

# Zmesi plynov

Individuálne riešenia špecificky pre Vašu aplikáciu



Okrem čistých plynov sú pre mnohé aplikácie potrebné aj presne definované zmesi plynov. Pre veľa bežných aplikácií - od prevádzkových plynov pre prístroje na analýzy, cez plyny pre zretie banánov až po laserové aplikácie - ponúka Messer bohatý program štandardných zmesí. Vďaka štandardizovanému zloženiu sú tieto zmesi vyrábané v sériách a dodávané zo skladov. Detaily o jednotlivých štandardných zmesiach nájdete v príslušných produktových listoch.

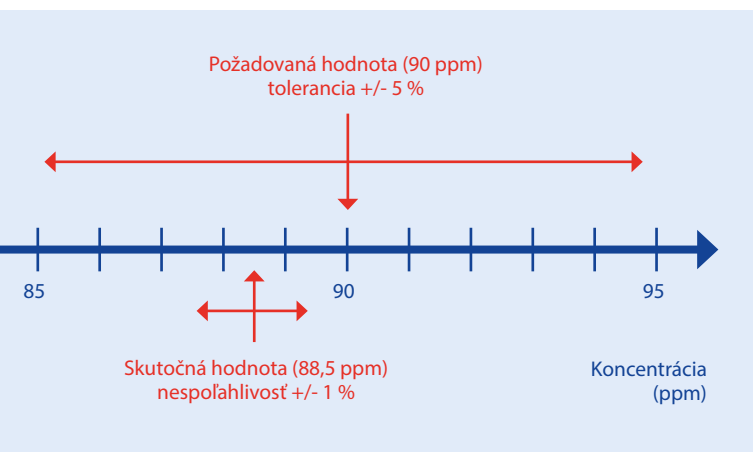
Pri niektorých aplikáciách, napríklad pri kontrole alebo kalibrovaní meracích prístrojov, je presné zloženie zmesí určené jednotlivým účelom použitia. Tieto individuálne zmesi plynov sa vyhotovujú na

základe požiadaviek zákazníka, v súlade s ich fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ako aj bezpečnostno-technickými ustanoveniami.

Messer prevádzkuje v Európe šesť ťažiskových závodov, ktoré sa venujú špeciálnym plynom a zmesiam plynov, a to v Zwijndrechte (Belgicko), Mitry-Mory (Francúzsko), Lenzburgu (Švajčiarsko), Gumpoldskirchen (Rakúsko), Budapešti (Maďarsko) a Panceve (Srbsko). Dlhoročné skúsenosti firmy Messer a vysoká kompetencia pracovníkov vo vývoji, výrobe a analytike zaručujú kontinuálne plnenie vysokých kvalitatívnych požiadaviek našich zákazníkov.

## Špecifikácia individuálnych zmesí plynov

Zloženie zmesi plynov je definované obsahom rôznych zložiek v nosnom plyne. Údaje o obsahu môžu byť pritom v rozdielnych jednotkách. Často sa na vyjadrenie množstva látky používa % alebo ppm nezávislé od tlaku a teploty. Veľmi rozšírený je objemový podiel ako aj hmotnostná koncentrácia. Pre tieto jednotky závislé od tlaku a teploty sa berie ako základ normovaný stav z 0 °C a 1013 mbar. Pre prepočet z jednej jednotky na inú používa Messer programy na podklade normy ISO 14912 (Analýza plynov - prepočítanie údajov o zložení pre zmesi plynov).



Tolerancia a neistota zmesí plynov. Príklad: 90 ppm NO Topline (tolerancia +/- 5 %, nespoľahlivosť +/- 1 %)

Vyrobiteľnosť určitej zmesi plynov je determinovaná chemickými, fyzikálnymi a bezpečnostno-technickými aspektmi. Napríklad zmesi plynov s oxidujúcimi a zápalnými zložkami sú vyrobiteľné iba v úzkych medziach. Tím skúsených odborníkov firmy Messer kontroluje každú prvýkrát vyrobenú zmes plynov a detailne stanovuje všetky podstatné

parametre metódy. Pre analýzu vyrobiteľnosti zmesi sa používa špeciálne vyvinutý termodynamický softvérový balík.

Tolerancia opisuje prípustnú odchýlku skutočnej koncentrácie (skutočná hodnota) určitej zložky od požadovanej koncentrácie (požadovaná hodnota). V závislosti od použitej metódy sa tolerancia pohybuje v rozmedzí 5 % až 10 % relatívnych podľa obsahu, druhu a počtu zložiek.

Skutočná hodnota zložiek sa môže udávať vždy len s určitou neistotou. Na certifikátoch Messer udáva vždy rozšírenú neistotu s koeficientom rozšírenia  $k=2$ , čo znamená, že reálna hodnota leží s pravdepodobnosťou 95 % v požadovanom intervale hodnôt.

