúce:**

**1.1 procesný plynový chromatograf:** meradlo na stanovenie energetických hodnôt (spalného tepla a výhrevnosti) zemného plynu na základe chemického zloženia

**1.2 spalné teplo:** množstvo tepla, ktoré je možné získať dokonalým spálením určitého množstva plynu so vzduchom tak, že tlak  $p_1$ , pri ktorom prebieha reakcia, zostáva konštantný a všetky produkty spaľovania sú vrátené pri rovnakej určitej teplote  $t_1$ , akú mali reaktanty a všetky tieto produkty sú v plynnom stave s výnimkou vody, ktorá vzniká pri spaľovaní a ktorá skondenzuje do kvapalného stavu pri teplote  $t_1$

**1.3 výhrevnosť:** množstvo tepla, ktoré je možné získať dokonalým spálením určitého množstva plynu so vzduchom tak, že tlak  $p_1$ , pri ktorom prebieha reakcia, zostáva konštantný a všetky produkty spaľovania sú vrátené pri rovnakej teplote  $t_1$ , akú mali reaktanty, pričom všetky tieto produkty sú v plynnom stave

<sup>1)</sup> Medzinárodný metrologický slovník – Základné a všeobecné pojmy a pridružené termíny (VIM)

**1.4 interný kalibračný plyn:** kalibračný plyn, ktorý je súčasťou meradla a slúži na periodickú prevádzkovú kalibráciu

**1.5 externý kalibračný plyn:** kalibračný plyn – certifikovaný referenčný materiál, ktorý nie je súčasťou meradla a používa sa na overovanie meradla alebo na kalibráciu či preskúšanie metrologických vlastností meradla

## 2 Meteorologické požiadavky

### 2.1 Stanovené pracovné podmienky

Rozsah pracovných podmienok meradla stanoví výrobca.

Referenčné podmienky pre procesné plynové chromatografy sú:

- tlak: 101,325 kPa,
- teplota merania: 15 °C,
- teplota spaľovania: 15 °C.

Menovitú hodnotu napájacieho napätia stanoví výrobca meradla.

### 2.2 Merací rozsah

Merací rozsah musí umožniť stanovenie všetkých 11 zložiek zemného plynu v jednej analýze. Použiteľné rozsahy zložiek zemného plynu sú uvedené v tabuľke 1. Použiteľné rozsahy zložiek zemného plynu sú uvedené v tabuľke 1.

**Tabuľka 1 – Použiteľné rozsahy zložiek zemného plynu.**

Zložka	Rozsah (% mol)
vodík	0,001 až 0,05
hélium	0,001 až 0,05
kyslík	0,001 až 5
dusík	0,001 až 60
oxid uhličitý	0,001 až 35
metán	40 až 100
etán	0,02 až 15
propán	0,001 až 25
butány	0,0001 až 5
pentány	0,0001 až 1
hexány	0,0001 až 0,5

### 2.3 Presnosť merania

Presnosť merania hodnoty spalného tepla, vyjadrená ako relatívna chyba, musí byť  $\delta_r < 0,2 \%$ .

### 2.4 Opakovateľnosť merania

Opakovateľnosť merania hodnoty spalného tepla, vyjadrená ako relatívna smerodajná odchýlka, musí byť:

- a) pri schvaľovaní typu  $\leq 0,05 \%$ ,
- b) pri overovaní meradla  $\leq 0,1 \%$ .

## 2.5 Kalibrácia meradla

Kalibráciu interným kalibračným plynom je nutné vykonávať pravidelne a to zväčša raz za deň, minimálne však raz za týždeň (t. j. najviac 168 hodín od predchádzajúcej kalibrácie).

## 3 Technické požiadavky

### 3.1 Všeobecne

Procesný plynový chromatograf zväčša tvorí:

- a) analytická časť,
- b) elektronická riadiaca a integračná jednotka,
- c) pneumatická časť,
- d) prepínací systém.

Procesný plynový chromatograf musí pracovať kontinuálne, čo znamená, že vykonáva minimálne jednu analýzu za hodinu, a to pre každú stanovovanú vzorku.

