

DIN 51898-2



ICS 71.040.40

**Gasanalyse –
Absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von
Kalibriergasen –
Teil 2: Herstellung aus Gasgemischen**

Gas analysis –
Absolute volumetric method for dynamic preparation of calibration gases –
Part 2: Preparation from gas mixtures

Analyse des gaz –
Méthode absolue volumétrique pour la préparation dynamique de mélanges de gaz pour
étalonnage –
Partie 2: Préparation à base de gaz melanges

Gesamtumfang 45 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
DIN-Normenausschuss Gastechnik (NAGas)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Anforderungen an die Eingangsgase	7
4.1 Reingase	7
4.2 Gasgemische	7
5 Herstellung der Kalibrier gases	8
5.1 Einstufige Herstellung unter Verwendung von Gasgemischen	8
5.2 Mehrstufige Verdünnung von Reingasen und Gasgemischen	8
5.3 Einflussfaktoren	10
6 Symbole und Abkürzungen	10
7 Eingangsdaten für die Kalibrier gasberechnung	12
7.1 Kennwerte der Eingangsgase	12
7.1.1 Allgemeines	12
7.1.2 Gasgemische	12
7.1.3 Reingase	14
7.2 Dimensionelle Kennwerte der Kolbenpumpen	15
7.3 Betriebsparameter der Kolbenpumpen	16
7.3.1 Allgemeines	16
7.3.2 Hubzahl	16
7.3.3 Druck	16
7.3.4 Temperatur	17
7.3.5 Förderfaktor	17
8 Kalibrier gasberechnung bei einstufiger Herstellung	18
8.1 Herstellung aus Gasgemischen	18
8.1.1 Berechnung der Komponentengehalte	18
8.1.2 Berechnung der Unsicherheit der Komponentengehalte	18
8.2 Herstellung aus Gasgemischen und Reingasen	19
8.2.1 Berechnung der Komponentengehalte	19
8.2.2 Berechnung der Unsicherheit der Komponentengehalte	19
9 Kalibrier gasberechnung bei mehrstufiger Verdünnung	19
9.1 Allgemeines	19
9.2 Zusätzliche Symbole	20
9.3 Verdünnung von Reingasen	20
9.3.1 Allgemeines	20
9.3.2 Eingangsgrößen	20
9.3.3 Zwischenrechnungen	21
9.3.4 Berechnung der Analytgehalte	23
9.3.5 Berechnung der Unsicherheit der Analytgehalte	23
9.4 Verdünnung von Vorgemischen	24
9.4.1 Allgemeines	24

9.4.2	Eingangsgrößen	24
9.4.3	Zwischenrechnungen	25
9.4.4	Berechnung der Analytgehalte	25
9.4.5	Berechnung der Unsicherheit der Analytgehalte	25
10	Validierung und Verifikation	25
11	Rechentechnische Durchführung	26
Anhang A (informativ) Beispielrechnungen		27
A.1	Allgemeines	27
A.2	Einstufige Herstellung: Mischung von zwei Gasgemischen	27
A.3	Einstufige Herstellung: ein Gasgemisch und zwei Reingase	30
A.4	Mehrstufige Verdünnung eines Reingases	33
A.5	Mehrstufige Verdünnung eines Gasgemischs	35
Anhang B (informativ) Darstellung in Volumenanteilen		38
B.1	Allgemeines	38
B.2	Bestimmung der Volumenanteile der Komponenten	38
B.3	Bestimmung der Unsicherheit der Volumenanteile der Komponenten	39
Anhang C (informativ) Auswertungstechnische Alternativen		40
C.1	Alternative Behandlung der Unsicherheiten bei den Betriebsparametern der Kolbenpumpen	40
C.2	Alternativer Ansatz für die rechnerische Behandlung von Reingasen	41
C.2.1	Berechnung der Zusammensetzung	41
C.2.2	Bestimmung der Realgasfaktoren	42
Anhang D (informativ) Überschlagsrechnungen		43
D.1	Überschlagsrechnungen bei der Herstellung aus Reingasen	43
D.2	Überschlagsrechnungen bei der Herstellung aus Gasgemischen	44
D.3	Überschlagsrechnungen bei der Verdünnung von Reingasen	44

Vorwort

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

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.

