

DIN EN ISO 6142

ICS 71.040.40

Ersatz für
die 2004-02 zurückgezogene
Norm
DIN ISO 6142:1985-05

**Gasanalyse –
Herstellung von Prüfgasen –
Wägeverfahren (ISO 6142:2001);
Deutsche Fassung EN ISO 6142:2006**

Gas analysis –
Preparation of calibration gas mixtures –
Gravimetric method (ISO 6142:2001);
German version EN ISO 6142:2006

Analyse des gaz –
Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage –
Méthode gravimétrique (ISO 6142:2001);
Version allemande EN ISO 6142:2006

Gesamtumfang 44 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6142:2001, die im Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, ausgearbeitet wurde.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die im Abschnitt 2 zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden nationalen Dokumente hingewiesen:

ISO 6141	siehe DIN EN ISO 6141
ISO 6143	siehe DIN EN ISO 6143
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

Änderungen

Gegenüber der 2004-02 zurückgezogenen Norm DIN ISO 6142:1985-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Übernahme der EN ISO 6142:2006;
- b) Probenvorbereitungsverfahren wurden überarbeitet;
- c) die Abschätzung der Unsicherheit und die Validierung der gravimetrisch hergestellten Kalibriergase wurde überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6141, *Gasanalyse — Anforderungen an Zertifikate für Kalibriergase und Kalibriergasgemische*

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

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

Deutsche Fassung

**Gasanalyse —
Herstellung von Prüfgasen —
Wägeverfahren
(ISO 6142:2001)**

Gas analysis —
Preparation of calibration gas mixtures —
Gravimetric method
(ISO 6142:2001)

Analyse des gaz —
Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage —
Méthode gravimétrique
(ISO 6142:2001)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 21. Juli 2006 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 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, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Herstellung des Gemisches	5
5 Unsicherheitsberechnung	10
6 Verifizierung der Kalibriergasgemisch-Zusammensetzung	13
7 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Praktisches Beispiel	15
Anhang B (informativ) Leitfäden zur Bestimmung von Fülldrücken zur Vermeidung der Kondensation von kondensierbaren Komponenten in Gasgemischen	27
Anhang C (informativ) Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen, Behandeln und Füllen der Flaschen	30
Anhang D (informativ) Ableitung der Gleichung zur Berechnung der Kalibriergasgemisch- Zusammensetzung	34
Anhang E (informativ) Fehlerquellen	36
Anhang F (informativ) Abschätzung von Korrektur und deren Unsicherheit	38
Anhang G (informativ) Computerimplementierung von empfohlenen Methoden	40
Literaturhinweise	41

Vorwort

Der Text von ISO 6142:2001 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 6142:2006 durch das Technische Komitee CEN/SS N21 „Gaseous fuels and combustible gas“ übernommen, dessen Sekretariat vom CMC gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2007 zurückgezogen werden.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 6142:2001 wurde vom CEN als EN ISO 6142:2006 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein gravimetrisches Verfahren für die Herstellung von Kalibriergasgemischen in Gasflaschen fest, von denen die Zielgenauigkeit der Zusammensetzung vorgegeben ist. Es ist nur auf Gemische von gasförmigen oder vollständig verdampften Komponenten anwendbar, die weder miteinander noch mit den Flaschenwänden reagieren. Es wird ein Herstellungsverfahren angegeben, das den Anforderungen an die Zusammensetzung des Endgasgemisches innerhalb vorher festgelegter Unsicherheitsniveaus zu liegen, genügt. Mehrkomponenten-Gasgemische (einschließlich Erdgas) und Mehrfachverdünnungsgemische sind in dieser Internationalen Norm ebenfalls enthalten und werden als Spezialfälle der gravimetrischen Herstellungsmethode für Einzelkomponenten betrachtet.