### 3.2 Analytická časť

Dávkovacia jednotka zavádza do analyzátora konštantné alebo merané množstvo vzorky zemného plynu, ktoré sa má analyzovať. Dávkovacou jednotkou smie byť viaccestný ventil, v ktorom je izolovaný pevný objem kalibračného plynu alebo roztoku.

Separáčna jednotka je tvorená jednou alebo viac chromatickými kolónami, ktorými preteká nosný plyn, do ktorého boli zavedené vzorky alebo kalibračný plyn.

Detektorom môže byť tepelne vodivostný detektor (TCD) alebo plameno-ionizačný detektor (FID).

### 3.3 Elektronická riadiaca a integračná jednotka

Elektronická časť môže byť zabudovaná do analytickej časti alebo môže byť umiestnená oddelene ako samostatná časť.

Elektronická riadiaca a integračná jednotka musí vykonávať integráciu signálu z detektora, uchovávať kalibračné údaje, vykonávať vyhodnocovanie a výpočet energetických, prípadne ďalších hodnôt zo zloženia zemného plynu. Vypočítané údaje musí uchovávať v elektronickej podobe alebo ich exportovať do záznamového zariadenia.

### 3.4 Pneumatická časť

Pneumatická časť zabezpečuje stabilizáciu a reguláciu:

- nosného plynu, ktorým je najčastejšie hélium,
- pracovných plynov, napr. vodíku, vzduchu a dusíku, ktoré sú nutné pre funkčnosť použitých detektorov,
- interného kalibračného plynu.

Prepínací systém pripája vzorky a interný kalibračný plyn k dávkovacej jednotke a musí umožňovať prepínanie medzi nimi. Interný kalibračný plyn nesmie byť od prístroja odpojený. V prípade použitia viacerých vstupov vzoriek musí byť dĺžka analýzy a frekvencia dávkovania nastavená tak, aby bolo možné vykonávať aspoň 24 analýz z každého vstupujúceho prúdu plynu za 24 hodín.

V prípade, že odber vzorky prebieha mimo budovu (vonku), musí byť odberová kapilára temperovaná tak, aby teplota plynu neklesla pod 10 °C. Prietok vzorky musí byť zaistený tak, aby zdržanie vzorky plynu, t. j. doba medzi vykonaním odberu vzorky a vydaním výsledkov jeho analýzy, bolo kratšie ako cyklus dávkovania.

Pri meraní v rámci zmluvných vzťahov musí byť zabezpečené trvalé odberové potrubie, vzorky vo vzorkovniciach je možné použiť iba v odôvodnených prípadoch a so súhlasom strán zmluvného vzťahu.

### 3.5 Softvér (SW)

Procesný plynový chromatograf musí byť vybavený SW na výpočet energetických hodnôt a ďalších veličín za príslušných vzťažných podmienok a v meraciach jednotkách reálneho a suchého plynu a pri referenčných podmienkach podľa článku 2.1.

Spalné teplo pre vyššie uhľovodíky označené ako  $\Sigma C_{6+}$  sa vypočítava z hodnoty spálneho tepla n-hexánu.

### 3.6 Interný kalibračný plyn

Interný kalibračný plyn je zväčša synteticky pripravovaná plynná zmes, ktorá sa svojim zložením približuje očakávaným vlastnostiam analyzovaných vzoriek. Kalibračný plyn musí obsahovať 11 zložiek zemného plynu: metán, etán, propán, n-bután, i-bután, n-pentán, i-pentán, neo-pentán, n-hexán, oxid uhličitý a dusík.

Kalibračným plynom môže byť i reálna vzorka zemného plynu, ktorého hodnota spálneho tepla a chemického zloženia sú certifikované.

Certifikát kalibračného plynu musí obsahovať:

- informácie o nádobe, v ktorej je uchovaný,
- plniaci tlak/množstvo,
- požadované a skutočné hodnoty prímiesí a hodnoty neistoty ich meraní,
- minimálny používateľský tlak,
- dátum výroby,
- dobu možného použitia na kalibráciu.