Diese Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit „ppm“ die in Deutschland nicht zugelassen ist. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist.

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*;
- Teil 3: *Ein-Kolbenpumpensysteme* (geplant).

Einleitung

DIN 51898-1 behandelt die Herstellung von Kalibriergasen aus handelsüblichen (ggf. nachgereinigten) reinen Gasen (Reingasen). Sie beschränkt sich dabei auf die einstufige Herstellung. Mit den kommerziell verfügbaren Gasmischpumpen lassen sich auf diese Weise Kalibriergase mit zwei bis vier Komponenten und Gehalten von 0,1 Mol-% bis 99,9 Mol-% herstellen.

Niedrigere Gehalte (Kalibriergase für die Spurenanalytik) sind durch den Einsatz von Vorgemischen oder durch mehrstufige Verdünnung erreichbar, ebenso eine größere Anzahl von Komponenten (z. B. Kalibriergase für die Erdgasanalytik). DIN 51898-2 behandelt die für diese Zwecke erforderliche Erweiterung der Herstellungs- und Auswertungsmethodik:

- einstufige Herstellung unter Verwendung von Gasgemischen als Eingangsgase;
- mehrstufige Verdünnung von Reingasen und Gasgemischen.

Da die Herstellung von Gasgemischen mit Kolbenpumpensystemen in DIN 51898-1 umfassend beschrieben wird, beschränkt sich DIN 51898-2 hinsichtlich der Herstellungsmethodik auf die zusätzlichen Anforderungen, die bei der Verwendung von Gasgemischen als Eingangsgase und bei mehrstufigen Verdünnungen zu beachten sind.

1 Anwendungsbereich

DIN 51898-2 legt Erweiterungen der in DIN 51898-1 beschriebenen Herstellungs- und Auswertungsmethodik fest:

- einstufige Herstellung unter Verwendung von Gasgemischen als Eingangsgas;
- mehrstufige Verdünnung von Reingasen und Gasgemischen.

Zweck dieser Erweiterungen ist die normative Erfassung bedeutender Einsatzgebiete von Kolbenpumpensystemen, die über die einstufige Herstellung von Kalibriergasen aus Reingasen hinausgehen:

- Einsatz als Verdünnungssysteme zur Herstellung von Kalibriergasen mit Gehalten im ppm- und sub-ppm-Bereich;
- Einsatz als Mischsysteme für Kalibriergase zur Herstellung von Multikomponenten-Gemischen oder „interpolierenden“ Kalibriergasen für Mehrpunktkalibrierungen.

Die Zusammensetzung der Kalibriergase wird in Stoffmengenanteilen berechnet; die Darstellung in Volumenanteilen wird in einem informativen Anhang B behandelt.

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 51898-1:2014-05, *Gasanalyse — Absolutes volumetrisches Verfahren zur dynamischen Herstellung von Kalibriergasen — Teil 1: Herstellung aus reinen Gasen*

DIN EN ISO 14912:2006-11, *Gasanalyse — Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische (ISO 14912:2003); Deutsche Fassung EN ISO 14912:2006*

DIN EN ISO 16664, *Gasanalyse — Handhabung von Kalibriergasen und Gasgemischen – Richtlinien (ISO 16664)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 51898-1 sowie die folgenden.

3.1

Eingangsgas

Reingas oder Gasgemisch, das bei der Herstellung eines Kalibriergases eingesetzt wird

3.2

Querverunreinigung

Verunreinigung eines Eingangsgases mit einer spezifizierten Komponente des Kalibriergases

Anmerkung 1 zum Begriff: Ob eine Verunreinigung eine Querverunreinigung ist, hängt von der Zusammensetzung des jeweiligen Kalibriergases ab.

4 Anforderungen an die Eingangsgase

4.1 Reingase

Die Anforderungen an Reingase als Eingangsgase sind mit denen in DIN 51898-1 identisch: Zulässig sind handelsübliche Reingase, bei denen

- a) der Mindestgehalt der Hauptkomponente und
 - b) Höchstwerte für den Gehalt der Querverunreinigungen
- angegeben sind.

Bei Gasgemischen müssen für alle Komponenten der Gehalt und seine Unsicherheit angegeben sein.

