

DIN EN ISO 6142-1

ICS 71.040.40

Ersatz für
DIN EN ISO 6142:2006-11

**Gasanalyse –
Herstellung von Kalibriergasen –
Teil 1: Wägeverfahren für Gemische der Klasse I (ISO 6142-1:2015);
Deutsche Fassung EN ISO 6142-1:2015**

Gas analysis –
Preparation of calibration gas mixtures –
Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures (ISO 6142-1:2015);
German version EN ISO 6142-1:2015

Analyse des gaz –
Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage –
Partie 1: Méthode gravimétrique des mélanges Classe I (ISO 6142-1:2015);
Version allemande EN ISO 6142-1:2015

Gesamtumfang 52 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung des internationalen Dokuments ISO 6142-1:2015, das vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, in Zusammenarbeit mit dem CEN/CS erarbeitet wurde.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6141 siehe DIN EN ISO 6141
ISO 6143 siehe DIN EN ISO 6143
ISO 14912 siehe DIN EN ISO 14912
ISO 16664 siehe DIN EN ISO 16664

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 6142:2006-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert, „für Prüfgase der Klasse I“ hinzugefügt;
- b) Einleitung ergänzt;
- c) Abschnitt 3 „Begriffe“ und Abschnitt 4 „Symbole“ neu aufgenommen;
- d) Abschnitt 7 „Reinheitsanalyse“ neu aufgenommen;
- e) Abschnitt 8 „Bestimmung der Massen und Berechnung der mit der Herstellung verbundenen Unsicherheit“ neu aufgenommen;
- f) Abschnitt 9 „Homogenität und Stabilität des Kalibriergemisches“ neu aufgenommen;
- g) Abschnitt 10 „Verifizierung der Zusammensetzung eines Kalibriergemisches“ überarbeitet (früher Abschnitt 6);
- h) Abschnitt 11 „Unsicherheit des Kalibriergemisches und Erstellung eines Zertifikates“ neu aufgenommen;
- i) Anhänge vollständig umstrukturiert und überarbeitet, z. B. Anhang A „Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen, Handhaben und Füllen der Gasflaschen“ war früher Anhang C;
- j) die Schätzung der Unsicherheit auf den neusten technischen Stand gebracht;
- k) die Validierung der Zusammensetzung von gravimetrisch hergestellten Kalibriergasen auf den neusten technischen Stand gebracht.

Frühere Ausgaben

DIN ISO 6142: 1985-05
DIN EN ISO 6142: 2006-11

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6141, *Gasanalyse — Inhalte von Zertifikaten für Kalibrierungsgasgemische*

DIN EN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibrierungsgasgemischen*

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

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

— Leerseite —

Deutsche Fassung
Gasanalyse —
Herstellung von Kalibriergasen —
Teil 1: Wägeverfahren für Gemische der Klasse I
(ISO 6142-1:2015)

Gas analysis —
Preparation of calibration gas mixtures —
Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures
(ISO 6142-1:2015)

Analyse des gaz —
Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage —
Partie 1: Méthode gravimétrique des mélanges Classe I
(ISO 6142-1:2015)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 5. September 2015 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Symbole	8
5 Kurzbeschreibung	9
6 Planung der Herstellung des Gemisches	11
6.1 Durchführbarkeit der Herstellung des Gasgemisches	11
6.1.1 Sicherheitsbetrachtungen	11
6.1.2 Reaktionen von Komponenten eines Gemisches	11
6.1.3 Reaktionen mit Behältermaterialien	11
6.2 Wahl des Herstellungsverfahrens	11
6.3 Berechnung der Zielmassen	12
6.4 Kondensation von Komponenten aus der gasförmigen Phase	12
7 Reinheitsanalyse	13
8 Bestimmung der Massen und Berechnung der mit der Herstellung verbundenen Unsicherheit	13
8.1 Vorbereitung der Gasflasche	13
8.2 Bestimmung der Massen und zugehörigen Unsicherheiten	13
8.3 Relative Atommassen und molare Massen	14
8.4 Berechnung der Gemischzusammensetzung	14
8.5 Berechnung der Unsicherheit aufgrund der gravimetrischen Bestimmung	14
9 Homogenität und Stabilität des Kalibriergasgemisches	15
9.1 Homogenität	15
9.2 Stabilität	15
9.2.1 Allgemeines	15
9.2.2 Beurteilung der Stabilität	16
9.2.3 Statistik zur Beurteilung der Stabilität	18
9.2.4 Berechnung der mit der Herstellung verbundenen Unsicherheit	18
10 Verifizierung der Zusammensetzung eines Kalibriergasgemisches	18
10.1 Zielsetzungen	18
10.2 Statistische Tests zur Übereinstimmung und auf die Verifizierung zurückführbare Unsicherheit	19
11 Unsicherheit des Kalibriergasgemisches und Erstellung eines Zertifikats	19
Anhang A (informativ) Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen, Handhaben und Füllen der Gasflaschen	21
A.1 Allgemeines	21
A.2 Wägen	21