Požiadavky na základné plyny sú uvedené v tabuľke 2:

**Tabuľka 2 – Základné plyny pre interne kalibračné plyny**

Zložka	Trieda čistoty	Čistota plynu %
metán	4,5	99,995
etán	3,5	99,95
propán	3,5	99,95
bután	3,5	99,95
dusík	5,0	99,999
oxid uhličitý	5,0	99,999

### **3.7 Elektromagnetická kompatibilita**

**Meradlá nesmú byť ovplyvňované elektrickým a elektromagnetickým rušením z okolitého prostredia a musia spĺňať požiadavky príslušného zvláštneho právneho predpisu<sup>2)</sup>.**

### **3.8 Ochrana proti podvodu**

Procesný plynový chromatograf nesmie mať vlastnosti, ktoré by uľahčovali podvodné použitie, pričom možnosti jeho neúmyselného chybného použitia musia byť minimálne. Komponenty, ktoré používateľ nesmie rozoberať alebo upravovať, musia byť proti takýmto činnostiam zabezpečené.

Konštrukčný prvok meradla obsahujúci interný kalibračný plyn a jeho vstup musí byť zaplombovaný takým spôsobom, aby nemohol byť odpojený od prístroja a jeho integrita pripojenia k meradlu musí byť zaistená úradnou značkou.

## **4 Značenie meradla**

### **4.1 Značenia na meradle**

Na procesnom plynovom chromatografe, ktorý sa môže skladať z niekoľko samostatných častí, musia byť na každej časti uvedené nasledujúce informácie:

- e) identifikácia výrobcu,
- f) typ chromatografu,
- g) výrobné číslo každej časti chromatografu,
- h) merací rozsah spalného tepla,
- i) značka schválenia typu.

Všetky značky a nápisy musia byť čitateľné, trvanlivé, jednoznačné a bežným spôsobom neodstrániteľné.

### **4.2 Umiestnenie úradnej značky**

Pokiaľ meradlo pri skúškach vyhovelo všetkým požiadavkám, na miesta stanovené v certifikáte o schválení typu sa umiestnia úradné značky a k meradlu sa vydá overovací list, ktorého prílohou je „Záznam z merania“, ktorý uvádza certifikované parametre externého plynu a údaje namerané overovaným meradlom.

Úradnými značkami sa označia všetky samostatné časti nerafla v súlade s certifikátom o schválení typu (napr. skriňa, v ktorej sú umiestnené chromatografické kolóny, vstup interného kalibračného plynu, ovládacie a riadiace prvky a konštrukčný prvok nerafla obsahujúci interný kalibračný plyn).

## **5 Schvaľovanie typu meradla**

### **5.1 Všeobecne**

Proces schvaľovania typu procesného plynového chromatografu zahŕňa nasledujúce skúšky:

- j) vonkajšia prehliadka,
- k) skúška presnosti merania,
- l) skúška opakovateľnosti merania.

Na schválenie typu je nutný kladný výsledok skúšky elektrickej bezpečnosti.

---

<sup>2)</sup> Nariadenie vlády č. 616/2006 Zb. o technických požiadavkách na výrobky z hľadiska ich elektromagnetickej kompatibility

## 5.2 Vonkajšia prehliadka

Pri vonkajšej prehliadke procesného plynového chromatografu sa posudzuje:

- m) úplnosť predpísanej technickej dokumentácie,
- n) zhoda metrologických a technických charakteristík špecifikovaných výrobcom v dokumentácii s požiadavkami tohto predpisu, uvedenými v kapitolách 2 a 3,
- o) úplnosť a stav funkčných celkov procesného plynového chromatografu podľa predpísanej technickej dokumentácie,
- p) zhoda kalibračnej tabuľky v skúšanom prístroji s certifikátom interného kalibračného plynu, vrátane čísel fľaše a platnosti certifikátu,
- q) zhodnosť verzie SW procesného plynového chromatografu s verziou špecifikovanou výrobcom.

