

3 Gázkeverékek – a felhasználó igényei szerint



Tartalom

Gázkeverék típusok	61	Gázkeverékek termék-adatlapjai	68
A gázkeverékek előállíthatósága	61	• Anaerob-5 gázkeverék	CO ₂ /N ₂ /H ₂ 68
Gázkeverékekkel kapcsolatos fogalommeghatározások	62	• Anaerob-8, -10 gázkeverék	CO ₂ /N ₂ /H ₂ 69
Koncentrációegységek és átszámításuk	62	• Carbogen-4, -5, -8, -10 gázkeverék	CO ₂ /O ₂ 70
Gázkeverékek kategóriái	64	• Carbogen-5N, -15N gázkeverék	CO ₂ /N ₂ 71
Gázkeverékek előállítása	65	• N-Karbogen-5/5, -5/12 gázkeverék	CO ₂ /N ₂ /O ₂ 72
Homogenizálás	66	• High Gas és Low Gas	CO ₂ /N ₂ /O ₂ 73
Analitikai eljárások	66	• Lézergázok	CO ₂ /N ₂ /He 74
Visszavezethetőség	66	• Szintetikus levegő	N ₂ /O ₂ 75
Tanúsítványok	67		
Akkreditálás	67		

A lehetséges gázkeverékek száma - feltéve, ha technikailag biztonságosan megvalósíthatóak - szinte végtelen, akárcsak az egyedi alkalmazásoké. A Messer és ezen belül a Messer Hungarogáz sokéves tapasztalata és munkatársainak szakértelme a fejlesztés, gyártás és analitika területén folyamatosan biztosítja ügyfeink számára a magas színvonalú minőségi igények teljesítését.

A Messer Európában Mechelen-ben (Belgium), Mitry-Mory-ban (Franciaország), Lenzburgban (Svájc), Gumpoldskirchenben (Ausztria) és Budapesten (Magyarország) üzemelteti a különleges gázok és gázkeverékek töltőüzemeit.

Gázkeverék típusok

A legkülönbözőbb területeken történő rutinszerű felhasználások céljára - a banánérleléstől kezdve a lézeres alkalmazásokig - a **standard gázkeverékek** állnak rendelkezésre. Ezek az általában külön névvel (például banángáz, formálógáz, lézergáz, szintetikus levegő, Lambda-Mix) és koncentrációra jellemző számmal is ellátott, meghatározott összetételű keverékek a mindig azonos összetétel révén nagyobb mennyiségben, töltési sorozatban állíthatók elő, és általában raktárról szállíthatók. Az egyes standard gázkeverékekre vonatkozó részleteket, többek között a szállítási formákkal, a termék-adatlapok foglalják össze. Ezekből a katalógus csak néhány kiemelt példát tartalmaz a jellemző felhasználási területek, az összetételi, és/vagy tisztasági választék és egyéb specifikációs adatok ismertetésével.

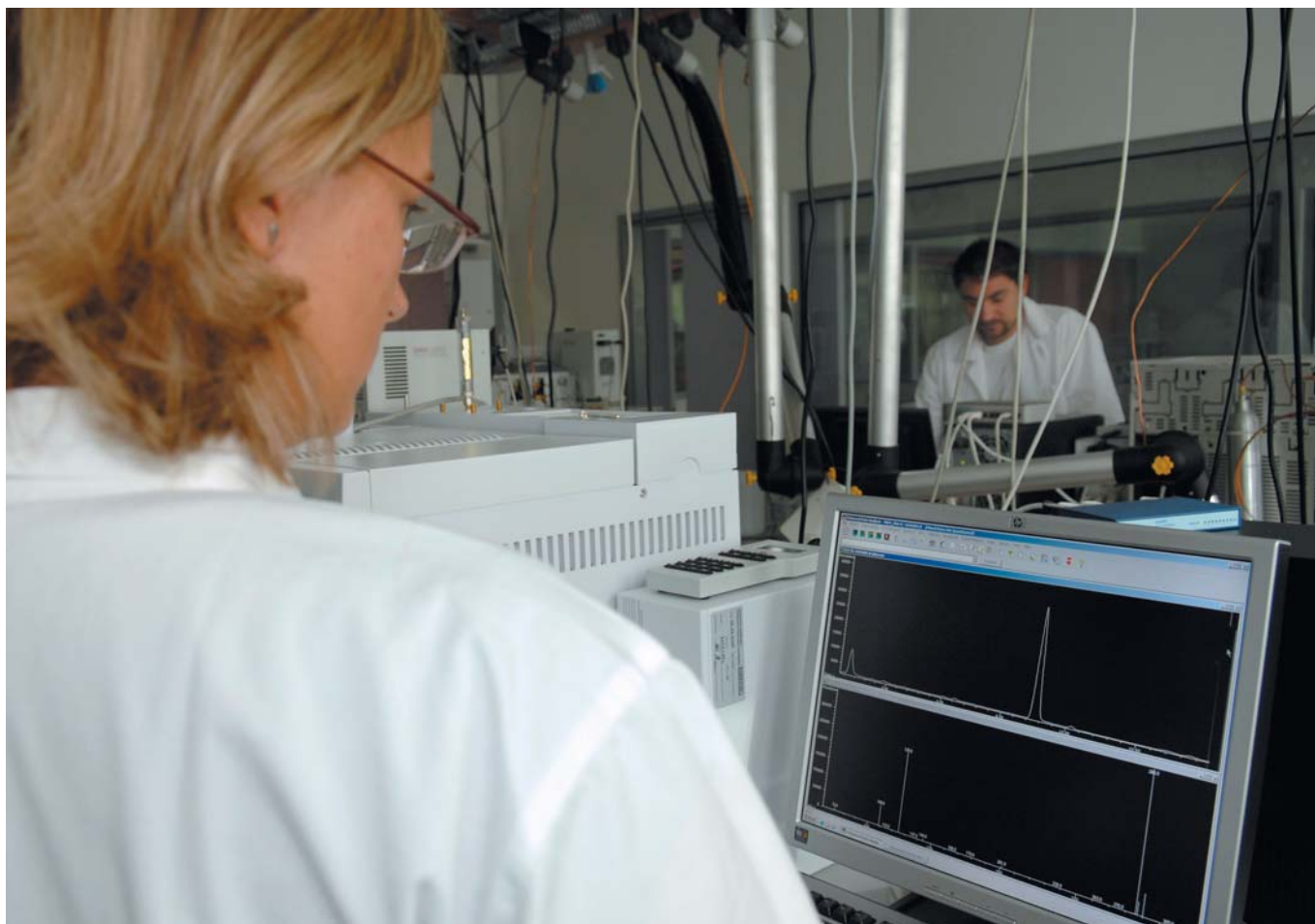
További adatokért és ismertető anyagokért forduljon bizalommal munkatársainkhoz.

