

SÚHRNNÁ SPRÁVA

k previerke národného etalónu

Národný etalón: NE 023/99 Národný etalón zlomku látkového množstva v plynnej fáze

**Osoba zodpovedná
za národný etalón:** Ing. Miroslava Vaľková

Správu vypracoval: Ing. Miroslava Vaľková

Bratislava, december 2010

OBSAH

1. Technicko ekonomické zdôvodnenie potreby a výberu NE Zlomku látkového množstva	3
2. Podrobný popis NE Zlomku látkového množstva a s ním spojených zariadení	5
3. Špecifikácia metrologických vlastností NE Zlomku látkového množstva	9
Popis nadväznosti etalónu na jednotky SI	9
Základné metrologické parametre	10
4. Prehľad výsledkov výskumu a vývoja a medzinárodných porovnaní	11
Technický stav NE Zlomku látkového množstva	11
Výsledky medzinárodných porovnávacích meraní	13
5. Inštitúcie, útvary a osoby zodpovedné za NE Zlomku látkového množstva	15
6. Zoznam publikácií o NE Zlomku látkového množstva	15
7. Zoznam dokumentov súvisiacich s NE Zlomku látkového množstva	19

Príloha 1 Pravidlá uchovávanania a používania NE látkového množstva

Príloha 2 Správa z porovnania Euromet.QM-K3

Príloha 3 Správa z porovnania Euromet.QM-K4

Príloha 4 Správa z porovnania CCQM-K51

Príloha 5 Správa z porovnania CCQM-K52

Príloha 6 Správa z porovnania Coomet.QM-K23b

Príloha 7 Správa z porovnania CCQM-K71

Príloha 8 CMC tabuľky v databáze BIPM

Názov etalónu: Národný etalón Zlomku látkového množstva v plynnej fáze NE č.023/99

Forma a dátum vyhlásenia etalónu: Osvedčenie o národnom etalóne pod číslom 023/99 zo dňa 15.06.1999 bolo vydané UNMS SR v Bratislave; NE bol certifikovaný Slovenským metrologickým ústavom (certifikát č. 023/02) v súlade s ustanovením §6 a §32 ods. 2 písm. d) zákona č. 142/2000 Z. z. o metrológii a o zmene a doplnení niektorých zákonov dňa 31.7.2002.

Osoba zodpovedná za národný etalón: Ing. Miroslava Vaľková.

1. TECHNICKO EKONOMICKÉ ZDÔVODNENIE POTREBY A VÝBERU NE ZLOMKU LÁTKOVÉHO MNOŽSTVA

NE č.023 slúži od svojho vyhlásenia na zabezpečenie nadväznosti a jednotnosti meraní veličiny zlomku látkového množstva v plynnej fáze na území SR. Zlomok látkového množstva zložky zmesi plynov je veličina, ktorá vyjadruje pomer látkového množstva zložky a celkového látkového množstva zmesi plynu. Zlomok látkového množstva zložky zmesi plynov sa vyjadruje bezrozmerným číslom. V praxi sa často vyjadruje aj v jednotkách (mol/mol). Metrológia v tejto oblasti má významné postavenie v národnom hospodárstve, pretože pretrváva potreba stanovenia koncentrácie plyných zložiek v plynch najmä v energetickom priemysle, v oblasti kontroly ovzdušia a merania plyných exhalátov. Využitie je rozšírené tiež v ďalších odvetviach priemyslu ako v potravinárskom priemysle, chemickom priemysle a tiež v kriminalistike, kde sa stanovuje obsah alkoholu v dychu ľudí, na čo sa využívajú dychové analyzátory, ktoré sú v SR metrologicky kontrolované.

Výfukové plyny z automobilov a zo spalín z elektrární, priemyselných podnikov a teplární sú hlavnými znečisťovateľmi ovzdušia. Na stanovenie obsahu zložiek výfukových plynov sa používajú analyzátory, ktoré merajú mólové zlomky CO, CO₂, propánu vo výfukových plynch a uvedené analyzátory sú v SR pod metrologickou kontrolou. Do ovzdušia sa pri spaľovaní dostávajú predovšetkým plyny oxidy dusíka, uhlíka a síry a uhl'ovodíky. Emisie týchto plynov sú vo svete regulované z toho dôvodu, že spôsobujú skleníkový efekt a znamenajú nebezpečenstvo pre živé organizmy.

V energetike má najväčší význam stanovenie koncentrácie jednotlivých zložiek zemného plynu. Krajiny strednej Európy sú významnými prepravcami (transportérmi) zemného plynu. Medzi jednotlivými odberateľmi a dodávateľmi pri transporte dochádza k platobnému styku, čo v celoštátnom meradle predstavuje čiastky v ml. Euro. Cena je vypočítaná z množstva pretečeného zemného plynu a jeho zloženia (alebo spaľovacieho tepla). Procesné plynové chromatografy využívané na stanovenie obsahu zložiek zemného plynu sú v SR metrologicky kontrolované.

Nárast metrologických výkonov v rámci NE č. 023 v rokoch 2005 až 2010 bol spojený predovšetkým so zavedením novej legislatívy v oblasti analyzátorov dychu a v oblasti procesných plyných chromatografov na zemný plyn, s čím boli spojené požiadavky na overovanie a typové skúšky uvedených meradiel. Tržby za metrologické výkony prevedené v rámci NE č.023 sa pohybovali v sume až do 200 tis. Eur ročne.

Nadväznosť meraní v oblasti analýzy plynov je v EÚ koordinovaná nasledujúcimi štandardizačnými komisiami: ISO TC 158, ktorá sa zaoberá prípravou noriem pre nadväznosť meraní pre plyny (príprava, názvoslovie, obsah certifikátov atď.), ISO TC 193, ktorá sa zaoberá analýzou a parametrami prírodného zemného plynu a CEN264/ISO 146, ktorá sa zaoberá kvalitou ovzdušia a meraním parametrov ovzdušia.

Výbor CCQM pre látkové množstvo pri BIPM vytvoril pracovnú skupinu pre analýzu plynov a odborne zodpovedá za organizáciu medzinárodných kľúčových porovnaní a nadväznosť meraní v zložení zmesí plynov, ktorých sa SMU pravidelne zúčastňuje.

V SMU Bratislava sa metrológii zlomku látkového množstva venuje náležitá pozornosť. Prístrojové vybavenie laboratória bolo zabezpečené z viacerých medzinárodných projektov: projekt PSO96/2/2SK na podporu metrológie na Slovensku, projekt PHARE 96 a projekt PSO99/2/2SK a PSO3 projekt. Týmto spôsobom bola zabezpečená úroveň vybavenia porovnateľná s úrovňou iných metrologicky vyspelých štátov.