Diese Internationale Norm beschreibt auch das Verfahren zur Verifizierung der Zusammensetzung von gravimetrisch hergestellten Kalibriergasen. Unter der Voraussetzung, dass bei der Herstellung und Validierung dieser gravimetrischen Gasgemische strenge und umfangreiche Qualitätssicherungs- und Qualitätskontrollverfahren übernommen werden, können für eine große Palette von Gasgemischen Kalibriergase höchster Genauigkeit im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden für solche Gase erhalten werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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 — Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures*

ISO 6143:—¹⁾, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

IUPAC, *Commission on atomic weights and isotopic abundances: Atomic Weights of the Elements, biennial review*

3 Kurzbeschreibung

Kalibriergasgemische werden hergestellt, indem Muttergase (reine Gase oder gravimetrisch hergestellte Gemische bekannter Zusammensetzung) aus Ausgangsflaschen quantitativ in diejenige Flasche überführt werden, in der das Kalibriergasgemisch enthalten sein wird. Die Menge der zugegebenen Komponente vom Muttergas wird nach jeder weiteren Zugabe durch Wägung bestimmt.

Die Menge des Muttergases, das in die Flasche gefüllt wird, in der das Kalibriergasgemisch enthalten sein wird, wird durch Wägen entweder der Muttergasflasche oder alternativ der Flasche mit dem künftigen Kalibriergasgemisch vor und nach jeder Zugabe festgestellt. Die Differenz dieser beiden Wägungen entspricht der Masse des zugefügten Gases. Die Wahl zwischen diesen beiden Wägemethoden hängt davon ab, welches das geeignetste Verfahren für die Herstellung des spezifizierten Gemisches darstellt. Die Zugabe von kleinen Mengen einer spezifizierten Komponente kann z. B. am besten durch Wägen eines kleinen Ausgangszylinders geringen Volumens vor und nach der Zugabe auf einer hochempfindlichen Waage geringer Kapazität ausgeführt werden.

1) In Vorbereitung. (Überarbeitung von ISO 6143:1981)

Ein einstufiges Herstellungsverfahren darf angewendet werden, wenn die Menge jeder erforderlichen Gaskomponente groß genug ist, um die Masse der Flasche, in der das Kalibriergasgemisch enthalten sein wird, bei jeder Zugabe innerhalb der Unsicherheit der erforderlichen Zusammensetzung des Endkalibriergasgemisches genau zu messen. Alternativ kann ein Mehrfachverdünnungsverfahren angewendet werden, um ein Endgemisch mit akzeptabler Unsicherheit zu erhalten, besonders wenn niedrige Konzentrationen der kleineren Komponenten nötig sind. Bei diesem Verfahren werden „Vorgemische“ gravimetrisch hergestellt und als Muttergase in ein oder mehreren Verdünnungsschritten verwendet.

Der Massenanteil jeder Komponente im Endkalibriergasgemisch ist dann durch den Quotienten der Masse dieser Komponente zur Gesamtmasse des Gemisches gegeben.

Das gravimetrische Verfahren zur Herstellung von Kalibriergasgemischen, das auf vorher festgelegten Anforderungen an die Zusammensetzung und das Unsicherheitsniveau basiert, ist als Ablaufschema in Bild 1 angegeben. Die einzelnen Schritte sind in Abschnitt 4 detaillierter erklärt (in Bild 1 ist für jeden Schritt der Bezug zum Unterabschnitt angegeben). Ein Beispiel für das Schema des gravimetrischen Verfahrens zur Herstellung eines Kalibriergasgemisches nach dem Ablaufschema in Bild 1 ist in Anhang A angegeben.

4 Herstellung des Gemisches

4.1 Gemischzusammensetzung und Unsicherheit

Die Zusammensetzung des Endgasgemisches ist, wegen des Prinzips des gravimetrischen Verfahrens, durch die Masse jeder Komponente bestimmt. Die Gaszusammensetzung wird vorzugsweise als Molanteil (mol/mol) ausgedrückt. Falls andere Zusammengrößen nötig sind (z. B. Massenkonzentration oder Volumenanteil), dann müssen die anwendbaren Bedingungen (Druck und Temperatur) angegeben und die zusätzlichen Unsicherheitsbeiträge bestimmt und bei der Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung des Kalibriergases berücksichtigt werden. Die Unsicherheit der Zusammensetzung des Endgemisches wird als erweiterte Unsicherheit angegeben, d. h. als kombinierte Unsicherheit multipliziert mit einem Deckungsfaktor.

