

# Physikalisch Technische Bundesanstalt

## PTB-Bericht

Stefan M. Sarge (Hrsg.)

### **Brennwertbestimmung von Gasen im geschäftlichen Verkehr**

Vorträge des 129. PTB-Seminars am 19./20.3.1996

PTB-ThEx-1  
Braunschweig, April 1997

ISSN 1434-2391  
ISBN 3-89701-013-5



## Die Serien der PTB-Berichte:

Atomphysik	PTB-APh
Dosimetrie	PTB-Dos
Elektrizität	PTB-E
Elektronische Entwicklung	PTB-EW
Fertigungsmeßtechnik	PTB-F
Informationstechnik	PTB-IT
Literaturzusammenstellungen und Veröffentlichungshinweise	PTB-L
Mechanik und Akustik	PTB-MA
Medizinische Meßtechnik	PTB-MM
Neutronenphysik	PTB-N
Internationale Organisation für Gesetzliches Meßwesen	PTB-OIML
Optik	PTB-Opt
Physikalische Grundlagen	PTB-PG
Radioaktivität	PTB-Ra
Thermodynamik und Explosionsschutz	PTB-ThEx
Technisch-Wissenschaftliche Dienste	PTB-TWD

## Eingestellte Serien:

Akustik	(bis 1985)	PTB-Ak
Forschungs- und Meßreaktor Braunschweig	(bis 1988)	PTB-FMRB
Institut Berlin	(bis 1985)	PTB-IB
Mechanik	(bis 1985)	PTB-Me
Neutronendosimetrie	(bis 1988)	PTB-ND
Sicherstellung und Endlagerung radioaktiver Abfälle	(bis 1989)	PTB-SE
Wärme	(bis 4/97)	PTB-W

---

**Herausgeber:** Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin

Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Telefon: (05 31) 592-93 12

Bundesallee 100

D-38116 Braunschweig

Telefon: (05 31) 592-0

Telefax: (05 31) 592-92 92

Telex: 95 28 22 ptd d

**Vertrieb:**

Wirtschaftsverlag NW

Verlag für neue Wissenschaft GmbH

Bürgermeister-Smidt-Str. 74-76

D-27568 Bremerhaven

Telefon: (04 71) 9 45 44-0

Telefax: (04 71) 9 45 44-88

# **Physikalisch-Technische Bundesanstalt**

## **Thermodynamik und Explosionsschutz**

### **PTB-Bericht ThEx-1**

#### **Brennwertbestimmung von Gasen im geschäftlichen Verkehr**

Vorträge des 129. PTB-Seminars am 19./20.3.1996

von

**Stefan M. Sarge (Hrsg.)**



## **Vorwort**

Am 19./20.03.1996 fand in Braunschweig das 129. PTB-Seminar „Brennwertbestimmung von Gasen im geschäftlichen Verkehr“ statt. 145 Teilnehmer dokumentierten das große Interesse seitens der Gasversorgungsindustrie, der Eichämter und der Gasverbraucher.

In 16 Vorträgen wurde der Bogen gespannt von den zur Brennwertbestimmung verwendeten Verfahren (Gaskalorimetrie, Gaschromatographie, Brennwertverfolgungssysteme, Digitale Datenübertragung), über deren metrologische Grundlagen (Rückführung von Gasanalysen, Metrologie in der Chemie, Primäre Methoden zur Messung der Stoffmenge), die gesetzlichen und normativen Grundlagen und deren zukünftige Entwicklung in der Bundesrepublik bis hin zu einer Vorstellung der in einigen benachbarten europäischen Ländern angewandten Regeln und Gesetze mit einem Überblick über die zukünftige Arbeit der OIML auf diesem Gebiet.

Besonderes Interesse und intensive Diskussionen löste der Vortrag über Brennwertverfolgungssysteme aus.

Dieser PTB-Bericht enthält die ausführlichen Darstellungen der erwähnten Vorträge oder ihre Kurzfassungen.

Den Autoren sei Dank für die angenehme Zusammenarbeit.

Der Helmholtz-Fonds e. V. hat dieses Seminar finanziell unterstützt.

Stefan Sarge



Vorwort	
Inhaltsverzeichnis	
Programm	1
<b>Gaskalorimetrie</b>	3
<i>Friedhelm LUEG, Thyssengas GmbH, Duisburg</i>	
<b>Gasbeschaffenheitsbestimmung mittels Prozeßgaschromatographie (PGC)</b>	25
<i>Lothar BELOW, Ruhrgas AG, Essen</i>	
<b>Brennwertverfolgungssystem GANPRODA (<u>Gasnetz</u>beobachtung mit <u>Prozeßdaten</u>)</b>	43
<i>Wolfgang STRUCK, Ferngas Salzgitter GmbH, Salzgitter</i>	
<b>DSfG - Digitale Schnittstelle für Gas</b>	47
<i>Rainer OHL, Ulrich GROTTKER, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig</i>	
<b>High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of Methane</b>	55
<i>Andrew DALE, Christopher LYTHALL, John AUCOTT, Courtney SAYER, Department of Trade and Industry, Leicester, United Kingdom</i>	
<b>Rückführung von Gasanalysen</b>	69
<i>Werner HÄSSELBARTH, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin; Eberhard RIEDEL, Moers</i>	
<b>Zur Frage der primären Methoden zur Messung der Stoffmenge (in Zusammenhang mit den CCQM/95-4-Empfehlungen)</b>	83
<i>Juri I. ALEXANDROV, Mendelejev Institut für Metrologie (IMM), St. Petersburg, Rußland</i>	

<b>Metrologie in der Chemie</b>	89
<i>Gunther DUBE, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig</i>	
<b>Gesetzliche Grundlagen und ihre Anwendung bei Brennwertmeßgeräten</b>	91
<i>Heino POLZIN, Landesamt für Meß- und Eichwesen Brandenburg, Potsdam</i>	
<b>Bauartzulassung von Meßgeräten für Gas zur Brennwertbestimmung. Anforderungen</b>	99
<i>Detlev HOBURG, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig</i>	
<b>Status und Entwicklung der nationalen/internationalen Normung</b>	111
<i>Gregor FRIEDRICH, Thyssengas GmbH, Duisburg</i>	
<b>Gas calorific value certification in Hungary</b>	113
<i>Gergely VARGHA, National Office of Measures (OMH), Budapest, Hungary</i>	
<b>Stand und Entwicklung der Brennwertbestimmung und Rußland</b>	123
<i>Juri I. ALEXANDROV, E. N. KORTSCHAGINA, E. A. CHATSKEVICH, Mendelejev Institut für Metrologie, St. Petersburg, Rußland</i>	
<b>Measurement of calorific value of gases in the United Kingdom: Regulation and practice</b>	135
<i>Courtnay SAYER, Department of Trade and Industry, Leicester, United Kingdom</i>	
<b>Activities of OIML in the field of gas measurements</b>	143
<i>R. EGGERMONT, Belgian Ministry of Economic Affairs, Bruxelles, Belgium; Jean-Luc DE SCHUTTER, DISTRIGAZ S. A., Bruxelles, Belgium</i>	
<b>Autorenverzeichnis</b>	145

**129. PTB-Seminar**  
**„Brennwertbestimmung von Gasen im geschäftlichen Verkehr“**

Beginn: 19.03.1996, 13.00 Uhr  
 Ende: 20.03.1996, 15.30 Uhr

**Programm**

**Dienstag, 19.03.1996**

**Einleitung**

- 13.00 Uhr Eröffnung
- 13.15 Uhr *D. Hoburg (PTB, Braunschweig)*  
 Gesetzliches Meßwesen in der Bundesrepublik Deutschland.  
 Übersicht und Rolle der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB)

**Sektion 1: Meßtechnik**

- 13.30 Uhr *F. Lueg (Thyssengas, Duisburg)*  
 Gaskalorimetrie
- 14.00 Uhr *L. Below (Ruhrgas, Essen)*  
 Gasbeschaffenheitsbestimmung mittels Prozeßgaschromatographie
- 14.30 Uhr *W. Struck (Ferngas Salzgitter, Salzgitter)*  
 Brennwertverfolgungssystem GANPRODA
- 15.00 Uhr Pause**
- 15.30 Uhr *R. Ohi (PTB, Braunschweig)*  
 DSFG - Digitale Schnittstelle für Gas
- 16.00 Uhr *C. Sayer (Office of Gas Supply, Großbritannien)*  
 High Precision Calorimetry to Determine the Enthalpy of Combustion of Methane

**Sektion 2: Grundlagen der Meßtechnik**

- 16.30 Uhr *W. Hässelbarth (BAM, Berlin)*  
 Rückführung von Gasanalysen
- 17.00 Uhr *J. Alexandrov (IMM, Rußland)*  
 Zur Frage der primären Methoden zur Messung der Stoffmenge  
 (in Zusammenhang mit der CCQM/95-4-Empfehlung)
- 18.00 Uhr Buffet im Kasino der PTB auf Einladung des Helmholtz-Fonds**  
**- 21.00 Uhr**

**Mittwoch, 20.03.1996**

09.00 Uhr *G. Dube (PTB, Braunschweig)*  
Metrologie in der Chemie

**Sektion 3: Regelwerke**

09.30 Uhr *Polzin (LME Brandenburg, Potsdam)*  
Gesetzliche Grundlagen und ihre Anwendung bei Brennwertmeßgeräten

**10.15 Uhr Pause**

10.45 Uhr *D. Hoburg (PTB, Braunschweig)*  
PTB-Anforderungen an Meßgeräte für Gas zur Brennwertbestimmung

11.30 Uhr *G. Friedrichs (Thyssengas, Duisburg)*  
Status und Trends der nationalen und internationalen Normung

**12.15 Uhr Mittagessen im Kasino der PTB**

**Sektion 4: Vergleich und Entwicklung der Regelwerke in Europa**

13.15 Uhr *G. Vargha (OMH, Ungarn)*  
Gas calorific value certification in Hungary

13.45 Uhr *Fr. Jansen (Gasunie, Niederlande)*  
Legislation in the Netherlands

14.15 Uhr *J. Alexandrov (IMM, Rußland)*  
Der heutige Stand und Perspektiven der Brennwertbestimmung von Gasen in Rußland

14.35 Uhr *C. Sayer (Office of Gas Supply, Großbritannien)*  
Measurement of Calorific Values of Gas in the United Kingdom: Regulation and Practice

14.50 Uhr *J. L. de Schutter (Distrigaz, Belgien)*  
Future activities of OIML TC8 SC7

15.10 Uhr Diskussion

**15.30 Uhr Laborbesichtigungen nach Vereinbarung**

# Gaskalorimetrie

*Friedhelm Lueg, Thyssengas GmbH, Duisburg*

## 1. Einleitung

Im Jahre 1969 hat der Bundestag ein Gesetz über das Meß- und Eichwesen verabschiedet, das am 01.07.1970 in Kraft getreten ist. In diesem Gesetz wurde u. a. festgelegt, daß Meßgeräte zur Bestimmung der thermischen oder elektrischen Energie oder Leistung geeicht sein müssen, wenn sie im geschäftlichen Verkehr verwendet werden. In der Neufassung des Eichgesetzes vom 23.03.1992 lautet der § 2:

„Meßgeräte, die im geschäftlichen oder amtlichen Verkehr, im Gesundheitsschutz, Arbeitsschutz, Umweltschutz oder Strahlenschutz oder im Verkehrswesen verwendet werden, müssen zugelassen und geeicht sein, sofern dies zur Gewährleistung der Meßsicherheit erforderlich ist.“

Der DVGW hat in seinem Regelwerk „Technische Regeln, Arbeitsblatt G 685 Gasabrechnung“ vom März 1993 u. a. festgelegt, daß die Abrechnungsbrennwerte an repräsentativer Stelle mit geeichten Brennwertmeßgeräten nach anerkannten Verfahren zu ermitteln sind.

Um ein Gas im geschäftlichen Verkehr thermisch abrechnen zu können, muß das Normvolumen mit dem Brennwert des Gases multipliziert werden. Per Definition ist der Brennwert die Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung von 1 m<sup>3</sup> trockenem Gas im Normalzustand (0° C und 1.01325 bar) mit Luft frei wird, wenn die Verbrennungsprodukte auf die Anfangsbedingungen von 1.01325 bar und 25° C zurückgeführt werden und das bei der Verbrennung von freiem und gebundenem Wasserstoff gebildete Wasser in flüssigem Zustand vorliegt.

## 2. Brennwertbestimmungsverfahren

Zur Zeit stehen in Deutschland für die thermische Gasabrechnung fünf Gaskalorimeter zur Verfügung.

Bei den vier klassischen Geräten - es handelt sich hierbei um Brennwertmeßgeräte der Firmen Junkers, Reineke, Thomas-Cambridge und Cutler-Hammer - ist das Grundprinzip der Brennwertmessung gleich:

Eine definierte Gasmenge wird vollständig und vollkommen verbrannt. Die entstandene Verbrennungswärme wird von einem Wärmeträger aufgenommen. Die Temperaturerhöhung des Wärmeträgers ist proportional zum Brennwert des gemessenen Gases.

Bei dem fünften Brennwertmeßgerät handelt es sich um eine Neuentwicklung der Firma AMS (Analysen-Meß-Systemtechnik). Bei diesem Gerät wird das zu messende Gas mit einer definierten Luftmenge verbrannt. Mit einer Lambdasonde wird im Abgas der Restsauerstoff gemessen und daraus der Luftbedarf ermittelt.

## 2.1 Das Junkers-Verfahren

Im **Bild 1** ist ein Junkers-Kalorimeter (Torso) abgebildet. Es befindet sich im „Gaseum“ der Ruhrgas. Ein Trommelgasmesser und ein Wassermesser messen kontinuierlich Gasmenge und Wärmeträgerwassermenge. Das Gas wird dem Brenner im Wärmetauscher zugeführt. Die Temperaturerhöhung des Wassers im Wärmetauscher wird mittels einer Thermosäule in eine elektrische Spannung umgewandelt und der Brennwertregistriereinrichtung zugeführt. Da das Gas vom Gasmesser im Betriebszustand gemessen wird, der Brennwert des Gases sich aber auf den Normzustand bezieht, ist zwischen Thermosäule und Registriereinrichtung ein Umwerter geschaltet. Dieser besteht aus einem Widerstandsgeber, dessen Stellung von der Gastemperatur und dem Luftdruck abhängt. Da dieser Kalorimeter-Typ in der Gaswirtschaft kaum noch Bedeutung hat, nur in den neuen Bundesländern sind noch vereinzelt Geräte dieses Typs in Betrieb, soll deshalb auch nicht weiter darauf eingegangen werden.

## 2.2 Das Reineke-Verfahren

Das **Bild 2** zeigt die Gesamtansicht eines Reineke-Kalorimeters. Die Meßeinrichtung ist hinter einer mit Glasscheibe versehenen Türe untergebracht. Unten ist der Umlaufwasserbehälter mit Kühlaggregat zu erkennen. Auf dem Kalorimeter ist der Umwerter angebracht. Im **Bild 3** ist das Funktionsschema des Reinekekalorimeters dargestellt. Eine Umlaufpumpe fördert Wasser aus einem Behälter in ein Überlaufgefäß. Von hier wird eine konstante Wassermenge dem Gasmeßrohr, dem Kalorimeterkörper mit Wärmetauscher und dem Wassermeßrohr, welche kommunizierend miteinander verbunden sind, zugeführt. Das Wasser steigt in den Meßrohren gleichmäßig hoch und verdrängt das Gas aus dem Gasmeßrohr durch den Wasserabscheider zum Brenner. Das verbrennende Gas gibt seine Wärme an den Teil Wasser ab, der durch den Wärmetauscher zum Wassermeßrohr fließt. Die Messung erfolgt gegen Ende der Meßperiode. Der Meßpunkt ist werksseitig so einjustiert, daß bei Beharrung der Austrittstemperatur am Wärmetauscher ein Kontaktgeber

den Meßwert zur Registriereinrichtung freigibt. Nach Beendigung des Meßvorganges werden die Meßrohre über den Heber entleert und gleichzeitig frisches Gas dem Gasmeßrohr zugeführt. Das zurückfließende, erwärmte Wasser wird über ein Kühlsystem auf die Eingangstemperatur zurückgekühlt. Die Kühlung erfolgt entweder durch Leitungswasser oder durch ein separates Kühlaggregat. Zur Erreichung vollständiger Befeuchtung soll die Umlaufwassertemperatur 1 - 2 Kelvin unter der Raumtemperatur liegen. Größere Temperaturabweichungen würden den Meßwert unzulässig beeinflussen.

Der Umwerter (Bild 4) hat die Aufgabe, den vom selbsttätigen Gaskalorimeter gemessenen Brennwert im Betriebszustand selbsttätig auf den Brennwert im Normzustand des trockenen Gases umzuwerten.

Arbeitsweise des Umwerters:

Das Membrankörpermeßwerk, bestehend aus Fühler und Membrankörper, taucht in den Überlaufkasten des Kalorimeters. Durch die intensive Berührung des Fühlers mit dem Umlaufwasser, hat dieser die gleiche Temperatur wie das gemessene Gas. Der Membrankörper steht über eine Öffnung in der Grundplatte mit der Atmosphäre in Verbindung. Bei Temperatur- und Luftdruckänderungen wird über die Druckstange und den Hebel der Schleifer des im Thermospannungskreises geschalteten Potentiometers verstellt. Durch die proportionalen Wege des Membrankörpermeßwerkes und des Potentiometers ist eine exakte Umwertung gewährleistet.

Da unterschiedliche Gasdichten den Gasdurchfluß an der Brennerdüse beeinflussen, ist der Brenner (Bild 5) mit einer automatischen Dichtekompensation ausgerüstet. Das Gas strömt vom Gasmeßrohr in die Membrankammer und mischt sich nach Austritt aus der Brennerdüse mit Luft, deren Menge durch Verstellen der Scheibe eingestellt wird. Das Gas-Luft-Gemisch tritt am Brenneraufsatz aus und verbrennt an dessen Mündung. Der Gasdruck lastet auf der Membran, die mit der Düsennadel verbunden ist. Eine Änderung der Gasdichte bewirkt eine Änderung des Druckes auf die Membran. Erhöht sich zum Beispiel die Gasdichte, so bewegt sich die Membran gegen die Feder und erweitert durch Verstellen der Düsennadel den Ringspalt zwischen Düsenbohrung und Düsennadel, bis wieder Gleichgewicht zwischen dem gegebenen Gasdruck vor dem Rückschlagventil und vor der Düse besteht. Es können mit dieser Technik Änderungen in der Gasdichte bis zu 100 % kompensiert werden.

Das Reineke-Kalorimeter ist der in der Bundesrepublik meist verbreitete Kalorimetertyp. Ca. 130 Geräte befinden sich unter Eichpflicht im Einsatz. Die Zulassung besteht für fünf

Meßbereiche; es kann somit ein Gesamtmeßbereich von 0.75 - 19.00 kWh/m<sup>3</sup> abgedeckt werden. Die Änderung der Meßbereiche geschieht durch Änderung der Einlaufdüse und des Gas- / Wassermesser-Verhältnisses. Es handelt sich um ein robustes Gerät mit geringen Nachteilen. Eine selbsttätige Wiederzündeinrichtung der Brennerflamme ist nicht vorhanden, so daß bei Erlöschen der Brenner wieder vor Ort von Fachpersonal gezündet werden muß. Das Brennwertmeßgerät reagiert sehr empfindlich auf Schwankungen der Raumtemperatur.

### 2.3 Das Thomas-Cambridge- und Cutler-Hammer- Verfahren

Diese beiden Kalorimetertypen sind in ihrer Funktion und in ihren funktionellen Komponenten identisch. Das Thomas-Cambridge Kalorimeter (**Bild 6**) wurde in England bis 1976 gebaut. Dieses Meßgerät ist im Handel nicht mehr erhältlich. Es sind aber noch ca. 50 Exemplare unter Eichpflicht in Betrieb. An dem in den USA gebauten Cutler-Hammer-Kalorimeter (**Bild 7**), von diesem Gerätetyp sind ca. 100 Stück unter Eichpflicht im Einsatz, soll nun das Verfahren erklärt werden.

Der Brennwert wird durch Verbrennung des Meßgases und Übertragung der ganzen durch die Verbrennung gewonnenen Wärme auf einen Wärmeträger - hier Luft - bestimmt. Der Temperaturanstieg des Wärmeträgers wird gemessen. Die Durchflußmengen von Meßgas und Wärmeträger werden durch Dosiereinrichtungen, die miteinander durch Zahnräder verbunden sind und durch einen Elektromotor angetrieben werden, zueinander in einem festen Verhältnis gehalten. Der Temperaturanstieg der Meßluft ist also direkt proportional zum Brennwert des Meßgases, unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der das Gas verbrennt. Durch die Verwendung von Luft als Wärmeträger entfällt die Notwendigkeit von Korrekturen für Raumtemperatur- und Luftdruckschwankungen, da bei diesen Schwankungen sowohl das Meßgas als auch der Wärmeträger den gleichen physikalischen Gesetzen unterliegt.

**Bild 8** zeigt ein Schema der Funktion des Kalorimeters. Der Gasstrom fließt durch einen Regler und eine Einlaßdüse zum Gaszählereingang und zum Außenbrenner. Dieser offene Brenner hat eine genügende Fläche, um einen Druckaufbau am Gaszähler zusätzlich zum Druckregler und zur Eingangsdüse zu verhindern.

Die gleichmäßige Gasströmung durch den Gaszähler beschleunigt nicht nur den Eintritt der Probe in die Meßleitung, sie sorgt auch für schnelle und gleichmäßige Sättigung des Wassers im Gaszähler bei sich ändernden Gasproben. Die drei Gasmesser für Meßgas,

Verbrennungsluft und Wärmeträger werden von einem Motor über Getriebe angetrieben. Die Gasmesser arbeiten wie normale Gaszähler mit Wasserdichtung. Durch unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten kann das Meßgerät an verschiedene Meßbereiche angepaßt werden. Das Wasser im Hauptbehälter dient als gemeinsame Wasserdichtung für alle Zähler. Der Wasserstand im Hauptbehälter wird durch ein Schöpfsystem auf konstant gehalten. Die Meßgase werden in einem geschlossenen Brenner verbrannt. Der Wärmeträger wird über einen Wärmetauscher geleitet und kühlt die Abgase wieder auf die Ausgangstemperatur des Meßgases und der Verbrennungsluft ab. Der während der Verbrennung entstehende Wasserdampf wird zu Flüssigkeit kondensiert. Die Temperatur des Wärmeträgers wird vor und nach dem Wärmetauscher gemessen. Die Temperaturdifferenz ist dem Brennwert proportional.

Im **Bild 9** ist der Brenner mit Wärmetauscher dargestellt.

## 2.4 Das AMS-Verfahren

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Neuentwicklung. Hier wird nicht die Wärmemenge ermittelt, die bei der Verbrennung frei wird, sondern der Luftbedarf für eine vollständige Verbrennung in einem Wobbe-Index-Meßgerät.

Das **Bild 10** zeigt, daß zwischen Wobbe-Index und dem korrigierten stöchiometrischen Luftbedarf bzw. Restsauerstoff im Abgas bei der Verbrennung von Alkanen und Alkangemischen eine lineare Beziehung besteht. Dargestellt sind die Meßpunkte von 13 Mischgasen. Sie setzen sich aus Stickstoff, Methan, Ethan und Propan in unterschiedlichen Verhältnissen zusammen.

Da Erdgase in der Regel Alkane als brennbare Bestandteile enthalten, kann aus der Bestimmung des Luftbedarfs der Wobbe-Index von Erdgasen ermittelt werden.

Im **Bild 11** ist das Schema des Wobbe-Analysators dargestellt. Beim Rhadox Wobbe-Meßgerät erfolgt vor der Durchflußmessung keine getrennte Regelung des Gas- bzw. Luftdruckes auf einen bestimmten Wert. Die Verbrennungsluft dient als Führungsgröße und wird mittels eines Druckreglers eingestellt. Der Gasdruck wird mittels eines Regelventils nachgeführt. Nach dem Durchströmen der Reduzierungen gelangen sowohl das Gas als auch der Luftstrom in die selbe Mischkammer, so daß die beiden Druckwerte gleich sind. Das erforderliche Gas/Luft-Verhältnis beträgt für alle Erdgasarten etwa 1:10. Das Gas-Luft-Gemisch verläßt die Mischkammereinheit durch die Reduzierung. Der Durchfluß liegt im überkritischen Bereich; damit wird gewährleistet, daß ein homogenes Gemisch zum Brenner

gelangt. Ferner wird dadurch sichergestellt, daß mögliche Druckschwankungen im Brenner die Leistungsdaten der Mischkammer nicht beeinträchtigen.

Nach dem Verbrennungsvorgang wird der Temperaturanstieg oder der Restsauerstoffgehalt bestimmt. Der Temperaturanstieg dient als Anzeige des Energiestromes zum Brenner, der Restsauerstoffgehalt zeigt die für die Verbrennung benötigte Menge Luft an und als Meßergebnis den korrigierten stöchiometrischen Luftbedarf.

Parallel hierzu wird mit einem eichfähigen Solartron-Normdichtemeßgerät die Normdichte bestimmt. Aus dem Wobbe-Index und der Normdichte wird der Brennwert errechnet. Beide Einzelgeräte sind in einem Meßschrank (**Bild 12**) untergebracht.

### 3. PTB-Anforderungen an den Gebrauchsort.

Die PTB-Anforderung (7.62) von Dezember 1990 gilt für den Betrieb eichpflichtiger Brennwertmeßgeräte. Je nach Meßprinzip des Brennwertmeßgerätes sind Einflüsse von Umgebungsbedingungen auf das Meßverhalten möglich. Daher ist es erforderlich, die Brennwertmeßgeräte in Gruppen einzuteilen. Neben den gerätespezifischen Bedingungen gilt für alle Meßgeräte auszugweise gleichermaßen:

- Die Brennwertmeßgeräte sind in einem sauberen, trockenen, vor direkter Sonneneinstrahlung geschützten und gegen Klimaeinflüsse ausreichend isolierten Raum aufzustellen.
- Türen sind so anzuordnen, daß beim Öffnen das Brennwertmeßgerät nicht von Zugluft getroffen wird. Außerdem soll der Zugang zum Aufstellungsraum möglichst durch einen angrenzenden Raum erfolgen; bei Türen, die ins Freie führen, muß ein Vorraum mit zweiter Tür vorhanden sein. Fenster dürfen während der Betriebszeit des Brennwertmeßgerätes nicht geöffnet werden.
- Die Raumtemperatur ist 1 m über dem Boden und im Umkreis von 1 m des Brennwertmeßgerätes zu messen.
- Der nach der Aufstellung der Geräte im Raum verbleibende Freiraum muß den gleichzeitigen unbehinderten Aufenthalt von zwei Personen zu Wartungs- und Prüfarbeiten gestatten.
- Der Raum darf nur zu meßtechnischen Zwecken hinsichtlich der Gasbeschaffenheit benutzt werden.

- Der Zutritt zum Aufstellungsraum ist vom Betreiber des Brennwertmeßgerätes auf sachkundiges und berechtigtes Personal zu beschränken.

Die Verbrennungskalorimeter der Typen Junkers, Reineke, Thomas-Cambridge und Cutler-Hammer sind in Gruppe 1 eingeteilt, für sie gelten folgende Zusatzbedingungen:

- Mindestgrundfläche : 12 m<sup>2</sup>
- Mindestrauminhalt: 30 m<sup>3</sup>
- Drei Mindestluftwechsel pro Stunde
- Stündliche Änderung des Mittelwertes der Raumtemperatur darf 1° C (bei dem Fabrikat Reineke 0.5° C) nicht überschreiten
- Raumtemperatur muß ganzjährig zwischen 20 ° C und 26 °C liegen.
- Brennbare Bestandteile in der Raumluft maximal 50 ppm

Für das Brennwertmeßgerät des Typs AMS sind die gerätespezifischen Bedingungen an die Aufstellungsräume noch nicht festgelegt.

#### 4. Meßgenauigkeit

Alle zur Zeit zugelassenen Brennwertmeßgeräte haben eine Eichfehlergrenze von 0.8 %. Brennwertmeßgeräte sind Feinmeßgeräte; deshalb sind von der PTB für den Betrieb in der Zulassung Wartungsarbeiten und Kontrollen in regelmäßigen Abständen vorgeschrieben. Diese Anforderungen sind Mindestanforderungen um die Eichfehlergrenze einzuhalten. Werden aus betrieblicher oder abrechnungstechnischer Sicht höhere Anforderungen gestellt, sind Wartungen und Kontrollen zu intensivieren. Sie dürfen nur von fachkundigem Personal durchgeführt werden. Alle vorgenommenen Wartungs-, Reparatur- und Prüfarbeiten sind im Wartungsbuch, das am Gebrauchsort vorliegen muß, einzutragen und mit Unterschrift des Ausführenden zu belegen.

Die Wartungsarbeiten, vorgeschrieben sind wöchentliche, monatliche und jährliche bei Gaskalorimetern, beinhalten im einzelnen:

- Ablesen des Brennwertes und des Gasdruckes
- Überprüfung der Raumluft auf brennbare Bestandteile
- Kontrolle des Wasserstandes
- Reinigung des Wasserüberlaufes
- Kontrolle des Rückschlagventils beim Reineke-Kalorimeter

- Kontrolle des Flammenbildes am Brenner
- Kontrolle des Wärmetauschers auf Ruß und andere Verunreinigungen
- Kontrolle der Wiederezündeinrichtung beim Thomas-Cambridge / Cutler-Hammer-Kalorimeter
- Kontrolle der Sicherheitsschaltung zur sicherheitstechnischen Überwachung des Kalorimeterraumes
- Kontrolle des Schreibernullpunktes und der Schreiberhysterese
- Kontrolle der Temperaturlaufzeichnungen auf Einhaltung der PTB-Richtlinien
- Kontrolle der Wasserqualität im Kalorimeter

Aufgrund der laufenden Verdunstung des Wassers im Kalorimeter muß der Reservetank nachgefüllt werden. Damit sich das Wasser nicht allmählich mit Salzen anreichert und sich Inkrustierungen bilden, sollte das Nachfüllen mit vollentsalztem Wasser erfolgen. Außerdem kann es im Wasser des Kalorimeters leicht zu Algenbildung kommen, die zu Volumenänderungen in den Gas- und Wärmeträger-Meßeinrichtungen führt. Es können sehr schnell Fehler in der Brennwertmessung von 1 % auftreten.

Grundsätzlich ist eine jährliche Reinigung bzw. Generalüberholung des Kalorimeters und der Zusatzgeräte vor der Nacheichung erforderlich. Maßgeblich für alle Wartungs- und Kontrollarbeiten ist die von der PTB erlassene Prüfregel für Brennwertmeßgeräte.

## **5. Kalibriergase**

Da die Kalorimeter alle eine Langzeitdrift besitzen, ist die Kontrolle mit Kalibriergas erforderlich. Diese Kalibriergasaufgabe soll mindestens einmal im Monat erfolgen.

Um die Genauigkeit der Brennwertmeßgeräte zu erhöhen, wurde im Dezember 1993 die technische Richtlinie G 12 von der PTB herausgegeben.

Diese Richtlinie beschreibt das Verfahren, Brennwertmeßgeräte und Normdichtemeßgeräte für Gase während der Eichgültigkeitsdauer zu kalibrieren, mit dem Ziel, diese Kalibrierwerte zur Korrektur der Meßanzeigen zu nutzen. Die Anwendung des Korrekturverfahrens ermöglicht die Minimierung der Gerätefehler ohne Justierung, bedingt aber in der Regel eine intensivere Wartung der Meßgeräte.

Die für dieses Verfahren zugelassenen Kalibriergase und deren Handling sind in der PTB-Richtlinie 7.63 (Anforderungen an Kalibriergase für Brennwertmeßgeräte) - zur Zeit liegt

der 4. Entwurf von Januar 1996 vor - festgelegt. Zur Kalibrierung bzw. Justierung und zur vorgeschriebenen Wartung von Gaskalorimetern sowie für die Anwendung von Korrekturverfahren, können vom Hersteller oder Anwender ausgewählte Kalibriergase (Reingase oder Gasgemische) verwendet werden. Die gewählten Kalibriergase müssen dem Betriebsgas möglichst ähnlich sein. Der Unterschied zwischen dem mittleren Brennwert des Betriebsgases und dem Brennwert des Kalibriergases muß bei Kalibriergasen zur Kalibrierung bzw. Justierung oder Wartung kleiner als  $1 \text{ kWh/m}^3$  und bei der Anwendung von Korrekturverfahren kleiner  $0.5 \text{ kWh/m}^3$  sein. Die gewählten Zusammensetzungen müssen von der PTB genehmigt sein.

Arbeiten mit Kalibriergasen können vom Personal einer Eichbehörde oder einer staatlich anerkannten Prüfstelle für Meßgeräte für Gas sowie durch sachkundiges und vom Betreiber eichpflichtiger Meßgeräte gegenüber der Eichaufsichtsbehörde benanntes Personal ausgeführt werden. In dieser PTB-Richtlinie ist der Sachkundige folgendermaßen definiert: „Sachkundige sind Personen, die aufgrund ihrer fachlichen Ausbildung, praktischen Tätigkeit und Erfahrung ausreichende Kenntnis auf dem Gebiet der zu prüfenden Objekte haben und mit den einschlägigen Vorschriften, Richtlinien und den allgemein anerkannten Regeln der Technik jederzeit soweit vertraut sind, daß sie den ordnungsgemäßen Zustand des zu prüfenden Objektes beurteilen und bei den durchzuführenden Maßnahmen selbständig handeln können.“

Die Druckgasflasche mit dem Kalibriergas ist nach jeder Benutzung mit einer dicht-schließenden Blindkappe amtlich verschließend oder mit einer Benutzersicherung durch oben genanntes Personal zu sichern. Bei fest angeschlossenen Kalibriergasflaschen wird der Anschluß des Druckmindererventils an der Druckgasflasche und der Anschluß an die vorhandene Gasaufschaltung am Brennwertmeßgerät mit einer amtlichen Sicherung oder Benutzersicherung versehen. Der Anschluß der Kalibriergase an die Brennwertmeßgeräte hat so zu erfolgen, daß keine Vermengung von Kalibriergas mit Betriebsgas möglich ist. Um Fehler durch innere Undichtheiten von Absperrarmaturen zu vermeiden, müssen sowohl im Betriebsgas- als auch im Kalibriergasweg jeweils eine Doppelabspernung mit dazwischenliegender Entlüftung vorhanden sein.

In der folgenden Tabelle sind die von der PTB zugelassenen Kalibriergase für Gaskalorimeter aufgeführt:

Komponente	Formelzeichen	CH4	H2	2H	2HL	2LH	2LHL	2L	2LL	3S
Stickstoff	N2					7.0	8.7	11.7	17.5	17.0
Wasserstoff	H2		99.999							49.0
Methan	CH4	99.995		87.7	93.5	93.0	91.3	88.3	82.5	34.0
Ethan	C2H6			12.3	6.5					
Brennwert	kWh/m <sup>3</sup>	11.061	3.540	12.092	11.606	10.285	10.097	9.764	9.121	5.496
Normdichte	kg/m <sup>3</sup>	0.7175	0.0899	0.7952	0.7586	0.7549	0.7639	0.7799	0.8108	0.5007

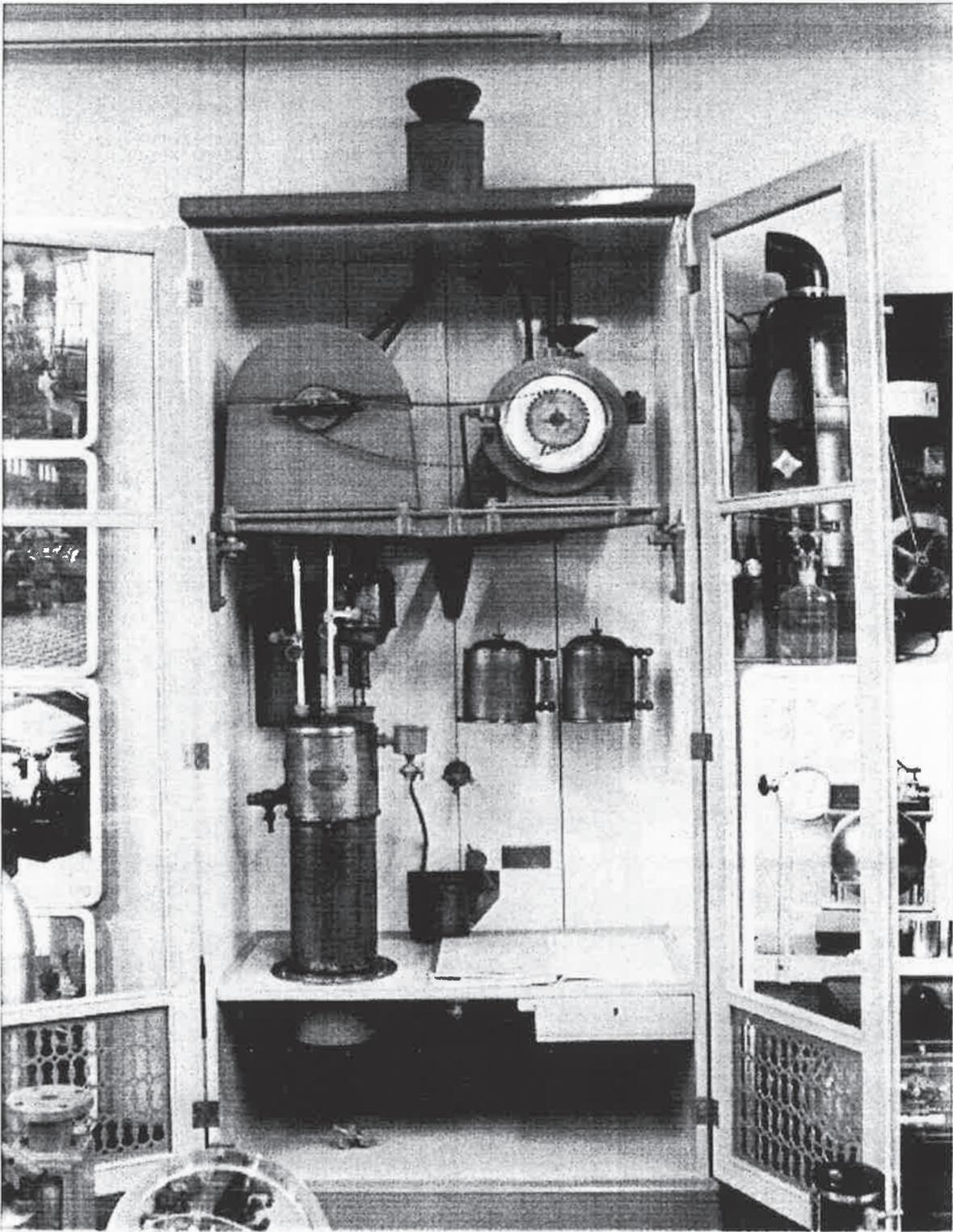


Bild 1. Junkers-Kalorimeter (Torso)

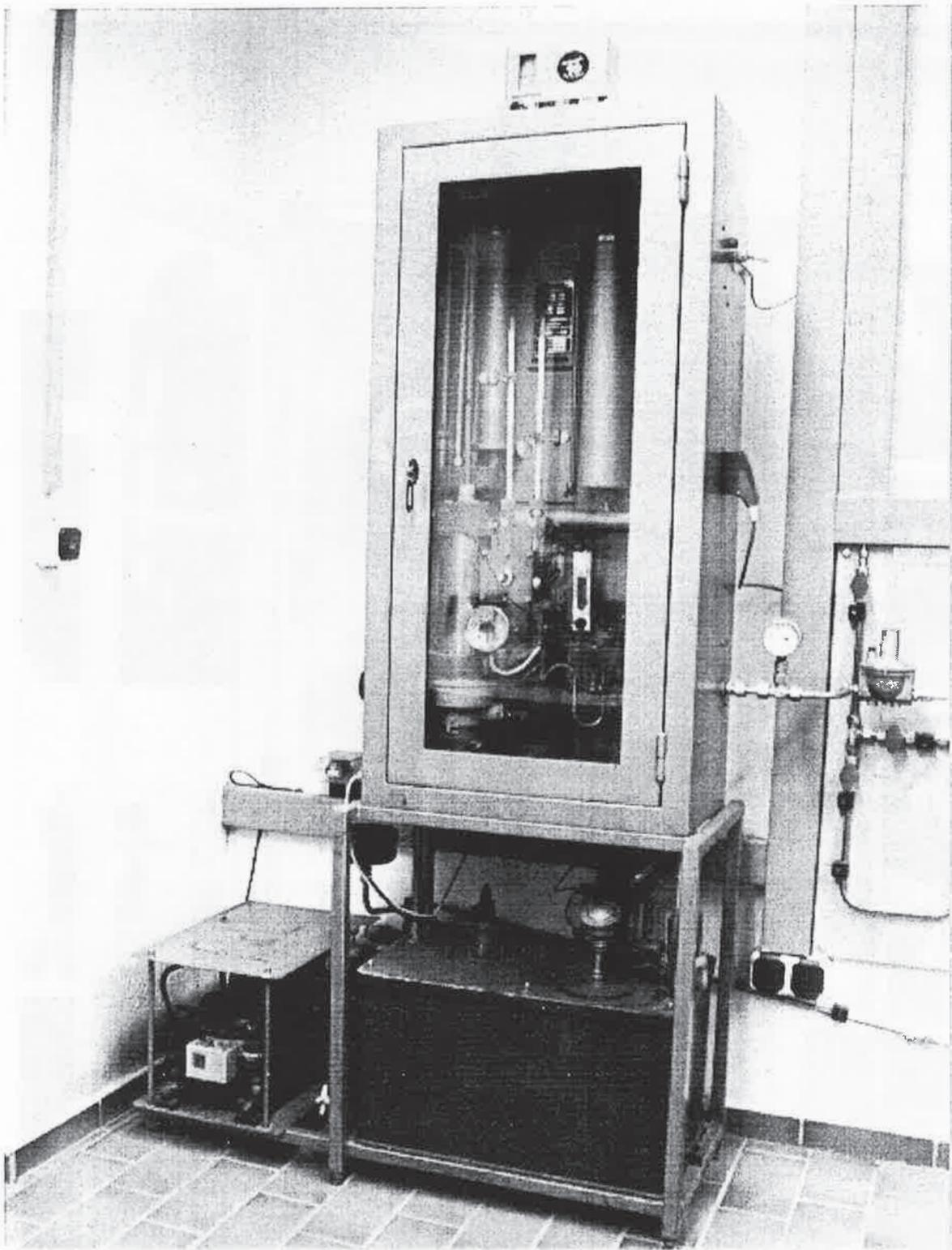
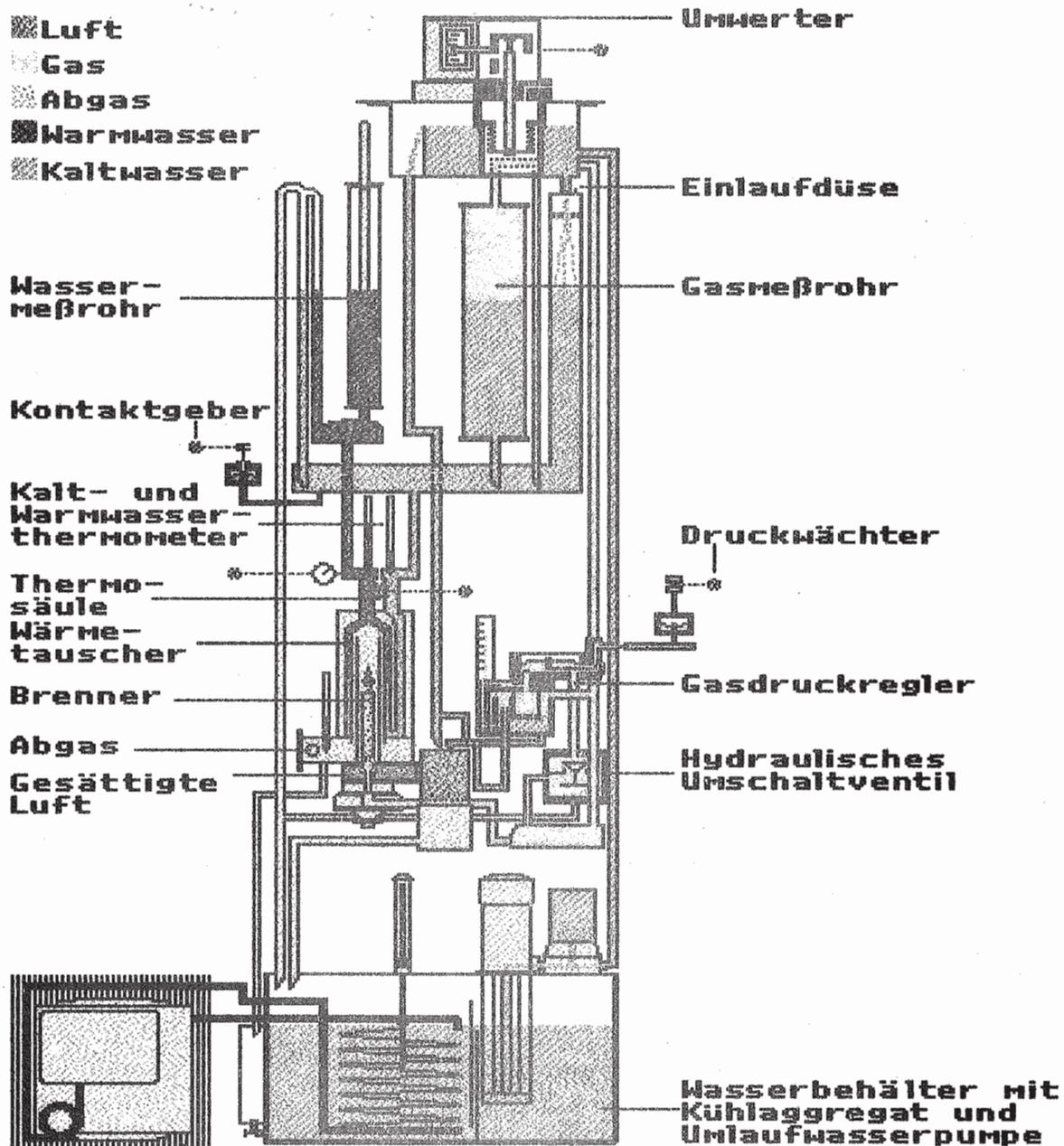
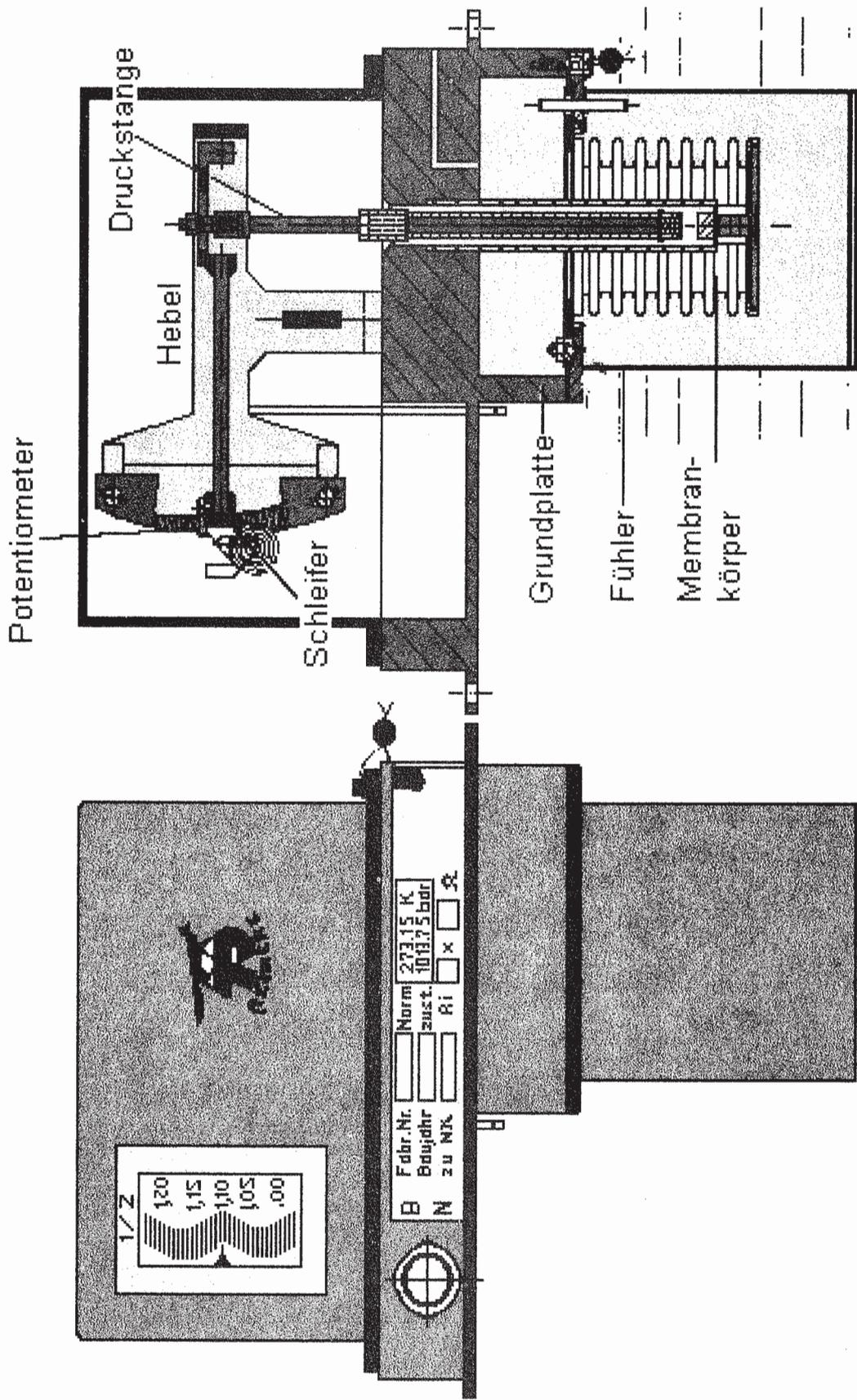