Für die Herstellung von Kalibriergasen können handelsübliche Reingase eingesetzt werden. Für die Verwendung als Eingangsgas bei der Herstellung eines Kalibriergases müssen folgende Daten vorliegen:

- der Mindestwert für den Stoffmengenanteil des Hauptbestandteils (Reinheit),
- Höchstwerte für den Stoffmengenanteil sämtlicher Querverunreinigungen.

Falls solche Daten fehlen, müssen sie beim Hersteller erfragt oder durch ergänzende Reinheitsanalysen bestimmt werden.

Gelegentlich sind Reinheitsangaben nicht mehr als ein allgemeines „Qualitätslabel“. Deshalb muss der Anwender sich vergewissern, dass die Reinheitsangaben des Herstellers tatsächlich den Mindestgehalt des Hauptbestandteils darstellen.

Falls der Gehalt einer Querverunreinigung für die vorgesehene Anwendung zu hoch ist, muss das Gas nachgereinigt oder durch ein besser geeignetes Gas ersetzt werden.

4.2 Gasgemische

Für die Herstellung von Kalibriergasen können handelsübliche Gasgemische eingesetzt werden. Alternativ kommen selbst hergestellte Gasgemische in Betracht. Für die Verwendung als Eingangsgas bei der Herstellung eines Kalibriergases müssen folgende Daten vorliegen:

- der Stoffmengenanteil sämtlicher Komponenten des Gasgemischs,
- die Standardunsicherheit der Stoffmengenanteile.

Üblicherweise wird bei Gasgemischen keine Angabe für den Gehalt der Matrixkomponente gemacht. Dann wird deren Stoffmengenanteil aus der Summe der Stoffmengenanteile der anderen Komponente (als Differenz zu 1) berechnet, die zugehörige Standardunsicherheit durch quadratische Addition der Standardunsicherheiten für die anderen Komponenten.

Üblicherweise werden bei Gasgemischen keine Angaben zu Verunreinigungen gemacht. Die Verunreinigungen werden stillschweigend der Matrixkomponente zugeschlagen. Querverunreinigungen mit spezifizierten Spurenkomponenten des Kalibriergases können jedoch signifikante Auswirkungen haben. Deshalb müssen in derartigen Fällen beim Hersteller Informationen über kritische Verunreinigungen eingeholt werden.

Ein hoher Gehalt an Verunreinigungen kann dazu führen, dass der Realgasfaktor der Matrix signifikant von dem der reinen Matrixkomponente abweicht. Dann muss diese Abweichung durch einen entsprechenden Unsicherheitsbeitrag berücksichtigt werden. Deshalb müssen vom Hersteller Angaben zur „Matrixreinheit“, d. h. über den maximalen Gesamtgehalt an Verunreinigungen eingeholt werden.

5 Herstellung der Kalibriergase

5.1 Einstufige Herstellung unter Verwendung von Gasgemischen

Die einstufige Herstellung der Kalibriergase erfolgt nach DIN 51898-1. Die Vorgehensweise bei der Herstellung von Kalibriergasen ist weitgehend unabhängig davon, ob es sich bei den Eingangsgasen um Reingase oder um Gasgemische handelt.

Als zusätzliche Maßgabe sind Vorkehrungen zu treffen, mit denen verhindert wird, dass bei Entnahme und Transfer der als Eingangsgase vorgesehenen Gasgemische Veränderungen der Zusammensetzung auftreten. Das betrifft insbesondere Gasgemische mit sehr kleinem Analytgehalt. Dabei sind die Maßgaben nach DIN EN ISO 16664 zu beachten.

