

Prüfgase — Präzisionsgasgemische zum Kalibrieren von Meßgeräten

Dr. K. Wilde, K. Studtrucker, Unterschleißheim

Prüfgase sind in der modernen Meßtechnik unentbehrlich. Sie dienen zum Kalibrieren physikalischer Meßverfahren, die sich nicht auf Grundgrößen wie Masse, Volumen oder Naturkonstanten zurückführen lassen.

Die Meßunsicherheit der Analysengeräte steht damit in direkter Abhängigkeit zur Genauigkeit der Prüfgase. Als wichtiges Hilfsmittel in der Forschung und Entwicklung, der Technik, der Medizin und im Umweltschutz werden Prüfgase immer dann eingesetzt, wenn exakt gemischte Gase mit definierter Zusammensetzung erforderlich sind.

Schwerpunkt dieses Artikels ist die Herstellung von Prüfgasen. Zudem werden Begriffsbestimmungen erläutert, Prüfungsanwendungen aufgeführt, die analytische Absicherung und Aspekte des Transfers von Prüfgasen behandelt.

1. Begriffsbestimmungen

Gasgemische

Gemäß den Technischen Regeln Druckgase (TRG 100) wird der „Oberbegriff“ Gasgemisch folgendermaßen definiert:

„Gasgemische sind Druckgase, die aus mehreren Molekülarten (Komponenten) bestehen. Bei den Komponenten kann es sich neben Gasen auch um Flüssigkeiten handeln.“

Prüfgase

An Gasgemische, die zur Verwendung als Prüfgas vorgesehen sind, werden nach allgemeinem Verständnis höhere Anforderungen an Herstell- und Analysenaufwand sowie an die Reinheit der Ausgangsprodukte gestellt.

Für den Begriff „Prüfgase“ gibt es zwei offizielle Definitionen:

- gemäß TRG 102:
„Als Prüfgas gilt ein Gasgemisch, das in der Meßtechnik verwendet werden soll“.
- gemäß VDI-Richtlinie 3490 B 1:
„Ein meist verdichtetes Gasgemisch, das in der Regel aus einem Grundgas und aus einer oder mehreren Beimengungen besteht“.

In dieser VDI-Definition sind weitere wesentliche Begriffe enthalten.

Grundgas

„Reines Gas oder Gasgemisch, das in der Regel als Hauptbestandteil die zur Kalibrierung bestimmten Beimengen ergänzt“.

Beimengung

„Gas- oder dampfförmiger Bestandteil eines Prüfgases, der qualitäts- und quanti-

tätsmäßig (d.h. nach Art und Menge) bekannt ist und unmittelbar zur Prüfung oder Kalibrierung benutzt wird“.

Die offiziellen Bezeichnungen werden gemeinsam mit anderen gebräuchlichen Begriffen verwendet.

Stoffmengenanteile und Konzentrationsangaben

Für die vollständige Beschreibung eines Gasgemisches/Prüfgases ist neben der Art des Grundgases und der Beimengungen auch eine Angabe zum Stoffmengenanteil bzw. zur Konzentration erforderlich.

- Der *Stoffmengenanteil* einer Beimengung ist das Verhältnis der Stoffmenge der Beimengung zur Summe der Stoffmengen aller Bestandteile des Prüfgases.

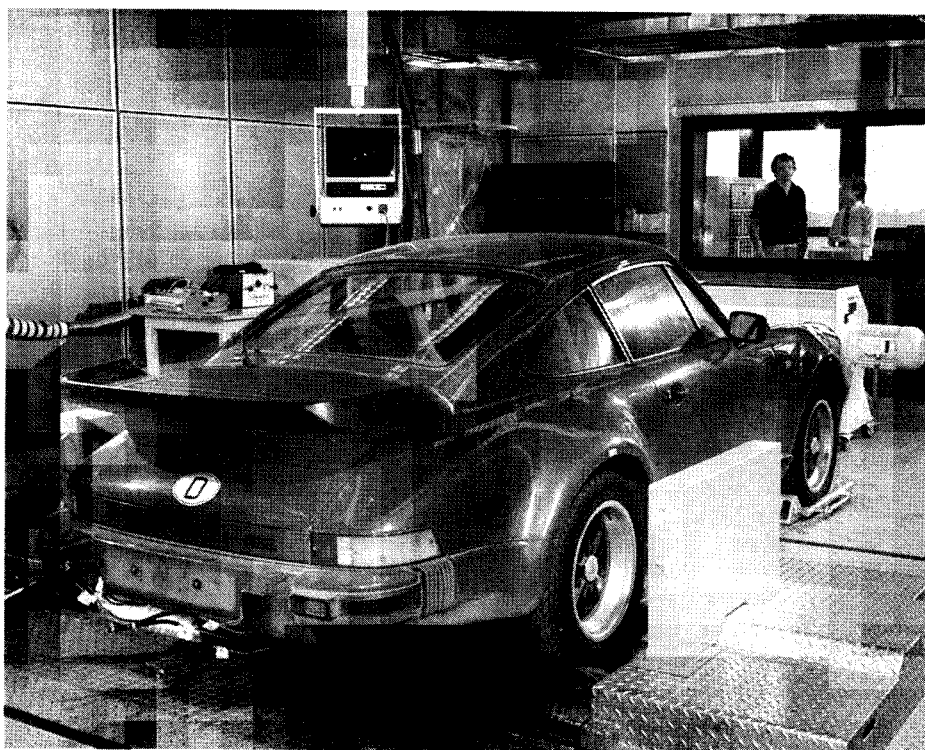


Bild 1 — Emissionsmessung auf dem Rollenprüfstand

- Die *Konzentration* einer Beimengung stellt das Verhältnis der Quantität dieser Beimengung zum Volumen der Mischphase dar.

