

1 Program PT - Skład gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej – edycja 2016

1.1 Cel i organizator badań PT

Kontrolę jakości gazów ziemnych wykonuje się:

- do celów rozliczeniowych,
- do celów inspekcyjnych,
- do celów szacowania emisji CO₂.

Kontrola istotnych parametrów fizykochemicznych paliw gazowych, oraz ich składów chemicznych, wykonywana jest poprzez system analizatorów pracujących na sieciach gazowych w trybie automatycznym (procesowym) przy wspomaganiu laboratoriów stacjonarnych.

Powszechnym sposobem kontroli poprawności pracy danych laboratoriów i/lub analizatorów procesowych jest system międzylaboratoryjnych badań porównawczych. W przypadku laboratoriów akredytowanych, lub takich, które są przygotowywane do procesu akredytacji wg PN-EN ISO/IEC 17025, potwierdzanie kompetencji technicznych poprzez uczestnictwo w badaniach porównawczych jest wymagane.

Celem niniejszego programu badania biegłości (program PT) jest potwierdzenie przez same laboratoria uczestniczące kompetencji w obszarach: stosowanych procedur analitycznych, personelu, stosowanych wzorców gazowych, lub wykazanie, że w niektórych obszarach uczestnicy powinni podjąć odpowiednie działania korygujące lub zapobiegawcze. Rodzaj i zakres podejmowanych działań po zakończeniu niniejszego programu PT pozostaje do decyzji kierownictw danych laboratoriów. Ustaloną metodą badawczą dla proponowanego cyklu badań PT jest metoda chromatografii gazowej.

Organizatorem niniejszego programu PT jest Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze (CLPB) PGNiG SA. Laboratorium CLPB posiada doświadczenie w organizacji badań PT/ILC w zakresie analiz gazów ziemnych. W latach 2000-2015 CLPB zorganizowało szereg cykli PT/ILC, oraz brało udział w różnych badaniach PT/ILC.

1.2 Uczestnicy programu

Przewidywani uczestnicy programu:

- a. laboratoria akredytowane w zakresie analityki gazów ziemnych
- b. laboratoria nieakredytowane analizujące próbki gazów ziemnych, pracujące w reżimach systemów jakości, w szczególności PN-EN ISO/IEC 17025,
- c. laboratoria nieakredytowane analizujące próbki gazu ziemnego, przygotowywane do akredytacji wg PN-EN ISO/IEC 17025,
- d. operatorzy procesowych analizatorów chromatograficznych on-line do analiz gazów ziemnych na sieciach gazowych.

1.3 Czas trwania programu

Maj 2016 – grudzień 2016 r. Podany zakres czasowy jest zakresem maksymalnym. Organizator deklaruje, że dołoży wszelkich starań logistycznych aby skrócić czas trwania badań.

1.4 Obiekt(y) i zakres badań

Obiektami badań będą dwie niezależne próbki gazu:

- próbka syntetyczna z zakresu gazów grupy E - stanowiąca standardową mieszaninę gazową o składzie w zakresie C_1 - C_{6+} , N_2 , CO_2 , oraz ewentualnie O_2 ,
- próbka rzeczywista – pobrana z gazociągu próbka gazu grupy E.

Zakres analiz i obliczeń:

- stężenia poszczególnych składników w zakresie C_1 - C_{6+} , N_2 , CO_2 , oraz ewentualnie O_2 ,
- wyliczane na podstawie analiz wartości parametrów fizykochemicznych gazu ziemnego w warunkach normalnych: ciepło spalania (H_s), wartość opałowa (H_i), górna liczba Wobbego (W_s), gęstość w warunkach normalnych (ρ), gęstość względna (d_n).

UWAGA 1: Podstawowym celem niniejszych badań jest element analityczny. Obliczanie wartości parametrów fizykochemicznych należy traktować opcjonalnie. Laboratoria wykonujące analizy a nie wykonujące obliczeń wtórnych mogą również brać udział w badaniach.