Bild 2. Reineke-Kalorimeter



Funktion des Reineke - Gaskalorimeters



Funktion des Reineke - Umwärters

Bild 4

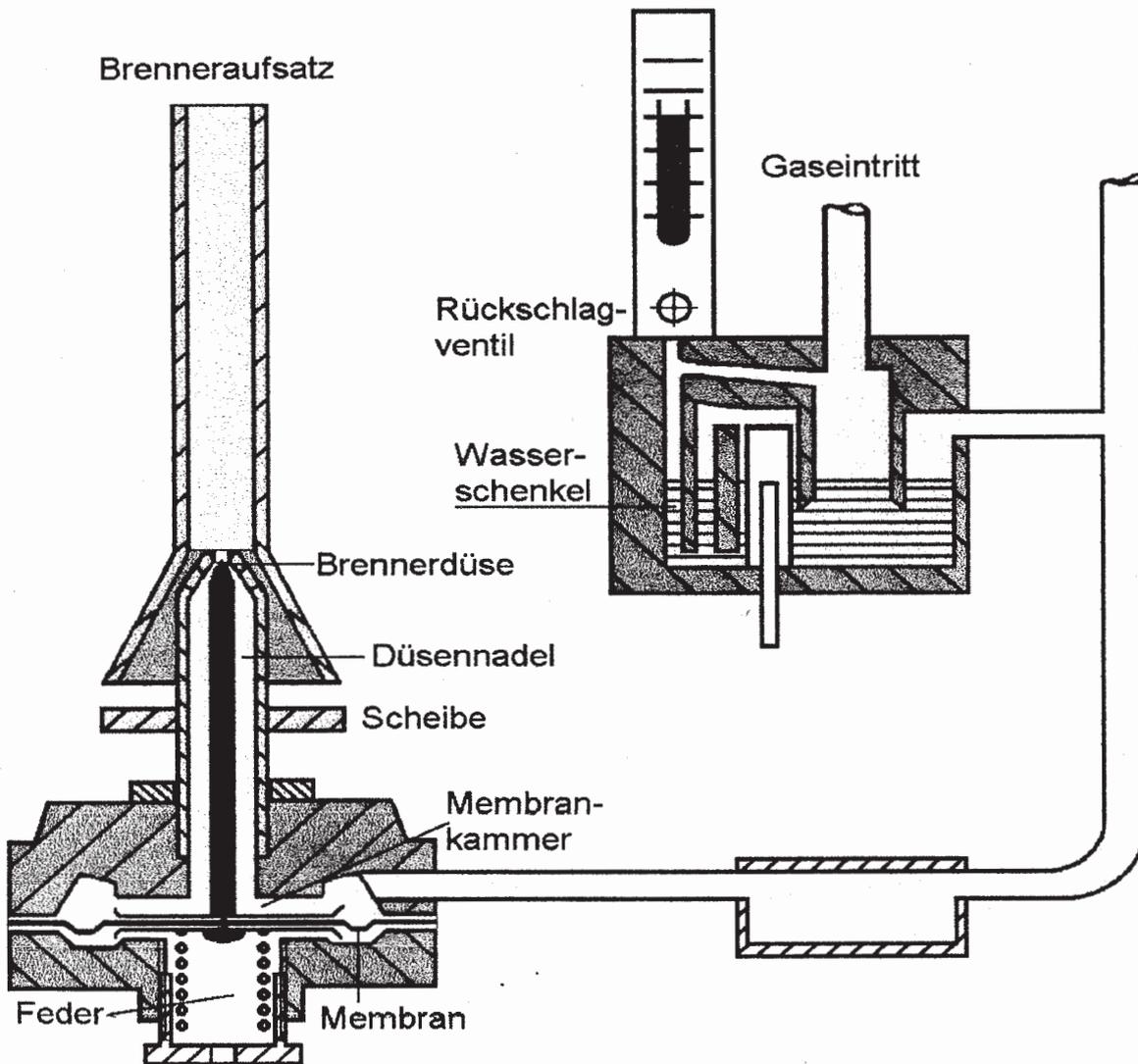


Bild 5. Dichtekompensation beim Reineke-Brenner

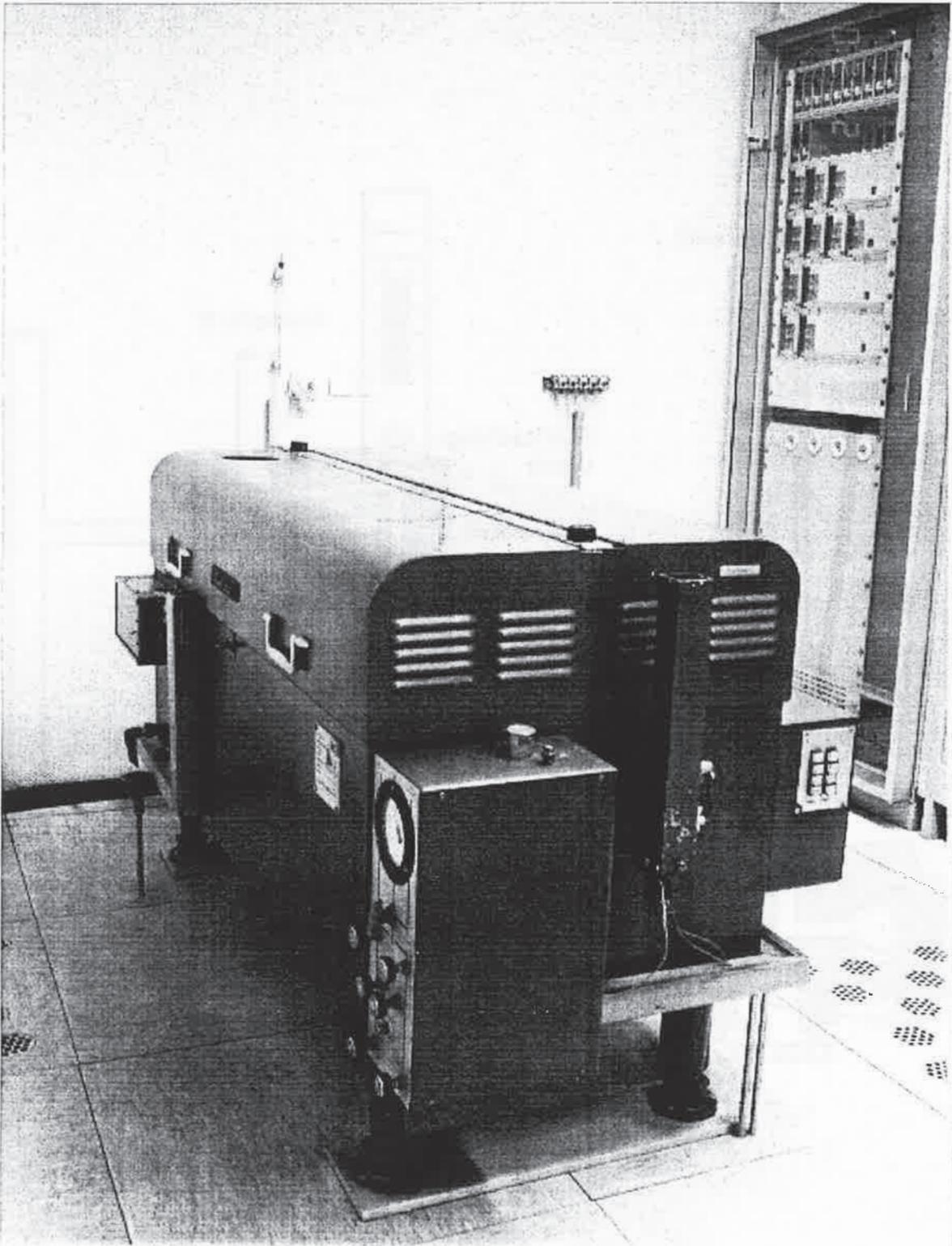


Bild 6. Thomas-Cambridge-Kalorimeter

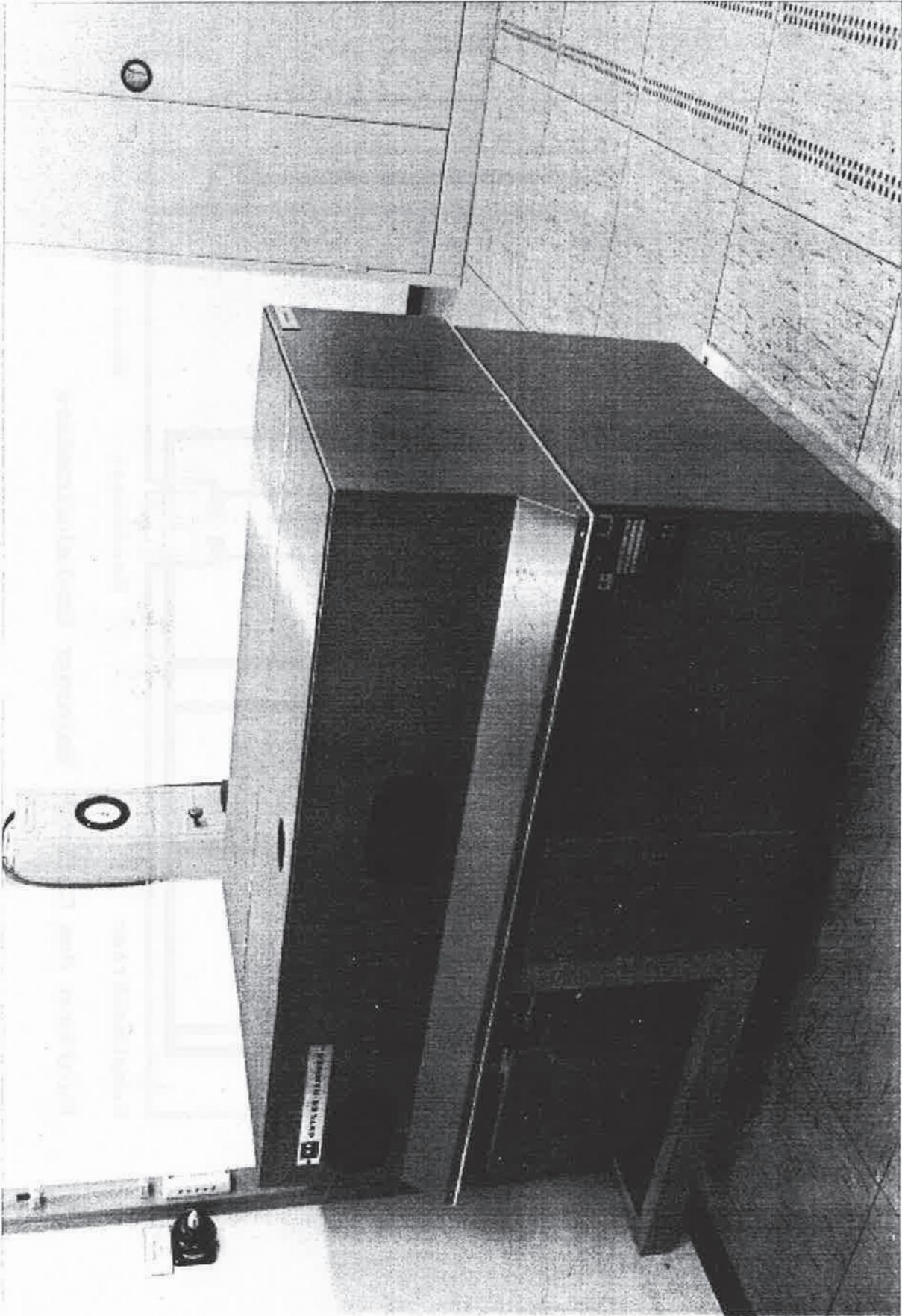
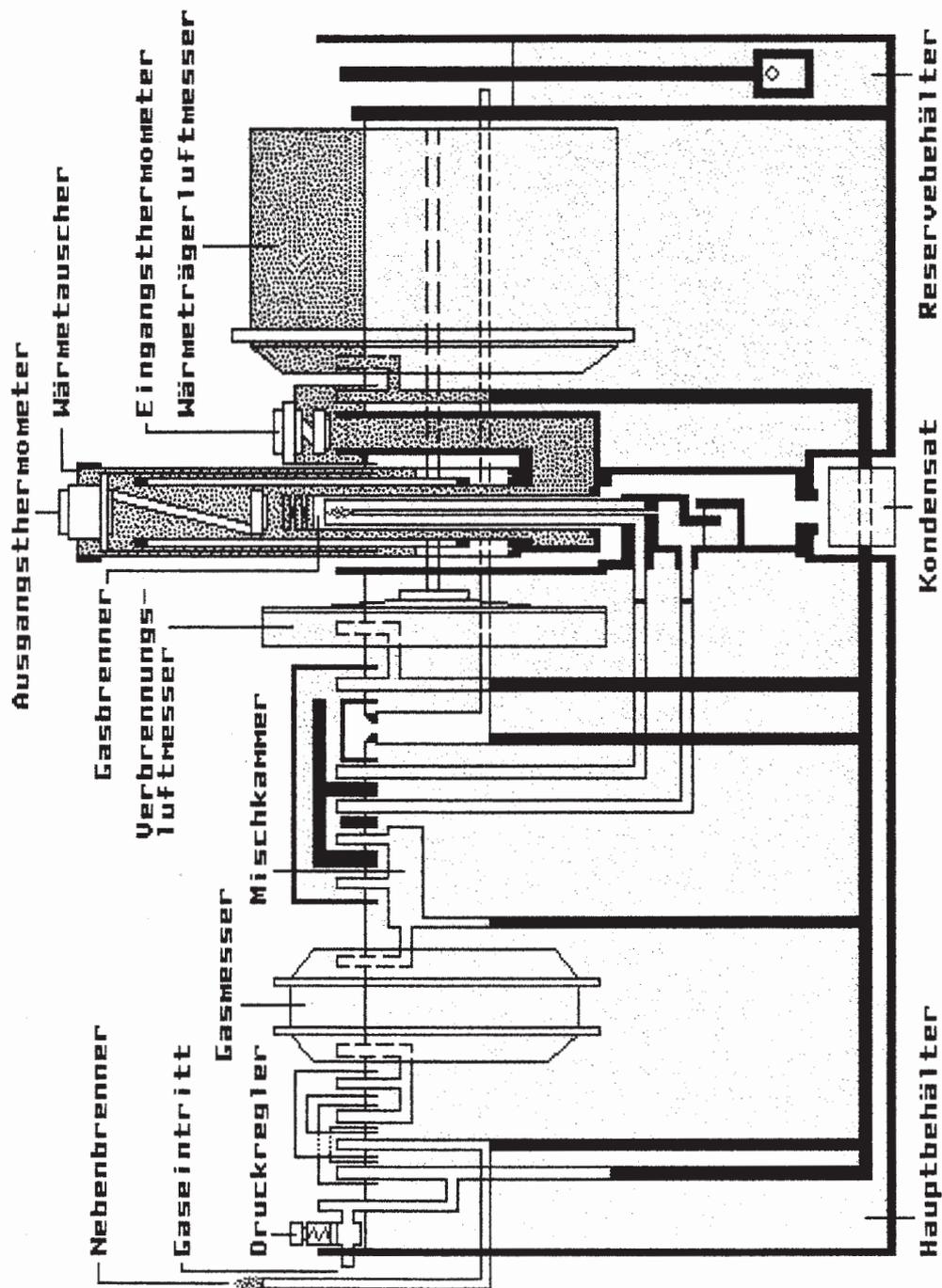


Bild 7. Cutler-Hammer-Kalorimeter



Funktion des Cutler - Hammer Gaskalorimeters

Bild 8

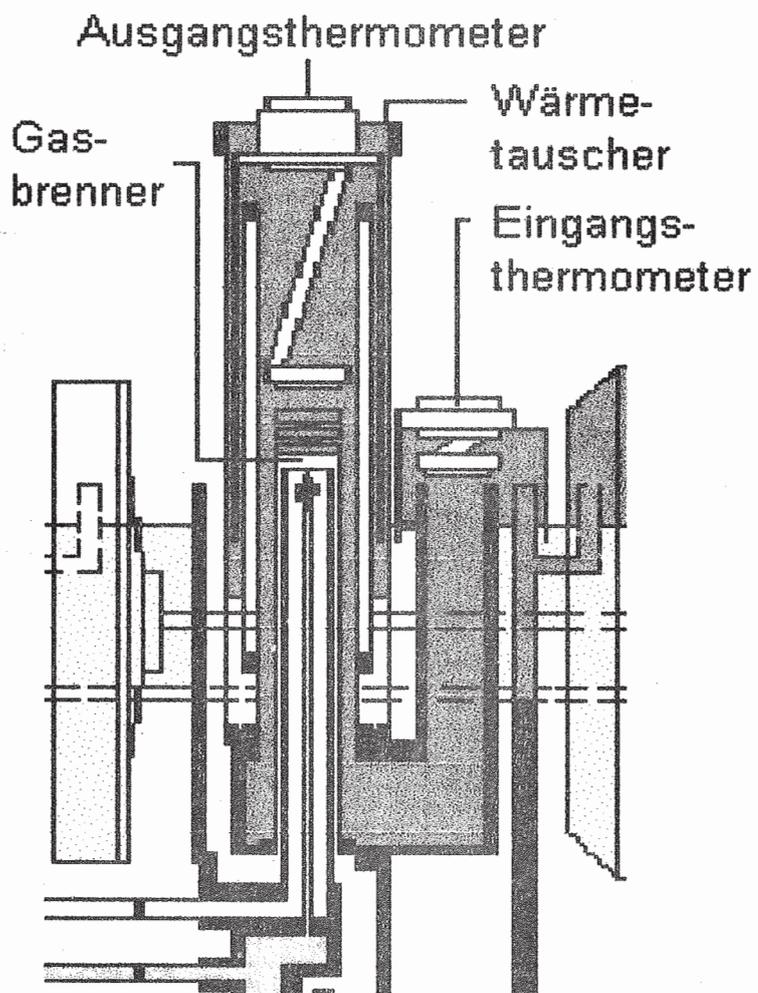


Bild 9. Brenner mit Wärmetauscher beim Cutler-Hammer-Kalorimeter

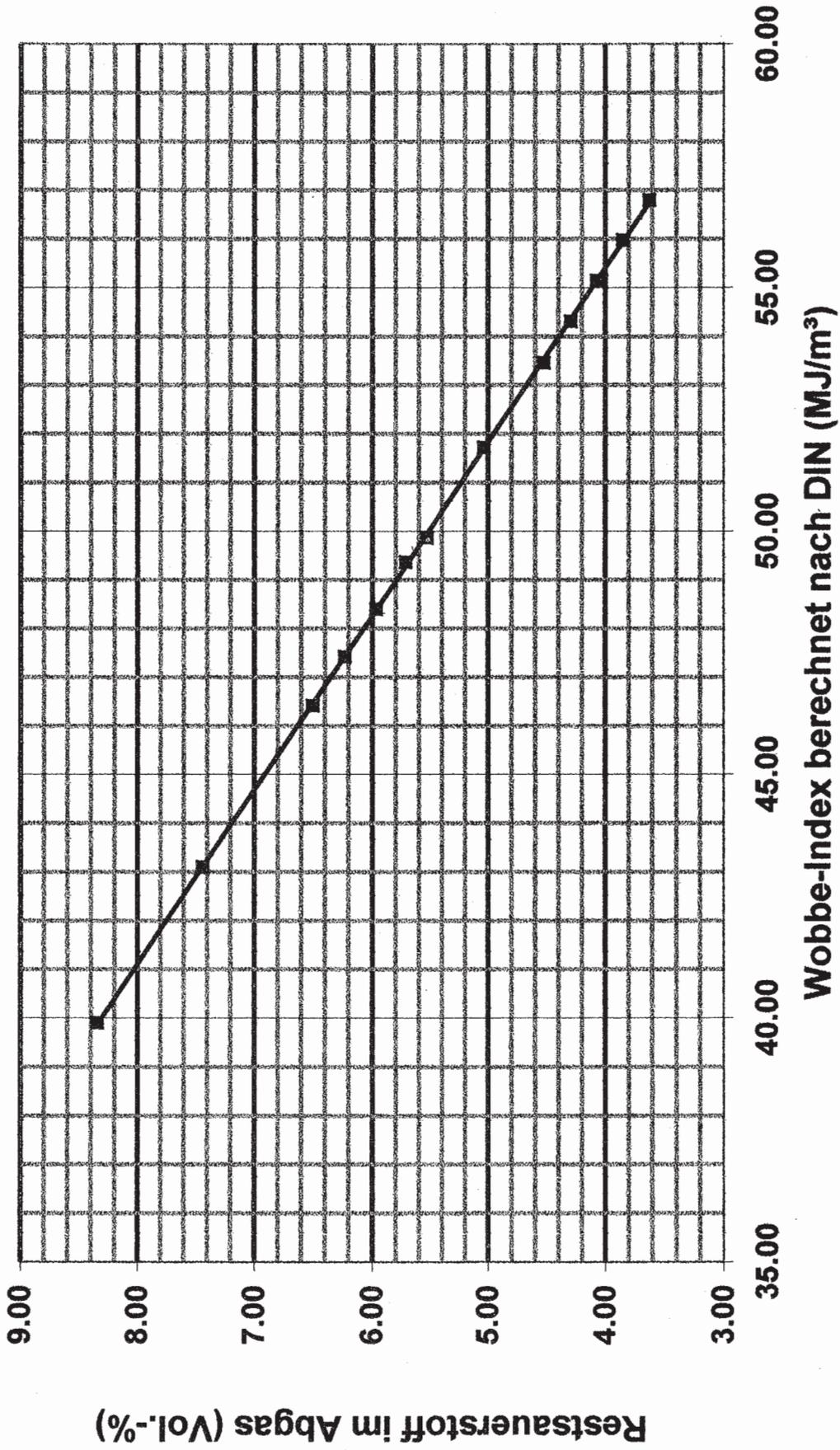


Bild 10. Beziehung zwischen Wobbe-Index und Restsauerstoff

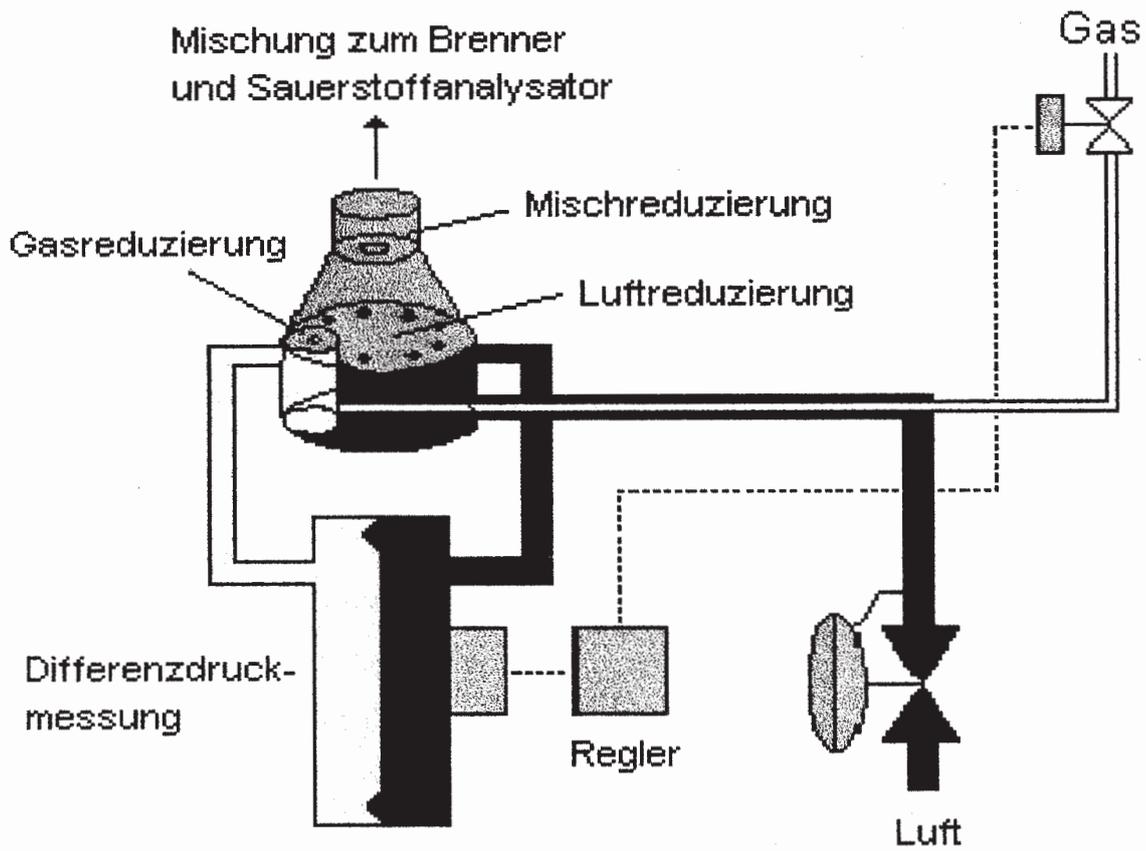


Bild 11. Schema des Wobbe-Analysators

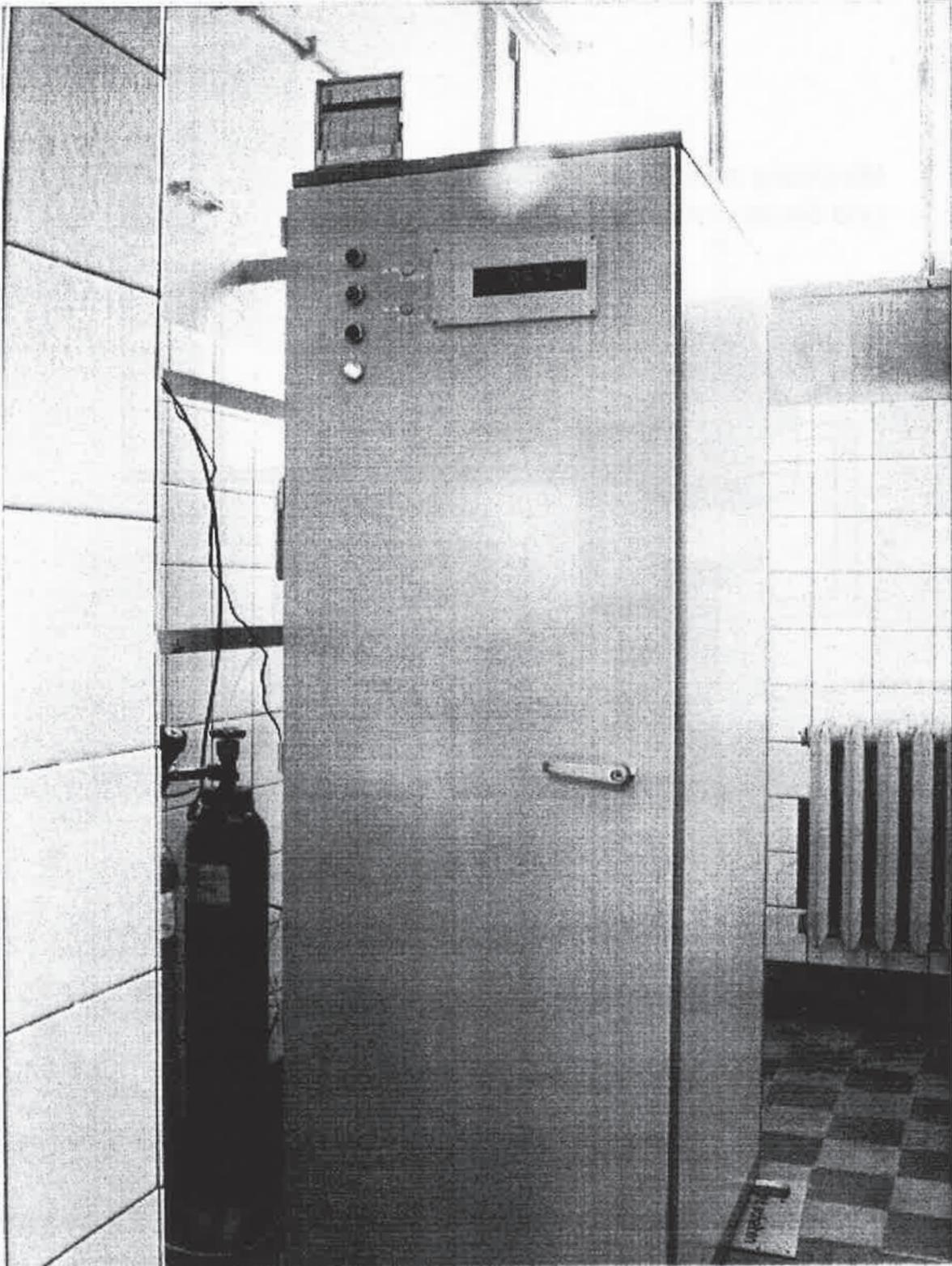


Bild 12. AMS-Rhadox-Brennwertmeßgerät

## Gasbeschaffenheitsbestimmung mittels Prozeß-Gaschromatographie (PGC)

*Lothar Below, Ruhrgas AG, Essen*

Spricht man im Gasfach - speziell gemeint ist hier der Erdgassektor - von der Gasbeschaffenheit, so sind damit, neben der eigentlichen Gaszusammensetzung der Gase, in erster Linie die physikalischen Kenngrößen Brennwert, Heizwert, die Normdichte und der Wobbeindex gemeint.

Erdgase, die heutzutage in der Regel aus Förderquellen der unterschiedlichsten Lagerstätten stammen und als Mischgase durch eine gemeinsame Pipeline zum Verbraucher transportiert werden, variieren hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in den Bestandteilen. Die o.g. physikalischen Kenngrößen weisen demzufolge ebenfalls Schwankungsbreiten auf.

Um diese gezielt erfassen zu können, gleichzeitig dadurch Lieferer und Abnehmer vor unzulässigen Gasbeschaffenheitsschwankungen schützen zu wollen und eine Gasmengenermittlung sicherzustellen, ist die Messung der Gasbeschaffenheit, einschließlich der abrechnungsrelevanten physikalischen Kenngrößen, unumgänglich.

Da im Gasfach sowohl auf der Ein- wie Verkaufsseite die thermische Gasverrechnung durchgeführt wird, indem das Produkt aus gemessenem Brennwert und Normvolumen über den Abrechnungszeitraum gebildet wird, muß zum Schutze aller Partner mit eichpflichtigen Meßgeräten gearbeitet werden.

Bis vor noch nicht allzulanger Zeit fanden zur Ermittlung der Brennwerte von Gasen nur Kalorimeter als bauartgeprüfte, und damit eichpflichtige Geräte in der Bundesrepublik Deutschland dafür Anwendung.

Nach intensiver Erprobungsphase bei Gasgesellschaften, teilweise zusammen mit und bei der PTB, sind seit einiger Zeit mehrere Typen von sog. Prozeß-Gaschromatographen, kurz PGC genannt, auf dem Gerätemarkt, die für diese Aufgabe eine Bauartzulassung besitzen.

Im weitesten Sinne ersetzt ein heutiger PGC eine bisher für die Messung der Gasbeschaffenheit vorgesehene Meßgruppe, bestehend aus Kalorimeter, Normdichte- und CO<sub>2</sub>-Messung. Ferner liefert der PGC noch den Heizwert, den Wobbeindex und die momentane Zusammensetzung des Gases.

Zum heutigen Zeitpunkt gibt es quasi 4 Gerätetypen von 3 Herstellern, die von der PTB zur Brennwert-, Normdichte- und neuerdings auch CO<sub>2</sub>-Ermittlung von Erdgasen für den geschäftlichen Abrechnungsverkehr zugelassen sind.

Es sind dies zwei Gerätetypen - „Optichrom Advance“- (Bild 1) der Firma Applied Automation, vertreten durch die deutsche Vertreiberfirma Marquis, die auch den Zulassungsantrag gestellt hatte, je ein PGC der Firmen Daniel - Typ „Danalyzer“ - (Bild 2) und RMG - „GC9000“ - (Bild 3). Auf den z.Z. für den Anwender offenen Gerätemarkt drängen weitere Anbieter, so z.B. die Firma Instromet - Typ „Encal“- (Bild 4).

Die Erstzulassung eines PGC - Applikation: Auftrennung eines Erdgases in 16 Komponenten - durch die PTB erfolgte am 25.2.1991. Fast 1 Jahr zuvor, exakt am 15.3.1990, begann unter einem PTB-Siegel der Eignungstest eines 11-Komponentengerätes in einer BEB/RG-Station; gemeint ist hier das Kraftwerk Hastedt in Bremen. Der PGC wird seit diesem Zeitpunkt dort für Abrechnungszwecke eingesetzt.

## **Anforderungen an Prozeß-Gaschromatographen**

Ruhrgas hat intensiv und maßgeblich bei der Einführung der Prozeß-Gaschromatographie und der von dieser Stelle aus eingesetzten Geräte, eben die Prozeß-Gaschromatographen, in der Bundesrepublik Deutschland mitgewirkt.

Diese sind so ausgelegt, daß sie in ihrer Applikation den damaligen und heutigen Anforderungen von Betreibern und der PTB entsprechen. Dies ist mit ein Grund dafür, daß die Versuche und das darin integrierte Zulassungsverfahren, zunächst ausschließlich als Brennwertmeßgerät, beim 1.-Gerät einen langen Zeitraum in Anspruch nahmen. Zwischen dem Zeitpunkt der Antragstellung bis zur vorliegenden Zulassung liegen etwa 5 Jahre.

Eine besondere Erschwernis bei der Erstzulassung war das zunächst nicht Vorhandensein der notwendigen amtlichen Kalibriergase.

Als praxisorientierte Anforderungen an die Geräte gelten:

- Gesamtzeit für eine Analyse: < 15 Minuten,
- weitgehende Auftrennung einer Gasprobe, die neben Erdgas auch gewisse Anteile aus Kokereigas enthalten darf,
- visuelle Kontrollmöglichkeit der Auftrennung,
- Angabe der auf 100 % normierten Gaszusammensetzung,
- zusätzliche Angabe der unnormierten Summe der prozentualen Anteile,
- Berechnung und Ausdruck von Brennwert, Heizwert, Normdichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der normierten Gasanalyse nach DIN 51858,
- Reproduzierbarkeit, bezogen auf den Brennwert, von < 0,1 %,
- Berechnung und Angabe von Stunden-, Tages- und Monatsmittelwerten zuvor genannter Größen,
- zu den Mittelwertsangaben Ausdrücke der jeweiligen mittleren Gaszusammensetzungen zwecks Verfolgung der Gasbeschaffenheit,
- Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsdetektor(en),
- isotherme Arbeitsweise,
- selbsttätige Betriebsaufnahme nach Stromausfall durch vorgegebene Programmablauffolge,
- Erkennen und Anzeigen von Gerätestörungen,
- batteriegepufferte Hard- und Software für mindestens 30 Tage,
- digitale Schnittstelle zur Datenausgabe,
- elektromagnetische Verträglichkeit,
- „double-block and bleed-System“ für Probe- und Kalibriergasaufgabe,
- stetige Probenahme,
- geringer Wartungsaufwand.

PGC's müssen in ihrer Applikation so ausgelegt sein, daß sie für die gesamte Bandbreite der zur Verteilung in Frage kommenden Gase anwendbar sind. Daraus ergibt sich die Forderung nach Auftrennung einer Gasprobe in mindestens 11, maximal 16 Komponenten.

In Bild 5 ist der Streubereich für die Komponenten, also der minimale und maximale Anteil, wie er in etwa bei früher verteilten Erdgasen auftrat bzw. bei den derzeitigen Erdgasen auftreten kann, einmal aufgeführt.

## **Aufbau und Arbeitsweise eines PGC**

Stellvertretend für alle PGC's sei der Aufbau und die Arbeitsweise an dem als erstes von der PTB zugelassenen Gerät erklärt (s. dazu Bild 1).

Hierbei handelt es sich um einen automatisch arbeitenden Gaschromatographen mit Steuer-, Auswerte-, Anzeige- und Registriereinheit. Der Chromatograph, also jener Teil der Gesamteinheit, der die Gasprobe nach vorgegebenem Programm in die gewünschten Bestandteile auftrennt, ist bestückt mit:

- 6 Ventilen
- 12 Säulen und
- 2 Detektoren

Zur optimalen Auftrennung einer Gasprobe in die geforderten Komponenten müssen die laut Herstellerangabe vorgegebenen, hier nicht näher betrachteten Bedingungen eingehalten werden. Daraus resultiert ein Chromatogramm (Bild 6), anhand dessen sich die Güte der Arbeitsweise des Chromatographen beurteilen läßt.

## **Berechnung und Ergebnisfindung**

Die Anteile der Einzelkomponenten, wiedergegeben durch das Chromatogramm, am Gesamtgemisch der Gasprobe werden nach der herkömmlichen GC-Methode ermittelt, d.h., sie ergeben sich aus der mit dem Response-Faktor multiplizierten integrierten Peakfläche. Nach Summierung der Ergebnisse aller Einzelkomponenten wird auf 100 % normiert. Mit den spezifischen Stoffwerten für die Einzelkomponenten aus DIN 51850 werden Brennwert und Normdichte aus der Gaszusammensetzung nach DIN 51858 bzw. ISO 6976 berechnet. Die Berechnung erfolgt entweder nach dem hierin festgelegten Verfahren A (Mol-%-Angabe) oder Verfahren B (Vol-%-Angabe). In der Regel wird Verfahren A angestrebt, da es physikalisch fundiert ist und vorhandene Kalibriergase bereits in der Zusammensetzung Stoffmengenanteil zur Verfügung stehen.

## **Registrierung und Ergebnisanzeige**

Jede vom PGC durchgeführte Analyse wird unter Angabe von Datum und Uhrzeit mittels eines Druckers protokolliert. Ausgedruckt werden die Komponentennamen mit den entsprechenden Anteilen am Gesamtgemisch und alle notwendigen abrechnungsrelevanten physikalischen Größen. Ebenfalls erfolgt auf Abfrage in tabellarischer Form ein Report über die berechneten Stunden-, Tages- und Monatsmittelwerte mit Angabe der minimalen und maximalen Anteile aller Einzelkomponenten und der physikalischen Größen. Dabei wird die Richtigkeit des Datenabdruckes durch eine zusätzlich gebildete und ausgedruckte Kennzahl

gewährleistet.

Brennwert, Normdichte und der CO<sub>2</sub>-Gehalt einer Analyse werden generell von Schreibern registriert und gegebenenfalls auf weitere Datenerfassungsgeräte aufgezeichnet.

Als amtliche Hauptanzeige für die abrechnungsrelevanten Größen Brennwert, Normdichte und CO<sub>2</sub>-Gehalt gilt das am PGC integrierte Display.

Ein Kalibriervorgang als solcher wird mit allen Ergebnissen als sog. Kalibrierdatenabdruck dokumentiert.

## Gasaufschaltung

Ein exaktes Probe- bzw. Kalibriergasaufgabesystem ist ein wesentlicher Bestandteil der gesamten PGC-Einheit. Um von vornherein eine etwaige Beeinflussung durch Leckagen an den Dosierventilen oder Eingangsarmaturen für Probe- und Kalibriergas auszuschließen, wurde das sog. „double-block- and bleed-System“ als geeignete Maßnahme in das Gerät baulich integriert.

Ähnlich dem hier vorgestellten PGC Optichrom Advance, mit dem die Chromatographie als solche Einzug in die moderne Gasbeschaffenheitsbestimmung unter abrechnungsrelevanten Gesichtspunkten hielt, arbeiten alle weiteren bisher von der PTB zugelassenen Geräte.

Natürlich haben seit der Erstzulassung Weiterentwicklungen an der Methode und an den Geräten stattgefunden. War man z.B. vor einigen Jahren noch froh über das Erreichen einer Analysenzeit von 15 Minuten, sind neuerdings Zeiten von 3 Minuten, bei gleicher Reproduzierbarkeit, fast Standard.

## Kalibriergase

Wie jedes nicht absolut messende Gerät kann ein PGC nur so gute Meßergebnisse liefern, wie es die Genauigkeit der Zusammensetzung des Kalibriergases und der Kalibriervorgang selbst gestatten. Da die Kalibriergase letztendlich Bezugsnormale für den Anwendungsfall Brennwert- und Gasbeschaffenheitsbestimmung darstellen, werden an sie hohe Anforderungen bezüglich der Angabe von Stoffmengenanteilen und Stabilität gestellt. Aus dieser Erkenntnis resultiert die PTB- Anforderung 7.63 „Kalibriergase für Brennwertmeßgeräte“, in der u.a. auch die Chromatographie behandelt wird.

Die wichtigsten Anforderungen, kurz zusammengefaßt, sind:

- die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Gases muß so genau wie möglich bekannt sein;
- die Bestandteile dürfen die Behälter- und Armaturenwerkstoffe nicht chemisch angreifen;
- die Bestandteile dürfen nicht miteinander oder mit dem Grundgas reagieren;

- die quantitative Zusammensetzung darf sich bei der üblichen Lager- und Beförderungstemperatur nicht ändern;
- ebenso darf sie sich bei den üblichen Drücken bzw. bei Entnahme aus dem Druckgasbehälter nicht verändern.

Aus der Gegebenheit heraus, daß Kalibriergase möglichst auf den jeweiligen Anwendungsfall des PGC hin zugeschnitten sein sollten, ergaben sich eine Anzahl von Gasgemischen, die in ihrer Zusammensetzung nun in der Richtlinie 7.63 festgeschrieben wurden.

Speziell für die Eichung und den Betrieb von PGC's wurden mit der Zulassung der ersten Geräte zwei neue Unterbegriffe bei den zur Anwendung kommenden Gasen eingeführt, die sog. internen und externen Kalibriergase. Wiederzufinden sind die erstgenannten in zuvor erwähnten Richtlinie unter der Bezeichnung 11M, 11D und 16M ; externe Kalibriergase sind mit 6H und 6L bezeichnet.

Nachfolgend eine kurze Erläuterung der Begriffe, deren Bedeutung auch durch die Schaffung weiterer Kalibriergasgemische bestehen bleibt. „Interne Kalibriergase“ werden zur Grundeinstellung und für die in festen Abständen geforderten Nach-/Neu-Kalibrierungen der PGC's benötigt. Hat ein automatisch oder manuell ausgelöster Kalibriervorgang am PGC stattgefunden, d.h. im wesentlichen Bildung der Response-Faktoren, ist das Ergebnis dieses Vorganges die Grundlage für die Berechnung der nachfolgenden Betriebsgasläufe.

„Externe Kalibriergase“ werden laut jeweiliger Zulassung bei der z.B. 4-wöchentlichen Gerätekontrolle und als zusätzliche Gase bei der jährlichen eichtechnischen Prüfung benötigt. Primär ist ihre Bedeutung dahingehend zu sehen, daß sie Auskunft über Trennleistung und Arbeitsweise des PGC geben, d.h. bei Aufgabe dieser externen Kalibriergase in festen Zeitintervallen müssen konstante Werte in der Gaszusammensetzung ermittelt werden. Dabei ist eine evtl. konstante Abweichung von der zertifizierten Analyse bis zu 0,8 %, bezogen auf den Brennwert, zulässig.

Die betriebliche Praxis der vergangenen Jahre hat gezeigt, daß PGC's in der Regel hinsichtlich ihrer exakten Arbeitsweise auch nach anderen Merkmalen zu beurteilen sind, als über die Kontrolle mit externen Kalibriergasen. Hinzu kam die Forderung nach engerem Zuschnitt der Geräte auf den Anwendungsfall, sprich der jeweiligen Gasart (L oder H).

Gemeinsame Überlegungen zwischen Betreibern und der PTB führten so letztendlich zu den seit kurzem anwendbaren neuen Kalibriergasen, in der Richtlinie aufgeführt als L1-8K, L2-8K, H1-8K und H2-8K. Diese Gase sind in ihrer Zusammensetzung praxisorientierter und bestehen aus weniger Komponenten.

So kann z.B. ein PGC, der in der Regel mit einem Ergas L beaufschlagt wird, mit dem Gasgemisch L1-8K geeicht werden und mit dem 2. L-Gasgemisch (L2-8K) im Bedarfsfall kontrolliert werden (die frühere Bedeutung des externen Gases). Ebenso kann mit den anderen Gasen beim Betrieb eines PGC mit H-Gas verfahren werden.

Mit Anwendung der neuen Kalibriergase wird eine höhere Meßsicherheit der abrechnungsrelevanten Größen erwartet. Fehlende Komponenten im Kalibriergasgemisch, die allerdings vom PGC im Betriebsgas detektiert werden, müssen über sog. relative Response-Faktoren dem Meßgerät vorgegeben werden. Dies setzt

allerdings wiederum voraus, daß ein PGC bei seiner Grundkalibrierung im Herstellerwerk einmalig mit einem internen Kalibriergas justiert wird.

## Zertifizierung von Kalibriergasen

Mit der 1989 erteilten Betriebserlaubnis zur Beglaubigung von PGC's, erhielt die staatlich anerkannte Prüfstelle der Ruhrgas AG auch die Befugnis zur Zertifizierung von allen Kalibriergasen für die Prozeß-Gaschromatographie.

Grundlage für die Zertifizierung aller Kalibriergase in der Prüfstellentätigkeit sind die Bezugsnormale, sog. „Muttergase“ 2. Ordnung der BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) in Berlin und eines eichfähigen Chromatographen.

Nur im direkten Vergleich zu den Gasen 2. Ordnung dürfen Kalibriergase 3. Ordnung abgeleitet werden.

Der Ablauf der Zertifizierung ist im PTB-Entwurf „Anforderungen der PTB an interne Kalibriergase für die Verwendung an PGC an eichpflichtige Brennwertmeßgeräte“ vom 8.11.1988 festgeschrieben. Das tatsächliche Abwicklungsprocedere ist technisch nicht aufwendig, erfordert jedoch ein sorgfältiges Arbeiten und ist gleichzeitig mit vielen Rechenoperationen verbunden. Dem technischen Fortschritt entsprechend, wird dafür ein PC eingesetzt.

Die Zertifizierung im einzelnen:

Der Prüfstellen-PGC wird mit einem 16-Komponentengas hinreichend genau justiert. In der Regel dient dazu ein bereits abgeleitetes Gas 3. Ordnung. Wenn hierbei der Begriff „Justieren“ verwendet wird, so ist damit der Optimierungsprozeß hinsichtlich Trennleistung, Peakflächenerkennung, Festlegung der Integrationszeiten und Vorgabe der Sollwertkonzentrationen gemeint.

Nach der Justage wird ein Kalibriergas 2. Ordnung angeschlossen und dieses im Modus Betriebsgas mindestens dreimal analysiert. Die Mittelwerte der Einzelkomponenten samt der daraus resultierenden brenntechnischen Daten werden dokumentiert und mit den Sollwertvorgaben der BAM auf Plausibilität geprüft.

Im Anschluß daran werden die eigentlich zu zertifizierenden Prüflinge, die Kalibriergase 3. Ordnung, ebenfalls einzeln im Betriebsgasmodus aufgegeben.

Um sicherzustellen, daß an der Grundeinstellung des PGC über die gesamte Nutzungszeit der Zertifizierung keine Änderungen aufgetreten sind, muß zum Abschluß die Aufgabe des Kalibriergases 2. Ordnung wiederholt werden. Erst der direkte Vergleich der vor und nach den Prüflingen erstellten Mittelwerte der Brennwerte des Gases 2. Ordnung gibt Auskunft über die Zuverlässigkeit der gefundenen Werte für die Gase 3. Ordnung, den Prüflingen. Die PTB schreibt vor, daß diese Differenz zwischen erster BAM-Aufgabe und deren Wiederholung nicht mehr als  $\pm 0,05\%$ , bezogen auf den Brennwert, betragen darf.

Liegen alle Ergebnisse der Analysenläufe mit dem Kalibriergas 2. und zu bestimmenden Prüflingen 3. Ordnung vor, so müssen für die letztgenannten deren Zusammensetzungen errechnet werden. Diese resultieren für alle Einzelfälle durch Addition der Korrektur, die sich aus der Soll/Ist-Differenz des Kalibriergases 2. Ordnung ergibt.

Da die Gaschromatographie auf eine Relativmessung beruht, fordert die PTB eine nochmalige Bestätigung der zertifizierten abrechnungsrelevanten Größen. Dieser Vergleich findet durch Direktmessung des Gases 3. Ordnung, dem Prüfling, am Kalorimeter und/oder einer Normdichtewaage statt. Erst wenn hier die Parallelmessung die PGC-Werte bestätigen, darf der Prüfling amtlich als Kalibriergas 3. Ordnung ausgewiesen werden.

## **Betriebsergebnisse mit dem PGC**

Wie bereits erwähnt, liefert ein PGC in der Regel die abrechnungsrelevanten Größen Brennwert, Normdichte und CO<sub>2</sub>-Gehalt und die Gaszusammensetzung.

Im folgenden ist einmal der typische Verlauf der abrechnungsrelevanten Größen an einer repräsentativen Meßstelle dargestellt, die wiederum direkt mit einer bisherigen Meßgruppe, ausgerüstet mit Kalorimeter, Normdichtewaage und CO<sub>2</sub>-Gerät, verglichen werden kann. In den Diagrammen sind die Tagesmittelwerte der jeweiligen Größen, absolut bzw. relativ, über die Zeitachse Monat dargestellt (Bilder 7 - 12).

Wie ersichtlich, gibt der PGC alle Werte, auch bei wechselnder Gasbeschaffenheit, genau so wieder, wie die zum Vergleich herangezogenen anderen physikalischen Geräte. Das Zuvorgesagte, hier auf eine Meßstelle und einen Abrechnungszeitraum bezogene, läßt sich in der Regel auch auf andere Meßstellen mit verschiedenen Gasarten und größere Zeiträume ausdehnen. Dabei spielt der eigentliche PGC, gemeint sind damit Hersteller und Fabrikat, eine untergeordnete Rolle.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß Chromatographen ohne weiteres in die Klasse der zuverlässig arbeitenden Geräte eingeordnet werden können. Außerdem liefern sie weit mehr Informationen über die Gasart als die gewünschten abrechnungsrelevanten Daten. Fällt ein PGC einmal aus, so stehen dem Anwender allerdings keine Meßwerte zur Verfügung.

## **Ausblick**

Durch die direkten Wege Gerätehersteller - Betreiber, die ihrerseits durch gesammelte Betriebserfahrungen mit den PGC's Vorschläge zur noch besseren Handhabung und Nutzung der Geräte unterbreiten, werden diese ständig weiterentwickelt.

So sind z.B. Bestrebungen im Gange, die doch durch ihre Mechanik oft störanfälligen Drucker durch geeignete elektronische Speicher zu ersetzen.

Ein weiterer Schritt ist die Integration der PGC's in das Gasmeßkonzept unter Anwendung der „Digitalen Schnittstelle für Gasmeßgeräte DSfG“ nach dem DVGW-Arbeitsblatt G485.

Vorrangig bleibt das Bestreben zur Erhaltung der Betriebssicherheit der Geräte; d.h. daß Geräte auch einsatzbereit und verfügbar bleiben müssen, wenn es durch betriebliche Belange einmal „gasseitig“ zu Störungen kommen könnte; gemeint sind hiermit z.B. Kondensatausfälle in der Gasleitung.

Derzeit sind in der Bundesrepublik Deutschland etwa 50 PGC's der verschiedenen

Hersteller im Einsatz. Dies zeigt, daß sie zur Bestimmung der Gasbeschaffenheit mittlerweile eine echte Alternative zu der immer noch überwiegend herkömmlichen konventionellen Meßgruppe, ausgestattet mit Kalorimetern, Normdichtewaagen und CO<sub>2</sub>-Geräte, darstellen.

