

DIN 51898-1

ICS 71.040.40

**Gasanalyse –
Absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von
Kalibriergasen –
Teil 1: Herstellung aus reinen Gasen, mit CD-ROM**

Gas analysis –

Absolute volumetric method for dynamic preparation of calibration gases –

Part 1: Preparation from pure gases, with CD-ROM

Analyse des gaz –

Méthode absolue volumétrique pour la préparation dynamique de mélanges de gaz pour étalonnage –

Partie 1: Préparation à base de gaz pures, avec CD-ROM

Gesamtumfang 41 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	6
5 Herstellung der Kalibrier gases.....	8
6 Einflussfaktoren.....	11
6.1 Einflussfaktoren und Effekte	11
6.2 Ergänzende Hinweise	15
7 Berechnung der Zusammensetzung.....	16
7.1 Symbole und Abkürzungen	16
7.2 Überslagsrechnungen.....	17
7.3 Berechnung der Komponentengehalte	17
7.3.1 Allgemeines	17
7.3.2 Berechnung der geförderten Gasvolumina	18
7.3.3 Berechnung der Realgasfaktoren	18
7.3.4 Berechnung der Stoffmengenanteile	19
7.3.5 Berechnung der Volumenanteile.....	19
8 Abschätzung der Unsicherheit.....	20
8.1 Allgemeines	20
8.2 Bestimmung der Eingangsunsicherheiten	20
8.3 Unsicherheit der Stoffmengenanteile	23
8.4 Unsicherheit der Volumenanteile	23
9 Verfahren zur Verifikation der berechneten Zusammensetzung	24
9.1 Allgemeines	24
9.2 Vergleichsmessung mit rückgeführten Gasgemischen	24
9.3 Vergleichsmessung mit Gasdichtemesssystemen (Senkkörper-Waagen)	24
9.4 Symmetriepfung mit der eingesetzten Gasmischpumpe.....	25
10 Prüfbericht.....	25
Anhang A (informativ) Validierung und Verifikation	26
A.1 Anforderungen für die Validierung	26
A.2 Verifikation der Linearität	26
Anhang B (informativ) Bereits durchgeführte Applikationen	28
Anhang C (informativ) Beispielrechnungen	29
Anhang D (informativ) Computerprogramm	40
Literaturhinweise	41

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN ausgearbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Um die Anwendung dieses Dokuments zu erleichtern, wird durchgehend die allgemein übliche Bezeichnung GUM für den *Guide to the expression of uncertainty in measurement* verwendet. In den normativen Verweisungen wird dazu auf die deutsche Übersetzung DIN V ENV 13005 verwiesen.

DIN 51898, *Gasanalyse — Absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen*, besteht aus den folgenden Teilen:

- *Teil 1: Herstellung aus reinen Gasen*
- *Teil 2: Herstellung aus Gasgemischen* (wird noch erarbeitet)
- *Teil 3: Einkolbenpumpensysteme* (wird noch erarbeitet)

Einleitung

Kalibriergase mit direkter Rückführung auf das Internationale Einheitensystem (fr: Système International d'Unit s, SI) sind für einen großen Anwenderkreis von Interesse und haben eine hohe wirtschaftliche Bedeutung. Ausgehend von der dimensionellen Kalibrierung der Kolbenpumpen in der SI-Basiseinheit Länge wird ein mathematisches Modell angegeben, das sowohl für die Berechnung der Zusammensetzung als auch für die Abschätzung der Unsicherheit der Kalibriergase zugrunde gelegt wird. Kalibriergase, die nach dem in dieser Norm beschriebenen absoluten volumetrischen Verfahren unter Einsatz von Kolbenpumpen dynamisch hergestellt werden, erfüllen die Anforderung nach direkter Rückführung auf das SI.

Die Gas fördernden geometrischen Volumina der einzelnen Kolbenpumpen sind durch ihre Zylinderdurchmesser, Kolbenhubh hen und Hubzahlen vollständig bestimmt.

Das in DIN 51898-1 beschriebene Verfahren geht bei den eingesetzten Gasen grundsätzlich von reinen Gasen aus. In DIN 51898-2¹⁾ werden auch Gasgemische als Eingangsgase behandelt. Die kommerziell verfügbaren Gasmischpumpen sind zur dynamischen Herstellung von Zwei- und Multikomponentengasgemischen geeignet.