Zur eindeutigen Kennzeichnung sind u.a. folgende Angaben möglich:

- Stoffmengenanteil, z.B. mol/mol, mmol/mol, μ mol/mol
- Massenkonzentration, z.B. kg/m³, g/m³, mg/m³
- Volumenkonzentration, z.B. m³/m³, l/m³, ml/m³
- Stoffmengenkonzentration, z.B. mol/m³, mol/l, mmol/l

Dabei sind Volumenangaben stets auf den Normzustand (1,013 bar; 273,15 K) bezogen. Volumenanteilen sind ideale Gasvolumina (= Molanteile) zugrundegelegt.

Die häufig gebräuchliche Einheit „vpm“ entspricht einem „Volumen-ppm“, d.h. 1 vpm = 0,0001 Vol.-% oder 10 000 vpm = 1 Vol.-%.

2. Anwendungen

Prüfgase werden mit unterschiedlichen Beimengungen benötigt, deren Art, Anzahl und Konzentration stark variieren. Sie sind äußerst anwendungsorientierte Produkte und finden weit verbreitete Verwendung in vielen Gebieten der Forschung und Industrie, im Umweltschutz und der Medizin.

Eines der Hauptanwendungsgebiete ist die Kalibrierung und Justierung von Gasmeßgeräten wie Gaschromatographen oder Infrarotspektrometer in der Analytik.

Für die Emissions- und Immissionsmeßtechnik werden Prüfgase sowohl unter dem Gesichtspunkt der Verfahrensoptimierung als auch unter dem Aspekt des Umweltschutzes eingesetzt. Aktuelles Thema ist derzeit die gesetzliche Schadstoffüberwachung bei Automobilabgasen (s. Bild 1), die Ende 1993 u.a. auf Kraft-

fahrzeuge mit Katalysator erweitert wird. In diesem Rahmen werden Prüfgase mit eichamtlichem Zertifikat (Prüfschein) eingesetzt. Damit wird der Begriff „Eichgas“, der umgangssprachlich oft als Synonym für Prüfgas verwendet wird, tatsächlich seinem Namen gerecht: Ein Prüfgas für den amtlichen Eichvorgang.

Ein weiterer Einsatzschwerpunkt der Prüfgase findet sich im industriellen Bereich in der Anlagen- und Prozeßüberwachung. Dafür setzt beispielsweise die petrochemische Industrie Multikomponenten-Prüfgase mit teilweise mehr als 20 unterschiedlichen Anteilen verschiedener Kohlenwasserstoffe ein.

Zudem werden für den Schutz von Personen und Sachen Meßgeräte zur Überwachung von Explosionsgrenzen und MAK-Werten (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) mit Prüfgasen getestet und kalibriert.

In der Forschung und Entwicklung reichen die Einsatzgebiete der Prüfgase von der Meteorologie, der Klimaforschung und der Schadgassimulation über pflanzenphysiologische Experimente und Bakterienzucht bis hin zur Werkstoffuntersuchung und Halbleiterentwicklung.

Auch die moderne Medizin kann auf Prüfgase nicht verzichten. Hier werden Prüfgase z.B. für Blutgasanalysen, Lungenfunktionskontrollen oder Atemgasanalysen eingesetzt.

3. Herstellung

3.1 Randbedingungen

3.1.1 Technische Machbarkeit

— Physikalische Einschränkungen

Enthalten Gasgemische kondensierbare Komponenten (lt. TRG 102 jedes Gas mit einer kritischen Temp. $\geq -10^{\circ}\text{C}$ sowie jede Flüssigkeit) muß der Fülldruck so berechnet werden, daß diese Anteile nicht auskondensieren. Praxisgerecht wurden für die Gemischherstellung im Sommer $+10^{\circ}\text{C}$ bzw. im Winter -10°C als Kondensationstemperaturen festgelegt, die nicht unterschritten werden sollen (eine Ausnahmegenehmigung zur TRG 102, in der $+5^{\circ}\text{C}$ vorgegeben sind, liegt bei Linde vor).

Ermittlung des maximalen Fülldruckes nach TRG 102:

$$P_{\text{Füll}} + 1 \leq \frac{100 \cdot P_i}{K_i}$$



Bild 2 — Präzisionswaage (Balkenwaage) zur gravimetrischen Prüfgasherstellung

Hierbei bedeuten:

- $P_{Füll}$ = Überdruck der Füllung bei +15°C
- P_i = absoluter Dampfdruck der kondensierbaren Komponente i .
- K_i = Anteil der kondensierbaren Komponente i im Gemisch in Vol.-%.