A.2.1	Mögliche Quellen der Unsicherheit beim Wägen.....	21
A.2.2	Wahl der Waage	21
A.2.3	Umgebung der Waage	22
A.2.4	Leistungsverhalten der Waage.....	22
A.2.5	Nutzung von Waage, Gewichtsstücken und Wägung	22
A.3	Gasflaschen	23
A.3.1	Mögliche Quellen der Unsicherheit	23
A.3.2	Wahl der Gasflaschen.....	23
A.3.3	Handhabung der Gasflaschen	23
A.3.4	Sicherheitsbetrachtungen	24
A.4	Befüllen der Gasflaschen	24
A.4.1	Quellen der Unsicherheit.....	24
A.4.2	Grundsätzliche Verfahren für die Herstellung von Kalibriergasgemischen	25
A.4.3	Herstellung durch Verwendung von reinen Gasen oder Vorgemischen.....	25
A.4.4	Herstellung durch Transferieren einer Nebenkomponte aus einer separaten Gasflasche.....	26
Anhang B (informativ) Praktische Beispiele.....		27
B.1	Allgemeines	27
B.2	Verfahren zum Wägen der Gasflasche	27
B.3	Beispiele für hinzugefügte Massen und Unsicherheiten.....	28
B.4	Beispiel einer Reinheitstabelle	29
Anhang C (informativ) Leitfäden zur Schätzung von Fülldrücken zur Vermeidung der Kondensation von kondensierbaren Komponenten in Gasgemischen		30
C.1	Schätzung der Fülldruckgrenzen für allgemeine Gasgemische.....	30
C.2	Anwendung — Erdgas.....	30
C.2.1	Dampfdrücke von Komponenten	30
C.2.2	Phasenverhalten des Endgemisches	31
Anhang D (normativ) Einbringen einer Flüssigkeit.....		33
D.1	Kurzbeschreibung.....	33
D.2	Verfahren.....	33
D.2.1	Allgemeine Anleitung.....	33
D.2.2	Verfahren mit Spritze	33
D.2.3	Verfahren mit einem Glasrohr.....	34
D.2.4	Dampf in einem Gefäß	35
D.2.5	Verfahren mit U-Rohr	35
D.2.6	Verfahren mit Minigasflasche	36
Anhang E (informativ) Relative Atommassen und molare Massen		40
E.1	Allgemeines	40
E.2	Standardwerte für die relativen Atommassen	40
E.3	Molare Massen.....	41
Anhang F (informativ) Ableitung der Gleichung zur Berechnung der Zusammensetzung des Kalibriergasgemisches		42
Anhang G (informativ) Sensitivitätskoeffizienten zur Berechnung der Unsicherheit des Mengenanteils einer Komponente		45
Anhang H (informativ) Ableitung der Gleichung für die endgültige Messunsicherheit des Kalibriergasgemisches		46
Literaturhinweise.....		47

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 6142-1:2015) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis März 2016, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2016 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 6142:2006.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 6142-1:2015 wurde vom CEN als EN ISO 6142-1:2015 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der WTO-Grundsätze zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: [Foreword - Supplementary information](#).

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 185, *Analysis of gases*.

Diese erste Ausgabe von ISO 6142-1 annulliert und ersetzt ISO 6142:2001, die fachlich überarbeitet wurde, um die Verfahren der Herstellung, Schätzung der Unsicherheit und Validierung der Zusammensetzung von gravimetrisch hergestellten Kalibriergasen auf den neusten Stand zu bringen. Sie enthält auch die Änderung ISO 6142:2001/Amd.1:2009.