Im Unterschied zu den anderen Verfahren zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen werden die einzelnen von den Kolbenpumpen geförderten Gasströme nicht durch Vergleichsmessungen kalibriert.

Die Zusammensetzung der Kalibriergase wird mit dem dargestellten mathematischen Modell berechnet, wobei Abweichungen vom idealen Gasgesetz mittels der in der DIN EN ISO 14912 angegebenen Rechenverfahren und Stoffdaten (Druck-Virialkoeffizienten) berücksichtigt werden. Die Zusammensetzung wird vorzugsweise in Stoffmengenanteilen sowie alternativ in Volumenanteilen ausgedrückt.

ANMERKUNG Stoffmengenanteile haben gegenüber Volumenanteilen den Vorteil der Unabhängigkeit von Druck und Temperatur und lassen sich bei Bedarf nach DIN EN ISO 14912 in andere Zusammensetzungsgrößen, z. B. Massenkonzentrationen, umrechnen.

Die berechnete Zusammensetzung kann mit der eingesetzten Pumpe über einen definierten Bereich verifiziert werden. Die Vorgehensweise wird in der Norm beschrieben.

Beispiele für die Validierung auf höchster metrologischer Ebene werden für Gasgemische in Bereichen der Zusammensetzung über mehrere Dekaden angegeben. Die Mindestanforderungen und der Mindestumfang für Verfahren zur Validierung von Gasmischpumpen werden aufgezeigt.

Unter der Voraussetzung, dass bei Validierung und Herstellung der Gasgemische strenge und umfassende Qualitätssicherungsmaßnahmen angewandt werden, besitzt dieses Verfahren für diesen validierten Bereich das Potential zur Herstellung von Kalibriergasen höchster Genauigkeit.

1) In Vorbereitung.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen aus reinen Gasen — bestehend aus zwei oder mehreren Komponenten — mittels kommerziell verfügbarer Gasmischpumpen mit mindestens zwei Kolbenpumpen, die mit definierten Hubzahlverhältnissen angetrieben werden, fest.

Die für den jeweiligen Einsatz geeignete Peripherie für Gasaufgabe und Homogenisierung ist ebenfalls kommerziell verfügbar und bildet mit der Gasmischpumpe eine funktionelle Einheit.

Gasmischpumpen mit mehreren Kolbenpumpen sind für die Herstellung von Multikomponentengasgemischen geeignet, wobei der Einstellbereich der Anteile der einzelnen Komponenten im Gasgemisch durch das Verhältnis der geometrischen Hubvolumina der zugehörigen Kolbenpumpen bestimmt ist. Das geometrische Hubvolumen wird dem von der jeweiligen Pumpe geförderten Gasvolumen gleichgesetzt. Voraussetzung dafür ist, dass beim Betrieb der Pumpe im Rahmen der zulässigen Hubzahlen der Förderfaktor — im Vergleich zur angegebenen Unsicherheit — nicht signifikant von 1 abweicht.

DIN 51898-1 behandelt die Herstellung von Kalibriergasen aus handelsüblichen (ggf. nachgereinigten) reinen Gasen, wobei die Auswirkungen von Verunreinigungen der Eingangsgase auf die Zusammensetzung der Kalibriergase bei der Abschätzung der Unsicherheit berücksichtigt werden.

Trockene Luft wird als reines Gas mit der in DIN EN ISO 14912 angegebenen Zusammensetzung und den dort angegebenen Eigenschaften betrachtet.

Bei diesem Verfahren sind einstufige Verdünnungen bis 1 : 1 000 in diskreten Schritten möglich.

Die erreichbare relative erweiterte Unsicherheit der Zusammensetzung ($k = 2$, Vertrauensniveau 95 %) beträgt bei optimaler Konfiguration und Handhabung 0,1 % (Berechnung siehe 8.3 und 8.4, Beispiele siehe Anhang C).

Niedrigere Gehalte sind bei Anwendung mehrstufiger Verdünnung oder durch Einsatz von Vorgemischen erreichbar (siehe DIN 51898-2¹⁾).