Beispiel: Butan $P_i = 1,3$ bar
 $K_i = 10$ Vol.-%
 daraus $P_{Füll} = 12$ bar,
 d.h. ein Gemisch mit 10 Vol.-% Butan darf nur bis 12 bar gefüllt werden (bezogen auf die Temperatur +10°C).

— *Chemische Einschränkungen*

Gase dürfen nicht gemischt werden, wenn sie untereinander reagieren können (z.B. $CO_2 + NH_3$, $SO_2 + NH_3$). Siehe hierzu auch TRG 102, Anlage 2 „Gasgemische-Diagramm“.

— *Sicherheitstechnische Einschränkungen*

Gemische aus Brenngasen und Sauerstoff bzw. Synthetischer Luft sind, wenn überhaupt, nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich zulässig. Dieser muß weit genug unter- oder oberhalb der jeweiligen Explosionsgrenze liegen. Genehmigungen für die Abfüllung derartiger Gemische müssen bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin (BAM) eingeholt werden.

3.1.2 Behälter- und Ventilauswahl

Üblicherweise werden nahtlos gezogene oder fließgepreßte Druckgasflaschen mit dem Volumen 10, 40 oder 50 l verwendet. Diese Behälter haben je nach Material einen Prüfdruck von 225 bzw. 300 bar und einen Betriebsdruck von 150 bzw. 200 bar.

Die vorrangig verwendeten Werkstoffe sind vergütete Stähle und Aluminiumlegierungen. Als Ventilwerkstoff wird je nach Materialverträglichkeit Messing oder Edelstahl verwendet. Das Gewinde des Ventilsitzens ist für Prüfgase M 19x1,5 LH nach DIN 477. Für Prüfgase mit einem Sauerstoffanteil von größer als 21% muß der Sauerstoffanschluß G 3/4 verwendet werden.

3.1.3 Behältervorbehandlung

Nur eine konsequente Behältervorbehandlung ermöglicht die Herstellung stabiler Prüfgase. Da Prüfgasflaschen für die unterschiedlichsten Zusammensetzungen verwendet werden können, müssen bei

der Vorbehandlung einerseits die Reste des alten Gemisches, andererseits ein eventuell vorhandener Feuchtigkeitsfilm an der Innenoberfläche möglichst quantitativ entfernt werden. Dazu werden die Behälter ausgeheizt und in mehrmaligem Turnus evakuiert und mit der Gasart gespült, die später als Grundgas verwendet wird.

Bei extremen Anforderungen (z.B. vpm-Gemische mit korrosiven Anteilen) erfolgt zusätzlich eine Feuchtemessung. Erst wenn das ausströmende Spülgas den gleichen Feuchtegehalt wie das einströmende trockene Spülgas aufweist, wird die Vorbehandlung beendet.

3.2 Herstellverfahren

Prüfgase werden grundsätzlich durch das Zusammenfügen von definierten Mengen verschiedener Gasanteile hergestellt. Die Herstellmethoden unterscheiden sich durch prinzipielle Merkmale:

- Art der Mischung
 - statisch, d.h., es werden bestimmte Gas mengen nacheinander in ein Behältnis eingefüllt (einmaliger Mischvorgang)
 - dynamisch, d.h., es werden fortlaufend Gasströme miteinander gemischt
- Art der Mengenerfassung
 - volumetrisch, d.h., durch Bestimmung der Volumina
 - manometrisch, d.h., durch Messen der Drücke
 - gravimetrisch, d.h., durch Bestimmung der Massen (Wiegen).

Werden diese Merkmale kombiniert, ergibt sich eine Vielzahl möglicher Verfahren.

Hier sollen allerdings nur solche behandelt werden, die für eine Herstellung in Druckgasflaschen geeignet sind.

3.2.1 Dynamisch-volumetrisches Verfahren

Grundprinzip ist das Zusammenführen von verschiedenen Volumen- oder Massenströmen. Die einfachste Mischanordnung besteht aus einem Druckminderer und einem Durchflußmesser pro Gasart. Die für Prüfgase gewünschten Genauigkeiten können mit dieser einfachen Anordnung nicht erreicht werden. Will man Herstellgenauigkeiten von 2 bis 3% rel. erreichen, muß die Steuerung der Volumenverhältnisregelung durch die Meßgröße eines entsprechenden Analysengerätes übernommen werden. Außerdem wird für die Abfüllung in Druckgasflaschen ein entsprechender Kompressor benötigt.

Vorteil der Methode

Die gleichbleibende Zusammensetzung bei der Abfüllung größerer Flaschenstückzahlen.

Nachteil der Methode

Die Zahl der Beimengungen ist bei diesem Verfahren beschränkt (vorwiegend 2-Stoff-Gemische) und der Investitionsaufwand nicht unerheblich.