UWAGA 2: Obliczenia wartości parametrów fizykochemicznych należy wykonać dla warunków normalnych, tzn.: 25°C/0°C/101,325kPa dla H_s , H_i i W_s , oraz 0°C/101,325kPa dla ρ i d_n . Uczestnik może podać wartości dla innych warunków odniesienia i w takiej sytuacji organizator dokona przeliczenia wartości z wykorzystaniem współczynników przeliczeniowych z PN-EN ISO 6976:2008.

1.5 Wartości przypisane (wartości odniesienia):

Na potrzeby badań stosowane są poniższe wartości przypisane.

- 1) Dla mieszaniny syntetycznej wartością przypisaną jako stężenia poszczególnych składników będą wartości wynikające z certyfikatu producenta. Wartości odpowiednich parametrów fizykochemicznych dla tej wzorcowej mieszaniny gazowej zostaną wyliczone na podstawie stężeń i ich niepewności podanych w certyfikacie przy pomocy zwalidowanych programów obliczeniowych, wg algorytmu ISO 6976, stosowanych w akredytowanych procedurach laboratorium CLPB. Certyfikat dla mieszaniny będzie pochodził z laboratorium akredytowanego wg EN ISO/IEC 17025.
- 2) Dla próbki rzeczywistej jako stężenia poszczególnych składników będą przypisane wartości średnie z wyników podmiotów uczestniczących, włącznie z CLPB, po odrzuceniu wartości skrajnych na podstawie testu Grubbsa (wg PN-EN ISO 17043). Stężenia średnie będą obliczane dla co najmniej dziesięciu wyników poprawnych. Wartości odpowiednich parametrów fizykochemicznych dla tej próbki zostaną wyliczone na podstawie stężeń średnich i ich odchyłeń standardowych przy pomocy zwalidowanych programów obliczeniowych, wg algorytmu ISO 6976, stosowanych w akredytowanych procedurach laboratorium CLPB.

1.6 Kryteria oceny uzyskanych wyników

Do oceny wyników otrzymanych przez uczestników biorących udział w badaniach będą stosowane poniższe kryteria.

1.6.1 Kryterium E_n dla oceny oznaczonych stężeń poszczególnych składników mieszaniny syntetycznej

Dla oceny wartości oznaczonych stężeń poszczególnych składników, dla laboratoriów podających niepewność oznaczanego stężenia:

$$E_n = \frac{x_{lab} - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{cert}^2}}$$

$|E_n| \leq 1$ wynik zadowalający,

$|E_n| > 1$ wynik niezadowalający

gdzie:

x_{lab} - wartość uzyskana przez uczestnika badań.

X - wartość odniesienia wyznaczona wg opisu w punkcie 1.5.

U_{lab} - niepewność rozszerzona wyniku uzyskanego przez uczestnika,

U_{cert} - niepewność rozszerzona stężenia danego składnika z certyfikatu wzorcowej mieszaniny gazowej.

1.6.2 Kryterium z dla oceny oznaczonych stężeń poszczególnych składników mieszaniny syntetycznej

Dla oceny wartości oznaczonych stężeń poszczególnych składników, dla laboratoriów nie podających niepewność oznaczanego stężenia, w szczególności analizatory on-line:

$$z = \frac{x_{lab} - X}{0,5g}$$

$|z| \leq 2$ wynik zadowalający

$2 < |z| < 3$ wynik wątpliwy

$|z| \geq 3$ wynik niezadowalający

gdzie:

x_{lab} - wartość uzyskana przez uczestnika badań

X - wartość odniesienia wyznaczona wg opisu w punkcie 1.5.

g - maksymalna wartość współczynnika kryterium dla odtwarzalność stężenia danego składnika wg Standardu Technicznego Izby Gospodarczej Gazownictwa ST-IGG-0206:2015 wzór (7) rozdział 4.4.1.2
($g = 0,0218 X^{0,256}$, gdzie X oznacza wartość odniesienia wg opisu w pkt. 1.5)

1.6.3 Kryterium z dla oceny oznaczonych stężeń poszczególnych składników próbki rzeczywistej

Analogicznie jak w pkt. 1.6.2.

