

# Gasgemische

Individuelle Lösungen spezifisch für Ihre Anwendung



Neben reinen Gasen werden für viele Anwendungen auch definierte Gasgemische benötigt. Für viele Routineanwendungen – von Betriebsgasen für Analysegeräte, Laseranwendungen bis zum Betrieb von Zählrohren – bietet Messer ein umfangreiches Programm an Standardgemischen. Durch die immer gleichbleibende Zusammensetzung können diese Gemische in Serien gefertigt und ab Lager geliefert werden. Details zu den einzelnen Standardgemischen können den jeweiligen Datenblättern entnommen werden.

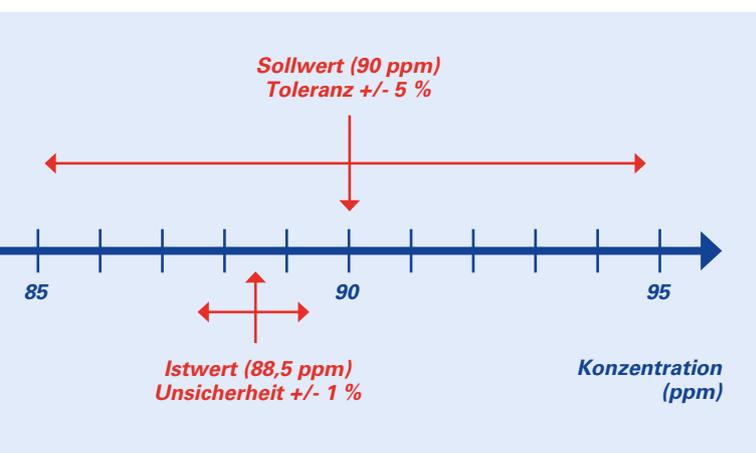
Bei einigen Anwendungen, beispielsweise der Überprüfung oder Kalibrierung von Messgeräten, bestimmt der

einzelne Verwendungszweck die genaue Zusammensetzung der Gemische. Diese Gemische werden auf Wunsch des Anwenders nach den physikalischen und chemischen Möglichkeiten sowie sicherheitstechnischen Bestimmungen als individuelle Gasgemische gefertigt.

Messer betreibt in Europa Schwerpunktwerke für Spezialgase und Gasgemische in Zwijndrecht (Belgien), Mitry-Mory (Frankreich), Lenzburg (Schweiz), Gumpoldskirchen (Österreich), Budapest (Ungarn) und Pancevo (Serbien). Die langjährige Erfahrung bei Messer und die hohe Kompetenz der Mitarbeiter in Entwicklung, Produktion und Analytik gewährleisten kontinuierlich die Erfüllung der hohen Qualitätsansprüche unserer Kunden.

## Spezifikation individueller Gasgemische

Die Zusammensetzung eines Gasgemisches ist durch die Anteile der Komponenten in einem Trägergas definiert. Die Gehaltsangabe kann dabei in verschiedenen Einheiten erfolgen. Nach der ISO 14912 (Gasanalyse – Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische) wird der Stoffmengenanteil in % oder ppm verwendet, da diese Einheit druck- und temperaturunabhängig ist. Daneben sind auch Angaben in Volumenanteilen oder Massenkonzentration als abgeleitete Größen möglich. Für diese druck- und temperaturabhängigen Einheiten wird der Normzustand üblicherweise bei 0 °C und 1013 mbar zugrunde gelegt.



Toleranz und Unsicherheit von Gasgemischen. Beispiel: 90 ppm NO Topline (Toleranz +/- 5 %, Unsicherheit +/- 1 %)

Die Herstellbarkeit eines Gasgemisches wird sicherheitstechnisch durch chemische und physikalische Parameter bestimmt. Beispielsweise sind Gasgemische mit oxidierenden und brennbaren Komponenten („Oxyfuels“) nur innerhalb begrenzter Stoffmengenanteilen herstellbar. Füllrezepturen werden auf der Basis von Genehmigungen durch das Bundesamt für Materialprüfung oder die Physikalisch Technische Bundesanstalt festgelegt.