3.2.2 Manometrisches Verfahren (manometrisch-statisches Partialdruckverfahren)

Dieses Prinzip wird bei der Herstellung technischer Gasgemische angewandt (z.B. Schweißschutzgase). Es beruht auf der

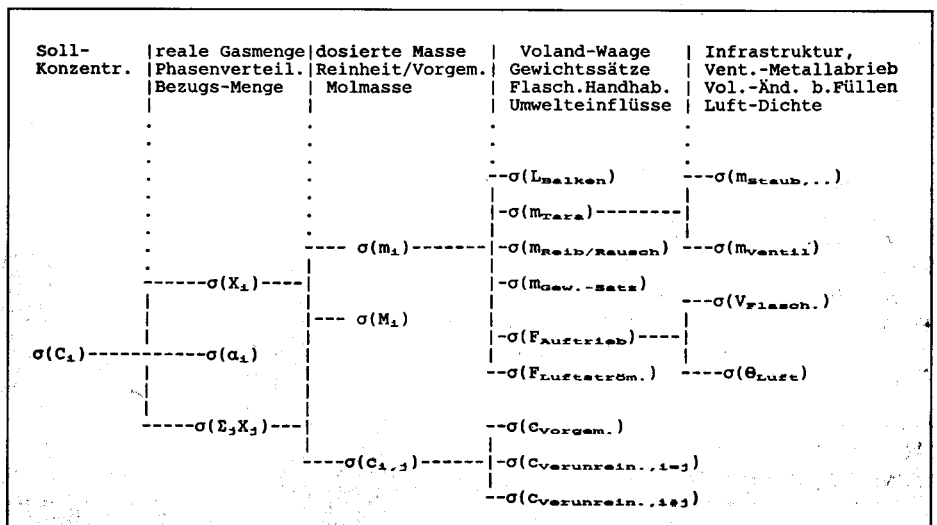


Bild 3 — Hierarchie der Fehlerbeiträge für gravimetrisch hergestellte Prüfgase

Bild 4 — Elektronische Waage zur gravimetrischen Prüfgasherstellung

Messung der Druckänderung nach Zugabe der einzelnen Beimengungen bzw. des Grundgases.

Um bspw. eine Zusammensetzung von 10% A, 10% B, Rest C bei 150 bar zu erreichen, wird die Beimengung A bis 15 bar in den Druckgasbehälter gefüllt, dann die Beimengung B mit weiteren 15 bar bis 30 bar und das Grundgas C bis zum Enddruck von 150 bar zugeführt.

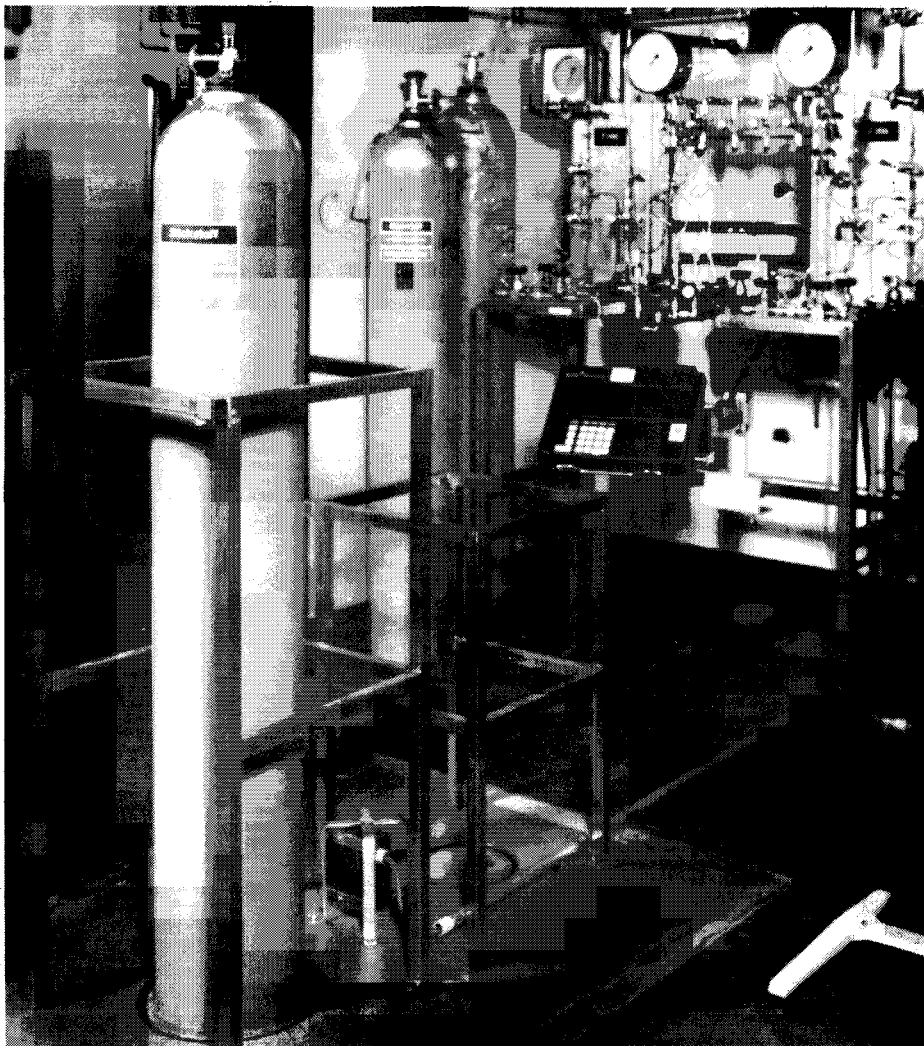
In der Praxis werden hier jedoch Probleme auftreten, da man bei dieser Arbeitsweise isothermes Füllen voraussetzt und die unterschiedliche Kompressibilität der Gase vernachlässigt. Infolgedessen sind mit dieser Methode nur Herstellgenauigkeiten von $\pm 5 \dots 10\%$ rel. erreichbar. Durch die Anwendung von Gaszustandsgleichungen können Abweichungen vom „idealen Verhalten“ ebenso wie Temperatureinflüsse berücksichtigt werden. Mit Hilfe dieser Korrekturen kann die Herstellgenauigkeit auf $\pm 2 \dots 5\%$ rel. erhöht werden.