Der Bereich der derzeit verfügbaren Volumenströme der Kalibriergasgemische reicht von 5 l/h bis 500 l/h.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN V ENV 13005²⁾, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

DIN EN ISO 14912, *Gasanalyse — Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische*

2) Identisch mit GUM.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Referenzbedingungen

Bezugswerte für Druck und Temperatur des Kalibriergasgemisches bei der Angabe der Zusammensetzung in Volumenanteilen

3.2

Nominalhubzahl

maximal einstellbare Hubzahl einer Kolbenpumpe

3.3

Hubzahl

Produkt aus eingestelltem Untersetzungsverhältnis des Schaltgetriebes und der Nominalhubzahl einer Kolbenpumpe

3.4

Untersetzungsverhältnis

durch das Schaltgetriebe in diskreten Schritten einstellbares Verhältnis von Ausgangshubzahl (Kolbenpumpe) zu Nominalhubzahl

3.5

Hubvolumen

geometrisches Fördervolumen je Hub einer Kolbenpumpe, berechnet aus Zylinderdurchmesser und Hubhöhe des Kolbens

3.6

Verifizierung

Bestätigung der Erfüllung der festgelegten Anforderungen durch Untersuchungen und Beschaffung von objektiven Beweisen an die berechnete Zusammensetzung von Kalibriergasen in einem gegebenen Anwendungsbereich

3.7

Validierung

Bestätigung des Verfahrens durch Untersuchungen und Beschaffung von objektiven Beweisen, dass dieses die Anforderungen für einen festgesetzten vorgesehenen Bereich von Kalibriergasen erfüllt

3.8

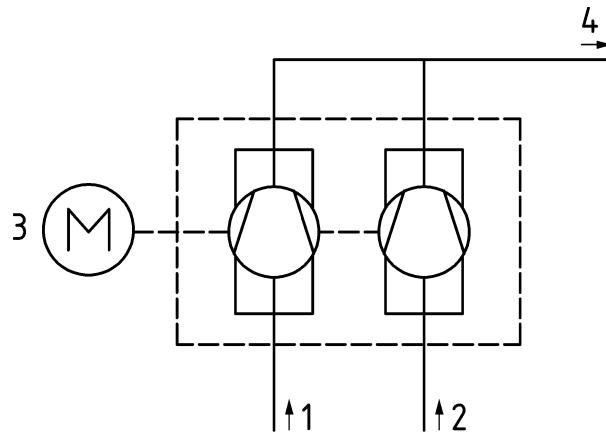
Portion

definierte Menge eines Gases, deren Größe als Stoffmenge, Masse oder Volumen (bei festgelegtem Druck und festgelegter Temperatur) angegeben werden kann

4 Kurzbeschreibung

Die dynamische Herstellung von Kalibriergasen mit genau definierter Zusammensetzung erfolgt mit Gasmischpumpen, deren Herzstück aus zwei oder mehreren pneumatisch voneinander getrennten Kolbenpumpen besteht (siehe Bilder 1, 2 und 3). Der Antrieb der Kolbenpumpen erfolgt von nur einem gemeinsamen Motor über entsprechende Zahnraduntersetzungen und Schaltgetriebe. Das Verhältnis der Hubzahlen der einzelnen Kolbenpumpen zueinander ist durch die eingestellten Untersetzungsverhältnisse eindeutig definiert.

Die geometrischen Hubvolumina der Kolbenpumpen sind eindeutig durch den Durchmesser der Zylinder, die Hubhöhe der Kolben sowie durch die jeweilige Hubzahl bestimmt.