Die Toleranz beschreibt die zulässige Abweichung der tatsächlichen Konzentration (Ist-Wert) einer Komponente von der geforderten Konzentration (Soll-Wert). Verfahrensbedingt liegt die Toleranz üblicherweise bei 5 % bis 10 % relativ, je nach Gehalt, Art und Anzahl der Komponenten.

Der Ist-Wert einer Komponente kann nur mit einer gewissen Unsicherheit angegeben werden. Messer gibt auf den Zertifikaten stets die erweiterte Unsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  an. Das bedeutet, dass der wahre Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% im angegebenen Intervall liegt.

Bei geringen Verbrauchsmengen reicht der Inhalt eines Druckgasbehälters oftmals viele Monate und erfordert eine lange Stabilität der Gemischzusammensetzung. Die Stabilitätsdauer gibt den Zeitraum ab Herstellungsdatum an, für den die Angabe des Ist-Wertes im Analysenzertifikat gilt. Üblicherweise liegt dieser Zeitraum bei 12 Monaten; längere Stabilitätszeiträume sind für viele Gasgemische möglich (Longlife-Option). Dieser Vorteil ist nur durch kombinierte Maßnahmen wie Innenbehandlung der Druckgasbehälter mit Spül- und Evakuierzyklen bei erhöhter Temperatur sowie geeigneter Konditionierung der Metallinnenoberflächen mit den Gemischkomponenten vor der eigentlichen Gemischfertigung erreichbar.

## Gemisch-Kategorien

Entsprechend der unterschiedlichen Anforderungen an Gasgemische bietet Messer verschiedene Gemisch-Kategorien an, die die Toleranz, Unsicherheit und den Stabilitätszeitraum definieren:

Typ	Unsicherheit	Toleranz	Konzentration	Stabilität
	% rel.	% rel.		Monate
Tecline	kein Zertifikat	2-10 %	1-100 %	
Traceline	5 %	10 %	5-1000 ppb	<12
Labline	2 %	5 %	1 ppm-100 %	12
Topline	<1 %	<5 %	10 ppm-100 %	12

Longlife-option 24/36: verlängerter Stabilitätszeitraum (24-36 Monate), weiteres auf Anfrage  
Accredited-option: mit Kalibrierschein aus einem nach ISO 17025 akkreditierten Labor



### Gravimetrische Herstellung von Gasgemischen

zur Bestimmung und Prüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen) kann der Ist-Wert der Komponente meist wesentlich genauer bestimmt werden als die Herstellangaben der Partialdrücke. Daher werden die Analysewerte mit deren Unsicherheit zertifiziert.

Bei der gravimetrischen Herstellung nach ISO 6142 (Gasanalyse - Herstellung von Prüfgasen - Wägevverfahren) werden die einzelnen Komponenten eingewogen. Das Wägevverfahren ist eines der genauesten physikalischen Messverfahren überhaupt, speziell bei schweren Komponenten. Daher können mit dieser Methode Gasgemische höchster Präzision hergestellt werden. Die (quantitative) Kontrollanalyse erreicht meist nicht diese Genauigkeit. Sie wird lediglich zur Bestätigung der Prozessparameter herangezogen, zertifiziert werden der durch die Wägung bestimmte Wert mit dessen Unsicherheit.

Gemische der Kategorie Tecline werden gemäß einer Standardspezifikation ohne Zertifikat geliefert. Typischerweise werden Tecline-Gemische als Betriebs- oder Prozessgase eingesetzt. In der Gemischkategorie Labline sind individuelle Gasgemische mit Zertifikat zusammengefasst. Die Toleranz beträgt 5 % und die Unsicherheit des Ist-Wertes üblicherweise 2 %. Für hochpräzise Messaufgaben empfehlen wir die Kalibrierung mit Gemischen der Kategorie Topline mit einer Unsicherheit von besser als 1 %. Für die Spurenanalytik führen wir die Kategorie Traceline mit Konzentrationen im ppb-Bereich.