Számos felhasználás esetében **egyedi gázkeverékekre** van szükség, például mérőműszerek ellenőrzéséhez vagy kalibrálásához és egyedi vizsgálatok vagy műveletek, kísérletek elvégzéséhez. A felhasználási cél határozza meg az összetételt, vagyis az alkotórészek számát és koncentrációját. A keverékeket a felhasználó igényeinek megfelelően állítjuk elő a fizikai és kémiai lehetőségek, valamint a biztonságtechnikai előírások figyelembevételével.

Az egyedi gázkeverékek legtöbbször használt csoportja az általában analitikai mérőműszerek, például gázkromatográfok vagy specifikus (fotometrikus, paramágneses, elektrokémiai vagy egyéb mérési elvű) gázanalizátorok kalibrálására használt **kalibráló gázok**. Ezek legkisebb bizonytalansággal (régbben használt kifejezéssel: „legnagyobb pontossággal”) előállítható és egyben mérhető, valamint tanúsítható csoportja a **gravimetrikus** gázkeverékek, amelyek kalibrálásakor, mint **használati etalonok** alkalmazhatók.

A gázkeverékek előállíthatósága

A **gázkeverékek** különböző gázok és gőzök homogén keverékei. A rendelkezésre álló alapanyagok nagy száma szinte kor-



Gázkeverékekkel kapcsolatos fogalom meghatározások

A keveréket alkotó gázokat és gőzöket **komponenseknek** nevezzük, a keverék főkomponense pedig az **alapgáz** vagy vivőgáz. Az alapgázt néha több **főkomponens** is alkothatja, így például ha a CH_4 mérőkomponensű kalibrálógáz alapgáza szintetikus levegő, akkor az O_2 és a N_2 is főkomponensnek tekinthető.

Kalibrálógázok esetében az alapgáz melletti olyan komponens vagy komponenseket, amelyekkel általában valamilyen analitikai műszer kalibrálását végezzük, **kalibráló** vagy **mérő komponensnek** nevezzük.

Ha nem kalibrálógázzal, hanem valamilyen technológiai, mérés-technikai, vagy egyéb célú gázkeverékről van szó, akkor a vonatkozó technológia, illetve működtetés szempontjából lényeges komponens vagy komponenseket

funkcionális komponensnek hívhatjuk. Ilyen funkcionális komponens például a nukleáris mérés-technikai detektorokban használt metán-argon keverékekben (PR-gázban) a CH_4 , amely a láncreakciószerű ionizációt megakadályozza, vagy a formálógázban (H_2 - N_2 keverékben) a redukáló atmoszférát biztosító hidrogén.

A gázkeverékeknek is vannak olyan, kis koncentrációjú komponensei, amelyek nem tartoznak a specifikációs összetételhez, hanem az előállítási alapanyagok szennyeződéseiből származnak. Ezek a felhasználás szempontjából részben zavaró **szennyező komponensek**, amelyek megengedhető maximális koncentrációja a specifikációs előírásokban szerepel, illetve egyedi gázkeverékek esetén azt a felhasználás igénye szerint tisztázni kell.

látlan mennyiségű kombinációs lehetőséget biztosít. A gázkeverék **előállíthatóságát** azonban kétségtelenül korlátozzák a kémiai, fizikai és biztonságtechnikai szempontok.