Národný etalón zlomku látkového množstva plní svoju funkciu od roku 1999. Slovenský národný etalón zlomku látkového množstva sa používa na prenos stupnice zlomku látkového množstva vybraných zmesí plynov na primárne referenčné materiály zmesí plynov a na prenos jednotky na referenčné materiály nižších rádov, ktoré sa ďalej využívajú na metrologické zabezpečenie určených meradiel analyzátorov plynov na území SR.

V zahraničí sa práce v oblasti etalonáže plynov rozvíjajú v niekoľkých oblastiach:

- Zabezpečenie primárnej etalonáže dynamickou metódou - okrem statickej gravimetrickej metódy sa v niektorých ústavoch využíva permeačná metóda.
- Zabezpečenie nadväznosti prostredníctvom spektrálnych metód.
- V BIPM bolo vybudované laboratórium so zameraním na analýzu ozónu a primárny ozónový spektrometer, ktorý sa v ňom nachádza, slúži ako medzinárodný etalón pre zabezpečenie nadväznosti v tejto oblasti.

NE č. 023 je založený na princípe gravimetrickej prípravy, pričom využíva komparátorové váhy s automatizovanou činnosťou vyvinuté v Centre 220 SMU. Jednotka zlomku látkového množstva je nadviazaná na kg. Prepočty sú realizované použitím publikovaných hodnôt mólových hmotností prvkov. Postup gravimetrickej prípravy plynných zmesí je popísaný v medzinárodnej norme ISO 6142:2001 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method. Tento predpis je implementovaný do pracovných postupov v rámci NE v Laboratóriu plynov v SMU. Vstupné plyny sa plnia na plniacom zariadení do 5 L tlakovej nádoby so špeciálne upraveným vnútorným povrchom. Tlaková nádoba sa najskôr evakuje a odváži na komparátorových váhach, kde sa porovnáva jej hmotnosť s hmotnosťou referenčnej tlakovej nádoby. Po naplnení každej zložky nasleduje opäť váženie na komparátorových váhach. Rozdiel dvoch po sebe nasledujúcich vážení je množstvo vstupného plynu naplneného do tlakovej nádoby.

Pre získanie čo najkompletnejšieho zloženia, tzv. tabuľky čistoty (prítomné zložky, ich obsahy, neistoty ich obsahov) sa prevádzajú merania čistoty východiskových čistých plynov. Všeobecné údaje o čistote plynov od výrobcu sú často určené pre veľké šarže tlakových nádob. Pred začatím prípravy jednotlivých plynných zmesí je potrebné vykonať analýzy čistých plynov – zložiek vstupujúcich do danej plynnnej zmesi.

Po fyzickej príprave plynnej zmesi nasleduje chemické analytické meranie, tzv. validácia, ktoré potvrdí mólový zlomok cieľenej zložky vypočítaný z návažíek a tabuliek čistoty VP. Validácie mólových zlomkov cieľených zložiek v pripravenej plynnej zmesi, sú popísané v medzinárodnej norme ISO 6143:2001 Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas. Na validáciu - potvrdenie mólového zlomku zložky v pripravenej plynnej zmesi a na kalibráciu plyných zmesí sa doteraz využívala najmä metóda plynovej chromatografie (GC) a nedisperzná IR (ND-IR) spektroskopia, ktoré sú vysoko selektívnymi metódami.

Prostredie sa monitoruje termo-hygro-barometrom, namerané hodnoty vstupujú do výpočtov pri korekcii hmotnosti na vztlak vzduchu. Výstupy z barometra zaradeného na autosampleri slúžia na korekciu odoziev signálov z ND-IR monitora alebo GC.

Priestory, kde je umiestený NE zloženia vybraných zmesí plynov, sú kontrolované bezpečnostným systémom s detektormi na CO, NO, SO₂ a výbušné plyny, protipožiarnym systémom a klimatizáciou.

2. PODROBNÝ POPIS NE ZLOMKU LÁTKOVÉHO MNOŽSTVA A S NÍM SPOJENÝCH ZARIADENÍ

„Slovenský národný etalón zlomku látkového množstva v plynnej fáze“ je súbor meradiel, pomocných zariadení a primárnych referenčných zmesí plynov (PSM), ktoré reprodukovávajú veličinu zlomku látkového množstva zložky plynnej zmesi. Jednotlivé súčasti etalónu, ich identifikácia je uvedená v tab.1.

Tab.1 Identifikácia súčastí NE zlomku látkového množstva

Porad - číslo	Názov	Výrobca	Typ	Výrobné číslo	Umiestnenie
1	AVZP Komparátorové váhy	Technocentrum SMÚ Sartorius	Sartorius C 10000	15001013	H-234
2	Elektronické váhy	Sartorius	ME 215P	13104318	H-234
3	Predvážky	Mettler	Mettler-Toledo SB 12001	1117213157	H-236
4	Plniace zariadenie 1:				H-236
	Ventil	Balzers	DVA 040 HX	912448X 001	
	Senzor na vákuum	Pfeiffer	Full Range CC PKR	44269529	
	Ovládacia jedn. pumpy	Pfeiffer	TCP 015	7025958	
	Tlakový senzor	Druck	PDCR 910	925576	
	Medzijedn.k turbo pumpe	Pfeiffer	TCS 015	7401730	
	Turbomolekul. pumpa	Pfeiffer	TMH 065	12292349	
	Membrán. pumpa	Pfeiffer	MZ 2T	191535301	
5	Homogenizér plyných zmesí	TTI - Energo	*		H-236