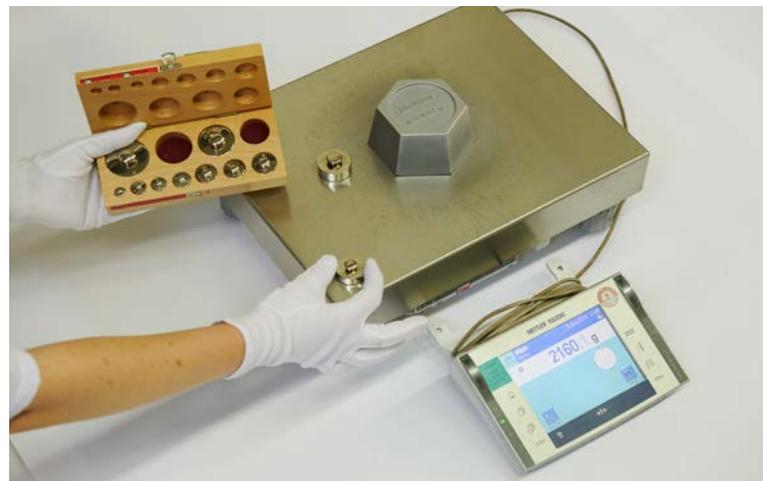
## Herstellung individueller Gasgemische

Messer setzt unterschiedliche Verfahren für die Gemischherstellung ein. In der Regel werden dabei die Komponenten des Gemisches nacheinander in die Druckgasflasche gefüllt. Ist eine Direktdosierung der Komponente nicht möglich (etwa bei sehr niedrigen Gehalten), werden ein oder mehrere Vorgemische mit höheren Gehalten der gewünschten Komponente zur endgültigen Gemischherstellung herangezogen.

Bei der manometrischen Abfüllung werden die Komponenten durch Addition ihrer Partialdrücke gefertigt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der hohen Flexibilität und Genauigkeit bei leichten Komponenten, ihr Nachteil ist die systematisch limitierte Prozessgenauigkeit. Mit der anschließend durchgeführten Analyse der Gasgemische z. B. nach ISO 6143 (Gasanalyse - Vergleichsverfahren

Je nach Bedarf bietet Messer Gasgemische in unterschiedlichen Druckgasbehältern (Stahl- oder Aluminiumlegierung) an. Das Behälter- und Ventilmaterial (Messing oder Edelstahl) richtet sich dabei nach den Anforderungen des Gemisches. Für Gemische mit reaktiven Komponenten oder Stoffmengenanteilen im unteren ppm- bis ppb-Bereich werden Aluminiumflaschen mit Edelstahlventil eingesetzt. Der Fülldruck richtet sich nach den Dampfdrücken der Beimengungen und beträgt im Regelfall 150 bar.

Die Einstufung des Gemisches erfolgt gemäß der CLP-Verordnung; nach dieser Einstufung wird das zugehörige Sicherheitsdatenblatt erstellt und die Kennzeichnung des Behälters festgelegt. Das Sicherheitsdatenblatt enthält alle wichtigen sicherheitstechnischen Hinweise für den Einsatz des Gasgemisches.



Kalibrierung der eingesetzten Waagen

# Gasgemische mit Kalibrierschein



## Laborakkreditierung nach ISO/IEC 17025

ISO/IEC 17025 ist der weltweite Qualitätsstandard für Prüf- und Kalibrierungslabors. Er stellt die Grundlage für die Akkreditierung durch eine Akkreditierungsstelle dar. Die aktuelle Fassung wurde im Jahr 2005 veröffentlicht. ISO/IEC 17025 umfasst zwei Hauptteile: „Anforderungen an das Management“ und „Technische Anforderungen“. Die Anforderungen an das Management beziehen sich auf den Betrieb und die Effektivität des Qualitätsmanagementsystems innerhalb des Labors und entsprechen weitgehend der Norm ISO 9001. Die technischen Anforderungen beschreiben die Kompetenz der Mitarbeiter, die Prüfmethoden, die Geräte und die Qualität sowie die Erstellung von Prüfberichten und Kalibrierscheinen.

