

DIN EN ISO 6144

ICS 71.040.40

Ersatz für
DIN ISO 6144:1985-05

**Gasanalyse –
Herstellung von Prüfgasen –
Volumetrisch-statisches Verfahren (ISO 6144:2003);
Deutsche Fassung EN ISO 6144:2006**

Gas analysis –
Preparation of calibration gas mixtures –
Static volumetric method (ISO 6144:2003);
German version EN ISO 6144:2006

Analyse des gaz –
Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage –
Méthode volumétrique statique (ISO 6144:2003);
Version allemande EN ISO 6144:2006

Gesamtumfang 34 Seiten

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

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6144:2003, 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).

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 6144:1985-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Übernahme der EN ISO 6144:2006;
- b) der Anwendungsbereich wurde präzisiert;
- c) die Norm legt zudem fest, wie die erweiterte Unsicherheit im Volumenanteil einer jeden Beimengung im Gemisch durch ausführliche Bewertung sämtlicher Messunsicherheiten bestimmt wird, einschließlich der Unsicherheiten der für die Herstellung des Gasgemisches verwendeten Apparatur und der Unsicherheiten der Versuchsdurchführung selbst.

Frühere Ausgaben

DIN 51895: 1987-03

DIN ISO 6144: 1985-05

Deutsche Fassung

**Gasanalyse —
Herstellung von Prüfgasen —
Volumetrisch - statisches Verfahren
(ISO 6144:2003)**

Gas analysis —
Preparation of calibration gas mixtures —
Static volumetric method
(ISO 6144:2003)

Analyse des gaz —
Préparation des mélanges de gaz pour étalonnage —
Méthode volumétrique statique
(ISO 6144:2003)

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 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Apparatur	5
6 Verfahren zur Herstellung des Prüfgases	7
7 Berechnung des Volumenanteils der Beimengung im Gasgemisch	10
8 Bestimmung der Unsicherheit der Beimengungskonzentration im Gasgemisch	12
Anhang A (informativ) Beispiel für eine geeignete Apparatur zur Herstellung von Prüfgasen mittels des volumetrisch-statischen Verfahrens	15
Anhang B (informativ) Beispiel für die Bestimmung des Volumens von Dosierspritzen	18
Anhang C (informativ) Beispiel für die Bestimmung der Unsicherheit der Konzentration eines mittels des volumetrisch-statischen Verfahrens hergestellten Prüfgases	20
Anhang D (informativ) Beispiel für die Bestimmung der Stabilität von hergestellten Prüfgasen in Abhängigkeit von der Zeit	25
Literaturhinweise	32

Vorwort

Der Text von ISO 6144:2003 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 6144:2006 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 6144:2003 wurde vom CEN als EN ISO 6144:2006 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Internationale Norm legt ein Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen mittels eines volumetrisch-statischen Verfahrens fest und stellt ein Verfahren zur Berechnung der volumetrischen Zusammensetzung des entsprechenden Gasgemisches vor. Es können entweder Binärgasgemische verwendet werden (die eine Beimengung in einem Grundgas enthalten, üblicherweise Stickstoff oder Luft^[1, 2]) oder Gemische, die mehr als eine Beimengung im Grundgas enthalten. Diese Internationale Norm legt außerdem fest, wie die erweiterte Unsicherheit im Volumenanteil einer jeden Beimengung im Gemisch durch ausführliche Bewertung sämtlicher Messunsicherheiten bestimmt wird, einschließlich der Unsicherheiten der für die Herstellung des Gasgemisches verwendeten Apparatur und der Unsicherheiten der Versuchsdurchführung selbst.

ANMERKUNG 1 Diese Internationale Norm gilt im Allgemeinen für die Herstellung von Prüfgasen, die Beimengungen mit Volumenkonzentrationen zwischen 10×10^{-9} (10 ppb — parts per billion) bis 50×10^{-6} (50 ppm — parts per million) enthalten. Die Gasgemische können jedoch mit größeren oder kleineren Volumenanteilen hergestellt werden, sofern die bei der statischen Verdünnung verwendeten Komponenten entsprechend gewählt werden.

