

SPECIÁLNÍ PLYNNÉ SMĚSI, JEJICH CERTIFIKACE A VÝROBA

1 Kvalita především

Speciální plynné směsi naleznou uplatnění všude tam, kde jsou kladeny vysoké požadavky na technologii a přesnost. V některých odvětvích průmyslu se používají plynné směsi v rámci výrobního procesu, v laboratořích jsou zase využívány kalibrační plyny pro kontrolu a kalibraci zařízení. Složení tzv. standardních plynných směsí vychází z norem nebo z podmínek dané technologie a zpravidla je stejné u různých zákazníků. Kalibrační plyny jsou vyráběny přímo na objednávku každého z nich.

Plynné směsi jsou stlačené plyny obsahující více plynných složek, které jsou homogenně smíšené. Kombinační možnosti směšování plynů jsou takřka neomezené a jsou limitované pouze jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi a bezpečnostními faktory. Složka obsažená v nejvyšší koncentraci se zpravidla nazývá základní plyn, ostatní složky jsou příměsi. Společnost Linde Gas a.s. se výrobou plynných směsí zabývá již 20 let a oddělení výroby speciálních plynů má ČMI certifikovanou opakovanou metodu přípravy primárních referenčních materiálů. Dále je laboratoř speciálních plynů akreditována podle normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2005.

2 Certifikované referenční materiály plynných směsí

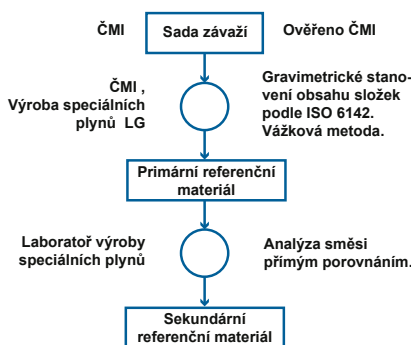
Certifikované referenční materiály jsou přesné směsi plynů používané pro zajištění správnosti měření zejména při kalibraci měřících přístrojů, čidel, detektorů a bezpečnostních hlásičů. Pro kalibraci jsou používány plynné směsi složené z jedné nebo více certifikovaných složek a základního plynu (matrice). Základní jednotkou SI vztahující se k certifikovaným referenčním materiálům plynných směsí je jednotka látkového množství – mol vyjádřená jako molární zlomek, který udává poměr látkového množství složky plynu k celkovému látkovému množství plynné směsi.

Jednou z nejdůležitějších metrologických charakteristik každého referenčního materiálu je návaznost certifikované hodnoty. Návaznost referenčního materiálu plynné směsi je zajištěna v oblasti hmotnosti přímou porovnávací metodou na sekundární etalony hmotnosti I. a řádu podle schématu viz Obr. 1.

2.1 Primární referenční materiály

Princip výroby primárních referenčních materiálů vychází z normy ČSN EN ISO 6142 – Analýza plynů – Příprava kalibračních plynných směsí – Gravimetrická metoda. Metoda je založena na postupném plnění čistých plynů nebo certifikovaných homogenních směsí plynů (předsměsí) do

Obr. 1 – Metrologická návaznost certifikovaného referenčního materiálu plynné směsi.



tlakových nádob. Tlakové nádoby se váží před a po naplnění každé složky a z rozdílu je vypočítána hmotnost přídatku. Výsledná koncentrace složky je potom vypočtena jako molární zlomek podle rovnice:

$$X_i = \frac{\sum_{A=1}^p \left(\frac{X_{iA} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n X_{iA} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^p \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n X_{iA} \cdot M_i} \right)} \quad (1)$$

kde X_i – molární zlomek složky,
 i, p – celkový počet plynů,
 A, n – celkový počet složek ve vstupním plynu,
 m_A – hmotnost přídatku vstupního plynu A ,
 M_i – molární hmotnost složky i
 x_{iA} – molární zlomek složky i ve vstupním plynu A .

Nejistoty koncentrace složek vyjádřené molárním zlomkem udávají rozsah, ve kterém se nachází skutečná hodnota. Z rovnice vyplývá, že při gravimetrické přípravě jsou tři hlavní zdroje nejistoty, a to nejistoty vznikající v procesu vážení, nejistoty ze stanovení čistoty vstupních plynů a nejistoty z údajů molárních hmotností. Výsledný vztah pro odhad nejistoty molárního zlomku je daný rovnicí:

$$u(x_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial M_i} \right)^2 u(M_i)^2 + \sum_{A=1}^p \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_A} \right)^2 u(m_A)^2 + \sum_{A=1}^p \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_{iA}} \right)^2 u(X_{iA})^2 \quad (2)$$

kde $u(M_i)$ – nejistota z údaje molárních hmotností,
 $u(m_A)$ – nejistota hmotnosti plynu z vážení,
 $u(x_{iA})$ – nejistota molárního zlomku složky i ve vstupním plynu.