Zur Sicherstellung der Qualität der Kalibrierergebnisse sind die akkreditierten Labore zu einer regelmäßigen Teilnahme an Vergleichsprogrammen zwischen Laboratorien (Ringversuchen) oder an Eignungsprüfungen verpflichtet.

Messer hat in Europa die Akkreditierung nach ISO 17025 für fünf Laboratorien erworben.

## Rückführbarkeit

Die Sicherstellung der Rückführbarkeit der Zusammensetzung der Gasgemische auf Normale eines nationalen metrologischen Instituts oder auf das

internationale Einheitensystem SI ist die wesentliche Voraussetzung für die Richtigkeit der zertifizierten Werte und für die richtige Ermittlung der Unsicherheiten. Bei Gasgemischen, die gravimetrisch hergestellt werden, erfolgt die Sicherstellung der Rückführbarkeit auf die SI-Größe „Masse“ durch Kalibrieren der verwendeten Waage mit geeichten Massennormalen (Absolutverfahren).

Wird die Zusammensetzung eines Gasgemisches nach manometrischer Herstellung durch die anschließende Analyse ermittelt, beruhen deren Ergebnisse auf den in unseren Laboratorien verwendeten Kalibriergasen (Vergleichsverfahren). Hierzu kommen ausschließlich hochgenaue, gravimetrisch hergestellte Gasgemische zum Einsatz (Absolutverfahren).

Alternativ wird hierbei die Rückführbarkeit der Zusammensetzung dieser Gemische durch Vergleich mit externen Standard-Referenzmaterialien (SRM) sichergestellt. Standard-Referenzmaterialien sind Gasgemische höchster metrologischer Güte, die von nationalen metrologischen Instituten hergestellt werden. Referenzmaterialien sind in ihrer Funktion den Normalen für physikalische Größen gleichgestellt. Die Rückführbarkeit kann statt des direkten Vergleichs auf in mehreren Schritten erfolgen, wobei mit jedem Schritt die resultierende Unsicherheit zunimmt.

## Unsicherheit

Die Unsicherheit der Zusammensetzung eines gegebenen Gasgemisches wird von folgenden Hauptfaktoren beeinflusst:

Manometrische Herstellung und analytische Zertifizierung der Zusammensetzung:

- Unsicherheiten der verwendeten Kalibriergase bzw. Referenzmaterialien
- Unsicherheit der analytischen Vergleichsmessung

Gravimetrische Herstellung:

- Unsicherheit der Wägung der Massen der einzelnen Komponenten
- Reinheit der Komponenten des Gasgemisches
- Änderung der Luftdichte und damit des Auftriebs des Zylinders während der Wägung durch Änderung von Temperatur, Luftdruck oder Luftfeuchtigkeit
- Massengewinn oder Massenverlust der Druckgasflaschen durch Handhabung während des Wägevorgangs

Die Unsicherheit der Zusammensetzung des Gasgemisches wird aus allen signifikanten Einflussgrößen gemäß der Vorgehensweise des BIPM/ ISO „Guide to the Expression of Uncertainties in Measurement“ ermittelt.

Für Kalibriergase ist es üblich, die „erweiterte Messunsicherheit“ ( $U=k*s$ ,  $s$ : Standardabweichung) mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  anzugeben. Mit der Wahl dieses Erweiterungsfaktors wird statistisch ein Vertrauensintervall von etwa 95% für die angegebene Zusammensetzung erzielt.

## Referenzmaterialien

Mit der Akkreditierung gemäß ISO Guide 34 wird unserem Labor in der Schweiz auch die Kompetenz zur Herstellung von zertifizierten Referenzmaterialien bescheinigt.

Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) spielen in der analytischen Chemie eine wesentliche Rolle als Bezugspunkte, die höchsten metrologischen Ansprüchen genügen. Sie werden vorrangig in Labors eingesetzt, die Regularien wie GMP oder ISO/ IEC 17025 unterliegen.