Vorteil der Methode

Große Stückzahlen von Prüfgasen mit gleichbleibender Zusammensetzung können kostengünstig hergestellt werden.

Nachteil der Methode

Die Mischgenauigkeit ist relativ gering. Die Anwendung verschiedener Zustandsgleichungen ergibt voneinander abweichende Ergebnisse.



3.2.3 Gravimetrisches Verfahren

Bei diesem Verfahren werden die Beimengungen nacheinander in einen Druckgasbehälter gefüllt und nach jeder Dosierung die Massenzunahme durch Wägung bestimmt. Damit ist der direkte Bezug der eingewogenen Gase zur Basisgröße „kg“ bzw. „Mol“ gegeben und eine Umrechnung mit Zustandsgleichungen hinfällig.

Einige Voraussetzungen müssen zur sinnvollen Anwendung dieses Verfahrens erfüllt sein.

— Anforderungen an die Waagen

Die Waagen müssen einerseits wegen des hohen Flaschengewichts eine hohe Belastbarkeit und andererseits wegen der geringen „Gasgewichte“ ein möglichst gutes Auflösevermögen aufweisen.

Präzisionswaage (Balkenwaage)

Diese Waagen haben z.B. bei einem Auflösevermögen von 3 mg eine Tragkraft von 30 kg. Sie werden zur Herstellung von Prüfgasen mit einer Genauigkeit von bis zu 0,01% rel. eingesetzt (s. Bild 2). Bei der

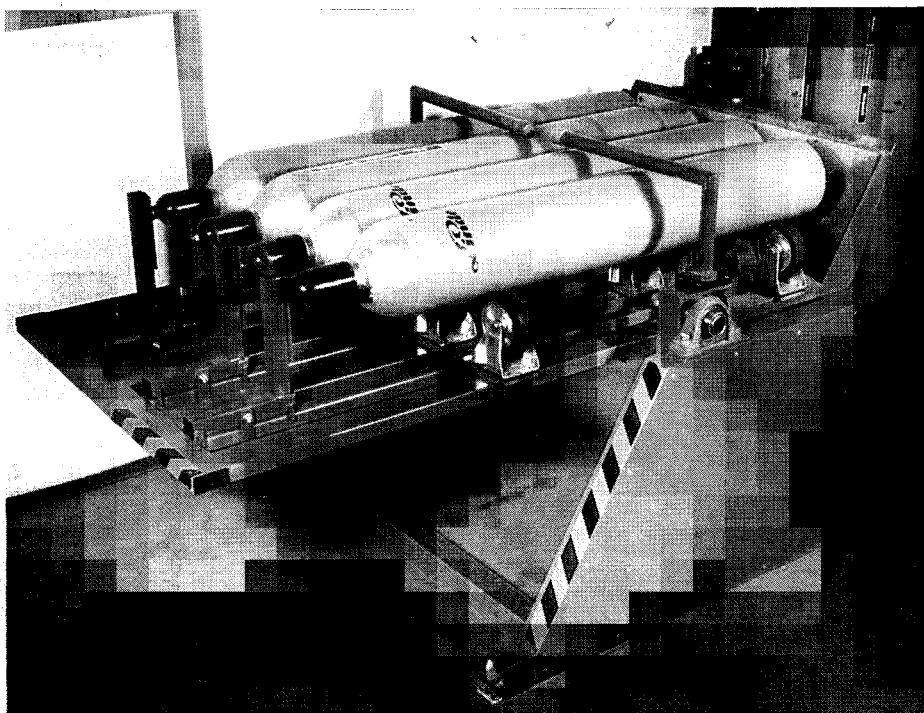


Bild 5 — Homogenisierung durch Drehen der Behälter um ihre Längsachse

Herstellung dieser extrem genauen Prüfgase müssen neben der Genauigkeit der Waage auch andere Einflußfaktoren wie Verunreinigungen der Gase, Füllfehler oder Auftriebskräfte berücksichtigt werden. Die Waage selbst steht erst in der dritten Ebene der Fehlerhierarchie (s. Bild 3). Weitere Einzelheiten hierzu können dem Artikel „Herstellung von Präzisions-Gasgemischen an einer hochauflösenden Balkenwaage“ [4] entnommen werden.