1.6.4 Kryterium E_n dla oceny obliczonych wartości parametrów fizykochemicznych dla mieszaniny syntetycznej.

Dla oceny obliczonych wartości parametrów fizykochemicznych, dla laboratoriów podających niepewności obliczeń:

$$E_n = \frac{x_{lab} - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{cert}^2}}$$

$|E_n| \leq 1$ wynik zadowalający,

$|E_n| > 1$ wynik niezadowalający

gdzie:

x_{lab} - wartość uzyskana przez uczestnika badań.

X - wartość odniesienia wyznaczona wg opisu w punkcie 1.5.

U_{lab} - niepewność rozszerzona wyniku uzyskanego przez uczestnika,

U_{cert} - niepewność rozszerzona wg opisu w pkt. 1.5.

1.6.5 Kryterium z dla oceny obliczonych wartości parametrów fizykochemicznych dla mieszaniny syntetycznej

Dla oceny obliczonych wartości parametrów fizykochemicznych, dla laboratoriów nie podających niepewności obliczeń, w szczególności analizatory on-line:

$$z = \frac{x_{lab} - X}{0,5T}$$

$|z| \leq 2$ wynik zadowalający

$2 < |z| < 3$ wynik wątpliwy

$|z| \geq 3$ wynik niezadowalający

gdzie:

x_{lab} - wartość uzyskana przez uczestnika badań

X - wartość odniesienia wyznaczona wg opisu w punkcie 1.5.

T - wartość tolerancji parametrów kalorycznych i gęstościowych wg Standardu Technicznego Izby Gospodarczej Gazownictwa ST-IGG-0206:2015, odpowiednio wzór (8) dla parametrów kalorycznych i wzór (9) dla parametrów gęstościowych, rozdział 4.4.1.2 ($T = 0,06 \text{ MJ/m}^3$ dla parametrów kalorycznych i $0,0013 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ dla parametrów gęstościowych; w przypadku gęstości względnej wartość liczbowa parametru tolerancji jest identyczna j.w. ale bezwymiarowa)

1.6.6 Kryterium z dla oceny obliczonych wartości parametrów fizykochemicznych dla próbki rzeczywistej

Analogicznie jak w pkt. 1.6.5. dla każdego uczestnika.

1.7 Zachowanie poufności

Organizator cyklu badań deklaruje zachowanie poufności wyników badań pomiędzy poszczególnymi uczestnikami.

Organizator cyklu badań deklaruje rzetelność zestawienia wyników poszczególnych uczestników poprzez każdorazowe, niezwłoczne przekazywanie

wyników oznaczeń własnych dla danego laboratorium przy odbiorze wyników oznaczeń i analiz z danego laboratorium. Wyniki pochodzące od podmiotów będących operatorami analizatorów procesowych będą dokumentowane poprzez standardowe raporty analityczne generowane przez jednostki sterujące tych analizatorów.

1.8 Transport obiektów badań i kontrola stabilności obiektów badań

Sposób dostarczenia obiektów badań pozostaje do uzgodnienia (každorazowo) z uczestnikami badań. Koszt dostarczenia obiektów badań, butli z gazami o pojemności 10 dm³ każda nie jest zawarty w cenie badań.

Organizator badań co 4 tygodnie będzie wykonywał kontrolę analityczną obiektów badań pod kątem ich stabilności. Wyniki kontroli będą uznane za zadowalające jeżeli będą się mieściły w granicach niepewności producenta – próbka syntetyczna, lub w granicach niepewności pierwszego oznaczenia w laboratorium organizatora – próbka rzeczywista.

1.9 Zastrzeżenie

Z uwagi na charakter obiektów badań organizator zastrzega sobie możliwość wcześniejszego zakończenia rundy badań bez możliwości udziału wszystkich zainteresowanych uczestników. Przestankami do zakończenia rundy mogą być: wcześniejsze nieplanowane wyczerpanie się gazu w którejkolwiek z butli z gazem, utrata stabilności w którejkolwiek z mieszanin lub inne ważne przesłanki umożliwiające obiektywną oceną uczestnika badań. O zaistniałym fakcie strony zostaną niezwłocznie poinformowane.

1.10 Inne postanowienia

W razie chęci wzięcia udziału w badaniach prosimy o kontakt z koordynatorem badań: mgr inż. Grzegorzem Maciejewskim - tel. 22 691 87 93, Grzegorz.Maciejewski@pgnig.pl