ANMERKUNG 2 Eine relative erweiterte Unsicherheit von nicht mehr als $\pm 1 \%$ bei einem Vertrauensniveau von 95 % ist bei diesen Konzentrationen unter folgenden Voraussetzungen erreichbar:

- die Reinheit der Ausgangsgase wurde durch Analyse bestimmt, und signifikante Verunreinigungen sowie die Unsicherheiten bei der Konzentrationsmessung dieser Verunreinigungen wurden berücksichtigt;
- zwischen den gasförmigen Bestandteilen und den Innenflächen der Apparatur treten keine signifikanten Adsorptionswirkungen oder chemischen Reaktionen auf, und zwischen den gasförmigen Komponenten, d. h. zwischen den Beimengungen und dem Grundgas oder zwischen den Beimengungen selbst, kommt es zu keinerlei Reaktionen;
- sämtliche relevanten bei der Herstellung eines Prüfgases verwendeten Apparaturen wurden mit zugeordneten Messunsicherheiten kalibriert, die für die Berechnung der endgültigen erweiterten Unsicherheit in Bezug auf das hergestellte Prüfgas geeignet sind.

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 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 7504.

4 Kurzbeschreibung

Ein Prüfgas besteht aus einer oder mehreren Beimengungen in einem Grundgas (Verdünnungsgas), die in einer geeigneten Gasmischkammer gemischt wurden. Bei diesen Beimengungen handelt es sich im Allgemeinen um Reingase aus Gasflaschen oder aus reinen, flüchtigen Flüssigkeiten, die in die Gasmischkammer verdampfen. Das Gasgemisch wird unter Verwendung von Spritzen hergestellt, mit denen

- entweder bekannte Volumen gasförmiger Beimengungen (mit einem Druck von jeweils etwa 1×10^5 Pa)
- oder bekannte Massen oder Volumen flüssiger Beimengungen eingespritzt werden.

Diese Massen oder Volumen werden in ein Volumen eines in der Mischkammer vorhandenen Grundgases eingespritzt (das ebenfalls einen Druck von etwa 1×10^5 Pa aufweist). Anschließend wird weiteres Grundgas hinzu gegeben, um den Gesamtdruck des Gasgemisches auf einen genau gemessenen Wert über dem Umgebungsluftdruck zu erhöhen. Dieser Enddruck (über dem Umgebungsluftdruck) ist erforderlich, damit das Prüfgas anschließend aus der Mischkammer strömen und zur Kalibrierung eines Gasanalysators verwendet werden kann, der üblicherweise bei Umgebungsluftdruck eingesetzt wird.

Bei jeder Stufe des Herstellungsvorgangs wird das Gemisch homogenisiert, in der Regel mittels einer geeigneten Rührvorrichtung, und anschließend ruhen gelassen, um Umgebungstemperatur zu erreichen.

Der Volumenanteil einer jeden Beimengung im Prüfgas wird bestimmt durch Berechnung des Quotienten aus dem Volumen der Beimengung und dem Gesamtvolumen des Gemisches.

5 Apparat

5.1 Gasmischkammer, bestehend aus den in 5.1.1 bis 5.1.8. festgelegten Bauteilen.

ANMERKUNG Ein Beispiel für eine geeignete Gasmischkammer ist in Anhang A beschrieben.

5.1.1 Gefäß, bestehend aus der Gasmischkammer selbst, mit einem Innenvolumen, das ausreicht, um die erforderliche Prüfgasmenge für nachfolgende Instrumentenkalibrierungen zu liefern, gefertigt aus einem geeigneten Werkstoff, der sämtlichen Beimengungen gegenüber inert ist, und ausgelegt für eine Evakuierung und für Beständigkeit gegenüber den erforderlichen Betriebsdrücken über Umgebungsluftdruck. Das Gefäß muss außerdem Vakuum-/Hochdruckflansche für einen Zugang zu den Bauteilen in der Mischkammer aufweisen.

ANMERKUNG 1 Als geeignet erwiesen haben sich Gefäße mit Innenvolumen von $0,1 \text{ m}^3$ bis $0,5 \text{ m}^3$, die für Drücke von etwa 2×10^5 Pa (2 bar) ausgelegt und in der Lage sind, ein Vakuum von weniger als $0,1 \times 10^2$ Pa (0,1 mbar) aufrechtzuerhalten (siehe Anhang A).

