

Gasanalyse
Herstellung von Prüfgasen
 Volumetrisch-statische Verfahren

DIN
ISO 6144

Gas analysis; preparation of calibration gas mixtures; static volumetric methods
 Analyse des gaz; préparation des mélanges de gaz pour étalonnage; méthodes volumétriques statiques

Die Internationale Norm ISO 6144, 1. Ausgabe 1981-07-01, ist in diese Deutsche Norm unverändert übernommen worden.

Nationales Vorwort

Diese Norm ist vom Arbeitsausschuß NMP 623 „Gasanalyse“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) aufgestellt worden.

Die Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6144, die im ISO/TC 158 „Gasanalyse“ (Sekretariat: AFNOR, Frankreich) aufgestellt worden ist.

Zum Abschnitt 2.2.2

In der Gleichung (3) wurden abweichend von ISO 6144 im Zähler die Summenterme als Beträge eingesetzt (Druckfehler).

Zum Abschnitt 2.2.3

In der Gleichung (3') wurde im Zähler die Angabe „ $\Delta C_0 D$ “ (Druckfehler) in „ $\Delta(C_0 D)$ “ geändert.

Zum Abschnitt 3.1.3

MAK-Wert für Kohlenstoffmonoxid: 30 ppm (siehe MAK-Werte-Liste, Ausgabe 1982)

Zu den Abschnitten 3.1.4.2 (Tabelle 2) und 3.1.4.3

Angaben in mm Hg dürfen nach dem Gesetz über Einheiten im Meßwesen im nationalen, amtlichen und geschäftlichen Verkehr nicht mehr angewendet werden.

(1 mm Hg = 1,33 mbar = 1,33 hPa)

Die Angaben der Zusammensetzungsgrößen stimmen mit denen in der Norm DIN 1310 nur teilweise überein.

Internationale Patentklassifikation

G 01 N 31/00

Fortsetzung Seite 2 bis 14

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
 Normenausschuß Bergbau (FABERG) im DIN

Deutsche Übersetzung

Gasanalyse

Herstellung von Prüfgasen
Volumetrisch-statische Verfahren

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten Internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitglieds Körperschaften zunächst zur Genehmigung vorgelegt, bevor sie vom Rat der ISO als Internationale Norm angenommen werden.

Die Internationale Norm ISO 6144 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“ aufgestellt und im Dezember 1979 an die Mitglieds Körperschaften gesendet.

Sie wurde von den Mitglieds Körperschaften der folgenden Länder angenommen:

Ägypten	Deutschland, Bundesrepublik	Philippinen	Südafrika
Australien	Frankreich	Polen	Tschechoslowakei
Belgien	Italien	Sowjetunion	Vereinigtes Königreich
Bulgarien	Niederlande	Spanien	

Das Dokument wurde von keiner Mitglieds Körperschaft abgelehnt.

1 Zweck und Anwendungsbereich

Die vorliegende Internationale Norm legt volumetrisch-statische Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen bei Drücken nahe dem Umgebungsluftdruck fest.

Die Verfahren gelten für Prüfgase mit Volumenkonzentrationen zwischen 10^{-6} und 10^{-1} , wobei die relative Unsicherheit zwischen 10^{-3} und 10^{-2} liegt.

2 Grundlage des Verfahrens

2.1 Allgemeine Grundsätze

Die Verfahren werden bei der gegebenen Temperatur in drei Phasen durchgeführt:

- Messung: Ein Gefäß mit dem bekannten Volumen v wird bei einem gemessenen Druck p , der dem Umgebungsluftdruck nahekommt bzw. meistens diesem gleich ist, mit der zu analysierenden Beimengung gefüllt.
- Transfer: Das Volumen v der Beimengung wird in ein Mischgefäß, dessen Volumen V bekannt ist und in dem vorher mindestens ein partielles Vakuum erzeugt wurde, übergeleitet.
- Verdünnung: Das Mischgefäß wird mit dem gewählten Grundgas aufgefüllt, bis der gewünschte Enddruck P erreicht ist; dieser Druck ist normalerweise größer als der Umgebungsluftdruck, so daß einfacher Umgang mit dem Gasgemisch möglich ist.