Die molaren Massen der Komponenten und deren Unsicherheiten, die für die Umrechnung von Masseneinheiten in Molanteile benötigt werden, müssen unter Benutzung der aktuellsten Veröffentlichung der Kommission für Atomgewichte und Isotopenhäufigkeiten der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) abgeleitet werden.

4.2 Machbarkeit der Gewinnung des Gasgemisches

4.2.1 Allgemeines

Gasgemische, die potenziell zu gefährlichen Reaktionen fähig sind, müssen aus Sicherheitsgründen ausgeschlossen werden. Diese Erscheinungen müssen berücksichtigt werden, wenn die Machbarkeit der Herstellung des benötigten Gasgemisches betrachtet wird, was in 4.2.2 bis 4.2.4 beschrieben ist.

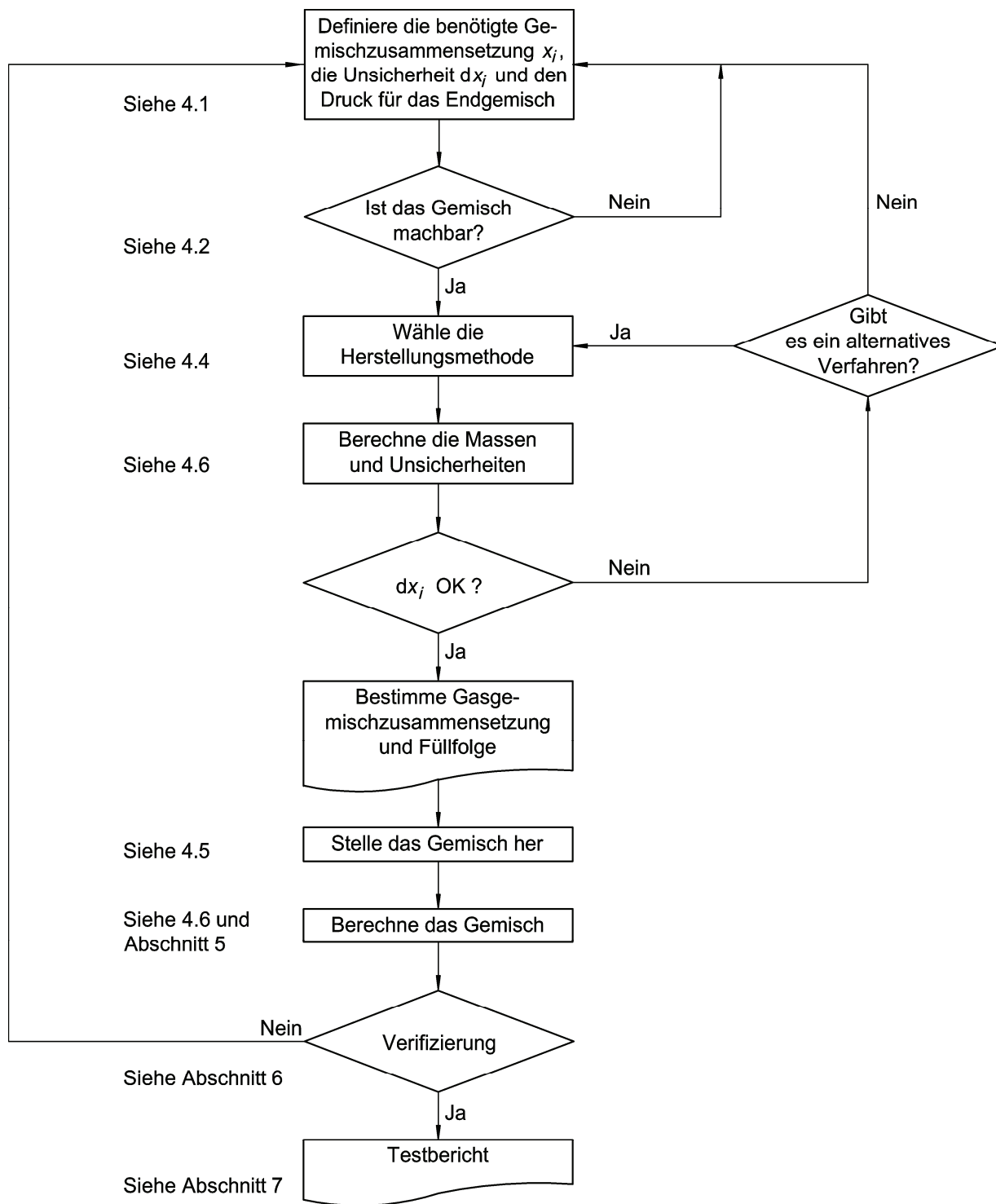


Bild 1 — Schema der gravimetrischen Methode zur Herstellung von Kalibriergasgemischen

4.2.2 Kondensation des Dampfes in die flüssige oder feste Phase

Wenn Gasgemische, die kondensierbare Komponenten enthalten (siehe Anhang B), hergestellt, gelagert oder behandelt werden, dann müssen die folgenden Maßnahmen ergriffen werden, um Kondensation vorzubeugen, weil der Verlust durch Kondensation die Gasphasen-Zusammensetzung verändert.

- Bei der Herstellung des Gasgemisches muss der Fülldruck sicher unter dem Taupunkt-Dampfdruck des Endgemisches bei der Fülltemperatur gehalten werden. Um Kondensation bei Zwischenstufen zu vermeiden, muss diese Bedingung ebenfalls für jedes Zwischengemisch erfüllt werden. Falls 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.
- Bei der Lagerung des Gasgemisches muss die Lagertemperatur so gehalten werden, dass der Fülldruck sicher unter dem Taupunkt-Dampfdruck des Gemisches bei dieser Temperatur gehalten wird.
- Bei der Behandlung des Gasgemisches kommt dieselbe Bedingung für die Verarbeitungstemperatur zur Anwendung. Weiterhin müssen die Transferleitungen erforderlichenfalls beheizt werden, um während des Gemischtransfers Kondensation zu vermeiden.