ANMERKUNG 2 Mischkammern aus Borosilikatglas oder Edelstahl haben sich für die üblicherweise verwendeten Gasarten als geeignet erwiesen (d. h. Gasgemische, die als Beimengungen SO_2 , NO , NO_2 , CO und C_6H_6 enthalten). Die Auswahl der Werkstoffe für die Gaskammer und weitere Bauteile, die mit den Gasgemischen in Kontakt kommen, muss jedoch sorgfältig erfolgen, damit diese die Stabilität des Gemisches nicht beeinträchtigen, besonders, wenn reaktionsfähigere Gasgemische herzustellen sind.

5.1.2 Vakuumpumpe, die in der Lage ist, die Gaskammer und deren zugehörige Bauteile auf einen niedrigen Druck zu evakuieren und die ein geeignetes Vakuum-Absperrventil aufweist. Der niedrige Druck ist entweder so zu definieren, dass gasförmige Verunreinigungen aufgrund des verbleibenden niedrigen Drucks keinerlei Auswirkung auf die Genauigkeit der Konzentration des hergestellten Gasgemisches haben oder so, dass die Gemischkonzentration im Hinblick auf die Auswirkung dieses verbleibenden niedrigen Drucks quantitativ korrigiert werden kann.

ANMERKUNG Der Druck des Restgases ist im Allgemeinen auf den in der Restluft vorhandenen Stickstoff zurückzuführen. Es muss jedoch sichergestellt werden, dass andere Gase, die mit den Bestandteilen des Gasgemisches reagieren können, in diesem Restgas nicht in signifikanten Konzentrationen vorhanden sind (z. B. Spuren von Wasserdampf bei Verwendung von Sauer gasen als Beimengung, oder Spuren von Sauerstoff, wenn Stickstoffmonooxidgemische hergestellt werden).

5.1.3 Gasleitung für die Einspritzung des Grundgases, mit geeigneten Messvorrichtungen und Absperrventilen.

5.1.4 Druck-, Vakuum- und Temperaturmessvorrichtungen zur Überwachung dieser Parameter im Mischgefäß.

5.1.5 Septum zur Ermöglichung des Einspritzens eines Gases oder einer Flüssigkeit mit bekanntem Volumen oder bekannter Masse aus einer Dosierspritze (5.2) in die Mischkammer.

5.1.6 Motorbetriebene Gasmischvorrichtung, z. B. ein Ventilator, zur Homogenisierung der gasförmigen Bestandteile in der Gasmischkammer und ausgelegt, um eine zufrieden stellende Mischung aller gasförmigen Bestandteile bis zu einem bestimmten Homogenitätsgrad innerhalb einer festgelegten Zeit zu erreichen. Versuche sind durchzuführen, um nachzuweisen, dass die Mischvorrichtung in der Lage ist, die geforderte Homogenität innerhalb der festgelegten Zeit zu erreichen.

5.1.7 Überdruckventil, um sicherzustellen, dass der für das Mischgefäß und dessen zugehörige Bauteile festgelegte maximale Betriebsinnendruck nicht überschritten wird.

5.1.8 Auslassgas-Entnahmeleitung zur Ermöglichung der Verwendung des hergestellten Gasgemisches zu Kalibrierungszwecken, mit einer Vorrichtung, die den Innendruck des Gasgemisches in der Mischkammer auf Umgebungsluftdruck bringt, damit das Gasgemisch zu Kalibrierzwecken bei Umgebungsluftdruck bestimmt werden kann.

5.2 Kalibrierte Dosierspritze, die zum Einspritzen eines bekannten Gas- oder Flüssigkeitsvolumens mittels eines Kolbens durch eine Nadel verwendet werden kann. Die Spritze muss gasdichte Dichtungen aufweisen, um sicherzustellen, dass das Gas oder die Flüssigkeit nicht in signifikanten Mengen austritt.

ANMERKUNG 1 Glasspritzen mit Dichtungen aus Polytetrafluorethen (PTFE) mit Innenvolumen von 10 ml, 5 ml, 1 ml, 0,5 ml und 0,1 ml haben sich für die Verwendung in Mischkammern mit in der Praxis üblichen Volumen und für die Herstellung von Gasgemischen zur Kalibrierung von Umgebungsluft-Analysatoren als geeignet erwiesen.