## 5.3 Funkčné skúšky

Pred funkčnými skúškami sa vykoná kalibrácia procesného plynového chromatografu interným kalibračným plynom, ak je nutná.

### 5.3.3 Skúška presnosti

Pri skúške presnosti merania sa vykonajú analýzy dvoch rôznych externých kalibračných plynov o známych hodnotách chemického zloženia a spalného tepla.

Pri analýze sa vykonajú tri merania obidvoch plynov po sebe. Prvé meranie sa nezapočítava (môže byť ovplyvnené predchádzajúcou meranou vzorkou). Druhé meranie sa považuje za akceptovateľné, ak sa hodnota spalného tepla nelíši od hodnoty v poradí tretieho merania o viac, než 0,025 kWh/m<sup>3</sup> (rozdiel medzi všetkými tromi meraniami by sa mal v praxi prejavovať až na treťom desatinnom mieste). Ak tento rozdiel merania nie je dosiahnutý, skúška sa považuje za neúspešnú.

Hodnota spalného tepla zemného plynu je daná zložením podľa vzťahu:

$$H_s [V(t_2, p_2)] = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{x}_i \cdot H_{sj}^0 [V(t_2, p_2)]}{Z_{mix}(t_2, p_2)}$$

kde  $H_s$  je celkové spalné teplo zemného plynu,

$H_{sj}^0$  spalné teplo  $j$ -tej zložky,

$Z_{mix}$  kompresibilitný faktor pre prepočet na reálny plyn (pri referenčných podmienkach teploty a tlaku – meranie a spaľovanie).

Pri porovnaní nameraných a certifikovaných hodnôt spalného tepla sa používajú nasledujúce parametre:

absolútna chyba:

$$\delta = |x_{m\ddot{e}r} - x_{cert}|,$$

relatívna chyba:

$$\delta_r = \frac{|x_{m\ddot{e}r} - x_{cert}|}{x_{cert}},$$

a ekvivalent:

$$E_n = \frac{x_{m\ddot{e}r} - x_{cert}}{\sqrt{U_{m\ddot{e}r}^2 + U_{cert}^2}} \text{ kde } |E_n| < 1$$

Neistota  $U$  je jednotlivo zvolená ako dvojnásobok parametra údajnej reprodukovateľnosti prístroja (0,05% pre hodnotu spalného tepla vyjadreného v kWh/m<sup>3</sup>).

Presnosť merania hodnoty spalného tepla vyjadrená ako relatívna chyba musí spĺňať požiadavku článku 2.3.

### 5.3.2 Skúška opakovateľnosti

Pri skúške opakovateľnosti merania sa vykoná 20 meraní vybranej vzorky plynu, zvyčajne plynu (z tlakovej fľaše) o známej hodnote spalného tepla, a z nametaných hodnôt sa vyhodnotí výberová smerodajná odchýlka.

Z nameraných hodnôt sa vypočíta:

aritmetický priemer: 
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

výberová smerodajná odchýlka: 
$$s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

a vyhodnotí sa relatívna smerodajná odchýlka: 
$$\%RSD = \frac{\bar{x}}{s} \times 100$$

kde  $n$  je počet meraní a  $x$  je koncentrácie  $i$ -tej zložky.

Opakovateľnosť merania hodnoty spalného tepla vyjadrená ako relatívna smerodajná odchýlka (%RSD) musí spĺňať požiadavky článku 2.4 a).

## 6 Prvotné overenie

### 6.1 Všeobecne

Proces overovania zahŕňa nasledujúce skúšky:

- r) vizuálna prehliadka,
- s) skúška presnosti merania,
- t) skúška opakovateľnosti merania.

### 6.2 Vizuálna prehliadka

Pri vizuálnej prehliadke procesného plynového chromatografu sa posudzuje:

- u) zhoda meradla so schváleným typom,
- v) úplnosť procesného plynového chromatografu podľa certifikátu schválenia typu,
- w) či individuálne časti procesného plynového chromatografu nie sú poškodené a či je meradlo ako celok funkčné,
- x) zhoda verzie SW meradla s verziou schválenou pri schválení typu.