Így például olyan gázkeverékek előállítását, amelyek alapgáza vagy főkomponense oxigén, és összetételében egy vagy több éghető gáz- vagy gőzkomponens koncentrációja a robbanási határértékeken belül van, vagy azokat megközelíti, biztonságtechnikai előírások tiltják. Az ilyen keverékek ugyan gondos munkával technikailag elkészíthetők lennének, de felhasználáskor robbanást idézhetnek elő.

A Messer Hungarogáz Különlegesgáz Üzeme a helyi előírás szerint nem készít el olyan oxigén vagy levegő alapgázú keveréket, amelyben az éghető komponens vagy komponensek koncentrációja az alsó határkoncentráció felénél nagyobb, vagy kisebb, mint a felső határérték és 100 számtani középértéke.

Így például, mivel a metán alsó robbanási határkoncentrációja levegőben 5%(V/V), ha a felhasználó „3%(V/V) CH_4 - szintetikus levegőben” összetételű keveréket rendel, szakmunkatársunk egyeztetni a vevővel a megfelelő rendelésmódosítás részleteit.

Korlátozó tényező az összetétel-stabilitás szempontjából a gázpalack anyagának és belső felületének megfelelősége esetén is, ha egyes reaktív komponensek egymással kémiai reakcióba léphetnek.

Az összetétel-stabilitás biztosítása érdekében nem készítünk el olyan gázkeverékeket sem, amelyekből a szállítási, felhasználási és tárolási körülmények között valamely komponens (főleg gőzkomponens) kondenzálódhat.

A gyakorlatban általában akkor tekinthetjük stabilnak az elkészült gázkeveréket (+5 °C alsó hőmérsékletárig), ha benne a szóban forgó komponens parciális nyomása nem lépi túl a tiszta komponens +5 °C-hoz tartozó gőznyomását (gőzten-

zióját). Ennél nagyobb rendelési koncentráció esetén vagy a kért koncentrációt vagy a töltési nyomást kell csökkenteni.



A töltési nyomást másrészt akkor is csökkenteni kell a folyadékfázis képződésének megelőzésére, ha az alapgáz kritikus hőmérséklete a szobahőmérséklet közelében van. Így például szén-dioxid alapgázú keveréket stabilan csak 50 bar vagy ennél kisebb töltési nyomáson állíthatunk elő akkor is, ha 15 °C legalacsonyabb tárolási és felhasználási hőmérsékletet írunk elő.

Koncentrációegységek és átszámításuk

A gázkeverék összetételét az egyes komponensek koncentrációjával fejezzük ki. A gáz- vagy gőzkomponensek koncentrációját egzakt módon móltörttel, illetve az ennek megfelelően szintén dimenzió nélküli mólszázalékkal (%(n/n)) és mól-ppm-mel (ppm(n/n)), vagy tömegtörttel, illetve az ennek megfelelő tömegszázalékkal (%(m/m)) és tömeg-ppm-mel (ppm(m/m)) adhatjuk meg. Ez annál is inkább érvényes, mivel a használati etalonként használt gravimetrikus gázkeverékek előállítása és ennek folytán az analízis is ezek alapján történik.

A térfogatszázalék (%(V/V)), illetve térfogat-ppm (ppm(V/V)) a gázok eltérő kompresszibilitása miatt nem egyértelmű koncentrációegység, de az atmoszferikus nyomás és a környezeti hőmérséklet közelében gyakorlatilag a mólkonzentrációkkal azonosnak tekinthetjük. Ezért ha nem kalibrálógázzról van szó, akkor a gyakorlatban (például a termékspecifikációkban is) általában ezeket (illetve gőzkomponens jelenléte vagy folyadék-fázisú keverék esetében a tömegszázalékot (%(m/m)), ill. tömeg-ppm-et (ppm(m/m)) használjuk.

A dimenziós koncentrációegységek, mint a tömegkoncentráció mg/m^3 vagy g/m^3 mértékegysége viszont a hőmérséklettől és nyomástól is erősen függenek, ezért csak az állapotváltozók meghatározott értéke esetén érvényesek. Mivel egyes szakterületeken (főleg gőzkomponensek esetén) mégis például mg/m^3 koncentrációegységet használnak, ilyen esetekben az átszámítást a gáztörvény alapján el kell végezni.

Ha a megfelelő állandókat, valamint a hőmérséklet és nyomás adatát behelyettesítjük, akkor 15°C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson a következő összefüggés érvényes:

$$C_x \text{ (ppm(n/n))} = \frac{23,9587 \cdot c \text{ (mg/m}^3\text{)}}{M}, \text{ ahol}$$

- C_x a gázkomponens koncentrációja ppm(n/n)-ben (illetve a gyakorlatban inkább használt ppm(V/V)-ben),
 c a gázkomponens koncentrációja mg/m^3 -ben, 15°C hőmérsékleten és 1 bar nyomáson és
 M a gáz molekulatömege g/mol .