ANMERKUNG 2 Es wird empfohlen, das Innenvolumen der Spritze experimentell mit einer maximalen relativen Unsicherheit von $\pm 1\%$ (bei einem Vertrauensniveau von 95 %) zu messen. Darüber hinaus sollte die Spritze für eine geeignete Dichtheit eine maximale Leckrate von 10×10^2 Pa (10 mbar) je Stunde nach Evakuierung auf 5 Pa (5×10^{-2} mbar) aufweisen.

5.3 Vorrichtung zum Füllen der Dosierspritze, bestehend aus den in 5.3.1 bis 5.3.9 genannten Teilen.

ANMERKUNG Ein Beispiel für eine geeignete Vorrichtung zum Füllen der Spritze ist in Anhang A beschrieben.

5.3.1 Evakuierbarer Gasbehälter, der Gas bei einem Druck über Umgebungsluftdruck enthalten kann, sodass die Dosierspritze mit einem Gas dieses Drucks gefüllt werden kann, wobei die Innenflächen des Behälters aus einem Werkstoff gefertigt sind, der mit keiner der Beimengungen reagiert.

ANMERKUNG Als geeignet erwiesen hat sich ein Gasbehälter mit einem Innenvolumen von etwa 100 ml, ausgelegt für einen Betriebsdruck bis $1,4 \times 10^5$ Pa (1,4 bar) und für die Aufrechterhaltung eines Vakuums von weniger als $0,1 \times 10^2$ Pa (0,1 mbar).

5.3.2 Hochdruck-Gasflasche, die die ausgewählte Reingasbeimengung enthält (oder ein Vorgemisch mit einer höheren Gasgemischkonzentration).

5.3.3 Druckregler zur Ermöglichung der Einstellung des Gasdrucks im Behälter auf einen vordefinierten Druck über Umgebungsluftdruck.

5.3.4 Septum aus einem geeigneten Werkstoff zur Einführung der Nadel der Dosierspritze in den Gasbehälter.

5.3.5 Vakuumpumpe zur Evakuierung des Gasbehälters und dessen zugehöriger Bauteile auf einen Wert unterhalb des geforderten Vakuums.

ANMERKUNG Es ist wichtig sicherzustellen, dass alle gasförmigen Bestandteile, die möglicherweise gefährlich sind und durch die Vakuumpumpe in die Atmosphäre abgepumpt werden, sicher abgeführt werden.

5.3.6 Druckmessvorrichtung zur Überwachung des Gasdrucks im Behälter während der einzelnen Herstellungsphasen.

5.3.7 Gasabsperrentile zur Trennung der Gasflasche vom Behälter und des Gasbehälters von der Vakuumpumpe.

5.3.8 Überdruckventil, das in der Lage ist, Gas eines gewählten Drucks zum Schutz der Apparatur abzuleiten (üblicherweise $1,4 \times 10^5$ Pa). Die Ableitung sollte an einen sicheren Ort erfolgen.

5.3.9 Geeignetes Gefäß, das verwendet wird, wenn die Dosierspritze anstelle von Gas mit einer flüchtigen Flüssigkeit gefüllt wird, und das es ermöglicht, die Spritze so zu füllen, dass das Eindringen von Komponenten außer der flüchtigen Flüssigkeit verhindert wird.

6 Verfahren zur Herstellung des Prüfgases

6.1 Bestimmung des Volumens der Gasmischkammer

Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie das Innenvolumen der Gasmischkammer in der Praxis bestimmt werden kann. Den Hauptanteil dieses Volumens bildet das Innenvolumen des leeren Gefäßes selbst; dieses wird üblicherweise gemessen, indem das Gefäß mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit bekannter Dichte gefüllt wird und anschließend die durch die Flüssigkeit erzeugte Zunahme der Masse bestimmt wird. Es können jedoch auch andere Verfahren angewendet werden, sofern diese die erforderliche Genauigkeit besitzen. Im Anschluss daran sind die Innenvolumen der Bauteile innerhalb der Gasmischkammer z. B. durch geometrische Messung oder durch Flüssigkeitsverdrängung zu bestimmen. Bei der Bestimmung des Nettovolumens der Kammer sind für die Volumen dieser zusätzlichen Bauteile Korrekturen vorzunehmen. Korrekturen für einige der Bauteile (z. B. die Gasmischvorrichtung) ergeben ein kleineres Volumen, andere hingegen (z. B. die Druckmessvorrichtung und die zu den Absperrventilen führenden Auslassrohre) ein größeres Volumen.