Ak sa používajú zmesi plynov napríklad pre kalibrovanie meracích prístrojov, obsah jednej tlakovej fľaše sa často minie až o niekoľko mesiacov. Údaj o stabilite plynov hovorí, aké obdobie od dátumu výroby bude zloženie plynu zodpovedať hodnotám uvedeným na certifikáte. Toto obdobie je zvyčajne 12 mesiacov, hoci pre mnohé zmesi plynov je možné garantovať aj dlhšie obdobie stability (Longlife-Option). V tejto súvislosti hrá rozhodujúcu úlohu čistenie vnútra tlakových fliaš. Iba dôsledné preventívne čistenie tlakových fliaš s rozsiahlymi cyklami vyplachovania a vákuovania pri zvýšenej teplote, ako aj vhodné upravovacie kroky umožňujú výrobu stabilných zmesí plynov.

### Kategórie zmesí

Podľa odlišných požiadaviek na zmesi plynov ponúka Messer rozličné kategórie zmesí, ktoré definujú hodnoty tolerancie, nečistoty a obdobie stability:

Typ	neistota % rel.	tolerancia % rel.	koncentrácia	stabilita mesiace
Tecline	bez certifikátu	2-10 %	1-100 %	
Traceline	5 %	10 %	5-1000 ppb	<12
Labline	2 %	5 %	1 ppm-100 %	12
Topline	<1 %	<5 %	10 ppm-100 %	12

Longlife-option 24/36/60: predĺžené obdobie stability (24-36-60 mesiacov)

Accredited-option: s dokladom o kalibrácii s laboratória kreditovaného podľa ISO 17025



Gravimetrická výroba plynnej zmesi

(Analýza plynov - porovnávací metóda pre určenie a kontrolu kalibrovacích zmesí plynov) môže byť skutočná hodnota zložiek určená podstatne presnejšie. Preto sa hodnoty analýzy a ich neistoty certifikujú.

Pri gravimetrickej metóde podľa ISO 6142 (Analýza plynov - výroba skúšobných plynov - váhová metóda) sa jednotlivé zložky navažujú. Gravimetrická metóda je jedna z najpresnejších fyzikálnych meracích metód vôbec. Práve preto sa touto metódou vyrábajú zmesi plynov najvyššej presnosti. (Kvantitatívna) kontrolná analýza nedosahuje väčšinou túto presnosť. Používa sa iba pre potvrdenie procesných parametrov. Certifikuje sa hodnota určená vážením a jej neistota.

Podľa požiadaviek ponúka Messer zmesi plynov v rôznych veľkostiach tlakových fliaš. Materiál tlakových fliaš a ventilov sa riadi požiadavkami zmesi. Často sa používa napríklad hliníková fľaša 10 alebo 50 litrová s ventilom z ušľachtilej ocele a plniacim tlakom 150 bar.

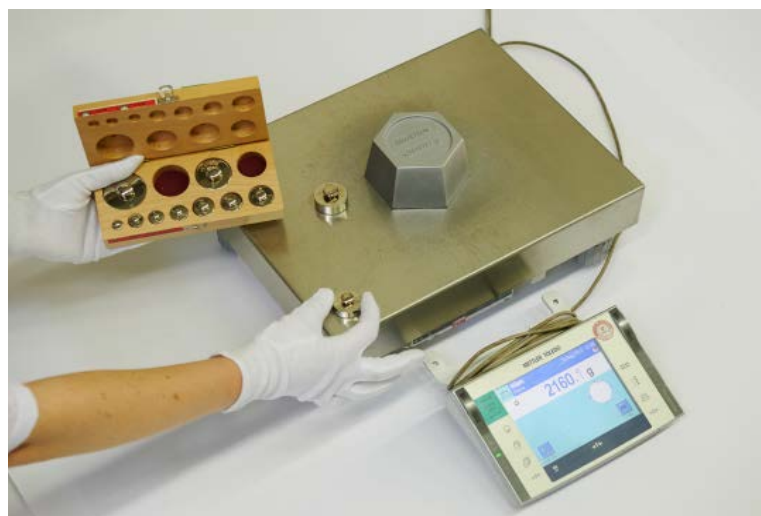
Klasifikovanie zmesi v súlade s nariadením CLP stanovenie označenia tlakovej fľaše, ako aj kompletá karta bezpečnostných údajov sa robí pomocou expertného softvéru. Karta bezpečnostných údajov obsahuje všetky dôležité bezpečnostno-technické pokyny pre použitie zmesi plynov.