Legende

- 1 Gas 1
- 2 Gas 2
- 3 Antriebsmotor
- 4 Gas 1 + Gas 2

Bild 3 — Prinzip einer Gasmischpumpe mit zwei Kolbenpumpen

5 Herstellung der Kalibriergase

Die Eingangsgase müssen den Kolbenpumpen unter atmosphärischem Druck mit geringem Überdruck und mit konstanter Temperatur (vorzugsweise Raumtemperatur) zugeführt werden. Der Einsatz von Perlgefäßen vor den Gaseingängen (siehe Bild 4a)) hat sich zur Kontrolle eines ausreichenden Überdrucks der Eingangsgase bewährt, mit dem ein Ansaugen von Falschlufte verhindert wird. Durch die Anordnung der Perlgefäße im Bypass und bei richtiger Einfüllhöhe der Sperrflüssigkeit in den Perlgefäßen wird auch die Forderung nach Aufgabe der Eingangsgase unter atmosphärischem Druck erfüllt. Zur Reduzierung des Gasverbrauchs wird der Einsatz entsprechend fein einstellbarer Nadelventile oder Membranregler empfohlen. Bei Verwendung von Gasen aus Druckgasflaschen müssen die Gase vor der Aufgabe durch entsprechende ein- oder zweistufige Druckminderer auf Atmosphärendruck entspannt werden.

Mit Hilfe der Untersetzungsverhältnisse werden die geförderten Gasströme an den Kolbenpumpen so eingestellt, dass die gewünschte Zusammensetzung des Kalibriergases erreicht wird.

Hinter den Kolbenpumpenausgängen werden die zusammengeführten Gasströme zur Homogenisierung durch ein bzw. mehrere Mischgefäße geleitet. Die Einrichtung zur Homogenisierung (z. B. Mischgefäße, siehe Bild 4b)) ist den unterschiedlichen Fördervolumina und Verdünnungen anzupassen. Die Homogenität des Gasgemisches ist im Rahmen der Validierung nachzuweisen, d. h. die Wirksamkeit dieser Mischgefäße ist für die verschiedenen Gasgemische mit einem geeigneten Verfahren zu verifizieren.

Bei Entnahme von größeren Gasmengen aus Druckgasflaschen ist auf den Joule-Thomson-Effekt zu achten (eventuelle Abkühlung des entnommenen Gases durch Entspannung bzw. bei verflüssigten Gasen durch die Verdampfung). Ein Beispiel eines Systems zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen nach dem absoluten volumetrischen Verfahren ist in Bild 5 dargestellt. Gegebenenfalls kann eine Thermostatisierung der Kolbenpumpen und eine Wiederaufwärmung der Eingangsgase vorgesehen werden (wie in Bild 6 gezeigt).

ANMERKUNG 1 Die Thermostatisierung der Eingangsgase und der Kolbenpumpen führt grundsätzlich zu einer Verringerung der Gesamtunsicherheit.

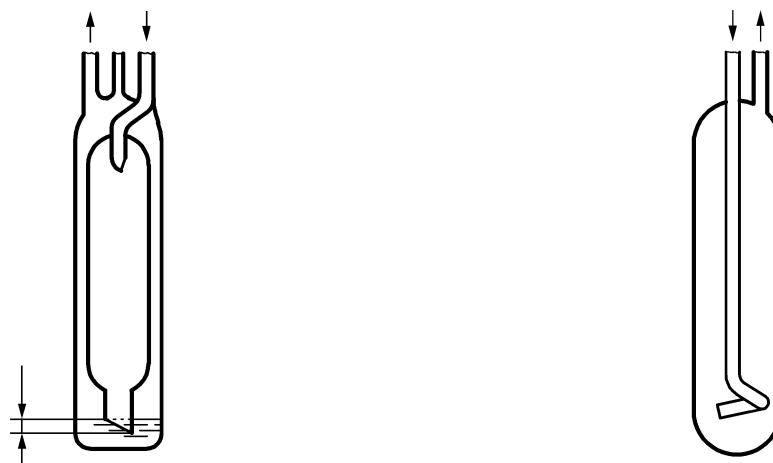
Das Kalibriergas am Ausgang des Gesamtsystems steht nahezu drucklos zur Verfügung. Der Strömungswiderstand in Mischgefäßen, Pulsationsdämpfern und Gastransferleitungen muss vernachlässigbar klein gehalten werden. Für einen eventuell notwendigen Überdruck muss separat Sorge getragen werden.

ANMERKUNG 2 Durch das Herstellprinzip kann es zu pulsierenden Gasströmen am Ausgang des Systems kommen. Diese Pulsation kann mit geeigneten technischen Mitteln (z. B. Dämpfer oder Bypass) verringert werden.