Elektronische Waagen

In der Routinefertigung werden vorwiegend elektronische Waagen (s. Bild 4) eingesetzt. Bei einer Belastbarkeit von 30 kg (150 kg) besitzen diese Waagen eine Wiegegenauigkeit von $\pm 0,1$ g (± 1 g).

— Masse der zu dosierenden Komponente

Die Masse der geringsten Beimengung muß wesentlich größer als der absolute Fehler der Waage sein. Eine Herstellgenauigkeit von $\pm 1\%$ rel. kann z.B. bei einer elektronischen Waage mit der Belastbarkeit von 150 kg und einem Auflösungsvermögen von 1 g (s. o.) nur erreicht werden, wenn die Gaseinwaage mindestens 100 g beträgt. Wenn diese Masse durch eine Prüfgasbeimengung nicht erreicht wird, muß mit ebenfalls gravimetrisch hergestellten Vorgemischen gearbeitet werden. Das sind Gasgemische, in denen die geforderte Beimengung mit höherem Stoffmengenanteil vorliegt. Das Grundgas des Vorgemisches entspricht i. a. dem des zu fertigenden Prüfgases.

Vorteil der Methode

Sehr hohe Herstellgenauigkeit.
Unabhängig von Druck, Temperatur und Kompressibilität.
Das Verfahren ist über Normen abgesichert (z. B. ISO 6142).

Nachteil der Methode

Erhöhter Herstellaufwand (zeit-, personal- und anlagenintensiv).

Linde fertigt Prüfgase bevorzugt gravimetrisch.

3.3 Homogenisierung

Nach der Befüllung müssen die Gasanteile vollständig durchmischt werden. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung würden sich die Gasmoleküle innerhalb einer bestimmten Zeit auch von selbst mischen. Zur Beschleunigung der Durchmischung werden die Gasbehälter in einer mechanischen Vorrichtung um

ihre Längsachse gedreht (s. Bild 5). Eine Entmischung des homogenen Gemisches tritt nur dann auf, wenn die Kondensationstemperatur einer Beimengung unterschritten wird.

4. Analytische Absicherung


Je nach Herstellgenauigkeit des verwendeten Mischverfahrens kommt der analytischen Kontrolle unterschiedliche Bedeu-

tung zu. Bei Herstellmethoden geringer Genauigkeit ist es üblich, den Stoffmengenanteil durch die Analyse festzulegen. Selbst wenn das Gemisch gravimetrisch hergestellt wird, kann auf eine analytische Überprüfung nicht verzichtet werden. Einmal ist nie auszuschließen, daß z.B. systematische Wiegefehler oder individuelle Fehler des Operators auftreten. Zum anderen sind vor allem bei korrosiven Komponenten Adsorptionseffekte und Reaktionen mit der Innenoberfläche des

Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen (DAP)

vertreten im

Deutschen Akkreditierungsrat



Akkreditierung

Das Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen bestätigt hiermit dem Träger

Linde AG
Werksgruppe Technische Gase

Seitnerstraße 90
W-8023 Höllriegelskreuth,
daß sein Laboratorium

Linde AG
Produktion Sondergase, Abteilung Analytik

Carl-von-Linde-Str. 25
W-8044 Unterschleißheim

die Kompetenz nach DIN EN 45 001 besitzt, Prüfungen im Bereich

Gasanalytik


auszuführen.


Die Akkreditierung ist gültig bis 13-11-1996

Die Anlage ist Bestandteil der Urkunde und besteht aus 2 Seiten.

DAR-Registriernummer: **DAP-P-01.139-00-90-01**

Berlin, den 14-11-1991


Dr.-Ing. F. Eber
Geschäftsführer



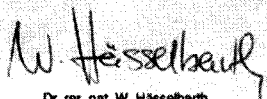
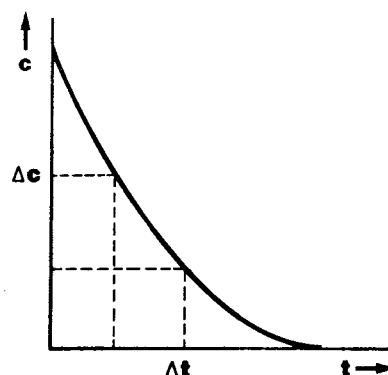
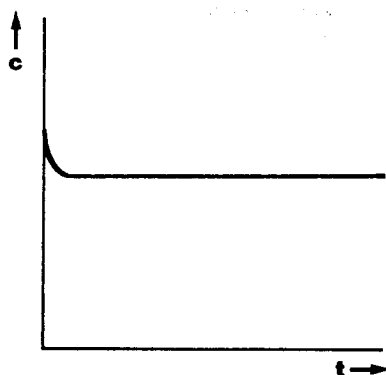
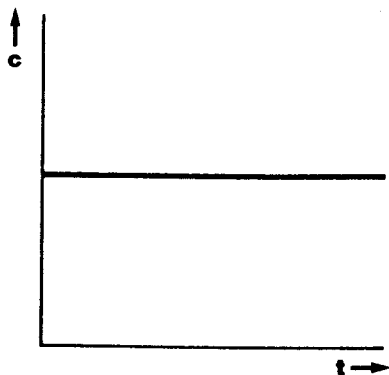

Dr. rer. nat. W. Hesselbarth
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BAM-4.21 Eigenschaften der Gase; Gasanalyse
Berlin

Bild 6 — Akkreditierungsurkunde der Linde AG, Werksgruppe Technische Gase



Gasbehälters nicht auszuschließen. Solche Effekte lassen sich nur analytisch feststellen.