Zmesi kategórie Tecline sa dodávajú podľa štandardnej špecifikácie bez certifikátu. Typicky sa zmesi Tecline používajú ako prevádzkové a procesné plyny. V kategórii zmesí Labline sú zhrnuté individuálne zmesi plynov s certifikátom. Tolerancia je 5 % a neistota skutočnej hodnoty zvyčajne 2 %. Pre vysoko presné meracie techniky odporúčame kalibrovanie zmesami kategórie Topline s neistotou menej ako 1 %. Pre stopovú analytiku ponúkame kategóriu Traceline s koncentraciami zložiek v rozsahu ppb.

## Výroba individuálnych zmesí plynov

Messer používa pre výrobu zmesí plynov rôzne metódy. Zvyčajne sa jednotlivé zložky zmesi plnia do tlakových fliaš po sebe. Ak nie je možné priame dávkovanie (napríklad pri veľmi nízkych koncentráciách), používa sa pre definitívnu výrobu zmesi jedna alebo viacero predzmesí s vyššími koncentraciami požadovaných zložiek.

Pri manometrickej metóde sa meria vzrastajúci tlak v tlakových fliašach počas pridávania i po pridaní zložiek. Výhoda tejto metódy je vo flexibilitate, jej nevýhodou je systematicky nižšia procesná presnosť. S následne vykonanou analýzou zmesí plynov napr. pre akreditované zmesi plynov podľa ISO 6143



Kalibrácia nasadených váh

# Zmesi plynov s kalibračným certifikátom



## Akreditácia laboratória podľa ISO/IEC 17025 a ISO Guide 34

ISO 17025 opisuje požiadavky na kompetenciu, ktorú musia kalibrovacie a testovacie laboratória spĺňať. Podstatné pravidlá sa týkajú prevádzky a rozsahu systému manažmentu kvality ako aj dokladu o potrebnej technickej kompetencii pre vykonávanie kalibrovania.

„Akreditáciu“ určitého laboratória opisuje formálne potvrdenie národného akreditačného úradu, že toto laboratórium má kompetenciu pre vykonávanie určitých úloh pre vyhodnocovanie konformity podľa ISO/IEC 17025. Pri týchto úlohách môže ísť tak o výrobu ako aj analýzu zmesí plynov.

Akreditácia tým znamená formálne uznanie technickej a organizačnej kompetencie laboratória pre vykonávanie kalibračných úloh. V priebehu akreditácie sa popisuje kompetencia laboratória pre definované spektrum zmesí plynov - rozsah akreditácie a do zoznamu sa formálne zdokumentujú možnosti kalibrácie a merania.

Podstatným kvalitatívnym znakom zmesí plynov s kalibračným certifikátom z akreditovaného laboratória je spätná výsledovateľnosť zloženia

zmesí plynov SCS až k národnému etalónom a stanovenie neistoty v súlade s uznávanou metódou.

Pre zabezpečenie kvality výsledkov kalibrovania sú akreditované laboratória povinné zúčastňovať sa pravidelne na porovnávacích programoch medzi laboratóriami (kruhové pokusy) alebo na skúškach spôsobilosti.

Messer získal v Európe akreditáciu ako kalibračné laboratórium pre päť laboratórií.

## Spätná výsledovateľnosť

Zabezpečenie spätnej výsledovateľnosti zloženia zmesí plynov k etalónom národného metrologického inštitútu alebo k Medzinárodnej sústave jednotiek SI je podstatným predpokladom pre správnosť certifikovaných hodnôt a pre správne stanovenie neistoty. Pri zmesiach plynov, ktoré sa vyrábajú gravimetricky, sa zabezpečenie spätnej výsledovateľnosti uskutočňuje k veličine SI „hmotnosť“ kalibrováním použitej váhy certifikovanými hmotnostnými etalónmi. Výsledky dosiahnuté týmito váhami, to znamená koncentrácie gravimetricky generovaných zmesí plynov, je možné spätne vysledovať až priamo k Národnému hmotnostnému etalónu dotknutej krajiny výrobcu. Zloženie zmesí plynov vyrobených

manometrickou metódou sa stanoví následnou analýzou pomocou kalibračných plynov používaných v našich laboratóriách.

K tomuto účelu sa používajú výlučne vysoko presné, gravimetricky vyrobené zmesi plynov, pričom výsledky sú vysledovateľné až k hmotnostnému etalónu. Alternatívne sa vysledovateľnosť zloženia týchto zmesí zabezpečuje porovnaním so štandardnými referenčnými materiálmi (SRM). Štandardné referenčné materiály sú zmesi plynov najvyššej akosti, ktoré vyrábajú národné metrologické inštitúty. Referenčné materiály sú vo svojej funkcii postavené na úroveň etalónov pre fyzikálne veličiny. Spätná vysledovateľnosť sa namiesto priameho porovnania môže uskutočniť aj vo viacerých krokoch, pričom s každým krokom narastá výsledná neistota.