Vor der Herstellung von Kalibriergasen ist das Gesamtsystem auf Dichtheit und Verschmutzung der Gaswege zu überprüfen.

WARNUNG — Die Eingangsgase dürfen nicht miteinander reagieren. Besteht die Möglichkeit der Bildung von gefährlichen Gasgemischen, sind entsprechende Vorsichts- und Sicherheitsmaßnahmen zu beachten. Die sichere Ableitung toxischer und brennbarer Gase ist durch den Betreiber sicherzustellen. Wenn durch die Mischung der Eingangsgase entzündliche oder explosionsfähige Gemische entstehen können, ist der Kontakt mit Zündquellen zu vermeiden und die einschlägigen Sicherheitsvorschriften sind zu beachten.

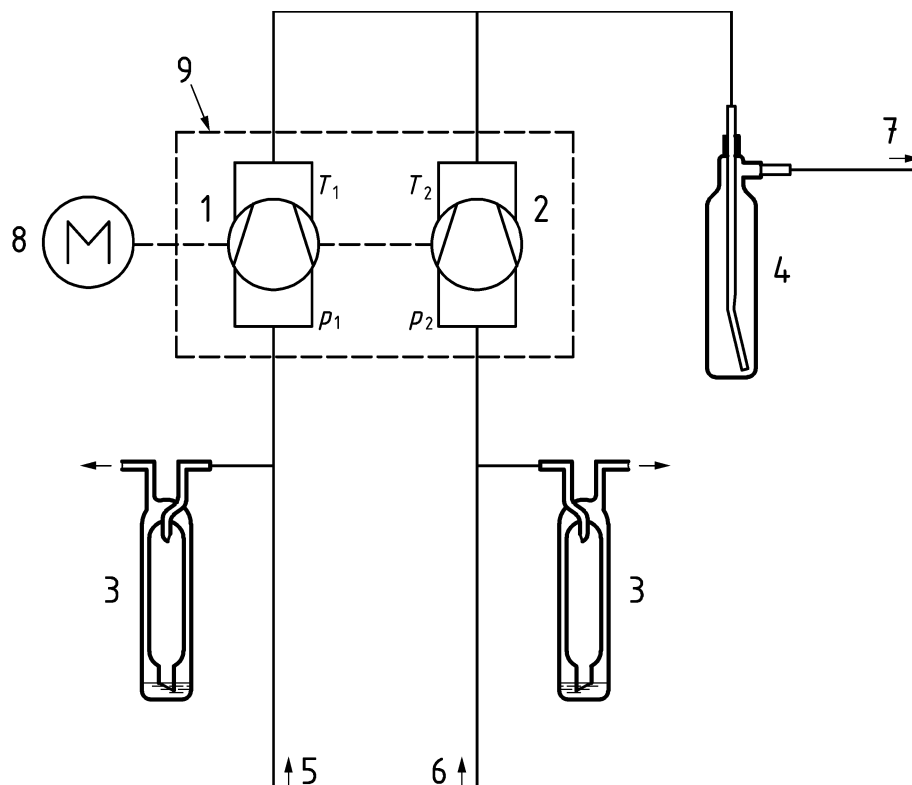
WARNUNG — Bei der Einstellung der gewünschten Anteile der Eingangsgase ist zu beachten, dass während der Umstellphase kurzfristig Konzentrationsspitzen auftreten können.