Die geläufigen analytischen Meßmethoden sollen nur kurz aufgezählt werden:

- naßchemische Methoden
- elektrochemische Methoden
- optische Methoden
- paramagnetische O₂-Analyse
- Gaschromatographie (mit unterschiedlichsten Detektoren)
- Chemilumineszenz-Verfahren
- Massenspektrometrie
- Atomabsorptionsspektrometrie
- laseroptische Partikelmessung

Nur naßchemische Analysenmethoden sind Absolutmethoden, die sich auf Basisgrößen beziehen und damit keine Kalibrierung benötigen. Alle anderen Meßverfahren arbeiten vergleichend. Hier werden neben gravimetrisch hergestellten (Präzisionswaage) internen Standards auch weltweit anerkannte Standards des amerikanischen „National Institute of Standards and Technology“ (NIST) als Maßstab verwendet.

Eine weitere Absicherung bringen Vergleichsmessungen im Rahmen nationaler wie internationaler Ringversuche.

Die analytische Überprüfung wird durch ein Zertifikat dokumentiert. Darin sind gemäß DIN 51895 folgende Angaben enthalten:

- Behälterdaten
- Fülldruck/Menge
- Soll- und Ist-Werte der Beimengungen
- Meßunsicherheit
- minimaler Verwendungsdruck
- minimale Lagertemperatur
- Herstelldatum
- Stabilitätsdauer

Die Akkreditierung von Analyseverfahren hat im Zuge der EG-Harmonisierung und

Bild 7 — Konzentrationsverlauf bei Prüfgasen mit unterschiedlichen Stabilitätsverhalten
 linkes Bild: Langfristig stabiles Prüfgas
 mittleres Bild: Stabiles Prüfgas mit reduziertem Ist-Wert
 rechtes Bild: Instabiles Prüfgas

der Öffnung des Binnenmarktes weiter an Bedeutung gewonnen. Die Firma Linde hat als erstes Unternehmen der deutschen Gaseindustrie eine Akkreditierung nach der europäischen Norm DIN EN 45001 erhalten (s. Bild 6). Dies bedeutet, daß von amtlicher Seite die Kompetenz und Qualifikation bestätigt wird, national wie international verlässliche gasanalytische Bestimmungen durchzuführen. In Vorbereitung ist derzeit die Zertifizierung gemäß der weltweit verbindlichen Norm DIN ISO 9001.

5. Stabilität

Mit der Aussage zur Stabilität wird eine Angabe zum Konzentrationsverlauf der Beimengung in Abhängigkeit zur Zeitskala gemacht. Dabei müssen grundsätzlich drei verschiedene Kurvenläufe (s. Bild 7) betrachtet werden.

- Im ersten Fall ändert sich der Stoffmengenanteil nicht mit der Zeit, d. h., das Prüfgas ist als stabil zu betrachten. Dies gilt für die Mehrzahl der gefertigten Gemische.
- Im zweiten Fall nimmt der Stoffmengenanteil in der Anfangsphase ab und wird erst nach einem bestimmten Zeitraum konstant. Das gilt vor allem für Prüfgase mit feuchtigkeitsempfindlichen Beimengungen im unteren vpm-Bereich. Das Problem wird gelöst, indem durch verlängerte analytische Stabilitätsbeobachtung der Zeitpunkt bestimmt wird, an dem der waagrechte Bereich der Kurve erreicht ist.
- Im dritten Fall nimmt der Stoffmengenanteil fortlaufend ab und geht allmäh-

lich gegen Null. Das kann dann der Fall sein, wenn Reaktionen mit der Behälterinnenoberfläche oder mit Restfeuchtigkeit auftreten. In diesem Fall ist es nur möglich, für einen kurzen Zeitraum (z. B. drei Monate) eine Aussage über die Abweichung vom Ausgangswert zu machen (z. B. durch Angabe einer höheren Toleranzbreite). Dies gilt aber nur für Sonderfälle. Im allgemeinen ist dieser Kurvenverlauf ein Hinweis auf mangelnde Behältervorbereitung.

6. Prüfgastransfer

Ungeeignete Armaturen und Leitungen können die Qualität der Prüfgase entscheidend mindern. Die Wahl eines zweckmäßigen Gasversorgungssystems richtet sich nach den chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften der Prüfgase.

Auswahl der Werkstoffe

Vor allem beim Einsatz von reaktionsfreudigen Gasanteilen kommt der Werkstoffauswahl aller gasführenden Teile größte Bedeutung zu. Kohlenmonoxid kann beispielsweise mit Nickel, Eisen und Chrom Carbonylverbindungen bilden. Wasserstoff reduziert metallische Oxide unter Bildung von Wasserdampf.