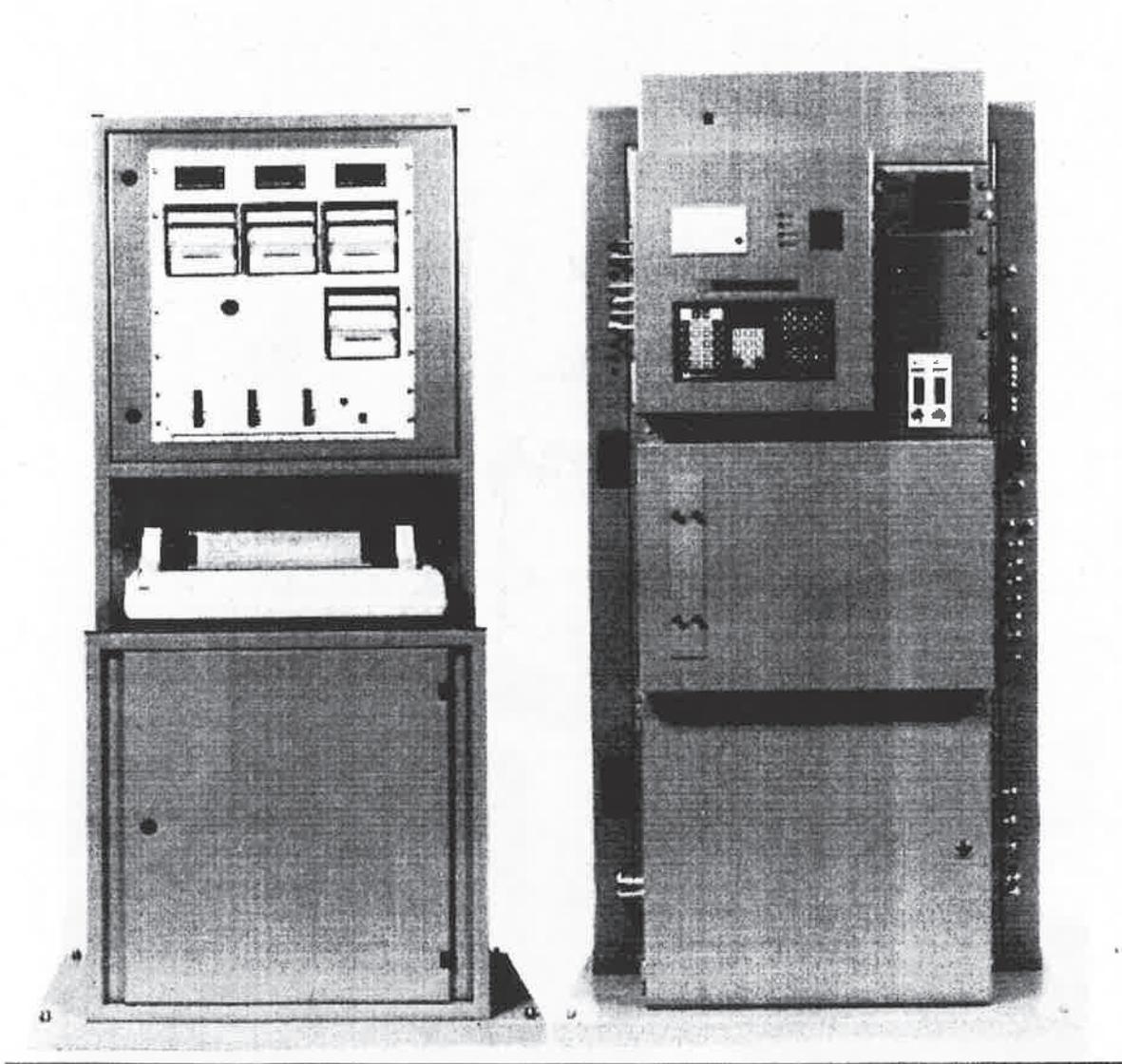


Bild 1. PGC "Optichrom Advance", Fa. Applied Automation

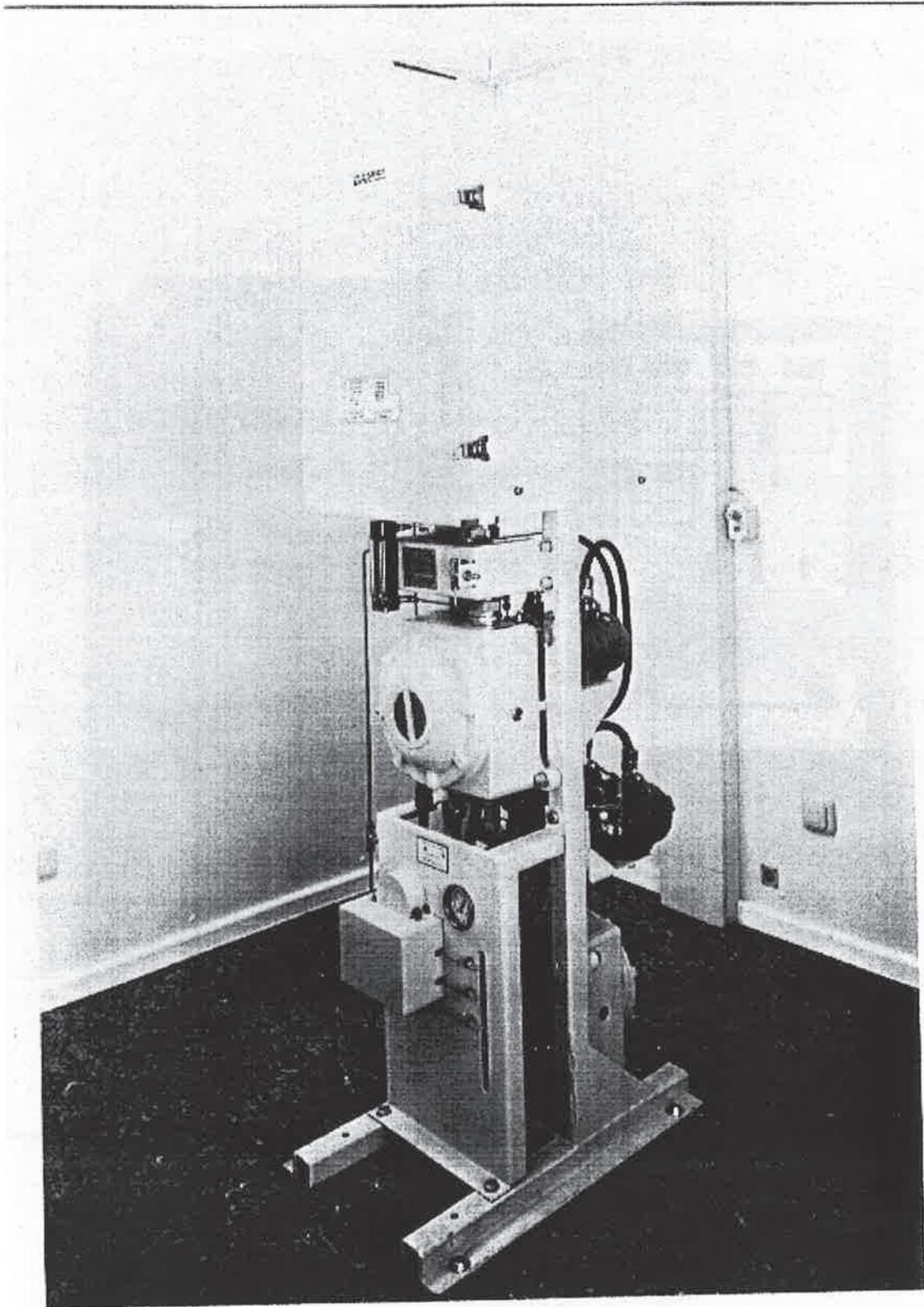


Bild 2. PGC "Danalyzer", Fa. Daniel

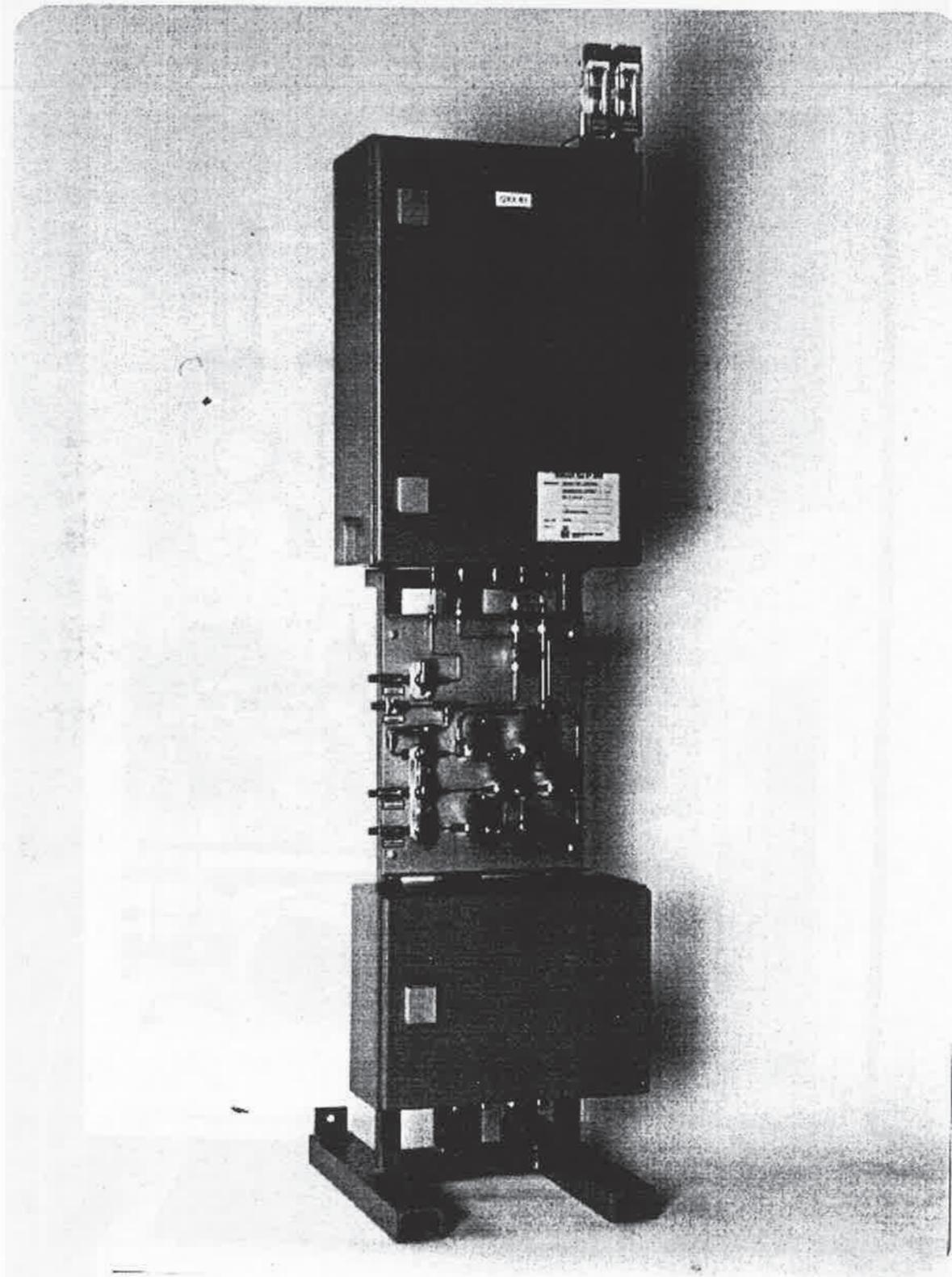


Bild 3. PGC "GC 9000", Fa. RMG

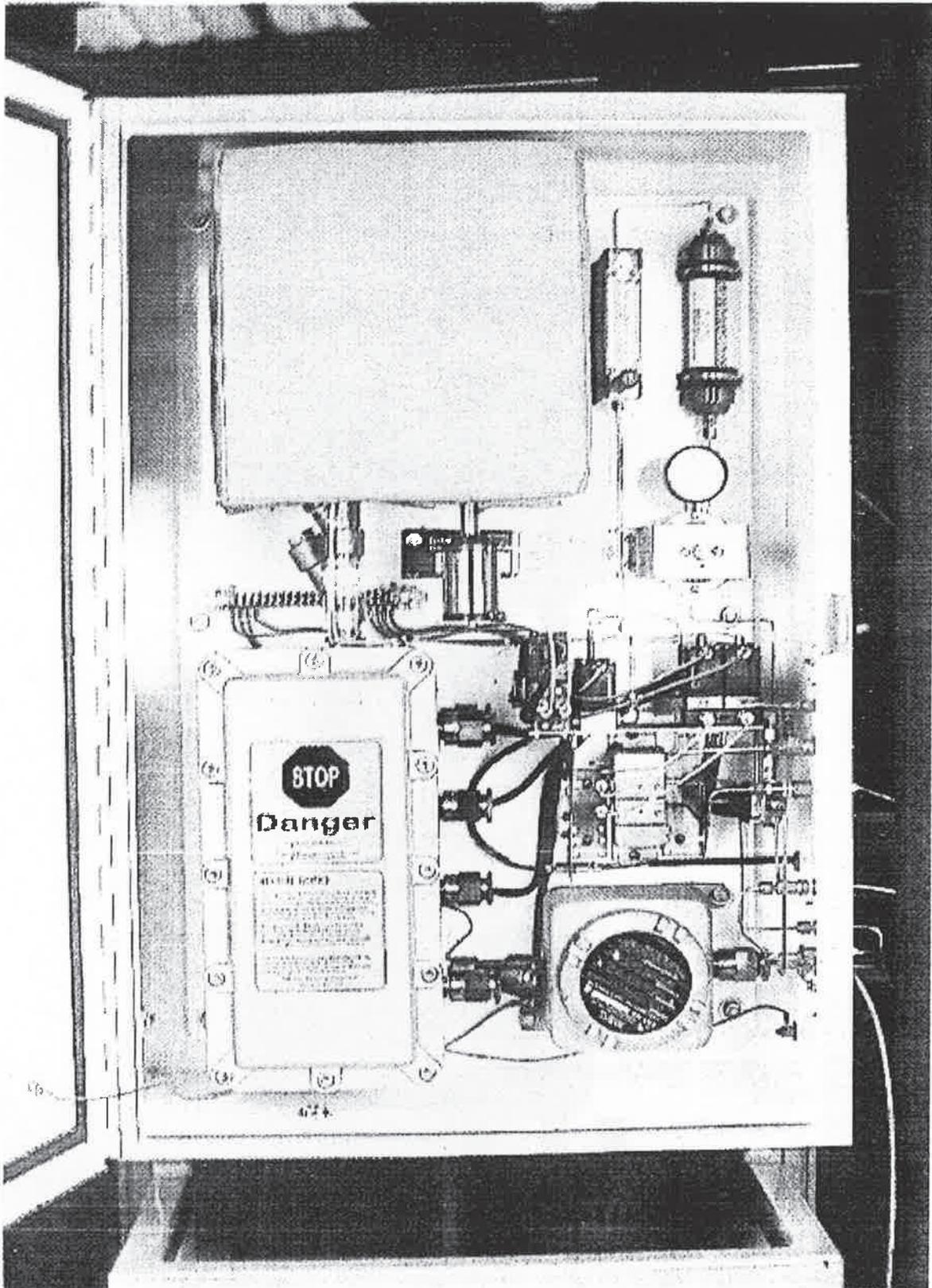


Bild 4. PGC "Encal", Fa. Instromet

## Schwankungsbreite der Einzelkomponenten in den von Ruhrgas verteilten Erdgasen

Komponente	Gehalt in Vol-%		
	von	-	bis
He	0,001	-	0,07
CO <sub>2</sub>	0,1	-	7,5
N <sub>2</sub>	0,5	-	15,0
O <sub>2</sub>	0	-	0,5
H <sub>2</sub>	0	-	5,0
CO	0	-	0,5
CH <sub>4</sub>	77	-	99
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,5	-	10,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	-	0,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,2	-	2,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	-	0,1
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,001	-	0,6
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,001	-	0,6
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001	-	0,1
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001	-	0,1
C <sub>6</sub> +	0,005	-	0,1

Bild 5. Komponentenverteilung in Erdgasen

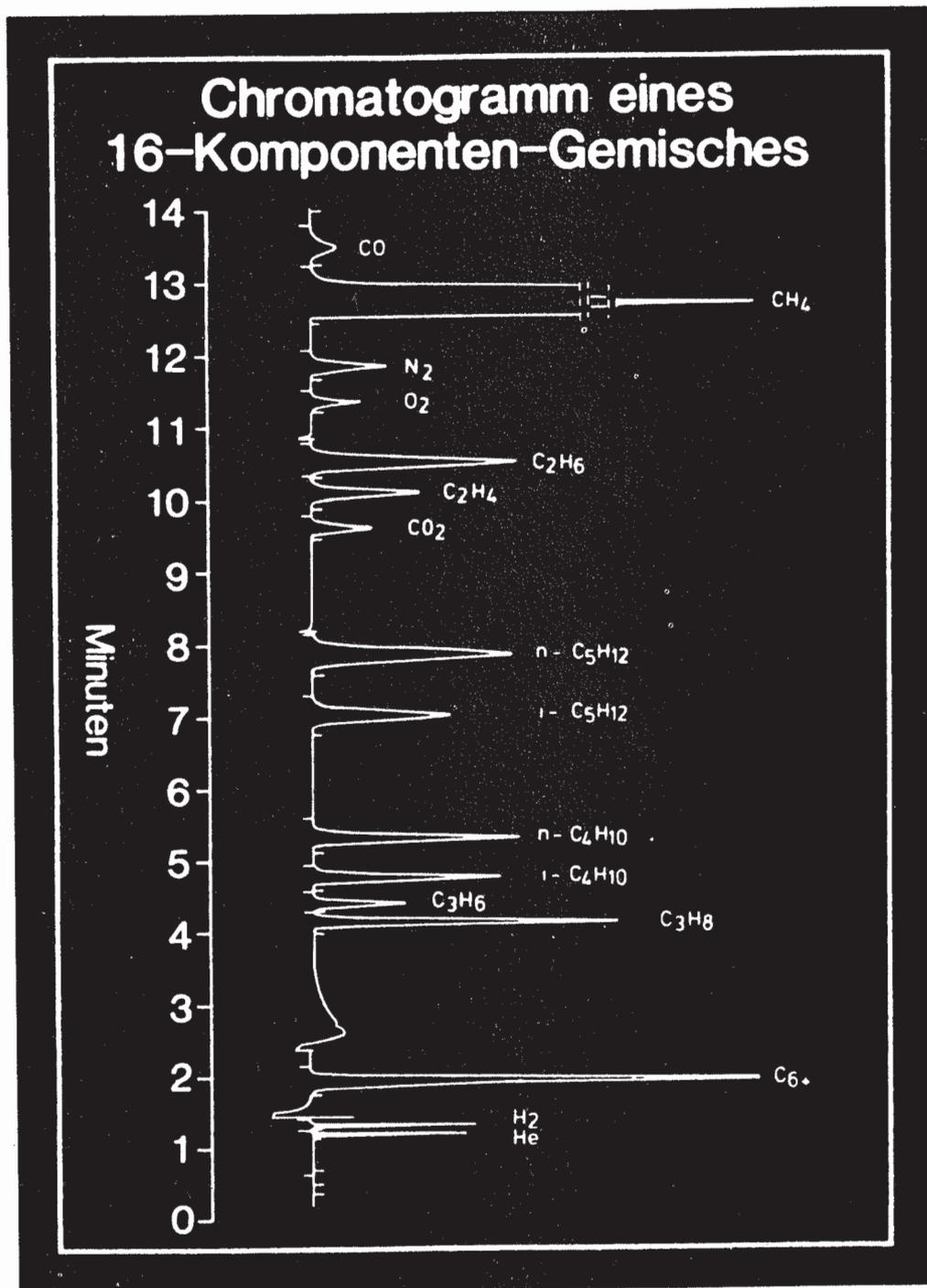
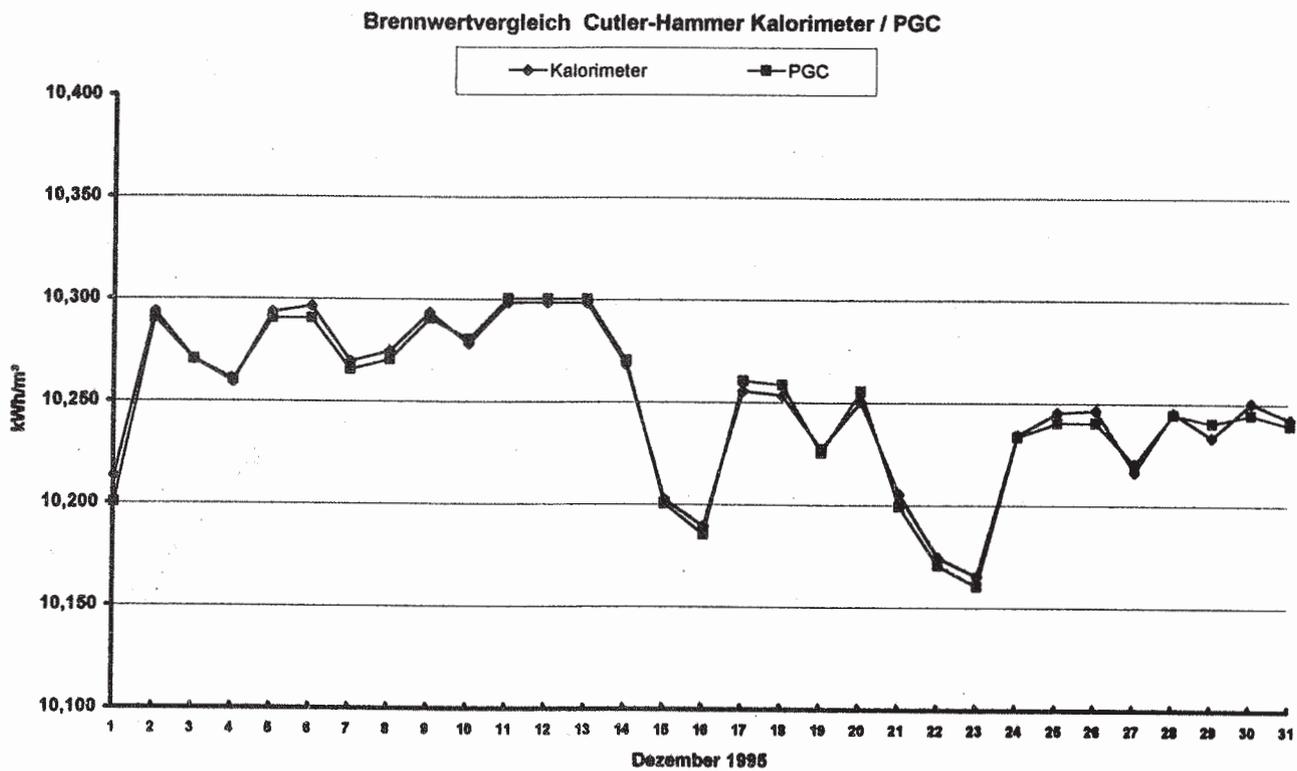
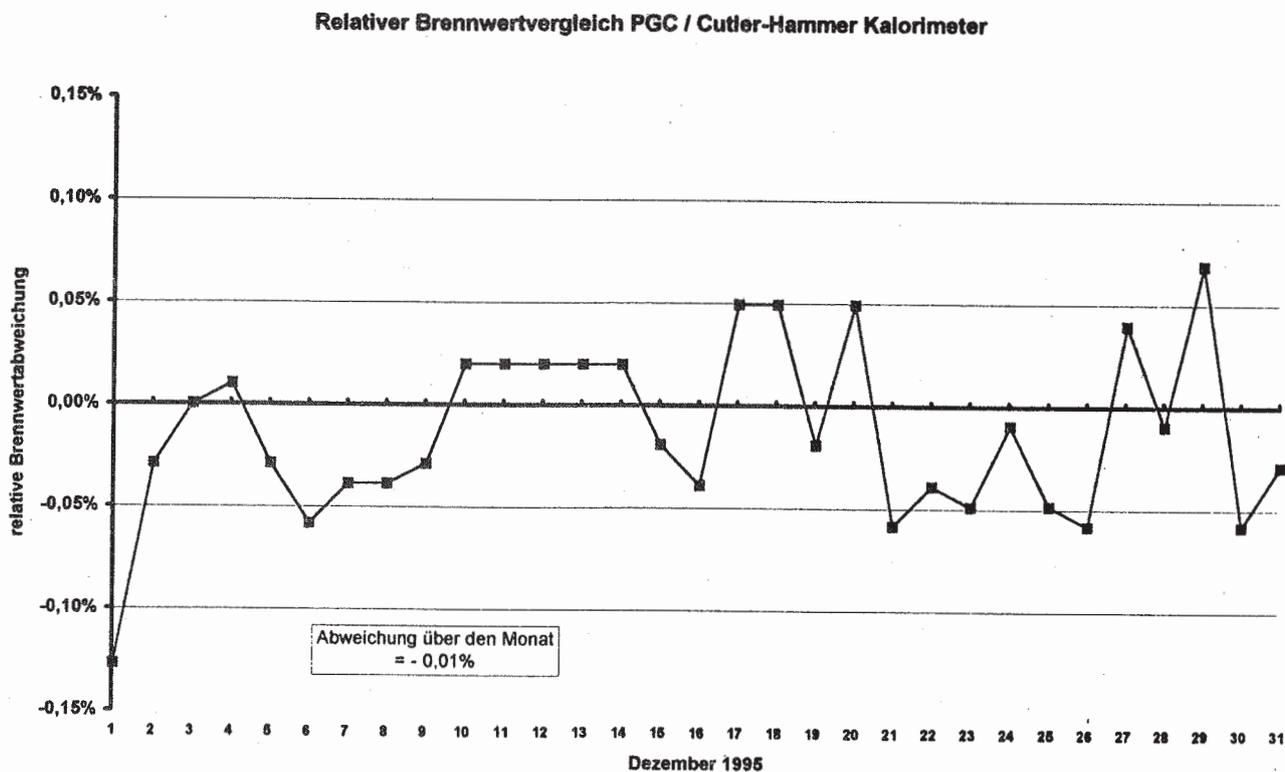


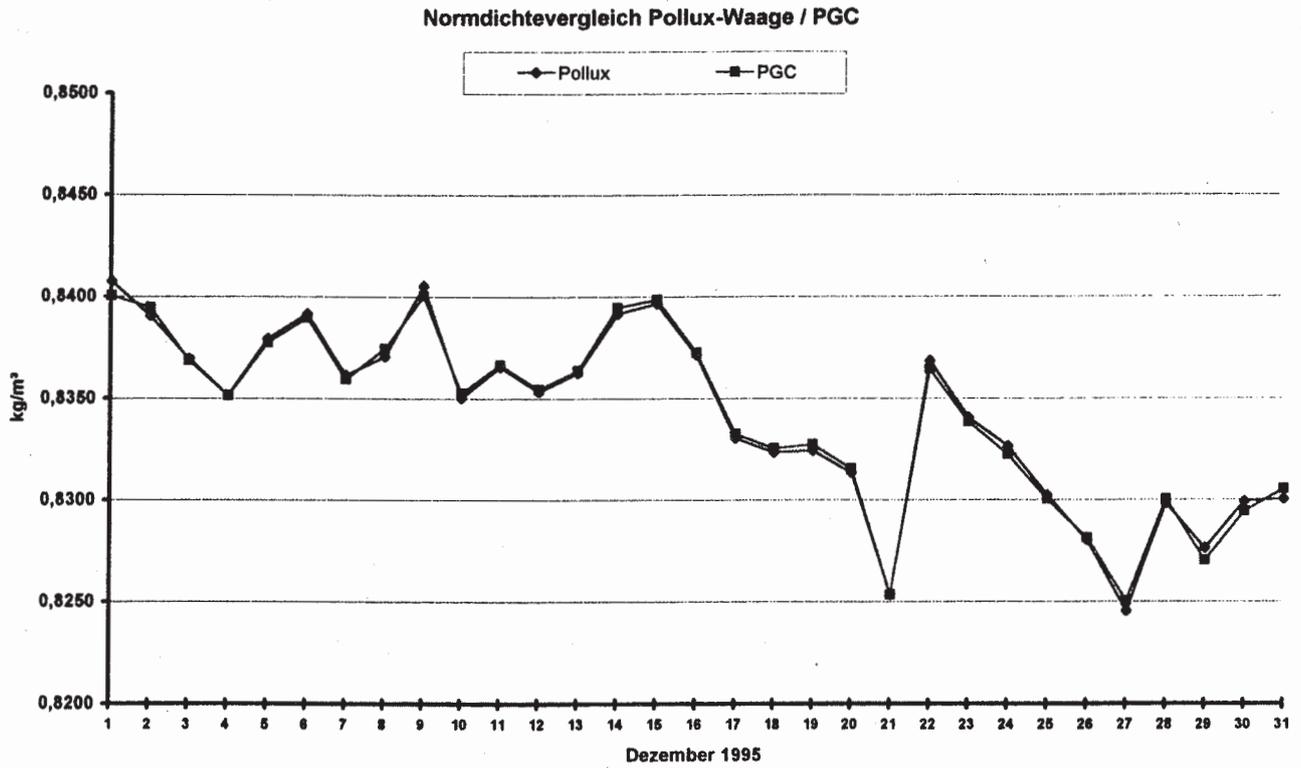
Bild 6. Chromatogramm eines 16-Komponentengemisches



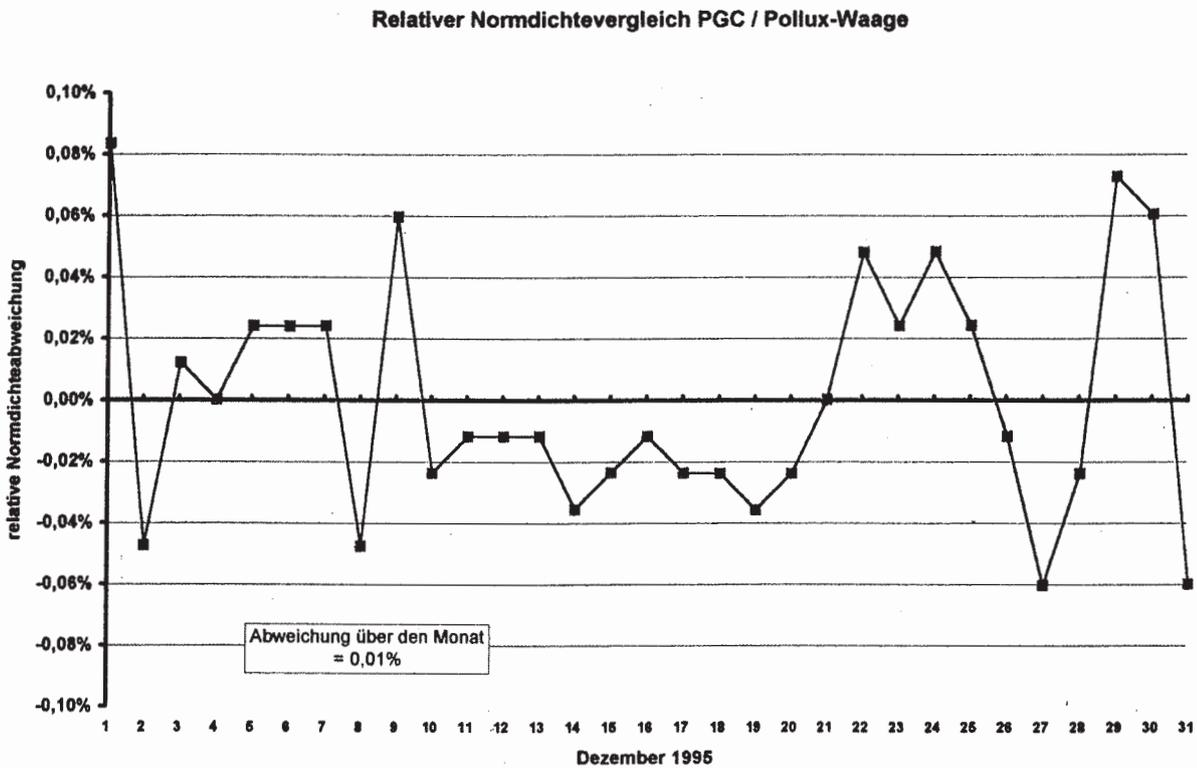
**Bild 7. Brennwertvergleich (absolut) Kalorimeter / PGC**



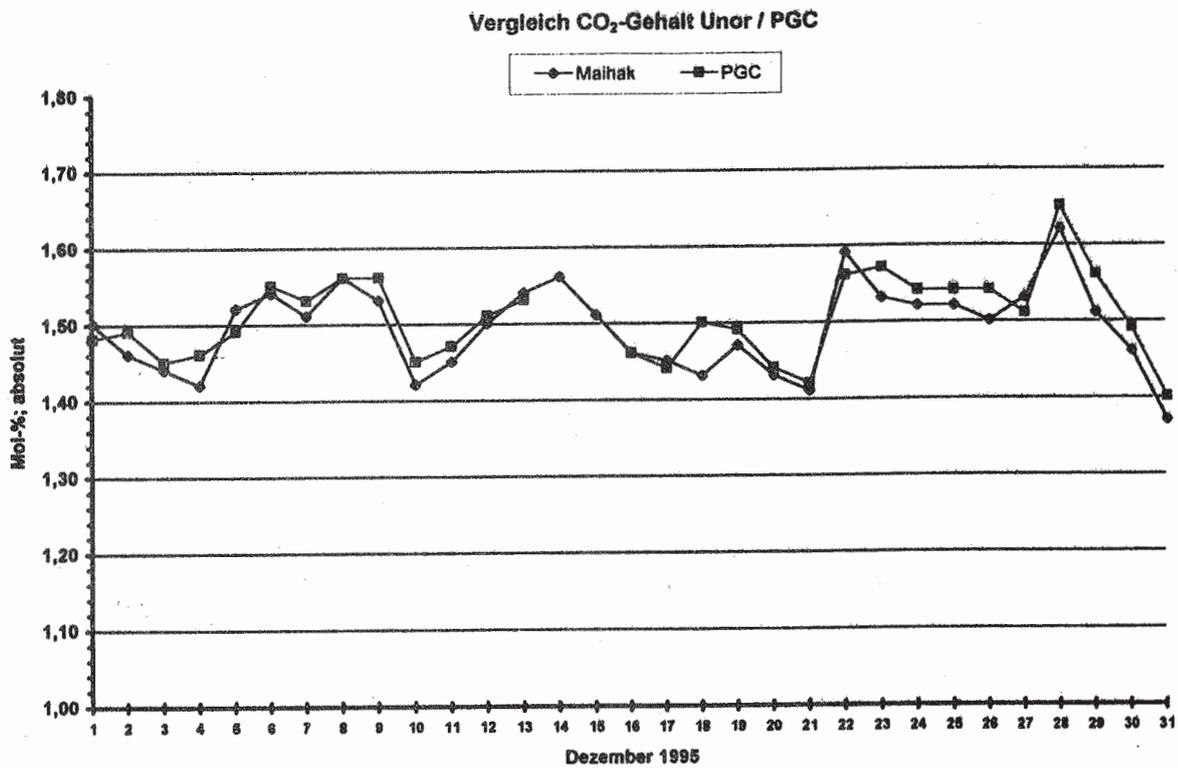
**Bild 8. Brennwertvergleich (relativ) Kalorimeter / PGC**



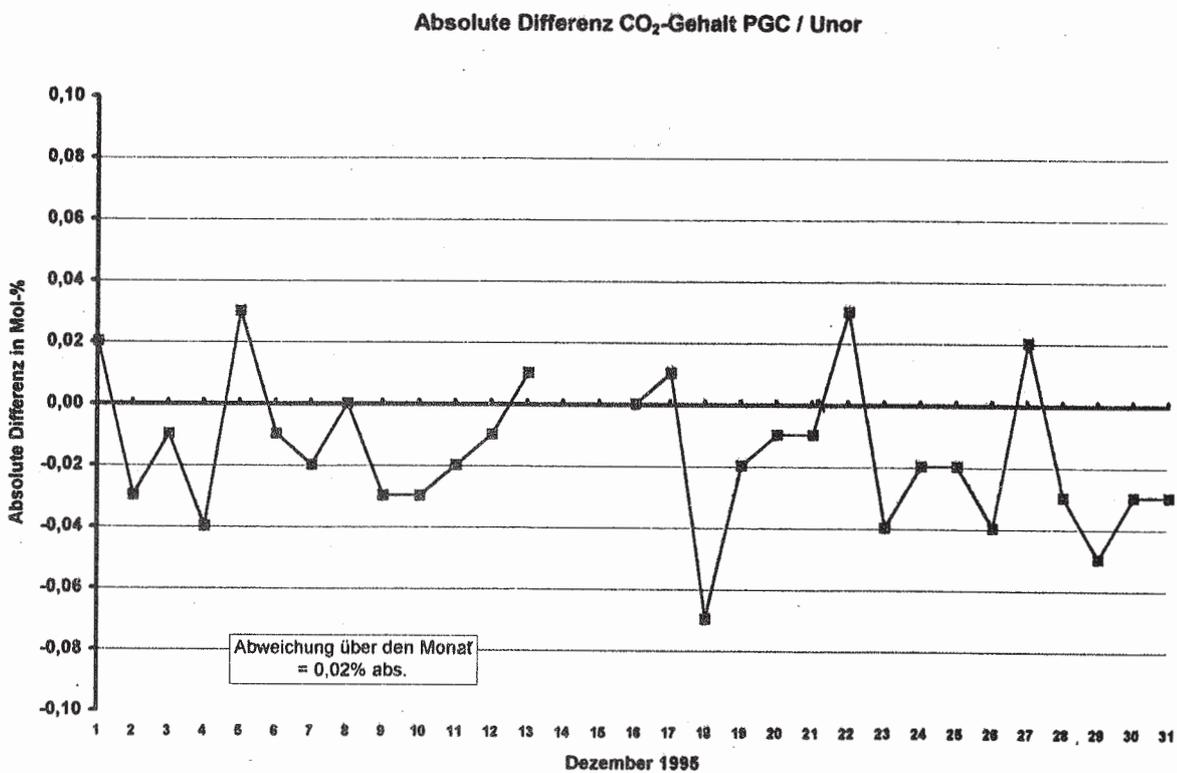
**Bild 9. Normdichtevergleich (absolut) Pollux-Waage / PGC**



**Bild 10. Normdichtevergleich (relativ) Pollux-Waage / PGC**



**Bild 11. Vergleich des CO<sub>2</sub>-Gehaltes (absolut) IR-Analysator / PGC**



**Bild 12. Absolute Differenz des CO<sub>2</sub>-Gehaltes; IR-Analysator / PGC**



# Brennwertverfolgungssystem GANPRODA

## Gasnetzbeobachtung mit Prozeßdaten

Wolfgang Struck, Ferngas Salzgitter GmbH, Salzgitter

Ferngas Salzgitter GmbH (FSG) speist in ihr über 1200 km langes **Verbundnetz** an verschiedenen Punkten Erdgase der Gruppe L ein, deren Beschaffenheiten an den einzelnen Einspeisestellen unabhängig voneinander zeitlich und örtlich im Rahmen des **DVGW-Arbeitsblattes G 260** (Richtlinien für die Gasbeschaffenheit) schwanken. Im Netz entstehen **Misch- und Pendelzonen**, die ihre Lage entsprechend Lastsituation und Netztopologie ständig ändern.

Zur Ermittlung der Brennwerte an den Abgabestellen zum Zwecke der thermischen Gasabrechnung betreibt FSG seit 1.01.1987 **GANPRODA**. Grundlage zur Berechnung sind gezielte Brennwertmessungen an den Einspeisestellen sowie alle Parameter des Gasverteilprozesses wie Gasdichte, Kompressibilität, Ein- und Ausseißeläufe, Leitungsdurchmesser- und Längen, Rauigkeit.

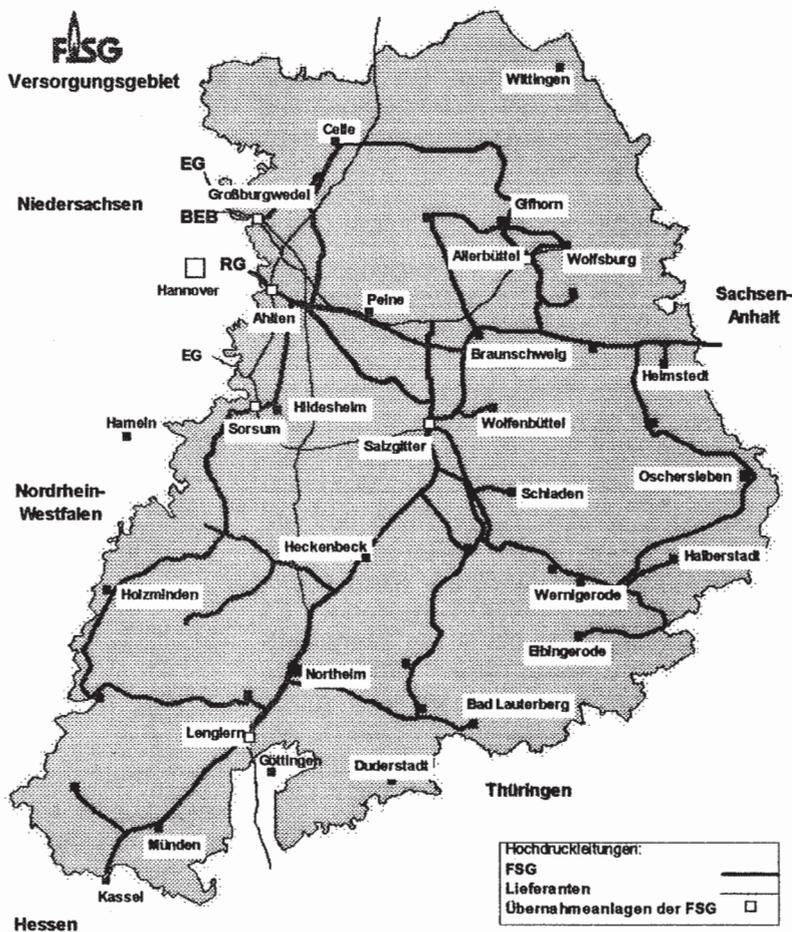
Die im Jahre 1986 vom Niedersächsischen Verwaltungsamt - Eichwesen - zunächst auf **5 Jahre befristete Genehmigung**, GANPRODA zum o.g. Zwecke einsetzen zu dürfen, ist aufgrund anhaltend guter Ergebnisse **1991 unbefristet** verlängert worden. Da es sich um eine **überwachungspflichtige Anlage** handelt, wurde von der PTB eine „Überwachungsanweisung für GANPRODA“ erstellt, die u.a. folgende wesentliche Punkte enthält:

- täglich: Eingangsdatenkontrolle, Fließzustandskontrolle
- ständiger Betrieb eines **Referenzkalorimeters**
- zweimal jährlich **Probenahme** an verschiedenen Kundenstationen mit Vergleich zur GANPRODA-Berechnung
- einmal jährlich Überprüfung der **Druck-Meßumformer** mit geprüften Manometern

## Programmbeschreibung, die Einspeisesituation, der Ablaufs bei FSG

### Programmbeschreibung:

Physikalische Grundlage ist das sog. „**Gasstangen-Modell**“. Die Gasbeschaffenheit wird beim Durchströmen der Einspeisestelle durch Brennwert und Normdichte gekennzeichnet. Es bilden sich dann neue Gasstangen, wenn sich der Brennwert um eine vorgebbare Größenordnung ändert, z.B. 50 Wh/m<sup>3</sup>. Durch Zusammenfließen verschiedener Gasstangen an Knoten entstehend entsprechend den Mischungsgesetzen neue Gasbeschaffenheiten, die wiederum als Gasstangen weiterfließen, bis sie an den Abgabepunkten das Netz verlassen. Die Zeitschrittweite beträgt 5 Minuten, so daß stündlich zwölf Brennwertbestimmungen entstehen, aus denen der arithmetische Stundenmittelwert gebildet wird. Die Zielgröße ist dann der **Tagesdurchschnitts-Brennwert** zur Weiterverarbeitung in der **Thermischen Gasabrechnung**.



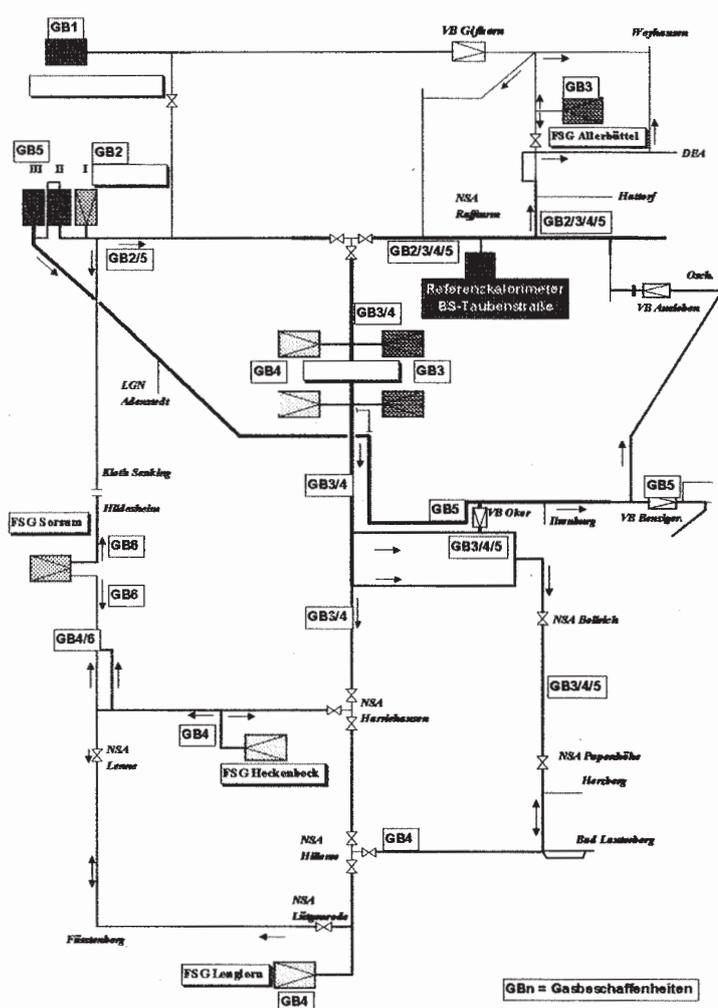
**Einspeisesituation bei FSG:**

Die GANPRODA-Topologie beinhaltet elf **Einspeiseregler**, wobei insgesamt **sechs** verschiedene **Gasbeschaffenheiten** übernommen werden (siehe Schema „Einspeisesituation mit Gasbeschaffenheitsverteilung“). Über vier der **fünf Verbundstationen** kann Gas nochmals zur weiteren Mischung gebracht werden. Es entstehen u.U. Gastangen, die aus einer Mischung von bis zu vier verschiedenen **Gasbeschaffenheiten** bestehen.

**Ablauf bei FSG:**

Kurz nach Ablauf des Versorgungstages, ca. 7.00Uhr, stellt der Prozeßleitreechner alle für GANPRODA erforderlichen Prozeßwerte in eine Datenbank ab, wobei ein **automatisches Ersatzwertprogramm** durchlaufen wird. Unter Verwendung eines Formblatts, **GANSTÜBS-Teil 1** (GANPRODA-Start-Überprüfungssystem, siehe unten, eichamtliche Auflage), werden ausgefallene und unvollständige sowie für den späteren Rechenlauf relevante Daten korrigiert. Nach dieser Kontrolle wird GANPRODA gestartet. Es werden Fließzustände sowie die Brennwertverteilung berechnet, eine **FLIGA-Liste** (Fließzustandsprotokoll, eichamtliche Auflage) erstellt und die Brennwerte in die Datenbank zur Verwendung in der thermischen Abrechnung übertragen. In der FLIGA-Liste sind sämtliche Druckabweichungen zwischen den vor Ort gemessenen und von GANPRODA errechneten Drücken angezeigt, die oberhalb einer einstellbaren Grenze (z.B. 0,8 bar) liegen. Diese Druckabweichungen werden ebenfalls mittels Formblatt GANSTÜBS-Teil 2 (Durchführung in der Fachgruppe „Transportplanung“) protokolliert. Werden nennenswerte Fehler festgestellt, wird GANPRODA nach Fehleranalyse- und Beseitigung wiederholt.

**Einspeisesituation FSG mit Gasbeschaffenheitsverteilung 96/97**  
(mit normaler Flußverteilung)



GBn = Gasbeschaffenheiten

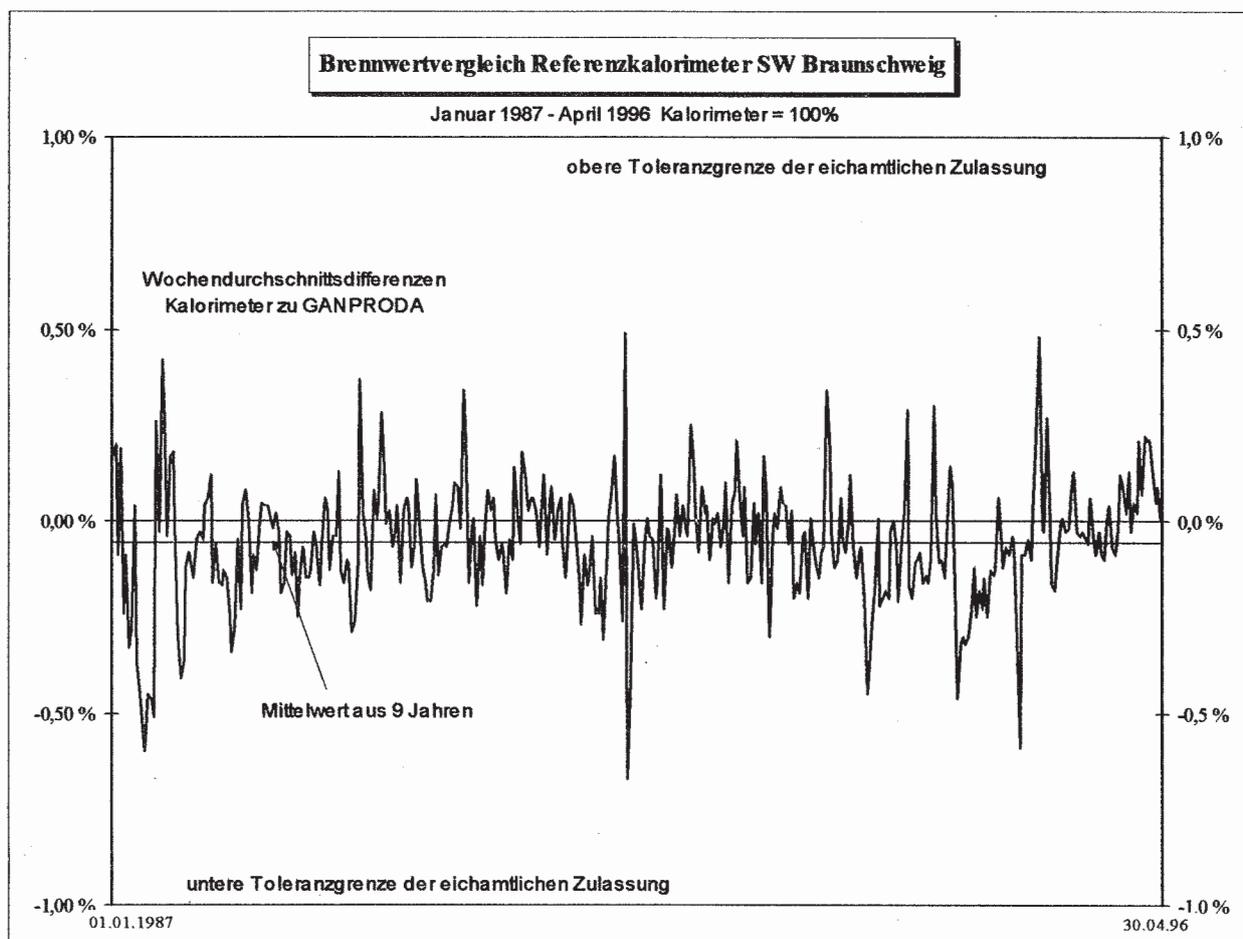
TA/TA2/TA3	<b>GANPRODA - Start - Überprüfungs-System</b>	Für den: .....															
Prüfung durch TA 2 vor Rechnungslauf GANSTÜBS Teil 1																	
<b>Korrigierte Einspeisequalitäten</b>																	
085050	J N	200010	J N	200020	J N	200050	J N	201010	J N	201020	J N	201500	J N	202020	J N	201648	J N
Ho	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di	Di
Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo	Wo
<b>FSG-Einspeise- und Verbundstationen in Betrieb ?</b>																	
Nordnetz	J N	Südnetz	J N	GBW	J N	Ahlten Ausleben	J N	VB	J N								
Allerbüttel	Sorsum	Hackenbeck	Langlein	Hallenberg	Hallenberg 1 S	Hallenberg 2 S	Ahlten 3	Gilthorn	Benzingerode								
Ahlten 1	Hallenberg 1 N	Hallenberg 2 N	Hallenberg 1 S	Hallenberg 2 S	Hallenberg 2 S	Hallenberg 2 S	Einspeisung A-A	Ahlten 2	Oker								
Ahlten 2	Ahlten 3	Benzingerode	Oker	Ausleben	Ausleben	Ausleben	Ausleben	Ausleben	Ausleben								
Rechenlauffreigabe: ..... Uhr																	
Wiederholauf ab: .....																	
Begründung: .....																	
bearbeitet: .....																	
Prüfung durch TA 3 nach Rechnungslauf GANSTÜBS Teil 2																	
GANPRODA gestartet am: ..... Uhr																	
Sind Maßnahmen aus dem Netzbetrieb bekannt? Rehe <input type="checkbox"/> Ventil <input type="checkbox"/> Handschieber <input type="checkbox"/> Kasten <input type="checkbox"/> Abkapselprogramme <input type="checkbox"/>																	
Welcher Art? .....																	
1. Auswertung FLIGA: Sind Fehlermeldungen aufgetreten? <input type="checkbox"/> ja / <input type="checkbox"/> nein					3. Wiederholauswertungen FLIGA: Sind Fehlermeldungen aufgetreten? <input type="checkbox"/> ja / <input type="checkbox"/> nein												
Auswertung abgeschlossen: .....																	
2. Sind GANPRODA - Läufe nach der Fließzustandskontrolle oder aufgrund einer Netztopologieänderung zu wiederholen? <input type="checkbox"/> ja ..... 19..... <input type="checkbox"/> nein																	
Erläuterung: .....																	

## Überwachung des Programms:

### Referenzkalorimeter

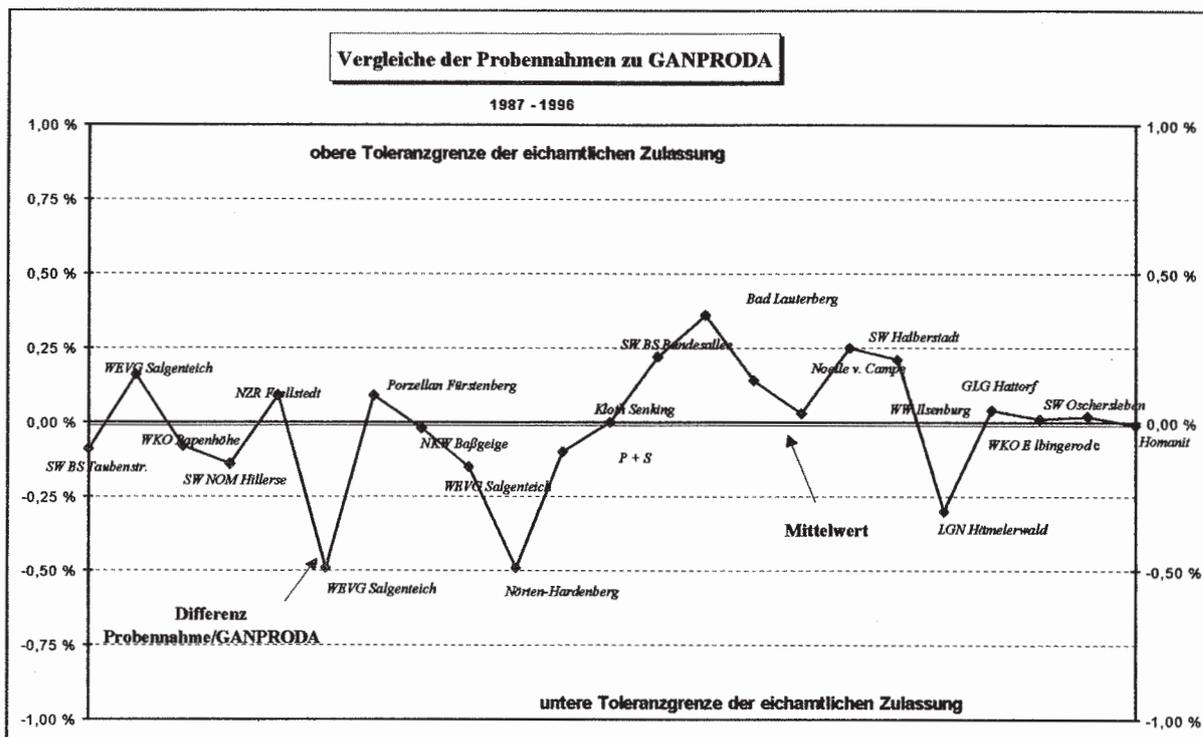
Eine Auflage der Eichdirektion ist die Überwachung von GANPRODA durch den Vergleich mit einer **Referenzbrennwertmessung**. In der bei FSG mit den Eichbehörden gewählten Kundenstation kann ein Brennwert mit vier verschiedenen Qualitäten zur Mischung kommen. Der Brennwert wird vor Ort mit einem Magnetbandregistriergerät registriert und fernwirktechnisch zur Leitzentrale FSG übertragen. Die aus den Fernmeßwerten

ermittelten Tagesdurchschnittsbrennwerte werden täglich protokolliert und mit den von GANPRODA errechneten verglichen (zulässige Toleranz:  $\pm 1\%$ ). Diese wöchentlichen Abweichungen werden in einer Langzeitstatistik überwacht, wobei die Differenz des Wochendurchschnittsbrennwertes aus Rechnung und Messung i.a. zwischen 0,05 und 0,5 % liegt. **Das Mittel der vergangenen 9 Jahre liegt bei 0,06 %:**



### Gas-Probennehmer

Der Einsatz eines **Gas-Probennehmers** ist eine weitere eichamtliche Auflage. Anfangs vier mal pro Jahr, seit 1990 wegen anhaltend positiver Ergebnisse auf zwei Probennahmen pro Jahr reduziert, werden für jeweils ca. 70 Stunden kontinuierlich Proben in einer mit der Eichverwaltung abgestimmten Kundenstation gezogen. Die Brennwertermittlung der gesammelten Gasprobe erfolgt mit einem Cutler-Hammer-Kalorimeter. Für den Zeitraum der Probenahme wird aus den von GANPRODA errechneten Stundenmittelbrennwerten ein Durchschnittswert gebildet und mit der Probe verglichen. In den letzten 9 Jahren wurden zweiundzwanzig Probennahmen durchgeführt, wobei die Differenzen zwischen 0,00 und 0,5 % lagen. Der langjährige Mittelwert beträgt 0,01 %. Die Graphik auf der nächsten Seite gibt einen Überblick der vergangenen Probennahmen:



## Pflege der Netztopologie

Die Pflege der Netztopologie erfolgt zum Teil automatisch, d.h. die aktuellen Zustände der fernsteuerbaren Armaturen fließen über eine **Schieberdatei**, welche von der Leitzentrale gepflegt wird, direkt in das Simulationsprogramm ein. Alle Zustandsänderungen an nicht steuerbaren Armaturen werden durch Setzen von sog. **Handschiebern** in die Schieberdatei GANPRODA zeitrichtig bekannt gegeben.