a) Darstellung eines Perlgefäßes

b) Darstellung eines Mischgefäßes

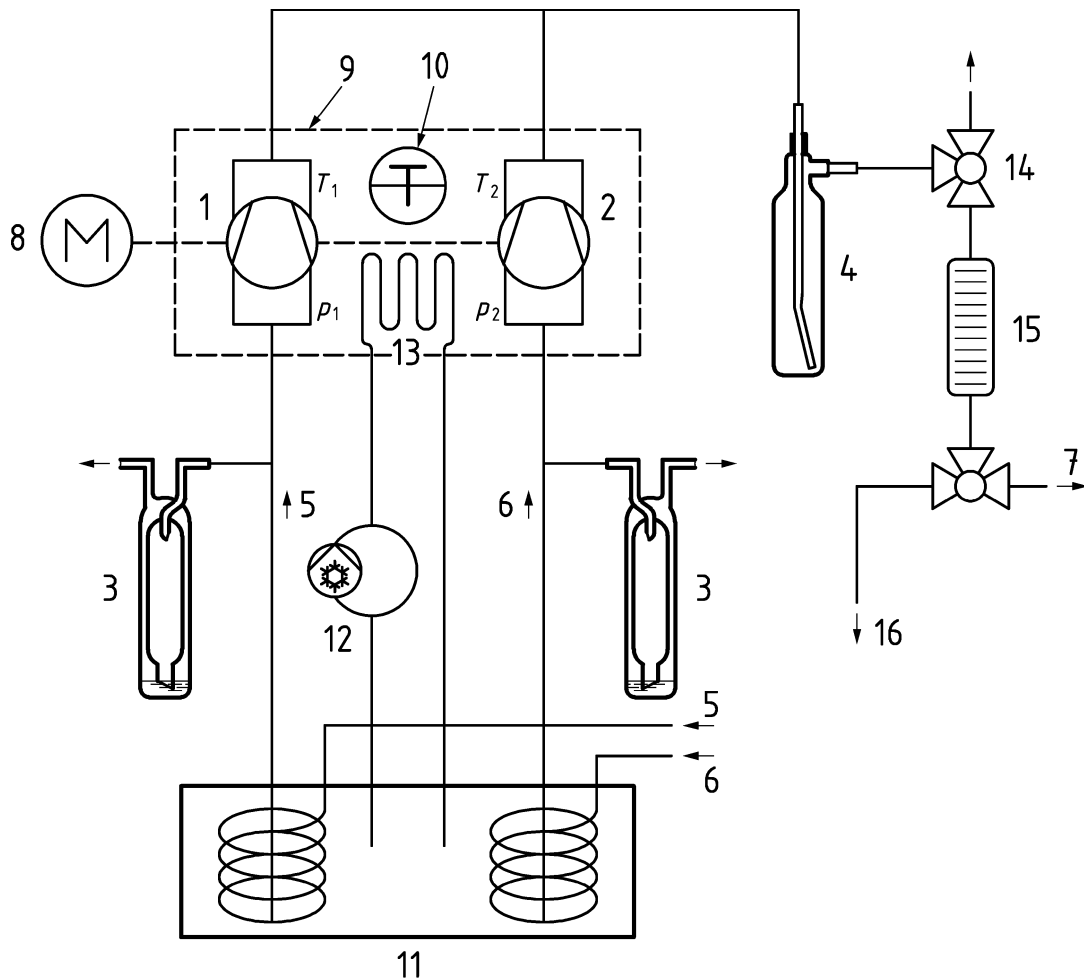
Bild 4 — Schematische Darstellung von Gefäßen



Legende

1	Kolbenpumpe 1	6	Gaseingang 2	p_1	Druck 1
2	Kolbenpumpe 2	7	Gasausgang	p_2	Druck 2
3	Perlggefäß	8	Antriebsmotor	T_1	Temperatur 1
4	Mischgefäß	9	Montageplatte	T_2	Temperatur 2
5	Gaseingang 1				

Bild 5 — Beispiel für ein System zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen nach dem absoluten volumetrischen Verfahren



Legende

1	Kolbenpumpe 1	6	Gaseingang 2	11	Thermostat	16	Vakuum
2	Kolbenpumpe 2	7	Gasausgang	12	Umwälzpumpe	p_1	Druck 1
3	Perlgefäß	8	Antriebsmotor	13	Kühlplatte	p_2	Druck 2
4	Mischgefäß	9	Montageplatte	14	Umschaltventil	T_1	Temperatur 1
5	Gaseingang 1	10	Thermometer	15	Pulsationsdämpfer	T_2	Temperatur 2

Bild 6 — Beispiel eines Systems zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen nach dem absoluten volumetrischen Verfahren mit Thermostatisierung

6 Einflussfaktoren

6.1 Einflussfaktoren und Effekte

In diesem Abschnitt werden die Einflussfaktoren behandelt, die signifikante Auswirkungen auf das Ergebnis haben können: die Unsicherheit der berechneten Gehalte sowie Abweichungen der tatsächlichen von den berechneten Gehalten. Mit der geforderten umfassenden Verfahrensvalidierung wird geprüft, ob das mathematische Modell und das darauf aufgebaute Unsicherheitsbudget vollständig sind. Das ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Richtigkeit der berechneten Zusammensetzung.