5.2 Mehrstufige Verdünnung von Reingasen und Gasgemischen

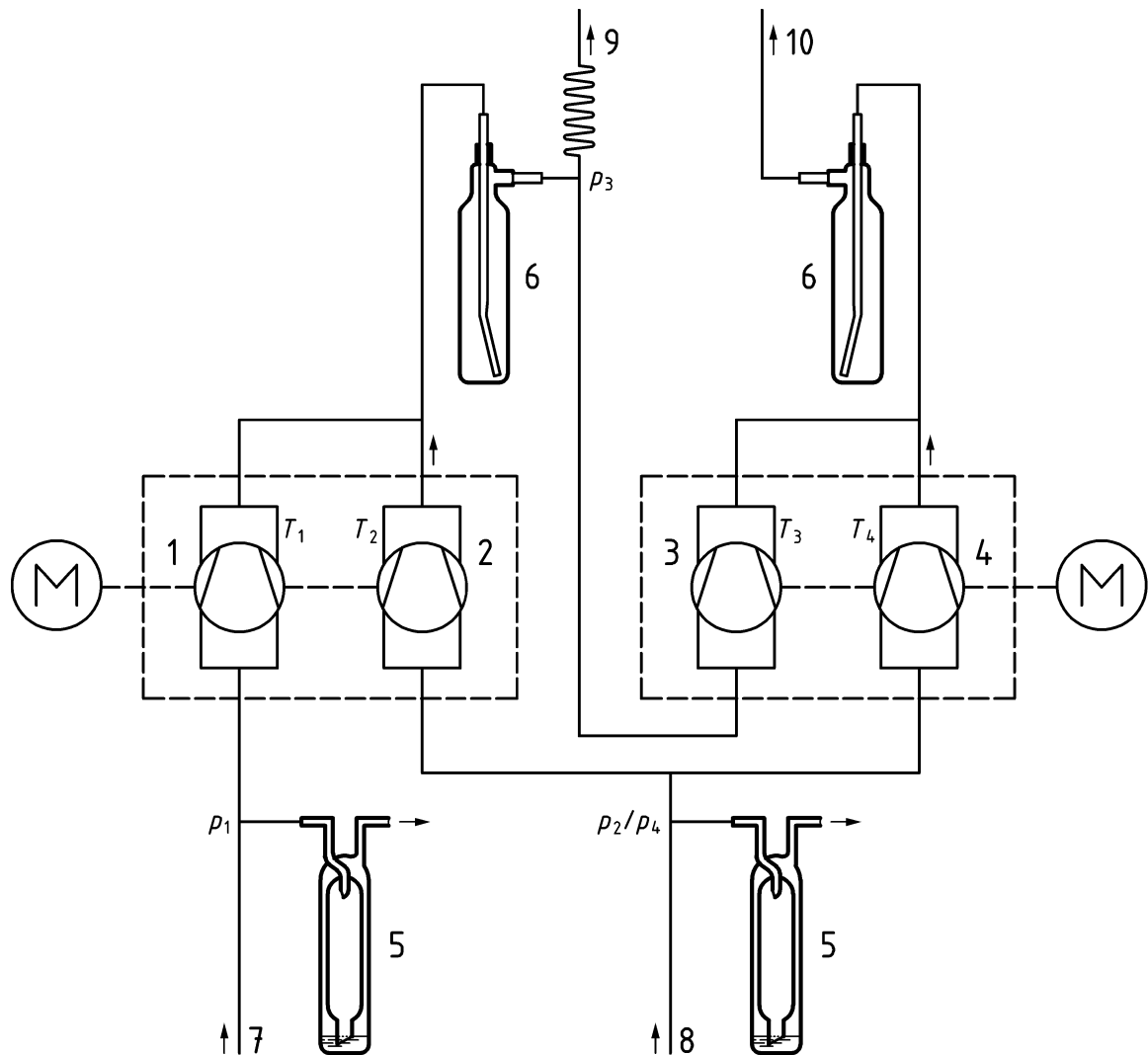
Die mehrstufige Verdünnung eines „Analytgases“ (Reingas oder Gasgemisch) mit einem „Matrixgas“ erfolgt mit einer entsprechenden Anzahl von Kolbenpumpenpaaren (A_1, M_1) , (A_2, M_2) , ...

Die Kolbenpumpen A_1 , A_2 , ... fördern das Analytgas bzw. dessen Verdünnungen, die Kolbenpumpen M_1 , M_2 , ... fördern das den Pumpen parallel zugeführte Matrixgas. Die mit dem Kolbenpumpenpaar (A_1, M_1) geförderten Gasportionen werden gemischt und erzeugen so die Verdünnung 1.

Im zweiten Verdünnungsschritt werden ein Teilstrom der Verdünnung 1 von der Kolbenpumpe A_2 sowie das Matrixgas von der Kolbenpumpe M_2 angesaugt und die geförderten Gasportionen gemischt. Die so erzeugte Verdünnung 2 wird der vorgesehenen Verwendung zugeführt oder weiter verdünnt. Der restliche Teilstrom der Verdünnung 1 wird abgeführt.