ISO 6142 besteht unter dem Haupttitel *Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures* aus den folgenden Teilen:

— *Part 1: Gravimetric method for Class I mixtures*

Ein künftiger Teil behandelt ein Wägeverfahren für Prüfgase der Klasse II.

Einleitung

Die Überarbeitung von ISO 6142 wurde veranlasst, um den Anwendern dieser Internationalen Norm eine bessere Anleitung besonders in Bezug auf Maßnahmen zur Qualitätssicherung und die Akkreditierung von Laboratorien zur Verfügung zu stellen. Bei der Vorbereitung der Überarbeitung wurde festgelegt, zwei Arten von Kalibriergasgemischen mit unterschiedlichen Niveaus der Qualitätssicherung und mit unterschiedlichem Grad der Messunsicherheit zu unterscheiden. Der Unterschied zwischen den beiden Klassen kann wie folgt zusammengefasst werden:

Kalibriergasgemische der Klasse I werden nach dem vorliegenden Teil von ISO 6142 hergestellt. Die Gemische werden einzeln verifiziert. Vorausgesetzt, dass während der Herstellung und Verifizierung dieser Gemische strenge und umfassende Verfahren der Qualitätssicherung und -kontrolle angewendet werden, können Unsicherheiten erreicht werden, die erheblich kleiner sind als die anderer Herstellungsverfahren.

Kalibriergasgemische der Klasse II werden auf ähnliche Weise wie Kalibriergasgemische der Klasse I hergestellt, jedoch werden diese Gemische nicht einzeln verifiziert. Eine Verifizierung von Kalibriergasgemischen der Klasse II kann auf Verifizierungsprüfungen nach dem Zufallsprinzip beruhen. Diese Prüfungen werden mit Hilfe der statistischen Qualitätskontrolle überwacht, die in einem künftigen Teil zu beschreiben ist. Bei Gemischen, die identische Verbindungen und nominell identische Stoffmengenanteile enthalten, liegen in Kalibriergasgemischen der Klasse II immer Stoffmengenanteile vor, die größere Unsicherheiten aufweisen als ihre Pendants von Klasse I.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 6142 legt ein gravimetrisches Verfahren für die Herstellung von Kalibriergasgemischen in Gasflaschen mit rückführbaren Werten für den Stoffmengenanteil (Mengenanteil) von einer oder mehreren Komponenten fest. In diesem Teil von ISO 6142 wird ein Verfahren zur Berechnung der mit dem Mengenanteil jeder Komponente verbundenen Unsicherheit beschrieben. Diese Berechnung der Unsicherheit erfordert die Bewertung der Unsicherheitsbeiträge aufgrund von verschiedenen Faktoren, einschließlich des Wägeprozesses, der Reinheit der Komponenten, der Stabilität des Gemisches und der Verifizierung des Endgemisches.

Dieser Teil von ISO 6142 ist nur auf Gemische von gasförmigen oder vollständig verdampften Komponenten anwendbar, die in gasförmigem oder flüssigem Zustand in die Gasflasche eingebracht werden können. Sowohl Zwei- als auch Mehrkomponenten-Gasgemische (einschließlich Erdgas-Gemischen) werden in diesem Teil von ISO 6142 behandelt. Verfahren zur partiweisen Herstellung von mehr als einem Gemisch in einem einzelnen Prozess sind nicht in diesem Teil von ISO 6142 enthalten.

Dieser Teil von ISO 6142 erfordert die Schätzung der Stabilität des Gemisches für dessen vorgesehene Lebensdauer (maximale Lagerfrist), ist jedoch nicht für die Anwendung bei Komponenten vorgesehen, die unbeabsichtigt miteinander reagieren. Dieser Teil von ISO 6142 erfordert außerdem die Beurteilung und quantitative Bestimmung der Verunreinigungen in jedem/jeder bei der Herstellung des Gemisches verwendeten Muttergas oder Flüssigkeit.

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).

ISO 6141, *Gas analysis — Contents of certificates for calibration gases mixtures*

ISO 6143, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

ISO 14912, *Gas analysis — Conversion of gas mixture composition data*

ISO 16664, *Gas analysis — Handling of calibration gases and gas mixtures — Guidelines*

ISO 19229, *Gas analysis — Purity analysis and the treatment of purity data*

ISO/TS 29041, *Gas mixtures — Gravimetric preparation — Mastering correlations in composition*

ISO/IEC Guide 98-3, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*

IUPAC, *Commission on atomic weights and isotopic abundances: Atomic weights of the elements*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 7504 und ISO/IEC Guide 98-3.