### 6.3 Funkčné skúšky

#### 6.3.1 Skúška presnosti

Skúška presnosti merania sa vykonáva podľa článku 5.3.1.

### 6.3.2 Skúška opakovateľnosti merania

Skúška opakovateľnosti merania sa vykonáva podľa článku 5.3.2 s tým rozdielom, že sa vykonajú iba tri merania.

Opakovateľnosť merania hodnoty spalného tepla vyjadrená ako relatívna smerodajná odchýlka musí spĺňať požiadavky článku 2.4 b).

### 6.4 Vyhodnotenie skúšok

Pokiaľ meradlo vyhovelo pri skúškach všetkých požiadaviek, na meradlo sa umiestnia úradné značky na miesta stanovené v certifikáte o schválení typu a k meradlu sa vydá overovací list, ktorého prílohou je Záznam o meraní podľa článku 4.2.

**Tabuľka 3 – Záznam z merania**

Zložka	Kalibračný plyn A koncentrácia (% mol )		Kalibračný plyn B koncentrácia (% mol )	
	certifikovaná hodnota	nameraná hodnota	certifikovaná hodnota	nameraná hodnota

Metán

....

Spalné teplo<sup>\*)</sup> kWh/m<sup>3</sup>  
MJ/m<sup>3</sup>

Neistota kWh/m<sup>3</sup>

Absolútna chyba

Reprodukovateľnosť (%)

Relatívna odchýlka (%)

Ekvivalencia (pomer)

<sup>\*)</sup> Za referenčných podmienok (teplota spaľovania/meranie: 15 °C/15 °C, tlak 101,325 kPa).

## 7 Následné overenie

### 7.1 Všeobecne

Pri následnom overovaní sa vykonávajú rovnaké skúšky ako pri prvotnom overovaní podľa článku 6.1 až 6.4.

### 7.2 Overenie meradla s obmedzením rozsahu skúšania

Pokiaľ pri servisnom zásahu, ktorý nemá vplyv na metrologické vlastnosti meradla, alebo výmene tlakovej fľaše s interným kalibračným plynom prišlo k porušeniu niektorej z úradných značiek s výnimkou hlavnej úradnej značky, je možné namiesto nového overenia podľa článku 7.1 vykonať overenie meradla s obmedzeným rozsah skúšania potvrdzujúce, že meradlo spĺňa dané požiadavky v dobe platnosti pôvodného overenia. Pokiaľ to nie je uvedené v certifikáte o schválení typu, za hlavnú úradnú značku sa považuje úradná značka s pripojeným číslom overovacieho listu umiestnená na kryte analyzátora.

Overenie meradla s obmedzeným rozsahom skúšania je prípustné iba vtedy, pokiaľ bolo meradlo na miestach porušených úradných značiek ihneď po zásahu vybavené značkami registrovaného opravára týchto meradiel a pokiaľ používateľ bezodkladne požiadal o overenie meradla. Meradlo nesmie byť do doby umiestnenia novej úradnej značky považované za štandardné meradlo, pokiaľ nie je vydané povolenie podľa § 14 ods. 2 zákona č. 505/1990 Zb. o metrológii.



Overenie meradla s obmedzeným rozsahom skúšania sa vykonáva vzorkou reálneho zemného plynu, pričom vlastnosti plynu musia byť potvrdené protokolom o analýze zemného plynu s deklaráciou metrologickej náväznosti na hodnoty primárnych a certifikovaných referenčných materiálov.

Skúška presnosti merania reálneho zemného plynu sa vykonáva postupom podľa článku 5.3.1.

Ak meradlo vyhoví požiadavkám, umiestnia sa úradné značky na miesta stanovené v certifikáte o schválení typu, z ktorých boli pri vykonaní vyššie opísaného zásahu odstránené, a k meradlu sa vydá overovací list s dátumom ukončenia platnosti overenia zhodným s dátumom platnosti pôvodného overenia, prílohou tohto overovacieho listu je Záznam z merania podľa článku 4.2.