Das für Planungszwecke eingesetzte Programmsystem „GANESI“ verwendet dieselbe Topologie wie GANPRODA. Neue Stationen und Rohre werden dort eingepflegt und in GANPRODA übernommen.

**Wartungsvertrag:** Mit dem Hersteller ist ein Wartungsvertrag abgeschlossen. Dieser beinhaltet die Überprüfung von Fehlermeldungen, die Unterstützung bei der Fehlersuche- und Beseitigung sowie die Beratung von Mitarbeitern bei der Bedienung der Anwendersoftware.

## Weitere Betriebserfahrungen mit GANPRODA

Neben seiner Hauptaufgabe, der Brennwertermittlung, erfüllt das Programm wichtige Funktionen bei der **Meßfehlerfrüherkennung** sowie in der **Netzüberwachung**. Für jeden beliebigen Knoten im Netz und jeden Zeitpunkt können Volumenströme, Fließgeschwindigkeiten - und Richtungen, Strömungsnullpunkte, Richtungsänderungen und Drücke über ein entsprechendes Auswerteprogramm dargestellt werden.

Auch im **Bereich der Kundenbetreuung** ist GANPRODA hilfreich. Bei vielen Untersuchungen wird der örtliche Brennwert benötigt, wofür früher Proben gezogen wurden. Mit GANPRODA liegen für jeden Kunden unabhängig von seiner Lage im Netz die Brennwerte zeitrichtig vor. So ist es möglich, Fragen des Kunden, zu zurückliegenden Zeiträumen nachträglich zu beantworten.

Aus der Bewertung der Differenzen zwischen den Brennwerten des Referenzkalorimeters und denen der GANPRODA-Rechnung kann man auf eventuelle **Störungen** an den **Meßeinrichtungen** vor Ort schließen. Dies gilt sowohl für das **Referenzkalorimeter** als auch für die **Einspeisekalorimeter**.

## Zusammenfassung

FSG betreibt ein Verbundnetz mit einer größeren Anzahl von Einspeisequalitäten. GANPRODA ersetzt dabei die **Funktion von Kalorimetern** an jeder Abgabestelle im Netz. Mit **einem relativ geringen Zeitaufwand** (ca. 1,5 Stunden pro Tag, verteilt auf drei Fachabteilungen) ist GANPRODA ein effizientes Instrument, um Brennwerte in einem vermaschten Netz zuzuordnen. Daneben gibt GANPRODA vielfältige Hinweise für den Netzbetrieb.

## **DSFG - Digitale Schnittstelle für Gas**

R. Ohl, U. Grottker

Die DSFG-Schnittstelle ist speziell für den Einsatz in Gasmeßanlagen entwickelt worden. Dabei stand im Vordergrund, eine Kommunikationsschnittstelle zu schaffen, die universell hinsichtlich der Anschaltung beliebiger, austauschbarer Komponenten in Gasmeßanlagen ist und von allen Herstellern problemlos implementiert werden kann. Die DSFG-Schnittstelle ist geeignet, sowohl Geräte zur Erfassung abrechnungsrelevanter Meßwerte als auch Meßdaten für die Betriebssteuerung zusammen mit den erforderlichen Gerätefunktionen zu bedienen.

In diesem Beitrag soll allerdings nicht die technische Implementierung der DSFG-Schnittstelle, sondern vielmehr die aus der abrechnungsrelevanten Anwendung folgenden Geräte- und Systemeigenschaften aus technischer und eichrechtlicher Sicht diskutiert werden.

Die für die Bauartzulassung wichtigen Aspekte, die bei elektronischen und mit Schnittstellen und Software ausgestatteten Geräten berücksichtigt werden müssen, sind u.a. in den folgenden Papieren *PTB-A 50.1*, *PTB-A 50.2 Entw.*, *PTB-A 50.5 Entw.*, *PTB-A 50.6* veröffentlicht.

Es werden die aus der Eichpflicht folgenden und für die Zulassung zu erfüllenden Anforderungen der PTB nach dem Stand der Technik an zulassungspflichtige Meßgeräte und deren Zusatzeinrichtungen erläutert und am Beispiel einer Gasmeßstation mit DSFG-Schnittstelle eine Realisierungsmöglichkeit dargestellt:

***Brennwertmeßgerät - Umwerter - Analogschreiber - Drucker -  
Datenregistriergerät - Tarifgerät - Datenfernübertragung***

### **Technische Regel TR G 485**

Die wesentlichen Merkmale der DSFG-Schnittstelle nach G 485

***elektrische Eigenschaften - Übertragungsprotokoll - ET-Dateneinheit -  
eichpflichtiger Datensatz - Gerätefunktionen***

werden diskutiert und anhand der für die Zulassung relevanten Merkmalen bewertet.

In der Zulassungspraxis wird häufig die Erfahrung gemacht, daß fertige Geräte vorgestellt werden, bei denen wesentliche Anforderungen erst durch Änderungen oder Nachbesserungen erfüllt werden können. Dies führt zu Mehraufwand und Zeitverzug. Die DSFG-Schnittstelle zeichnet sich dadurch aus, daß die eichtechnischen Anforderungen in der allgemeinen Schnittstellendefinition in der G 485 berücksichtigt sind, so daß beim Entwurf eines Gerätes diese Aspekte von Anfang an einfließen.

Die genannten Festlegungen der Schnittstelle bzw. deren Auswirkung auf eichpflichtige Gasmeßanlagen wurden mit den Arbeitsausschüssen des DVGW und soweit betroffen, mit dem Arbeitsausschuß Gasmeßanlagen abgestimmt. An den Diskussionen waren ferner unterschiedliche Meßgerätehersteller und Anwender beteiligt, die diese Festlegungen ebenfalls unterstützen.

Die ermittelten Meßwerte in Gasmeßanlagen dienen in der Regel dem Verkauf bzw. der Abrechnung von Brenngasen und werden somit entsprechend dem EichG im geschäftlichen Verkehr verwendet.

Wesentliche Bestandteile von Gasmeßanlagen sind demnach eichpflichtig und müssen deshalb eine Bauartzulassung zur Eichung erhalten. Die eichtechnischen Anforderungen an Schnittstellen und Software sind soweit wie möglich in die Konzeption der DSFG-Schnittstelle eingeflossen, wie aus dem folgenden hervorgeht. Zwar wurde die Entwicklung in enger Absprache mit der PTB durchgeführt, das bedeutet jedoch nicht,

- daß ein Gerät mit DSFG-Schnittstelle automatisch **alle** Anforderungen an Schnittstellen und an die Software erfüllt oder

- daß Geräte, die **andere** Schnittstellen verwenden, nicht zugelassen würden. Nach §16 Abs. (2) der Eichordnung werden in den Anforderungen für die Bauartzulassung keine technischen Ausführungen von Geräten bzw. technischen Lösungen vorgeschrieben. Alle Geräte, die die Anforderungen erfüllen werden zur Eichung zugelassen.

Der Vorteil der DSFG-Schnittstelle gegenüber anderen Lösungen besteht jedoch darin, daß die Zulassungsprüfung in mehrfacher Hinsicht erleichtert und damit der Zulassungsprozeß verkürzt und beschleunigt wird.

Der folgende Beitrag behandelt die PTB-Anforderungen an Schnittstellen und an die Software von eichpflichtigen Meßgeräten hinsichtlich Manipulationssicherheit, Konformität des Einzelgerätes mit dem Baumuster und die Identifizierbarkeit zugelassener Software bei der Zulassung und Eichung.

## 1 *PTB-Anforderungen an Schnittstellen*

Bei der folgenden Erläuterung der wichtigsten rechtlich relevanten Begriffe wird Bezug genommen auf die PTB-Anforderungen an digitale Schnittstellen PTB-A 50.1. Hinsichtlich der Verwendung von digitalen Schnittstellen an eichpflichtigen Meßgeräten wird unterschieden zwischen

- A) der eichpflichtigen Datenübertragung und
- B) der Verwendung außerhalb der Eichpflicht.

Die Übersicht in Tabelle 1 macht die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen möglichen Verwendungsfällen deutlich.

Für den Fall A wird die richtige Übertragung der eichpflichtigen Daten gefordert. Nach PTB - A 50.1 sind für die Richtigkeit der Datenübertragung die Kriterien

- richtige Daten und
- sichere Übertragung

zu erfüllen.

Für den Fall B wird bei der Zulassung die Richtigkeit der Übertragung nicht bewertet und nur die Rückwirkungsfreiheit betrachtet.

Die korrekte Arbeitsweise eines Meßgerätes darf über die Schnittstelle nicht unzulässig beeinflusst werden können. Wenn technische Maßnahmen bzw. Eigenschaften der Schnittstellen diese Beeinflussung verhindern, ist eine solche Schnittstelle im eichrechtlichen Sinne rückwirkungsfrei. Die Auswirkungen auf die Behandlung von Schnittstellen bei der Eichung sind in PTB - A 50.1 beschrieben :

- rückwirkungsfreie Schnittstellen bleiben eichtechnisch ungesichert
- nicht rückwirkungsfreie Schnittstellen mit angeschlossenen zugelassenen Zusatzeinrichtungen werden an den Leitungen eichtechnisch gesichert
- nicht rückwirkungsfreie oder ungeprüfte Schnittstellen werden bei der Eichung eichtechnisch verschlossen

Bei den in Gasmeßanlagen ausgeführten DSFG-Schnittstellen wird der Fall A2 aus Tabelle 1 angestrebt, damit sowohl eichpflichtige als auch nicht eichpflichtige Einrichtungen angeschlossen und ohne Stempelverletzung ausgetauscht werden können. Somit sind sowohl die Anforderungen an die Richtigkeit der Datenübertragung als auch an die Rückwirkungsfreiheit der Schnittstelle zu erfüllen.

## 2 *Bewertung der DSFG-Schnittstelle*

Peripherieschnittstellen, die nach der Eichung ohne eine eichtechnische Sicherung zugänglich sind (Fall A2 und B), müssen gemäß PTB-A 50.1 rückwirkungsfrei sein. Je nach Verwendung sind bei diesen offenen Schnittstellen hinsichtlich der technischen Ausführung drei Fälle zu unterscheiden:

- nicht eichpflichtige Übertragung
- Datenquelle für eichpflichtige Weiterverarbeitung
- Datensinke für eichpflichtige Verarbeitung

Hierzu werden im folgenden die Anforderungen anhand der Realisierung bei der DSFG-Schnittstelle diskutiert und das Vorgehen bei einer Bauartprüfung dieser einzelnen Aspekte beschrieben.

## 2.1 Schnittstelle für nicht eichpflichtige Zwecke

- **Anforderung:** Nicht eichtechnisch gesicherte Datenschnittstellen zur Auslesung von Meßwerten aus dem eichpflichtigen Gerät zur **nicht eichpflichtigen** Weiterverarbeitung müssen (nur) rückwirkungsfrei entsprechend Anforderung PTB-A 50.1 sein.

Bei der Beurteilung, ob eine Schnittstelle rückwirkungsfrei ist, werden sowohl elektrische als auch logische Beeinflussungsmöglichkeiten in Betracht gezogen. Die Hardware der DSFG-Schnittstelle ist nach ISO 8482 aufgebaut. Bei einer Bauartprüfung spielt der Aufbau der Hardware (Schicht 1 im Referenzmodell nach DIN ISO 7498) nur insoweit eine Rolle, als eine fehlerhafte Beaufschlagung der Schnittstellenanschlüsse mit Gleichspannungen das Gerät nicht beeinflussen darf und die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) gewährleistet sein muß.

Da die DSFG-Schnittstelle mit einer galvanischen Trennung versehen ist, wird - ohne eine technische Prüfung - angenommen, daß die in der PTB-Anforderung PTB-A 50.1 geforderten Grenzwerte für Fehler-Gleichspannungen keine Rückwirkungen verursachen können. Die Konformität zu den Festlegungen in DIN 66 348 Teil 2 bzw. nach DSFG G 485 reichen aus.

Die elektromagnetische Verträglichkeit wird durch die galvanische Trennung ebenfalls verbessert, sie hängt jedoch zusätzlich von anderen konstruktiven Eigenschaften des Gerätes ab, ist also nicht spezifisch für ein Gerät mit DSFG-Schnittstelle und wird deshalb hier nicht betrachtet. Bei der Bauartprüfung wird, falls erforderlich, eine EMV-Prüfung des Gerätes nach IEC 801 durchgeführt.

Die *logische* Rückwirkungsfreiheit bedeutet, daß auf keiner der höheren Schichten (2 und insbesondere 7) Befehle an das Gerät gegeben werden können, die zu unzulässiger Beeinflussung der Meßwerte und Meßgeräte-Funktionen führen.

Die **Schicht 2** wird bei der DSFG-Schnittstelle durch das Basic Mode Protocol nach ISO 1745, näher beschrieben in DIN 66 348 Teil 2 (allerdings zusätzlich mit Querverkehr), realisiert. Die Konformität mit diesen Festlegungen alleine reicht noch nicht zur Beurteilung der Rückwirkungsfreiheit aus. Vielmehr kommt es darauf an, daß die Kommunikationssoftware des Meßgerätes keine unzulässigen Beeinflussungen erlaubt.

Die Schicht 2 dient zwar nicht der Steuerung von Gerätefunktionen, jedoch ist es technisch möglich - abweichend von der Norm - eine Beeinflussung von Gerätefunktionen und Meßwerten auch auf dieser Ebene zu realisieren. Das Gerät wäre bei einer derartigen technischen Lösung zwar nicht "DSFG-konform", eine Bauartzulassung ist jedoch dadurch noch nicht ausgeschlossen. Der Hersteller des Meßgerätes muß bei der Bauartprüfung entweder schriftlich bestätigen, daß die Schicht 2 DSFG-konform ausgeführt ist oder er müßte alle Beeinflussungsmöglichkeiten von Funktionen und Meßwerten nennen und verbindlich bestätigen, daß diese Zusammenstellung vollständig und richtig ist. Ob diese Beeinflussungen den Anforderungen an die Bauart entsprechen, also zulässig sind, wird bei der Prüfung festgestellt.

Grundsätzlich gilt das für Schicht 2 gesagte genauso für **Schicht 7**, mit dem Unterschied, daß die Schicht 7 in weitaus größerem Umfang die Beeinflussung einer Vielzahl von Funktionen und Parametern im Gerät vorsieht. Ob diese Beeinflussungen bei dem eichpflichtigen Gerät zulässig sind, wird bei der Bauartprüfung festgestellt. Bei Einsatz einer DSFG-Schnittstelle wird dieser oft recht zeitaufwendige Teil der Bauartprüfung stark vereinfacht, denn die DSFG-Definition berücksichtigt bereits die Unterscheidung in eichpflichtige und nicht eichpflichtige Funktionen und Variablen, z.B. durch die Festlegung der Zugriffsrechte auf die DSFG-Kommunikationsvariablen ("Technische Spezifikation für DSFG-Realisierungen" Ausführung zum DSFG-Arbeitsblatt G485).

Liegt ein DSFG-Konformitätszertifikat einer unabhängigen Stelle vor und erklärt der Hersteller, daß die Kommunikationssoftware die Datenübertragung ausschließlich im Umfang der von DSFG festgelegten Definitionen zuläßt, wird die Rückwirkungsfreiheit als nachgewiesen angesehen.

## 2.2 Ausgabe von Meßwerten zur eichpflichtigen Weiterverarbeitung

### Datenquelle

- **Anforderung:** *Es muß gewährleistet sein, daß ein in einem eichpflichtigen Gerät generierter oder gespeicherter Meßwert mit dem in eine andere eichpflichtige Einrichtung übertragenen und dort verarbeiteten übereinstimmt (PTB-A 50.1). Die Datenquelle muß die zu übertragenden Meßwerte in einen Datensatz einbinden, der neben den eigentlichen Meßwerten redundante Information enthält, damit die Datensenke Herkunft und Fehlerfreiheit der Meßwerte erkennen und sie eichpflichtig weiterverarbeiten kann (PTB-A 50.5, Entwurf).*

Ein eichtechnisch relevanter Datensatz besteht gemäß der für alle Meßgerätearten gültigen Definition in PTB-A 50.5 aus Daten, die *einer* Messung zugeordnet sind und die nach einer Übertragung oder zu einem späteren Zeitpunkt für eichtechnische Zwecke (Anzeige, Belegdruck, Kontrolle von Messungen usw.) verwendet werden. Der eichtechnische Datensatz enthält die folgenden obligatorischen Felder:

- Meßwert oder Meßwertkombination (z.B. Temperatur und Durchflußmenge),
- Zusatzinformationen (z.B. verrechnungsrelevante Informationen, wie momentaner Tarif),
- Ordnungsinformationen (z.B. laufende Nummer der Messung, Zeitpunkt (Datum und Uhrzeit) der Messung, Vorgangsnummer)
- Signatur zur Erkennung von Verfälschungen. (Die Signatur ist nicht erforderlich, wenn die drei oben genannten Felder verschlüsselt sind.)

Diese eichtechnisch relevanten Daten können auch in einen sehr viel umfangreicheren Datensatz aus beliebigen eichtechnisch nicht relevanten Informationen eingebunden sein.

### Sicherung

Die drei erstgenannten Felder sind ohnehin funktionell erforderlich, das Feld für eine eichtechnische Signatur ist in der Definition der DSFG-Telegramme ebenfalls vorgesehen. Das Feld muß eine Länge von mindestens 2 Bytes aufweisen. Die Signatur dient dem Manipulationsschutz und nicht der Sicherung der Übertragung gegen Übertragungsfehler, die durch weitere Maßnahmen in der Schicht 2 erzielt wird. Bei der Zulassungsprüfung kann die Sicherheit eines unbekanntem Signatur-Algorithmus' mit Hilfe eines Programms statistisch geprüft werden. Um das Risiko von Schwachstellen bei selbst entwickelten Algorithmen zu vermeiden, ist zu empfehlen, die bekannten Algorithmen aus G 485 zu verwenden. Da die echten kryptografischen Algorithmen, wie z.B. RSA oder DES, für Mikrocontroller-Anwendungen oft zu aufwendig sind, und bei der Feldlänge von 2 Byte für die Signatur ohnehin kein hohes Sicherheitsniveau erreicht werden kann, wird von der PTB der schnelle und einfach zu implementierende CRC-Algorithmus als ausreichend anerkannt, allerdings nur, wenn ein geheimer Schlüssel (beim CRC das "Generator-Polynom" oder der "Preset-Wert") verwendet wird. Geheimhaltung bedeutet, daß weder der Benutzer des Gerätes noch der Wartungsdienst mit einfachen Mitteln den Schlüssel im geeichten Meßgerät verändern oder anpassen können.

### Datensenke

- **Anforderung:** *Empfängt ein eichpflichtiges Gerät (Datensenke) Meßwerte oder andere eichtechnisch relevante Daten über eine Schnittstelle, so muß es die empfangenen Datensätze, die diese Daten enthalten, daraufhin prüfen, ob sie von einer autorisierten Einrichtung, d.h. im allgemeinen vom zugehörigen Meßgerät, gesendet wurden und ob sie unverfälscht sind (PTB-A 50.5, Entwurf).*

Das empfangende Gerät generiert selbst die Signatur über die eichtechnisch relevanten Felder und vergleicht das Ergebnis mit der übertragenen Signatur. Auch im empfangenden Gerät muß demnach der Signatur-Algorithmus und ein geheim zu haltender Schlüssel implementiert sein. Als verfälscht erkannte Datensätze dürfen nicht für eichpflichtige Zwecke verwendet werden. Die Signatur-Prüfung ist in der DSFG-Definition beschrieben und muß vom Hersteller der Applikationssoftware für eichpflichtige Geräte implementiert werden.

### 3 Parametrieren und Setzen

Die Konzeption der DSFG-Schnittstelle bietet dem Anwender eine sehr komfortable und flexible Möglichkeit, das einzelne Gerät an die Erfordernisse der Umgebung anzupassen. Im Prinzip können Teile der Funktionalität des Gerätes über die Schnittstelle teilweise nach der Installation der Hardware und teilweise sogar nach der Eichung geändert werden. Diese prinzipielle Freiheit für den Betreiber bringt einige eichtechnische Probleme mit sich. Die PTB-Anforderungen sind jedoch so ausgelegt, daß die Nutzung dieser technisch eleganten Lösungen weitgehend erhalten bleibt und gleichzeitig der Manipulationsschutz und die Konformität des geeichten Gerätes mit dem bei der Bauartprüfung vorgestellten Baumuster sichergestellt werden können.

#### 3.1 Konformität des geeichten Meßgerätes mit dem Baumuster

Im folgenden werden mehrere Anforderungen zu Änderungs- und Einstellmöglichkeiten von Geräteeigenschaften und die entsprechenden Realisierungen im DSFG-Konzept genannt. Die erste Anforderung behandelt Änderungen an der Software durch den Hersteller nachdem die Zulassung erteilt worden ist:

- **Anforderung:** *Zugelassene eichpflichtige Programme eines eichpflichtigen Meßgerätes dürfen nach der Zulassung nicht ohne Zustimmung der PTB durch den Hersteller geändert werden. Ist die Trennung der Software in einen eichpflichtigen und einen nicht eichpflichtigen Teil beim Baumuster nachgewiesen worden, so dürfen nicht eichpflichtige Teile der Software nach der Zulassung unter der Verantwortung des Herstellers frei gestaltet werden, sofern er dabei für die Einhaltung dieser Trennung garantieren kann.*

Das bedeutet, daß das zur Eichung vorgestellte Meßgerät mit dem Baumuster konform sein muß, was die eichpflichtigen Funktionen betrifft. Eichtechnisch nicht relevante Funktionen dürfen den individuellen Gegebenheiten einer Installation angepaßt werden. Der Hersteller trägt die Verantwortung, daß dabei die eichpflichtigen Funktionen nicht verändert werden. Um dies zu gewährleisten, ist die Software so aufzubauen, daß eine gezielte Änderung der nicht eichpflichtigen Software ohne Nebenwirkungen auf den eichpflichtigen Teil überhaupt möglich ist:

- Von allen Programm-Modulen und Daten muß eindeutig gesagt werden können, ob sie eichpflichtig sind oder nicht; wenn Programm-Module oder Variablen sowohl für eichpflichtige als auch für nicht eichpflichtige Zwecke verwendet werden, gehören sie zum eichpflichtigen Teil.
- Eichpflichtige und nicht eichpflichtige Programm-Teile dürfen nur über eine *Software-Schnittstelle* miteinander kommunizieren, die im eichpflichtigen Teil definiert ist. Diese Schnittstelle besteht aus Variablen, auf die beide Teile Zugriff haben. Für diese Schnittstelle wird die logische Rückwirkungsfreiheit gefordert (vgl. 2.1). Der Hersteller der Software (Antragsteller) verpflichtet sich, bei allen zukünftigen Versionen des nicht eichpflichtigen Teils der Software mit dem eichpflichtigen Teil nur über diese Schnittstelle zu kommunizieren und sie nicht zu umgehen - was technisch möglich wäre.

Die eichpflichtigen Programm-Module werden durch eine eichtechnische Prüfzahl gekennzeichnet, die in den Zulassungsunterlagen festgehalten wird und die für den Eichbeamten am Gerät abrufbar sein muß.

### 3.2 Manipulationsschutz

Der Hersteller ist für die Konformität des Einzelgerätes mit dem Baumuster verantwortlich. Technische Maßnahmen zur Verhinderung von Abweichungen vom Baumuster werden nicht verlangt. Der Benutzer des Meßgeräts kann durchaus ein Interesse daran haben, Meßwerte zu verfälschen. Der Gegenstand der folgenden Anforderungen ist deshalb der Manipulationsschutz.

- **Anforderung:** *Eichpflichtige Programme und Daten dürfen im Betrieb nicht mit einfachen Mitteln durch den Anwender (Unbefugten) verfälscht werden können.*

Bei der DSFG-Schnittstelle werden diese Anforderungen dadurch erfüllt, daß über eichpflichtige Programm-Module und Daten eine Prüfzahl gebildet wird.

- **Anforderung:** *Der Anwender (Unbefugte) darf keine Möglichkeit erhalten, das Meßgerät in anderer Art und Weise zu betreiben, als vom Hersteller vorgesehen.*

Diese Anforderung ist bei Geräten, die keine Interaktion mit dem Benutzer über Tastaturen aufweisen, meist automatisch erfüllt. Bei Rechnern mit Bedienoberflächen erfordert diese Anforderung einen gewissen Schutzaufwand. Entweder darf der Benutzer des Gerätes nicht auf Betriebssystem-Ebene gelangen oder es müssen Schutzmaßnahmen getroffen werden, die zum Ziel haben, Verfälschungen, Verdrängung oder Simulation der eichpflichtigen Programme zu verhindern oder nachträglich erkennbar zu machen. Diese Anforderung geht über den Definitionsumfang der DSFG-Schnittstelle hinaus und muß bei der Zulassungsprüfung gesondert betrachtet werden.

## 4 Verfahren bei der Bauartzulassung

### 4.1 Antrag

Eine Zulassungsvorgang wird durch einen Antrag ausgelöst. Dieser ist für Gasbeschaffenheitsmeßgeräte an das zuständige Labor 3.14 und für Volumenmeßanlagen an Labor 1.33 zu richten. Ein Merkblatt für Antragsteller ist im Ref. Q.31 zu beziehen. Im Antrag müssen alle Geräte aufgeführt sein, auf die sich die Zulassung bzw. der Nachtrag beziehen soll. Falls bestehende Zulassungen erweitert werden sollen (Nachtrag), muß das Zulassungszeichen angegeben sein. Der Ausbau (mögliche Optionen) und die Version der Geräte muß angegeben sein. Falls erforderlich, wird das Fachlabor PTB-intern durch das Projekt 1.201 umterstützt. Dieses führt dann die Prüfung der Schnittstellen und der Software durch und stellt für das Labor einen Prüfbericht aus. Das Fachlabor 3.14 bzw. 1.33 stellt nach erfolgreicher abgeschlossener Prüfung die Zulassung aus.

### 4.2 DSFG-Schnittstelle

Bisher sind DSFG-Schnittstellen nur als Erweiterung bestehender Geräte zugelassen worden. Diese waren als Ergänzung der zugelassenen Meßgeräte aufzufassen, ohne daß der bestehende Funktionsumfang des Gerätes erweitert oder verändert wurde. Sie waren meist als separate Prozessorkarte in das Gerät integriert. In solchen Fällen kann die Zulassungsprüfung sehr einfach bleiben. Für den Fall, daß die weiteren Funktionen von DSFG, wie z.B. parametrieren der Software, realisiert werden sollen, muß die Zulassungsprüfung auch diese Teile umfassen.

### 4.3 Häufige Fragen zur Dokumentation

Viele der im folgenden aufgelisteten Fragen sind anhand der DSFG-Festlegungen bereits beantwortet. Um Rückfragen zu ersparen, sollte der Antragsteller sich trotzdem die Mühe machen, den Realisierungsumfang zu dokumentieren und die Ausführung zu erklären.

#### Erforderlich ist die folgende Dokumentation:

##### Allgemeines

1. Übersichtsdiagramm der Struktur einer von Ihnen angestrebten Gasmeßanlage (Geräte- und Hardwarekomponenten) mit Kennzeichnung der eichpflichtigen Datenquellen und Datensinken
2. Übersicht und Beschreibung aller Funktionen des von Ihnen realisierten Gerätes
3. Falls vorgesehen, Bedingungen für die Anzeige des "ungeeichten Betriebes" o.ä.
4. Angaben zur Hardware des Rechners, auf dem das Gasmeßprogramm ablaufen soll

#### So weit vorhanden, sollte die Prüfbescheinigung (VEW) vorliegen:

5. Prüfbericht mit Beschreibung aller durchgeführten Prüfungen
6. Ergebnis der Schicht 7 Prüfung, z.B. Variablennamen, Parameter fernsetzen

#### Für die zu prüfende Software muß vollständig dokumentiert sein:

7. Angaben zu den Modulen der Software (kurze Funktionsbeschreibung ggf. Struktogramm), unterteilt in eichpflichtige Funktionen (z.B. Meßwertbildung, Kalibrierfunktionen, Sicherung der Telegramme und der Konfiguration) und nicht eichpflichtige Funktionen
8. soweit vorhanden, Berechnung und Werte aller Programmchecksummen, realisiertes Paßwort-Handling, Sicherung der Telegramme und Handling des CRC-Preset
9. Möglichkeiten der Beeinflussung (setzen und parametrisieren) und des Nachladens von eichpflichtigen Parametern, Belegung und Möglichkeit der eichtechnischen Sicherung von DIP-Schaltern
10. Wie ist die Trennung eichpflichtiger und nicht eichpflichtiger Module realisiert?
11. Eingriffsmöglichkeiten des Service auf die Konfiguration der Anlage
12. Durchführung möglicher Einschalt- und Selbsttests sowie Reaktionen im Fehlerfall
13. Mögliche Plausibilitätsprüfungen z.B. bei Fehladressierung oder Zeitüberschreitungen

#### Die zu prüfenden Schnittstellen müssen vollständig dokumentiert sein:

14. Angaben über alle Schnittstellen an Ihrem Gerät (Zweck und Funktion im System)
15. Vollständige Angaben über den realisierten Befehlsumfang (z.B. gegliedert gemäß DSFG-Festlegung)
16. Erläuterung des Ablaufs der Datenübertragung, ggf. Abweichungen von der DSFG-Festlegung

## 5 Schlußbemerkung

In der Zulassungspraxis wird häufig die Erfahrung gemacht, daß fertige Geräte vorgestellt werden, bei denen wesentliche Anforderungen erst durch Nachbesserungen erfüllt werden können. Dies führt zu Mehraufwand und Zeitverzug. Die DSFG-Schnittstelle zeichnet sich dadurch aus, daß die eichtechnischen Anforderungen in der allgemeinen Schnittstellendefinition enthalten sind, so daß beim Entwurf eines Gerätes diese Aspekte von Anfang an berücksichtigt werden.

#### Literatur

- |                     |   |
|---------------------|---|
| /PTB-A 50.1/        | Schnittstellen an eichpflichtigen Geräten                                     |
| /PTB-A 50.5, Entw./ | Software in eichpflichtigen Geräten   |
| /DVGW G 485/        | Digitale Schnittstelle für Gas, Kommunikationsbeschreibung, Allgemeiner Teil, |
| /DVGW G485 Add./    | Hinweise zur Implementierung der DSFG   |

## Prüfung von Schnittstellen

Im Zulassungsantrag:

vorgesehene Verwendung der Schnittstelle für Zusatzeinrichtungen:

- A: im eichpflichtigen Verkehr
- B: außerhalb der Eichpflicht
- C: keine Verwendung vorgesehen

Im Zulassungsschein für das Meßgerät:

für alle Schnittstellen Aussagen über

- Rückwirkungsfreiheit
- Richtigkeit
- Verwendung
- eichtechnische Behandlung

Klassifizierung	Verwendung der Schnittstelle			
	<i>im eichpflichtigen Verkehr</i>		<i>außerhalb der Eichpflicht</i>	<i>keine</i>
	A1	A2	B	C
Prüfung der Richtigkeit	bestanden	bestanden	ungeprüft oder nicht bestanden	ungeprüft oder nicht bestanden
Prüfung der Rückwirkungsfreiheit	nicht bestanden	bestanden	bestanden	ungeprüft oder nicht bestanden
Austauschbarkeit der Zusatzeinr.	gem.Zulassung	gem.Zulassung	beliebig	keine
Eichtechn. Sicherung	gesichert	offen	offen	gesichert
Beispiel für Kennzeichnung am Gehäuse	keine	keine	nicht für eichpflichtige Geräte	keine

## High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of Methane

*Andrew Dale, Christopher Lythall, John Aucott, Courtney Sayer*  
Department of Trade and Industry  
Leicester, United Kingdom

### Abstract

The enthalpy of combustion of methane is the most important property used in the determination of the calorific value of natural gas. Only two sets of values with high accuracy and precision and measured under appropriate conditions have been published since it was first determined in 1848. These studies were by Rossini, at the National Bureau of Standards in the USA in 1931, and Pittam and Pilcher, at the University of Manchester in 1972.

This report details the design and operation of a high precision constant-pressure gas burning calorimeter, based on the design of those used in the previous studies, to measure the superior enthalpy of combustion of ultra-high purity methane at 25°C.

The use of modern equipment and automatic data collection leads to a value, traceable to national standards, of  $890.61 \text{ kJ mol}^{-1}$  with a combined standard uncertainty of  $0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This is in full accord with the value of  $890.63 \text{ kJ mol}^{-1}$  calculated from the average of Rossini's and Pittam and Pilcher's work (with a random uncertainty based on 1 standard deviation of  $0.53 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

## 1. Introduction

The Reference Calorimeter at the Gas Measurement Branch (GoMB) of the Department of Trade and Industry was designed to be the primary standard for determining the heat of combustion of natural gas samples. The instrument is based on the one used by Pittam & Pilcher, at the University of Manchester in the late 1960s, to study the heat of combustion of methane and other hydrocarbons [1] [2]. This instrument was in turn based on the one built by Rossini, at the National Bureau of Standards in the USA in the early 1930s, to study the heat of formation of water [3] and the heats of combustion of methane and carbon monoxide [4].

There have been three major changes from the designs of the previous workers. 1) We directly weigh the sample of gas burnt, 2) we control the experiment and collect data automatically by computer and 3) we take measurements at a faster rate.

The experiment produces a superior heat of combustion in kilojoules per gram, at a constant pressure, for combustion at 25°C. For a single component gas, such as methane, the result can be given in kilojoules per mole.

The experimental procedure has been analysed to calculate systematic and random uncertainties according to the method described in the latest ISO guide on uncertainty determinations [5]. The method is based on weighting the uncertainties of each individual term in the calculation. The weights are derived from the partial derivative of the equations used in the calculations with respect to each term. The heat of combustion for several sets of determinations have been compared with the uncertainty analysis and the values agree.

The Reference Calorimeter was constructed and refined by Mr C Lythall. The author, working under the direction of Mr J Aucott and Dr C Sayer, took over the operation of the instrument in February 1993, making minor improvements and calculating the uncertainties. This paper describes the Reference Calorimeter; shows how it is different to previous calorimeters; gives the uncertainty on results; and gives the heat of combustion of methane.

## 2 Calorimeter Theory

The objective of calorimetry is to measure the quantity of energy involved in a particular reaction. In the case of the Reference Calorimeter the reaction is the complete combustion of a hydrocarbon fuel gas. This is achieved by allowing the energy liberated in the reaction to be given to a well stirred liquid, in a calorimeter, and measuring its temperature rise. Multiplying this temperature rise by the energy equivalent of the calorimeter gives the amount of energy liberated in the reaction. The energy equivalent is the energy required to raise the temperature of the calorimeter by one degree Centigrade at the same mean temperature as the combustion experiment. It is determined by electrical calibration experiments.

An ideal calorimeter would be thermally isolated from its environment so that the temperature change observed is due solely to the reaction. Isolation from the environment is not possible in practice so a calorimeter is usually surrounded by a thermostatically controlled jacket and allowance made for the various sources and sinks of energy. In the Reference Calorimeter there are three external influences and they are all sources of energy:-

- the water stirrer;
- the self heating of the temperature measuring device;
- energy flowing from the jacket to the calorimeter due to the temperature difference.

Figure 1 shows a temperature versus time curve for a typical experiment (combustion or calibration). Data collection starts at a predetermined temperature. The temperature of the calorimeter is allowed to rise, due to the influences mentioned above, for 750 seconds. This is the fore period. At time  $t_b$ , the main period begins as either combustion is initiated or the calibration heater is switched on. During the main period, which continues for 1030 seconds, the temperature quickly rises by about 3°C. At the end of the heat input the main period continues for an extra 1020 seconds, to time  $t_e$ , to allow the calorimeter to equilibrate. The aft period then begins, where the temperature rise is again solely due to the external influences, and continues for 1780 seconds.

The observed temperature rise during the main period is due to the energy liberated from the reaction and the energy from the three external influences. This temperature rise is corrected by use of the fore and aft period data to remove the temperature rise due to the external influences.

The rate of change of temperature of the calorimeter during the fore and aft periods is given by the equation:

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_j - T). \quad (1)$$

where:  $T$  is the temperature of the calorimeter;  $T_j$  is the jacket temperature;  $u$  is a constant power input due to the stirrer and the thermometer; and  $k$  is the cooling constant due to thermal leakage from the jacket derived from Newton's Law of cooling.

If left for a long time the calorimeter will reach a temperature  $T_{inf}$ , above the jacket temperature. At this point  $dT/dt = 0$  and from equation (1)  $T_j = T_{inf} - u/k$ . Substituting for  $T_j$  in equation (1) gives:

$$\frac{dT}{dt} = k(T_{inf} - T). \quad (2)$$

Integrating equation (2) gives:

$$T = T_{inf} - (T_{inf} - T_0) \exp(-kt). \quad (3)$$

where  $T = T_0$  at  $t = 0$  is not the same for the fore and aft period.

The temperature versus time data for the fore and aft periods is initially fitted to equation (2) using a linear regression. Taking  $T_f$  and  $T_a$  as the mid-point temperatures of the fore and aft

periods and using  $g_f$  and  $g_a$  to denote the equivalent  $dT/dt$  we can eliminate  $T_{inf}$  from equation (2) to give:

$$k = \frac{g_f - g_a}{T_a - T_f}$$

and

$$T_{inf} = \frac{g_f T_a - g_a T_f}{g_f - g_a}.$$

Using these values of  $k$  and  $T_{inf}$  the data is now fitted to equation (3), using a linear regression of temperature versus  $\exp(-kt)$ , for both the fore and aft periods. This gives accurate values for  $T_{inf}$  and  $T_0$ . The values of  $T_{inf}$  for both periods should be the same. Using these new values the temperatures,  $T_b$  and  $T_e$ , at the beginning and end of the main heating period, at times  $t_b$  and  $t_e$ , can be interpolated, using equation (3).

The corrected temperature rise is now found by subtracting  $T_{ex}$ , due to the external energy sources, from the temperature rise  $T_e - T_b$ . This correction is evaluated using an integrated form of equation (2):

$$T_{ex} = k \int_{t_b}^{t_e} (T_{inf} - T) dt$$

$$\therefore T_{ex} = k(T_{inf} - T_m)(t_e - t_b)$$

where

$$T_m = \frac{1}{(t_e - t_b)} \int_{t_b}^{t_e} T dt.$$

$T_m$  is the mid-point temperature of the main period. It is found by numerical integration of the temperature versus time data using the trapezium rule. It is not necessarily equal to  $(T_b + T_e) / 2$ .

There are several energy sources or sinks in a gas burning calorimeter which need to be corrected for. These can be either quantified or eliminated. To quantify them they need to be measured. To eliminate them they must be constant from run to run. To eliminate the constant ones a short run is performed where gas is burnt for about eighty seconds instead of 16 minutes. The energy input and mass of gas used in the short run are subtracted from the equivalent values for the long gas run thus eliminating the effects.

Calibration of a calorimeter to determine the energy equivalent can be achieved in one of two ways: 1) by burning a gas of known heat of combustion (e.g. Hydrogen), or 2) by electrical heating. Each method has advantages and disadvantages. The Reference Calorimeter is calibrated electrically as this is traceable to national standards. The rate of energy input during the calibration is set by the voltage and current flowing through the heater. The same rate of energy input is achieved during a gas burn by choosing an appropriate gas flow rate.

### **3 Construction and Operation**

#### **3.1 Basic structure**

The Reference Calorimeter is shown in figure 2. It consists of two nested cans with an air gap between them. The inner can is filled with distilled water and contains: a glass reaction vessel with heat exchanger; a calibration heater; a constant speed stirrer; and a platinum resistance thermometer (Tinsley). A recess is included for the insertion of a cold finger to bring the calorimeter to its starting temperature. The cold finger is removed and the recess plugged when the calorimeter is in use. Where components pass through the lid of the inner can they are sealed with o-rings and silicon rubber to prevent water loss.

The inner can sits on three plastic feet, on the base of the outer can, keeping a uniform distance between the two. The outer can is closed at the top by a hollow lid and is immersed to just above the bottom of the lid in a thermostatically controlled bath of water. This water is pumped through the hollow lid thus keeping a constant temperature environment around the inner can.

The outer bath is temperature controlled at about 27.3°C. There is constant background cooling from a coil supplied with a 10°C water and antifreeze mixture. Power is supplied to the bath heater from an Automatic Systems Laboratories (ASL) Series 3000 Precision Temperature Controller connected to an ASL F17 Resistance Bridge and a platinum resistance thermometer. This system keeps the bath temperature stable to  $\pm 0.001^\circ\text{C}$  during a run.

#### **3.2 Temperature Measurement and Data Collection**

The platinum resistance thermometer feeds one side of an ASL F18 Resistance Bridge with a Tinsley 25 $\Omega$  standard resistor (type 5685) balancing the other side. Resistance ratio readings are recorded every three seconds. The 25 $\Omega$  standard resistor is immersed in an oil filled bath controlled to 20°C. The temperature of the resistor is measured and is stable to better than 0.1°C. The temperature is used to calculate the value of the 25 $\Omega$  resistor from its calibration curve.

Calorimeter control and data collection are carried out by a Cube EuroBeeb running Real Time Basic. This is an event driven language whose event timings are accurate to better than 0.002 seconds. The EuroBeeb has IEEE488, RS232 and digital I/O interfaces. At the end of a run the data is passed to a PC for processing.

#### **3.3 Gas runs**

##### **3.3.1 Overview**

Combustion of the sample gas takes place inside the glass reaction vessel submerged in the water in the inner can. Ultra high purity oxygen is mixed with argon and then fed to the burner, through one arm of the vessel. Here it mixes with the fuel gas, supplied along a second arm. The argon acts as a moderator to lift the flame off the tip preventing decomposition of the sample, heat transfer up the arm and carbon build-up on the tip. A second feed from the oxygen supply goes to the base of the reaction vessel through a third arm to provide an oxygen rich atmosphere.

Two platinum electrodes act as a spark gap just above the tip of the burner. A series of 20 kV pulses to ignite the gas are supplied from a car ignition coil and fed to the electrodes along wires situated inside two of the arms of the reaction vessel.

##### **3.3.2 Gas sample**

A 250 ml cylinder is filled to a pressure of 14 bar with the sample gas. The cylinder weighs about 190g and about 1g of gas is burnt during a run. Weighings of the cylinder before and after a run

are carried out on a Mettler AT201 balance which reads to  $10^{-5}$  g. To allow for buoyancy changes, which can be quite sizeable, a dummy cylinder of identical external volume is weighed at the same time. A change in the weight of the dummy is applied as a correction to the weight of gas used.

The cylinder is connected to one arm of the reaction vessel via an ultra-fine flow needle valve. Near the end of the fore period the computer opens two valves to start the oxygen and argon flowing. Sixty seconds later, on a signal from the computer, the operator manually opens the valve on the cylinder. A series of sparks to ignite the gas is initiated by the computer at the same time. Once ignition has occurred, the operator continuously adjusts the needle valve to maintain a constant flow rate. The flow rate is set to give the same rate of temperature rise as the calibration runs.

At the end of the gas burn the operator turns off the sample gas and the computer switches on a flow of argon to purge the needle valve and fuel line to ensure that all the gas leaving the cylinder is burnt. Thirty seconds later all gases are switched off and the equipment is allowed to continue to the end of the aft period. The cylinder is removed and reweighed.

### 3.3.3 Reaction products

The hot combustion gases flow out of the reaction vessel, through the heat exchanger, and give their energy to the water, leaving the calorimeter at the prevailing calorimeter temperature. The gases then pass into a chain of three water absorption tubes and an electronic carbon monoxide monitor.

The carbon monoxide monitor is used to check for incomplete combustion. Test runs are conducted to find the correct flow rates, for the argon, and primary and secondary oxygen, to reduce the CO level as much as possible, while still being able to ignite the gas.

The water absorption tubes contain magnesium perchlorate. These are weighed on the Mettler balance against a dummy tube to correct for buoyancy changes. When magnesium perchlorate absorbs water it expands in volume by  $0.6 \text{ cm}^3$  per gram of water absorbed. This expansion displaces an equivalent volume of oxygen from within the tubes so appearing as a weight loss. This loss is calculated and applied as a correction to the weight of water. Newly filled tubes are conditioned for 12 hours prior to use by flowing dry oxygen through them.

### 3.3.4 Water leaving the calorimeter

Most of the water produced during combustion condenses and remains as a liquid in the reaction vessel. However, about 10% of the water is carried out of the vessel during the combustion period as a vapour. This water represents about 470 joules as its heat of condensation is not given up ( $2441.78 \text{ J g}^{-1}$ ). At the end of the run the output arm from the reaction vessel is flushed with oxygen for 20 minutes to transfer all traces of water in this arm to the water absorption tubes. This also ensures that the absorption tubes are filled with oxygen as they were when first weighed. The tubes are then removed, weighed and a correction applied to the energy balance.

### 3.3.5 Water remaining in the calorimeter

The water absorption tubes are reconnected to the outlet of the reaction vessel and oxygen is used to flush out the remaining water overnight. This water represents an increase in energy equivalent of the calorimeter. It is corrected for by adding half the heat capacity ( $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) of the weight of water times the temperature rise. It represents about 12 joules.

### 3.3.6 Gas corrections

The temperatures of the oxygen, argon and fuel gas are usually different to the mid point of the reaction. This represents a source or sink of energy to the experiment that needs to be corrected for. The duration of the gas flows is timed by use of the pulse counter and the off-air frequency standard described in section 3.4. This time along with the measured flow rates of the gases gives the total volume of gas fed into the calorimeter during the run. The gases are assumed to be at room temperature so the total source or sink of energy is calculated using the molar heat capacities of the various gases (methane  $35.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , oxygen  $29.37 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , argon  $20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). The closer the room temperature is to the mid-point of the reaction the smaller is the correction. For this reason the room is kept at  $25^\circ\text{C}$ . This correction can be up to  $\pm 20$  joules depending on the temperatures.

### 3.3.7 Correction to 101.325 kPa

The reaction takes place at the prevailing atmospheric pressure plus the excess pressure in the reaction vessel. These pressures are measured during the run and the Van't Hoff equation is used to correct the result to 101.325 kPa:

$$q = nRT \ln\left(\frac{P}{101.325}\right)$$

where:  $q$  is the energy to be added to the experiment;  $P$  is the total pressure in the reaction vessel;  $R$  is the gas constant;  $T$  is the absolute temperature; and  $n$  is the number of moles decrease in gaseous volume. The energy correction can be up to  $\pm 80$  joules.

### 3.3.8 Other energy corrections

There is a small correction due to the water vapour left in the reaction vessel after the second flushing. The volume of vapour represents 7 joules of energy not given up by condensing. This correction varies slightly with temperature and pressure but mostly cancels itself out between long and short runs.

Two other corrections that need to be applied are for: 1) energy from the spark; 2) effects due to incomplete combustion at ignition and extinction. These two factors could be quantified by performing runs where no gas is burnt and measuring the temperature rise. On the Reference Calorimeter these factors are corrected for by conducting a short gas run where gas is burnt for about eighty seconds. The mass of gas which is lost at ignition and extinction and the energy input due to the spark should be the same for long and short runs. So if the energy liberated and the mass of gas burnt in the short run ( $E_s$  and  $m_s$ ) are subtracted from the energy and mass for the long run ( $E_l$  and  $m_l$ ), the resultant values should then be due to just the gas burnt, i.e. heat of combustion =  $(E_l - E_s) / (m_l - m_s)$ . Only long and short runs within a few days of each other are used together for calculating the heat of combustion. This prevents any variations in sparking conditions from affecting the results.

## 3.4 Electrical Calibration

A  $50\Omega$  heater was constructed by winding resistance wire around a small hollow cylinder. This is connected to a stabilised 50 volt power supply via a Tinsley  $1\Omega$  standard resistor (type 1659). A Solatron type 7065 Microprocessor Voltmeter switches every three seconds between measuring the voltage across the  $50\Omega$  heater and the  $1\Omega$  resistor. The voltage across the  $1\Omega$  gives the current flowing in the circuit. To stabilise the temperature of the  $1\Omega$  resistor it has been removed from its case and is suspended in the oil in the same bath as the  $25\Omega$  resistor. Its temperature is measured

and is stable to better than 0.1°C. The value of the 1Ω resistor is calculated from its temperature coefficient. When heating is not required, a dummy 50Ω heater is switched into circuit to stabilise the power supply and 1Ω resistor.

The duration of the heating period is measured by a Malden 8816 pulse counter fed from a Quartzlock 2A Off-Air Frequency Standard (Dartington Frequency Standards). The Quartzlock gives a 10 MHz signal phase locked to the BBC Radio 4 transmissions on 198 kHz.

The product of time, voltage and current gives the energy input into the calorimeter. Using the corrected temperature rise then gives an energy equivalent for the calorimeter in terms of joules per Kelvin. Calibration runs are fully automatic once started and up to four runs can be performed in a day. Several runs are averaged to produce long and short energy equivalents for use in the long and short gas runs.

#### **4 Differences with previous experimenters**

There are several differences between the Reference Calorimeter and those used by Rossini and Pittam and Pilcher. These differences are:-

##### **Mass of gas burnt**

GoMB - gas is directly weighed; correction for unburnt gas from short runs;

Rossini - mass of gas determined from mass of water produced;

Pittam & Pilcher - mass of gas determined from mass of carbon dioxide produced.

##### **Calibration**

GoMB - electrically; voltage and current readings taken alternately every three seconds;

Rossini - electrically; voltage and current readings taken every minute;

Pittam & Pilcher - burning hydrogen and oxygen.

##### **Temperature readings**

GoMB - every 3 seconds;

Rossini - every minute during the reaction and every 2 minutes in fore and aft periods;

Pittam & Pilcher - every 30 seconds.

##### **Spark energy**

GoMB - short runs to correct for spark energy;

Rossini - experiments conducted to determine spark energy;

Pittam & Pilcher - short runs to correct for spark energy.

## 5 Heat of Combustion of Methane

Two sets of determinations of the heat of combustion of methane have been carried out using the Reference Calorimeter (Lythall and Dale). These results along with those of Rossini and Pittam and Pilcher are given in table 1. Rossini's results have been reworked by Armstrong and Jobe to bring them into line with modern values of energy, temperature and molar-mass [6].

Table 1. Heat of Combustion of Methane.  
kJ mol<sup>-1</sup>

Rossini	Pittam & Pilcher	Lythall	Dale
891.82	890.36	890.60	890.34
890.63	891.23	890.69	890.11
890.01	890.62	890.87	890.49
890.50	890.24	890.62	891.34
890.34	890.61	890.81	890.36
890.06	891.17	890.94	890.44
		890.71	890.47
		890.59	890.87
		890.64	890.31
			890.33
890.56	890.71	890.72	890.51

Rossini ignored his first result to give a mean of 890.31 kJ mol<sup>-1</sup>. ISO6976-1983 [7], gives a value of 890.36 kJ mol<sup>-1</sup>. The draft second edition [8] proposes a value of 890.63 kJ mol<sup>-1</sup> calculated as the average of all of Rossini's results and Pittam and Pilcher's results.

The mean of the measurements taken using the Reference Calorimeter is 890.61 kJ mol<sup>-1</sup>.

## 6 Uncertainty analysis

The method given in the ISO publication "Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement" was used to evaluate the uncertainties present in the Reference Calorimeter. The method analyses the equations relating the input quantities,  $x_i$ , to the output quantity,  $f$ . The input quantities fall into three categories:

- 1) physical constants taken from reference books;
- 2) values from calibration certificates; and
- 3) measurements taken during the experiment.

Each input quantity is analysed to calculate its uncertainty,  $u(x_i)$ . If equipment is calibrated by a NAMAS registered laboratory (or international equivalent) then the certificate should state the uncertainty. Equipment needs to be calibrated frequently as values can drift with time.

For measurements taken during the experiment, the uncertainty should include figures for: accuracy of the instrument; drift; and readability of the scale. These values should be found in the manufacturers' handbooks or they may have to be evaluated.

The individual uncertainties are combined using equation 4. This weights each uncertainty by an amount depending on the partial derivative of the equation relating  $f$  and  $x_i$ .

$$u_c^2(f) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (4)$$

where:  $f$  is the equation relating heat of combustion to the input values  $x_i$ ;  $u_c(f)$  is the combined standard uncertainty on  $f$ ; and  $u(x_i)$  is the uncertainty on the input value  $x_i$ .

Listing the individual terms in the summation shows the relative sizes of the uncertainties. In the Reference Calorimeter the largest uncertainty is due to the weighing of the gas cylinders.

For the Reference Calorimeter, the combined standard uncertainty,  $u_c$ , for a set of heat of combustion measurements for methane on a molar basis is  $0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

To check the reliability of the uncertainty analysis several sets of results for the same gas can be compared. This allows systematic factors, such as equipment drift and re-calibration, to affect the readings and give variability. The two sets of determinations which have been carried out using the Reference Calorimeter are  $890.72 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $890.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The spread of these results about their mean is  $\pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  which is consistent with the value given by the uncertainty analysis.

The individual results which make up the two sets of measurements carried out on the Reference Calorimeter show standard deviations of  $0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$  on 9 readings and  $0.35 \text{ kJ mol}^{-1}$  on 10 readings. These results give random uncertainties of  $u_r = \text{sd} / \sqrt{n} = 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $0.11 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectively. The value of the random uncertainty, calculated as part of the overall combined standard uncertainty, is  $0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Lythall's results are consistent with this value however Dale's results show a greater spread.

## 7 Conclusions

The Reference Calorimeter is an accurate and precise instrument for measuring the superior heat of combustion of methane at  $25^\circ\text{C}$ . The Reference Calorimeter gives a value of  $890.61 \text{ kJ mol}^{-1}$  with an uncertainty of  $0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ . This compares well with the value of  $890.63 \text{ kJ mol}^{-1}$  (with a random uncertainty based on 1 standard deviation of  $0.53 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) proposed in the draft ISO6976.