4 Symbole

A_z	relative Atommasse von Element z
b_i	geschätzte Driftrate des Mengenanteils von Komponente i
k	Erweiterungsfaktor
L_{ij}	Nachweisgrenze von Verunreinigung i im Muttergas oder in der Flüssigkeit j
M_i	molare Masse von Komponente i
M_j	molare Masse von Muttergas oder Flüssigkeit j
M_k	Molare Masse von Komponente k
M_Ω	molare Masse des Endgemisches
m_j	hinzugefügte Masse von Muttergas oder Flüssigkeit j
m_Ω	Masse des Endgemisches
q	Anzahl von Komponenten im Gemisch
r	Anzahl von Muttergasen oder Flüssigkeiten
p_F	Fülldruck
$p_{F,\Omega}$	Fülldruck des Endgemisches
$p_i(T_L)$	Sättigungsdampfdruck von Komponente i bei Temperatur T_L
R	ideale Gaskonstante
T_F	Fülltemperatur
T_L	niedrigste Temperatur, der das Gasgemisch ausgesetzt wird
t_d	Abbauzeit
t_s	Haltbarkeitsdauer des Gemisches
$u(\dots)$	Standardunsicherheit (der Größe in Klammern)
$U(\dots)$	erweiterte Messunsicherheit (der Größe in Klammern)
V_{cyl}	Volumen der Gasflasche
v_{zi}	stöchiometrischer Koeffizient für Element z
w_i	Massenanteile w_i der Komponenten i im Endgemisch
w_{ij}	Massenanteil von Komponente i im Muttergas oder in der Flüssigkeit j
x_c	Stoffmengenanteil der „reinen“ Komponente im analysierten Material
x_i	Stoffmengenanteil von Komponente i
x_{ij}	Stoffmengenanteil von Komponente i im Muttergas oder in der Flüssigkeit j
x_{kj}	Stoffmengenanteil von Komponente k im Muttergas oder in der Flüssigkeit j
y_k^0	Stoffmengenanteil von Komponente k zum Zeitpunkt $t = 0$
y_k^t	Stoffmengenanteil von Komponente k zum Zeitpunkt t
y_i	Stoffmengenanteil von Komponente i im hergestellten Gemisch
y_k	Stoffmengenanteil von Komponente k im hergestellten Gemisch
$y_{k,ver}$	analysierter Stoffmengenanteil
Z_Ω	Verdichtbarkeit (Kompressibilität) des Endgemisches
Ω	Endgemisch

5 Kurzbeschreibung

Kalibriergasgemische werden hergestellt, indem reine Gase, reine Flüssigkeiten oder gravimetrisch hergestellte Gemische bekannter Zusammensetzung quantitativ in eine Gasflasche überführt werden, in der das Kalibriergas enthalten sein wird. Die Rückführbarkeit der Mengenanteile dieser Gemische auf das SI-System ergibt sich aus der korrekten Ausführung von drei Schritten:

- a) der Bestimmung der hinzugefügten Massen;
- b) der Umrechnung der hinzugefügten Massen in Stoffmengenanteile auf der Grundlage der Kenntnis von deren chemischer Reinheit und der zugehörigen relativen Atom- und/oder Molekülmassen;
- c) der Verifizierung des Endgemisches anhand unabhängiger Referenzgasgemische.

Bei Kalibriergasgemischen der Klasse II ist eine einzelne Verifizierung des Endgemisches anhand von unabhängigen Referenzgasgemischen nicht erforderlich. Die Verifizierung von Kalibriergasgemischen der Klasse II wird in einem künftigen Teil beschrieben.

Die Masse jeder Komponente wird durch Wägen entweder der Vorratsflasche oder der Gasflasche mit dem künftigen Kalibriergasgemisch vor und nach jeder Zugabe festgestellt. Die Differenz dieser beiden Wägungen entspricht der Masse der zugefügten Komponente. Die Wahl zwischen diesen beiden Wägeverfahren hängt von der Unsicherheit ab, die hinsichtlich des Mengenanteils des Endgemisches erforderlich ist. In Anhang A gibt es eine weiterführende Anleitung zu Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen, Handhaben und Füllen von Gasflaschen.