6	<i>Predvážky</i>	Sartorius	LE16001S	17111293	H-236
7	<i>Plniace zariadenie 2:</i>				H-236
	<i>Senzor na vákuum</i>	Pfeiffer	DCU 100	PM C01694C	
	<i>Tlakový senzor</i>	Druck	PDCR 910	1281-AXL-W53	
	<i>Medzijedn.k turbo pumpe</i>	Pfeiffer	D35614	PM 0416937	
	<i>Turbomolekul. pumpa</i>	Pfeiffer	TMH 071P	PM P028026	
	<i>Membrán. pumpa</i>	Pfeiffer	MVP 035-2	27271596	
8	<i>Automatický dávkovač k ND-IR monitorom H&B</i>				H-230
	<i>Multimeter</i>	Keithley	Model 2000	642861	
	<i>Regulátor hmotnostného prietoku</i>	Brooks Inst.	0152/BB1A1	T 72124/001	
	<i>Tlakový senzor</i>	Druck	DPI280-PDCR 910	913698	
	<i>2 Multiventily</i>	Valco Inst.Co.	E 16	50546, 50547	
	<i>Software</i>	NMi	IRAS,verziaA199 7		
9	<i>FT-IR spektrometer</i>	Varian	3600 Excalibur	010-0241-1114	H-226
10	<i>Databáza Hitran</i>	Ontar	Verzia 2.51	1446078	H-230
11	<i>Membrán. Pumpa</i>	Neuberger	KNF	207676	H-234
12	<i>Turbomolekul. Pumpa</i>	Pfeiffer	TSH 071 E	13372125	H-230
13	<i>Snímač tlaku</i>	Ahlborn	PA.9214	207676	H-230
14	<i>Snímač teploty</i>	Ahlborn	NTC typ N	ZA9040-FS	H-230
15	<i>ND-IR monitor</i>	Hartmann&Braun	URAS 14	24511-0-200110201002	H-230
16	<i>ND-IR monitor</i>	Hartmann&Braun	URAS 14	24511-0-300140201002	H-230
17	<i>ND-IR monitor</i>	ABB	URAS 14	A00161641/1000	H-230
18	<i>ND-IR monitor</i>	Thermo	48C CO	0434809600	H-226
19	<i>Luminiscenčný analyzátor</i>	Thermo	42C NO	0434809599	H-226
20	<i>Fluorescenčný analyzátor</i>	Thermo	43C SO ₂	1434809598	H-226
21	<i>Generátor nulového vzduchu</i>	MCZ-Umweltechnik	CS 20/07SCE	0411-094	H-226
22	<i>Piestový prietokomer na plyn</i>	Bronkhorst	FPP-T-050-TD FPP-T-916-TD FPP-T-016-TD	MA208661C MA208661A MA20866 1B	H-226
23	<i>Dynamický zmiešavač plynov</i>	MCZ-Umweltechnik	CGM 2000 IC 2000	0608-088 0609-094	H-226
24	<i>Pracovný box rukavicový</i>	Mecaplex	GB 2202 S1	2.2002.0213	H-234
25	<i>Automatický dávkovač k ND-IR monitoru ABB:</i>				H-230
	<i>Multimeter</i>	Keithley	Keithley Model 2000	0861168	
	<i>Regulátor hmotnostného prietoku</i>	Brooks Inst.	5850S + riadiaca jednotka 0152	T25270/001	
	<i>Univerzálny snímač Almemo</i>	Ahlborn	Almemo 3290-8	L 0111208 G	

	<i>Tlakový senzor</i>	Ahlborn	PA 9214	192441	
26	<i>Plynový chromatograf</i>	Varian	STAR 3800	95800	H-230
27	<i>10-portový elektrický ventil</i>	LABPRO	PR 700-107-02	1210	H-230
28	<i>Plynový chromatograf</i>	Thermo	Trace 2000	991476	H-230
29	<i>Univerzálny merací prístroj</i>	Ahlborn	Almeno 2290-4	H00050107M	H-234
	<i>Tlakový senzor</i>	Ahlborn	FD 8214 08A	143604	
	<i>Kombinovaný senzor teploty a vlhkosti</i>	Ahlborn	FH A646-7	99120900	
30	<i>Tlakové nádoby</i>	Luxfer & Scott			H-228, H-229
31	<i>Súprava etalónov hmotnosti</i>		Závažia 1g-1 kg	004/99	H-234
32	<i>Riadiaca jednotka a senzor vákua</i>	Varian	Eyesys Mini-B/A	LIA 10216	H-230
33	<i>Bezpečnostný systém</i>	Trolex			H-234, H-230
34	<i>Pomocné zariadenia</i>				H-230, H-232, H-234, H-236

Podrobný popis najdôležitejších súčastí etalónu

Komparátorové váhy AVZP, externé závažia (0-850) g, rozlíšenie 1 mg, vážiaci rozsah 10 kg – 20 mg až 10 kg + 50 mg, reprodukovateľnosť menšia ako 1 mg.

Analytické váhy, Sartorius rozlíšenie 0,1 mg, vážiaci rozsah nad 200 g, reprodukovateľnosť menšia ako 0,1 mg.

Predvážky, Mettler, Sartorius, vážiaci rozsah 12 100 g, rozlíšenie 0,1 g, reprodukovateľnosť 0,1 g.

Plniace zariadenia - 2 ks, so vstavaným suchým vákuovacím systémom, vybavené turbomolekulovou pumpou so suchým systémom, dosiahnutie vákua pod 1×10^{-7} mbar.

Tlakové nádoby s vhodnou úpravou vnútorného povrchu pre pripravovaný CRM plynnej zmesi s vnútorným objemom 5 dm³.

Meracie systémy Almemo na monitorovanie teploty, tlaku a relatívnej vlhkosti vzduchu, rozlíšenie:

teploty: 0,05°C

tlaku: 0,1 kPa

relatívnej vlhkosti: 0,2%.

FT-IR spektrometer Varian, spektrálny rozsah prístroja je (7000 – 350) cm⁻¹ a najlepšie rozlíšenie je 0,1 cm⁻¹. FT-IR spektrometer má ako príslušenstvo na analýzu plyných zložiek 2 meracie cely s optickou dráhou 10 m a 80 m. Je vybavený 2 detektormi DTGS a MCT. Pomer signál/šum 6000:1.

ND-IR monitory 3 ks typ URAS 14 a 1 ks typ 48C CO Analyzer s autosamplerom s nasledujúcimi meracími rozsahmi pre merané zložky:

URAS 14

	CO	CO ₂	propán
ND-IR1	0-10 % ^{obj}	0-10 % ^{obj}	0-2000 ppm
	0-80 % ^{obj}	0-30 % ^{obj}	0-2500 ppm
ND-IR 2	0-1 % ^{obj}	0-1 % ^{obj}	
	0-2 % ^{obj}	0-2 % ^{obj}	
	etanol		
ND-IR 3	0-0,1 % ^{obj}		

detekčný limit $\leq 0,5$ % meracieho rozsahu pre danú zložku,
 opakovateľnosť $\leq 0,5$ % meracieho rozsahu,
 vplyv teploty ≤ 3 % meranej hodnoty / 10 °C,
 vplyv prietoku (20 – 60 L/h) \leq pod detekčným limitom,
 linearita ≤ 1 % meracieho rozsahu.