Nejistota primárního certifikovaného referenčního materiálu je vyjádřena jako rozšířená kombinovaná nejistota certifikované hodnoty s koeficientem rozšíření $k=2$.

2.2 Sekundární referenční materiály

Sekundární referenční materiály jsou vyráběny gravimetricky (gravimetricko-volu-

metricky). Koncentrace směsí je stanovena měřením na plynových chromatografech nebo analyzátořech kalibrovaných pomocí primárních referenčních materiálů. Tím je zajištěna přímá návaznost podle schématu na Obr. 1.

3 Výroba

Speciální plynné směsi jsou plněné do tlakových lahví. Jejich materiál a rovněž materiál a přípojky lahvových ventilů odpovídají platné legislativě. Nejběžnější jsou tlakové lahve ocelové nebo z hliníkových slitin. Velikost používaných tlakových lahví je od 2 do 50 litrů vodního objemu. Standardní plynné směsi jsou plněné v šaržích, kalibrační plyny po jednotlivých lahvích.

Vzhledem k tomu, že tlakové lahve jsou plněné opakovaně, je nutné zajistit odstranění stop plynů z předchozího plnění pod práh analytické prokazatelnosti. Toto se provádí opakovaným proplachem dusíkem a vakuováním. V případech, kdy je pro danou aplikaci kritický obsah vlhkosti, lahev je připravována vakuováním se současným zahříváním. Tím jsou odstraněny stopy vlhkosti nasorbované na vnitřních stěnách nádoby.

Pro vlastní plnění plynných směsí se používá gravimetrická nebo gravimetricko-volumetrická metoda. Speciální výpočetní program stanoví hmotnosti jednotlivých složek pro požadované složení, velikost tlakové lahve a plnicí tlak. Při plnění je tlaková lahev postavena na vahách, připojena na zdroj plynu a průběžně se váží přídatek plynu. Tímto postupem je možné docílit výrobní tolerance pohybující se v rozmezí 1–5 % rel. Směsi s nízkým obsahem některé složky se neplní přímo z čistého plynu, ale postupným ředěním. Tím mohou být vyrobeny směsi o koncentraci až do jednotek ppm.

Po naplnění je tlaková lahev homogenizována. Vzhledem k fyzikálním vlastnostem plynů se homogenní směs již znovu nemůže rozdělit na jednotlivé složky. Výjimku tvoří případy, kdy jsou při skladování některých typů směsí porušeny skladovací podmínky.

Před dodáním plynné směsi zákazníkovi procházejí vyrobené plynné směsi výstupní kontrolou v analytické laboratoři.

4 Kontrola kvality

Postupy při výstupní kontrole se liší podle typu směsi. U standardních plynných směsí je u jedné lahve ze současně plněné šarže zjišťováno, zda je dodržena výrobní tolerance specifikovaná v datovém listu. Dále je u těchto směsí kontrolováno, jestli obsah nečistot, a to hlavně kyslíku a vlhkosti, nepřekračuje limity.

Dokončení na další straně

Obr. 2 – Akreditovaná laboratoř speciálních plynů Linde Gas



Každá vyrobená tlaková lahev obsahující kalibrační plyn je zanalyzována v laboratoři. Naměřené hodnoty koncentrace jednotlivých složek jsou základem při vystavování analytického certifikátu. Analytický certifikát obsahuje informace požadované platnými předpisy, tj. informace o výrobcí a odběrateli, složení směsi, naměřené hodnoty koncentrací složek a nejistoty měření, návaznost měření, stabilitu, technické informace týkající se tlakové lahve, podmínky skladování apod.

Při měření kalibračních plynů vyrobených na zakázku je zajištěna metrologická návaznost přímou porovnávací metodou na etalon hmotnosti při použití primárních certifikovaných referenčních materiálů pro kalibraci vlastního zařízení.

V analytické laboratoři jsou využívány různé metody měření. K nejběžnějším patří plynová chromatografie s použitím různých detektorů, analyzátoři založené na optických metodách (IR, UV-VIS), chemiluminiscenční analyzátoři apod.

5 Použití

Standardní plynné směsi jsou nejčastěji směsi obsahující Ar, He, O₂ a N₂ v různých kombinacích. Používají se hlavně v těch oblastech průmyslu, kde jsou kladeny vyšší požadavky na čistotu vstupních surovin a kontrolu obsahu nečistot. Mezi takové aplikace patří např. speciální svařovací procesy, laserové technologie, inertní atmosféry v osvětlovacích tělesech apod.