ANMERKUNG Bei der Zugabe von kleinen Massen einer spezifizierten Komponente wird eine hochempfindliche Waage benötigt. Wenn eine derartige Waage einen unzureichenden Wägebereich zum Wägen des Endgemisches aufweist, kann eine kleine hinzugefügte Masse am besten durch Wägen einer Vorratsgasflasche geringen Volumens vor und nach der Zugabe der Komponente zu der Hauptflasche bestimmt werden.

Ein einstufiges Herstellungsverfahren darf angewendet werden, wenn die Masse jeder hinzugefügten Komponente groß genug ist, um genau gemessen zu werden. Alternativ darf ein mehrstufiges Verdünnungsverfahren angewendet werden, um ein Endgemisch mit annehmbarer Unsicherheit zu erhalten, besonders wenn geringe Mengenanteile nötig sind. Bei diesem Verfahren werden „Vorgemische“ gravimetrisch hergestellt und als Muttergase in einem oder mehreren der Schritte verwendet.

Ein Beispiel für die zur Herstellung eines Kalibriergasgemisches angewendeten Schritte ist in Anhang B angeführt.

Die Bestimmung der Reinheit jedes bei der Herstellung des Gemisches verwendeten Materials (Flüssigkeit oder Gas) ist in Abschnitt 7 beschrieben. In Abschnitt 8 werden die Bestimmung der Massen und die Berechnung der mit der Herstellung verbundenen Unsicherheit beschrieben. Die Homogenität und Stabilität des Gasgemisches werden in Abschnitt 9 behandelt. Die Verifizierung des Mengenanteils der Komponenten im Endgemisch anhand unabhängiger Normale ist in Abschnitt 10 beschrieben. Die Berechnung der Unsicherheit des Kalibriergasgemisches ist in Abschnitt 11 angeführt.

Ein Überblick über das gravimetrische Verfahren zur Herstellung von Kalibriergasgemischen, das auf Anforderungen an die Zusammensetzung und den Grad der Unsicherheit beruht, ist als Ablaufschema in Bild 1 angegeben. Die einzelnen Schritte sind in den nachfolgenden Abschnitten ausführlicher erklärt (in Bild 1 ist für jeden Schritt der Bezug zum Unterabschnitt angegeben).