48C CO

rozsah 0 – 1 %^{obj} CO

detekčný limit $4 \cdot 10^{-6}$ %^{obj} CO,
 opakovateľnosť ± 1 % / 24 h; $0,1 \cdot 10^{-4}$ %^{obj} ,
 vplyv teploty okolia $< 0,15$ ppm / K v 80% meracieho rozsahu,
 linearita pri rozsahu $< 0-0,1$ %^{obj} CO ± 1 % rozsahu; pri rozsahu $> 0,1$ %^{obj} CO $\pm 2,5$ % rozsahu.

Plynový chromatograf Varian 3800 s autosamplerom, vybavený náplňovými kolónami Porapack, Molsieve a buffer, detektory FID a TCD.

Plynový chromatograf Trace 2000 s autosamplerom, vybavený kapilárnymi kolónami Molsieve, CP-Porabond Q, Innovax, Alumina a DB AL, detektory FID s metanizérom a TCD.

Luminiscenčný analyzátor Thermo 42C NO

Rozsahy voliteľné od (0-0,05) $\mu\text{mol/mol}$ až (0-100) $\mu\text{mol/mol}$
 opakovateľnosť ± 1 % / z plnej stupnice;
 detekčný limit 0,4 nmol/mol,
 linearita rozsahu 1% z daného rozsahu,
 presnosť $\pm 0,4$ nmol/mol.

Fluorescenčný analyzátor Thermo 43C SO₂

Rozsahy voliteľné od (0-0,05) $\mu\text{mol/mol}$ až (0-100) $\mu\text{mol/mol}$.
 opakovateľnosť ± 1 % / z plnej stupnice;
 detekčný limit 2 nmol/mol,
 linearita rozsahu 1% z daného rozsahu,
 presnosť 1 % z meranej hodnoty.

Dynamický zmiešavač plynov MCZ-Umwelttechnik CGM 2000.

Rozsah zmiešavania 50:1 z počiatkovej hodnoty prietoku.
presnosť nastaveného prietoku 0,7 % z požadovanej hodnoty,
opakovateľnosť 0,25 % požadovanej hodnoty prietoku,
stabilita je 0,5 % /rok,
teplotný posun 0,015 %/°C.

3. ŠPECIFIKÁCIA METROLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ NE ZLOMKU LÁTKOVÉHO MNOŽSTVA

Na uchovávanie a reprodukovanie veličiny zlomku látkového množstva zložky zmesi plynu v SMU slúži NE č.023/99, ktorého zostava je uvedená v kap.2. Správnosť uchovávanej a reprodukovanej jednotky je zabezpečovaná pravidelnými nadviazaniami zariadení na ostatné veličiny v SMU, ako aj medzinárodným porovnaním etalónu s analogickými zariadeniami iných národných metrologických ústavov.

Špecifikácia a metrologické vlastnosti vyplývajú z účelu a použitia NE mólového zlomku zmesi plynov. NE slúži na zabezpečenie nadväznosti a prenos veličiny mólového zlomku prostredníctvom primárnych a sekundárnych referenčných materiálov do praxe. Tieto RM sa ďalej používajú na zabezpečenie metrologickej kontroly určených meradiel analyzátorov výfukových plynov, analyzátorov dychu a procesných plynových chromatografov na zemný plyn. Postupy práce sú zdokumentované v pracovných postupoch SMU PP02/260/01, PP14/260/00, PP15/260/00, PP16/260/00, PP24/260/01, PP27/260/07.

Popis nadväznosti etalónu na jednotky SI

Výsledné zloženie plynnej zmesi je vyjadrené veličinou - zlomok látkového množstva, ktorá sa vypočíta ako podiel počtu mólov plynnej zložky a celkového počtu mólov zmesi plynu. Zlomok látkového množstva je funkciou navážených hmotností vstupných plynov, čistoty vstupných plynov a mólových hmotností zložiek.

Z hmotností navážených vstupných plynov sa po príprave zmesi vypočíta výsledný zlomok látkového množstva zložky zmesi plynu podľa nasledujúcej rovnice:

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

kde

- x_i - mólový zlomok zložky i
- p - celkový počet vstupných plynov, A
- n - celkový počet zložiek v vstupnom plyne, i
- m_A - hmotnosť vstupného plynu
- M_i - mólová hmotnosť zložky i
- x_{iA} - mólový zlomok zložky i v vstupnom plyne A

Nadväznosť komparátorových váh v zostave SNE je zabezpečená ich kalibráciou. Stupnice vlastného komparátora a závažia nakladacieho zariadenia váh (z ocele a duralu) sú kalibrované a tým aj nadviazané na NE hmotnosti. Pri vážení sa nezavádza korekcia na vztlak vzduchu pre závažia, pretože konštrukciou váh je tento vplyv odstránený (majú rovnaký objem). Hmotnosť naváženého plynu treba korigovať na vztlak vzduchu pre nerovnaký objem naplnenej tlakovej nádoby (vplyvom expanzie pri plnení) a referenčnej nádoby. Z toho dôvodu je potrebné poznať hustotu vzduchu, ktorá závisí od teploty, tlaku a vlhkosti vzduchu. Monitorovanie týchto parametrov je zabezpečené kalibrovaným termohygrobarometerom Almemo.

Zlomok látkového množstva je na kg nadviazaný prostredníctvom mólových hmotností, ktoré uvádza IUPAC a sú použité v programe na výpočet certifikovaných hodnôt PRM.

Po aplikácii zákona šírenia neistôt na uvedený vzťah pre výpočet zlomku látkového množstva dostaneme nasledujúcu rovnicu pre výpočet štandardnej neistoty:

$$u^2(x_i) = \sum_{A=1}^p \left(\frac{\partial x_i}{\partial m_A} \right)^2 * u^2(m_A) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial M_i} \right)^2 * u^2(M_i) + \sum_{A=1}^p \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial x_i}{\partial x_{i,A}} \right)^2 * u^2(x_{i,A})$$

Relatívna neistota mólového zlomku zložky v deň prípravy sa vypočíta ako súčin relatívnych neistôt návažiek východiskových plynov, relatívnych neistôt mólových hmotností a relatívnych neistôt mólových zlomkov všetkých známych zložiek východiskových plynov (vrátane nečistôt) s citlivostnými koeficientami, ktorými sú parciálne derivácie zlomku látkového množstva podľa jednotlivých veličín.