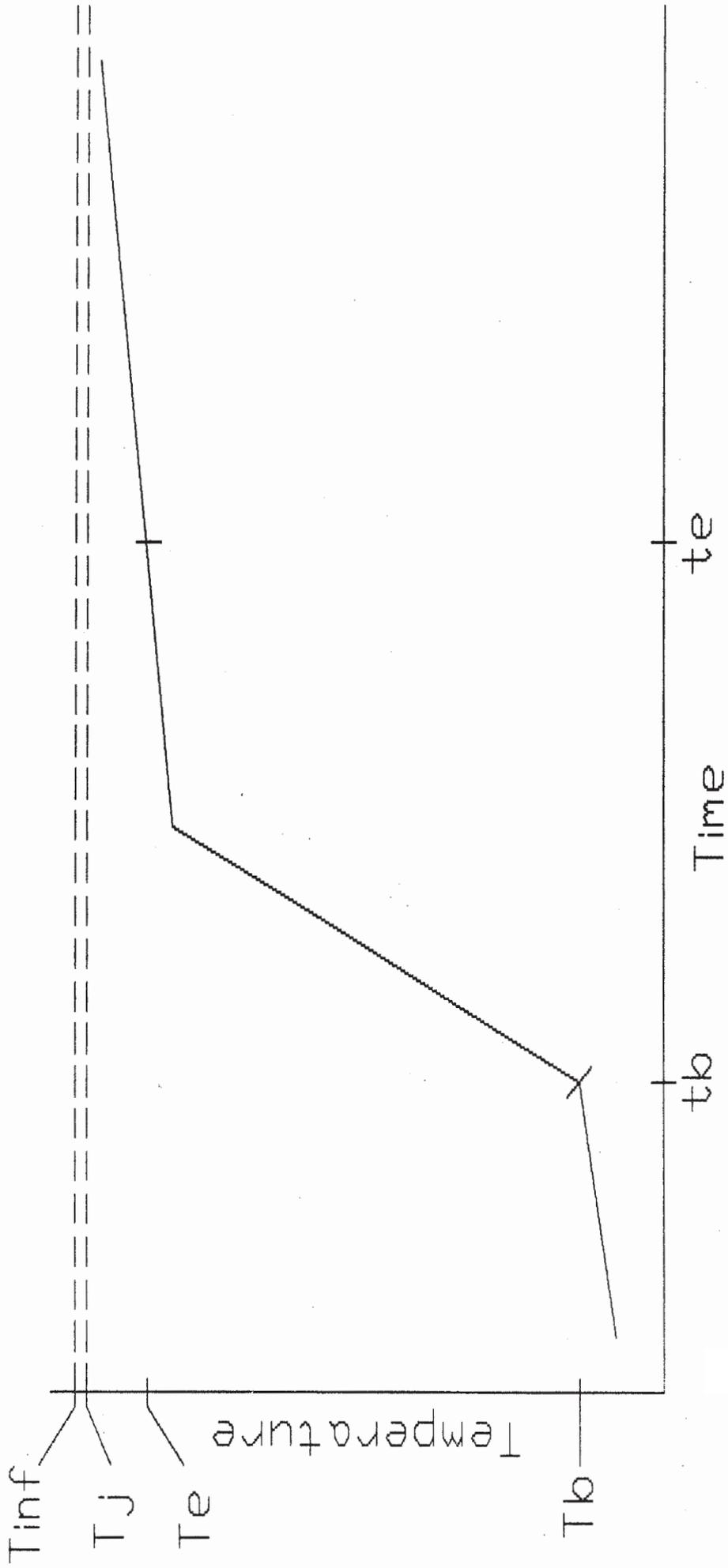


Figure 1. Temperature versus time curve for a typical combustion or calibration experiment

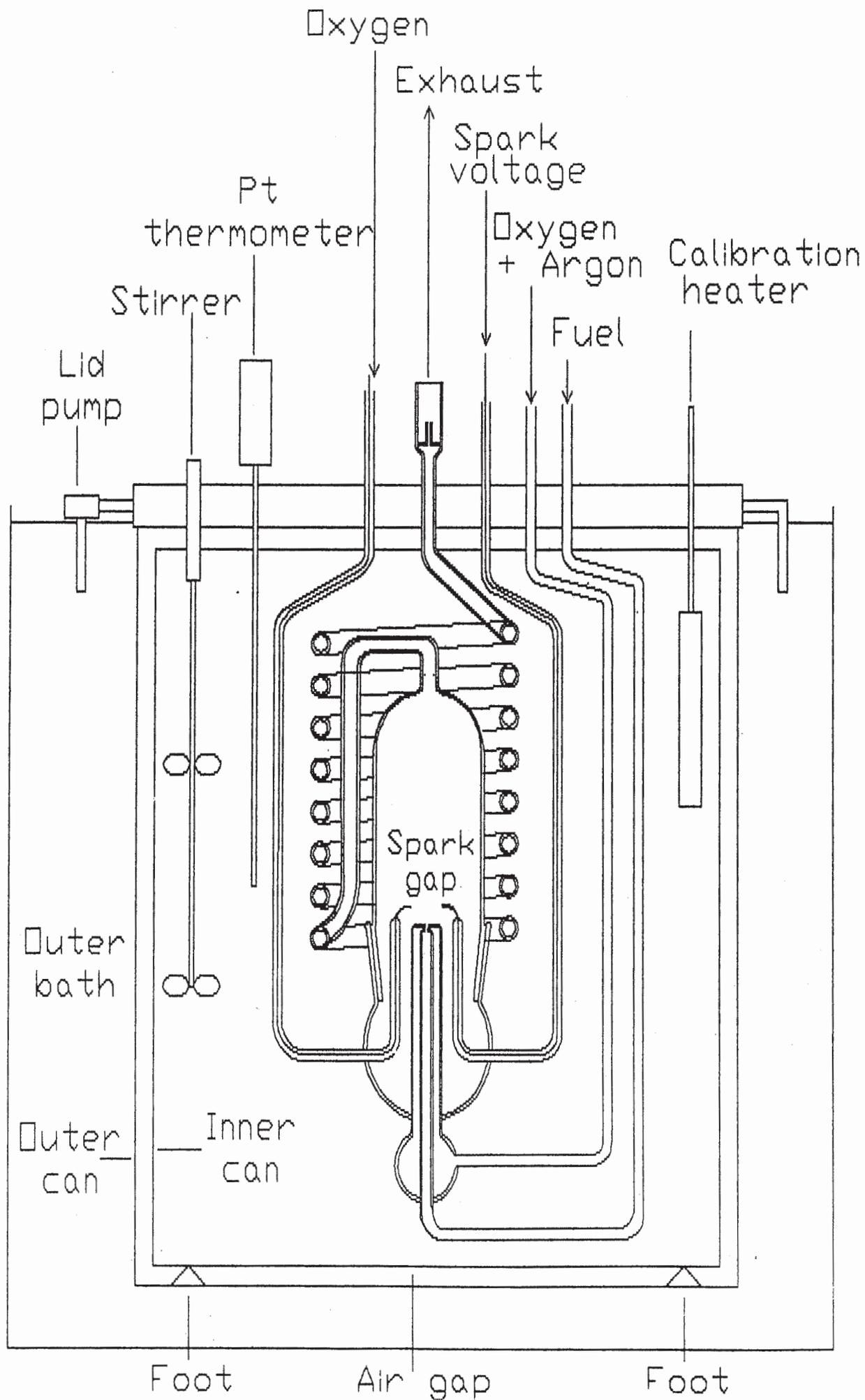


Figure 2. The Reference Calorimeter

**References - Enthalpy of Combustion of Methane - Andrew Dale**

- [1] Pittam D A and Pilcher G 1972 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 68 2224-2229
- [2] Pittam D A 1971 *The measurement of Heats of Combustion by Flame Calorimetry MSc Thesis, University of Manchester*
- [3] Rossini F D 1931 *The Heat of Formation of Water Journal of Research National Bureau of Standards* 6 1-35
- [4] Rossini F D 1931 *The Heats of Combustion of Methane and Carbon Monoxide Journal of Research National Bureau of Standards* 6 37-49
- [5] International Standards Organisation Technical Advisory Group on Metrology 1993 *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (Switzerland: International Organisation for Standardization)
- [6] Armstrong G T and Jobe T L jr 1982 *Heating Values of Natural Gas and its Components* US Dept. of Commerce NBSIR 82-2401
- [7] 1983 *ISO6976 Natural gas - Calculation of calorific value, density and relative density* (Switzerland: International Organization for Standardization)
- [8] 1991 *Draft ISO6976/BS 3156, Analysis of Fuel Gases Section 11.5 Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from composition* (London: British Standards Institute)



## RÜCKFÜHRUNG VON GASANALYSEN

Werner Hässelbarth  
 Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
 D-12200 Berlin, Germany

Eberhard Riedel  
 D-47447 Moers, Germany

### Zusammenfassung

Die Rückführung von Meßergebnissen - das Knüpfen von Kalibrierketten - bis hin zu anerkannten Normalen ist kein Selbstzweck. Die Forderung nach Rückführbarkeit dient vielmehr einem höheren Zweck: Der Einführung einer Beweispflicht für die Genauigkeit von Ergebnissen, hier neben der Präzision vor allem der Richtigkeit. Das gilt gleichermaßen für die physikalische Meßtechnik wie für die (quantitative) chemische Analytik.

Während in der Meßtechnik Kalibrierketten aus Maßverkörperungen und Meßgeräten bestehen, sind in der chemischen Analytik Referenzmaterialien - in der Gasanalytik "Kalibriergase" genannt - die hauptsächlichen Werkzeuge für die Rückführung von Ergebnissen.

### 1 Einführung

In den einschlägigen Normen der Qualitätssicherung (ISO 9000, EN 45 000) wird die Rückführbarkeit von Meßergebnissen bzw. Kalibrierungen auf internationale oder nationale Normale gefordert. Diese Forderung hat - insbesondere in der extremen Ausprägung als "Rückführbarkeit auf SI-Einheiten" - in der chemischen Analytik erheblichen Klärungsbedarf verursacht.

Dieser Beitrag setzt sich mit folgenden Fragen auseinander:

- Welchem Zweck dient die Forderung der Rückführbarkeit?
- Welcher Art sind die Normale, auf die die Ergebnisse chemischer Analysen rückführbar sind?
- Wie wird, dargestellt am Beispiel der Gasanalytik, besonders im Spurenbereich, die Rückführbarkeit von Kalibrierungen sichergestellt?

Traceability - zu deutsch: Rückführbarkeit oder auch Rückverfolgbarkeit - gehört heute zu den Hauptbegriffen der Qualitätssicherung. Das ist im wesentlichen den Internationalen Normen der Reihe ISO 9000 bis 9004 zu verdanken, in denen dieser Begriff zwar nicht erstmalig definiert, jedoch mit großer Breitenwirkung thematisiert wurde - und dies so erfolgreich, daß "Traceability" mittlerweile einen ansehnlichen Rang in der Liste der technischen Modewörter einnimmt.

Unglücklicherweise ist dieser Begriff mit einer Vielzahl von Bedeutungen und Interpretationen belegt. In der einschlägigen Begriffsnorm DIN ISO 8402 [1], in der die Grundbegriffe der Qualitätssicherung zusammengestellt sind, werden bereits drei Hauptbedeutungen unterschieden:

### **Traceability - Rückverfolgbarkeit**

Vermögen, den Werdegang, die Verwendung oder den Ort einer Einheit anhand aufgezeichneter Kennzeichnungen verfolgen zu können.

#### *Anmerkung*

Der Begriff Rückverfolgbarkeit kann einen von drei wesentlichen Sinngehalten haben:

- a) in Beziehung auf ein Produkt betrifft Rückverfolgbarkeit
  - die Herkunft von Material und Teilen,
  - die Verarbeitungsgeschichte des Produkts,
  - die Verteilung und den Verbleib des Produkts nach seiner Auslieferung;
- b) im Sinne der Kalibrierung bringt Rückverfolgbarkeit Meßeinrichtungen in eine Verbindung mit nationalen oder internationalen Normalen/Standards, Primärnormalen/Primärstandards oder physikalischen Fundamental-Konstanten oder -Eigenschaften oder mit Referenzmaterialien;
- c) Im Sinne der Datenerfassung bringt Rückverfolgbarkeit die überall im Qualitätskreis erzeugten Berechnungen und Daten zuweilen in eine Verbindung mit der Qualitätsforderung an eine Einheit.

Im Rahmen dieses Aufsatzes ist eine eingehende Auseinandersetzung mit all diesen Formulierungen - die nach Auffassung der Autoren mehr Fragen aufwerfen als sie beantworten! - nicht möglich. Für den hier allein interessierenden Anwendungsbereich der Qualitätssicherung von Ergebnissen experimenteller Untersuchungen (Punkt b) lassen sich unmittelbar zwei Hauptbedeutungen des Begriffs "Traceability" klar unterscheiden:

#### **A) Traceability - Rückverfolgbarkeit**

Das Vermögen, mittels Aufzeichnungen nachzuvollziehen, wie ein Ergebnis erzielt wurde.

Rückverfolgbarkeit in diesem Sinne ist in der chemischen Forschung bei der Publikation von Ergebnissen seit langer Zeit eine zur Selbstverständlichkeit gewordene Qualitätsforderung. Wenn ein Chemiker in einer wissenschaftlichen Zeitschrift eine neue chemische Verbindung vorstellt, so müssen (1) das "Kochrezept" und (2) die Identifizierung der Substanz so detailliert und lückenlos beschrieben sein, daß ein beliebiger Fachkollege diese Experimente - Synthese und Charakterisierung - nachvollziehen kann. Von dieser Möglichkeit wird in der "scientific community" auch durchaus Gebrauch gemacht; und wehe dem Autor, wenn ein renommierter Fachkollege hierbei Lücken entdeckt oder gar zu abweichenden Ergebnissen kommt.

Traceability im soeben beschriebenen Sinn zielt im wesentlichen darauf ab, die Entstehungsgeschichte von Ergebnissen transparent zu machen und nicht so sehr darauf, die Qualität dieser Ergebnisse zu dokumentieren. Hiermit hat Traceability in seiner zweiten Hauptbedeutung zu tun, für die im folgenden das Wort "Rückführbarkeit" verwendet wird. "Rückverfolgbarkeit" wird hingegen für Traceability im Sinne von Nachvollziehbarkeit reserviert.

#### **B) Traceability - Rückführbarkeit**

Das Vermögen, mittels dokumentierter Kalibrierungen eine Genauigkeitsangabe zu begründen.

Die allgemein akzeptierte Definition dieses Begriffs stammt aus dem Internationalen Wörterbuch der Metrologie [2] und wurde von zahlreichen Europäischen und Internationalen Normen und Richtlinien, z. B. der wichtigen ISO 10 012 Teil 1 [3] übernommen.

### Traceability - Rückführbarkeit

Eigenschaft eines Meßergebnisses oder des Wertes eines Normals, durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit angegebenen Meßunsicherheiten auf geeignete Normale, im allgemeinen internationale oder nationale Normale, bezogen zu sein.

Auch diese Definition läßt nach Auffassung der Autoren an Klarheit durchaus noch Wünsche und Fragen offen. Das betrifft vornehmlich Ziel und Zweck der Forderung von Rückführbarkeit. Deshalb wird im folgenden für Traceability im Sinne von Rückverfolgbarkeit der eigenen Definition B der Vorzug gegeben.

Es ist keineswegs offensichtlich, daß diese Formulierung dasselbe aussagt wie die Definition des Internationalen Wörterbuchs der Metrologie. Deshalb soll im folgenden Abschnitt zunächst diese Gleichwertigkeit begründet werden. In den weiteren Abschnitten wird dann auf der Grundlage der Definition B erörtert, wie die Forderung der Rückführbarkeit von Meßergebnissen bzw. von Kalibrierungen (a) in der chemischen Analytik allgemein und (b) exemplarisch in der Gasanalytik, insbesondere in der Spurenanalytik von Reinstgasen, umzusetzen ist.

## 2 Zweck der Forderung nach Rückführbarkeit

Die im vorigen Abschnitt zitierte Definition des Begriffs "Traceability - Rückführbarkeit" aus dem Internationalen Wörterbuch der Metrologie bezieht sich auf das in der Meßtechnik physikalischer Grundgrößen etablierte Verfahren zur Beherrschung der Meßunsicherheit.

Um die Meßunsicherheit einer Meßeinrichtung zu quantifizieren und zu minimieren, wird die Meßeinrichtung mit Meßmitteln bekannter Genauigkeit (sog. Gebrauchsnormale) kalibriert und ggf. justiert. Die Genauigkeit der Gebrauchsnormale ist deshalb bekannt, weil sie regelmäßig mit Bezugsnormalen verglichen werden. Diese sind wiederum - eventuell über weitere Zwischenstufen - an ein anerkanntes Meßnormal, in der Regel eines mit dem Status eines nationalen Normals, angeschlossen. Schematisch läßt sich dieses hierarchische Prinzip der Kalibrierkette wie folgt darstellen.

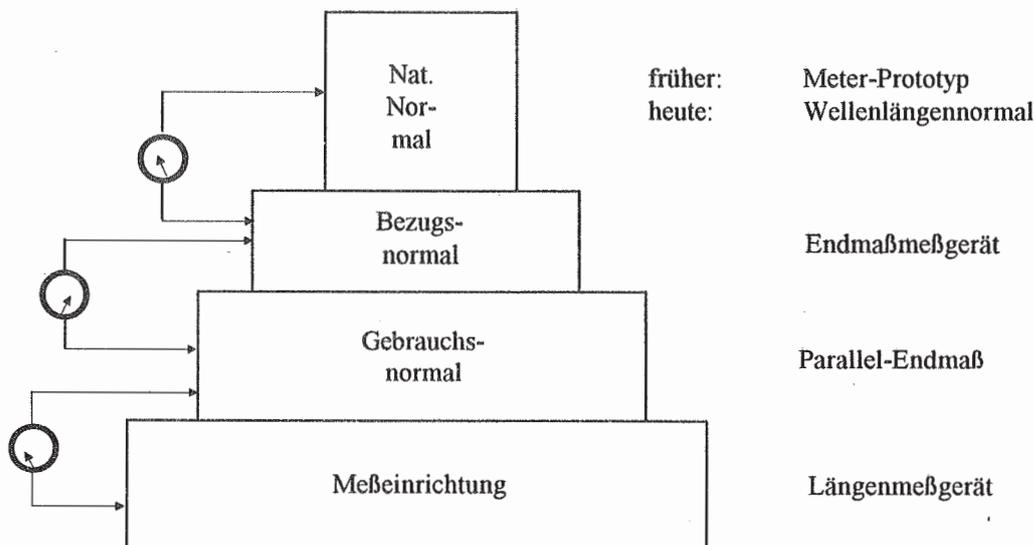


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Kalibrierkette (Längenmeßtechnik)

Auf dem Wege von der Spitze dieser Pyramide zur Basis nimmt die Genauigkeit ab, d. h. die Meßunsicherheit  $u$  nimmt zu: Um die Meßunsicherheit der bei den einzelnen Schritten von einer Stufe zur nächsten durchgeführten Vergleichsmessungen. Es gilt also schematisch

$$u(\text{Bez.}) = u(\text{Nat.}) + u(\text{Vgl.})$$

$$u(\text{Geb.}) = u(\text{Bez.}) + u(\text{Vgl.})$$

$$u(\text{Meß.}) = u(\text{Geb.}) + u(\text{Vgl.})$$

Das folgende Zitat aus der Internationalen Norm ISO 10 012 Teil 1 [3] soll das Prinzip der Kalibrierkette noch einmal mit anderen Worten verdeutlichen.

#### **Kumulativer Effekt der Unsicherheiten**

Für jedes Normal und jedes Meßmittel, das bestätigt wird, ist der kumulative Effekt der Unsicherheiten der einzelnen Stufen der Kalibrierkette zu berücksichtigen. Es sind Maßnahmen zu ergreifen, wenn die Gesamtunsicherheit so hoch ist, daß sie die Möglichkeit, Messungen innerhalb der Fehlergrenzen durchzuführen, wesentlich beeinträchtigt. Einzelheiten über die wesentlichen Komponenten der Gesamtunsicherheit sind aufzuzeichnen. Desgleichen ist aufzuzeichnen, nach welcher Methode diese Komponenten zusammengefaßt werden.

#### *Anleitung*

Eine "Kalibrierkette" bedeutet, daß der Wert eines jeden Normals in der Kette unter Verwendung eines anderen Normals ermittelt worden ist, das in der Regel eine geringere Meßunsicherheit aufweist, bis hin zu einem nationalen oder inter-nationalen Normal.

Ein Meßergebnis ist rückführbar im Sinne der metrologischen Definition, wenn die dem Meßergebnis zugeschriebene Meßunsicherheit zurückverfolgt werden kann bis hin zu einem Meßnormal, dessen metrologische Charakteristika - der verkörperte Wert und seine Unsicherheit - allgemein bekannte und akzeptierte Daten sind. Für jeden der auf diesem Wege durchgeführten Vergleichsschritte muß dessen Meßunsicherheit nach einem allgemein anerkannten Verfahren bestimmt worden sein.

Wozu eigentlich dieser, in Einzelfällen sehr beträchtliche Aufwand bei der Rückführung von Meßergebnissen? Nach allgemein übereinstimmender Auffassung ist ein Meßergebnis - jedenfalls außerhalb der reinen Grundlagenforschung - nichts wert ohne eine Aussage über die Unsicherheit des Ergebnisses, d. h. über die Größe der Meßabweichungen, die unter den gegebenen Bedingungen zu erwarten sind. Um dieser Pflicht zu genügen, reicht es jedoch nicht aus, für die Meßunsicherheit je nach Temperament des Verantwortlichen optimistisch niedrig oder pessimistisch hoch veranschlagte willkürliche Schätzwerte anzugeben. Meßergebnisse sind heute in der Regel "Zwischenprodukte", die weiterverarbeitet werden, wie z.B. im Prüfwesen. Prüfen bedeutet beurteilen, ob ein Produkt festgelegte Forderungen erfüllt. Damit es hierbei nicht zu Fehlentscheidungen kommt - ein Produkt fällt durch die Prüfung, obwohl es tatsächlich die Forderungen erfüllt; ein Produkt besteht die Prüfung, obwohl es tatsächlich die Forderungen nicht erfüllt - bzw. um die Risiken solcher Fehlentscheidungen zu beurteilen, muß die Unsicherheit der als Entscheidungsgrundlage dienenden Meßergebnisse auf realistischem Niveau bekannt sein.

Aus diesem Grunde verlangt die Internationale Norm ISO 9001 [4] im Abschnitt 4.11 - Prüfmittelüberwachung lapidar

Prüfmittel müssen in einer Weise benutzt werden, die sicherstellt, daß die Meßunsicherheit bekannt und mit der betreffenden Forderung vereinbar ist.

Dieser allgemeinen Forderung folgt eine Aufzählung konkreter Maßnahmen, die seitens des Lieferanten zu treffen sind. Der Lieferant muß u. a.

a) die durchzuführenden Messungen und die erforderliche Genauigkeit festlegen sowie die geeigneten Prüfmittel auswählen, die bezüglich der erforderlichen Richtigkeit und Präzision (erforderliche Genauigkeit) geeignet sind;

b) alle Prüfmittel, welche die Produktqualität betreffen können, identifizieren und sie in vorgegebenen Intervallen oder vor dem Einsatz kalibrieren und justieren, und zwar mit zertifizierten Mitteln, die in bekannter Weise an anerkannte internationale oder nationale Normale angeschlossen sind. Wo solche Normale nicht existieren, muß die benutzte Kalibriergrundlage dokumentiert werden.

Die Forderung, die Meßunsicherheit müsse bekannt sein, bedeutet aber für den Erzeuger eines Meßergebnisses nicht nur, daß er über die Genauigkeit seines Meßergebnisses eine Aussage machen muß. Er muß darüber hinaus in der Lage sein, diese Genauigkeitsaussage zu beweisen. Dies ist das eigentliche Ziel der Forderung nach Rückführbarkeit von Meßergebnissen. In einer anderen Publikation eines der Autoren zum Thema "Traceability" [5] wurde dieser Befund wie folgt zusammengefaßt.

Rückführbarkeit ist kein primäres Qualitätsziel. Die Forderung nach Rückführbarkeit von Meßergebnissen dient vielmehr einem höheren Zweck: der Einführung einer Nachweispflicht für die Genauigkeit von Meßergebnissen - hier neben der Präzision vor allem der Richtigkeit.

Es versteht sich von selbst, daß ein solcher Beweis nicht auf dem Absolutheitsniveau eines mathematischen Beweises geführt werden kann. Verlangt ist ein Beweis, der nachvollziehbar dokumentiert ist, und bei dem die einzelnen Beweisschritte und ihre Verknüpfung auf dem Stand der Technik nicht zu beanstanden sind.

Als Fazit dieser Überlegungen gelangen wir u. a. zu der Feststellung, daß Rückführbarkeit im Sinne des Anschlusses an anerkannte Normale und Rückverfolgbarkeit im Sinne von Nachvollziehbarkeit sehr viel enger miteinander zusammenhängen als auf der ersten Blick zu erkennen ist:

Rückführbarkeit eines Meßergebnisses ist gleichbedeutend mit Rückverfolgbarkeit der dem Meßergebnis zugeschriebenen Meßunsicherheit.

### **3 Kalibrierketten in der chemischen Analytik**

Nach der Begriffsklärung im vorigen Abschnitt werden wir uns im folgenden ganz auf die Rückführbarkeit im Sinne der Definition B, d. h. auf die Rückverfolgbarkeit der Meßunsicherheit konzentrieren.

Die Forderung der Rückführbarkeit von Meßergebnissen und Kalibrierungen betrifft selbstverständlich nicht nur die Meßtechnik physikalischer Grundgrößen, der dieser Begriff entstammt. Die im vorigen Abschnitt zitierte Forderung der ISO 9001 "Die Meßunsicherheit der Prüfmittel muß bekannt sein ..." betrifft genauso die chemische Analytik. Denn auch Analysengeräte sind Prüfmittel, und die mit ihnen erzeugten Meßergebnisse - sie betreffen typischerweise die chemische Zusammensetzung von Stoffen - werden zur Prüfung der Qualität von Produkten und ähnlichen Zwecken verwendet.

Da also auch Analysenergebnisse - d.h. ihre Unsicherheit! - rückführbar sein sollen - wohin dann und auf welchem Weg, d.h. welches sind die Normale, aus denen analytisch-chemische Kalibrierketten aufgebaut sind, und wo insbesondere enden diese Kalibrierketten?

Wie soeben schon angedeutet, besteht die grundlegende Aufgabe der chemischen Analytik darin, die Zusammensetzung von Stoffen zu ermitteln. Im Extremfall der "Vollanalyse" eines gänzlich unbekanntes Stoffes müssen sämtliche Bestandteile qualitativ identifiziert und ihre Anteile quantitativ bestimmt werden. In der Regel besteht die Meßaufgabe jedoch darin, in einem Stoff annähernd bekannter Zusammensetzung den Gehalt eines oder mehrerer Bestandteile genau zu bestimmen. Was hierbei unter "Bestandteil" zu verstehen ist, hängt vom Kontext ab. Bei einem reinen Stoff, d. h. einer chemischen Verbindung, interessiert in der Regel die Zusammensetzung aus chemischen Elementen, bei einem Stoffgemisch hingegen die Zusammensetzung aus reinen Stoffen. Bestandteile können jedoch auch Ionen, funktionelle Gruppen, sog. Summenparameter u.v.a. sein.

Wir werden uns im folgenden, ohne daß dies eine wesentliche Einschränkung bedeutet, auf die Analyse von Stoffgemischen beschränken. Die typische Meßgröße der Gemischanalytik ist der Gehalt einer festgelegten chemischen Spezies, quantifiziert als Stoffmengenanteil, Massenanteil, Stoffmengenkonzentration, Massenkonzentration o. ä.

Um die Genauigkeit bzw. die Unsicherheit eines gegebenen Analysenverfahrens bzw. eines gegebenen Analysengerätes zu bestimmen, gibt es im wesentlichen zwei Methoden.

#### Kalibrierung mit Referenzmaterialien

Bei dieser Methode wird das zu beurteilende Verfahren (bzw. die zu beurteilende Meßeinrichtung) auf Stoffproben - im folgenden Kalibrierproben genannt - angewendet, deren Zusammensetzung bekannt und der vermuteten Zusammensetzung der Analysenprobe hinreichend ähnlich ist. Für jede der Kalibrierproben vergleicht man das Analyseergebnis mit der dieser Probe zugeschriebenen Zusammensetzung.

#### Kalibrierung mit Referenzverfahren

Bei dieser Methode wendet man das zu beurteilende Verfahren und parallel dazu ein zweites Verfahren, dessen Meßunsicherheit bekannt ist, auf verschiedenen Stoffproben an und vergleicht die Ergebnisse der beiden Verfahren. Hierbei muß die Zusammensetzung der Stoffproben nicht genau bekannt sein; sie wird durch das Referenzverfahren geliefert. Nach demselben Prinzip kann eine Meßeinrichtung durch Ergebnisvergleich mit einer Referenzmeßeinrichtung kalibriert werden.

In beiden Fällen - Kalibrierung mit Referenzmaterialien bzw. mit Referenzverfahren - besteht grundsätzlich dieselbe Problematik: Die Unsicherheit der Referenzwerte, die von einem Referenzmaterial verkörpert werden bzw. mittels eines Referenzverfahrens bestimmt werden, muß ihrerseits auf anerkannte Normale rückgeführt sein. Welche Normale kommen hierfür in Betracht, d.h. wo enden die Kalibrierketten der chemischen Analytik? Wünschenswert wäre zweifellos die direkte

und vollständige Rückführung auf Basisgrößen mittels entsprechender "definitiver Verfahren", wie dies in der Meßtechnik physikalischer Grundgrößen Stand der Technik ist. An dem Vorschlag, diese Strategie in die chemische Analytik zu übertragen, hat sich eine intensive und kontroverse Diskussion entzündet, die derzeit noch anhält, siehe Abschnitt 3.1.

Auf dem derzeitigen Stand der Technik in der chemischen Analytik ist die Rückführung der Unsicherheit mittels Kalibrierketten bis hin zu Basisgrößen nur in Ausnahmefällen möglich, so z.B. in der Gasanalytik, siehe Abschnitt 4. Wo dies nicht möglich ist, kommt als pragmatische Alternative meist nur Rückführung auf Referenzmaterialien komplexer Zusammensetzung, ähnlich der des zu analysierenden Stoffes, in Betracht, siehe Abschnitt 3.2.

### 3.1 Rückführung auf Basisgrößen

Von Vertretern der Metrologie wird häufig das Argument vorgetragen, chemische Analysen seien im wesentlichen Messungen der physikalischen Größe "Stoffmenge" und deshalb dem Grundsatz nach rückführbar auf das Mol als Einheit der Stoffmenge. Wesentliches Anliegen und zugleich Instrument der analytischen Qualitätssicherung müsse deshalb die Rückführung von Analyseergebnissen, insbesondere der Zusammensetzung von Referenzmaterialien, auf das Mol - genauer: auf ein internationales Normal, welches das Mol verkörpert - sein. Bei eingehender Prüfung erweist sich dieser Vorschlag sowohl unter prinzipiellen als auch unter praktischen Gesichtspunkten als problematisch, wie im folgenden ausgeführt.

#### Prinzipielle Gesichtspunkte

Unterstellen wir zunächst, daß auch in der chemischen Analytik Rückführung - d. h. Rückverfolgung der Meßunsicherheit - bis hin zu den das Analyseergebnis konstituierenden Basisgrößen bzw. Basiseinheiten möglich und sinnvoll ist. Welche sind dies dann?

Ist das Analyseergebnis die Zusammensetzung eines Stoffgemisches aus N Komponenten, so sind dies

- eine physikalische Einheit für die zugrundegelegte Zusammengröße, verkörpert durch ein Primärnormal sowie
- N chemische Einheiten: die im Gemisch vertretenen chemischen Spezies, verkörpert durch entsprechende Referenzmaterialien als Reinstoffnormale.

Daraus folgt: Für die metrologische Rückführung von Zusammengangsangaben bis hin zu Verkörperungen der betreffenden Basiseinheiten reichen SI-Einheiten bzw. entsprechende Primärnormale nicht aus. Zusätzlich wird für jede chemische Spezies eine "primäre" Verkörperung benötigt.

*Anmerkung:* Primäre Verkörperungen von chemischen Spezies haben jedoch ebenso wie primäre Verkörperungen von SI-Einheiten eher symbolischen als praktischen Wert. Denn üblicherweise werden unbekannte Stoffe nicht durch direkten Vergleich mit Reinsubstanzen identifiziert sondern mittels eines Satzes von Merkmalen (chemischen und physikalischen Kenngrößen), der so gewählt wird, daß eine sichere Unterscheidung der in Frage kommenden Spezies gewährleistet ist. Ein Stoff ist somit durch einen Vektor in einem "Merkmalsraum" gekennzeichnet. Ebenso werden die SI-Einheiten (mit Ausnahme der Masse) nicht durch Prototypen sondern durch Meßgrößen/Meßvorschriften definiert und realisiert.

### Praktische Gesichtspunkte

Anders als in der physikalischen Meßtechnik ist das Instrument der "metrologischen" Rückführung bis zu Basisgrößen und -einheiten in der chemischen Analytik zumeist außerstande, die maßgeblichen Komponenten der Ergebnisunsicherheit zu erfassen. In der Analytik komplexer Materialien sind dies z.B. Probenahme, Probenaufbereitung und Matrixeinflüsse. Kalibrierketten zu SI-Einheiten und Reinstoffen ermöglichen häufig allenfalls die Absicherung der Unsicherheit für die Endbestimmung isolierter Spezies.

### **3.2 Rückführung mittels komplexer Referenzmaterialien**

In der chemischen Analytik ist die direkte Rückführung auf Basisgrößen und -einheiten nur in Ausnahmefällen geeignet, die Ergebnisunsicherheit angemessen zu erfassen. Als praxismgerechte Alternative, z.B. in der Materialanalytik oder Lebensmittelanalytik, kommt meist nur die Validierung mittels komplexer Referenzmaterialien in Betracht: Durch Parallelanalyse von Qualitätskontrollproben, deren Zusammensetzung (Analytgehalt und Matrixzusammensetzung) derjenigen des zu analysierenden Materials möglichst nahe kommt. Diese altbewährte Vorgehensweise wird in den einschlägigen ISO-Guides [6,7] näher beschrieben.

Es bleibt das Problem der Rückführung der Unsicherheit für die als Qualitätskontrollproben (oder Validierungsproben) verwendeten komplexen Referenzmaterialien. Das angemessene Instrument hierfür wären "definitive" Verfahren zur Herstellung oder Analyse von Referenzmaterialien. Hierbei bezieht sich das Adjektiv "definitiv" auf die Unsicherheit, die auf dem Stand der Technik bekannt sein muß. Das bedeutet: Die relevanten Unsicherheitsquellen müssen vollständig aufgeklärt, ihre Beiträge nach einem allgemein akzeptierten Verfahren ermittelt und zu einer Gesamtunsicherheit zusammengefaßt sein. Bei der gravimetrischen Herstellung von Gasgemischen als Referenzmaterialien für die Gasanalytik sind diese Forderungen weitgehend erfüllt (siehe Abschnitt 4.1).

An definitiven Verfahren in diesem Sinne herrscht jedoch generell akuter Mangel. Deshalb ist die Analytik derzeit überwiegend auf Zertifizierungs-Ringversuche angewiesen, bei denen ein Material nach möglichst vielen unabhängigen Verfahren analysiert wird, um systematische Abweichungen möglichst zuverlässig auszuschließen (siehe ISO-Guide 35 [7]). Das Problem der Richtigkeitskontrolle kann mit dieser Methodik vom Grundsatz her nicht befriedigend gelöst werden. Denn auch wenn man auf mehreren unabhängigen Wegen zu demselben Ergebnis kommt, kann nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß bei allen verwendeten Verfahren eine gemeinsame unbekannt systematische Abweichung aufgetreten ist. Wenn die Verfahren jedoch völlig unabhängig und die Ergebnisse innerhalb ihrer Unsicherheitsgrenzen identisch sind, so besteht kein vernünftiger Grund, die Richtigkeit des Gesamtergebnisses anzuzweifeln.

Gleichgültig ob definitives Verfahren oder Zertifizierungs-Ringversuch, das Ziel besteht in der Herstellung von "primären Referenzmaterialien". Hierunter sollen Referenzmaterialien komplexer Zusammensetzung verstanden werden, welche die ihnen zugeschriebene Zusammensetzung innerhalb definitiver und bestmöglicher Unsicherheitsgrenzen verkörpern. Diese primären Referenzmaterialien stellen das Gegenstück zu den "Primärnormalen" der Metrologie dar, von denen die für die meßtechnische Praxis benötigten Normale - Bezugsnormale und Gebrauchsnormale - unter entsprechendem Genauigkeitsverlust abgeleitet werden. Die Definition des Begriffs "primäres Referenzmaterial" befindet sich derzeit noch in der Diskussion. Ein Vorschlag hierzu wurde unlängst vom CCQM vorgelegt [8], ein weiterer in [9].

Ob als Gegenstücke zu nationalen Normalen als Verkörperungen von SI-Einheiten künftig auch Referenzmaterialien mit dem Status nationaler Normale benötigt werden, sei hier dahingestellt. In einigen Internationalen Normen ist von derartigen Referenzmaterialien bereits die Rede, obwohl Referenzmaterialien dieses Status - jedenfalls als Verkörperungen stofflicher Zusammensetzung - nach dem Kenntnisstand der Autoren bisher nicht existieren.

Wichtiger noch als die Entwicklung primärer Referenzmaterialien ist zweifellos die schrittweise Sicherung und Harmonisierung des Qualitätsniveaus kommerzieller zertifizierter Referenzmaterialien. Denn diese werden als Bezugsnormale für die Routineanalytik benötigt: Für die Kalibrierung und Validierung von Analysenverfahren sowie für den Anschluß von selbst hergestellten Qualitätskontrollproben.

#### **4 Praktische Beispiele aus der Gasanalytik**

Im folgenden werden an Beispielen aus der Gasanalytik Verfahrensweisen und Probleme bei der Rückführung von Analyseergebnissen dargestellt. Die Gasanalytik ist hierfür besonders geeignet, weil sie eine Brücke zwischen der Meßtechnik physikalischer Grundgrößen und der Analytik komplexer Materialien schlägt: In der Gasanalytik existieren Verfahren zur Herstellung von Referenzmaterialien, die dem Idealtypus eines definitiven Verfahrens nahe kommen. Andererseits wirft z.B. die Analytik reaktiver Gase, insbesondere aber die Spurenanalytik Probleme auf, die in verschärfter Form in anderen Gebieten der Gehaltsanalytik auftreten.

Die Verfahren der Gasanalytik - worunter hier die Gehaltsanalyse von Gasen verstanden werden soll - lassen sich, wie allgemein in der chemischen Analytik, vereinfacht in die klassischen naßchemischen und die instrumentellen Methoden unterteilen. Bei den Methoden der instrumentellen Analytik werden im allgemeinen indirekte Meßverfahren eingesetzt, d.h. der Meßwert der Meßgröße Stoffmenge einer festgelegten Spezies wird auf eine andersartige physikalische Größe zurückgeführt, und aus den Meßwerten dieser Größe unter Verwendung physikalischer Zusammenhänge ermittelt.

Diese Zusammenhänge sind im allgemeinen nicht exakt angebbar und müssen deshalb durch Kalibrieren bestimmt werden. Das Kalibrieren geschieht mit Referenzmaterialien, den sogenannten Kalibriergasen (auch häufig als Prüfgase bezeichnet). Die Synthese solcher Gasgemische erfolgt durch das Zusammenfügen von definierten Portionen der verschiedenen Gaskomponenten. Hierzu stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die durch folgende prinzipielle Merkmale unterschieden werden können :

- Das Verfahren kann statisch oder dynamisch sein.
- Die Dosierung kann diskontinuierlich, in diskret abgemessenen Mengen, oder kontinuierlich erfolgen.
- Die Erfassung der Stoffmengen kann gravimetrisch, volumetrisch oder manometrisch durchgeführt werden.

Durch Kombination dieser Merkmale ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Verfahren bzw. Vorrichtungen. Am bekanntesten sind

- gravimetrische Verfahren;
- Partialdruckverfahren;
- Dosierpumpen oder Drehkükten;
- Strömung durch Kapillaren;
- kritische Düsen;
- Permeations- und Diffusionsverfahren.

Um die erforderliche Genauigkeit der Zusammensetzung des Referenzmaterials sicherzustellen, muß ein definitives Verfahren gewählt werden. Unter einem "definitiven" Verfahren soll hier ein Verfahren verstanden werden, für dessen Ergebnisunsicherheit im betrachteten Anwendungsbereich eine definitive obere Schranke angegeben werden kann. Zu beachten ist, daß ein Verfahren nur in einem bestimmten Anwendungsbereich sowohl bezüglich der Art der Probe, ihrer Bestandteile, der Mengen der Bestandteile, als auch anderer Parameter wie Zeit, Ort, Temperatur etc. definiert ist.

#### **4.1 Gravimetrische Herstellung von Gasgemischen**

Ein allgemein als aussichtsreich geltender Kandidat für ein definitives Verfahren ist die gravimetrische Herstellung von Gasgemischen durch sukzessives Einwiegen der einzelnen Gemischbestandteile in einen Druckgasbehälter.

Auf den ersten Blick scheint die Zusammensetzung eines so hergestellten Gasgemisches problemlos rückführbar zu sein auf die Massenbestimmung, d.h. die Unsicherheit der Zusammensetzung resultiert aus der Unsicherheit der Wägungen und der dabei verwendeten Gewichte. Dies gilt jedoch nur, wenn verhältnismäßig große Massen eingewogen werden. Anderenfalls müssen Korrekturen und deren Unsicherheiten berücksichtigt werden:

##### a) Wägeprobleme

Zwischen den Wägungen wird der Behälter manipuliert, wodurch Gewichtsveränderungen hervorgerufen werden können. Für die Berücksichtigung des Auftriebes ist die Änderung des Behältervolumens unter Druck zu beachten und mit einer Variation der Luftdichte zu rechnen, da nach einem Füllvorgang zum Zweck des Temperatenausgleiches eine definierte Zeit bis zur nächsten Wägung vergehen muß.

##### b) Reinheitsprobleme

Es stehen als Ausgangsmaterialien nur Gase begrenzter Reinheit zur Verfügung, und der Gehalt an Verunreinigungen läßt sich nur mit begrenzter Genauigkeit analysieren. Somit kommt als ein weiterer Posten in der Unsicherheitsbilanz die Unsicherheit der Zusammensetzung der als Gemischkomponenten eingesetzten "reinen Gase" hinzu. Besonders ins Gewicht fällt dieser Beitrag, wenn ein zu dosierender Bestandteil zu den Verunreinigungen der anderen Bestandteile gehört. Hier kann die so verursachte Unsicherheit bei der Herstellung von Gasgemischen im Spurenbereich größer als die Wägeunsicherheiten, also wesentlich bestimmend sein.

Die Summe der genannten Unsicherheitsbeiträge läßt sich durchaus realistisch quantifizieren und zuverlässig nach oben abschätzen, und somit ist bis hierher die gravimetrische Methode ein definitives Verfahren zur Herstellung von in ihrer Zusammensetzung definierten Referenzgasgemischen.

### c) Stabilitätsprobleme

In vielen Fällen kommt, wie die - gelegentlich leidvolle - Erfahrung zeigt, eine weitere wesentliche Unsicherheit hinzu, wenn die Gemischkomponenten untereinander oder mit dem Probebehälter in Wechselwirkung treten. Selektive Adsorption an der Flaschenwandung und andere physikalisch-chemische Reaktionen können die Zusammensetzung von solchen Gasgemischen in Druckgasbehältern in erheblichem Ausmaß verändern. Eingehende Untersuchungen am speziellen System erlauben es in bestimmten Fällen, durch Materialwahl und geeignete Präparation der gasberührten Oberflächen diese Effekte derart zu minimieren, daß eine ausreichende obere Unsicherheitsschranke für einen bestimmten Zeitraum gewährleistet ist. Für diese Untersuchungen muß die Zusammensetzung der betreffenden Gasgemische regelmäßig überprüft werden. Hierfür stehen jedoch fast ausnahmslos nur analytische Vergleichsverfahren zur Verfügung, die wiederum mit Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung kalibriert werden müssen.

Es können zu diesem Zweck Gemische aus dem gleichen Herstellungsverfahren mit abgestuftem Alter und/oder Gemische, aus einem kontinuierlichen Verfahren gewonnen, die diese Art der Unsicherheit nicht gleichermaßen aufweisen, eingesetzt werden. Jedes Verfahren weist spezielle Meß-, Reinheits- und Stabilitätsprobleme auf, die bei unterschiedlichen Verfahren unterschiedlich in die Ermittlung der Unsicherheiten eingehen und dadurch im Vergleich Aufschluß über die einzelnen Beiträge geben können.

Die Auswertung derartiger Vergleichsuntersuchungen mit dem Ziel der Ermittlung zuverlässiger Werte für die von dem Referenzmaterial verkörperte Zusammensetzung und ihre Unsicherheit ist stets an gewisse Hypothesen geknüpft, die den Einfluß von den verschiedensten Effekten berücksichtigen und Interpolationen erlauben.

Im zuletzt beschriebenen Fall liegt nun sicher kein definitives Verfahren mehr vor und schon gar nicht kann man von einer Rückführung auf die Verkörperung von SI-Einheiten sprechen.

Dabei sind derartige Verfahren verbesserungsfähig und es kann versucht werden, durch weitere Untersuchungen Beziehungen aufzudecken, die die Unsicherheiten beherrschbar machen. Werden die Vergleichsuntersuchungen mit ihren Auswertungshypothesen hinreichend dokumentiert, so ist die der Zusammensetzungsangabe zugeschriebene Meßunsicherheit rückverfolgbar, und somit der Forderung nach Rückführbarkeit genüge getan.

## **4.2 Praxisgerechte Validierung von Analyseverfahren**

Für die praktische Arbeit des Analytikers gilt es, richtige Ergebnisse mit vertretbarem Aufwand zu erzielen. So wird er versuchen, auch den Kalibrieraufwand im notwendigen Rahmen zu halten und gegebenenfalls Kalibriergase verwenden, die in bestimmten Eigenschaften von den strengen Forderungen eines Referenzmaterials (Zusammensetzung ähnlich der Probe bzw. genaue Definition der Zusammensetzung) abweichen. Kommt es nur auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse an, z. B. für eine Produktionskontrolle, so ist für die Qualitätssicherung im wesentlichen die Präzision maßgebend, die mit bekannten statistischen Verfahren untersucht werden kann. Es wird ein bestimmtes Analyseverfahren eingesetzt und mit allen notwendigen Randbedingungen festgelegt. Als Kalibriergas dient ein Produkt mit ausreichender Qualität. Der wahre Gehalt ist hier von sekundärer Bedeutung. Werden hingegen Ergebnisse benötigt, die den wahren Gehalt der Bestandteile in der Probe darstellen, z.B. für die Ermittlung von Stoffmengen aus analytischen Ergebnissen oder für den Vergleich

verschiedener Analysenverfahren, so ist die Genauigkeit gefragt, d.h. für die Validierung sind zusätzlich zur Präzision der Meßwerte die quantitative Richtigkeit der Werte und die qualitative Identität der analysierten Spezies mittels entsprechender Referenzmaterialien zu prüfen und zu bewerten.

Dabei können jedoch auch für die unterschiedlichen Analysenverfahren verschiedene Referenzmaterialien zum Einsatz kommen. So können bei der Massenspektroskopie zum Kalibrieren der Merkmalskala sowie auch der Identitätsskala Reinstoffe eingesetzt werden, wenn Haupt- und Nebenbestandteile analysiert werden sollen. Dies ist möglich, weil für diese Instrumente im allgemeinen ein sehr großer Linearitätsbereich vorliegt. Im Spurenbereich ist es jedoch angezeigt, mit entsprechenden Referenzgemischen die Linearität zu prüfen. Bei gaschromatographischen Verfahren mit guten Trennleistungen kann unter Umständen darauf verzichtet werden, daß das Referenzgemisch in seiner Zusammensetzung ähnlich der Analysenprobe ist. Vielfach können Gemische zum Einsatz kommen, bei denen der zu analysierende Bestandteil mit dem Trägergas als Hauptkomponente vermischt wurden. Das heißt aber, in die Beweiskette für die Ergebnisunsicherheit geht nicht nur die Unsicherheit der Zusammensetzung der Referenzmaterialien ein, sondern es werden auch Eigenschaften des Analysensystems und zugehörige Auswertungshypothesen berücksichtigt. Dabei kann kein allgemeines Rezept angegeben werden, da die möglichen Verfahren von der Aufgabenstellung, dem Analysenverfahren und der Probenart abhängen.

### 4.3 Probleme der Spurenanalytik

Ein besonderes Problem stellt die Analyse im Spuren- und Ultraspurenbereich dar. Hier muß häufig in der Nähe der Nachweisgrenze oder der Erfassungsgrenze gemessen werden. Dabei gilt ein Bestandteil als erfaßbar, wenn der Streubereich des Probensignals hinreichend vom Streubereich des Leerwertes abgegrenzt ist. Betrachtet man den Leerwert, den Meßwert für die Leerprobe, im einzelnen, so setzt er sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

- a) Einem Signalbeitrag, hervorgerufen durch die Geräteanordnung, Gerätekonstanten und Signalübertragung;
- b) Einem Signalbeitrag, hervorgerufen durch Wechselwirkungen der Matrix mit dem Meßsystem. Hierzu gehören Effekte der Hauptbestandteile, die bei der Spurenanalytik wesentlich sein können, auch wenn sie sonst als unerheblich vernachlässigbar sind, und die Querempfindlichkeiten bezüglich des zu untersuchenden Merkmals gegenüber weiteren Neben- und Spurenkomponenten;
- c) Einem Signalbeitrag durch den zu bestimmenden Bestandteil, der als Verunreinigung in der Leerprobe enthalten ist.

Eine Trennung dieser Beiträge ist durch die eingesetzte Analysenmethode nicht möglich. Vergleichsmessungen an der Leerprobe mit anderen Methoden, die ein besseres Auflösungsvermögen für die Trennprobleme besitzen, können allenfalls Abschätzungen für die Querempfindlichkeiten liefern.

In den meisten Fällen wird jedoch das empfindlichste Verfahren für den Nachweis des zu bestimmenden Bestandteiles eingesetzt, so daß eine andere Methode ebenfalls keine Aussage über seinen Gehalt in der Leerprobe ergibt. Somit ist die Leerprobe bezüglich des Gehaltes an dem gesuchten Bestandteil unbestimmt. Die zur Kalibrierung verwendeten Referenzgemische werden im allgemeinen durch Aufstocken der Leerprobe mit dem gesuchten Bestandteil erzeugt, so daß ihre Zusammensetzungs-

angaben ebenfalls mit der nicht erfaßbaren Unsicherheit des Leerwertes behaftet sind. Besonders kritisch sind in diesen Konzentrationsbereichen neben diesen Reinheitsproblemen auch die schon oben wahrgenommenen Probleme der Stabilität, die besonderer Beachtung für die Verbesserung und Diskussion der Ergebnisunsicherheiten bedürfen. Die Analysenergebnisse einer so kalibrierten Analysenmethode geben auch oberhalb der Bestimmungsgrenze nur die Differenz zur Leerprobe an. Sie sind also im allgemeinen lediglich Mindestangaben, und ihre Ergebnisunsicherheit bleibt unbestimmt. Das Ergebnis ist also nicht rückführbar, kann jedoch durch eine eingehende Dokumentation rückverfolgbar gemacht werden. Dabei ist folgenden Punkten besondere Beachtung zu schenken:

- Darstellung des Bestimmungs- und Nachweisverfahrens;
- Beschreibung von Probenahme und Probenvorbereitung;
- Beschreibung der Probe, Matrixzusammensetzung, Herkunft;
- Beschreibung der Leerprobe: Die Matrix sollte soweit möglich mit der Analysenprobe übereinstimmen, Zusammensetzung soweit analytisch erfaßbar, Herkunft, Präparation;
- Darstellung der Art der Referenzmaterialien zum Kalibrieren und ihrer Herstellungsmethode mit Unsicherheiten soweit erfaßbar.

#### **4.4      Schlußbemerkungen**

Wird Rückführbarkeit im operativen Sinne diskutiert und nicht als Selbstzweck angesehen, sondern ihrer eigentlichen Bedeutung der Rückverfolgbarkeit der dem Meßergebnis zugeschriebenen Meßunsicherheit gleichgesetzt, so ist sie von Anfang an Inhalt und Wesen der Analytischen Chemie und der modernen Disziplin der Chemometrik. Die Behandlung der Meßunsicherheit in der chemischen Analytik hat durch die Leitfäden von ISO [10] und EURACHEM [11] neue, bahnbrechende Impulse erhalten.

Zum Kalibrieren von Analysenverfahren können in der Gasanalytik im allgemeinen Referenzmaterialien eingesetzt werden, für deren Ergebnisunsicherheit definitive Schranken angegeben werden können. In besonderen Fällen ist die Ergebnisunsicherheit jedoch erst durch multiplen Vergleich von Materialien aus verschiedenen Verfahren abzuschätzen. Hier sind die Verfahren verbesserungsfähig und die Unsicherheiten können auch in Zukunft schrittweise weiter beherrschbar gemacht werden.