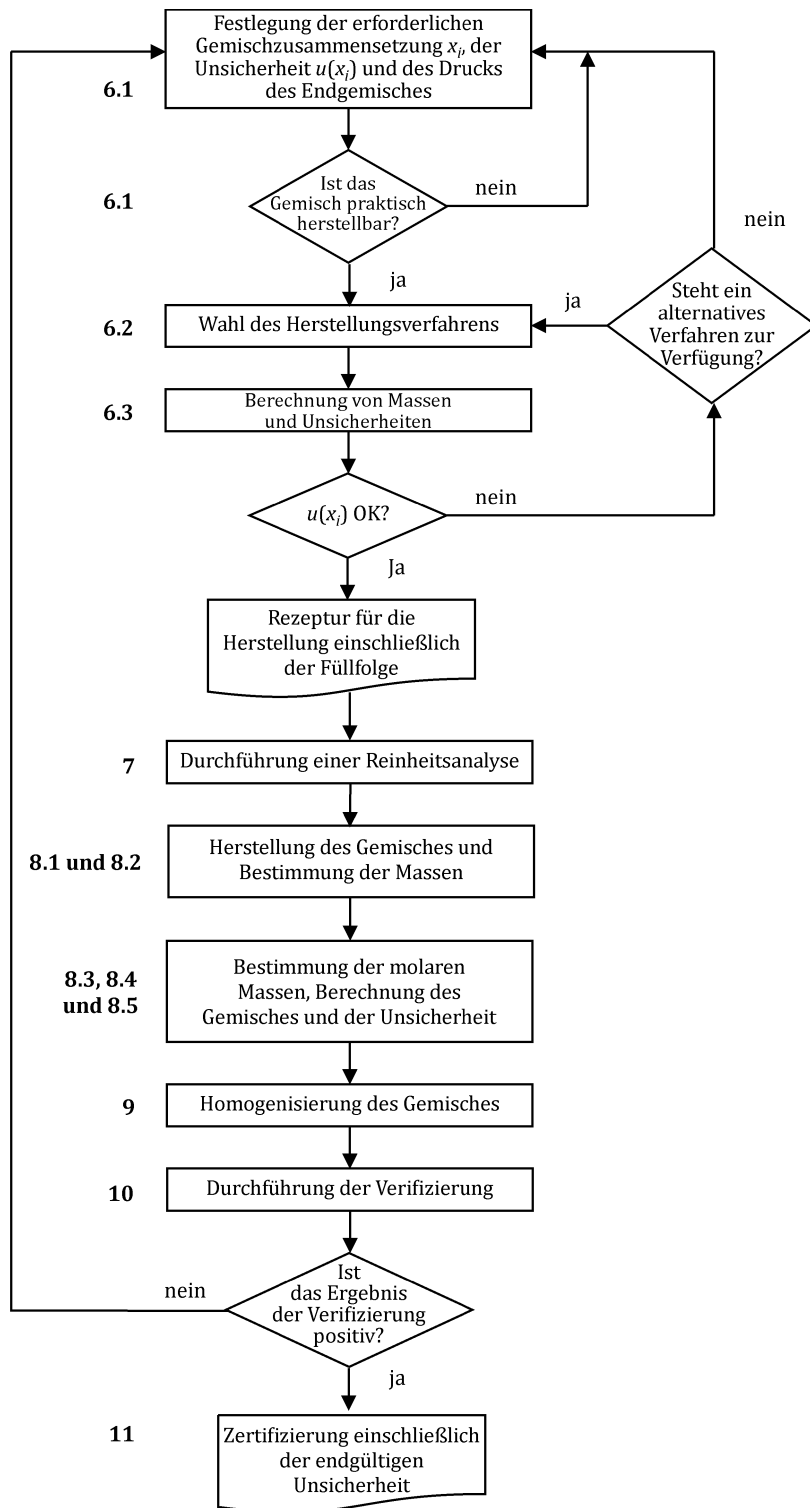


Bild 1 — Ablaufschema zur Herstellung von Kalibriergasgemischen unter Anwendung des gravimetrischen Verfahrens

6 Planung der Herstellung des Gemisches

6.1 Durchführbarkeit der Herstellung des Gasgemisches

6.1.1 Sicherheitsbetrachtungen

Gasgemische, die potenziell zu gefährlichen Reaktionen fähig sind, müssen aus Sicherheitsgründen ausgeschlossen werden. Nationale und örtliche Sicherheitsbestimmungen sollten eingehalten werden.

ANMERKUNG Eine Anleitung ist in den Dokumenten des Europäischen Industriegasverbandes (en: European Industrial Gases Association, EIGA) IGC 39 „Sichere Herstellung von Gasgemischen“ [23] und IGC 139 „Sichere Herstellung von komprimierten Oxidationsmittel/Brenngas-Gemischen in Gasflaschen“ [24] enthalten.

Der Enddruck des Kalibriergasgemisches bei einer festgelegten Temperatur darf nicht den angegebenen maximalen Arbeitsdruck der Zielgasflasche überschreiten.

6.1.2 Reaktionen von Komponenten eines Gemisches

Vor der Herstellung eines Gasgemisches ist es unerlässlich, mögliche chemische Reaktionen von den Komponenten des Gemisches zu betrachten. Eine umfassende Zusammenstellung von Kombinationen von Komponenten, die möglicherweise reagieren, ist nicht verfügbar. Deshalb ist chemisches Fachwissen notwendig, um die Stabilität eines Gasgemisches zu beurteilen, und es muss eine Risikoanalyse durchgeführt werden.

6.1.3 Reaktionen mit Behältermaterialien

Bevor ein Gasgemisch hergestellt wird, ist es notwendig, mögliche chemische Reaktionen von Gemischkomponenten mit den Materialien der Druckgasflasche, ihrem Ventil und dem Transfersystem zu betrachten. Besondere Beachtung muss dem Angriff von korrosiven Gasen auf Metalle und möglichen Reaktionen mit verwendeten Elastomeren und Schmiermitteln geschenkt werden, zum Beispiel in den Ventilsitzen und -abdichtungen. Derartige Reaktionen müssen vermieden werden, indem nur Materialien verwendet werden, die gegenüber allen Gemischkomponenten inert sind. Wenn das nicht möglich ist, müssen Maßnahmen getroffen werden, um den korrosiven Angriff auf die Materialien zu minimieren, mit denen die Gase Kontakt haben, um jeden signifikanten Einfluss auf die Gemischzusammensetzung und jede Gefahr bei der Lagerung und Verwendung zu verhindern.