Hodnota zlomku látkového množstva bude ležať s približne 95% pravdepodobnosťou v rozmedzí \pm dvojnásobok štandardnej neistoty. Zodpovedajúca rozšírená neistota mólového zlomku je daná rovnicou:

$$U(x_i) = 2 u(x_i)$$

Základné metrologické parametre

Rozsah a neistoty NE č.023/99 dosiahnuté pri prenose veličiny zlomku látkového množstva prostredníctvom primárnych referenčných materiálov zmesí plynov sú uvedené v tabuľke č.2.

Tab.č.2 Rozsah zlomku látkového množstva pre jednotlivé zložky s príslušnými neistotami gravimetricky pripravených plynných zmesí

Meraná veličina, zmes plynu		Rozsah zlomku látkového množstva	Relatívna rozšírená neistota (k=2)
CO ₂ , CO, propán v N ₂	CO ₂	(0,06 – 0,14) mol/mol	(0,25- 0,20) %
	CO	(0,005 – 0,035) mol/mol	(0,35 - 0,25) %
	Propán	(0,0002 – 0,002) mol/mol	(0,45 - 0,40) %
CO ₂ v N ₂		(0,0001 – 0,20) mol/mol	(0,4 - 0,2) %
CO v N ₂		(0,000003 – 0,20) mol/mol	(1,0 - 0,2) %
Propán v N ₂		(0,0001–0,2) mol/mol	(0,5 - 0,3) %
Etanol v N ₂ alebo vo vzduchu		(75 – 800).10 ⁻⁶ mol/mol	(0,7 – 0,5) %

Zemný plyn	Metán	(0,7 – 0,99) mol/mol	0,25 %
	Etán	(2,5 – 90) mmol/mol	(0,25 - 0,20) %
	Propán	(1 – 50) mmol/mol	(0,35 - 0,25) %
	N-bután	(0,1 – 3,6) mmol/mol	(0,5 - 0,3) %
	Iso-bután	(0,1 – 3,6) mmol/mol	(0,5 - 0,3) %
	N-pentán	(0,1 – 1) mmol/mol	(0,5 - 0,4) %
	Iso-pentán	(0,1 – 1) mmol/mol	(0,5 - 0,4) %
	Neopentán	(0,05 – 1) mmol/mol	(1,5 – 1,0) %
	N-hexán	(0,1 – 1) mmol/mol	(1 – 0,5) %
	CO ₂	(0,4 – 30) mmol/mol	(0,35 – 0,20) %
N ₂	(7 – 150) mmol/mol	(0,3 – 0,20) %	
CO, CO ₂ , metán, propán v N ₂		(0,00001-0,00075)mol/mol	(0,8-0,4) %
Metán v N ₂		(0,00015-0,08)mol/mol	(0,6-0,25) %
NO v N ₂		(0,001-5) mmol/mol	(1,2 – 0,8) %
NO ₂ vo vzduchu		(0,001-0,01) mmol/mol	1,5 %
SO ₂ v N ₂ alebo vo vzduchu		(0,001-10) mmol/mol	(1,2 – 0,75) %

4. PREHĽAD VÝSLEDKOV VÝSKUMU A VÝVOJA A MEDZINÁRODNÝCH POROVNANÍ

Technický stav NE Zlomku látkového množstva

Po vyhlásení národného etalónu v roku 1999 sa sústredilo úsilie pracovníkov pracujúcich s týmto národným etalónom na rozvoj metód merania, vylepšenie softvéru, vývoj nových metód a automatizáciu.

V roku 2003 bolo zavedené plne zautomatizované váženie na komparátorových váhach ich výmenou za nový typ Sartorius CC 10000.

Pre potreby stanovenia čistoty vstupných plynov bol zakúpený plynový chromatograf Trace 2000, ktorý je vybavený FID detektorom a metanizérom a slúži na vývoj nových metód v oblasti analýzy čistoty a tiež na validáciu nízkokoncentračných plynných zmesí.

V rámci projektu PSO99/2/2SK bola zavedená nová metodika: plnenie kvapalnej zložky cez dávkovacu slučku metódou nástreku, ktorá umožňuje prípravu referenčných materiálov z kvapalín. Táto metóda sa využíva najmä na prípravu zmesí etanolu v dusíku a pri plnení vyšších uhľovodíkov do zmesí zemného plynu. Boli zakúpené analytické váhy na presné váženie kvapalnej zložky a tiež NDIR monitor spolu s automatickým dávkovačom, ktorý sa využíva na validáciu a kalibráciu plynných zmesí etanolu v dusíku.

V rámci PSO3 projektu bolo zakúpené druhé plniace zariadenie so zameraním na reaktívne plyny. Na analytické merania reaktívnych plynov so zameraním na analýzu ovzdušia boli zakúpené analyzátory NO/NO₂, SO₂ a CO. Systém dynamického zmiešavania spolu s generátorom suchého vzduchu a piestovými prietokomerami na plyn bol zavedený v laboratóriu so zameraním na meranie imisií.

K FT-IR spektrometru bola dokúpená databáza Hitran a nový vákuovací systém. Starý FT-IR spektrometer bol nahradený novým typom Varian 3600, ktorý je vybavený dvoma meracími celami a dvomi detektormi a umožňuje meranie reaktívnych aj permanentných plynov.

Monitorovací systém Opus na meranie podmienok okolia pri vážení a analytických meraniach v laboratóriách plynov bol nahradený novým systémom Almemo.

Detekčný systém toxických plynov, ktorý je zabudovaný v laboratóriu bol doplnený o systém detekcie reaktívnych plynov.

Vákuová mierka na plniacom zariadení bola nahradená novším typom.

V nadväznosti na platnú legislatívu : Príloha č. 25 k vyhláške č. 310/2000 Z. z. – Analyzátory dychu a Príloha č. 73 vyhlášky ÚNMS SR č. 171/2008 Z. – Plynové chromatografy na stanovenie energetickej hodnoty zemného plynu boli vypracované pracovné postupy na typové skúšky a overovanie analyzátorov dychu a plynových chromatografov na zemný plyn.