Im informativen Anhang B ist eine Anleitung zur Abschätzung des maximalen Fülldrucks für die Zuführung von Komponenten eines Gasgemisches gegeben, bei dem erwartet wird, dass keine Kondensation der kondensierbaren Komponenten vorkommt. Ein Beispiel für diese Bestimmung ist in B.2 für ein Erdgasgemisch angegeben.

4.2.3 Reaktionen zwischen Komponenten eines Gemisches

Vor der Herstellung eines Gasgemisches ist es notwendig, mögliche chemische Reaktionen zwischen den Komponenten des Gemisches zu betrachten. Das Verfahren kann nicht angewendet werden für die Herstellung von Gemischen, die

- potenzielle interaktive Substanzen enthalten (z. B. Chlorwasserstoff und Ammoniak),
- andere mögliche gefährliche Reaktionen, einschließlich Explosionen hervorrufen (z. B. Gemische von entzündlichen Gasen und Sauerstoff),
- stark exotherme Polymerisationen hervorrufen (z. B. Zyanwasserstoff) und
- sich zersetzen können (z. B. Azetylene).

Ausnahmsweise kann dieses Verfahren für Substanzen angewendet werden, die dimerisieren können, wie die reversible Reaktion von NO_2 zu N_2O_4 .

Eine umfassende Zusammenstellung reaktiver Kombinationen gibt es nicht. Deshalb ist chemisches Fachwissen notwendig, um die Stabilität eines Gasgemisches zu beurteilen.

Für gefährliche Reaktionen und gefährliche Kombinationen, die aus Sicherheitsgründen ausgeschlossen werden sollen, können einige Informationen in den Regelungen für gefährliche Güter und in den Handbüchern der Gaslieferanten gefunden werden.

4.2.4 Reaktionen mit Flaschenmaterialien

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

Informationen über die Verträglichkeit von Gasen mit Flaschenmaterialien finden sich in den Gasprobenahme-Richtlinien, Korrosionstabellen und Handbüchern der Gaslieferanten.