ANMERKUNG Informationen über die Verträglichkeit von Gasen mit Behältermaterialien finden sich in ISO 16664 und in ISO 11114 (alle Teile)[25].

6.2 Wahl des Herstellungsverfahrens

Bei der Auswahl eines Herstellungsverfahrens müssen die folgenden Parameter beachtet werden:

- die angestrebte Zusammensetzung und Unsicherheit des Kalibriergasgemisches;
- der angestrebte Fülldruck des Kalibriergasgemisches;
- die geforderte Herstellungstoleranz;
- die Zusammensetzung jedes verfügbaren Muttergemisches;
- die Leistungsmerkmale der zu verwendenden Waage.

6.3 Berechnung der Zielmassen

Der Wert der Zielmassen m_j jedes Muttergases bzw. jeder Flüssigkeit j wird unter Anwendung von Formel (1) berechnet.

$$m_j = \frac{y_k \times M_k}{\sum_{i=1}^q y_i \times M_i} \times m_\Omega \quad (1)$$

Dabei wird m_Ω wie folgt berechnet:

$$m_\Omega = \frac{p_{F,\Omega} \times V_{\text{cyl}}}{Z_\Omega \times R \times T_F} \sum_{i=1}^q y_i \times M_i \quad (2)$$

ANMERKUNG Formel (1) gilt nur für reine Gase und Flüssigkeiten.

Wenn die Zielmassen berechnet sind, wird ein Herstellungsverfahren ausgewählt und die mit den Mengenanteilen verbundenen Unsicherheiten werden berechnet (siehe 8.5). Wenn diese Unsicherheiten als nicht annehmbar erachtet werden, muss ein anderes Verfahren versucht werden. Es kann notwendig sein, bei der Auswahl eines Verfahrens mit annehmbarer Unsicherheit iterativ vorzugehen.

ANMERKUNG Das Herstellungsverfahren kann verschiedene Füllverfahren einschließen, d. h. direktes Verfahren, mehrstufige Verdünnung oder Transferverfahren (Verwendung einer auf einer hochauflösenden Waage mit geringem Wägebereich separat gewogenen kleinen Gasflasche). Weitere Informationen zu den verschiedenen Herstellungsverfahren sind in Anhang A angeführt.

6.4 Kondensation von Komponenten aus der gasförmigen Phase

Wenn Gasgemische, die kondensierbare Komponenten enthalten (siehe Anhang C), hergestellt, gelagert oder gehandhabt werden, dann müssen die folgenden Maßnahmen ergriffen werden, um eine Kondensation zu verhindern, weil diese die Zusammensetzung der Gasphase verändert.

- Bei der Herstellung des Gasgemisches muss der Fülldruck sicher unterhalb des Taupunkt-Dampfdrucks des Endgemisches bei der Fülltemperatur gehalten werden. Um eine Kondensation bei Zwischenstufen zu verhindern, muss diese Bedingung ebenfalls für jedes Zwischengemisch erfüllt werden. Falls die Kondensation eines Zwischengemisches nicht sicher ausgeschlossen werden kann, müssen Maßnahmen ergriffen werden, um jedes mögliche Kondensat zu verdampfen und die Gasphase bei einer geeigneten späteren Stufe zu homogenisieren. Der Fülldruck wird auch unter Berücksichtigung der Abkühlungskurve nach Joule-Thomson (siehe Anhang C) festgelegt.
- Bei der Lagerung des Gasgemisches muss die Lagertemperatur sicher oberhalb des Taupunkttemperatur des Gemisches festgelegt werden, der von der Zusammensetzung und dem Fülldruck des Gemisches abhängt.
- Bei der Handhabung des Gasgemisches gilt dieselbe Bedingung für die Handhabungstemperatur. Weiterhin müssen die Transferleitungen erforderlichenfalls beheizt werden, um während des Gemischtransfers eine Kondensation zu verhindern.

Im Anhang C ist eine Anleitung zur Schätzung des höchsten Fülldrucks für die Zuführung von Komponenten eines Gasgemisches gegeben, bei dem erwartet wird, dass keine Kondensation der kondensierbaren Komponenten auftritt. Ein Beispiel für diese Schätzung ist in C.2 für ein Erdgasgemisch angegeben.