Fordítva, ha a ppm(n/n) (illetve ppm(V/V)) koncentrációt kell átszámítanunk mg/m^3 koncentrációra, akkor:

$$c = \frac{M \cdot C_x}{23,9587}$$

Megjegyzés: A műszaki gyakorlatban a gázok adatait általában nem a normálállapotra (0°C hőmérsékletre és $1\text{ atm} = 1,01325\text{ bar}$ nyomásra), hanem 15°C hőmérsékletre és 1 bar nyomásra (az úgynevezett technikai normálállapotra) vonatkoztatjuk.

A móltört és a tömegtört, illetve az ezeknek megfelelő dimenzió nélküli koncentrációegységek átszámításakor nemcsak a kalibráló, illetve meghatározandó komponens, hanem az alapgáz molekulatömegére is szükség van, és mivel a tömeg a mólszám és a molekulatömeg szorzata, kétkomponensű gázelegy esetén az általános átszámítási képlet a következő:

$$x \text{ (m/m)} = \frac{x \text{ (n/n)} \cdot M}{[1-x \text{ (n/n)}] \cdot M_a}, \text{ ahol}$$

- $x \text{ (m/m)}$ a vizsgálandó gázkomponens tömegtörtje,
 $x \text{ (n/n)}$ a vizsgálandó komponens móltörtje,
 M a vizsgálandó komponens molekulatömege és
 M_a az alapgáz molekulatömege.

Többkomponensű gázelegyek esetén az összes komponens móltörtjét és molekulatömegét figyelembe kell venni, így a számítás bonyolultabb lesz, ha viszont kis (ppm nagyságrendű) koncentrációkról van szó, akkor $(1-x)$ gyakorlatilag eggyel egyenlő, így a képlet egyszerűsödik:

$$x \text{ (m/m)} = \frac{M}{M_a} x \text{ (n/n)}, \text{ vagy fordítva:}$$

$$x \text{ (n/n)} = \frac{M_a}{M} x \text{ (m/m)}$$

Ezek az egyszerűsített képletek ppm-es koncentrációk és több komponens esetében is használhatók, ha az alapgáz egykomponensű, és a kalibráló, illetve meghatározandó többi komponens koncentrációja is ppm nagyságrendű.

Lássunk két példát az átszámításokra!

1. **25 mg/m^3 SO_2 -tartalmú gravimetrikus kalibrálógázt** kell készítenünk. A bemérési tömegadatokat kiszámításához számítsuk át ezt mólkonzentrációra:

$$\frac{23,9587 \cdot 25}{64,0638} = 9,35 \text{ ppm(n/n) } \text{SO}_2$$

2. **25 ppm(m/m) SO_2 nitrogén alapgázban** hány ppm(n/n) SO_2 -nak felel meg?

$$\frac{28,0134}{64,0638} 25 = 10,93 \text{ ppm(n/n) } \text{SO}_2$$

A következő táblázatban még összefoglaljuk a különböző nagyságrendű dimenzió nélküli koncentrációegységek közötti szorzószámokat:

Dimenzió nélküli koncentrációegységek átszámítási tényezői

	móltört térfogattört tömegtört	%(n/n) %(V/V) %(m/m)	ppm(n/n) ppm(V/V) ppm(m/m)	ppb(n/n) ppb(V/V) ppb(m/m)
móltört térfogattört tömegtört	1	10^2	10^6	10^9
%(n/n) %(V/V) %(m/m)	10^{-2}	1	10^4	10^7
ppm(n/n) ppm(V/V) ppm(m/m)	10^{-6}	10^{-4}	1	10^3
ppb(n/n) ppb(V/V) ppb(m/m)	10^{-9}	10^{-7}	10^{-3}	1

A táblázatban a vízszintes sorok függenek össze, így például $1\% = 10^4\text{ ppm}$,

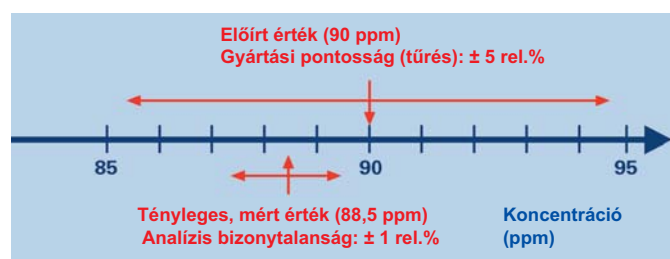
$1\text{ ppb} = 10^{-3}\text{ ppm}$ és

1 ppm(n/n) koncentrációnak 10^{-6} móltört felel meg.

(A ppm a „parts per million”-ból ered, a ppb viszont nem billiomodrész, hanem milliárdod-rész, tehát a ppm ezredrésze.)

A gázösszetételei **tűrés** a komponens tényleges koncentrációjának (tényleges, mért értékének) megengedett eltérését adja meg az előírt (specifikációs, illetve igényelt) koncentrációtól (előírt érték). Az eljárástól függően a gyártási tűrés általában 2 relatív % és 10 relatív % között van az alkotórészek koncentrációjától, fajtájától és számától, valamint a felhasználási igényektől függően.