Physikalische Wechselwirkungskräfte

Neben dem chemischen Einfluß der medienberührenden Innenoberfläche von Armaturen und Rohrleitungen muß der mikroskopischen Oberfläche Beachtung geschenkt werden. Sie beeinflusst wesent-

lich die physikalischen Wechselwirkungskräfte zwischen Gas und Wand, die Adsorption und Desorption. Bei metallischen Werkstoffen, vor allem bei elektropolierten Oberflächen, sind diese Vorgänge eher gering. Relativ raue Oberflächen zeigen Kunststoffe, wie sie für Dichtungen, Membranen, Ventile und Leitungen verwendet werden. Hier treten diese Gas-Oberflächenreaktionen verstärkt auf.

Dichtigkeit des Versorgungssystems

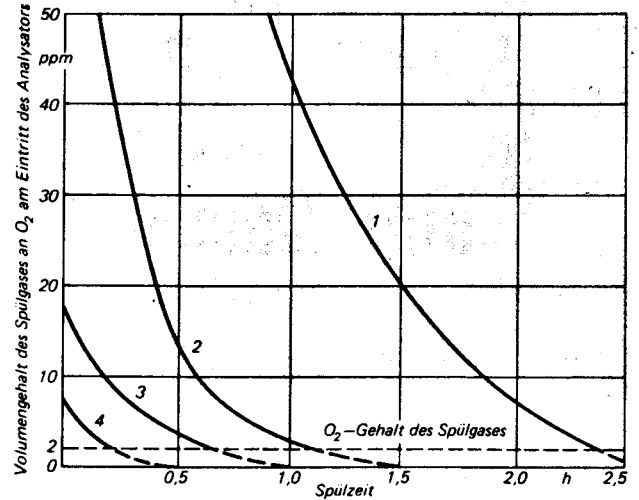
Neben potentiellen Leckstellen durch Armaturen, Verbindungsstücke und Schweißnähte kann ein Gasaustausch auch direkt durch das Leitungsmaterial erfolgen. Die Durchlässigkeit beschränkt sich nicht nur in Richtung des höheren Leitungsdruckes nach außen. Verunreinigungen diffundieren auch aus der Umgebungsluft ins Leitungsinnere. Entscheidend ist die Partialdruckdifferenz der beteiligten Gase. Diesen als Permeation bezeichneten Effekt findet man praktisch nur bei Kunststoffen, die in der Gastechnik nicht oder nur im unbedingt nötigen Umfang eingesetzt werden sollten.

Spülung

Auch wenn für das Prüfgas die optimalen Voraussetzungen des Gastransfers gegeben sind, muß in jedem Fall vor der Verwendung das System ausreichend gespült werden. Der Spülvorgang sollte durch Druckwechsel unterstützt werden (s. Bild 8). Zusätzliches Evakuieren ist nur dann zu empfehlen, wenn die verwendeten Armaturen vakuumdicht und die Durchgänge an den Ventilen nicht zu klein sind.

Bild 8 — Spültest bei einem Druckminderer

1 ohne Spülen, Durchfluß 10 l/h
2 fünfmaliger Druckaufbau auf 3 bar und Entspannen
3 siebenmaliger Druckaufbau auf 3 bar und Entspannen
4 zehnmahliger Druckaufbau auf 3 bar und Entspannen
Quelle: VDI-Richtlinien Nr. 3490



7. Zusammenfassung

Der Begriff Prüfgas ist in den Technischen Regeln Druckgase und den VDI-Richtlinien definiert. Das Anwendungsspektrum der Prüfgase reicht von der Kalibrierung von Meßgeräten, der Prozeßoptimierung und der Anlagenüberwachung über die Forschung und Entwicklung bis hin zur Medizin. Vor der Prüfgasherstellung müssen physikalische, chemische und sicherheitstechnische Aspekte neben der Behälter- und Ventilauswahl und der Behältervorbereitung geklärt werden. In Druckgasbehältern können Prüfgase dynamisch-volumetrisch, manometrisch oder gravimetrisch hergestellt werden. Bei der gravimetrischen Herstellung mit einer mechanischen Präzisionswaage lassen sich die höchsten Genauigkeiten erzielen. Nach der Homogenisierung des Gasgemisches werden die Anteile der einzelnen

Beimengungen analytisch überprüft und die Ergebnisse im Zertifikat dokumentiert. Um letztendlich das Prüfgas unverfälscht an den Ort des Gebrauches zu befördern, ist die Verwendung eines geeigneten Versorgungssystems unerlässlich.

Literatur

- [1] Technische Regeln Druckgase (TRG) Verband des Technischen Überwachungs-Vereins e. V., Essen
- [2] VDI-Richtlinien 3490 Beuth Verlag GmbH, 1980
- [3] DIN 51895 Beuth Verlag GmbH, 1987
- [4] Herstellung von Präzisions-Gasgemischen an einer hochauflösenden Balkenwaage. Linde Berichte aus Technik und Wissenschaft 67, 1992