

Gaschromatographische Zertifizierung von Kalibrier- und Referenzgasgemischen zur Ermittlung des Brennwertes von Brenngasen

Schlagwörter

Gaschromatographie, Zertifizierung, Nationale Normale der Gaszusammensetzung, Primärnormale, Referenzgasgemische, Kalibriergasgemische, Brenngase, Gaskalorimeter, Prozessgaschromatograph

Prüfgrößen und -objekte

Quantitative Zusammensetzung von Gasgemischen
(Stoffmengenanteile von H₂, He, N₂, O₂, CO, CO₂ und Kohlenwasserstoffen bis C₆ in mol/mol)

Prüfbereich		Ergebnisunsicherheit			
		von		bis	
Methan (CH ₄)	0,75 mol/mol – 0,99 mol/mol	von	0,09 %	bis	0,05 %
Andere Komponenten	0,00001 mol/mol – 0,2 mol/mol	von	1,0 %	bis	0,3 %

Einsatzgebiete

Amtliche Zertifizierung (im gesetzlich geregelten Bereich) von Gasgemischen als Bezugsnormale der Gaszusammensetzung für den Anschluss von:

Kalibriergasen für Prozess-Gaschromatographen und Gaskalorimeter an die nationalen Normale der Gaszusammensetzung gemäß PTB-Anforderungen PTB-A 7.61 „Brennwertmeßgeräte“.

Zertifizierung (im gesetzlich nicht geregelten Bereich) von Referenzgasgemischen für die Kalibrierung und Validierung von gasanalytischen Verfahren und Gasanalysatoren, die zur Ermittlung des Brennwertes sowie der Gasdichte von Brenngasen eingesetzt werden.

Prüfmethodik und Gerätetechnik

Gaschromatographische Bestimmung mit Wärmeleitfähigkeits- und/oder Flammenionisationsdetektion.

Die zur Kalibrierung eingesetzten Primärnormale (Nationale Normale der Gaszusammensetzung) werden nach statisch gravimetrischen Methoden (ISO 6142 „Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method“) hergestellt.

Qualifikation und Qualitätssicherung

Das Gasanalyse-Labor der BAM verfügt über umfangreiche experimentelle Erfahrungen und theoretische Kenntnisse auf dem Gebiet der Gasanalytik mit Gaschromatographie sowie der gravimetrischen Herstellung und Handhabung von Primärnormalen (Kalibrier-/Referenzgasgemischen auf höchstem metrologischen Niveau).

Die Qualitätssicherung erfolgt durch den Einsatz von Analysenkontrollproben und die Darlegung der internationalen Vergleichbarkeit durch die Teilnahme an internationalen Ringversuchen (z. B. CCQM Key Comparisons).

Ansprechpartner:

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

Dr. Dirk Tuma, Telefon +49 30 8104 3434, Fax +49 30 8104 73434, dirk.tuma@bam.de

[Fachbereich 1.4: Prozessanalytik](#)

[Referenzverfahren auf www.rrr.bam.de](http://www.rrr.bam.de)

Ergänzende Angaben

Grundlage

Die Gaschromatographie ist eine physikalische Trennmethode, bei der ein Gasgemisch durch Verteilung zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, wobei die eine stationär und die andere mobil ist, in seine Einzelkomponenten aufgetrennt werden kann. Das zu zertifizierende Gasgemisch (Probe), die eingesetzten Primärnormale und die Analysenkontrollprobe werden nach einem vorgegebenen Zyklus über ein Gasprobeneinlasssystem automatisch in den Trägergasstrom (mobile Phase) des eingesetzten Gaschromatographen injiziert.

Zur Trennung werden Kombinationen aus Kapillarsäulen und gepackten Säulen (stationäre Phase) sowie als Detektoren der WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) und der FID (Flammenionisationsdetektor) eingesetzt.

Die Quantifizierung der Komponenten geschieht durch Vergleich der Peakflächen des Probensignals mit den entsprechenden Peakflächen der Signale aus den Primärnormalen. Hierzu wird bei den Zertifizierungsanalysen das Eingabelungsverfahren angewendet, bei dem zwei Primärnormale zum Einsatz kommen, deren Komponentenanteile diejenigen des zu zertifizierenden Gasgemisches in engen Grenzen einschließen ($< \pm 10$ %-relativ). In diesem schmalen Bereich kann von einem linearen Verlauf der Kalibrierkurve ausgegangen werden, so dass die für die Zertifizierung erforderliche Genauigkeit erreicht wird.

Zum Nachweis der Richtigkeit des Ergebnisses wird nach jeder Probe eine Analysenkontrollprobe analysiert, deren gefundener Wert innerhalb der einfachen Ergebnisunsicherheit der Sollzusammensetzung liegen muss.

Ablauf der Zertifizierungsanalyse

Siehe Flussdiagramm im Referenzverfahren: **Gaschromatographische Zertifizierung von Kalibrier- und Referenzgasgemischen für Automobilabgasmessgeräte**

Prüfbereiche für die einzelnen Komponenten

Komponenten	Bereich der Stoffmengenanteile in mol/mol
Methan (CH ₄)	0,75 – 0,99
Helium (He)	0,005 – 0,01
Sauerstoff (O ₂)	0,00025 – 0,01
Stickstoff (N ₂)	0,0006 – 0,2
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	0,00025 – 0,045
Kohlenstoffmonoxid (CO)	0,005
Wasserstoff (H ₂)	0,01 – 0,50
Ethen (C ₂ H ₄)	0,005
Ethan (C ₂ H ₆)	0,0075 – 0,125
Propen (C ₃ H ₆)	0,005
Propan (C ₃ H ₈)	0,003 – 0,045
n-Butan (C ₄ H ₁₀)	0,00007 – 0,01
2-Methylpropan (C ₄ H ₁₀)	0,00006 – 0,0025
n-Pentan (C ₅ H ₁₂)	0,00025 – 0,0005
2-Methylbutan (C ₅ H ₁₂)	0,00025 – 0,0005
2,2-Dimethylpropan (C ₅ H ₁₂)	0,0005
n-Hexan (C ₆ H ₁₄)	0,0002 – 0,001