Diese Messungen der Volumen der Bauteile, aus denen sich die Gasmischkammer (siehe 5.1) zusammensetzt, wurden möglicherweise bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. In derartigen Fällen sind gegebenenfalls entsprechende Korrekturen vorzunehmen, um die gemessenen Volumen auf eine gemeinsame Umgebungstemperatur umzurechnen. Wenn die gesamte Mischkammer mit sämtlichen Bauteilen bei einer anderen Umgebungstemperatur eingesetzt wird, ist gegebenenfalls eine weitere Korrektur erforderlich.

6.2 Konditionierung der Gasmischkammer vor Gebrauch

Eine neue Gasmischkammer enthält üblicherweise Umgebungsluft, die wiederum Spuren von Verunreinigungen in einer Höhe aufweisen kann, die die Genauigkeit des Prüfgases beeinträchtigen würde. Außerdem können die Innenflächen der Kammer durch eine Oberflächenschicht verunreinigt sein, die mit einigen in die Mischkammer eingebrachten Gasarten reagieren kann. Daher ist es erforderlich, die Mischkammer vor Gebrauch zu konditionieren, um eine potenzielle, auf diese Ursachen zurückzuführende Verunreinigung des Prüfgases zu vermeiden. Zu diesem Zweck ist die Kammer auf einen Druck von weniger als 5×10^2 Pa (5 mbar) zu evakuieren. Anschließend ist die Kammer mit dem Grundgas, das bei der Herstellung des Prüfgases zu verwenden ist, auf einen Druck über Umgebungsdruck zu füllen. Daraufhin ist der Auslass der Mischkammer mit Vorrichtungen zu verbinden, die für die Messung von Luftverunreinigungen ausgelegt sind (z. B. Analysatoren zur Überwachung von SO_2 , NO_x , CO und Kohlenwasserstoffen). Diese Vorrichtungen müssen ausreichend empfindlich sein, um festzustellen, ob zu diesem Zeitpunkt signifikante Konzentrationen der relevanten gasförmigen Verunreinigungen im Grundgas in der Mischkammer vorhanden sind. Das Grundgas in der Mischkammer muss in diese Analysatoren strömen, und die Konzentrationen der festgestellten Verunreinigungen sind zu beobachten.

Dieser Vorgang ist mehrfach zu wiederholen oder so lange, bis die Konzentrationen aller relevanten gasförmigen Verunreinigungen unterhalb des Wertes liegen, der erforderlich ist, damit das in der Kammer hergestellte Prüfgas nicht maßgeblich verunreinigt wird, wobei die Mischkammer jedes Mal zu evakuieren und anschließend erneut mit Grundgas zu füllen ist. Sollte dies nicht möglich sein, ist die Mischkammer entweder auf andere Weise zu reinigen, um die Verunreinigungen zu entfernen, oder es ist eine entsprechende Korrektur bei der Berechnung der Beimengungskonzentration im Prüfgas vorzunehmen.

Wenn eine derartige Analyse der im Grundgas vorhandenen Unreinheiten die einzige durchgeführte Analyse ist, müssen die Nachweisgrenzen der verwendeten Analysatoren die oberen Konzentrationsgrenzen der möglicherweise im Prüfgas vorhandenen Verunreinigungen darstellen. In diesen Fällen müssen die durch diese Nachweisgrenzen dargestellten Konzentrationen bei der Bestimmung der erweiterten Unsicherheit des hergestellten Prüfgases berücksichtigt werden. Wenn jedoch zusätzliche genauere Analysen von Verunreinigungen mithilfe anderer Verfahren durchgeführt werden, sind die Ergebnisse dieser Analysen stattdessen in die erweiterte Unsicherheit des Prüfgases einzubeziehen.

Nach der Vorkonditionierung der Mischkammer mittels des oben beschriebenen Verfahrens ist es möglich, dass diese eine Zeit lang nicht genutzt wird. Ist dies der Fall, muss die Mischkammer erneut mit dem gewählten Grundgas bei einem Druck über Umgebungsluftdruck gefüllt werden, um eine weitere Verunreinigung durch Eindringen von gasförmigen Verunreinigungen aus der Umgebung auf ein Mindestmaß zu begrenzen.