## **8 Oznámené normy**

ČMI oznámi pre účely špecifikácie metrologických a technických požiadaviek na meradlá a pre účely špecifikácie metód skúšania pri schvaľovaní ich typu a overovaní, vyplývajúcich z tohto opatrenia všeobecnej povahy, české technické normy, ďalšie technické normy alebo technické dokumenty medzinárodných, prípadne zahraničných organizácií, alebo iné technické dokumenty obsahujúce podrobnejšie technické požiadavky (ďalej iba „oznámené normy“). Zoznam týchto oznámených noriem s priradením k príslušnému opatreniu oznámi ČMI spoločne s opatrením všeobecnej povahy verejne dostupným spôsobom (na webových stránkach [www.cmi.cz](http://www.cmi.cz)).

Splnenie oznámených noriem alebo splnenie ich častí sa považuje, v rozsahu a za podmienok stanovených opatrením všeobecnej povahy, za splnenie tých požiadaviek stanovených týmto opatrením, na ktoré sa tieto normy alebo ich časti vzťahujú.

## **II.**

### **ZDÔVODNENIE**

ČMI vydáva na vykonanie § 24c zákona č. 505/1990 Zb. o metrológii v znení neskorších zmien a doplnení, toto opatrenie všeobecnej povahy, ktorým sa stanovujú metrologické a technické požiadavky na stanovené meradlá a metódy skúšania pri schvaľovaní typu a overovaní týchto stanovených meradiel.

Vyhláška č. 345/2002 Zb., ktorou sa stanovujú meradlá na povinné overovanie a meradlá podliehajúce schváleniu typu, v znení neskorších predpisov, zaraďuje v prílohe Druhový zoznam stanovených meradiel pod položkou 7.4.1 procesné plynové chromatografy na stanovenie energetickej hodnoty zemného plynu medzi meradlá podliehajúce schvaľovaniu typu a overovaniu.

ČMI teda na vykonanie § 24c zákona č. 505/1990 Zb. o metrológii v znení neskorších predpisov, pre tento konkrétny druh meradla „procesné plynové chromatografy na stanovenie energetickej hodnoty zemného plynu“ vydáva toto opatrenie všeobecnej povahy, ktorým sa stanovujú metrologické a technické požiadavky pre kovové odmerné nádoby a metódy skúšania pri schvaľovaní typu a overovaní týchto stanovených meradiel.

## **III.**

### **POUČENIE**

Proti opatreniu všeobecnej povahy nie je možné podať opravný prostriedok (§ 173 ods. 2 zákona č. 500/2004 Zb., Správny poriadok, v aktuálnom znení /ďalej iba „správny poriadok“).

Podľa ustanovení § 172 ods. 5 správneho poriadku sa proti rozhodnutiu o námietkach nie je možné odvolať ani podať rozklad.

Súlady opatrení všeobecnej povahy s právnymi predpismi je možné posúdiť v prieskumnom riadení podľa ustanovení § 94 až 96 správneho poriadku. Účastník môže predložiť podnet na vykonanie prieskumného riadenia správny orgán, ktorý toto opatrenie všeobecnej povahy vydal. Pokiaľ právny orgán nenájde dôvody na zahájenie prieskumného riadenia, oznámi túto skutočnosť s uvedením dôvodov do tridsiatich dní predkladateľovi. Uznesenie o zahájení prieskumného riadenia je možné podľa § 174 ods. 2 správneho poriadku vydať do troch rokov od účinnosti opatrenia všeobecnej povahy.

#### **IV. ÚČINNOSŤ**

Toto opatrenie všeobecnej povahy nadobúda účinnosť pätnástym dňom odo dňa jeho uverejnenia (§ 24d z. č. 505/1990 Zb. o metrologii v znení neskorších zmien a doplnení).

Tento návrh opatrenia všeobecnej povahy bude zverejnený v priebehu 15 dní.