Tabelle 1 — Einflussfaktoren und Effekte

Nr.	Einflussfaktor/Effekt	wesent- lich	unwesent- lich	Hinweise
1	Einstellzeit	X	—	Die Kalibrier gases dürfen erst eingesetzt werden, nachdem das System einen stabilen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Als Indikator dient z. B. das stabile Messsignal eines geeigneten Analysators.
2	Messunsicherheit des geometrischen Hubvolumens	X	—	Die Messunsicherheit des geometrischen Hubvolumens wird bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung berücksichtigt. Sie wird vom Hersteller angegeben. Siehe 8.2.1.
3	Abweichung des Förderfaktors von 1	X	—	Die Unsicherheit bezüglich dieser Abweichung wird bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung berücksichtigt. Angaben zu diesem Unsicherheitsbeitrag werden vom Hersteller bereitgestellt. Siehe 8.2.4.
4	Unsicherheit der Hubzahl	—	X	Entfällt. Relevant wären nur die Abweichungen der Hubzahlverhältnisse von den Einstellungen. Bei Antrieb durch einen gemeinsamen Motor und festen Zahnrad- untersetzungen für die einzelnen Kolbenpumpen können solche Abweichungen nur bei Defekten der Mischpumpe auftreten.
5	Temperaturabhängigkeit des Zylinderdurchmessers	—	X	Die Auswirkungen der thermischen Ausdehnung auf Zylinderdurchmesser und Hubhöhe sind im Vergleich zur Messunsicherheit vernachlässigbar.
6	Temperaturabhängigkeit des Durchmessers der Exzentrerscheibe (Kolbenhubhöhe)	—	X	
7	Unsicherheit des Realgasfaktors	X	—	Die Unsicherheit der Realgasfaktoren der Eingangsgase wird bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung berücksichtigt. Sie wird nach DIN EN ISO 14912 u. a. aus der Unsicherheit der Druck-Virialkoeffizienten der betreffenden reinen Gase berechnet. Siehe 8.2.5.
8	Unsicherheit der allg. Gaskonstanten	—	X	Nicht relevant. Die Gaskonstante kürzt sich bei der Berechnung der Stoffmengenanteile und der Volumenanteile heraus.

Nr.	Einflussfaktor/Effekt	wesent- lich	unwesent- lich	Hinweise
9	Unsicherheit des Drucks im Zylinder	X	—	Die Unsicherheit des Drucks im Zylinder wird bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung berücksichtigt. Sie setzt sich aus drei Beiträgen zusammen, die teils vom Anwender bestimmt, teils vom Hersteller bereitgestellt werden. Siehe 8.2.2.
10	Unsicherheit der Temperatur im Zylinder	X	—	Die Unsicherheit der Temperatur im Zylinder wird bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung berücksichtigt. Sie setzt sich aus drei Beiträgen zusammen, die teils vom Anwender bestimmt, teils vom Hersteller bereitgestellt werden. Siehe 8.2.3.
11	Verunreinigungen der Eingangsgase: Fehlbetrag beim Gehalt der Hauptkomponente	X	—	Geringe Verunreinigungen der Eingangsgase werden bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung berücksichtigt, nicht jedoch bei der Zusammensetzung selbst. Die entsprechenden Eingangsunsicherheiten werden aus der Spezifikation der Eingangsgase abgeleitet. Siehe 8.2.6.
12	Verunreinigungen der Eingangsgase: Querverunreinigungen durch andere Gase	X	—	
13	Fördervolumenstrom	a	—	Der Fördervolumenstrom muss der Spezifikation für die Gültigkeit der angegebenen Unsicherheit des Förderfaktors entsprechen. Anderenfalls ist mit größeren Abweichungen des Förderfaktors von 1 zu rechnen, als durch die angegebene Unsicherheit abgedeckt ist. Siehe 8.2.1.