Problematisch sind die Verhältnisse jedoch in der für die Bereiche der Medizin, Biowissenschaften, Umweltforschung, Mikroelektronik oder Werkstoffentwicklung so entscheidend wichtigen Spuren- und Ultraspurenanalytik. Durch ausgefeilte Methoden und Gerätetechnik können die Nachweisgrenzen immer weiter gesenkt und Meßwerte mit hoher Präzision ermittelt werden, doch steht und fällt die Genauigkeit und damit die Ergebnisunsicherheit mit der Definition der Leerprobe. Für Verfahren zur Darstellung von Referenzmaterialien und von Leerproben nehmen die Probleme der Reinheit und Stabilität eine kritische Dimension an. Eine Diskussion über Verfahren, Näherungen und Definitionen, die in diesen Konzentrationsbereichen den Einsatz von Referenzmaterialien erlauben, ja eine Kalibration mit dem Anspruch auf Rückführbarkeit überhaupt erst ermöglichen, ist längst überfällig und dringend erforderlich.

**Literatur**

- 1 DIN EN ISO 8402 Qualitätsmanagement; Begriffe  
(Ausgabe August 1995)
- 2 Internationales Wörterbuch der Metrologie  
2. Auflage 1994, Beuth Verlag, Berlin 1994
- 3 DIN ISO 10 012 Teil 1 Forderungen an die Qualitätssicherung von Meßmitteln -  
Bestätigungssystem für Meßmittel  
(Ausgabe August 1992)
- 4 DIN EN ISO 9001 Qualitätsmanagementsysteme - Modell zur Qualitätssicherung/QM-Darlegung  
in Design, Entwicklung, Produktion, Montage und Wartung  
(Ausgabe August 1994)
- 5 Hässelbarth, W.: Die Forderung der Rückführbarkeit/Rückverfolgbarkeit (Traceability) von  
Meßergebnissen und ihre Umsetzung in der chemischen Analytik  
DIN-Mitteilungen 72 (1993), S. 9-12
- 6 ISO Guide 33 Uses of certified reference materials  
First edition 1989
- 7 ISO-Guide 35 Certification of reference materials - General and statistical principles  
Second edition 1989
- 8 De Bièvre, P.: Primary methods of measurement  
ISO/REMCO, Doc. N 361 (April 1995)
- 9 Hässelbarth, W.: Primary reference materials for chemical composition analysis - Proposal for an  
operational definition  
Fresenius J Anal Chem 354 (1996), S. 263-265
- 10 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement  
Second Edition, ISO, Genf 1995  
Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen (Dt. Übersetzung des Guide)  
1. Auflage, Beuth Verlag, Berlin, 1995
- 11 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement  
First Edition, EURACHEM 1995

## Zur Frage der primären Methoden zur Messung der Stoffmenge (In Zusammenhang mit den CCQM/95-4 - Empfehlungen)

Ju. I. Alexandrow

Institut für Metrologie (IMM), St. Petersburg, Rußland

Nicht selten liegt die Ursache für Meinungsverschiedenheiten in einer nicht genügend eindeutigen Definition der Grundbegriffe. Ich bin der Meinung, daß die ganze Diskussion über die Stoffmenge als Basisgröße des SI ein solches Beispiel darstellt. Ich möchte in diesem Artikel Stellung nehmen zu der Möglichkeit, die Stoffmenge mittels primärer Methoden zu messen.

Wenden wir uns gleich der Definition des Begriffs "Messung" zu, die im Internationalen Wörterbuch der Metrologie von 1993 zu finden ist [1]:

“**Messung** - Gesamtheit der Tätigkeit zur experimentellen Bestimmung des Größenwertes.”

Meiner Meinung nach fehlen in dieser Definition Hauptmerkmale, die uns helfen könnten, eine Messung von allen anderen Verfahren zur qualitativen Abschätzung zu unterscheiden. Diese Definition ist zu allgemein verfaßt, was zu falschen Rückschlüssen führen kann. Etwas ausführlicher ist die Definition, die in DIN 1319 zu finden ist :

“Messen ist der experimentelle Vorgang, durch den ein spezieller Wert einer physikalischen Größe als Vielfaches einer Einheit oder eines Bezugswertes ermittelt wird”.

Doch auch in dieser Definition fehlen oben erwähnte Hauptmerkmale, deshalb wenden wir uns den Grundgleichungen für das Messen zu.

Es gibt im Prinzip zwei Möglichkeiten, die Grundgleichung für eine Messung darzustellen. Dank einem Artikel von J. de Boer [2] kann ich diese beiden Verfahren vorstellen.

Das erste Verfahren geht davon aus, daß der Größenwert bei der Messung als Produkt einer Zahl und einer entsprechender Einheit zu betrachten ist:

$$Q = \{Q\} \times [Q] \text{ (Maxwellsche Formulierung),} \quad (1)$$

wobei sind:  $Q$  - meßbare Größe,

$\{Q\} \times [Q]$  - Größenwert,

$[Q]$  - Einheit der meßbaren Größe  $Q$ ,

$\{Q\}$  - Zahlenwert.

Diese Darstellung des Größenwertes ist allgemein bekannt und wird allgemein verwendet.

Doch es gibt noch ein zweites Verfahren für die Darstellung des Größenwertes. In diesem Fall wird der Größenwert als Produkt eines Quotienten der meßbaren Größe durch ihre Einheit und dieser Einheit dargestellt :

$$Q = Q_m \times [Q] \text{ (Wallotsche Formulierung),} \quad (2)$$

wobei sind:  $Q_m = Q/[Q]$  - Zahlenwert.

Eigentlich geben beide Verfahren letztlich das gleiche Ergebnis. Aber das zweite Verfahren verlockt zu der Annahme, daß man physikalische Größen dividieren kann, und täuscht außerdem vor, daß der oben erwähnte Quotient nicht nur als reine Zahl, sondern auch als physikalische Größe betrachtet werden kann.

Es ist kein bloßer Zufall, daß E.A. Guggenheim in seinem Kommentar zum zweiten Verfahren folgendes betonte [3]:

"Es ist lebenswichtig für das Verständnis der Messung, den Unterschied zwischen einer physikalischen Größe (Q) und ihrem Zahlenwert {Q} deutlich zu erkennen."

Das ist eine sehr wichtige Bemerkung, auf die wir später noch zurückkommen. Was die Verlockung betrifft, eine physikalische Größe durch die andere zu dividieren, braucht man nur im Wörterbuch für Metrologie nachzuschlagen. Da ist, zum Beispiel, folgende Behauptung zu finden [1]:

"Geschwindigkeit (V) als abgeleitete Größe ist als Quotient von Länge (L) und Zeit (T) zu definieren ( $V = L/T$ )."

Zum Vergleich kann man die Formulierung von E.A. Guggenheim betrachten, der sich von solcher Division zu Gunsten der folgender Definition distanzierte [3]:

"Die Dimension der Geschwindigkeit kann durch die Dimensionen Zeit und Länge ausgedrückt werden."

J. de Boer zitierte extra für diesen Fall die Meinung von Bridgman [2]. Nach Bridgman ist es sinnlos, von einem Dividieren der Länge durch die Zeit zu sprechen. Es geht in Wirklichkeit nur um die Division der Zahlenwerte beider Größen, was in Form der Gleichung zwischen ihren Zahlenwerten durchgeführt wird.

Bevor wir zu dieser Gleichung weitergehen, möchte ich mir an dieser Stelle eine Bemerkung erlauben. Die Definition der physikalischen Größen ist meines Erachtens in erster Linie die Aufgabe der entsprechenden Disziplin, nicht aber der Metrologie. Was dabei herauskommt, wenn diese Regel nicht beachtet wird, sehen wir auch am Beispiel der Einführung der Stoffmenge in das SI-System. Die Aufgabe der Metrologie sollte vor allem darin bestehen, für eine definierte Größe ein Normal zu schaffen.

Wenden wir uns wieder der Geschwindigkeit zu. Der Vergleich der Gleichung für physikalische Größen (3) mit der Gleichung für ihre Zahlenwerte (4) zeigt, daß im Gegensatz zur Gleichung (4) die Gleichung (3) von der Wahl der Einheiten unabhängig ist.

$$V = l / t \quad (3)$$

$$\{V\} = \{l\} / \{t\} = 5 \text{ mile}/12 \text{ min} = 8.047 \text{ km} / 0,2 \text{ h} = 8047 \text{ m} / 720 \text{ s} \quad (4)$$

Wenn ein kohärentes Einheitensystem verwendet wird, sind beide Gleichungen vollkommen identisch.

In allgemeiner Form kann man Gleichung (3) als Gleichung (5) darstellen:

$$A \times B = C \quad (5)$$

Setzen wir in Gleichung (5) für jede Größe ihren Ausdruck in Maxwellscher Formulierung ein, dann bekommen wir die Gleichung:

$$\{A\} \times [A] \times \{B\} \times [B] = \{C\} \times [C] \quad (6)$$

Die eben erwähnte Eigenschaft eines kohärenten Einheitensystems wird in allgemeiner Form durch die Gleichungen (7) und (8) wiedergegeben.

$$[A] \times [B] = [C] \quad (7)$$

$$\{A\} \times \{B\} = \{C\} \quad (8)$$

Diese Gleichungen zeichnen sich durch folgendes aus [2]:

1. Der Zahlenwert des Produktes von zwei physikalischen Größen ist dem Produkt der Zahlenwerte dieser Größen gleich.
2. Die Beziehungen zwischen den Zahlenwerten sind mit den Beziehungen zwischen den physikalischen Größen vollkommen identisch.

Diese Eigenschaften bilden die Grundlage für **die Berechnung** einer unbekanntes Größe (sei es, zum Beispiel, die Größe C) durch bekannte (in unserem Beispiel sind das die Größen A und B). In dieser Hinsicht kommt der Gleichung (6) große Bedeutung zu. Diese Gleichung zeigt, daß es zwei Möglichkeiten zur Bestimmung einer unbekanntes Größe (Größe C) gibt:

1. **Direkte Messung** der Größe C, wenn man ein Normal für ihre Einheit zur Verfügung hat.
2. **Berechnung** der Größe C aus den Zahlenwerten der Größen A und B.

Man sieht, daß es sich in diesen beiden Fällen um die Messung von verschiedenen Größen handelt. Man kann das am Beispiel der Volumenbestimmung eines Körpers erläutern.

Wir wollen drei Verfahren betrachten, die durch die Gleichungen (9 - 13) dargestellt sind.

1. Körper mit definierten geometrischen Parametern, z.B. ein rechteckiges Parallelepipid:

$$V = L_1 \times L_2 \times L_3 \quad (9)$$

$$V = \{V\} \times [V] = \{L_1\} \times [L] \times \{L_2\} \times [L] \times \{L_3\} \times [L] = \{L_1\} \times \{L_2\} \times \{L_3\} \times [L^3] \quad (10)$$

2. Körper mit undefinierten geometrischen Parametern:

$$V = m_{H_2O} / \rho_{H_2O} \quad (11)$$

$$V = \{V\} \times [V] = \{m_{H_2O}\} \times [M] / \{\rho_{H_2O}\} \times [M \times L^{-3}] = \{V\} \times [L^3] \quad (12)$$

3. Direkte Messung :

$$V = \{V\} \times [V] = \{V\} \times [L^3] \quad (13)$$

Während es sich im ersten Fall in der Tat um Längenmessungen und im zweiten um Masse- und Dichtemessungen handelt, kann man nur im dritten Fall von direkten Volumenmessungen sprechen.

Kehren wir zur Definition der Messung zurück. Nach Vergleich der Bestimmung einer Größe durch Messung dieser Größe entsprechend Gleichung (1) und Berechnung dieser Größe mittels Gleichung (6) kann man folgende Hauptmerkmale der Messung erkennen:

1. Vorhandensein einer Einheit, die in einem Normal verkörpert ist,
2. Vorhandensein einer speziellen experimentellen Methodik zur Durchführung des Vergleichs zwischen meßbarer Größe und dem Normal dieser Größe.

Unter Berücksichtigung dieser Merkmale kann man die Messung in folgender Weise definieren:

“Unter Messung verstehen wir die Gesamtheit der Tätigkeiten zur Anwendung der Maßverkörperung in der Weise, daß ein Vergleich der meßbaren Größe mit deren Einheit gewährleistet wird, mit dem Ziel, einen Größenwert dieser Größe zu bekommen“.

Das ist die Definition der Messung, die in Rußland verwendet wird [4]. Wenn wir jetzt in die Definition, mit der ich angefangen habe, die entsprechenden Definitionen von Begriffen, auf die wir da stoßen, einsetzen, kommen wir zu fast der gleichen Definition. Unter Berücksichtigung dieser erweiterten Definition kann man ohne weiteres die Messung einer Größe von der Berechnung dieser Größe eindeutig unterscheiden.

Nach dieser Einführung, die lang aber unentbehrlich für die bevorstehende Analyse der vorgeschlagenen Methoden zur Messung der Stoffmenge ist, wenden wir uns dieser Größe zu. Zu diesem Zweck schreiben wir die Basisgleichung zur Messung der Stoffmenge erst in Maxwell'scher Formulierung (Gl. 14) und dann in Wallotscher Formulierung (Gl. 15).

$$N(\mathbf{X}) = \{\mathbf{N}\} \times [\mathbf{N}] \text{ oder } N(\mathbf{X}) = \mathbf{n} \times N_A, \quad (14)$$

wobei sind:  $\mathbf{n} = \{\mathbf{N}\}$ ,

$$N_A = [\mathbf{N}].$$

$$N(\mathbf{X}) = \frac{N(\mathbf{X})}{N_A} \times N_A, \quad (15)$$

wobei  $\mathbf{n} = N(\mathbf{X}) / N_A$  - Anzahl der Mole oder "benannte Zahl" nach Helmholtz.

Aus diesen beiden Gleichungen geht hervor, daß das in den meisten Gleichungen der physikalischen Chemie anzutreffende "n" - wie am Beispiel der Idealgasgleichung (Gl.16) ersichtlich - nicht die physikalische Größe Stoffmenge, sondern nur ihren Zahlenwert darstellt.

$$p \times V = \mathbf{n} \times RT \quad (16)$$

An dieser Stelle sei vermerkt, daß in der physikalischen Chemie die Gleichungen in der Regel schon für ein Mol angegeben werden.

Betrachten wir jetzt die Gleichungen einiger primärer Methoden zur Messung der Stoffmenge (17 - 18) [5].

$$(\mathbf{I} \times t) / F = \mathbf{n}, \quad (17)$$

wobei "n" als Stoffmenge betrachtet wird.

$$\mathbf{n}(\mathbf{X}) = \frac{R_Y - R_b}{R_b - R_x} \times \frac{1 + R_x}{1 + R_Y} \times \mathbf{n}(\mathbf{Y}), \quad (18)$$

wobei sowohl  $\mathbf{n}(\mathbf{X})$  als auch  $\mathbf{n}(\mathbf{Y})$  als Stoffmenge betrachtet werden.

Aus dem Vergleich geht hervor, daß in allen Gleichungen mit "n" eine Stoffmenge bezeichnet wird. Das kann aber nicht wahr sein, da in allen Gleichungen entsprechende Konstanten, die schon auf ein Mol bezogen sind, verwendet werden. Unter diesen Umständen kann "n" nichts anderes als die Anzahl der Mole sein. Es ist jetzt der richtige Moment, sich an die Warnung von E.A. Guggenheim zu erinnern:

"Es ist lebenswichtig für das Verständnis der Messung, den Unterschied zwischen einer physikalischen Größe und ihrem Zahlenwert deutlich zu erkennen".

Wenn ich damit Recht habe und "n" wirklich eine "benannte Zahl" nach Helmholtz'scher Bezeichnung ist, dann sind alle Methoden, die vom CCQM zur Messung der Stoffmenge empfohlen werden, in Wirklichkeit keine Methoden zur Messung, sondern nur Methoden zur Berechnung des Zahlenwertes der Stoffmenge.

Zu dieser Schlußfolgerung kann man auch auf einem anderen Weg kommen. Helmholtz betrachtete die Möglichkeit, die direkte Messung einer physikalischen Größe durchzuführen, als die unerläßliche Eigenschaft für jede physikalische Größe. Das kann man als Folge der Gleichung (1) ansehen. Es ist bekannt, daß auch 25 Jahre nach der Einführung des Mols als Basiseinheit in das SI-System nirgendwo ein Normal für die Stoffmenge existiert. Unter diesen Umständen kann man meines Erachtens nicht von einer Messung dieser Größe sprechen, wenn wir im Rahmen der Grundbegriffe der Metrologie bleiben wollen.

#### Literaturverzeichnis

- [1] International vocabulary of basic and general terms in metrology. ISO, 1993, 59 p.
- [2] J. de Boer, *Metrologia*, 1994/1995, **32**, 405 - 429
- [3] E.A. Guggenheim, *Phil. Mag.*, **33**, Ser.7, 479 - 496
- [4] Wörterbuch der Metrologie (in Russisch), Moskau, 1989, 113 S.
- [5] CCQM/95-4 "Primary methods of measurement"



*Gunther Dube*  
*Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig*

## Metrologie in der Chemie

Die Vergleichbarkeit von Meßergebnissen wird durch Rückführung auf das Internationale Einheitensystem (SI) erreicht. Für Stoffmengenmessungen in der analytischen Chemie sind das Mol und das Kilogramm die in Frage kommenden Einheiten. Die Rolle der in der Metrologie verwendeten Meßnormale übernehmen hier Referenzmaterialien. Die Rückführung von Messungen auf das SI ist in der Chemie durchaus geläufig. Sie stößt aber aus folgenden Gründen auf Schwierigkeiten:

- Für jede Meßaufgabe wird ein spezielles Normal benötigt.
- Die meisten der zu analysierenden Stoffsysteme sind Gemische. Es können Matrixeffekte auftreten.
- Eine quantitative chemische Bestimmung besteht aus mehreren Teilschritten (Probenahme, Trennung, Probenvorbehandlung, Messung), von denen jeder zum Unsicherheitsbudget beiträgt.

Aus diesen Gründen ist die Vergleichbarkeit von Meßergebnissen meist nur lokal oder branchenspezifisch vorhanden. Der internationale Handelsverkehr, das Gesundheitswesen, der Umweltschutz und die Notwendigkeit, globale Konzentrationsänderungen in größeren Zeiträumen zu erfassen, erfordern aber eine weltweite Vergleichbarkeit. Um dieses Ziel zu erreichen sind gemeinsame Anstrengungen von Chemikern und Metrologen notwendig. Der Beitrag der Metrologie muß dabei die Bereitstellung primärer, an das SI angeschlossener Referenzmaterialien, die Ausarbeitung und Erprobung von Primärmethoden und den Aufbau von Normalmeßapparaturen umfassen.

In den vergangenen Jahren ist eine Reihe von Aktivitäten mit dem Ziel der internationalen Einheitlichkeit des Messens gestartet worden. EUROMET gründete ein Subject Field Amount of Substance. Unter dem Dach der Meterkonvention nahm das Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) seine Arbeit auf. Auch die Gremien der Chemiker wie EURACHEM und die Initiative CITAC tragen dazu bei, dieses Ziel zu erreichen.

In der PTB sind Arbeiten zum Aufbau und zur Erprobung von Normalmeß-Apparaturen für die Darstellung der pH-Wertschale, die Coulometrie, die Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie und die Ozonmessung im Gange.



## Gesetzliche Grundlagen und ihre Anwendung bei Brennwertmeßgeräten

*Heino Polzin, Landesamt für Meß- und Eichwesen Brandenburg, Potsdam*

### 1. Einführung

Wie bereits aus dem Titel ersichtlich, sollen die Ausführungen einen kurzen Abriss zur rechtlichen Behandlung von Brennwertmeßgeräten geben. Die Wurzeln des gesetzlichen Meßwesens bei Gasmeßgeräten lassen sich zwar wesentlich weiter zurückverfolgen, ich möchte jedoch nur auf einen wesentlichen Meilenstein in der gesetzlichen Metrologie in Deutschland, der "Maß- und Gewichtsordnung" vom 30.5.1908 und der auf ihrer Grundlage erlassenen Eichordnung für das Deutsche Reich vom 8.11.1911 kurz eingehen.

Ansätze der heutigen Eichpflicht bei Meßgeräten im geschäftlichen Verkehr finden wir bereits im § 6 der genannten Maß- und Gewichtsordnung, der in Analogie zum § 2 des Eichgesetzes (EichG) in der geltenden Fassung vom 23.3.92 steht. Die Gasmeßgeräte finden ihre explizite Nennung im § 8 der Maß- und Gewichtsordnung, nachdem für die "entgeltliche Abgabe von Gas nur geeichte Gasmesser angewendet und bereitgehalten werden" dürfen. Der § 25 Absatz 1 des Eichgesetzes von 1992 bestimmt dazu "Es ist verboten, 1. Meßgeräte zur Bestimmung a) der Länge, der Fläche, des Volumens, der Masse, der thermischen oder elektrischen Leistung, der Durchflußstärke von Flüssigkeiten oder Gasen...ungeeicht im geschäftlichen Verkehr zu verwenden oder bereitzuhalten..."

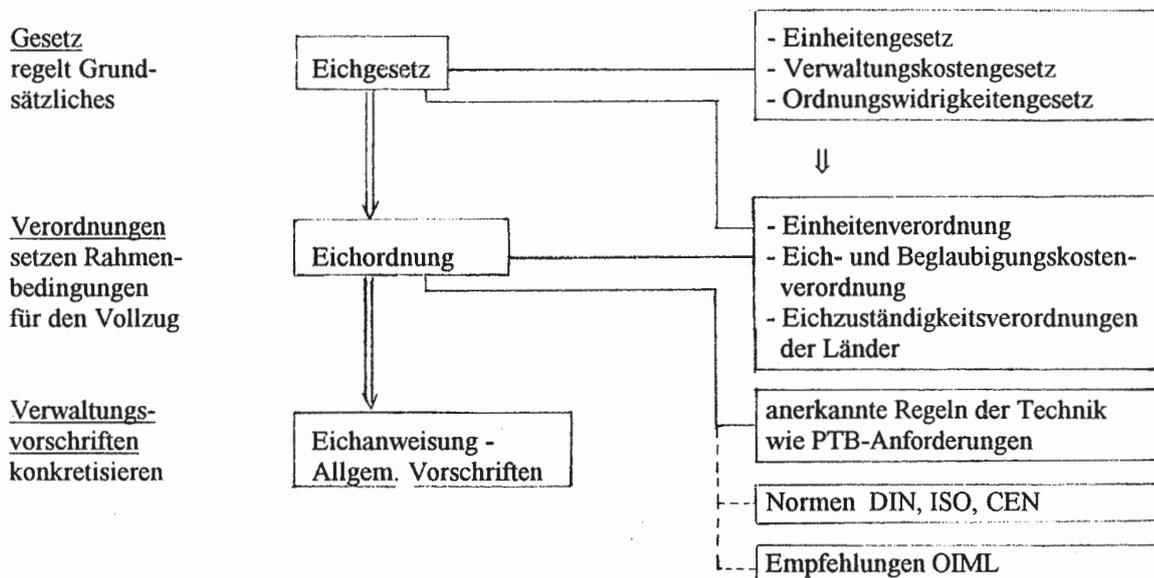
Nach diesem kurzen Exkurs in die Historie sei an dieser Stelle auf den wesentlichen Zweck der Eichpflicht eingegangen, der häufig bei der Diskussion über das Für und Wider der Eichpflicht außer acht gelassen wird. Der im § 1 des Eichgesetzes formulierte Wille des Gesetzgebers ist es "...im Interesse des lautereren Handelsverkehrs die Voraussetzungen für richtiges Messen im geschäftlichen Verkehr zu schaffen...". Damit ist der Zweck des Eichrechts eindeutig als wirtschafts-politische Zielsetzung gefaßt. Es beinhaltet wettbewerbsfördernde Elemente, indem sozusagen die Regeln sowohl für die Gerätetechnik als auch für deren Einsatz fixiert werden. Das Eichrecht sorgt als verbindendes Element für Wettbewerbsgleichheit bei gleichzeitiger Sicherung eines technischen Minimalstandards.

Die klassischen "Gasmesser" genügen aufgrund der stark gewachsenen wirtschaftlichen Bedeutung der Gaswirtschaft sowohl qualitativ als auch quantitativ längst nicht mehr allein den Anforderungen. Dies ist zum einen durch den fast vollständigen Ersatz des Stadtgases durch Erdgas und der verbreiteten Anwendung als Heizgas, zum anderen durch die großen Mengenumsätze stofflich und geldlich bedingt. Dies erfordert ein genaues Messen nicht nur der Volumina, sondern auch der Qualität, da bereits geringe Änderungen des Brennwertes erhebliche Auswirkungen auf Versorgungsunternehmen und Anwender haben.

## 2. Gesetzlichkeit und Regelwerk

Die Umsetzung der genannten Zielfunktion des Eichgesetzes erfordert ein differenziertes Regelwerk, bestehend aus Gesetzen, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften, Normen, anerkannten Regeln der Technik und internationale Empfehlungen.

Die Abbildung zeigt Verflechtungen zwischen den einzelnen Komponenten. Der Aufbau des Regelwerkes ist, wie ersichtlich, hierarchisch strukturiert, wobei die für das Eichrecht geltenden Gesetze an der Spitze stehen.



Die Ausführungen hierzu sollen keinen Anspruch auf Vollständigkeit erfüllen und gehen im wesentlichen auf die nationalen Vorschriften der Bundesrepublik Deutschland ein. Der jeweilige Regelungsumfang sei hier am Beispiel des Eichgesetzes und der zugeordneten Verordnungen dargestellt:

Das Gesetz, hier das Eichgesetz, regelt Grundsätzliches wie z. B. den Zweck der Eichung, die Eichpflicht, die Ermächtigung zum Erlass von Rechtsverordnungen und Verwaltungsvorschriften, die Zuständigkeiten der Länder für den Vollzug und der PTB für Zulassung, Prüfung von Normalen, Beratung von Eichbehörden und Prüfstellen sowie die Repressionen bei Verstößen gegen das Eichrecht. Die Gesetze wie Einheitengesetz, Verwaltungskostengesetz und auch Ordnungswidrigkeitengesetz tangieren das Eichgesetz und spiegeln sich in resultierenden Rechtsverordnungen wider bzw. befinden sich im Einklang mit diesen.

Die Verordnungen setzen die Rahmenbedingungen für den Vollzug des Gesetzes. An der Eichordnung sei dies verdeutlicht. So regelt die Eichordnung unter anderem

- die Ausnahmen von der Eichpflicht (diese sind im Anhang A aufgelistet),
- die Gültigkeitsdauer der Eichung mit 2 Jahren (abweichende Geltungsdauern sind im Anhang B gefaßt),
- die Zulassung zur Eichung,
- die Eichung der Geräte, (Teil 6 der EO, regelt z. B., unter welchen Voraussetzungen eine Eichung vorgenommen werden kann)
- und die Beglaubigung, die von besonderer Bedeutung für Staatlich anerkannte Prüfstellen ist und eine rechtliche Gleichstellung der Beglaubigung mit der Eichung vornimmt.

Die Eichordnung gliedert sich in die Allgemeinen Vorschriften, die 4 Anhänge (A bis D) und 23 Anlagen. Die Anlagen der Eichordnung bestimmen für die Behandlung der Geräte die Rahmenbedingungen wie z. B. Art der Zulassung, Fehlergrenzen und geforderte Geräteaufschriften. Die Anlage 7 der Eichordnung ist mit den Meßgeräten für Gas befaßt. Der Abschnitt 7 - 6 wiederum regelt seinerseits die Brennwertmeßgeräte. Brennwertmeßgeräte bedürfen der Zulassung zur innerstaatlichen Eichung. Die Fehlergrenzen sind in Nr. 4 des Abschnitts 6 der Eichordnung Anlage 7 festgelegt.

Verwaltungsvorschriften konkretisieren die Verordnungen und legen bestimmte Handlungsschemen für das Verwaltungshandeln fest, um eine einheitliche Verwaltungspraxis zu ermöglichen. Darüber hinaus finden anerkannte Regeln der Technik Anwendung bei der eichrechtlichen Behandlung von Meßgeräten. Dies können PTB-Anforderungen (wie die PTB-A 7.61 Brennwertmeßgeräte), Technische Richtlinien der PTB und Normen sein. Regelwerke, wie das des DVGW, sind für den Anwender zu beachten, wenn sie bzw. Teile von ihnen als anerkannte Regeln der Technik im Sinne der Eichordnung zu betrachten sind.

### 3. Vollzug des Eichrechts

#### 3.1. Eichpflicht

Bevor eine Meßeinrichtung errichtet wird, prüfen die Vertragspartner in der Regel, ob für den konkreten Fall die Eichpflicht besteht. Brenngase mit einem Brennwert unter  $6,5 \text{ kWh m}^{-3}$  und Überdruck unter 3 bar sind bei Anwendung zweier unabhängiger Messungen bei Lieferant und Empfänger von der Eichpflicht befreit. Das gleiche gilt für die Mengenmessungen mit einem maximalen Durchfluß von mindestens 150.000 Normkubikmetern. Die rechtliche Grundlage dafür ist Nr. 28d und 28e des Anhangs A der Eichordnung. Brennwertmeßgeräte unterliegen demnach der Eichpflicht gemäß § 25 Abs.1 des EichG.

#### 3.2. Zulassung zur Eichung

Die Eichpflicht ist für den Gerätehersteller insoweit wesentlich, daß er, da die Bauarten der Brennwertmeßgeräte einer Zulassung zur innerstaatlichen Eichung bedürfen, diese bei der PTB beantragt (siehe Anlage 7 Abschnitt 6 Nr.2 EO). Das Zulassungsverfahren wird dann gemäß den §§ 16 bis 27 der Eichordnung auf Antrag des Herstellers oder seines Beauftragten durchgeführt.

Wird für ein Brennwertmeßgerät eine innerstaatliche Bauartzulassung erteilt so ist das Zulassungszeichen auf allen Geräten anzubringen, die der Bauart gemäß § 25 Abs. 1 EO entsprechen. Die wesentlichen Anforderungen sowohl für die Zulassung als auch für die Eichung sind in den anerkannten Regeln der Technik formuliert.

Beispielhaft seien nur die PTB-Anforderungen genannt:

Die PTB-Anforderungen

PTB-A 7.61 nennen Anforderungen für die Erteilung der Zulassung

PTB-A 7.62 Anforderungen an den Gebrauchsort, diese müssen erfüllt sein, um eine Eichung vornehmen zu können

PTB-A 7.63 formulieren die Anforderungen an Kalibriergase zur Prüfung von Brennwertmeßgeräten.

Die Zulassungen bei Brennwertmeßgeräten beinhalten auch wesentliche Details für die eichtechnische Prüfung wie z. B. die Festlegung der zu verwendenden Prüfgase mit Brennwert und Zusammensetzung.

### 3.3. Eichung

Wird ein Gerät zur Eichung vorgestellt, so muß dies der Zulassung entsprechen. Die Zulassung ist bei der Eichung mit vorzulegen. Die Eichung besteht aus der eichtechnischen Prüfung und der Stempelung des Gerätes, wobei die eichtechnische Prüfung in mehreren Stufen, also aus Vorprüfung von Komponenten und der Prüfung am Gebrauchsort bestehen kann. Die Vorprüfung zur Eichung ist für die messenden Einrichtungen der Brennwertmeßgeräte gemäß § 29 Abs. 1 und 2 EO und Nr. 4.1.3 des Abschnitts 6 der Anlage 7 EO vorgeschrieben.

In der Praxis gestaltet sich die Eichung und die dazugehörige Beschaffenheitsprüfung vor Ort mitunter nicht immer reibungslos, da nicht alle Antragsteller dem Eichbeamten die erforderlichen Unterlagen bereitstellen, was zu unnötigen Kosten durch Zeitverlust führt. Ähnliches ist nach Neuzulassung von Geräten zu beobachten, zumal in den Zulassungen häufig explizit bestimmt ist, den zuständigen Eichaufsichtsbehörden spätestens mit der erstmaligen Aufstellung in einem Eichamtsbezirk einen Satz der Zulassungsunterlagen zu übergeben. Sind die Voraussetzungen für die Eichung gegeben, wird die meßtechnische Prüfung zur Eichung durchgeführt. Dazu ist üblicherweise die in der Bedienanleitung festgelegte und durch Zulassung verbindlich erklärte Verfahrensweise anzuwenden.

Die Einhaltung der Fehlergrenzen gemäß Nr.4 Abschnitt 6 der Anlage 7 EO bereitet in der Praxis zumindest bei Prozeßgaschromatographen (PGC) kaum Probleme. Die Eichfehlergrenze, 0,8 % vom Meßbereichsendwert, wird durch moderne Geräte sicher eingehalten. Eine Einschränkung auf 0,5 % ist an dieser Stelle denkbar und praktisch sicher zu erreichen. Dem technischen Fortschritt bei der Brennwertmessung und den damit verbundenen geringen Meßabweichungen stehen vergleichsweise große Meßabweichungen und Eichfehlergrenzen von 1 % bei Gaszählern, z. B.

Turbinenradgaszählern, gegenüber. Aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung für die Gasabrechnung sind hier neben den, sicher wichtigen, Meßbereichserweiterungen bei Gaszählern Weiterentwicklungen zu forcieren, die ein genaueres Messen gestatten.

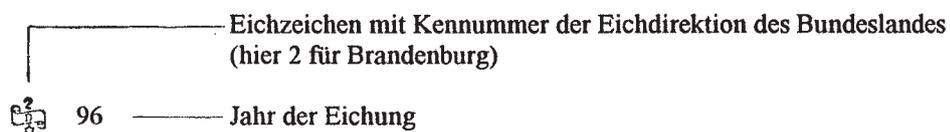
Die Eichung von Brennwertmeßgeräten würde für den Eichbeamten vor Ort erleichtert werden, wenn, wie bei vielen Meßgeräten üblich, eine allgemein verbindliche Prüffregel vorliegen würde. Derzeit ist vielfach noch in Zulassungen Bezug auf den Entwurf der Prüffregel von 1990 genommen. Die Bestätigung eines ggf. überarbeiteten Entwurfs wird die Rechtssicherheit im Vollzug erhöhen.

Um die Notwendigkeit zu verdeutlichen, sei kurz aus einer Zulassung zitiert:

"8.1. der Ablauf der eichtechnischen Prüfung ist sinngemäß im Entwurf 1990 der PTB-Prüffregel für Brennwertmeßgeräte unter Nr. 7.2.3 beschrieben". (Quelle: Z.Z. 7.614/93.22 S.6).

Hält das Gerät die Fehlergrenzen bei der eichamtlichen Prüfung ein, wird die Stempelung anhand des Stempelplanes vorgenommen und die Eichung mit dem Setzen des Hauptstempels (§ 28a Abs.1 EO) abgeschlossen. Die Stempelung regelt der § 35 Abs.4 der EO. Dementsprechend ist als Besonderheit bei Meßgeräten für Gas, Wasser, Wäre und Elektrizität das Jahr der Eichung - Jahreszeichen - im Hauptstempel zu verwenden.

#### Hauptstempel der Eichung



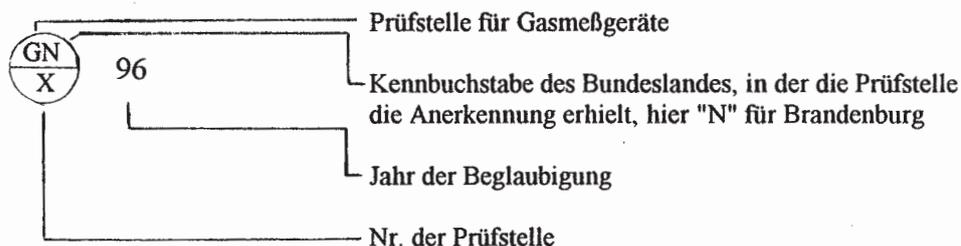
Die Gültigkeitsdauer einer Eichung beträgt grundsätzlich gemäß § 12 Abs.1 EO 2 Jahre. Für Brennwertmeßgeräte ist aufgrund ihrer technischen Beschaffenheit und Komplexität diese auf 1 Jahr eingeschränkt. Die Festlegung hat sich als praxisgerecht bezüglich der Instandsetzungshäufigkeiten und Notwendigkeiten für Eingriffe erwiesen.

#### 3.4. Beglaubigung und Instandsetzung

Im gesetzlichen Meßwesen Deutschlands besteht, wie bereits im allgemeinen Teil genannt, die Möglichkeit, Prüfstellen, die die Voraussetzungen erfüllen, anzuerkennen und ihnen die Befugnis zu erteilen, an Meßgeräten Beglaubigungen durchzuführen. Dies trifft für Meßgeräte für Elektrizität, Gas, Wasser oder Wärme zu. Da die Beglaubigung der Eichung gleichgestellt ist und durch Private durchgeführt wird, ist dies ein rechtlich sensibler Bereich. In der Eichordnung ist deshalb ein separater Teil mit den Prüfstellen befaßt. Wesentliche Aspekte für Prüfstellen sind die Voraussetzungen für die Anerkennung der Prüfstellen, die erforderliche Sachkunde des leitenden Prüfstellenpersonals und die Pflichten des Trägers der Prüfstelle (§§47, 53, 58 EO). Zu letzterem sei insbesondere darauf hingewiesen, daß der Träger dafür Sorge zu tragen hat, daß das Prüfstellenpersonal in der Ausübung seiner Tätigkeit unabhängig ist. Dies ist von besonderer Bedeutung, da Prüfstellen, deren Träger Herstellerbetriebe sind, auch Geräte fremder Hersteller

beglaubigen. Die Beglaubigung wird in Analogie zur Eichung durchgeführt und entsprechend gekennzeichnet. Die rechtliche Grundlage bildet der § 59 EO, der bestimmt, daß die für die Eichung geltenden §§ 29 bis 35 EO anzuwenden sind.

#### Hauptstempel der Beglaubigung



Bei Brennwertmeßgeräten ergibt sich eine breite Palette von Tätigkeiten durch Prüfstellen, von Kalorimetern, die vielfach in der Prüfstelle als Aufstellungsort genutzt werden, über Arbeiten an Prozeßgaschromatographen in Übergabestationen bis hin zu Arbeiten mit Prüfgasen. Einer Vor-Ort-Tätigkeit von Prüfstellen sind durch das Erfordernis der Überprüfbarkeit durch die Eichbehörden Grenzen gesetzt. Das heißt, die Tätigkeit ist mit Art, Umfang und Ort im Vorfeld bei der Eichbehörde anzuzeigen.

Instandsetzer im Sinne des § 72 der Eichordnung dürfen an gültig geeichten Meßgeräten Reparaturen, für die die Befugnis besteht, durchführen. Nach erfolgter Instandsetzung ist der Hauptstempel zu entwerten und das Instandsetzerkennzeichen mit Datum und Signum anzubringen. Dies bedeutet die Verpflichtung zur Nacheichung des Gerätes, die unverzüglich zu beantragen ist. Der Instandsetzer ist, unabhängig von der Eichantragstellung, verpflichtet, die zuständige Behörde zu informieren. Der Vorteil einer solchen Verfahrensweise ist darin zu sehen, daß die Geräte bis zur kurzfristigen Nacheichung im geschäftlichen Verkehr verbleiben dürfen. Die Abrechnung des Gases bereitet durch weiterhin rechtlich abgesicherte Brennwertermittlungen den Beteiligten keine Probleme.

#### 4. Zusammenfassung

Das dargestellte Regelwerk des Eichrechts stellt keinen statischen Block dar, sondern ist durch ständigen Wandel geprägt. So finden sich internationale Vorschriften wie z. B. im Abschnitt 1 der Anlage 7 der Eichordnung durch die Einbindung der EWG-Anforderungen bei Volumengaszählern wieder. Darüber hinaus wird der technischen Entwicklung auch in anderer Weise Rechnung getragen. Dies geschieht z. B. in einem ständigen Rechtssetzungsprozeß, der u. a. durch den "Arbeitsausschuß Gasmessung", der aus Vertretern der PTB, der Gaswirtschaft (wie dem DVGW); Prüfstellenleitern und nicht zuletzt den Eichbehörden besteht, begleitet wird. Hier seien an dieser Stelle stellvertretend die für die Brennwertmeßgeräte die PTB-Anforderungen 7.63

"Kalibriergase für Brennwertmeßgeräte" genannt, die 1995 auf der Vollversammlung für das Eichwesen behandelt wurden.

Als Fazit bleibt festzustellen: Das vorhandene Regelwerk ist im wesentlichen für die Eichung von Brennwertmeßgeräten geeignet. Noch bestehender Regelungsbedarf wurde durch die Schaffung der PTB-A 7.63 Anforderungen an Kalibriergase verringert.

Als erforderlich ist seitens des Vollzuges das Fehlen einer allgemeinverbindlichen Prüfregel anzusehen. Ebenso sollten Fehlergrenzen kein Tabu sein und bei entsprechender technischer Weiterentwicklung einer kritischen Prüfung unterzogen werden. Dies trifft analog auf die für die Volumenmessung verwendeten Gaszähler zu. Die festgelegte Eichgültigkeitsdauer von einem Jahr für Brennwertmeßgeräte entspricht den Anforderungen der Praxis. Das System der Eichungen und Beglaubigungen als präventive Maßnahmen zur Gewährleistung richtiger Messungen bewährt sich in der täglichen Praxis.



## **Bauartzulassung von Meßgeräten für Gas zur Brennwertbestimmung. Anforderungen**

D. Hoburg

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Das Gesetz über das Meß- und Eichwesen (Eichgesetz) legt fest, daß Geräte zur Bestimmung des Brennwertes von Gasen, wenn deren Meßergebnisse für Abrechnungszwecke verwendet werden, eichpflichtig sind. Eichpflichtige Meßgeräte müssen eichfähig sein und nach den Vorschriften der Eichordnung (EO) geprüft und gestempelt werden (Eichung). Eichfähig sind Meßgeräte, die entweder aufgrund ihrer Konstruktion und Beschaffenheit allgemein zur Eichung zugelassen sind, oder wie im Fall der Brennwertmeßgeräte, deren Bauart nach Prüfung zur Eichung zugelassen ist. Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) ist ermächtigt, diese Prüfung (Bauartzulassung) durchzuführen. Einzelheiten sind im Eichgesetz und in der Eichordnung festgelegt. Diese bilden die verbindliche Rechtsgrundlage für die Bauartzulassung. Sie werden fortlaufend dem europäischen Recht und dem Stand der Technik angepaßt. Die Eichordnung enthält die innerstaatlichen und die in nationales Recht umgesetzten europäischen Vorschriften für eichpflichtige Meßgeräte.

Die Bau- und Prüfvorschriften für eichpflichtige Meßgeräte sind in PTB-Anforderungen und Normen als anerkannte Regeln der Technik enthalten. Als Normen kommen vorzugsweise europäische Normen (EN) oder internationale Regelwerke (OIML, ISO, IEC und andere) zur Anwendung.

Soweit die Eichordnung keine Anforderungen an die Bauart enthält oder anerkannte Regeln der Technik nicht bestehen, werden die Anforderungen bei der Zulassung festgelegt.

Die Bauart eines Meßgerätes wird zur Eichung zugelassen, wenn die Bauart richtige Meßergebnisse und eine ausreichende Meßbeständigkeit erwarten läßt. Eine von den Anforderungen abweichende Bauart wird zugelassen, wenn die gleiche Meßsicherheit auf andere Weise gewährleistet ist. Dies erlaubt es Herstellern, nach Prüfung durch die PTB innovative Meßgeräte auf den Markt zu bringen, ohne an möglicherweise veraltete Normen gebunden zu sein oder den Abschluß von langwierigen Normungsverfahren abwarten zu müssen.

Für die Bauarten von Brennwertmeßgeräten existieren zur Zeit keine deutschen oder europäischen Normen. Es sind lediglich Normen mit Stoffwerten (Brennwert und Dichte von reinen Gasen) und Normen zur Berechnung des Brennwertes aus der Zusammensetzung von Gasgemischen vorhanden (s.u.). ISO-Normen für Meßgeräte, die den Brennwert durch Analyse der

Zusammensetzung von Gasgemischen ermitteln, sind zur Zeit im Entstehen. Für Gaskalorimeter ist die Entwicklung der Normung zur Zeit nicht absehbar.

Für Brennwertmeßgeräte bilden folgende Verordnungen, Normen und anerkannte technische Regeln die Grundlage für die Durchführung und Erteilung der Bauartzulassung.

Eichordnung      Allgemeine Vorschriften, Ausgabe Juli 1994

Anlage 7 zur  
Eichordnung      Meßgeräte für Gas, Abschnitt 6, Brennwertmeßgeräte (EO 7-6)  
Anforderungen an Meßgeräte für den Kohlenstoffdioxidanteil in Brenngasen,  
Ergänzung der Anlage 7 zur Eichordnung (Entwurf), Abschnitt 7  
Meßgeräte für den Kohlenstoffdioxidanteil in Brenngasen  
PTB-Mitteilungen 107 (1997) Nr.2 S. 121

#### PTB-Anforderungen

PTB-A 7.61      Meßgeräte für Gas  
Brennwertmeßgeräte  
April 1988

PTB-A 7.62      Meßgeräte für Gas  
Brennwertmeßgeräte, Anforderungen an den Gebrauchsort  
Dezember 1990

PTB-A 7.63      Meßgeräte für Gas  
Anforderungen an Kalibriergase für Brennwertmeßgeräte  
Dezember 1995

PTB-A 50.1      Schnittstellen an Meßgeräten und Zusatzeinrichtungen  
Dezember 1989

PTB-A 50.5      Software in eichpflichtigen Meßgeräten und Zusatzeinrichtungen (Entwurf)  
Januar 1995

PTB-A 50.6      Anforderungen an elektronische Zusatzeinrichtungen zu Elektrizitäts-, Gas-,  
Wasser- und Wärmehählern  
Januar 1996

#### Normen

DIN 18 71      Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase  
Dichte und relative Dichte, bezogen auf den Normzustand  
Mai 1980

(Die DIN 1871 wird zur Zeit überarbeitet.)

- DIN 51 850 Brennwerte und Heizwerte gasförmiger Brennstoffe  
April 1980
- DIN 51 858 Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase  
Berechnung des Brennwertes, Heizwertes und der relativen Dichte von Gas-  
gemischen  
November 1982

Die Normen DIN 51 850 und DIN 51 858 werden in naher Zukunft ersetzt durch die Norm:

- DIN 51 857 Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase  
Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte  
und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen

bzw.

- ISO 69 76 Natural gas. Calculation of calorific values, density, relative density and  
Wobbe index from composition  
Second edition 1995-12-01

#### DVGW-Arbeitsblätter

- DVGW G 260/I Gasbeschaffenheit  
April 1983
- DVGW G 260/II Gasbeschaffenheit. Ergänzungsregeln für Gase der 2. Gasfamilie  
März 1990

#### Bezugsquellen

- |  |   |
|--|---|
| Eichordnung, PTB-Anforderungen                                   | Deutscher Eichverlag GmbH<br>Postfach 26 49<br>38016 Braunschweig             |
| PTB-Prüfregeln, Technische Richt-<br>linien der PTB, Merkblätter | Physikalisch-Technische Bundesanstalt<br>Postfach 33 45<br>38023 Braunschweig |
| PTB-Mitteilungen   | Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsges. m.b.H.<br>Postfach 58 29<br>65048 Wiesbaden |
| Normen (ISO, CEN, DIN ...)                                       | Beuth Verlag GmbH<br>Postfach 11 45<br>10787 Berlin                           |
| DVGW-Arbeitsblätter  | ZIGW Verlag GmbH<br>Postfach 90 10 80<br>60450 Frankfurt (Main)               |

Ein Verzeichnis der Vorschriften und anerkannten Regeln der Technik nach der Eichordnung wird von der PTB herausgegeben und ständig aktualisiert. Die Veröffentlichung erfolgt in den PTB-Mitteilungen.

### **Ablauf des Zulassungsverfahrens**

Ein Zulassungsverfahren (hier beschrieben am Beispiel einer innerstaatlichen Bauartzulassung eines Brennwertmeßgerätes) wird auf Antrag des Herstellers des Meßgerätes begonnen. Die Rechte und Pflichten des Antragstellers und der PTB sind in einem Merkblatt (Merkblatt für Anträge auf Bauartzulassung von Meßgeräten nach dem Gesetz über das Meß- und Eichwesen (Eichgesetz), Stand: Januar 1995) aufgeführt. Dort findet sich auch eine Zusammenstellung der für eine Zulassung benötigten Unterlagen. Dieses Merkblatt (deutsch oder englisch) wird jedem Antragsteller nach Eingang des Antrages zusammen mit der Eingangsbestätigung zugestellt.

Der Hersteller muß der PTB die erforderlichen Unterlagen und ein Mustergerät einschließlich der zum Betrieb erforderlichen Einrichtungen und Hilfsmittel für Untersuchungszwecke zur Verfügung stellen. Dies gilt auch für angemessene Prüfmittel und - wenn nötig - fachkundiges Personal.

### **Allgemeine Anforderungen**

Während des Verfahrens wird geprüft, ob das Meßgerät die folgenden allgemeinen Anforderungen der Eichordnung (§§ 36 - 49) an eichpflichtige Meßgeräte erfüllt.

- Meßrichtigkeit innerhalb des bestimmungsgemäßen Verwendungszweckes unter Nenngebrauchsbedingungen (d. h. innerhalb der vorgegebenen Gebrauchs- und Umgebungsbedingungen).
- Meßbeständigkeit während der vorgegebenen Eichgültigkeitsdauer.
- Prüfbarkeit.
- Keine Beeinträchtigung des Meßgerätes durch den Anschluß von Zusatzeinrichtungen und Geräteverbindungen.
- Hinreichender Schutz gegen Eingriffe und Bedienungsfehler.

Die Eichgültigkeitsdauer für Brennwertmeßgeräte beträgt 1 Jahr (EO; Anhang B).

Weitere grundlegende Anforderungen (festgelegt in den PTB-Anforderungen 7.61 oder in den Zulassungen von Meßgeräten), speziell an Brennwertmeßgeräte, sind:

- Funktionsfehlererkennbarkeit.
- Störfestigkeit.
- Eignung zur Messung des Brennwertes von Brenngasen der öffentlichen Gasversorgung, deren Zusammensetzung den DVGW-Arbeitsblättern G 260 Bd. I und II entspricht.

### Fehlergrenzen

Meßbereiche und Eichfehlergrenzen der eichpflichtigen Meßgrößen:

<u>Meßgröße</u>	<u>Meßbereich</u>	<u>Eichfehlergrenze</u>
Brennwert	7 bis 14 (3,5 bis 7) kWh/m <sup>3</sup>	0,8 % vom Meßbereichsendwert
Normdichte:	700 bis 1000 g/m <sup>3</sup>	0,5 % vom Meßwert
CO <sub>2</sub> -Gehalt	0 bis 16 %	0,5 % (absolut)

Laut EO 7-6 unterliegen außer den Brennwertmeßgeräten auch andere zugehörige Geräte wie Brennwertschreiber, Meßumformer, Halte- und Trennverstärker, Analog-Digitalwandler und Fernanzeigen der Zulassung zur innerstaatlichen Eichung. Die Fehlergrenzen für diese Zusatzeinrichtungen betragen:

- für die Anzeige des Brennwertschreibers, bezogen auf den Meßbereichsendwert 0,5 %
- für Meßumformer, bezogen auf den Meßbereichsendwert 0,2 %
- für Halteverstärker, Trennverstärker und Analog-Digitalwandler, bezogen auf den Meßbereichsendwert 0,2 %
- für Fernanzeigen, bezogen auf den Meßbereichsendwert 0,3 %

### Zulassungsprüfungen

Die Zulassungsprüfungen beginnen mit einer Funktionsprüfung. Geprüft werden im einzelnen:

- Verwendungszweck des Meßgerätes (Meßbereich, Gasart).
- Funktionsfähigkeit der Geräteteile (Anzeigen, Schreiber, Drucker, Schnittstellen).
- Möglichkeiten der Falschbedienung und Manipulation.
- Möglichkeiten der Fehlererkennung:
- Darstellung von Meßwerten (entspr. EO § 41).
- Verwendungshinweise, Bezeichnungen und Aufschriften (entspr. EO § 42).
- Prüfung der Dokumentation zur Beschreibung der Bauart (zur Hinterlegung bei der PTB oder als Anlage zum Zulassungsschein).
- Prüfung des Meßprinzips (physikalische Grundlagen, mögliche Fehlerquellen).

Anschließend folgt die Richtigkeitsprüfung. Prüfergebnisse anderer Stellen können oder müssen hierbei übernommen werden. Folgende Prüfungen werden durchgeführt:

- Prüfung der Reaktionen auf äußere Einflüsse (Schwankungen von Raumtemperatur, Luftfeuchte, Luftdruck, Betriebsgasdruck, Trägergasdruck, Kalibriergasdruck, Gasqualität und elektrische Störeinflüsse) innerhalb der vom Hersteller angegebenen Gebrauchsbedingungen. Die Prüfungen elektrischer Störeinflüsse (EMV) werden nach Verfahren und mit Prüfgrößen gemäß DIN EN 50 082-2 (VDE 0839 Teil 82-2) "Elektromagnetische Verträglichkeit (EMV). Fachgrundnorm Störfestigkeit, Teil 2: Industriebereich" durchgeführt.
- Prüfung der Linearität des Meßgerätes (z. B. Messung mit wenigstens fünf Kalibriergasen verschiedener Zusammensetzung) im angegebenen Meßbereich.
- Prüfung der Reproduzierbarkeit des Meßgerätes.
- Dauerprüfung mit wechselnder Gaszusammensetzung. Dabei wird die Richtigkeit des Meßgerätes durch Vergleich mit Referenzmeßgeräten geprüft. Während dieser Prüfung wird ebenso geprüft, ob die vom Hersteller vorgegebenen Maßnahmen zur Sicherstellung der Meßgenauigkeit (z. B. Kalibrierintervalle, Wartungsarbeiten) ausreichend sind.
- Prüfung des Verhaltens des Meßgerätes nach Betriebsstörungen.