4.3 Reinheitsanalyse von primären Gasnormalen

Die mit dem gravimetrischen Verfahren erzielbare Genauigkeit hängt signifikant von der Reinheit der Muttergase ab, die für die Herstellung des Kalibriergasgemisches verwendet werden. Verunreinigungen in den Muttergasen sind oft einer der kritischen Beiträge zur Unsicherheit der Endgemischzusammensetzung. Die Unsicherheitsbeiträge sind abhängig von der Menge der Verunreinigungen, die in den reinen Muttergasen enthalten sind, und von der Genauigkeit, mit der diese Verunreinigungen gemessen worden sind. In vielen Fällen ist die Reinheit der Hauptkomponente (Matrixgas) von höchster Bedeutung. Das ist besonders der Fall, wenn der Molanteil der Nebenkomponekte klein ist, und sie wahrscheinlich eine Verunreinigung der Hauptkomponente ist. Auch ist es wichtig, kritische Verunreinigungen auszuwerten, die mit der Nebenkomponekte reagieren können (z. B. Sauerstoff in reinem Stickstoff reagiert mit NO zu NO₂). Das Ergebnis der Reinheitsanalyse von Muttergasen muss in einer Reinheitstabelle angegeben werden, die die Molanteile (oder Massenanteile) aller Komponenten mit den aus der Analyse abgeleiteten zugehörigen Unsicherheiten enthält.

Im Allgemeinen werden die Verunreinigungen in einem nominell „reinen“ Muttergas analytisch festgestellt, und der Molanteil der Hauptkomponente wird herkömmlich aus der Differenz bestimmt, die sich ergibt nach:

$$x_{\text{pure}} = 1 - \sum_{i=1}^N x_i \quad (1)$$

Dabei ist

- x_i der Molanteil der analytisch bestimmten Verunreinigung i ;
- N die Anzahl der wahrscheinlich im Endgemisch enthaltenen Verunreinigungen;
- x_{pure} der Molanteil „Reinheit“ des „reinen“ Muttergases.

Wenn eine wahrscheinlich in einem Muttergas enthaltene Verunreinigung mit dem benutzten Analysenverfahren nicht feststellbar ist, muss der Molanteil der erwarteten Verunreinigung der Hälfte des Wertes der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens gleichgesetzt werden. Die Unsicherheit der Bestimmung dieses Molanteils basiert auf einer Rechteckverteilung zwischen null und dem Wert der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens. So nimmt das gravimetrische Verfahren an, dass eine gleiche Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass die Verunreinigung in „reinem“ Muttergas in einer Höhe bis zum Wert der Nachweisgrenze vorhanden sein kann. Daher bildet der Gehalt einer nicht festgestellten Verunreinigung eine Rechteckverteilung, von der seine Standardunsicherheit als Hälfte des Wertes der Nachweisgrenze, geteilt durch $\sqrt{3}$, definiert ist.

4.4 Wahl des Herstellungsverfahrens

Bei der Auswahl eines geeigneten Herstellungsverfahrens muss eine Reihe von Betrachtungen gemacht werden, um sicherzustellen, dass das geeignetste Verfahren verwendet wird. Es folgt eine Liste von Parametern, die beachtet werden müssen:

- Druck der Gase und Möglichkeit der Kondensation (siehe Anhang B);
- maximaler Fülldruck der zu verwendenden Flasche;
- festgestellte Zusammensetzung jedes verwendeten Muttergemisches;
- Füllmethode, d. h. direkte Methode, Mehrfachverdünnung, Transfermethode (Verwendung einer auf einer hoch auflösenden kleinen Waage separat gewogenen kleinen Flasche);
- Kenndaten des verwendeten Waagetyps mit den dafür ermittelten Leistungsmerkmalen;
- Anforderungen an die Herstellungstoleranz.

Zuerst wird der Wert der gewünschten Massen oder Zielmassen m jeder Komponente i unter Anwendung von Gleichung (2) berechnet.

$$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} \cdot m_f \quad (2)$$

Dabei ist

- x_i der Molanteil der Komponente i ;
- x_j der Molanteil der Komponente j ;
- M_i die molare Masse der Komponente i ;
- M_j die molare Masse der Komponente j ;
- N die Anzahl der Komponenten im Endgemisch;
- m_f die Masse des Endgemisches.