A standard gázkeverékek esetében az összetételei tűrést a termék-specifikáció minden esetben tartalmazza, többnyire nem relatív, hanem abszolút százalékban.



Gázkeverék előállítási tűrése és összetételei mérési bizonytalansága egy példán: 90 ppm NO Topline (tűrés: ± 5 rel.%, mérési bizonytalanság: ± 1 rel.%)

A komponens koncentrációjának ténylegesen mért értéke csak bizonyos **bizonytalansággal** (ma már nem szabványosan mondva pontossággal) adható meg. A Messer Hungarogáz Különlegesgáz Üzeme és Akkreditált Gázanalitikai Kalibráló Laboratóriuma a mérési bizonytalanságot az **EA-4/02** irányelvei alapján határozza meg, és a kiterjesztett bizonytalanságot $k = 2$ tényezővel szorozva tanúsítja. A szükséges analitikai módszert a komponens, illetve komponensek fajtája és koncentrációja szabja meg. A mérési bizonytalanság az analitikai módszertől, műszertől és kalibrációtól, valamint a felhasználói igénytől függően általában 1 relatív % és 5 relatív % között lehet, de gravimetrikus eljárás esetén egyes komponensek és koncentrációk esetén akár 0,2 relatív % legjobb érték is elérhető (Topline kategória).

A mérőműszerek kalibrálására, ellenőrzésére vagy egyéb célra használt egyedi gázkeverékek esetén a gázpalack töltete a felhasználónál gyakran több hónapra, esetleg ennél hosszabb időre is elegendő. Ezért ilyen gázkeverékek analitikai vagy gravimetrikus bizonylatán (elemzési, ill. gravimetrikus bizonyítványán) megadjuk a garantált összetétel-stabilitási időtartamot is. A **stabilitási idő** a gyártás, illetve analízis időpontjától számított időtartamot adja meg, amelyre az analitikai bizonyítványban szereplő tényleges értékek garantáltan érvényesek. Ez az időtartam általában 12 hónap, de a komponensek fajtájától és koncentrációjától függően rövidebb és hosszabb (longlife opció) is lehet. Hosszú ideig stabil gázkeverékek, kalibrológázok előállítására csak megfelelő anyagú és belső felületkezelésű palackban (és nem, vagy csak kevésbé reakcióképes, egymással nem reagáló komponensek esetén) készíthető el, a palack következetes előkezelésével (többek között termikus vákuumszártásával), valamint többszöri öblítési és vákuumozási ciklusok elvégzése után.

A komponensek tulajdonságaitól függően néha speciális előkezelésre is szükség van, így például kis koncentrációjú kénvegyület-komponens (például SO₂, H₂S, COS, CH₃SH) bekeverése előtt a palack belső felületét a vonatkozó komponens nagyobb koncentrációjával célszerű kezelni, hogy a felületen egy kemoszorpciós réteg alakuljon ki, amely a további kemoszorpciót, és ezzel a koncentráció időbeli csökkenését megakadályozza.

Gázkeverékek kategóriái

A gázkeverékekkel szemben támasztott eltérő követelményeknek megfelelően a Messer Hungarogáz is bevezette a gázkeverékek nemzetközileg elfogadott kategóriáit, amelyeket az összetételei tűrés, a mérési bizonytalanság és a stabilitási időtartam határoz meg:

Gázkeverék kategóriák

Gázkeverék típusa	Mérési bizonytalanság (rel.%)	Tűrés (rel.%)	Koncentráció	Stabilitás (hónap)
Tecline	nincs tanúsítvány	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-opció 24/36/60: megnövelt stabilitási időszak (24/36/60 hónap)

Accredited-opció: kalibrálási bizonyítvánnyal, **ISO 17025** szerint akkreditált laboratóriumtól

A **Tecline** kategóriájú keverékeket, amelyeket jellemzően működtető, munka- vagy folyamat-gázokként használnak, a standard gázkeverék specifikációknak megfelelően tanúsítvány nélkül - specifikációs bizonylattal - szállítjuk. Ilyenek például a banángáz, a PR-gáz, a formálógázok, a lézergázok, vagy a hegesztési védőgázkeverékek.

A **Labline** és **Topline** keverékek többnyire analitikai vagy más mérőműszerekhez használt kalibrológázok, amelyeket minden esetben tanúsítvánnyal látunk el, amely a felhasználó igénye szerint akkreditált bizonyítvány is lehet. A kalibrológázok esetében az elkészítési (összetételei) tűrésnek általában nincs elsődleges jelentősége, a tűréshatárokat a műszer és mérés/kalibrálás jellege szabja meg. Analóg műszerskála esetében például általában az a követelmény, hogy a mérőkomponens koncentrációjának tényleges értéke a skála felső kétharmadába essen, és semmiképpen ne legyen a felső méréshatárnál nagyobb.

Általánosságban pedig a mérőkomponens koncentrációértékének a mérni/kalibrálni kívánt koncentráció vagy koncentráció-tartomány közelében (célszerűen a felett) kell lennie.