Im ISO Guide 34 sind die Kompetenzen und Tätigkeiten definiert, die ein Hersteller von Referenzmaterialien mindestens erfüllen muss. Besondere Bedeutung besitzen hierbei

- die Produktionsplanung,
- die Prüfung und Verarbeitung der Einsatzstoffe,
- die Herstellungsprozesse sowie die Produktions- und Qualitätskontrollen,

- Durchführung von Tests zur Bestätigung der Homogenität und der Stabilität des zertifizierten Referenzmaterials,
- die Charakterisierung des Referenzmaterials/ Bestimmung der Kenndaten,
- die Zuordnung der Kenndaten und Unsicherheitsangaben zu den Referenzmaterialien,
- die Freigabe der Kenndaten und Ausstellen der Zertifikate,
- die Handhabung und Lagerung der Referenzmaterialien sowie Transport/Verteilung und Kundenservice.

Im Zuge des Akkreditierungsverfahrens durch die Schweizerischen Akkreditierungsstelle konnte die Messer Schweiz AG zeigen, dass alle die Qualität der Referenzmaterialien beeinflussenden Tätigkeiten gemäß den Forderungen des ISO Guide 34 geregelt sind und die Gemischherstellung diesen Regelungen folgt.

Gestützt auf diese Laboratorien ist Messer in der Lage, die Qualität von Kalibriergasgemischen sowie von Referenzmaterialien aus akkreditierten und nicht akkreditierten Laborbereichen zu gewährleisten und kontinuierlich zu verbessern.

Externe und firmeninterne Ringversuche gewährleisten, dass die Zusammensetzungen und Unsicherheiten unserer hergestellten Gasgemische in ganz Europa für unsere Kunden vergleichbar und rückführbar sind.

## Internationale Anerkennung der Akkreditierung

International sind Akkreditierungsstellen über verschiedene Kooperationen zusammengeschlossen, wie z.B. der „International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)“. Der ILAC liegt ein Netzwerk aus Abkommen über die gegenseitige Anerkennung von Akkreditierungen zugrunde. Gegenstand der Abkommen sind u.a. Akkreditierungen nach der internationalen Norm ISO 17025, die die Kompetenzen von Prüf- und Kalibrierlaboratorien beschreibt. Gestützt auf diese Abkommen werden Prüfberichte und Kalibrierscheine aus den akkreditierten Bereichen unserer Spezialgaswerke in allen der ILAC angebotenen Ländern anerkannt. So ist zum Beispiel die Akkreditierung des Spezialgaswerkes Lenzburg als Kalibrierlabor durch die Schweizer Akkreditierungsstelle (SAS) gleichwertig mit einer Akkreditierung als Kalibrierlabor durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAKKS).

Jedes individuell hergestellte Gasgemisch wird mit einem Zertifikat ausgeliefert. Dieses enthält alle wesentlichen Angaben zum Gasgemisch. In verkleinerter Form befindet sich das Zertifikat als Flaschenanhänger an

jedem Gasgemischbehälter. Die Angaben auf dem Zertifikat entsprechen der ISO 6141 (Gasanalyse – Anforderungen an Zertifikate für Kalibriergase und Kalibriergasgemische).



## Service und Beratung

Für die vielfältigen Einsatzzwecke sind maßgeschneiderte Gemische in hoher Qualität verfügbar. Der Erhalt der Qualität von Gasgemischen beim Anwender hängt von sachgerechter Lagerung der Gemische, der richtigen Wahl des Gasversorgungssystems und der richtigen Gasentnahme ab.

Nicht jede einzelne Eigenschaft für sich, sondern das Zusammenwirken aller Merkmale machen Gemische von Messer zu einmaligen Produkten! Unsere Kundenberater unterstützen Sie gerne bei der richtigen Auswahl.

**MESSER**   
Gases for Life

**Messer Industriegase GmbH**

Messer-Platz 1

65812 Bad Soden

Tel. +49 (0) 6196 7760-200

Fax +49 (0) 6196 7760-280

info.de@messergroup.com

www.messer.de

www.specialtygases.de

  
gasesforlife.de

  
gase.de

  
facebook.com

  
plus.google.com

  
twitter.com

  
xing.com

Part of the **Messer World** 