Für eine dritte Verdünnung werden ein Teilstrom der Verdünnung 2 von der Kolbenpumpe A_3 sowie das Matrixgas von der Kolbenpumpe M_3 angesaugt und die mit dem Pumpenpaar (A_3, M_3) geförderten Gasportionen gemischt. Die so erzeugte Verdünnung 3 wird der vorgesehenen Verwendung zugeführt oder noch weiter verdünnt. Der restliche Teilstrom der Verdünnung 2 wird abgeführt.

Für die Berechnung der Zusammensetzung der Verdünnungen werden der Druck am Eingang und die Temperatur in der Zylinderwandung der einzelnen Kolbenpumpen benötigt.



Legende

- | | |
|---|----------------------------|
| 1 Kolbenpumpe A_1 | 6 Mischgefäß |
| 2 Kolbenpumpe M_1 | 7 Gaseingang Analytgas |
| 3 Kolbenpumpe A_2 | 8 Gaseingang Matrixgas |
| 4 Kolbenpumpe M_2 | 9 Gasausgang Verdünnung 1 |
| 5 Perlgefäß | 10 Gasausgang Verdünnung 2 |
| p_1, p_2, p_3, p_4 Drücke mit $p_2 = p_4$ | M Antriebsmotor |
| T_1, T_2, T_3, T_4 Temperaturen | |

Bild 1 — Beispiel für den Aufbau eines Systems für zweistufige Verdünnungen

Bei einer zweistufigen Verdünnung (siehe Bild 1) können alternativ zwei separate 2-Kanal-Systeme mit jeweils eigenem Antriebsmotor oder ein 4-Kanal-System mit einem gemeinsamen Antriebsmotor für alle Kolbenpumpen eingesetzt werden. Entsprechende Alternativen gelten bei Systemen für drei und mehr Verdünnungsstufen.

Das Verdünnungssystem muss so ausgelegt sein und betrieben werden, dass

- keine Außenluft angesaugt wird,
- eine Rückdiffusion von Querverunreinigungen aus der Außenluft über das Ableitungssystem für die Verdünnungsüberschüsse verhindert wird,
- der Druck am Eingang der Kolbenpumpen konstant ist.

Um das Ansaugen von Außenluft zu verhindern, muss den Kolbenpumpen jederzeit ein ausreichender Überschuss an Gasfluss angeboten werden. An den Eingängen für das Analytgas und das Matrixgas können zur Kontrolle jeweils ein Perlgäß im Bypass angeschlossen werden. Alternativ können an diesen Gaseingängen Membranregler mit niedrigem Öffnungsdruck als Schaltventile eingesetzt werden.

Der von den Kolbenpumpen A_2 , A_3 , ... angesaugte Teilstrom der Verdünnungen 1, 2, ... darf zu keinem Zeitpunkt mehr als 90 % des Gasstroms aus der vorherigen Verdünnungsstufe betragen. Am Ausgang des abgeführten Teilstroms müssen das Ansaugen von Außenluft und eine Rückdiffusion von Querverunreinigungen aus der Außenluft mit geeigneten Maßnahmen verhindert werden (ausreichend bemessenes Puffervolumen des Ableitungssystems mit abschließenden Membranventil o. ä.).

Falls der Analysator auf Durchflussschwankungen reagiert, muss im Gasausgang ein Pulsationsdämpfer (Puffergefäß o. ä.) installiert werden.

5.3 Einflussfaktoren

Die Einflussfaktoren bei der Herstellung von Kalibriergasen werden in DIN 51898-1 behandelt. Sie sind weitgehend unabhängig davon, ob es sich bei den Eingangsgasen um Reingase oder um Gasgemische handelt.

Bei Reingasen als Eingangsgase sind Verunreinigungen und ihre Auswirkungen (Fehlbetrag beim Gehalt des Hauptbestandteils, Querverunreinigungen durch andere Komponenten) ein wesentlicher Einflussfaktor. Das Gegenstück bei Gasgemischen ist die Unsicherheit der Zusammensetzung.