Zakúpené prístroje od vyhlásenia NE:

Rok 1999	Plynový chromatograf Trace 2000 Databáza Hitran 10-portový elektrický ventil Labpro
Rok 2000	Univerzálny prístroj Almemo
Rok 2001	Elektronické váhy Sartorius ME 215 P Membránová pumpa KNF
Rok 2002	NDIR monitor Uras 14 s automatickým dávkovačom a univerzálnym prístrojom Almemo Pracovný box rukavicový Mecaplex
Rok 2003	Turbomolekulová pumpa Pfeiffer TSH 071 Výmena komparátorových váh za nový typ Sartorius CC 10000
Rok 2005	Plniace zariadenie, zostava pre reaktívne plyny Váhy Sartorius Analyzátor oxidov dusíka

	Analyzátor oxidov síry
	Analyzátor oxidu uhoľnatého
	Generátor vzduchu
Rok 2006	Piestový prietokomer na plyn
Rok 2007	Spektrometer Varian 3600
	Pulzný ionizačný detektor
	Dynamický zmiešavač plynov
Rok 2008	Vákuová mierka

Výsledky medzinárodných porovnávacích meraní

Základom zabezpečenia medzinárodnej akceptovateľnosti NE č.023/99 sú medzinárodné porovnávacie merania.

Medzinárodné porovnávacie merania sa organizujú na úrovni medzinárodných výborov CCQM, Euramet, Coometu a SMU sa ich pravidelne zúčastňuje. Vo väčšine porovnaní sa dosiahli výborné výsledky. V prípade ak sa z porovnania nedosiahli uspokojivé výsledky, nedostatky boli odstránené a účasť na porovnaní sa zopakovala (zemný plyn). Výsledky porovnaní sú uvedené v tabuľke č.3.

Tabuľka č.3 Výsledky porovnaní v oblasti mólového zlomku v plynnej fáze

Názov porovnania	Oblasť	Rok	Výsledky	
			E _n	
EUROMET.QM-K3	Porovnávacie meranie v oblasti mólových zlomkov (CO, CO ₂ , propán/N ₂)	2000	CO	0,50
			CO ₂	0,50
			propán	0,44
EUROMET.QM-K4	Porovnávacie meranie v oblasti mólových zlomkov (etanol/vzduch)	2000	0,10	
BIPM CCQM-K16 a,b	Chemické zloženie zemného plynu	2001	metán	1,8
			etán	1,3
			propán	1,0
			i-bután	1,0
			n-bután	1,6
			CO ₂	0,11
			N ₂	0,77
			i-C ₅	0,75
			n-C ₅	1,0
			neo-C ₅	3,7
BIPM CCQM-K23 a	Chemické zloženie zemného plynu	2004	metán	0,34
			etán	0,95
			propán	0,69
			i-bután	0,04
			n-bután	0,33
			CO ₂	0,03
BIPM CCQM-K23 b	Chemické zloženie zemného plynu	2004	metán	0,53
			etán	0,01

			propán	0,12
			i-bután	0,72
			n-bután	0,46
			CO ₂	0,66
			N ₂	0,16
BIPM CCQM-K23 c	Chemické zloženie zemného plynu	2004	metán	0,59
			etán	2,26
			propán	2,60
			i-bután	1,85
			n-bután	2,77
			CO ₂	1,63
			N ₂	0,33
BIPM CCQM-K51	Kľúčové porovnanie oxidu uhoľnatého (CO/N ₂)	2006	0,15	
BIPM CCQM-K52	Kľúčové porovnanie oxidu uhličitého (CO ₂ /N ₂)	2006	0,57	
BIPM CCQM-K71	Kľúčové porovnanie komínových plynov	2008	CO	0,09
			CO ₂	0,22
			propán	0,38
			NO	0,04
			SO ₂	0,43
COOMET.QM -K23.b	Kľúčové porovnávacie meranie zemného plynu	2008	metán	0,25
			etán	0,37
			propán	0,13
			i-bután	0,43
			n-bután	0,44
			CO ₂	0,75
			N ₂	0,15
BIPM CCQM-K74	Kľúčové porovnávacie meranie v oblasti mólových zlomkov (NO ₂ /vzduch)	2009	Draft A	
EURAMET.QM -S4	Porovnávacie meranie v oblasti mólových zlomkov (CO,CO ₂ , propán/N ₂)	2009	Draft A	
BIPM CCQM-K76	Kľúčové porovnávacie meranie v oblasti mólových zlomkov (SO ₂ /N ₂)	2010 prebieha	-	
BIPM CCQM-K77	Kľúčové porovnávacie meranie v oblasti rafinárskeho plynu	2010 prebieha	-	

5. INŠTITÚCIE, ÚTVARY A OSOBY ZODPOVEDNÉ ZA NE ZLOMKU LÁTKOVÉHO MNOŽSTVA

Umiestnenie NE zlomku látkového množstva

Slovenský metrologický ústav Bratislava, centrum 260, Laboratórium plynov, objekt H, lab. č. 226, 230, 232, 234, 236, 228, 229.

Osoby zodpovedné za NE č. 023/99

Ing. Miroslava Vaľková - zodpovedá za technický stav NE, zodpovedá za medzinárodné porovnania NE, zabezpečuje a realizuje rozvoj prístrojového vybavenia NE, predkladá správy o činnosti NE, zodpovedá za merania čistoty vstupných plynov.

RNDr. Zuzana Ďurišová – vykonáva merania na plynovom chromatografe, zodpovedá za prípravu a validáciu primárnych referenčných materiálov CO, CO₂, propán, etanol v dusíku, zodpovedá za certifikáciu sekundárnych referenčných materiálov etanolu v dusíku, skúšky zhody analyzátorov výfukových plynov.

RNDr. Viliam Štovčík, PhD. - zodpovedá za prípravu a validáciu primárnych referenčných materiálov reaktívnych plynov, vykonáva merania na FT-IR spektrometri, analyzátore oxidov síry a oxidov dusíka, vykonáva kalibrácie plynných zmesí reaktívnych plynov metódou dynamického zmiešavania.

Ing. Martin Mirt –zodpovedá za prípravu a validáciu primárnych referenčných materiálov zemného plynu, zodpovedá za vykonávanie metrologických služieb overovania a typové skúšky plynových chromatografov na zemný plyn.

RNDr. Beata Csefalvayová – zodpovedá za výkon metrologických služieb v rámci NE 023/99. Vykonáva overovania a typové skúšky analyzátorov dychu.

Mgr. Zuzana Tunegová - vykonáva metrologické služby overovania a typové skúšky analyzátorov dychu.

6. ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ O NE ZLOMKU LÁTKOVÉHO MNOŽSTVA

Dokumentácia o NE

MUSIL, S.: Etalón zloženia vybraných zmesí plynov. (vedecká správa), SMU Bratislava november 1998.

MUSIL, S.: Etalón zloženia vybraných zmesí plynov. (súhrnná správa), SMU Bratislava marec 1998.