Die sich nach der ersten Verdünnung ergebende Volumenkonzentration C_1 der Beimengung, die bei diesen Druck-

werten praktisch gleich der Stoffmengenanteile ist, errechnet sich nach der Formel

$$C_1 = C_0 \frac{p_1 v_1}{P_1 V_1} = C_0 D_1 \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

C_0 Ausgangsgehalt der verwendeten Beimengung ($C_0 \approx 1$)

D_1 Verdünnungsfaktor für die erste Verdünnung

Die vorbeschriebene Verfahrensweise ist gewöhnlich ausreichend, um bei Volumenkonzentrationen von 10^{-3} bis 10^{-1} eine relative Unsicherheit kleiner als 10^{-2} zu erreichen.

Die Größen p und P wirken hier als Korrekturfaktoren zur Erreichung der Volumenkonzentration. Maßgebend ist somit nur die Verhältniszahl p/P . Daher ist die Messung von p und P mit einem einfachen Meßsystem, wie z. B. einem Quecksilbermanometer, möglich. Ist der Stoffmengenanteil vorgegeben, so sind erforderlichenfalls die Korrekturen für den Kompressibilitätsfaktor Z zu berücksichtigen.

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand hinsichtlich der „Kompressibilitätsfaktoren“ Z für Gasgemische wird davon ausgegangen, daß die Änderung von Z bei binären Gemischen eine lineare Funktion des Anteils der Beimengungen ist. Bei Prüfgasen mit geringem Anteil einer polaren Beimengung in einem Grundgas, das sich nicht sehr von idealen Gasen unterscheidet, ist der Korrekturfaktor Z nur im Bereich der Messungen höherer Anteile der

Beimengung von Bedeutung [d. h. $(p_1 v_1)/Z_1$], ¹⁾ Bei Prüfgasen, in denen das Grundgas erhebliche Abweichungen gegenüber idealen Gasen aufweist, sind die Korrekturfaktoren Z unter Anwendung der gleichen Hypothese der Linearität zu berechnen; in Anbetracht des heutigen Endverwendungszwecks, für den Prüfgase vorgesehen werden, erscheint es nicht sinnvoll, noch auf andere Korrekturen näher einzugehen.

Bei Prüfgasen mit geringer Volumenkonzentration [10^{-6} bis 10^{-4}] ist zur Erreichung einer annehmbaren Genauigkeit die Durchführung von stufenweisen Verdünnungen notwendig. Dazu wird ein Primärgemisch mit der Volumenkonzentration C_1 zwischen 10^{-3} und 10^{-1} hergestellt, das dann nach der gleichen Verfahrensweise (Messung, Transfer, Verdünnung) verdünnt wird. Die gewünschte Endkonzentration C_2 für die zweite Verdünnungsstufe errechnet sich nach der Gleichung:

$$C_2 = C_1 D_2$$

Hierin bedeuten:

- C_1 Volumenkonzentration der Beimengung in dem Gemisch nach der ersten Verdünnung
- D_2 Verdünnungsfaktor für die zweite Verdünnung, der sich aus den Druck- und Volumenwerten nach Gleichung (1) berechnet, d. h.

$$D_2 = \frac{P_2 v_2}{P_2 V_2}$$

worin

p_2, v_2 die Druck- und Volumenwerte des Gemisches bei der Volumenkonzentration C_1 ,

P_2, V_2 die entsprechenden Werte des Gemisches mit der Endkonzentration C_2 im Mischgefäß sind.