6 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieser Norm gelten die Formelzeichen nach Tabelle 1. Sie stimmen im Wesentlichen mit den Formelzeichen nach DIN 51898-1:2014-05, Tabelle 2, überein. Abweichungen und Ergänzungen betreffen Kenngrößen für die Komponenten des Kalibriergases.

Abweichend von DIN 51898-1 werden als Indizes für die Komponenten des Kalibriergases Großbuchstaben verwendet, während für die Eingangsgase weiterhin Kleinbuchstaben verwendet werden. Soweit möglich und zweckmäßig, werden Reingase und deren Hauptbestandteil mit gleichen Buchstaben bezeichnet: a ist das Gas mit dem Hauptbestandteil A , umgekehrt ist A der Hauptbestandteil des Reingases a .

Tabelle 1 — Formelzeichen

Symbol/Index	Bedeutung	SI-Einheit
k, l	Indizes für die Kolbenpumpen des Gasmischsystems, zugleich Indizes für die mit diesen Kolbenpumpen geförderten Eingangsgase	—
A, C	Indizes für die Komponenten des Kalibrierungsgases	—
d_k	Durchmesser des Zylinders der Kolbenpumpe k	m
h_k	Hubhöhe des Kolbens im Zylinder der Kolbenpumpe k	m
V_{Hk}	Geometrisches Hubvolumen der Kolbenpumpe k	m ³
N_k	Hubzahl der Kolbenpumpe k	1
p_k	Druck in der Kolbenpumpe k (Volumen- und Zeitmittel)	Pa
T_k	Temperatur in der Kolbenpumpe k (Volumen- und Zeitmittel)	K
ϑ_k	Zahlenwert der Celsiustemperatur, die der Temperatur T_k entspricht	1
F_k	Förderfaktor für das mit der Kolbenpumpe k bei der Hubzahl N_k geförderte Eingangsgas	1
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314 472 Pa · m ³ /(mol · K))	Pa · m ³ /(mol · K)
Z_k	Realgasfaktor des Eingangsgases k (des durch die Kolbenpumpe k geförderten Gases)	1
B'_k	Zweiter Druck-Virialkoeffizient des Eingangsgases k	1/Pa
f_k	Mischungsfaktor für den Realgasfaktor des Eingangsgases k	1
Z_A	Realgasfaktor der Komponente A	1
B'_A	Zweiter Druck-Virialkoeffizient der Komponente A	1/Pa
n_k	Stoffmenge der durch die Kolbenpumpe k bei den Betriebsbedingungen p_k und T_k geförderten Gasportion des Eingangsgases k	mol
x_k	Stoffmengenanteil des Eingangsgases k im Kalibrierungsgas	1
x_A	Stoffmengenanteil der Komponente A im Kalibrierungsgas	1
x_{Ak}	Stoffmengenanteil der Komponente A im Eingangsgas k	1
$u(\dots)$	Standardunsicherheit einer Größe	—
$u_{\text{rel}}(\dots)$	Relative Standardunsicherheit einer Größe	—
$u^2(\dots)$	Varianz (quadrierte Standardunsicherheit) einer Größe	—
$u_{\text{rel}}^2(\dots)$	Relative Varianz (quadrierte relative Standardunsicherheit) einer Größe	—

7 Eingangsdaten für die Kalibriergasberechnung

7.1 Kennwerte der Eingangsgase

7.1.1 Allgemeines

Für die Kalibriergasberechnung werden folgende Kennwerte der Eingangsgase k benötigt:

- die Stoffmengenanteile x_{Ak} aller Komponenten A des Kalibriergases;
- die Standardunsicherheiten $u(x_{Ak})$ der Stoffmengenanteile aller Komponenten A (ggf. bis auf die Matrixkomponente);
- der Realgasfaktor $Z_k(p_k, T_k)$ bei den Betriebsbedingungen p_k und T_k der betreffenden Kolbenpumpe;
- die Standardunsicherheit $u(Z_k)$ des Realgasfaktors.

Diese Kennwerte werden nach 7.1.2 bzw. 7.1.3 bestimmt.

7.1.2 Gasgemische

7.1.2.1 Zusammensetzungsdaten

Die Werte für die Stoffmengenanteile der Komponenten und deren Standardunsicherheit werden dem Zertifikat des Gasgemischs entnommen. Dabei müssen ggf. erweiterte Unsicherheiten oder relative Unsicherheitsangaben in (absolute) Standardunsicherheiten umgerechnet werden.