Anschließend sind zur Herstellung der Prüfgases folgende Schritte auszuführen.

6.3 Füllen der Mischkammer mit dem Grundgas

Zunächst ist die Mischkammer mit einer Vakuumpumpe (5.1.2) auf einen Restdruck zu evakuieren, sodass sich die Verunreinigung durch Bestandteile des Restgases nicht maßgeblich auf die Genauigkeit und Stabilität des endgültigen Prüfgases auswirkt (üblicherweise etwa 5×10^2 Pa). Daraufhin ist die Kammer mit dem gewählten Grundgas durch die Zuführungsleitung (5.1.3) auf einen Druck von etwa $0,1 \times 10^5$ Pa (0,1 bar) über Umgebungsluftdruck zu füllen. Die Temperatur des Grundgases in der Mischkammer nach dem Füllen liegt normalerweise über der Umgebungstemperatur (aufgrund der adiabatischen Kompression). Das Gas ist daher ruhen zu lassen, damit es sich auf die Mischkammer- und die Umgebungstemperatur einstellt.

ANMERKUNG Eine Temperaturdifferenz von $0,2^\circ\text{C}$ führt im Endvolumenanteil einer Beimengung eine Unsicherheit von weniger als 0,1 % (relativ) des Konzentrationswertes ein. In der Praxis reicht es daher aus, sicherzustellen, dass die Grundgastemperatur und die Umgebungstemperatur um nicht mehr als $0,2^\circ\text{C}$ voneinander abweichen.

Nachdem sich die Grundgastemperatur und die Außentemperatur aufeinander eingestellt haben, ist der Druck des Grundgases in der Mischkammer durch Öffnen des mit dem Überdruckventil (5.1.7) verbundenen Absperrventils auf Umgebungsluftdruck zu bringen. Die Temperatur und der Druck des Gases in der Mischkammer sind zu diesem Zeitpunkt aufzuzeichnen und anschließend bei der Bestimmung der Prüfgaskonzentration zu verwenden.

6.4 Bestimmung des erforderlichen Beimengungsvolumens

Das erforderliche Volumen der in die Mischkammer einzuspritzenden Beimengung wird aus der erforderlichen Zusammensetzung des Endgasgemisches, dem Volumen der Mischkammer und dem Sollwert des Endgasdrucks in der Mischkammer berechnet. Wird eine Flüssigkeit eingespritzt, ist es wichtig, dass die Dichte der Beimengung im flüssigen Zustand zumindest annähernd bekannt ist, damit bei der Herstellung des endgültigen Prüfgases die erforderliche Konzentration im gasförmigen Zustand erreicht werden kann.

Die Genauigkeit, mit der das Innenvolumen der Spritze bekannt ist, und der Austritt in die Umgebung durch die Nadel oder durch die Dichtungen der Spritze tragen zur Gesamtgenauigkeit des Prüfgases bei. Anhang B enthält ein Beispiel für ein Verfahren, das zur experimentellen Bestimmung des Gasvolumens in der Spritze angewendet wird, um die Dichtheit der Spritze und die Menge des durch die Nadel austretenden Gases nachzuweisen.

Es ist eine Spritze mit geeignetem Volumen zu wählen, um die erforderliche Unsicherheit in der Konzentration des Endgasgemisches zu erreichen. In den meisten Fällen sind mehrere Einspritzungen mit der gewählten Spritze erforderlich. Die Unsicherheit im Endvolumenanteil der Beimengung wird üblicherweise minimiert durch Verwendung einer Spritze, die die Mindestanzahl von Einspritzungen der Beimengung in die Mischkammer ergibt. Die Wahl der Spritze hängt in der Praxis jedoch auch von der Verfügbarkeit einer geeigneten Spritze mit der erforderlichen volumenbezogenen Unsicherheit ab. Die Anzahl der erforderlichen Einspritzungen ist aufzuzeichnen.

6.5 Füllen der Spritze mit der Beimengung

6.5.1 Gasförmige Beimengungen

Bei gasförmigen Beimengungen ist zum Füllen der Spritze die in 5.3 beschriebene Apparatur zu verwenden. Anschließend ist wie folgt vorzugehen.