### Neistota

Neistota zloženia danej zmesi plynov je ovplyvňovaná nasledovnými faktormi:

Manometrická výroba a analytická certifikácia zloženia:

- neistota použitých kalibrovaných plynov príp. referenčných materiálov
- neistota analytického porovnávacieho merania

Gravimetrická výroba:

- neistota váženia hmotností jednotlivých zložiek
- čistota zložiek zmesi plynov
- zmena mernej hmotnosti vzduchu a tým vztlaku tlakovej fľaše počas váženia spôsobená zmenou teploty, tlaku vzduchu alebo vlhkosti vzduchu
- prírastok hmotnosti alebo úbytok hmotnosti tlakových fliaš manipuláciou počas procesu váženia

Neistota zloženia zmesi plynov je daná všetkými ovplyvňujúcimi veličinami podľa BIPM/ ISO „Guide to the Expression of Uncertainties in Measurement“.

Pre kalibračné plyny je obvyklé uvádzať „rozšírenú neistotu merania“ ( $U=k*s$ , s: štandardná odchýlka) s faktorom rozšírenia  $k=2$ . Voľbou tohto faktoru rozšírenia sa pre uvedené zloženie dosiahne štatisticky interval spoľahlivosti približne 95 %.

### Referenčné materiály

Akreditáciou podľa ISO Guide 34 bola nášmu laboratóriu vo Švajčiarsku potvrdená kompetencia pre výrobu certifikovaných referenčných materiálov.

Certifikované referenčné materiály (CRM) hrajú v analytickej chémii dôležitú úlohu ako najvyššie metrologické štandardy. Prednostne sa používajú v laboratóriách, ktoré podliehajú pravidlám ako GMP alebo ISO/ IEC 17025/17025.

V ISO Guide 34 sú definované kompetencie a činnosti, ktoré musí výrobca referenčných materiálov minimálne spĺňať. Osobitný význam sa pritom kladie na:

- plánovanie výroby,
- kontrolu a spracovanie vsádzkových surovín,
- výrobné procesy ako aj kontroly produkcie a kvality,
- vykonávanie testov pre potvrdenie homogenity a stability certifikovaného referenčného materiálu,
- charakterizáciu referenčného materiálu/ určenie certifikačných parametrov,
- priradenie parametrov a údajov o neistote k referenčným materiálom,
- schválenie parametrov a vystavenie certifikátov,
- manipuláciu a skladovanie referenčných materiálov ako aj prepravu/distribúciu a zákaznícky servis.

V priebehu akreditačného konania vykonaného Švajčiarskym akreditačným úradom Messer Schweiz AG preukázal, že všetky činnosti, ktoré ovplyvňujú kvalitu referenčných materiálov, sú riadené podľa požiadaviek ISO Guide 34 a že výroba zmesí plynov dôsledne sleduje tieto pravidlá.

Opierajúc sa o svoje laboratóriá je Messer schopný zaručiť kvalitu akreditovaných a neakreditovaných kalibračných zmesí plynov ako aj referenčných materiálov a kontinuálne ju zlepšovať. Externé kruhové skúšky a kruhové skúšky v rámci firmy prispievajú k tomu, aby sme mohli zaručiť, že zloženia a neistota zmesí plynov vyrábaných v našich závodoch podľa požiadaviek našich zákazníkov sú porovnateľné a spätne vysledovateľné v celej Európe.

Každá individuálne vyrobená zmes plynov sa expeduje s certifikátom. Tento obsahuje všetky podstatné údaje k zmesi plynov. V zredukovanej verzii sa certifikát nachádza aj ako visačka na

každej tlakovej fľaši so zmesným plynom. Údaje na certifikáte zodpovedajú norme ISO 6141 (Analýzy plynov - požiadavky na certifikáty pre kalibračné plyny a zmesi plynov).



## Servis a poradenstvo

Rovnako mnohostranné ako zmesi plynov sú aj ich aplikácie. Nie vždy je jednoduché zvoliť si vhodné zmesi pre príslušný prípad použitia. Technická realizovateľnosť, ale aj možné náklady predstavujú často obmedzujúci faktor. Kvalita kalibračných zmesí závisí nielen od výroby a analýzy, ale aj od skladovania a manipulácie.

Správna voľba systému zásobovania plynmi je dôležitá rovnako ako starostlivý odber kalibračného plynu. Naši odborní poradcovia Vám radi pomôžu s výberom optimálneho riešenia pre Vaše individuálne požiadavky.

**MESSER**   
Gases for Life

Messer Tatragas, s.r.o.  
Chalupkova 9  
819 44 Bratislava  
Tel. +421/2/502 54 111  
Fax +421/2/502 54 112  
info.sk@messergroup.com  
www.messer.sk  
www.specialtygases.de

  
gasesforlife.de

  
gase.de

  
facebook.com

  
plus.google.com

  
twitter.com

  
xing.com

Part of the Messer World 