Wenn die Zielmassen berechnet sind, wird ein Herstellungsverfahren ausgewählt und die Unsicherheiten für den Herstellungsprozess berechnet. Wenn die für dieses Verfahren berechnete Unsicherheit nicht den Anforderungen entspricht, muss ein anderes Verfahren gewählt werden. Es kann notwendig sein, bei der Auswahl eines Verfahrens mit akzeptabler Unsicherheit iterativ vorzugehen.

Diese Betrachtungen ergeben ein Herstellungsverfahren, bei dem eine aus mehreren Stufen bestehende Füllfolge ausgewählt wird, in denen die Gase in eine Flasche überführt werden, in der das Kalibriergasgemisch enthalten sein wird und die stufenweise gewogen wird. Jede Stufe hat ihre eigene zugehörige Unsicherheit, und diese bleibt innerhalb des erforderlichen Unsicherheitsniveaus, wenn sie kombiniert werden. Dieses Verfahren muss bei der nachfolgenden Herstellung angewendet werden.

4.5 Herstellung des Gemisches

Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen, Behandeln und Füllen der Flaschen sind in Anhang C zur Information angegeben.

Um die beabsichtigte Gemischzusammensetzung zu erreichen, wird ein Werkzeug benötigt. Üblicherweise sind die Parameter, die zur Erzielung dieser Zusammensetzung verwendet werden, Druck und/oder Masse. Wenn der Druck zur Erzielung der Zusammensetzung benutzt wird, sind Temperatureinflüsse durch Druckerhöhung und Kompressibilität der eingeführten Komponenten von Wichtigkeit. Insbesondere das nicht ideale Verhalten gewisser Komponenten macht es schwer, eine einfache Beziehung zwischen dem zugefügten Druck und der zugefügten Masse herzustellen. Der Realgasfaktor, der diese Abweichungen von idealem Verhalten quantifiziert, ist eine Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung und kann berechnet und genutzt werden, um den erforderlichen Druck vorherzusagen.

Ein direkterer Weg zur Erzielung der gewünschten Massen ist es, eine Waage zu verwenden, auf der die Flasche platziert wird, um die Massendifferenz während des Transfers zu verfolgen.

4.6 Berechnung der Gemischzusammensetzung

Die Molanteile der Komponenten im Endgemisch werden nach Gleichung (3) berechnet:

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \cdot m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \cdot M_i} \right)} \quad (3)$$

Dabei ist

- x_i der Molanteil der Komponente i im Endgemisch, $i = 1, \dots, n$;
- P die Gesamtanzahl der Muttergase;
- n die Gesamtanzahl der Komponenten im Endgemisch;
- m_A die Masse des Muttergases A , durch Wägung bestimmt, $A = 1, \dots, P$;
- M_i die molare Masse der Komponente i , $i = 1, \dots, n$;
- $x_{i,A}$ der Molanteil der Komponente i , $i = 1, \dots, n$, im Muttergas A , $A = 1, \dots, P$.

Eine Methode zur Ableitung einer Formel ist zur Information in Anhang D angegeben.

5 Unsicherheitsberechnung

5.1.1 Die Unsicherheit der Werte der Mol- oder Massenanteile der Komponenten in einem gravimetrisch hergestellten Kalibriergasgemisch zeigt die Streuung der Werte an, die vernünftigerweise diesen Anteilen zugeordnet werden können.

Das Verfahren zur Bewertung der Unsicherheit kann in 5.1.2 bis 5.1.7 zusammengefasst werden.

5.1.2 Identifizierung der Schritte im Herstellungsverfahren. Nach Gleichung (3) in 4.6 können drei Kategorien identifiziert werden, die die Unsicherheit beeinflussen:

- die Unsicherheit beim Wägen des Muttergases;
- die Unsicherheit der Reinheit des Muttergases;
- die Unsicherheit in den molaren Massen.

ANMERKUNG Die Muttergase können selbst gravimetrisch hergestellte Gemische sein.