Zunächst muss das Absperrventil an der Gasflasche mit der Beimengung geschlossen werden. Anschließend ist mit einer Vakuumpumpe die gesamte Apparatur, einschließlich des Behälters auf einen ausreichend niedrigen Druck zu evakuieren, um sicherzustellen, dass im Behälter verbliebenes Gas keine Auswirkung auf die Konzentration oder Stabilität des Endgasgemisches hat.

ANMERKUNG Im Allgemeinen hat sich ein Restdruck von etwa 1×10^2 Pa (1 mbar) als geeignet erwiesen. Dies hängt in der Praxis jedoch von der Art des herzustellenden Gasgemisches und der Konzentration der Beimengung ab. Daher wird empfohlen, bei der Bewertung der Unsicherheit der Beimengungskonzentration im Gasgemisch den Druck des Restgases zu berücksichtigen.

Das Absperrventil zwischen der Vakuumpumpe und dem Behälter ist zu schließen, und der Behälter ist mit der Beimengung bis zu einem Druck von etwa $1,4 \times 10^5$ Pa (1,4 bar) zu füllen. Daraufhin ist der Behälter erneut zu evakuieren und anschließend wiederum mit der Beimengung zu füllen. Dieser Spülvorgang ist so oft zu wiederholen, bis sichergestellt ist, dass keine gasförmigen Verunreinigungen in der Beimengung im Behälter verblieben sind. Nach dem letzten Füllvorgang ist der Gasdruck im Behälter zu überprüfen, um sicherzustellen, dass ein zum Füllen der Spritze ausreichender Überdruck vorhanden ist.

ANMERKUNG Es sollten geeignete Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um sicherzustellen, dass eine gefährliche Beimengung bei Austritt aus der Apparatur sicher abgeleitet wird.

Die Nadel der gewählten leeren Dosierspritze ist durch das Behälterseptum (5.3.4) in den Behälter einzuführen. Anschließend ist der Kolben der Spritze ausreichend oft auf und ab zu bewegen, um die Spritze mit der Beimengung zu spülen und sicherzustellen, dass keine maßgebliche Verunreinigung zurückbleibt.

Durch Herausziehen des Kolbens bis zum Anschlag ist die Spritze vollständig zu füllen. Anschließend ist die Spritzennadel aus dem Septum herauszuziehen und der Kolben nach unten zu drücken, sodass die Spritze das Zielvolumen enthält (wobei gegebenenfalls geeignete Vorsichtsmaßnahmen zu treffen sind, um ein Austreten gefährlicher Beimengungen in die Atmosphäre zu vermeiden).

6.5.2 Flüssige Beimengungen

Das Verfahren zum Füllen der gewählten Dosierspritze mit Flüssigkeiten ist im Prinzip weniger kompliziert als das Füllen mit gasförmigen Beimengungen. Es ist jedoch sicherzustellen, dass keine signifikanten Mengen an Verunreinigungen, einschließlich Luft, während des Füllvorgangs in die Spritze gelangen.

6.6 Einbringen der Beimengung in die Mischkammer

Die Spritzennadel ist durch das Septum (5.1.5) der Gasmischkammer möglichst schnell einzuführen, nachdem das Volumen des Gases in der Spritze den Sollwert erreicht hat, wobei jedoch ausreichend Zeit bleiben muss, damit der anfängliche Überdruck in der Spritze auf Umgebungsluftdruck absinken kann. Wenn möglich, ist für jede verwendete Spritze experimentell die Zeit zu bestimmen, die benötigt wird, um die Spritzennadel aus dem Septum der Füllapparatur herauszuziehen und das Gas in die Mischkammer einzuspritzen.

Der Kolben der Spritze ist langsam nach unten zu drücken, wodurch die Beimengung in die Mischkammer eingespritzt wird; gleichzeitig ist die Nadel aus dem Septum herauszuziehen.

Die Einspritzvorgänge sind so oft zu wiederholen (siehe 6.4), wie zum Erreichen der erforderlichen Prüfgaskonzentration notwendig; dabei ist zum Füllen der Spritze und zum Einspritzen des Spritzeninhalts in die Mischkammer das oben beschriebene Verfahren anzuwenden.