Publikácie o NE Zlomku látkového množstva

MUSIL, S. - CHROMEK, F. - JURANYIOVÁ, E. - REPISKÁ, Z.: Národný etalón zloženia vybraných zmesí plynov. In: Metrológia a skúšobníctvo , roč. 4., 1999, č.1-2, s. 5-9.

CHROMEK, F.: Certifikácia primárnych referenčných materiálov a referenčných materiálov : Učebné texty pre vzdelávací kurz. Metrologické zabezpečenie pre analyzátory výfukových plynov a analyzátory dychu, Bratislava, VS SMU, jún, október 2001, 2 s.

CHROMEK, F. - JURANYIOVÁ, E. - REPISKÁ, Z.: STN 99 9701 Analyzátory výfukových plynov motorových vozidiel. Metódy skúšania pri overovaní. Vyd. apríl 2002. 24 s.

CHROMEK, F. - MUSIL, S.: Validácia metód analýzy plynov. In: Zabezpečenie kvality skúšobných laboratórií : Validácia softvéru a skúšobných metód, máj 2003, Bratislava. Bratislava : Eurachem, Slov. spol. pre priemyselnú chémiu, 2003, s. 65-81.

CHROMEK, F. - MUSIL, S. - JURANYIOVÁ, E. - REPISKÁ, Z. - NIEUWENKAMP, G. - BRINKMANN, F.: Extended possibilities of preparing PRMs of gas mixtures in the SMU - WP3 (physical chemistry) part of Project PSO99/SK/9/1:Posrter No 19. In: CERMM-3 TRANSACTIONS : 3th Central European Conference on Reference materials and Measurements, May 30 to June 01, 2002, Rogaška Slatina, Slovenia

JURANYIOVÁ, E.: Overovanie analyzátorov výfukových plynov. In: X. Zhromaždenie KZ SR a Seminár o kalibrácii meradiel. Bratislava : Tenzona a KZ SR, 1998, s. 273-291.

JURANYIOVÁ, E.: Analyzátory dychu. Legislatíva a metrologická kontrola. In: XVIII. zhromaždenie KZ SR, november 2002, Banská Bystrica. Bratislava : KZ SR a ČKS, 2002, s. 66-74.

JURANYIOVÁ, E. - CHROMEK, F. - REPISKÁ, Z. - MUSIL, S.: Gas reference materials for breath analysers : Poster No 17. In: CERMM-3 TRANSACTIONS : 3th Central European Conference of Reference Materials and Measurements, May 30 to June 01, 2002, Rogaška Slatina, Slovenia

CHROMEK, F. - JURANYIOVÁ, E. - REPISKÁ, Z.: STN 99 9701 Analyzátory výfukových plynov motorových vozidiel. Metódy skúšania pri overovaní. Vyd. apríl 2002. 24 s.

JURANYIOVÁ, E. - MUSIL, S.: Analyzátory dychu. In: Metrológia a skúšobníctvo, roč. 6, 2001, č. 3, s. 3-5.

JURANYIOVÁ, E. - MUSIL, S. - CHROMEK, F. - REPISKÁ, Z.: Národný etalón zloženia zmesi plynov. In: Referenční materiály a mezilaboratorní porovnávání zkoušek v chemické analýze : Sborník přednášek z 1. ročníku konference, 4.-6. listopadu 2003, Medlov, Česká republika, s. 113-121. ČMI, SMU, 2003, s. 113-121.

JURANYIOVÁ, E. - REPISKÁ, Z. - CHROMEK, F. - MUSIL, S.: Príprava a použitie plyných referenčných materiálov etanolu a dusíka. In: Analytická chémia v praxi stav a perspektívy 2002 : IX konferencia Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi, 3. - 5. septembra 2002, Bratislava. Bratislava : FCHTP STU, 2002, s.149.

PÄTOPRSTÝ, V. - MIRT, M. - VALKOVÁ, M.: Meranie energie zemného plynu : Úloha rozvoja metrológie.

Bratislava : SMU, jún 2007. 109 s.

VALKOVÁ, M.: Výpočet hodnôt spalných tepiel z nameraných hodnôt zloženia zemného plynu (ISO 6976). Overovanie a kalibrácia procesných plynových chromatografov, montáž meradiel prietoku plynu, VS SMU Bratislava, máj 2008.

MIRT, M.: Overovanie procesných plynových chromatografov. Overovanie a kalibrácia procesných plynových chromatografov, montáž meradiel prietoku plynu, VS SMU Bratislava, máj 2008.

ŠTOVČÍK, V. - VALKOVÁ, M. - PÄTOPRSTÝ, V.: Príčina znečistenia atmosféry. Detekcia komínových plynov pomocou FTIR spektroskopie. In: Metrológia a skúšobníctvo, roč. 14, 2009, č. 1a, s. 30-35

ŠTOVČÍK, V. - VALKOVÁ, M. - PÄTOPRSTÝ, V.: Príčina znečistenia atmosféry : Detekcia komínových plynov pomocou FTIR spektroskopie [online].

Bratislava : SMU, 25.03.2009 09:36.

Dostupné na: <http://www.smu.sk/article/83/>

Práce pri vývoji a udržiavaní NE sú popísané v nasledovných správach SMU

MUSIL, S. - CHROMEK, F. - JURANYIOVÁ, E. - REPISKÁ, Z.: Uchovávanie a zdokonaľovanie národného etalónu založenia zmesi plynov : Výskumná správa 200062.

Bratislava : SMU, december 2000. 15 s.

JURANYIOVÁ, E. - MUSIL, S.: Uchovávanie a zdokonaľovanie národného etalónu vybraných zmesí plynov : Správa pre záverečnú oponentúru úlohy 200 061.

Bratislava : SMU, december 2001. 6 s.

MUSIL, S. a kol.: Národný etalón vybraných zmesí plynov a vlhkosti vzduchu : Kód úlohy 260 062.

Bratislava : SMU, december 2003. 11 s., príl.

MUSIL, S. - CHROMEK, F. - JURANYIOVÁ, E. - VALKOVÁ, M. - CSÉFALVAYOVÁ, B. - MASARYKOVÁ, A. - RAJNOHA, M.: Uchovávanie, zdokonaľovanie a rozvoj etalónov vybraných zmesí plynov, vlhkosti vzduchu : Kód úlohy: 260 300. Záverečná správa.

Bratislava : SMU, december 2005. 12 s., prílohy.