5.1.3 Für jeden Schritt im gravimetrischen Herstellungsverfahren muss eine Liste aller Unsicherheitsquellen angefertigt werden, d. h. eine Liste aller Faktoren, die die resultierende Zusammensetzung beeinflussen können. In Anhang E ist eine Liste möglicher Fehlerquellen zur Information gegeben. Einige dieser Unsicherheitsbeiträge, z. B. die Standardabweichung bei den wiederholten Wägungen, kann durch wiederholte Messungen bestimmt werden (Typ-A-Bewertung). Für eine gut charakterisierte Messung unter stabiler Kontrolle kann eine kombinierte oder gepoolte Schätzung der Varianz s_p^2 (oder gepoolte experimentelle Standardabweichung s_p) verfügbar sein, die die Messung charakterisiert. In solchen Fällen, wo der Wert des Messgegenstandes q aus n unabhängigen Beobachtungen bestimmt wird, wird die experimentelle Varianz des arithmetischen Mittelwertes $\bar{q}$ der Mittelwertbeobachtungen enger durch s_p^2/n als durch s_q^2/n bestimmt und die Standardunsicherheit enger durch $u = s_p/\sqrt{n}$ bestimmt. Für Unsicherheitsbeiträge, die nicht durch wiederholte Messungen bestimmt werden können (Typ-B-Bewertung), sollte eine realistische Bewertung zur Abschätzung dieses Beitrags durchgeführt werden. Das betrifft z. B. Adsorptions-/Desorptionseffekte und thermische Einflüsse auf die Flasche, die die Waage beeinflussen. Variationen in einigen Parametern können verringert werden durch Beobachtung und/oder Kontrolle dieser und anschließende Berechnung der geeigneten Korrekturfaktoren. Zum Beispiel kann die Unsicherheit des Auftriebseinflusses durch genaue Beobachtung des Umgebungsdruckes, der Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen und Verwendung dieser zur Berechnung der Luftdichte beim Wägevorgang verringert werden. Jeder signifikante Unsicherheitsbeitrag muss als Standardunsicherheit berechnet werden, d. h. als einfache Standardunsicherheit.

ANMERKUNG Weitere Einzelheiten über die Bewertung der Standardunsicherheit von Typ A und Typ B finden sich im *Guide to the expression of uncertainty in measurement*^[17].

5.1.4 Für jeden Beitrag zur Gesamtunsicherheit ist zu entscheiden, welche eine Bewertung verdienen (signifikante Beiträge) und welche vernachlässigt werden können (nicht signifikante Beiträge). Da die Gesamtunsicherheit die Summe der quadratischen Beiträge ist, kann ein Beitrag von weniger als 1/10 des größten Beitrags ohne weiteres vernachlässigt werden.

ANMERKUNG Diese Methode kann nicht immer auf die Reinheitsanalyse der Muttergase anwendbar sein, da gewisse nicht signifikante Verunreinigungen für das herzustellende Gemisch kritisch sein können (z. B. können gewisse Verunreinigungen mit den Nebenkomponten reagieren). In solchen Fällen ist eine Abschätzung des Einflusses der Reinheit des Muttergases auf den Beitrag zur Gesamtunsicherheit notwendig.

5.1.5 Die kombinierte Unsicherheit, die auf die Beiträge aus den Molmassen der Komponenten, die Wägeergebnisse und die Reinheitsanalysen zurückzuführen ist, wird durch Unsicherheitsfortpflanzung von Gleichung (3) in 4.6 erhalten. In dieser Gleichung sind die Zielkomponentengrößen x_i als Funktionen einer Anzahl von Eingangsgrößen $y_1, y_2, \dots, y_q$ ausgedrückt, d. h.

$$x_i = f_i(y_1, y_2, \dots, y_q) \quad (4)$$

Hier umfassen die Eingangsgrößen y_i die Molmassen M_j , die Muttergasmassen m_A und die Molanteile $x_{j,A}$. Entsprechend den Regeln der Unsicherheitsfortpflanzung ergeben sich die Standardunsicherheiten $u(x_i)$ wie folgt:

$$u^2(x_i) = \sum_{r=1}^q \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_r} \right)^2 \cdot u^2(y_r) + 2 \sum_{r=1}^{q-1} \sum_{s=r+1}^q \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_r} \right) \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_s} \right) \cdot u(y_r, y_s) \quad (5)$$

In dieser Gleichung sind $u(y_r)$ die Standardunsicherheiten der Eingangsgrößen und $u(y_r, y_s)$ die Kovarianzen zwischen den verschiedenen Eingangsgrößen, falls diese korreliert sein sollten.