A nagy pontosságot (kis bizonytalanságot) igénylő mérési feladatokhoz az 1%-nál is kisebb mérési bizonytalanságú **Topline** kategóriájú kalibráló-gázokat ajánljuk. Ezeket többnyire a Messer Hungarogáz Akkreditált Gázanalitikai Kalibráló Laboratóriuma, vagy más, külföldi akkreditált laboratórium vizsgálja, vagy készíti el gravimetrikus módszerrel. A **Traceline** kategóriájú kalibráló-gázok mérőkomponensének koncentrációja nagyon kis érték-tartományban (ppb nagyságrendben) van, ezek főleg a nyomanalitikában használatosak, például gázok nyom-szennyezőinek meghatározásakor.

Gázkeverékek előállítása

Dinamikus eljárással nagy mennyiségű, azonos összetételű gázkeverék folyamatos előállítása oldható meg. Ennek során áramlásmérő segítségével beállítják a komponens, illetve komponensek és az alapgáz térfogatáramát. A keveréket egy keverőkamrában homogenizálják, és szükség esetén a keverőkamra után analizálják. A keverék összetétele időben gyakorlatilag azonos. A dinamikus módszerrel így standard (Tecline) keverékek állíthatók elő folyamatosan. Ilyen dinamikus gázkeverő berendezéseket és rendszereket a Messer Hungarogáz főleg a felhasználók üzemében telepít, például hidrogén-nitrogén keverékekkel (formálógázokkal) és hegesztési védőgáz-keverékekkel való folyamatos ellátásra. A keverékek alapanyagait képező gázok ilyenkor kriogén, vagy nagynyomású helyszíni tartályokban, illetve kisebb gázfogyasztás esetén palackkötegekben állnak rendelkezésre.

Gázkeverékek **manometrikus módszerrel** való előállításakor (töltésekor) a komponensek parciális nyomása a Raoult törvény szerint adódik össze, és móltörtjük arányában érvényesülnek. Mindegyik keverékkomponens hozzáadása alatt és után (állandó hőmérsékleten) mérjük a palackban jelentkező nyomás-növekedést. Az egyes komponensek móltörtje, és ezekből a kész gázkeverék összetétele tehát a töltési nyomáskülönbségekből adódik. A gyártási tőrés — állandó hőmérséklet esetén — alapvetően a nyomásmérők és leolvasásuk pontosságától függ. A módszer előnye nagy rugalmasságában rejlik, mivel így minden keveréktípus előállítható, ha a parciális nyomás eléri a mérhető nagyságrendet. A nyomásmérés pontatlansága és az egyes gázok eltérő kompresszibilitása következtében az előírt összetételtől való nagyobb eltérések miatt a palackok egyedi analízise szükséges, amelynek alapján a tanúsítvány a tényleges értékekkel és azok mérési bizonytalanságával kiadásra kerül. (Ha standard gázkeveréket töltünk ezzel a módszerrel, akkor töltési sorozatonként kell ellenőrizni a specifikációs összetételt, hogy az a tőrés határok között legyen.)

A **gravimetrikus módszer** szerint az egyes komponensek bemérése egymás után közvetlenül a palackba történik tömegméréssel. A levegővel való elszennyeződés elkerülésére az egyes bemérések előtt gondos vákuumozási és öblítési

műveleteket kell végrehajtani, és a palack külső tisztaságára is ügyelni kell, mivel annak tömege a nagyságrendileg kisebb bemért gáztömegekhez méréskor hozzáadódik. A bemért tömegértékek a vonatkozó molekulatömegekkel móltörtökké, és ezekből mólszázalékokká (**% (n/n)**) vagy mól-ppm-ekké (**ppm (n/n)**) számíthatóak át.



Gázkeverékek manometrikus előállítása

Ez a speciális precíziós mérleggel végrehajtott tömegmérés az egyike a legpontosabb fizikai mérési eljárásoknak, és a belőle számított összetételi adatok teljesen függetlenek a gáz nyomásától és hőmérsékletétől, ezért ezzel a módszerrel készíthetők el a legpontosabban, vagyis legkisebb mérési bizonytalansággal a gázkeverékek. Itt az analitikai meghatározást közvetlenül a tömegmérés-sorozat helyettesíti, mivel az ellenőrzésre használatos mennyiségi analízis bizonytalansága a tömegmérésénél gyakorlatilag mindig nagyobb. Az analízis csupán a tömegmérésekből számított összetételi értékeket igazolja, és az olyan durva hibák kiszűrésére szolgál, mint például a komponens-vesztés vagy nagyságrendi koncentrációévesztés. A ténylegesen bizonylatolt összetételt és ennek bizonytalanságát mindig a tömegmérések alapján számítjuk ki.