PÄTOPRSTÝ, V. - MUSIL, S. - CHROMEK, F. - MASARYKOVÁ, A. - RAJNOHA, M. - VALKOVÁ, M. - JURANYIOVÁ, E.: Zdokonaľovanie monitoringu SR niektorých atmosférických polutantov : Kód úlohy: 200 260. Záverečná správa.

Bratislava : SMU, december 2005. 4 s.

CHROMEK, F. - JURANYIOVÁ, E. - VALKOVÁ, M. - MASARYKOVÁ, A. - ŠTOVČÍK, V.: Uchovávanie, zdokonaľovanie a rozvoj etalónov vybraných zmesí plynov, vlhkosti vzduchu : Úloha plánu výskumu a vývoja na rok 2006. Kód úlohy: 260 300. Záverečná správa.

Bratislava : SMU, december 2006. 15 s.

MUSIL, S. - MIRT, M. - VALKOVÁ, M. - MASARYKOVÁ, A. - ŠTOVČÍK, V.: Uchovávanie, zdokonaľovanie a rozvoj etalónov vybraných zmesí plynov, vlhkosti vzduchu : Úloha plánu výskumu a vývoja na rok 2007. Kód úlohy: 260 300. Záverečná správa. Bratislava : SMU, december 2007. 12 s., prílohy.

MUSIL, S. - VALKOVÁ, M. - MASARYKOVÁ, A. - MIRT, M. - ŠTOVČÍK, V. - BUČKOVÁ, Z. - ĎURIŠOVÁ, Z. - CHAMRAZOVÁ, D.: Uchovávanie a zdokonaľovanie a rozvoj etalónov vybraných zmesí plynov, vlhkosti vzduchu : Úloha plánu výskumu a vývoja na rok 2008. Kód úlohy: 26300. Záverečná správa. Bratislava : SMU, december 2008. 13 s., prílohy.

MUSIL, S. - VALKOVÁ, M. - MASARYKOVÁ, A. - MIRT, M. - ŠTOVČÍK, V. - BUČKOVÁ, Z. - ĎURIŠOVÁ, Z. - CHAMRAZOVÁ, D.: Uchovávanie a zdokonaľovanie a rozvoj etalónov vybraných zmesí plynov, vlhkosti vzduchu : Úloha plánu výskumu a vývoja na rok 2009. Kód úlohy: 26300. Záverečná správa. Bratislava : SMU, december 2009. 11 s., prílohy

Výsledky medzinárodných porovnávacích meraní sú zachytené v nasledujúcich správach

VEEN van der, A.M.H. - WIJK van, J.I.T. - OTTERLOO van, R.P. - WESSEL, R.M. - MUSIL, S. ai.: CCQM-K3: International Comparision. Final Report. : CCQM, 1999. 16 s.

MILTON, M.J.T. - BROOKES, C. - HEINE, H-J. - MACE, T. - MUSIL, S. ai.: Final Report of Key Comparison EUROMET.QM-K4 (ethanol in air). EUROMET Project 580 : NPL Report COAM 8. Teddington : NPL, August 2002. 21 s.

VEEN van der, A.M.H. - WIJK van, J.I.T. - OTTERLOO van, R.P. - WESSEL, R.M. - MUSIL, S. ai.: EUROMET.QM-K3: automotive emission gas measurements : International Comparison. Final Report. : EUROMET, 2002. 14 s.

VEEN van der, A.M.H. - HEINE, H-J. - BRINKMANN, F. - MUSIL, S. ai.: International Comparison CCQM-K16 : Composition of natural gas types IV and V. Paris : BIPM, 2005. 53 s. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia, 42, Technical Supplement 2005, 08003.

VEEN van der, A.M.H. - MUSIL, S. - CHROMEK, F. - VALKOVÁ, M. ai.: Final Report on International comparison CCQM K23ac : Natural gas types I and III. BIPM, October 2005, 87 s. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia 44, Technical Supplement 2007, 08001.

WIELGOSZ, R.I. - ŠTOVČÍK, V. - VALKOVÁ, M. - MUSIL, S. ai.: Final report on CCQM-P73 : International comparison of nitrogen monoxide in nitrogen gas standards (30-70) $\mu\text{mol/mol}$. Paris : BIPM, [2008]. 114 s. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia 45, Technical Supplement 2008, 08002.

WESSEL, R.M. - MUSIL, S. - CHROMEK, F. - VALKOVÁ, M. ai.: International comparison CCQM-K52 - Carbon dioxide in synthetic air. Paris : BIPM, [2008]. 61 s. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia 45, Technical Supplement 2008, 08011.

VEEN van der, A.M.H. - CHANDER, H. - ZIEL, P.R. - MUSIL, S. ai.: International comparison CCQM K23b : Natural gas type II. Paris : BIPM, 2008. 71 s. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia, 47, Technical Supplement 2010, 08013.

BOTHA, A. - JANSE van RENSBURG, M. - TSHILONGO, J. - MUSIL, S. - VALKOVÁ, M. ai.: International Comparison CCQM-K51 : Carbon monoxide in nitrogen (5 μ mol/mol). Paris BIPM, 2009, 97 s. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia 47, Technical Supplement 2010, 08008.

NIEUWENKAMP, G.- VEEN, A.M.H.-WESSEL, R.M.-VALKOVÁ, M. ai.: International Comparison CCQM-K71: Stack gas. Paris BIPM, 2010. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia 47, Technical Supplement 2010, 08021.

KONOPELKO, L.A. - KUSTIKOV, Y.A. - VALKOVÁ, M. ai.: Final report on international comparison COOMET.QM-K23b: Natural gas. Paris BIPM, 2010. Abstrakt publikovaný elektronicky: IoP electronic journals, Metrologia 47, Technical Supplement 2010, 08020.

7. ZOZNAM DOKUMENTOV SÚVISIACICH S NE ZLOMKU LÁTKOVÉHO MNOŽSTVA

- PP 02/260/00 Pracovný postup na overovanie a kalibráciu analyzátorov výfukových plynov motorových vozidiel
- PP 14/260/00 Pracovný postup na prípravu RM plynných zmesí gravimetrickou metódou
- PP 15/260/00 Pracovný postup na validáciu PRM a kalibráciu RM plynných zmesí na plynovom chromatografe
- PP 16/260/00 Pracovný postup na validáciu a kalibráciu RM plynných zmesí na NDIR analyzátore
- PP 24/260/01 Pracovný postup Typové skúšky a overovanie analyzátorov dychu
- PP 27/260/07 Pracovný postup Procesné plynové chromatografy -metrologické a technické požiadavky a metódy metrologických skúšok