Für Komponenten A , die nicht im Eingangsgas k enthalten sind, wird $x_{Ak} = 0$ und $u(x_{Ak}) = 0$ gesetzt.

Üblicherweise wird bei Gasgemischen keine Angabe für den Gehalt der Matrixkomponente M gemacht. Dann kann der Stoffmengenanteil als Differenz nach Gleichung (1) berechnet werden.

$$x_{Mk} = 1 - \sum_{A \neq M} x_{Ak} \quad (1)$$

Wenn für den Gehalt der Matrixkomponente im Kalibriergas keine Angabe gemacht werden soll, sind die Unsicherheiten $u(x_{Mk})$ entbehrlich. Anderenfalls können sie nach Gleichung (2) berechnet werden:

$$u^2(x_{Mk}) = \sum_{A \neq M} u^2(x_{Ak}) \quad (2)$$

Diese Berechnung ist streng genommen nur bei Gasgemischen mit analytisch bestimmter Zusammensetzung gültig, kann jedoch behelfsweise auch bei anderen Gasgemischen als Abschätzung benutzt werden.

Üblicherweise werden bei Gasgemischen keine Angaben zu Verunreinigungen gemacht. Die Verunreinigungen werden stillschweigend der Matrixkomponente zugeschlagen. Querverunreinigungen mit spezifizierten Spurenkomponenten des Kalibriergases können jedoch signifikante Auswirkungen haben. Deshalb müssen in derartigen Fällen beim Hersteller Informationen über kritische Verunreinigungen eingeholt werden.

7.1.2.2 Realgasfaktor

Die Realgasfaktoren der Eingangsgase k werden nach DIN EN ISO 14912 aus den Realgasfaktoren der Komponenten A berechnet (siehe Gleichung (3)):

$$Z_k(p_k, T_k) = f_k \cdot \sum_A x_{Ak} \cdot Z_A(p_k, T_k) = f \cdot \left[1 + \left(\sum_A x_{Ak} \cdot B'_A(T_k) \right) \cdot p_k \right] \quad (3)$$

Dabei ist f der sogenannte Mischungsfaktor. Er beschreibt die Abweichung vom idealen Mischungsverhalten (Volumenkontraktion oder -expansion beim Mischen). Nach DIN EN ISO 14912 wird er gleich 1 gesetzt, jedoch mit einer Unsicherheit $u(f=1) > 0$ im Unsicherheitsbudget berücksichtigt.

Für die zugehörige Standardunsicherheit gilt Gleichung (4):

$$u^2(Z_k) = \sum_A x_{Ak}^2 \cdot u^2(Z_A) + u^2(Z_k; f_k = 1) \quad (4)$$

Dabei ist

$$u^2(Z_k; f_k = 1) = \frac{1}{8} \cdot \sum_A \sum_{C \neq A} x_{Ak}^2 \cdot x_{Ck}^2 \cdot (Z_A - Z_C)^2 \quad (5)$$

Rechentechisch kann es bequemer sein (Verwendung von Matrixoperationen), den Varianzbeitrag des Mischungsfaktors ohne die Einschränkung $C \neq A$ zu berechnen (siehe Gleichung (6)).

$$u^2(Z_k; f_k = 1) = \frac{1}{8} \cdot \sum_A \sum_C x_{Ak}^2 \cdot x_{Ck}^2 \cdot (Z_A - Z_C)^2 \quad (6)$$

Für die Auswertung dieser Gleichungen werden die Realgasfaktoren der Komponenten und deren Standardunsicherheit benötigt. Für diese Kennwerte gelten die Rechenvorschriften nach DIN 51898-1, die hier wegen der geänderten Formelzeichen wiederholt werden.