Wenn nötig, werden diese Prüfungen durch einen Feldversuch ergänzt. Im Rahmen des Zulassungsverfahrens sollen dabei zusammen mit dem Hersteller und möglichen Anwendern das verschleißend gesicherte Meßgerät unter den Bedingungen des normalen Betriebs in einer Meßstation (wechselnde Gasqualität, Betriebsstörungen, ungeschultes Bedienungspersonal, spezielle Anwenderwünsche, verschleißende Sicherung u. a.) erprobt sowie Informationen über das Langzeitverhalten des Meßgerätes gewonnen werden. Die Meßergebnisse des Zulassungsmusters werden mit geeigneten geeichten Referenzgeräten (z. B. Cutler-Hammer-Kalorimeter, POLLUX-Dichtewaage) verglichen.

Es kann während dieser Prüfung nur die Richtigkeit der in Eichgesetz und Eichordnung aufgeführten eichpflichtigen Größen überprüft werden. So können bei der Zulassung eines Prozeßgaschromatographen als Brennwertmeßgerät nur der Brennwert, die Normdichte und der CO<sub>2</sub>-Gehalt auf Richtigkeit geprüft werden und nicht z. B. der Wobbeindex, Stickstoffgehalt oder ähnliches. Die Prüfung beliebiger anderer Größen würde den Aufwand erheblich vergrößern, die Dauer des Verfahrens willkürlich verlängern und so die Kosten für den Antragsteller unzulässig erhöhen. Geprüft wird nur die Einhaltung der Anforderungen, das heißt sind die Meßabweichungen des Gerätes unter den vom Gesetzgeber, Anwender und Hersteller festgelegten Betriebsbedingungen kleiner als die Eichfehlergrenzen.

Wünscht der Hersteller weitergehende Prüfungen, so kann eine kostenpflichtige Einzelprüfung außerhalb des Zulassungsverfahrens durchgeführt werden.

Außer den oben beschriebenen Prüfungen wird die Prüfung von Schnittstellen (PTB-A 50.1), von Auswirkungen angeschlossener elektrischer Zusatzeinrichtungen (PTB-A 50.6) und von anderen eichpflichtigen oder nicht eichpflichtigen Meßgeräten sowie die Prüfung von softwaregesteuerten Meßgeräten (PTB-A 50.5) zunehmend wichtiger. Diese Prüfungen können oft nur laborübergreifend durchgeführt werden, da hierzu besonderes Fachwissen oder spezielle Prüfmittel erforderlich sind. Hierbei wird geprüft, ob die Schnittstellen und/oder die Software für den vom Hersteller angegebenen Zweck geeignet sind.

Abschließend wird ein Prüfbericht erstellt.

Erfüllt das Meßgerät alle Anforderungen, so werden das Zulassungszeichen erteilt und der Zulassungsschein ausgestellt. In den Anlagen zum Zulassungsschein müssen folgende Punkte aufgeführt werden:

- Vorschriften,  
die für die zugelassene Bauart gelten.
- Bauartbeschreibung  
als Festlegung der zugelassenen Bauart gegenüber dem Hersteller und damit bei der Eichung die Übereinstimmung des zur Eichung vorgestellten Gerätes mit dem zugelassenen Baumuster festgestellt und die eichtechnische Prüfung richtig durchgeführt werden kann. Hierzu gehören auch Abbildungen bzw. Stücklisten der relevanten Geräte- und Bauteile.
- Anforderungen,  
sofern diese nicht in der Eichordnung oder den PTB-Anforderungen enthalten sind.
- Inhaltliche Beschränkungen.
- Befristungen.
- Bedingungen und Auflagen,  
z. B. vorgeschriebene Wartungsarbeiten oder die Pflicht, ein Kontrollbuch zu führen.
- Kennzeichnungen,  
die zusätzlich zu den in § 42 der EO vorgeschriebenen angebracht werden müssen. Die entsprechenden Stellen sind zu beschreiben.
- Stempelstellen  
für den Hauptstempel und die Sicherungsstempel sind anzugeben. Sicherungsstempel sollen das Meßgerät gegen Eingriffe, das Abtrennen oder Auswechseln von Teilen oder anderen Änderungen sichern bzw. die Zusammengehörigkeit der Teile eines Gerätes kennzeichnen.
- Eichtechnische Prüfungen:  
In diesem Abschnitt müssen die durchzuführenden Prüfungen sowie die festgelegten Prüfpunkte und die notwendigen Hinweise auf Prüfmittel und Prüfverfahren aufgeführt werden. Außerdem sind Unterlagen anzugeben, die der Eichbeamte zur Durchführung der Eichung benötigt.

Die Bekanntmachung der Zulassung erfolgt durch Veröffentlichung in den PTB-Mitteilungen. Die Zulassung wird von der PTB vervielfältigt und an die Eichaufsichtsbehörden versandt.

Die entstandenen Kosten werden nach Aufwand abgerechnet und dem Antragsteller in Rechnung gestellt.

### **Eichung**

Sofern die Bauarten eines Meßgerätes nach bestandener Prüfung durch die PTB zugelassen sind, können Geräte der zugelassenen Bauart durch die Eichbehörden der Länder geeicht werden.

Das Eichen (amtliches Prüfen) umfaßt die von der zuständigen Eichbehörde vorzunehmenden Prüfungen und die verschließende Sicherung gegen unzulässige Eingriffe. Durch die Prüfung wird festgestellt, ob das vorgelegte Meßgerät der Eichordnung, den PTB-Anforderungen und der PTB-Zulassung entspricht. Wichtigstes Kriterium bei der eichtechnischen Prüfung ist, daß die in der Eichordnung festgelegten Fehlergrenzen eingehalten werden.

Die Eichungen werden eigenverantwortlich durch die Eichbehörden der 16 Bundesländer vollzogen.

Meßgeräte für Gas, Wasser, Elektrizität und Wärme werden überwiegend von staatlich anerkannten Prüfstellen geeicht bzw. beglaubigt. In der Bundesrepublik Deutschland bestehen etwa 400 privatwirtschaftliche Prüfstellen, die den Staat beim Vollzug des Eichgesetzes unterstützen. Die Prüfstellen werden von den lokalen Eichbehörden überwacht und prüfen nach von der PTB anerkannten Verfahren mit Normalen, die auf die der PTB rückgeführt sind.

### **Entstehung von PTB-Anforderungen**

Wie oben beschrieben, werden bei neuartigen Meßgeräten, für die keine Anforderungen existieren, diese während des Zulassungsverfahrens festgelegt.

PTB-Anforderungen und andere technische Regeln, die das gesetzliche Meßwesen betreffen, bedürfen der Zustimmung durch die "Vollversammlung für das Eichwesen". In diesem Gremium, das einmal jährlich tagt, sind das Bundesministerium für Wirtschaft, die Physikalisch-Technische Bundesanstalt, die Eichaufsichtsbehörden der 16 Bundesländer und die Verbände von Herstellern und Anwendern vertreten.

Die Anforderungen werden, sobald genügend Erfahrungen mit der neuen Meßgeräteart vorliegen, vom Fachlaboratorium der PTB in Anlehnung an bestehende Anforderungen ähnlicher Meßgeräte und unter Einbeziehung von existierenden nationalen oder internationalen Regelwerken erstellt. In dieser Entwurfsphase werden bereits die Meinungen von Herstellern und Anwendern und - falls nötig - anderer Fachlaboratorien der PTB einbezogen. Die so abge-

stimmten Entwürfe werden in einem Arbeitsausschuß der Vollversammlung fertiggestellt. Im Falle der Meßgeräte zur Brennwertbestimmung von Gasen ist dies der Arbeitsausschuß "Gasmessung". In ihm sind die Fachleute der Eichaufsichtsbehörden, die betroffenen Fachlaboratorien der PTB und Vertreter von Geräteherstellern, Prüfstellen und Verbänden vertreten.

In diesem Ausschuß, in dem damit alle betroffenen Stellen vertreten sind, wird der abschließende konsensfähige Entwurf zur Vorlage an die Vollversammlung erarbeitet.

### **Zuständigkeiten**

Um den auskunftsuchenden Unternehmen und Behörden die Suche nach zuständigen und kompetenten Ansprechpartnern zu erleichtern, wurden von für das Gebiet der Gasmeßgeräte folgende zuständige Laboratorien festgelegt:

- **Gasmenge**  
Laboratorium 1.33, Gasmeßgeräte
- **Brennwert**  
Laboratorium 3.14, Kalorische Größen
- **Rechnergesteuerte Meßsysteme**  
Projekt 1.201,  
Grundlagen und Werkzeuge für Software- und Schnittstellenprüfung im gesetzlichen Meßwesen

Für allgemeine Fragen zum gesetzlichen Meßwesen und Fragen bezüglich der **Elektromagnetischen Verträglichkeit** von Meßgeräten stehen folgende Ansprechpartner zur Verfügung:

- **Elektromagnetische Verträglichkeit** von Meßgeräten  
Laboratorium 2.21, Elektromagnetische Felder
- Allgemeine Fragen zum **Gesetzlichen Meßwesen**  
Referat Q.31, Gesetzliches Meßwesen.

### **Realisierung und Weitergabe der Einheit des Brennwertes**

Zur Prüfung von Meßgeräten während des Betriebes, des Zulassungsverfahrens und bei der Eichung sind verlässliche Normale (Meßgeräte oder Maßverkörperungen) und Meßverfahren nötig. Die PTB ist mit der Aufgabe betraut, diese Einheiten darzustellen und weiterzugeben. Dazu ist es nötig, Meßverfahren zur Darstellung und Normale zur Weitergabe der Einheit zu entwickeln. Durch Vergleich der von der PTB entwickelten Normale mit den Normalen von Industrie, Wirtschaft und Forschung werden diese an die Normale der PTB angeschlossen.

Beispiel: Bereitstellung von Kalibriergasen durch PTB und die BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), zur Eichung, Justierung, Kalibrierung, Korrektur von Gaskalorimetern und Normdichtemeßgeräten sowie zur Wartung von Gaskalorimetern und Prozeßgaschromatographen benötigt werden.

### Kalibriergase für Brennwertmeßgeräte

<b>Verbrennungskalorimeter</b> <b>Physikalische Größe: Energie</b>	<b>Prozeßgaschromatographen</b> <b>Physikalische Größe: Zusammen-</b> <b>setzung</b>
<p><b>Nationales Normal (PTB)</b>  <b>Elektrische Einheiten</b></p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Vergleich des Brennwertes von Reingasen mittels eines Referenzkalorimeters mit elektrischer Energie</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Primärnormale  <b>Kalibriergase 1. Ordnung</b></p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Reingase, Gasgemische  Vergleich mittels Gaskalorimeter (PTB)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Bezugsnormale  <b>Kalibriergase 2. Ordnung</b>  PTB-Zertifikat Brennwert</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Vergleich mittels Gaskalorimeter (Eichbehörde oder staatlich anerkannte Prüfstelle)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Gebrauchsnormale  <b>Kalibriergase 3. Ordnung</b>  Amtliches Zertifikat</p>	<p><b>Nationales Normal (PTB)</b>  <b>Massenormal</b></p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Gravimetrische Herstellung primärer Referenzgasgemische mittels einer Waage (BAM)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Primärnormale  <b>Kalibriergase 1. Ordnung</b></p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Gasgemische  Vergleich mittels Laborgaschromatograph (BAM)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Bezugsnormale  <b>Kalibriergase 2. Ordnung</b>  BAM-Zertifikat Zusammensetzung</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Vergleich mittels Prozeßgaschromatograph (Eichbehörde oder staatlich anerkannte Prüfstelle)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>Gebrauchsnormale  <b>Kalibriergase 3. Ordnung</b>  Amtliches Zertifikat</p>

### **Aufgaben des Laboratorium 3.14 „Kalorische Größen“**

Im Bereich des Gesetzlichen Meßwesens erfüllt das Labor 3.14 folgende Aufgaben:

- Bauartzulassung von Meßgeräten für den Brennwert von Gasen (Gaskalorimeter und Prozeßgaschromatographen einschließlich Schnittstellen und eichpflichtiger Zusatzeinrichtungen wie Brennwertschreiber, Brennwertdrucker, Datenspeicher, Meßumformer, Trenn- und Halteverstärker).
- Bauartzulassung von Meßanlagen zur Bestimmung von Abrechnungsbrennwerten durch Netzsimulation.
- Bauartzulassung von Prozeßgaschromatographen als eichpflichtiges Normdichte-Meßgerät und eichpflichtiges CO<sub>2</sub>-Meßgerät für Brenngase.
- Erarbeitung von PTB-Anforderungen und PTB-Prüfregeln für Brennwertmeßgeräte.
- Zertifizierung von Kalibriergasen 2. Ordnung für Gaskalorimeter und Kalibriergasen 3. Ordnung für Prozeßgaschromatographen.
- Beratung von Herstellern, Anwendern und Behörden.

### **Zukünftige Entwicklungen**

Es ist zu erwarten, daß durch die Harmonisierung des gesetzlichen Meßwesens in der EU dem Hersteller von eichpflichtigen Meßgeräten neben der "klassischen" Bauartzulassung weitere Möglichkeiten zum Inverkehrbringen dieser Meßgeräte eröffnet werden und das klassische Instrument der Eichung durch eine Behörde in größerem Umfang durch eine Konformitätsprüfung des Herstellers ersetzt wird.



## **Status und Entwicklung der nationalen/internationalen Normung**

G. Friedrichs  
Thyssengas, Duisburg

Die meßtechnische Bestimmung des Abrechnungsbrennwerts wird im nationalen Rahmen durch eine Reihe behördlicher und eichrechtlicher Vorschriften reglementiert. Zur Beschreibung des Stands der Technik bei Planung, Bau und Betrieb von Gasbeschaffenheitsmeßanlagen hat sich der DVGW-Arbeitskreis "Gasbeschaffenheitsmessung" etabliert, um mit der Schaffung eines DVGW-Arbeitsblattes die Lücke zwischen G 261 und G 685 zu schließen. Die künftige Arbeitsweise in der abrechnungsrelevanten Gaskalorimetrie wird durch die künftige EN 1776 tangiert. Schließlich sind eine Reihe von ISO-Normen entworfen worden und bereits zum Teil in Kraft, die seitens CEN unverändert übernommen werden und anschließend in die jeweiligen nationalen Regelwerke zu überführen sind. Der Vortrag gibt einen Einblick in diese jüngsten Entwicklungen, welche die künftige Arbeitsweise nachhaltig beeinflussen werden.



## **Gas calorific value certification in Hungary**

*Gergely Vargha, National Office of Measures (OMH), Budapest, Hungary*

### **1. Introduction**

**1.1** Gas Analysis Laboratory in OMH (the national metrological institute of Hungary) was organised in 1978. During the first years we have developed the methodology of making highly accurate primary standards from pure gases by gravimetric method. In the same time we have begun to develop gas chromatographic, photometric, and coulometric methods for accurate comparisons and purity analyses.

**1.2** I have been developing special gas chromatographic methods for natural gas analysis since the beginnings of the eighties. For several years the direction of the research was to develop column switching valves with very low baseline disturbing effects. Later I have proved in practice that it is possible to realise a fast and very accurate natural gas analysis method without need for column-switching, temperature programming or backflushing. We have been using this method for certifying natural gas samples for more than eight years.

**1.3** In 1987 GOV, the main gas transporter in Hungary (now this firm is part of the MOL Rt., the main gas producer and seller) made a decision to improve the density and calorific measurement by installing more than 30 process chromatographs. The type approval of the instrument was made by the staff of our laboratory. We also were asked to develop the rules for making verified measurements. As the national authority for legal metrology OMH has regulated all important aspects of the measurements and data handling and supervises the whole system.

### **2. Present international level of gas analysis**

**2.1** We can use composition measurement for the accurate determination of calorific values because of the great achievements in gas analysis during the last two decades. More precise instruments and gravimetrically made very accurate standards helped us to reach a level in gas analysis we had never imagined before.

**2.2** To demonstrate the present level of gas analysis, the best way to disclose some results of the ongoing CIPM Interlaboratory Test II. The results can be seen in Table 1. From the number of lab codes we can see, that 11 labs participate in measurements. Amongst them there are the best laboratories from all over the World. Our lab code is 61 as we joined last to the measurements. From the given uncertainties and from the deviations we can evaluate the present international level of gas analysis. Roughly we can say that the typical uncertainty at the best level is about 0,1-0,2 %.

Table 1. Results of CIPM Interlaboratory Test II.

CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Code of labs	15.10 <sup>-2</sup> mol/mol		1000.10 <sup>-6</sup> mol/mol		100.10 <sup>-6</sup> mol/mol	
	U(%)	Δ(%)	U(%)	Δ(%)	U(%)	Δ(%)
51	0.27	0.13	0.33	0.41	0.50	0.56
52	0.25	0.00	0.35	0.15	0.50	0.03
53	0.20	0.11	0.20	0.06	0.40	0.18
54	0.30	-0.03	0.40	0.13	0.50	-0.55
55	0.20	0.09	0.18	0.20	0.24	-0.32
56	0.25	0.03	1.03	-0.41	0.92	-1.24
57	0.50	-0.02	0.50	-0.27	0.50	-0.23
58	0.50	0.08	0.50	-0.15	0.50	-0.33
59	0.33	-0.35	0.51	-1.39	0.96	3.91
60	0.34	-1.31	4.19	7.94	6.25	12.1
61	0.03	0.05	0.10	-0.03	0.71	0.99

CO/N<sub>2</sub>

Code of labs	6.10 <sup>-2</sup> mol/mol		1000.10 <sup>-6</sup> mol/mol		100.10 <sup>-6</sup> mol/mol	
	U(%)	Δ(%)	U(%)	Δ(%)	U(%)	Δ(%)
51	0.27	-0.01	0.29	0.08	0.40	0.04
52	0.20	0.11	0.30	0.07	0.49	0.08
53	0.20	0.01	0.20	0.03	0.40	0.02
54	0.50	0.01	0.50	0.06	0.50	0.07
55	0.02	0.04	0.09	0.05	0.05	0.03
56	0.07	0.07	0.18	0.99	0.31	-0.12
57	0.50	0.00	0.50	0.00	0.50	-0.05
58	0.50	0.13	0.50	0.02	0.50	0.31
59	0.13	0.01	0.30	0.12	0.96	-0.36
60	0.53	1.14	2.10	14.7	-	-
61	0.06	0.06	0.10	0.05	0.30	-0.25

### 3. The natural gas analysis method developed in OMH

3.1 Natural gas is a complex mixture of different gases with very different physical properties, so we always have to use some tricks to be able to analyse all important components with acceptable precision.

**Backflushing** is a method in which we use a short precolumn to separate high boiling component from the others. After this separation the flow on the precolumn is changed to opposite and the regrouped high boiling components are directed to the detector.

- **Column-switching** is a method which uses multiply columns and valves to direct the special fractions of pre-separated sample to the appropriate columns which can make the separation.
- **Temperature programming** is a method in which the separation behaviour of the column is changed by the changing temperature during the analysis.

3.2 The problem with these method is that they are either too complicated or too time consuming and less accurate. Using backflushing we can not get information on the composition of the higher hydrocarbons. Changing flows during backflushing or column switching always makes some baseline disturbances. The simplest one is temperature programming, and in addition it can separate higher hydrocarbons, but it needs the longest cycle time and because of the disturbances come from the changing temperature it is the less accurate.

3.3 For several years I had been trying to develop special methods in which this disturbing effects produce the smallest influences, but later I have succeeded to develop a method, which eliminates all of them and in addition it separates the high hydrocarbons, has a high level of accuracy and needs only really short cycle time. The setup of the system can be seen in figure 1.

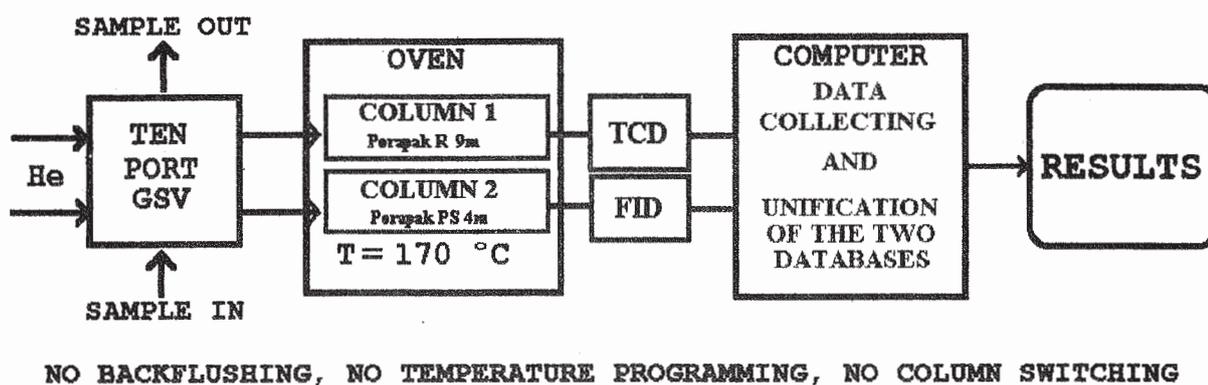


Figure 1. Setup of the system used for natural gas analysis in OMH, Hungary

3.4 This method (in the TCD-channel) uses an old, but because its inherent problems a rarely used practice: reinjecting before eluting all the components. The difficulties are caused by the peaks which emerge during the run of the actual sample but from previous injections. I could solve this problem by applying special chromatographic conditions (long column, high inlet pressure, high temperature) so all the unneeded peaks come either during the non-integrated period, or they are so small and so wide, that they can not make any significant disturbing effect on the baseline. ( see figure 2-7). I should emphasise the relatively high (isothermal) temperature (170 Celsius), because using this high temperature means that all the component will leave the column in reasonable time i.e. they will not cause column contamination. The column in the TCD-channel has been used for about 8 years without any significant change in its resolution. Different chromatograms of both channels can be seen in figure 2-7.

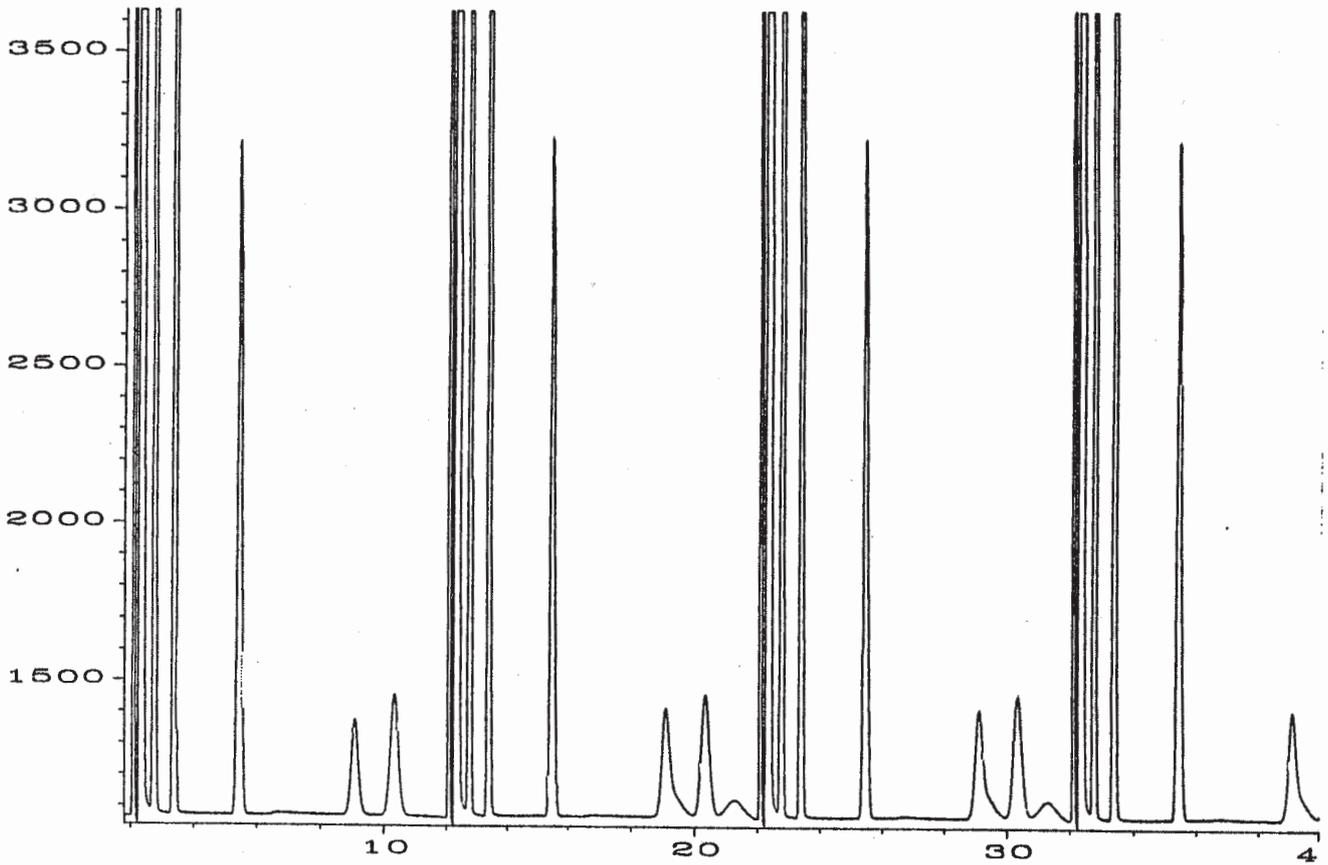


Table 2. Four injections with 10 minute cycle-time in the TCD channel

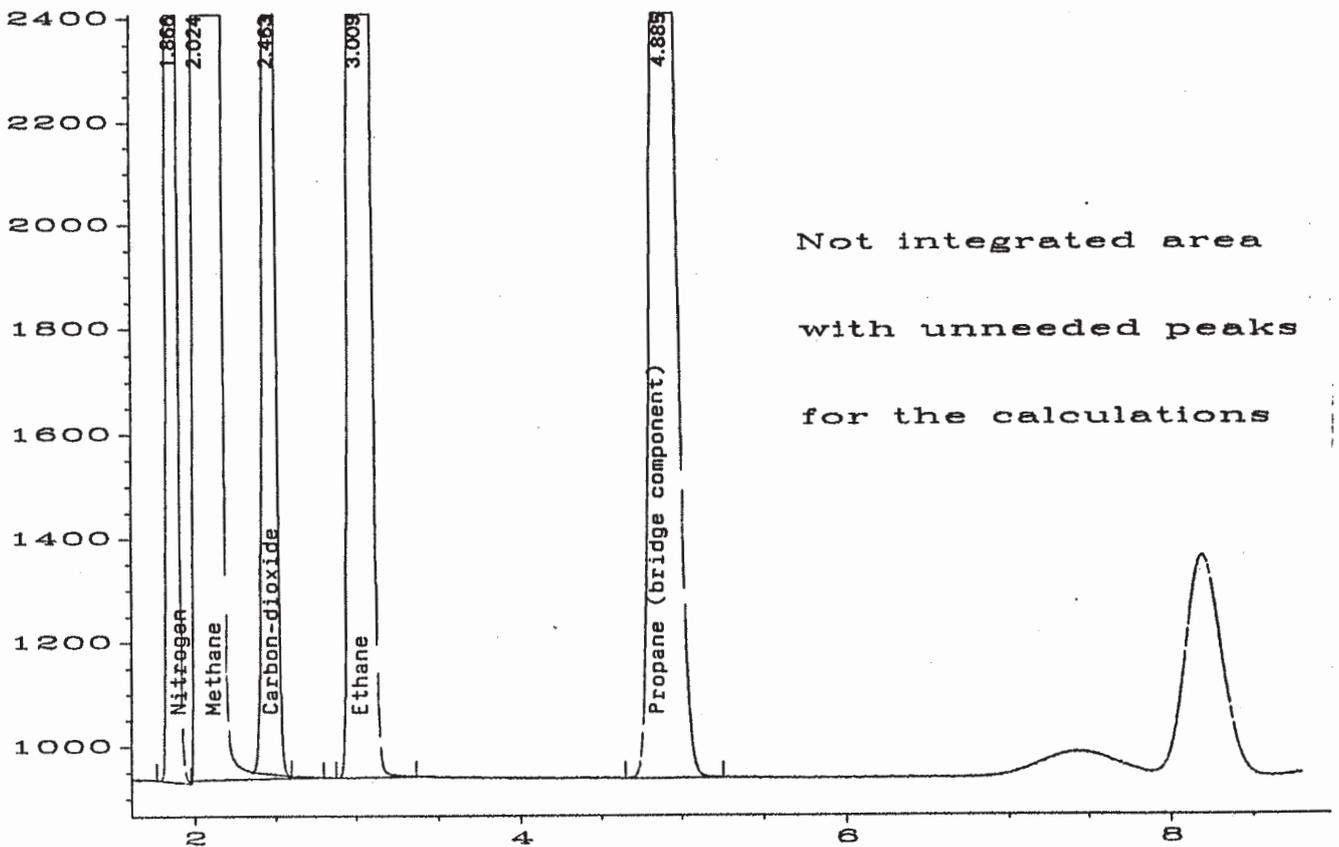


Table 3. The integrated peaks and the non-integrated area in the TCD-channel

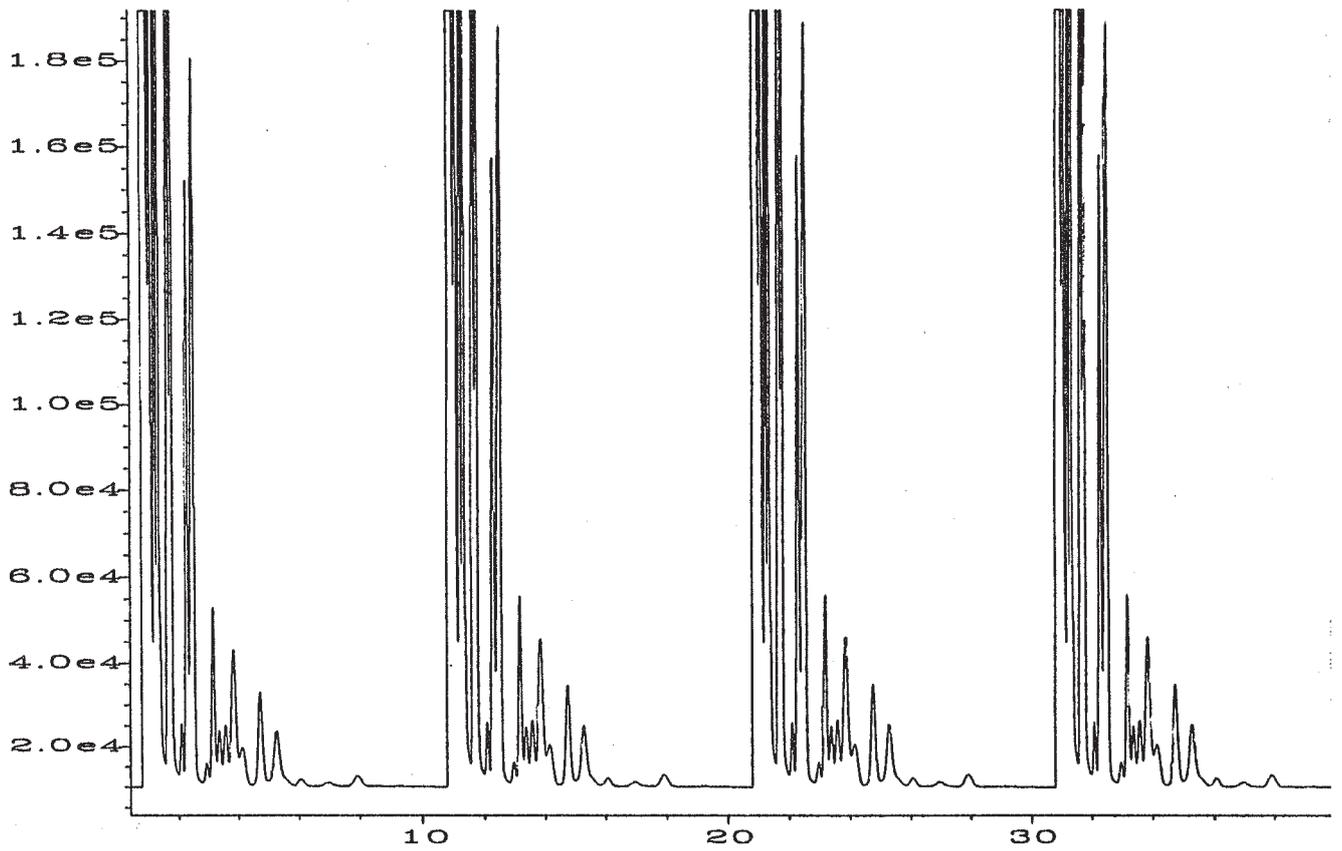


Table 4. Four injections with 10 minute cycle-time in the FID channel

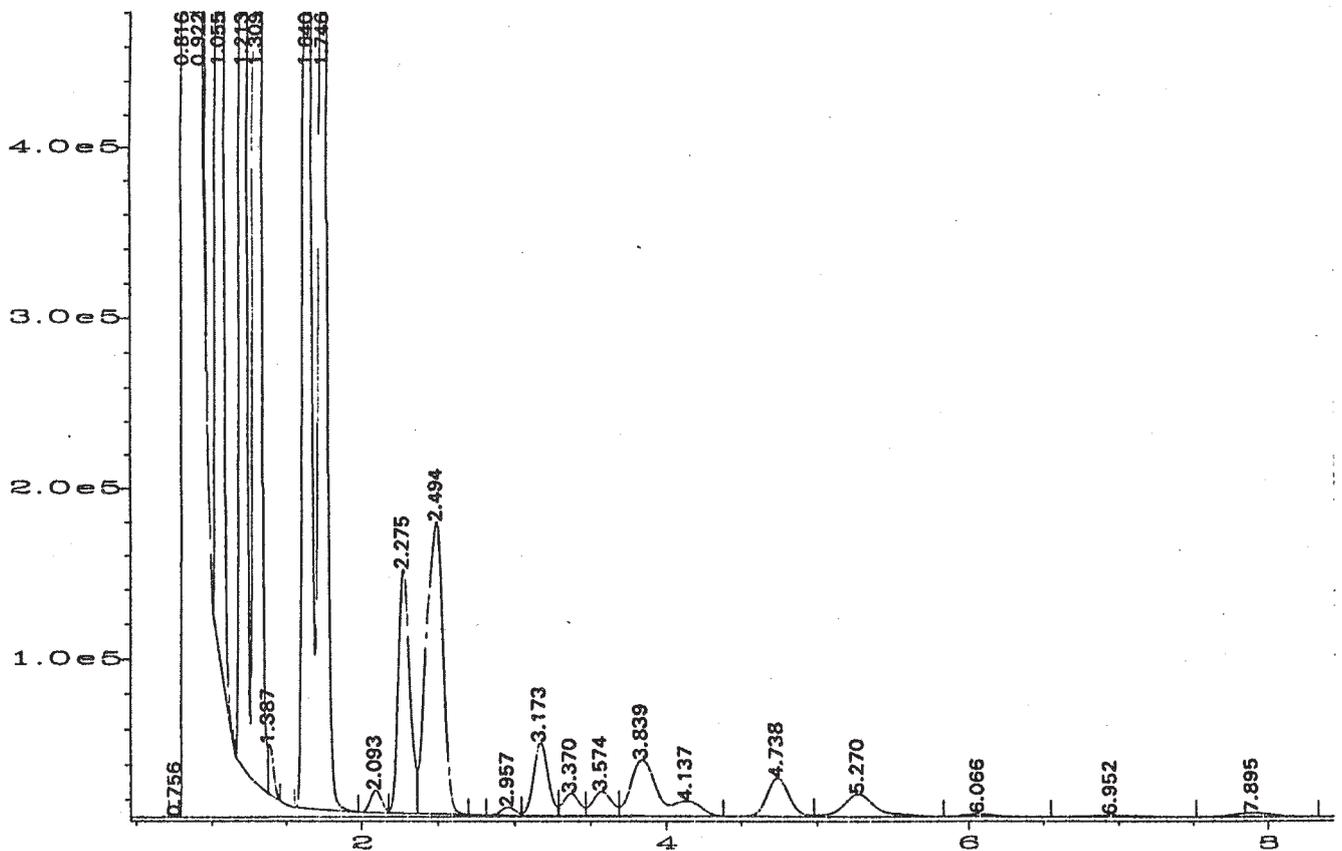


Table 5. The whole chromatogram of the FID-channel

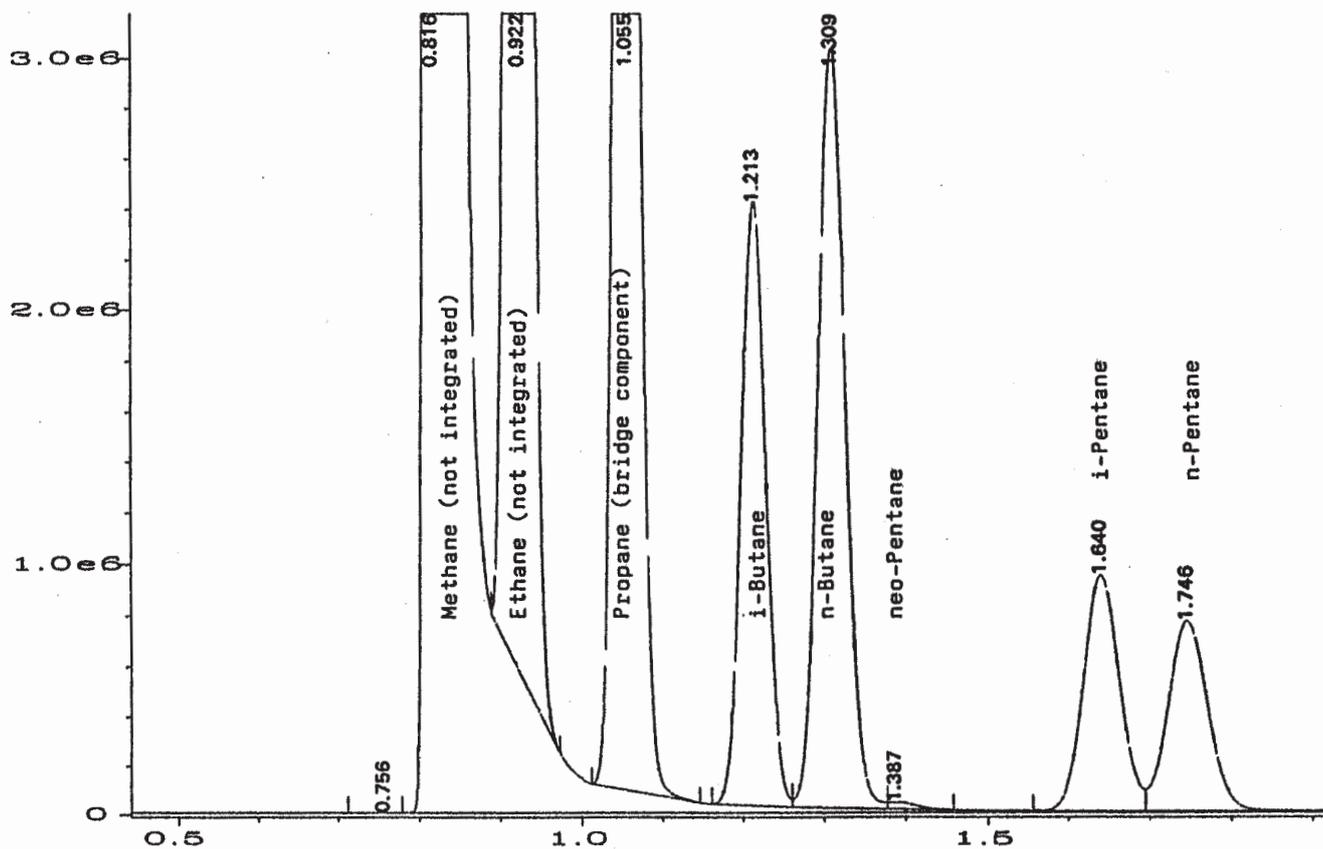
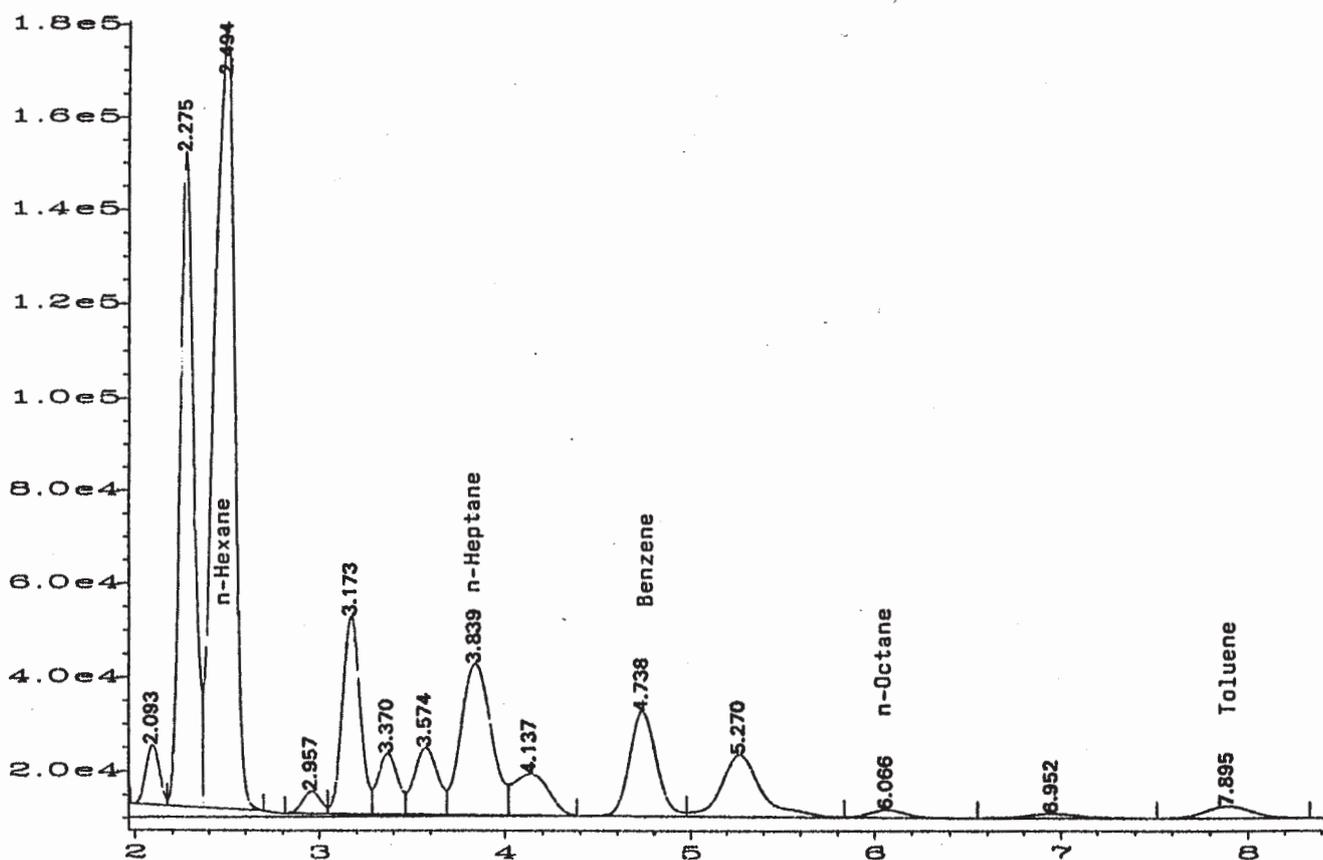


Table 6. The main peaks in the FID-channel

Table 7. The C<sub>6</sub><sup>+</sup> peaks in the FID-channel

### 3.5 The main features of this new method:

It uses only two parallel packed column without backflushing column switching or temperature programming. In my setup there are two Porapak columns (a 9m Porapak R with 9-10 bar head pressure connected to TCD and a 4 m Porapak PS with 7 bar head pressure connected to FID) Temperature is 170 Celsius. For the calculations Propane is used as the bridge component. (It is the last measured component on the first column and the first measured component on the second column.) In this way pure relative measurement can be made, so results are independent of the sample volumes. The main components give very sharp and well integrateable peaks, unwanted peaks make no baseline disturbance because they are grouped at the non-integrated areas or they give so wide and small peaks which have no significant affect on baseline. In this way short cycle time (10 minutes in my case) and very good repeatability can be achieved.

### 3.6 Advantages of this method:

- *simple setup, only two packed column with commercial fillings, no need for column switching or for backflushing*
- *isothermal operation, short analysis and cycle time*
- *stable baselines, long-life columns, no column contamination*
- *sharp peaks, stable response factors, pure relative measurement, high quantitative precision*

3.7 For evaluate the repeatability of the method I have made a test with 20 measurements. Results can be seen in Table 2.

**Table 2. Repeatability data of 20 consecutive measurements**

Component	Mean (mol %)	Standard Dev. (mol %)	Rel.Stand.Dev. (%)
Methane	82.6581	0.0036	0.004
Ethane	3.9212	0.0017	0.043
Propane	1.3412	0.0008	0.060
i-Butane	0.3056	0.00015	0.049
n-Butane	0.4511	0.00021	0.047
i-Pentane	0.1608	0.00011	0.059
n-Pentane	0.1371	0.00008	0.061
Hexanes	0.1098	0.00009	0.080
Heptanes	0.0497	0.00006	0.121
Octanes	0.0070	0.0000	—
Nitrogen	5.7668	0.0006	0.011
Carbon dioxide	5.0916	0.0010	0.020

**3.8** To give an opportunity to compare this method with other well known methods I have made a comparison with 3 methods which are described in ISO 6974 Part II.-V. The comparison can be seen in Table 3.

**Table 3. Comparison of methods described in ISO 6974 Part 3-5 with the method developed in OMH**

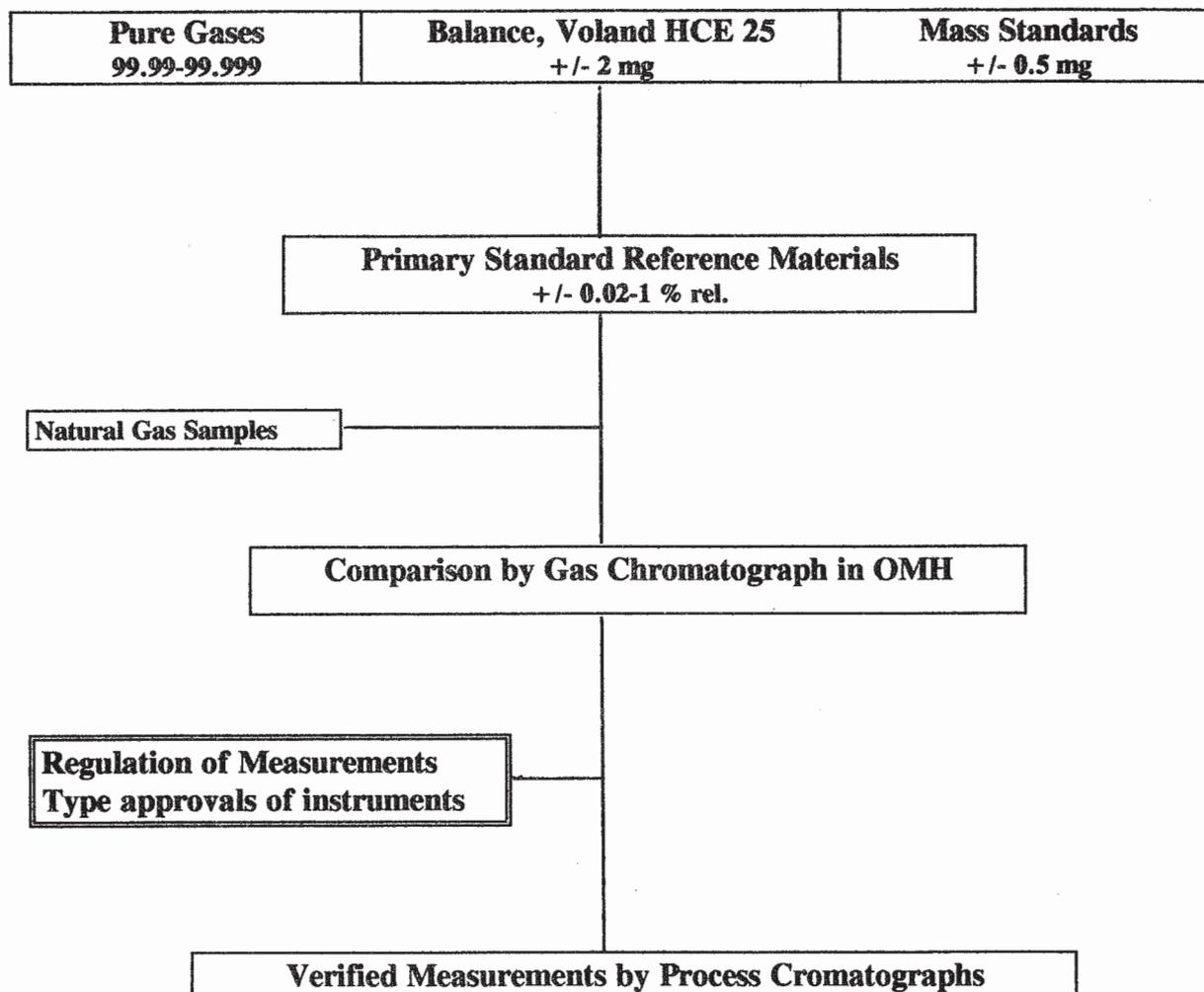
	Part 3	Part 4	Part 5	OMH
Components measured				
Helium	yes	-	-	-
Hydrogen	yes	-	-	-
Oxygen	yes	-	-	-
Nitrogen	yes	yes	yes	yes
Carbon dioxide	yes	yes	yes	yes
C1-C5 hydrocarbons	yes	yes	yes	yes
Hexanes+	-	yes	yes	-
Total C6	yes	-	-	yes
Total C7	yes	-	-	yes
Total C8	yes	-	-	yes
No of columns	2	2	3	2
Column temperature	programmed	Isothermal	Isothermal	Isothermal
Carrier gas	a) Helium b) Argon	Helium	Helium	Helium
Detectors	a) TCD & FID b) TCD	TCD	TCD	TCD & FID
Column switching & backflushing	-	yes	yes	-
Analysis time	a) 44 min b) 24 min	< = 20 min	7 to 12 min	9 to 10 min
Sampling	stopped flow	stopped flow	stopped flow	continuous flow
Cycle time	60 min	< = 20 min	7 to 12 min	10 to 11 min

#### **4. Determination the calorific value of natural gas in Hungary**

In Hungary we have been using this method for verification of natural gas samples for more than seven years. The natural gas samples from pipelines usually are filled in big aluminium cylinders. Filling pressure is about or less than 20 bar. After verification this samples are used as reference materials by MOL Rt for calibration all process chromatographes. Some public suppliers and some main industrial consumers also use them as reference material. In case of differences in measurements Gas Analysis Laboratory of OMH also serves as decisive laboratory between MOL Rt. and its partners.

4.1 Natural gas analyses in Hungary are traceable to national standards. traceability system can be seen in Table 4.

Table 4. Traceability System of Natural Gas Composition Measurements in Hungary



4.2 In 1988 OMH was asked to develop the rules which regulate the circumstances of verified analyses by the process chromatographs. They are the follows:

**Rules of the measurements for the type approved process gaschromatographs used by MOL Rt. (Hungary) for verified measurements**

- **Operating conditions of the instruments should be in accordance with the requirements given by the producer.**

- **For calibration of the instruments OMH verified reference gases should be used.**
- **Relative deviation in between concentrations of the components in the sample and the calibration gas should not be higher than it is given in the Annex.**
- **Instruments should be calibrated regularly, the time between two calibrations should not be longer than four days.**
- **All calibration and measurement results should be archived at least for one year, and for request they have to be presented for any of the interested partners and/or for the OMH.**
- **Experts of OMH can check, recalibrate or test all instruments at any time by any reference gases.**
- **In any case of violating these regulations the measurement results should be dealt as non verified results.**

## Stand und Entwicklung der Brennwertbestimmung in Rußland

Ju. I. Alexandrow, E.N. Kortschagina, E.A. Chatskevich

Institut für Metrologie (IMM), St. Petersburg, Rußland

Innere Energie und Enthalpie sind zwar verschiedene thermodynamische Zustandsgrößen, ihre Änderungen sind jedoch mit den Reaktionswärmern identisch und werden in der gleichen Einheit, Joule, gemessen. Joule ist eine abgeleitete Größeneinheit im SI-System und wird als eine universelle Einheit für verschiedene Energieformen wie Wärme, elektrische und mechanische Energie usw. verwendet.

Entsprechend dem Verfahren zur Reproduktion dieser Einheit, unterscheidet man Schemata zur Rückverfolgbarkeit bei Brennwertmessungen. In der Kalorimetrie, zum Beispiel, wird sehr oft die Eichung mittels eines ins Kalorimeter eingebauten Heizelementes durchgeführt. In diesem Fall führt die Rückverfolgbarkeit zu Primärnormalen für Stromstärke und Spannung.

Seit den 60er Jahren basieren die Vergleichbarkeit und Einheitlichkeit von Messungen der Verbrennungswärme erst in der UdSSR und jetzt in Rußland auf einem Prüfschema mit dem Nationalen Normal an der Spitze [1]. Seit dieser Zeit wurden einige Veränderungen in dieses Schema eingeführt. Zur Zeit sieht das Prüfschema so aus, wie es auf Bild 1 gezeigt wird. Das Prüfschema kann als Beispiel für das Verfahren der zentralisierten Rückverfolgbarkeit der Brennwertmessungen im Gegensatz zu der oben erwähnten Eichung dienen.

Als Primärnormal wird die hochreine Benzoesäure Typ K-1 mit einer Reinheit nicht weniger als 99,995 mol % eingesetzt. Die Änderung der Inneren Energie der Benzoesäure mit solchem Reinheitsgrad wird bei der Verbrennung in einem Bombenkalorimeter unter standardisierten Bedingungen als eine Konstante mit dem Wert von 26434,4 kJ/kg angenommen. Die Meßunsicherheit dieses Wertes beträgt 0,002 %, entsprechend unserer Analyse aller Präzisionsmessungen der Verbrennungswärme reiner Benzoesäure, die im Laufe der letzten 60 Jahre überall in der Welt gemacht wurden.