Gravimetrikus módszer

Ha kis koncentrációjú és/vagy kis molekulatömegű komponenst tartalmazó gázkeveréket közvetlenül, egy lépésben készítünk el, akkor a mérleg abszolút mérési bizonytalansága (pontatlansága) a bemért tömeghez viszonyítva túl nagy lesz, így a tervezett relatív mérési (összetételi) bizonytalanság nem érhető el. Ilyenkor egy vagy több gravimetricusan előállított, a kívánt komponenst nagyobb koncentrációban tartalmazó úgynevezett előkeveréket használunk fel a végleges keverék előállításához. A felhasznált előkeverékek összetételi bizonytalanságát természetesen bizonytalansági összetevők négyzetes összegezésékor az **EA-4/02** szerint figyelembe kell venni. A gravimetricus gázkeverékek készítését, valamint az elkészített keverék összetételének és összetételi bizonytalanságának számítását az **ISO 6142** alapelvei szerint végezzük a sokéves gyakorlati tapasztalat fogásai segítségével.

Homogenizálás

Mivel a különböző gázok, különösen nagy sűrűségkülönbség esetén, nyugalmi állapotban hajlamosak a rétegződésre, a gravimetricus, illetve a manometricus előállítás után közvetlenül az álló palackban egyes komponensek koncentrációja a magasság függvényében változhat. Így például szén-dioxid–oxigén, vagy még inkább szén-dioxid–hélium keverékben (különösen, ha először a szén-dioxidot töltöttük be) az álló palackban a CO_2 -koncentráció alul nagyobb lesz, mint felül. A homogenizálást ezért minden palackos gázkeverék esetén el kell végezni.

A homogenizálás legegyszerűbb módja, hogy a palackot 24 órán keresztül fekvő állapotban tartjuk, de ez előtt — főleg *Topline* gravimetricus keverékek elkészítése után, és különösen, ha azokat kalibrációs etalonként használjuk — a megtöltött palackot a keveredés meggyorsítására célszerű először hossz tengelye körül, valamint erre merőleges tengely körül megforgatni.

Analitikai eljárások

A kalibrológusok és más egyedi gázkeverékek összetételének meghatározásához különféle analitikai módszerek és műszerfajták állnak rendelkezésre, amelyek közül mindig a meghatározandó komponens vagy komponensek és az analízis szempontjából zavaró komponensek szerint választjuk ki az op-



timális, megbízható és kis bizonytalanságú megoldást. Bonyolultabb, több komponensű keverékek esetén ez két vagy több műszerrel való mérést is jelenthet.

Kétkomponensű keverékek esetén, ahol csak egy komponenst kell meghatározni az alapgáz mellett, többnyire jól használhatók az olyan specifikus módszerek, mint az **infravörös (IR) fotometria**, a **lángionizáció (FID)**, a **higrometria** vagy az **elektrokémiai és paramágneses** módszerek. Ilyen elveken működő **specifikus gázanalizátorokkal** egyszerű, gyors és pontos (kis bizonytalanságú) mérés végezhető, főleg ha a mérési elv szempontjából zavaró komponensek nincsenek a gázkeverékben. Ha viszont az alapgáz (amely két vagy több főkomponensből is állhat) a mérési elv szempontjából nem inert, akkor az ilyen műszerek általában nem használhatók.

Így például a szén-monoxid IR fotometriás gázanalizátorral szén-dioxid, vagy dinitrogén-oxid alapgázban a specifikus hullámhosszára beállított műszer esetében sem határozható meg megbízhatóan, mivel az elnyelési sávok átlapolása miatt a nagy koncentrációjú alapgáz is ad mérőjelet.

Többkomponensű keverékek analízise esetén az univerzális módszerek közül a gyakorlatban a **gázkromatográfia** használható a legsokoldalúbban, mivel itt a mérés (detektálás) előtt a gázkromatográfias kolonna a mérendő komponenseket szétválasztja, és így azok időben külön-külön kerülnek meghatározásra. A célnak megfelelő adszorpció, megoszlás, vagy kapilláris szétválasztó kolonnával és detektorfajtaival a gázkeverékben lévő minden komponens szétválasztható (a szennyezőkomponenseket is beleértve), így a zavaró komponensek kiküszöbölhetők.

A komponensek sokféle fizikai-kémiai tulajdonsága és a nyomelemzéstől a főkomponensek meghatározásáig terjedően előforduló széles koncentrációtartomány változatos detektálási módokat igényel. A leginkább használatosak a hővezető képességi (**TCD**), lángionizációs (**FID**), lángfotometriás (**FPD**), hélium-kisüléssel ionizációs (**DID**), argon-kisüléssel ionizációs (**ADD**), és az elektronbefogási (**ECD**) detektor, de különleges feladatokra a gázkromatográfia és a tömegspektrometria kombinációját (**GC-MS**) is igénybe lehet venni.

A gázanalitikában szokásosan elérhető mérési bizonytalanság (pontosság) általában ± 2 relatív %, de az akár 0,2 relatív % bizonytalanságú gravimetricus kalibrológusokkal való gondos, egyedi kalibrálás esetén $\pm 1 \dots 0,5$ relatív % is elérhető.

Visszavezethetőség

A gázösszetétel-meghatározáshoz használt analitikai módszerek általában nem abszolút, hanem csak viszonylagos módszerek, amelyek nem biztosítják a visszavezethetőséget a megfelelő országos, illetőleg nemzetközi etalonra. A gázkeverékek analízise esetében az analitikai meghatározás alapját a laboratóriumban használt kalibrológusok, használati gáz-etalonok képezik.