Für Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 0 °C und 30 °C werden die Werte des Realgasfaktors der Komponenten nach DIN EN ISO 14912 aus den dort angegebenen Werten B'_0 und B'_{30} der zweiten Druck-Virialkoeffizienten berechnet.

$$Z_A(p_k, T_k) = 1 + B'_A(T_k) \cdot p_k \quad (7)$$

$$B'_A(T_k) = B'_{A0} + (B'_{A30} - B'_{A0}) \cdot \frac{\vartheta_k}{30} = \frac{(30 - \vartheta_k) \cdot B'_{A0} + \vartheta_k \cdot B'_{A30}}{30} \quad (8)$$

Dabei ist ϑ_k der Zahlenwert der Celsiustemperatur, die der Temperatur T_k entspricht.

Für die kombinierte Standardunsicherheit des Realgasfaktors Z_A bei dem Druck p_k und der Temperatur T_k gilt nach DIN EN ISO 14912:

$$u^2(Z_A) = \frac{(1 - Z_A)^4}{3Z_A^2} + p_k^2 \cdot u^2(B'_A) \quad (9)$$

Dabei wird die kombinierte Standardunsicherheit des Virialkoeffizienten B'_A bei der Temperatur T_k wie folgt berechnet:

$$u^2(B'_A) = (0,012 \cdot B'_A)^2 \cdot \frac{\vartheta_k \cdot (30 - \vartheta_k)}{225} + u^2(B'_{Adat}) \quad (10)$$

Dabei ist $u(B'_{Adat})$ die geschätzte Unsicherheit der tabellierten Virialkoeffizienten B'_{A0} und B'_{A30} . Diese Daten sind ebenfalls in DIN EN ISO 14912 angegeben.

Ein hoher Gehalt an Verunreinigungen kann dazu führen, dass der Realgasfaktor der Matrix signifikant von dem der reinen Matrixkomponente abweicht. Dann sollte diese Abweichung durch einen entsprechenden Unsicherheitsbeitrag berücksichtigt werden. Deshalb sollten vom Hersteller Angaben zur „Matrixreinheit“, d. h. über den maximalen Gesamtgehalt an Verunreinigungen eingeholt werden.

Wird vom Hersteller ein Höchstwert $x_{\Omega k, \max}$ für den Gesamtgehalt an Verunreinigungen in dem Gasgemisch k angegeben, so wird (analog zur Vorgehensweise bei Reingasen, siehe 7.1.3) die nach den Gleichungen (4) und (5) berechnete Varianz des Realgasfaktors um einen Beitrag der Verunreinigungen ergänzt:

$$u^2(Z_k) \rightarrow u^2(Z_k) + 4 \times 10^{-4} \cdot x_{\Omega k, \max}^2 \quad (11)$$

Ist $u(Z_k) \geq 6 \times 10^{-2} \cdot x_{\Omega k, \max}$, so kann auf die Ergänzung verzichtet werden.

7.1.3 Reingase

7.1.3.1 Zusammensetzung

Reingase werden nach DIN 51898-1 behandelt. Dabei wird vorausgesetzt, dass für alle Eingangsgase a folgende Daten vorliegen:

- der Mindestwert $x_{Aa, \min}$ für den Stoffmengenanteil des Hauptbestandteils A ,
- die Höchstwerte $x_{Ca, \max}$ für den Stoffmengenanteil aller Querverunreinigungen C .

Bei den Querverunreinigungen sind drei Fälle zu unterscheiden:

- 1) C ist eine quantifizierte Verunreinigung (ggf. Ergebnis einer Anfrage beim Hersteller). Dann ist $x_{Ca, \max}$ der vom Hersteller angegebene Wert.
- 2) C ist eine potentielle Verunreinigung. Dann wird für $x_{Ca, \max}$ die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens (vom Hersteller zu erfragen) angesetzt.
- 3) C kann als Verunreinigung ausgeschlossen werden (ggf. Ergebnis einer Anfrage beim Hersteller). Dann wird $x_{Ca, \max} = 0$ angesetzt.

Für den Hauptbestandteil A und die Querverunreinigungen $C \neq A$ eines Reingases a werden Schätzwerte für den Stoffmengenanteil und dessen Standardunsicherheit wie folgt angesetzt.

$$x_{Aa} = 1 \quad u(x_{Aa} = 1) = \frac{1 - x_{Aa, \min}}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

$$x_{Ca} = 0 \quad u(x_{Ca} = 0) = \frac{x_{Ca, \max}}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

ANMERKUNG Ein alternativer Ansatz für die rechnerische Behandlung von Reingasen wird in C.2 beschrieben.