Korrelationen können z. B. zwischen verschiedenen Muttergasmassen m_A , m_B hergestellt werden, falls diese als Differenzen zwischen den Ergebnissen sukzessiver Wägungen bestimmt werden. Korrelationen können auch hergestellt werden zwischen den Molanteilen $x_{j,A}$, $x_{k,A}$ von verschiedenen Komponenten im selben Muttergas wegen der Tatsache, dass sich diese Molanteile zu Eins aufaddieren. Um solche Korrelationen zu vermeiden, können stattdessen die primären Eingangsgrößen betrachtet werden. Zum Beispiel im Falle der Muttergasmassen sind diese das Ergebnis aufeinander folgender Wägungen, beginnend mit der leeren Flasche, in der das Kalibriergasgemisch enthalten sein soll (siehe informativer Anhang C). Im Falle der Molanteile der Muttergaskomponenten kann das Korrelationsproblem gelöst werden, indem der Molanteil der Hauptkomponente als Differenz der Summe der Molanteile aller anderen Komponenten von Eins (siehe 4.3) ausgedrückt wird, die im Allgemeinen nicht korreliert sind. Wenn die Zielkomponentengrößen x_i auf diese Weise als Funktion unkorrelierter Eingangsgrößen $z_1, z_2, \dots, z_p$ ausgedrückt werden, d. h.

$$x_i = g_i(z_1, z_2, \dots, z_p) \quad (6)$$

ergeben sich die kombinierten Unsicherheiten $u(x_i)$ einfach durch:

$$u^2(x_i) = \sum_{t=1}^p \left(\frac{\partial g_i}{\partial z_t} \right)^2 \cdot u^2(z_t) \quad (7)$$

oder durch:

$$u^2(x_i) = \sum_{t=1}^p [c_i \cdot u(z_t)]^2 \equiv \sum_{t=1}^p u_t^2(x_i) \quad (8)$$

wobei der Sensitivitätskoeffizient c_i gegeben ist durch:

$$c_i \equiv \frac{\partial g_i}{\partial z_t}, \quad u_t(x_i) \equiv |c_i| \cdot u(z_t) \quad (9)$$

5.1.6 Die Gesamtunsicherheit ergibt sich aus den Ergebnissen dieser Berechnung mit den Beiträgen aus allen anderen Quellen signifikanter Fehler. Einfache Methoden für die Ermittlung von Unsicherheitsbeiträgen auf Basis von Schätzungen der maximalen Fehler sind in Anhang F beschrieben.

ANMERKUNG Die Gesamtunsicherheit ist nur auf Stand-Alone-Anwendungen von einzelnen Analytgehalten anwendbar. In jeder gemeinsamen Anwendung von mehreren Analytgehalten oder der kompletten Zusammensetzung müssen Kovarianzen berücksichtigt werden, deren Schätzung nicht im Anwendungsbereich dieser Internationalen Norm liegt.

5.1.7 Um die erweiterte Unsicherheit zu erhalten, wird die kombinierte Standardunsicherheit mit dem Deckungsfaktor k multipliziert.

ANMERKUNG 1 Ein Deckungsfaktor, k , liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis 3.

ANMERKUNG 2 In ISO/TC 158 ist ein Deckungsfaktor von, $k = 2$, vereinbart worden, sofern nicht spezifische Gründe einen anderen Wert erfordern.

ANMERKUNG 3 Für eine Normalverteilung entspricht ein Deckungsfaktor von $k = 2$ einer Deckungswahrscheinlichkeit von etwa 95 %.

Weitere Informationen über die Abschätzung von Korrekturen und Korrekturensunsicherheit sind in Anhang F zur Information angegeben. Ein Rechnerprogramm, das die empfohlenen Methoden zur Berechnung der Gasgemischzusammensetzung als auch der Unsicherheit berechnet, ist in Anhang G zur Information angegeben.