A Messer Csoport laboratóriumaiban, köztük a Messer Hungarogáz Akkreditált Gázanalitikai Kalibráló Laboratóriumában az egyedi kalibrálásokat minden esetben kis bizonytalanságú (nagy pontosságú) gravimetrikus (tömegméréssel készített) gázkeverékekkel végezzük, és a tömegmérésre használt precíziós mérleg rendszeres hitelesítése a Magyar Kereskedelmi és Engedélyezési Hivatal (**MKEH**), illetve például Németországban a Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (**BAM**) hitelesítő súlyaival történik, amelyek a nemzeti és ezáltal a nemzetközi tömegetalonra visszavezetettek. A gravimetrikus használati etalonokat **MKEH**, illetve például Németországban **BAM** által előállított gázkeverék etalonokkal is összehasonlítjuk az összetételi adatok megerősítésére.

Mivel tehát az összetétel-meghatározást a tömegetalonra visszavezetett gravimetrikus gázkeverékekkel (használati etalonokkal) való közvetlen összehasonlítás alapján végezzük el, az analíziseredmény és ezzel a gázkeverék tanúsított összetétele is visszavezethető az országos és nemzetközi tömegetalonra.

Tanúsítványok

A kalibrológazok és egyéb egyedi gázkeverékek minden egyes palackját analitikai illetve mérési tanúsítvánnyal szállítjuk. Az analízisbizonylatok, vagy az Akkreditált Gázanalitikai Kalibráló Laboratórium által kibocsátott gravimetrikus, illetve elemzési kalibrálási bizonyítványok, amelyek a felhasználó igénye szerint az **EN ISO 17025** szerint akkreditáltak is lehetnek, a gázkeverékre és a palackra vonatkozó minden lényeges adatot tartalmaznak, tehát a gázösszetételen és annak bizonytalanságán kívül például a töltési nyomást és a gáztöltet mennyiségét is.

A legfontosabb adatokat a palackköpenyre ragasztott vagy a palacknyakba akasztott címke is tartalmazza.



Akkreditálás

A Messer Hungarogáz Kft. által készített gravimetrikus vagy manometrikus gázetalonok összetételét a cég Nemzeti Akkreditáló Testület (**NAT**) által akkreditált **Gázanalitikai Kalibráló Laboratóriuma** az **EN ISO 17025** szabvány szerinti **akkreditált**

bizonyítvánnyal tanúsíthatja a megrendelő igényére.

Az akkreditált gravimetrikus, illetve elemzési kalibrálási bizonyítvány többek között az összetételi, illetve mérési eredmények kiterjesztett bizonytalanságát is tartalmazza az EA-4/02 előírásai szerint.

Az akkreditálási körbe tartozó kalibráló gázkomponensek a következők:

nitrogén (N_2), oxigén (O_2), argon (Ar), hélium (He), neon (Ne), kripton (Kr), hidrogén (H_2), szén-monoxid (CO), szén-dioxid (CO_2), dinitrogén-oxid (N_2O) és 4 szénatomszámig terjedő szénhidrogének (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , ...) igény szerinti különböző variációkban és koncentrációkban, valamint kén-dioxid (SO_2) nitrogénben vagy szintetikus levegőben. Az alapgáz általában hélium, hidrogén, nitrogén, argon vagy szintetikus levegő, de a megrendelt összetételtől függően például metán is lehet.

A kalibrálókomponens koncentrációja a ppm nagyságrendtől akár 30%-ig (kivételesen 50%-ig) terjedhet. Az összetételt a Laboratórium a nyomástól és hőmérséklettől független mólkonzentrációban, azaz **ppm(n/n)**-ben, illetve **%(n/n)**-ben adja meg, de kérésre átszámítja például 1 bar nyomásra és 15 °C hőmérsékleten érvényes **mg/m³**-re is.

A szokásos palackméret (űrtartalom) általában 5 vagy 10 liter, a töltési nyomás pedig 100...150 bar. A gravimetrikus készítésű gázkeverékek maximum 10 literes alumíniumpalackokban készülnek.

A Messer Hungarogáz Kft. a fentiekől eltérő komponenseket tartalmazó kalibrológazokra is teljesít megrendeléseket a felhasználóval való egyeztetés alapján, a bizonyítvány akkreditálását ilyenkor a Messer Csoport vonatkozó laboratóriuma biztosítja.

A Gázanalitikai Kalibráló Laboratórium megrendelésre is végez gázelemzést, azaz megbeszélés szerint vállalja külső cégektől, intézményektől származó bármilyen eredetű gázminták összetételének vagy egyes komponenseinek meghatározását, illetve lejárt bizonyítványú palackos kalibrológazok újrakalibrálását (rekalibrálását). A fentiekben felsorolt komponensek esetén erről az EN ISO 17025-nek megfelelő akkreditált bizonyítványt is ad.

Az akkreditáció a kiadott analitikai, illetve mérési bizonyítványok megbízhatóságát is tanúsítja.