Mezi nejčastěji vyráběné kalibrační plyny patří směsi obsahující O₂, CO₂, CO, CH₄, C₃H₈, H₂, NO, SO₂ v dusíku příp. v syntetickém vzduchu.

Kalibrační plyny nacházejí široké použití, a to zejména:

- pro kalibraci měřících přístrojů v laboratořích, např. analyzátorů pracujících na fyzikálních nebo fyzikálně-chemických principech,
- v řízení technologických procesů pomocí měřicí a automatizační techniky, např. v petrochemických technologiích,
- při kontrole emisí a optimalizaci spalovacích procesů,
- ke zkoušení zabezpečovacích zařízení pro ochranu zdraví a bezpečnost práce,
- ve zdravotnictví pro diagnostické a terapeutické metody.

Ing. Pavla VÁŠOVÁ, vedoucí výroby speciálních plynů, Linde Gas a.s., pavla.vasova@cz.linde-gas.com

LINDE GAS SLAVÍ 20 LET OD VSTUPU NA ČESKÝ TRH TECHNICKÝCH PLYNŮ

Za dvacet let působnosti na českém trhu se společnost Linde Gas zařadila mezi podniky, které dosahují v českém průmyslu nejvyšší produktivity. Základ k úspěchu položila jedna z nejuspěšnějších privatizací v historii České republiky, k níž došlo formou prodeje firmy zahraničnímu strategickému partnerovi 7. února 1991. Společnost, jejíž aktivity navázaly na činnost společnosti Technoplyn, se stala hlavním dodavatelem technických plynů a aplikací pro český průmysl.

V průběhu dvaceti let se s pomocí investic přesahujících 15 miliard korun podařilo vybudovat moderní průmyslovou společnost, která zaujímá vedoucí postavení ve výrobě a distribuci technických plynů na českém trhu. Dnes společnost zásobuje více než 53 tisíc zákazníků a disponuje 225 prodejny na celém území České republiky.

Bezpečnost, ochrana zdraví, péče o životní prostředí a kvalitu dlouhodobě patří mezi hlavní priority společnosti. V uplynulých dvaceti letech se počet úrazů na milion odpracovaných hodin postupně snižoval, takže dnes dosažené hodnoty patří ke světové špičce v oboru. Velká pozornost je neustále

venována také zvyšování kvalifikace a tréninku zaměstnanců.

Trh s technickými plyny zaznamenal v roce 2010 mírné oživení

Tržby za prodej zboží, služeb a vlastních výrobků Linde Gas dosáhly v loňském roce 5,04 miliardy Kč, což je o 3 % více než v roce 2009. Provozní zisk meziročně vzrostl o 5,5 % a dosáhl 2,1 miliardy Kč. Úspěšné hospodaření společnosti bylo v loňském roce ovlivněno nejen postupným oživením trhu, ale i pokračujícími interními projekty v oblasti úspor fixních nákladů, využití lidského kapitálu, produktivity práce a v dalších interních oblastech společnosti Linde Gas. V rámci těchto programů se podařilo například redukovat fixní náklady v roce 2010 o 5,2 % na necelých 1,5 mld. Kč. Procesy směřující k vyšší efektivitě společnosti významně ovlivnily i ukazatel produktivity (EBITDA/zaměstnanci), který v loňském roce vzrostl na 3,03 mil. Kč a patří mezi nejvyšší v českém průmyslu i v rámci koncernu Linde.

Po krizovém roce 2009 se v roce 2010 začalo zvyšovat tempo růstu české ekonomiky. Ekonomické oživení pokračuje i v letošním roce a pozitivně ovlivňuje poptávku po našich produktech. Celkový výhled na rok 2011 je optimistický. Očekává se nárůst obrátu o 4,9 % na 5,3 mld. Kč.

Struktura společnosti

Linde Gas disponuje 5 prodejními centry: Praha, Čechy Sever se sídlem v Ústí nad Labem, Čechy Jih se sídlem v Českých Budějovicích, Morava Sever se sídlem v Ostravě a Morava Jih se sídlem v Brně. Výrobní a plnírní technických plynů jsou v Praze, Vřesové, Litvínově, Ústí nad Labem, Kralupech nad Vltavou, Brně, Ostravě, Třinci.

Linde Gas a.s. je největším dodavatelem technických plynů v České republice a je součástí The Linde Group, která je jedničkou na světovém trhu technickými plyny s ročním obrátem 12,9 miliard eur a s 49 tisíci zaměstnanci ve více než 100 zemích světa.

www.linde-gas.cz