Dies entspricht

$$C_2 = C_1 \frac{P_2 v_2}{P_2 V_2} = C_0 \frac{P_1 v_1}{P_1 V_1} \cdot \frac{P_2 v_2}{P_2 V_2} \quad (2)$$

Es kann auch eine dritte Verdünnung durchgeführt werden, für die (unter Beibehaltung der gleichen Schreibweise) folgendes gilt:

$$C_3 = C_2 D_3 = C_2 \frac{P_3 v_3}{P_3 V_3} \\ = C_0 \frac{P_1 v_1}{P_1 V_1} \cdot \frac{P_2 v_2}{P_2 V_2} \cdot \frac{P_3 v_3}{P_3 V_3}$$

2.2 Notwendige Vorkehrungen, Bewertung von Unsicherheiten

2.2.1 Um bei Anwendung des in Abschnitt 2.1 beschriebenen Verdünnungsverfahrens korrekte Ergebnisse erzielen zu können, müssen

*) Siehe Nationales Vorwort

1) Zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle kann man bei niedrigem Anteil einer Beimengung, die kein ideales Gas ist, das Volumen v_1 z. B. mit einem Gemisch füllen, das nach einem gravimetrischen Verfahren hergestellt wurde und in dem die Beimengung so niedrige Konzentration hat, daß der Korrekturfaktor Z vernachlässigt werden kann.

- a) die verwendeten Gefäße und Transferleitungen in Werkstoffen ausgeführt sein, die mit den zur Verwendung vorgesehenen Gemischbestandteilen keine Absorptionerscheinungen ergeben, z. B. Glas und PTFE;
- b) die Vorgänge so durchgeführt werden, daß der Anstieg der Meßgefäß- und Mischgefäßtemperatur beim Füllen vermieden wird, z. B. durch Tragen von Handschuhen.

2.2.2 Da es bei der Bewertung von Unsicherheiten nach statistischen Verfahren in der Praxis Schwierigkeiten gibt, sind die Werte zu protokollieren, die nach der folgenden, aus Formel (2) abgeleiteten Fehlerrechnung ermittelt werden:

$$\frac{\Delta C_n}{C_n} = \frac{|\Delta C_0|}{C_0} + \sum_1^n \frac{|\Delta p|}{p} + \sum_1^n \frac{|\Delta P|}{P} \\ + \sum_1^n \frac{|\Delta v|}{v} + \sum_1^n \frac{|\Delta V|}{V} \quad *) \quad (3)$$

worin n die Anzahl der Verdünnungsvorgänge ist.

2.2.3 Wie bei anderen Verfahren sind auch hier die Reinheitskorrekturen der verwendeten Beimengung und des verwendeten Grundgases zu berücksichtigen:

- a) Qualität der Beimengung: Sie hat normalerweise die Volumenkonzentration $C > 1-y$, worin y der maximale Fremdstoffgehalt in der Beimengung ist. Für Berechnungszwecke kann man $C = 1 - \frac{y}{2}$ unterstellen und für den Anwendungsbereich der Fehlerberechnung kann $\pm \frac{y}{2}$ eingeführt werden.
- b) Qualität des Grundgases: Bei Gemischen mit niedriger Beimengungskonzentration ist oft die Messung der Beimengung $C_c \pm \Delta C_c$ im verwendeten Grundgas notwendig; dieser Meßwert ist dann der Konzentration hinzuzuaddieren, die aus den Grundgrößen über die Verdünnungsfaktoren berechnet wurde.

Der Einfluß auf die Fehlerrechnung ist bei hohen Volumenkonzentrationen im allgemeinen vernachlässigbar gering.

Bei niedrigen Volumenkonzentrationen der Beimengungen ergibt sich aus Formel (3)

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{\Delta C_0}{C_0} + \sum \frac{\Delta p}{p} + \sum \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta C_c}{C_2} \\ = \frac{\Delta(C_0 D)}{C_0 D} + \frac{\Delta C_c}{C_2} \quad *) \quad (3')$$

3 Anwendungsbeispiele

3.1 Verfahrensweise bei Verwendung von Glasgefäßen

3.1.1 Grundsätzliches
Die Messung der zu analysierenden Komponente wird in kalibrierten Gaspipetten mit etwa 10 bis 400 cm³ Fassungsvermögen durchgeführt.

Diese Pipetten werden durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber kalibriert; die Bestimmung der Volumen erfolgt mit einer Fehlergrenze, die bei Pipetten mit 10 bis 400 cm³ Fassungsvermögen zwischen 0,01 und 0,1 cm³ liegt.