Die Benzoesäure Typ K-3 wird als Normal 1. Ordnung durch Vergleichsmessungen am Bombenkalorimeter IMM zertifiziert. Dieses Normal wird weiter bei der Eichung und Wartung von Bombenkalorimetern, die zur Messung der Verbrennungswärme von festen und flüssigen Brennstoffen in der Industrie Verwendung finden, eingesetzt.

Als am Ende der 60er und am Anfang der 70er Jahre eine größere Anzahl von Gaskalorimetern Typ Junkers und Junkalor eingekauft wurde, war das Problem ihrer Wartung aktuell geworden. Da uns kein Präzisionsgaskalorimeter zur Verfügung stand, mit dem Kalibriergase mit einer Meßunsicherheit von 0,5 % - 0,6 % zertifiziert werden konnten, wurde der Beschluß gefaßt, zu diesem Zweck ein Bombenkalorimeter zu verwenden. Es hat sich erwiesen, daß mit einem Bombenkalorimeter mit einer Meßunsicherheit von 0,1 % die Zertifizierung des Brennwertes von Erdgasproben, die unmittelbar aus der Gasleitung entnommen werden können, mit einer Meßunsicherheit von 0,6 % möglich ist. Die Wartung von Gaskalorimetern bestand und besteht noch bis heute darin, daß der Brennwert von Erdgasproben sowohl mit einem Junkalor- (Junkers-) Gaskalorimeter als auch mit einem Bombenkalorimeter parallel gemessen werden [2 - 4]. Die Mittelwerte von beiden Meßreihen (je 7 Versuche) werden dann miteinander verglichen. Die Abweichung darf nicht größer sein als 1 %.

Diese Wartung hat ihre Vor- und Nachteile. Den großen Arbeits- und Zeitaufwand zählt man sicher zum Nachteil. Als Vorteil kann man die Tatsache betrachten, daß die Wartung mit den gleichen Erdgasproben durchgeführt wird, die später zu messen sind.

Es ist noch ein weiteres Verfahren zur Brennwertbestimmung von Erdgas zu nennen. Dieses Verfahren beruht auf der Messung der Komponentenkonzentration im Erdgas und auf der Benutzung von bekannten Brennwerten (Heizwerten) dieser Komponenten [5, 6]. Sorgt man sich um die Vergleichbarkeit und Einheitlichkeit dieser Messungen, so ist das kein Problem der Rückverfolgbarkeit zum Primärnormal der Wärme oder der Spannung bzw. Stromstärke. In diesem Fall geht es um die Rückverfolgbarkeit der Konzentrationsmessungen. Damit werden wir uns etwas später ausführlicher beschäftigen. Jetzt aber möchte ich ihre Aufmerksamkeit ganz kurz auf einen anderen wichtigen Umstand lenken. Es geht um Forderungen an die Meßgenauigkeit der Erdgasbestimmungen in Rußland.

Im Gegensatz zu vielen Ländern gibt es in Rußland keine offiziellen Normen in dieser Hinsicht. Ich will damit nicht sagen, daß diese Messungen oder Berechnungen vollkommen willkürlich, vom Standpunkt ihrer Meßunsicherheit aus, gemacht werden. Es fehlen nur Unterlagen, die dem Gas-Akt-1978 in den USA ähnlich wären.

Es ist jedoch möglich, die Abschätzung des realen Niveaus der Meßunsicherheit bei den Brennwertbestimmungen durchzuführen :

1. Aus den Normen für kalorimetrische und gaschromatographische Meßmethoden kann eine Abschätzung vorgenommen werden [1, 2]. Auf diesem Weg kommen wir zu einer Meßunsicherheit von ca. 1 %.

2. Man kann eine Abschätzung aus den Gasabrechnungsregeln vornehmen. Es existiert eine Zulassungszone, innerhalb derer die ermittelten Brennwerte ohne jeglichen Einfluß auf den Gaspreis pendeln dürfen. Diese Zulassungszone beträgt zur Zeit  $\pm 0,42 \text{ MJ/m}^3$ , was ca. 1,3 % des Brennwertes für Erdgas ausmacht. Aber um diese Differenz sicher festzustellen, darf die Meßunsicherheit nicht größer als 0,8 % sein.

An dieser Stelle sei vermerkt, daß die gaschromatographische Analyse des Erdgases zwecks Berechnung des Brennwertes in der Regel bei Erdgasförderungs-, Erdgastransport- und Erdgasverteilungsorganisationen (Gasprom in Rußland) eingesetzt wird. Die Erdgasverbraucher verwenden im Gegensatz dazu direkte kalorimetrische Messungen. Deshalb ist es außer einer Abschätzung der Meßunsicherheit für jedes Verfahren wichtig, eine mögliche Differenz in den Meßergebnissen beider Verfahren zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurde noch im Jahr 1992 ein solcher Vergleich der Brennwertbestimmungen unter Benutzung gleicher Erdgasproben durchgeführt.

Als Teilnehmer wurden einerseits das Institut für Wärmetechnik, in dem die kalorimetrische Meßmethodik und entsprechende Normen ausgearbeitet werden, und das Institut für Gas, in dem die gaschromatographische Meßmethodik und entsprechende Normen ausgearbeitet werden, eingeladen. Andererseits nahmen an diesem Vergleich auch Vertreter des Gasverteilers (Gasprom) und der Gasverbraucher (Wärme kraftwerke) teil, die sich täglich unmittelbar mit Brennwertbestimmungen von Erdgas beschäftigen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Differenz von beiden Mittelwerten betrug  $0,04 \text{ MJ/m}^3$  oder 0,15 % und befand sich damit in den Grenzen der Meßunsicherheit der kalorimetrischen Messungen.

Tabelle 1. Ringvergleich von gaschromatographisch und kalorimetrisch ermittelten Heizwerten von Erdgas

Teilnehmer	Kalorimeter			Chromatograph		
	$H_{iw}$ MJ/m <sup>3</sup>	Stand. Abw., %	$\delta$ , %	$H_{iw}$ MJ/m <sup>3</sup>	Stand. Abw., %	$\delta$ , %
Institut für Metrologie (IMM)	33,43	0,09	0,23			
Institut für Wärmetechnik	33,39	0,03	0,07			
Wärme kraftwerk	33,37	0,10	0,27			
Institut für Gas				33,49	0,003	0,007
Lenpromgas				33,47	0,003	0,007
Lenpromgas				33,47	0,020	0,05
Lentransgas				33,53	0,020	0,06
Mittelwert	33,45			33,49		

Abweichung 0,04 MJ/m<sup>3</sup> (0,15 %)

Aber das war ein extra organisierter Vergleich. In Bild 2 sind Brennwertbestimmungen dargestellt, die im Laufe der letzten 4 Jahre gleichzeitig in 2 Gasverteilungsstationen und in 5 Wärmekraftwerken in St. Petersburg gemacht wurden. Man sieht, daß die kalorimetrisch ermittelten Monatsmittelwerte um einen Betrag von etwa 0,08 MJ/m<sup>3</sup> (0,25 %) kleiner sind als die aus den gaschromatographischen Analysen errechneten. Obwohl man unter Berücksichtigung der Meßunsicherheit der beiden Methoden nicht von einem exakt bestimmten systematischen Fehler reden darf, läßt sich doch eine Abweichung deutlich erkennen.

Um mögliche Ursachen für diese Differenz festzustellen, haben wir zusätzlich Dichtemessungen, die gleichzeitig gemacht worden waren, miteinander verglichen. Diese Messungen sind im Bild 3 in der Mitte zu sehen. Man sieht, daß eine deutliche Differenz zu beobachten ist. Die Erdgasdichte, die in Wärmekraftwerken pyknometrisch bestimmt wurde [7], ist in der Regel etwas größer als die Dichte, die mit der gleichen Methode in den Gasverteilungsstationen gefunden wurde. Unter der Annahme, daß eine solche Differenz durch die Anwesenheit von Wasserdampf hervorgerufen werden könnte, wurde eine Umrechnung durchgeführt. In Bild 3 unten sind die entsprechend korrigierten Heizwerte aus den kalorimetrischen Messungen im Vergleich zu den vorherigen Werten, die aus der gaschromatographischen Analyse berechnet wurden, dargestellt. Man sieht, daß diesmal die Differenz 0,073 MJ/m<sup>3</sup>, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen, beträgt. Es ist bemerkenswert, daß fast die gleiche Differenz zwischen den aus kalorimetrischen Messungen und aus der Gaschromatographie berechneten Werten schon bei einem anderem Vergleich zustande gekommen war [8].

Es scheint, daß in Rußland im Laufe der letzten 3 Jahre die Situation bezüglich der Brennwertbestimmungen beginnt, sich allmählich zu verändern. Ich sehe dafür zwei Gründe:

1. Die Steigerung von Gaspreisen auf dem Binnenmarkt.
2. Die Privatisierung von staatlichen Betrieben.

Wenn am Ende der 80er Jahre der Binnenmarktgaspreis keine 20 % des Weltmarktpreises erreichte, sind es jetzt etwa 70 %, und in 2 bis 3 Jahren wird der Binnenmarktpreis den Weltmarktpreis erreicht haben.

Bis 1992 waren alle Betriebe, die sich mit Gasförderung, Gasverteilung und -verbrauch beschäftigten, staatlich. Deshalb hatten die Geldverluste, die wegen der großen

Meßunsicherheiten zustande kamen, keinen merklichen Einfluß auf die finanzielle Lage dieser Betriebe. Jetzt ist das ganz anders geworden. Nicht zufällig hat Gasprom in den letzten zwei Jahren viele moderne Prozeßgaschromatographen bei Foxboro, Dani, Daniel, Backer CAC usw. eingekauft. Mostransgas ist bei der Schaffung eines Testgaszentrums, in dem nicht nur Geräte für Gasvolumenmessung und Gasdurchflußmessung, sondern auch Geräte für die Kontrolle aller der Parameter, die für die Gasqualität von Bedeutung sind, geprüft werden. Zu diesem Zweck wird das Zentrum mit entsprechenden Sekundärnormalen ausgerüstet.

Obwohl noch keine offiziellen Normen eingeführt sind (es wird nur darüber diskutiert), müssen wir uns an diese Herausforderungen anpassen. Was die Berechnungsmethode betrifft, werden zur Zeit entsprechende Normen in Einklang mit ISO 6974 und ISO 6976 gebracht. Es wird weiterhin im IMM ein Prüfschema für gaschromatographische Messungen der Komponentenkonzentration von Erdgas entwickelt. In Bild 4 ist das Prüfschema zu sehen. Das Schema hat zwei Besonderheiten. Erstens: als Kalibrier gases werden keine künstlich hergestellten Gasmischungen benutzt, sondern Erdgasproben. Zweitens: diese Proben werden verschiedenen Gasvorkommen entnommen und nach Zertifizierung zur Analyse des Erdgases des entsprechenden Vorkommens gebracht. In Tabelle 2 ist ein Beispiel einer Zertifizierung eines Kalibrier gases 1. Ordnung dargestellt.

Tabelle 2. Kalibrier gas 1. Ordnung für Prozeßgaschromatographen. Analysenzertifikat von Erdgas, Gasbehälter<sup>1</sup> 2277

Komponente	Konzentration mol %	Stand. Abw. mol %	System. Fehler mol %	Gesamtfehler mol %
Methan	98,670	0,0053	0,0137	0,0330
Ethan	0,361	0,0002	0,0116	0,0116
Propan	0,117	0,0003	0,0018	0,0025
Isobutan	0,021	0,0002	0,0006	0,0009
n-Butan	0,023	0,0002	0,0004	0,0008
Neopentan	0,001	0,00002	0,00005	0,0001
Isopentan	0,004	0,00004	0,00015	0,0002
n-Pentan	0,004	0,0001	0,00013	0,0004
n-Hexan				
Kohlenstoffdioxid	0,026	0,0001	0,0004	0,0006
Stickstoff	0,757	0,0056	0,0106	0,0230
Sauerstoff	0,0065	0,0004	0,0002	0,0015
Brennwert, H <sub>u</sub> kcal/m <sup>3</sup> bei 20° C (MJ/m <sup>3</sup> )	7965 (33,32)			6 (0,025)
Relative Dichte bei 20° C	0,5618			0,0013

Aus dem Prüfschema für Konzentrationsmessungen folgt, daß bei Brennwertbestimmungen mittels moderner Prozeßgaschromatographen mit einer Gesamtmeßunsicherheit von ca. 0,6 % zu rechnen ist. Das ist viel weniger als die Meßunsicherheit, die mit alten Gaskalorimetern zu erreichen ist.

Um die Vergleichbarkeit zwischen diesen beiden Methoden zu gewährleisten, sind zusätzliche Maßnahmen nötig, die zur Steigerung der Meßgenauigkeit der direkten kalorimetrischen Messungen führen sollen. Als ersten Schritt in diese Richtung betrachten wir die Modernisierung des einheimischen Gaskalorimeters Typ KSNG, das erst seit 3 Jahren in

kleinen Serien in Rußland (in St. Petersburg) hergestellt wird. Das Kalorimeter ist ein Differentialkalorimeter mit 2 Zellen. In einer Zelle wird mittels eines elektrischen Heizelementes eine konstante Wärmemenge erzeugt, die mit der Gasverbrennungswärme kompensiert wird, so daß kein Wärmefluß zwischen beiden Zellen zustandekommt. Man benutzt einen Mikrobrenner mit einer Gasflußrate von 50 ml/min. Eine Besonderheit besteht bei diesem Gaskalorimeter noch darin, daß die Messung des Heizwertes gewährleistet wird. Die Eichung wird mit 3 Kalibriergasen 2. Ordnung (binäre Gasmischungen) durchgeführt.

Tabelle 3. Zusammensetzung und gemessene Brennwerte der zur Zeit verwendeten Kalibriergasgemische

Komponente	Konzentration, mol %			dient zur Kontrolle
	1	2	3	
Methan	67,10	98,00		99,99
Stickstoff	32,90	2,00	0,05	Spuren
Ethen			99,95	
Heizwert, MJ/m <sup>3</sup> , bei 20° C, 101,325 kPa	22,12	32,29	55,40	33,41*
Gesamtfehler, MJ/m <sup>3</sup>	0,06	0,06	0,14	0,05

\* nach ISO 6976

Zur Prüfung der Meßgenauigkeit wird reines Methan verwendet. Alle Kalibriergase werden im IMM hergestellt und zertifiziert. Die Zusammensetzung der Kalibriergase ist in der Tabelle 3 gezeigt.

Die Zertifizierung wird mittels des IMM-Referenzbombenkalorimeters durchgeführt. Auf diese Weise ist es uns gelungen, bei der Zertifizierung eine Meßunsicherheit von 0,2 % - 0,3 % zu erreichen.

Aus unserer Erfahrung, die wir bei der Eichung und Wartung dieser Kalorimeter im Laufe von 3 Jahren gesammelt haben, sind wir zu dem Schluß gekommen, daß es ohne weiteres möglich ist, das Kalorimeter in der Weise zu verbessern, daß seine Meßunsicherheit mit Garantie unter 0,5 % bleibt.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Eichung von 5 Kalorimetern im Laufe des Jahres 1995 dargestellt. Bei mehr als 90 % aller Eichungen ist die Abweichung sowohl für jedes einzelne Kalorimeter im Laufe des Jahres als auch für alle 5 Kalorimeter in jedem Quartal geringer als 0,5 %.

Tabelle 4. Ergebnisse der Eichung von KSNG-Kalorimetern

Kalori- meter	A		B		C		D		E		$\Delta$ , %
	$\delta$ , %	r, %	$\delta$ , %	r, %	$\delta$ , %	r, %	$\delta$ , %	r, %	$\delta$ , %	r, %	
Quartal 1995											
1	0,07	0,01	0,22	0,59	0,12	-0,13	0,15	0,12	0,14	0,38	0,19
2	0,46	0,04	0,12	0,05	0,29	1,22	0,20	-0,48	0,07	0,03	0,17
3	0,15	0,68	0,06	0,10	0,17	-0,03	0,16	-0,24	0,12	0,18	0,14
4	0,05	0,16	0,31	0,19	0,22	0,14	0,16	-0,13	0,18	-0,26	0,02
$\Delta$ , %	0,18	0,22	0,18	0,23	0,19	0,29	0,15	-0,19	0,13	0,08	

$\delta$  - 95 %-Vertrauensgrenze des Mittelwertes

r - Abweichung vom Zertifikatswert

$\Delta$  - Abweichung des Mittelwertes

Die Modernisierung des Kalorimeters stellt uns vor die Aufgabe, die Meßunsicherheit bei der Zertifizierung bis auf 0,1 % - 0,2 % zu verringern. Die Möglichkeiten, die die Bombenkalorimetrie in dieser Hinsicht zu bieten hat, sind vollkommen erschöpft. Deshalb beschäftigen wir uns zur Zeit mit der Schaffung von zwei neuen Verfahren für direkte kalorimetrische Messungen der Gasverbrennungswärme. Mit einem Verfahren ist es uns schon gelungen, bei den eigentlichen Energiemessungen eine Meßunsicherheit kleiner als 0,1 % zu erreichen. Das Problem besteht zur Zeit in der Messung der Gasflußrate mit entsprechender Meßunsicherheit.

Ein wichtiges Element zum Erreichen der Vergleichbarkeit und Einheitlichkeit bei Brennwertbestimmungen stellt die Ausarbeitung der entsprechenden Normen dar. Wir stehen zur Zeit vor der Aufgabe, so ein Dokument zu entwerfen. In diesem Zusammenhang entsteht eine Frage: Ist die Zeit nicht reif genug für den Übergang von volumenspezifischen Brenn- und Heizwerten auf massenspezifische?

Ich sehe für diesen Übergang folgende Voraussetzungen :

1. Kalibriergase 1. und 2. Ordnung werden zur Zeit in der Regel gravimetrisch hergestellt.
2. Es werden Meßgeräte für die Massendurchflußmessung hergestellt.
3. Dieser Übergang wird von einer Steigerung der Genauigkeit der Brennwertbestimmungen begleitet.
4. Letztlich ist es dem Cutler-Hammer-Kalorimeter zu verdanken, daß volumenspezifische Brenn- und Heizwerte so weite Anwendung gefunden haben. Zur Zeit werden diese Kalorimeter aber nicht mehr weiter hergestellt.

Es sei noch bemerkt, daß diese Frage nicht zum ersten Mal auftaucht [9].

#### Literaturverzeichnis

1. GOST 8.026-79. State system for ensuring the uniforming of measurements. State primary standard and all-union verification schedule for means measuring quantity of heat. Moscow, Standard Publ., 1979, 6 p.
2. GOST 5542-87. Natural Gases for commercial and domestic use. Specification. Moscow, Standard Publ., 1987, 4 p.

3. GOST 10062-75. Natural combustion gases. Method for determination of specific heat of combustion. Moscow, Standard Publ., 1975, 25 p.
4. GOST 27193-86. Natural combustible gases. Method for determination of calorific value with water calorimeter. Moscow, Standard Publ., 1987, 13 p.
5. GOST 23781-87. Natural combustible gases. Gaschromatographic method for determination of component composition. Moscow, Standard Publ., 1987, 20 p.
6. GOST 22667-87. Combustible natural gases. Calculation method for determination of calorific value, specific gravity and Wobbe index. Moscow, Standard Publ., 1987, 4 p.
7. GOST 17310-86. Gases. Picknometric method for determination of density. Moscow, Standard Publ., 1987, 19 p.
8. C.L. Loutit in "Natural Gas Energy Measurement", Elsevier Applied Science Publish. London, Institute of Gas Technology, Chicago, 1987, p. 135 - 166
9. K.R. Hall in "Natural Gas Energy Measurement", Elsevier Applied Science Publish., London, Institute of Gas Technology, Chicago, 1987, p. 9 - 17

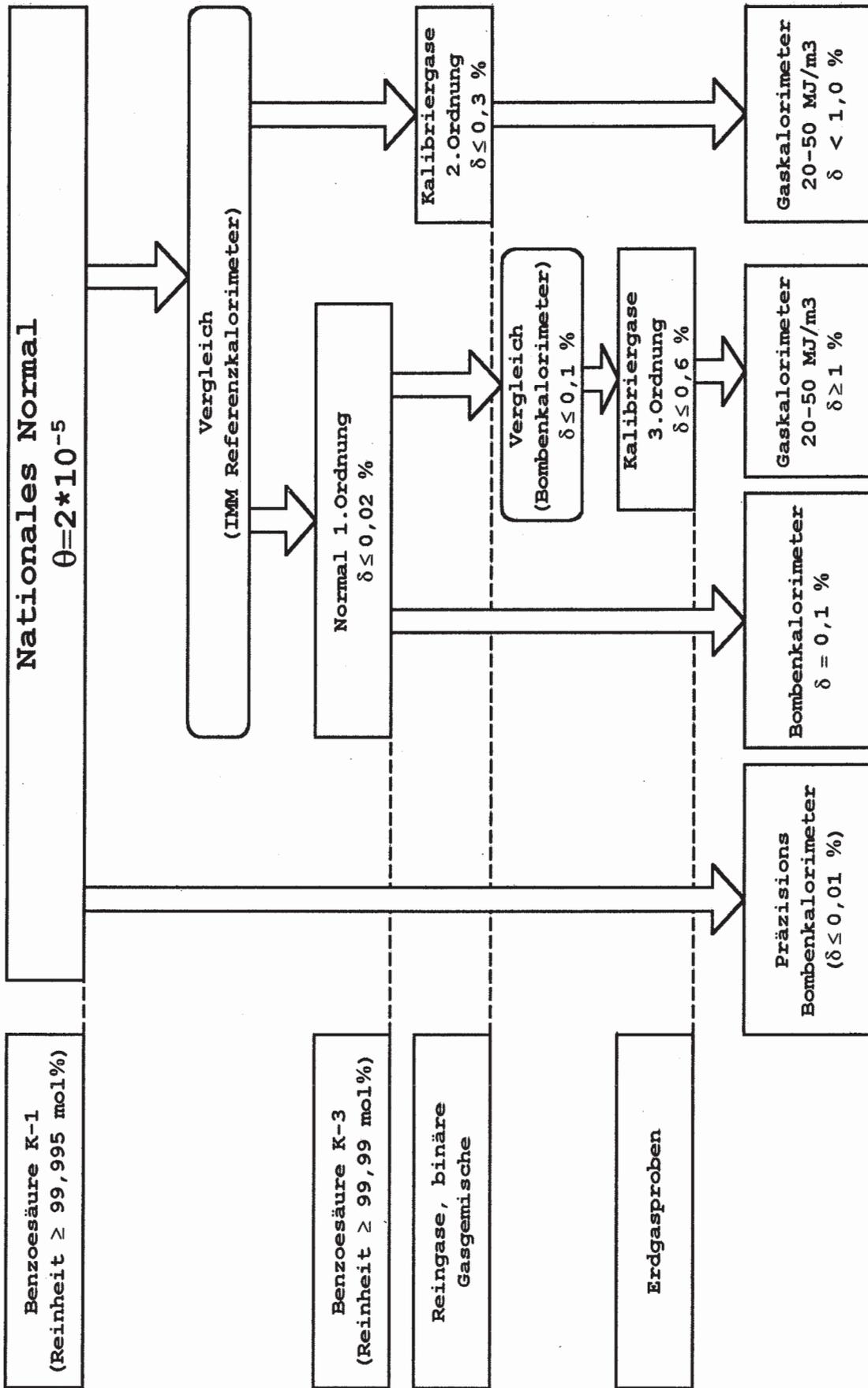


Bild 1. Prüfschema für kalorimetrische Messungen der Verbrennungswärme

(Kal-Chr) = - 0,08 MJ/m<sup>3</sup> (0,25%)

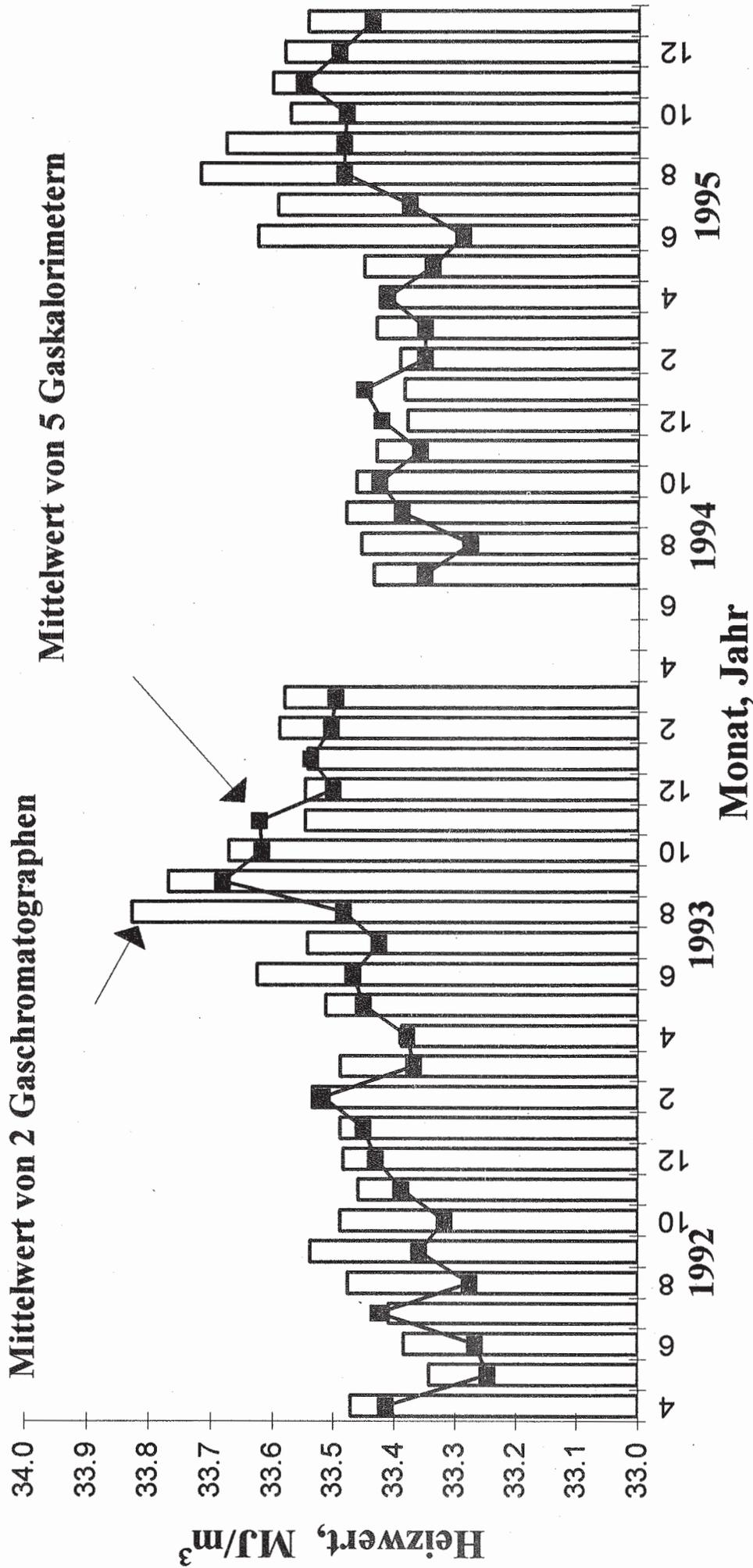
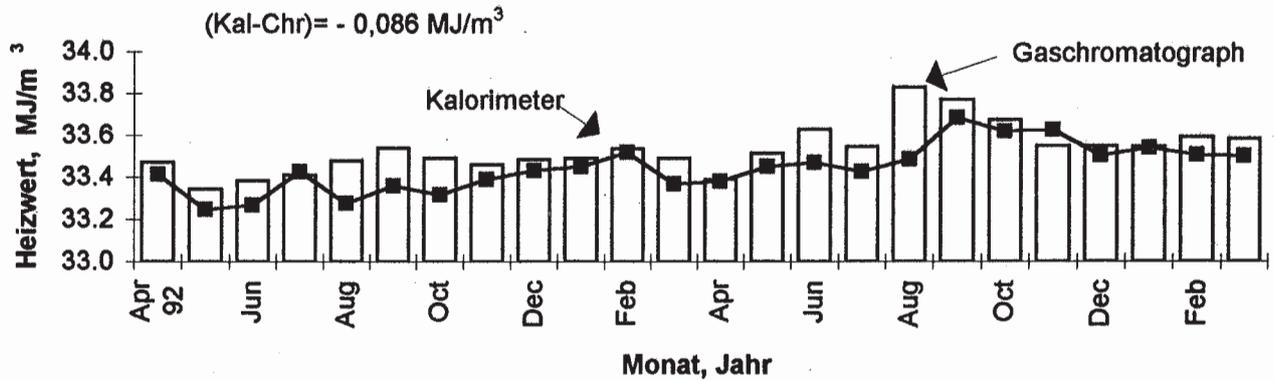
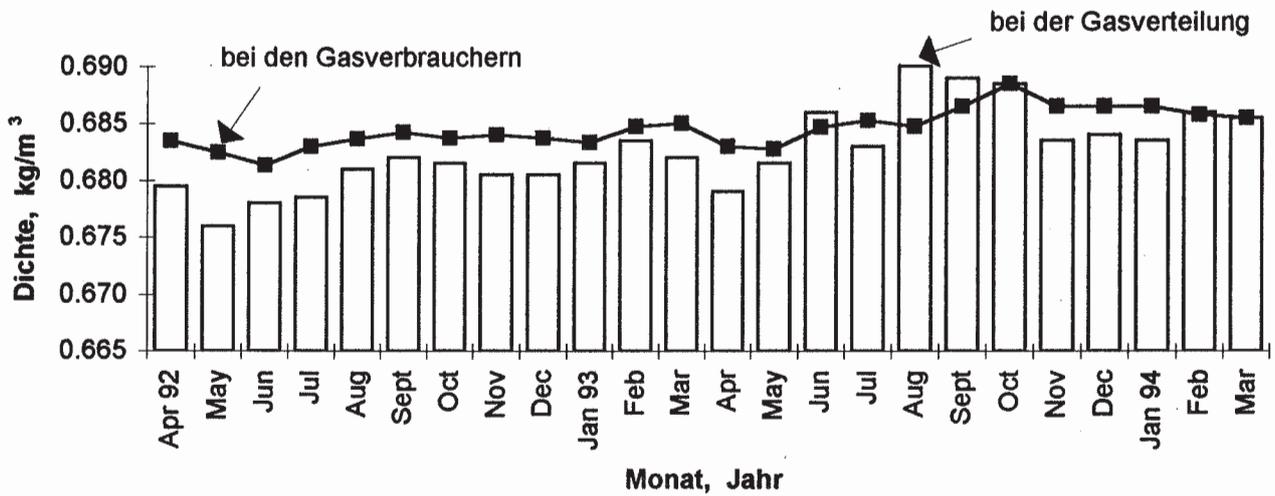


Bild 2. Vergleich der Jahresganglinie der chromatographisch ermittelten und kalorimetrisch gemessenen Monatsmittelwerte des Heizwertes von Erdgas

### Die Jahresganglinie der chromatographisch ermittelten und kalorimetrisch gemessenen Monatsmittelwerte des Heizwertes von Erdgas



### Die Jahresganglinie der Monatsmittelwerte der Erdgasdichte



### Die Jahresganglinie der chromatographisch ermittelten und kalorimetrisch gemessenen Monatsmittelwerte des Heizwertes von Erdgas nach der Korrektur auf Wassergehalt

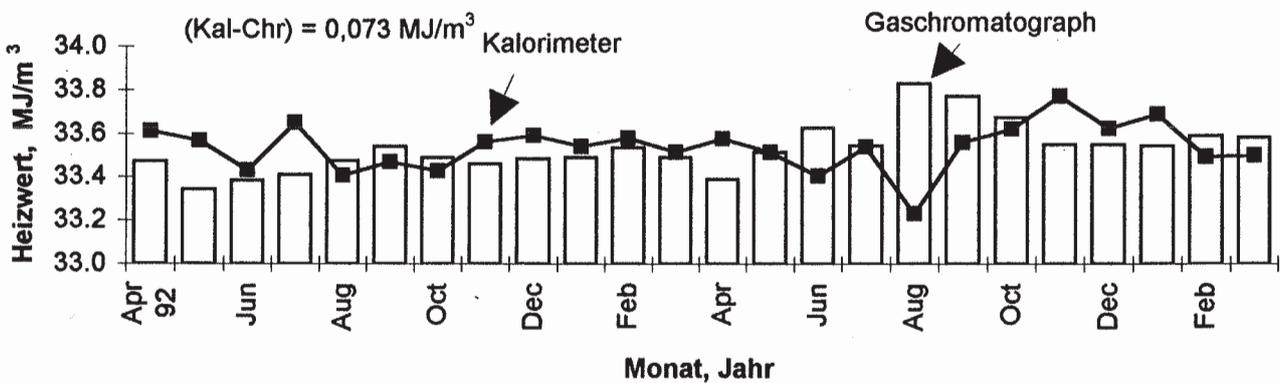


Bild 3

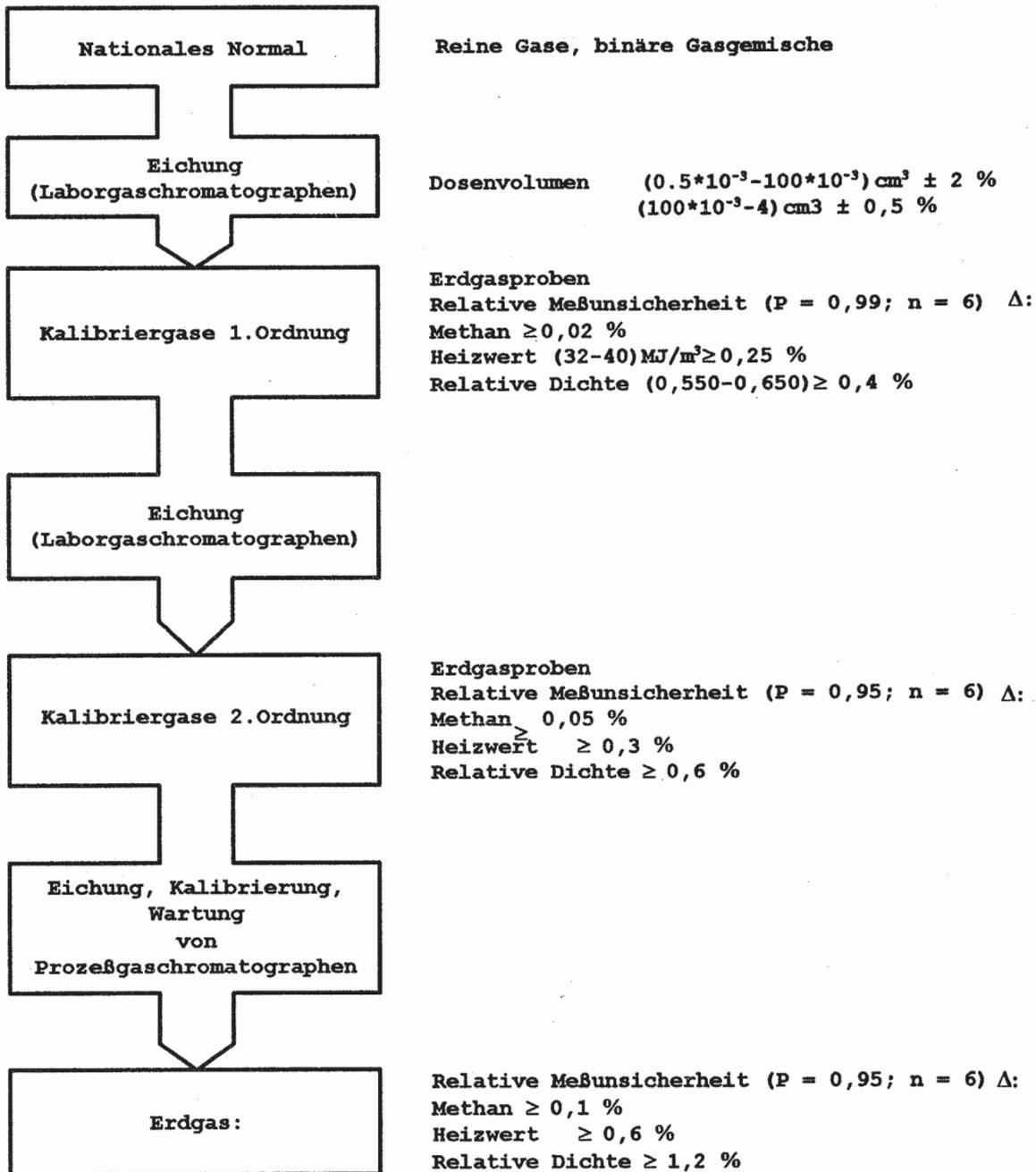


Bild 4. Prüfschema für gaschromatographische Messungen der Konzentrationen der Erdgaskomponenten



## MEASUREMENT OF CALORIFIC VALUES OF GAS IN THE UNITED KINGDOM: REGULATION AND PRACTICE

COURTNAY SAYER  
GAS AND OIL MEASUREMENT BRANCH, DTI\*, UNITED KINGDOM

### Introduction

The Gas Act 1995 provides a legal framework to introduce competition into the United Kingdom gas market. It establishes three types of operator:

- public gas transporters ("PGT"), who will provide the infrastructure necessary to transport gas from producers to end consumers;
- gas shippers, who will buy gas from producers and arrange with PGTs for the gas to be conveyed to end consumer premises; and
- gas suppliers, who will buy gas from shippers and sell it on to end consumers.

Of the three types of operator only the PGT has the total infrastructure from input to end-user metering for the purpose of conveying gas. As a result only PGTs are required by the Gas Act 1986, as amended by the Gas Act 1995, to calculate the quantity of thermal energy conveyed to premises, or to pipeline systems operated by other PGTs. Part of this calculation requires the determination of calorific values of gas which is covered in section 12 of the Act and in the Gas (Calculation of Thermal Energy) Regulations 1996 made under that section.

Section 13 of the Act provides for the Director General of the Office of Gas Supply ("the Director General") to appoint competent and impartial persons to carry out tests of calorific value measurement apparatus or to carry out tests of the calorific value of gas conveyed.

This paper gives an outline of the United Kingdom primary and secondary legislation and also the way in which the practical measurement of calorific values is carried out. The paper only provides guidance on the legislation and is not intended to provide definitive legal interpretation which can only be given by a United Kingdom court of law.

---

\*The provisions of the Gas Act 1995 transfer the responsibility for the making of regulations under sections 12 and 13 from the Secretary of State to the Director General of the Office of Gas Supply, albeit with the consent of the Secretary of State. The appointment of competent and impartial persons under section 13 is also transferred. As a result the resources of the DTI's Gas and Oil Measurement Branch are transferred to the Office of Gas Supply on 1st March 1996, the day that the provisions of the Gas Act 1995 come into force.

---

## **PRIMARY LEGISLATION**

### **Gas Act 1986 Section 12, as amended by the Gas Act 1995**

This section makes provisions as to the requirements on PGTs in respect of calculating the quantities of thermal energy conveyed to premises, or to pipelines operated by other public gas transporters, on the basis of calorific values which the PGT measures or declares.

#### **Section 12(1)**

This sub-section provides for the calculation of the quantity of thermal energy, namely the number of therms or kilowatt hours, conveyed by a PGT to premises, or to pipelines operated by other PGTs, to be by prescribed methods. The prescribed methods are given in the Gas (Calculation of Thermal Energy) Regulations 1996 which are made under the powers given in Section 12. The calorific values used in the calculation may be determined by the PGT in accordance with regulations made under the section or may be determined by one PGT and adopted by another one in accordance with regulations. There is also provision for regulations to allow a PGT to declare calorific values for use in the calculation.

#### **Section 12(2)**

This sub-section provides definitions of calorific value on both volumetric and mass bases, the former introduces the reference conditions for the UK of a temperature of 15 °C and a pressure of 1013.25 millibars. The definitions also include the provision of determinations in respect of the amount of water vapour in so far as it affects the calorific value of the gas.

#### **Section 12(3)**

This sub-section provides for regulations to be made as to the manner in which PGTs make available to the public and to other licence holders prescribed information, for example calorific values, in respect of the making of calculations of thermal energy conveyed.

#### **Section 12(4)**

This sub-section provides for regulations to be made establishing the regime under which PGTs determine and report calorific values to be used for the calculation of the thermal energy conveyed to premises.

The regulations may provide for the Director General to issue Directions specifying the places at which PGTs have to take samples of gas for calorific value determinations and the times and manner of sampling. The places, times and manner of making determinations of the calorific value of the samples of gas are also to be specified in the Directions. The PGTs are required to provide and maintain such premises, apparatus

and equipment as may be specified in the Directions and also to carry out their own tests of that apparatus and equipment.

The regulations may also specify the manner in which the results of the PGT's determinations of calorific values and the results of the PGT's tests of its own apparatus and equipment are to be made available to the public and to other licence holders.

### **Section 12(5)**

This sub-section provides for regulations to be made establishing the regime under which PGTs declare and report calorific values to be used for the calculation of the thermal energy conveyed to premises.

The regulations may provide for the Director General to issue Directions specifying the times and manner in which PGTs have to declare calorific values and the times when such declarations take effect. They may also impose requirements on PGTs in respect of the required correlation between the calorific values of gas which they have conveyed in a period of time and the calorific values declared by them for that period and also to require the PGTs to carry out tests of the gas to demonstrate that they have complied with requirements. The tests by PGTs must be carried out at such places, at such times and in such manner as the Director General may specify in a Direction.

The regulations may also specify the manner in which the calorific values declared by PGT and the results of the PGT's tests of the calorific values of its own gas conveyed are to be made available to the public and to other licence holders.

### **Sections 12(6)&(7)**

These are general sections dealing with the provision of information by PGTs to the Director General.

### **Gas Act 1986 Section 13, as amended by the Gas Act 1995**

This section makes provisions for the Director General to appoint competent and impartial persons to carry out tests of calorific value measurement equipment and/or tests of the calorific value of gas conveyed.

#### **Section 13(1)**

Under this sub-section the Director General may appoint competent and impartial persons (known as gas examiners) for one, two or three of the following purposes:

- (a) to carry out tests of apparatus and equipment provided by PGTs, for the measurement of calorific values for the purpose of calculating the quantity of thermal energy conveyed, for the purpose of ascertaining whether the apparatus and equipment is in compliance with regulations:

(b) to carry out tests of gas conveyed by PGTs, where the PGT intends to calculate the quantity of thermal energy conveyed using a declared calorific value, for the purpose of ascertaining whether the PGT is complying with the required correlation between the calorific value of the gas conveyed and that declared;

(c) generally to assist the Director General in exercising her functions under sections 12 and 13 and regulations made under those sections.

### **Section 13(2)**

This sub-section provides for regulations to be made to require PGTs to provide such premises, apparatus and equipment as may be specified in a Direction issued by the Director General at such places as may be specified for the purposes of the competent and impartial person carrying out tests of the calorific value of the gas conveyed. The PGT has to take samples of gas for testing at such places, at such times and in such manner as may be directed and to provide the gas samples at such places (which may be a place other than where the sample was taken), at such times and in such manner as may be directed.

### **Section 13(3)**

This provides for a representative of the PGT to be present whenever a competent and impartial person carries out any test and for that person to have right of access to the premises of the PGT for the purposes for which he was appointed.

## **SECONDARY LEGISLATION**

### **The Gas (Calculation of Thermal Energy) Regulations 1996**

These regulations are written under the provisions of the appropriate section of the Act and provide the detailed regulatory practice.

**Regulation 1:** Gives the title and the date of coming into force of the regulations.

**Regulation 2:** Provides interpretation which is necessary for the application of the regulations and the scope of the regulations.

This regulation provides for the gas volume measured by a gas meter to be converted into the volume which the gas would have occupied if measured at a temperature of 15 °C and a pressure of 1013.25 millibar (“standard reference conditions”). The conversion to be on the basis of one of the following:

- a system attached to the meter which registers the volume at standard reference conditions:

- a system attached to the meter which registers the volume at standard reference temperature with conversion to standard reference pressure on the basis of provisions contained in the Schedule to the regulations:

- a system of a fixed factor of 1.02264 where the rate of gas supply is not expected to exceed 732,000 kilowatt hours per year, or, where this rate is expected to be exceeded, on the basis of a standard temperature conversion factor of 1.0098 and a standard pressure conversion derived in accordance with the Schedule to the regulations.

The regulation also provides for exemptions from the regulations for specified cases, such as where calorific values are measured specifically for a very large supply to a particular premises, for example a gas fired power station.

**Regulation 3:** This regulation specifies that the calculation of the quantity of thermal energy conveyed to premises shall be in accordance with the following formulae:

$$\text{Number of therms conveyed} = A*B/105.5$$

$$\text{Number of kilowatt hours conveyed} = A*B/3.6$$

Where-

A is the number of cubic metres of gas at standard reference conditions, and  
B is the average calorific value of the gas.

The average calorific value, B, is to be calculated by adding the daily calorific values calculated in accordance with regulation 4 for each day in the accounting period and dividing the sum by the number of such days. The average calorific value is to be expressed to the nearest 0.1 megajoule per cubic metre by ignoring any amount of less than 0.1 megajoule per cubic metre, in other words rounding down by truncation.

**Regulation 4:** This provides the detail of how PGTs are to make calculations of daily calorific values. The daily calorific value is to be applied to a charging area which has been delineated by the PGT as being an area in which the PGT will use a single calorific value for the purpose of calculating the quantity of thermal energy conveyed to premises located in that area. There are a number of measurement places at which calorific values are determined under Directions issued by the Director General. Each measurement place Direction has attached a Schedule which lists the charging areas that the determined calorific value at that measurement place is relevant to and must be reported for.

In calculating the daily average calorific value for a charging the PGT has to take the calorific values determined at each relevant directed measurement place and use the lowest of those values as the daily calorific value. A gas input into a charging area exported by another PGT would either have to have its calorific value measured by the PGT having responsibility for the charging area or that PGT may adopt the daily calorific value determined by the exporting PGT.

The regulation also has specific requirements to cover the stoppage of gas flow past the sampling place specified in the Direction and the failure of measurement apparatus and equipment to provide accurate calorific values. In the event of the flow of gas past a directed sampling point being interrupted for more than 12 hours in any day then the

PGT has to ignore the values determined at that place in calculating the daily calorific value. Where calorific value measurement apparatus and equipment fails to determine accurately, or at all, calorific values for a period in excess of 8 hours the PGT is required to use the lowest calorific value determined at that place in the previous 12 months of operation.

**Regulation 5:** This requires PGTs to make available to the general public, either at an office or by post if so requested, the daily calorific values which the PGT has determined and notified to other licence holders for their use. PGTs are also required to transmit that information every day to all relevant licence holders.

**Regulation 6:** This regulation requires PGTs to take samples of gas and to carry out determinations of calorific values of those samples in accordance with Directions given by the Director General. The PGT also has to provide and maintain the premises, apparatus and equipment used for determinations and to carry out tests to demonstrate conformity with the requirements of the Directions. The results of the determinations and test must be made available by the PGT to any person.

**Regulation 7:** This provides for the calculation of thermal energy on the basis of calorific values declared by the PGT and is fundamentally the same as Regulation 3.

**Regulation 8:** Declarations of calorific value have to comply with the conditions given in a Direction issued by the Director General and the PGT has to give notice to the Director General of his intention to declare calorific values.

**Regulation 9:** This prescribes that a PGT has to secure that the average calorific value of the gas which he conveys is not less than the calorific value which he has declared.

**Regulation 10:** This regulation requires PGTs to test the calorific value of the gas which he conveys in order to demonstrate that he is complying with the requirements under Regulation 9 above.

**Regulation 11:** This provides for Directions to be given by the Director General to a PGT to require him to provide premises, apparatus and equipment at specified places for the purposes of the gas examiner carrying out tests of the calorific value of the gas for compliance by the PGT with Regulation 9 above. There is also provision that the PGT can be required to take samples of the gas at one place and then provide those samples to a gas examiner at another place as specified in a Direction.

**Regulation 12:** Allows for a representative of a PGT to be present when a gas examiner carries out tests of apparatus and equipment or tests of the calorific value of gas conveyed. However the representative must not interfere with the gas examiner's tests.

**Regulation 13:** Provides for a PGT to make available to the public results of tests carried out by gas examiners where the Director has notified the PGT of the results of such tests.

**Regulation 14:** Provides for powers of entry to any premises owned or occupied by a PGT for any gas examiner who is a member of the staff of the Director General.

**Schedule:** The Schedule provides the means of calculating pressure conversions and compressibility conversion factors for use in converting measured gas volumes to volumes at standard reference conditions. The Schedule includes a table giving the variation of atmospheric pressure against increasing altitude above sea level for the purpose of converting gauge pressure to an absolute pressure.

### **IMPLEMENTATION OF THE LEGISLATION**

Based in the Wigston laboratories are two groups covering the implementation of legislation.

#### **Gas Quality Laboratories**

The Gas Quality laboratory staff are responsible for carry out the type testing and approval of calorific value measurement apparatus and equipment which is submitted by PGTs. Apparatus and equipment which is found to be suitable is approved by means of a letter to the appropriate PGT, in practice this means British Gas TransCo as no other PGT currently exists. This letter of approval is specifically in respect of the use of the apparatus and equipment by the PGT for the purpose of determining calorific values for the calculation by the PGT of the quantity of thermal energy conveyed to premises under section 12 of the Gas Act 1986. The letter does not provide an approval for the manufacturer of the apparatus and equipment to use either within or outside the United Kingdom.

The Gas Quality laboratory staff identify specific operational requirements during the type approval testing including the requirements for calibration and test gases. These requirements are described in Schedules to the letter of approval. The Gas Quality staff also write detailed test instructions which are to be followed by gas examiners when testing the apparatus and equipment and when testing the calorific value of gas conveyed. They also test and calibrate transfer standards which are used by the gas examiners, for example a multi-component mixture the gas examiner uses to test a gas chromatograph.

#### **Gas Examiners**

The second group are the gas examiners who are responsible for all the operational aspects from the selection of the location of calorific value test points on the British Gas high pressure national transmission system (NTS) through to the routine testing and reporting.

The British Gas NTS takes inputs of gas at 5 reception terminals for off-shore fields, plus some small on-shore fields and storage facilities, and transports the gas through to end users all over the United Kingdom. The gas inputs are of different calorific values and with the advent of more associated gas from oil-fields the differences are getting larger. As a result it is necessary to measure calorific values at input terminals, at

multi-junctions where gases are mixed and at other strategic points on, or at off-takes from, the NTS. The Chief Gas Examiner (CGE) requires British Gas TransCo to provide details of the NTS and the manner in which it operates such that he can decide where to locate calorific value test points. This process involves analysis not only of gas flows through the NTS but also the analysis of the actual and potential gas flows through the pipework of the appropriate junction or off-take to ensure the validity of the measurement place.

The CGE then drafts a Direction which specifies the exact point on the NTS at which samples of gas are to be taken, where approved calorific value measurement apparatus and equipment is to be placed and how it is to be operated. The Direction also includes a list of the approved calorific value measurement instruments. At the present time the analysis of the NTS and operations is made to select test points which are appropriate to British Gas TransCo being required under regulation 4 of the Gas (Calculation of Thermal Energy) Regulations 1996 to use the lowest calorific value of gas which could flow into a charging area. If the requirement in regulation 4 was to change, say for example to a flow weighted average calorific value for a charging area, then the analysis by the CGE would be changed to reflect the new situation.

The CGE, or one of his senior staff, will carry out site inspections to ensure that the installation of the sample point and test apparatus has been carried out in accordance with the draft Direction and if everything is satisfactory the Direction will be issued to come into force on an agreed date. From that date gas examiners carry out tests of calorific value measurement apparatus and equipment to ensure that British Gas TransCo is complying with the requirements in the Direction to maintain the provided equipment. They also carry out checks to audit British Gas TransCo's proper operation under the regulations.

### **PGT's Operation**

On the date that the Direction comes into force British Gas TransCo has to start using that particular measurement place to produce calorific values for the purpose of calculating the quantity of thermal energy conveyed to premises in accordance with regulations. Each day TransCo produce an average calorific value for the day at each directed measurement place. Then, on the basis of the measurement place to charging area relationships given in the Schedules to each Direction, for each charging area TransCo takes the lowest average calorific value recorded at the measurement places relevant to the charging area. This figure is the daily calorific value to be used in calculating the quantities of thermal energy conveyed to premises and is reported to all licence holders.

British Gas TransCo maintains and calibrates the installed calorific value measurement apparatus and equipment in accordance with the Directions and with the Schedules to the letters of approval. At intervals not exceeding 35 days British Gas TransCo carries out tests of the apparatus and equipment to demonstrate that they have maintained the systems and report the results of the tests to the Director General in the first 7 days of the following month.

## Activities of OIML in the field of gas measurements

R. Eggermont<sup>1</sup>, J.-L. de Schutter<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belgian Ministry of Economic Affairs

<sup>2</sup>DISTRIGAZ, Belgium

OIML (International organization for legal metrology) has set up a working group jointly driven by Belgium and France to deal with gas measuring installations. The largest installations include calorific value measurement.

The presentation introduces the OIML project of recommendation, yet to be made, with a special emphasis on the specific aspects related to gas chromatography.

This international recommendation applies to measuring system for gaseous hydrocarbons transported by pipeline, the measurement being taken in measuring facilities erected for that purpose.

This recommendation sets forth the metrological and technical requirements applicable to the dynamic measuring systems of gas quantities submitted to a legal metrological control, of a minimum capacity of 500 m<sup>3</sup>/h at base conditions and for operating pressures greater than 2 bar.

It deals especially with the design of the measuring systems, the measuring instruments, the standards used to check the measuring instruments and also the metrological control of the measuring systems. The system can be located either in a country or at the border between 2 countries and be used for custody measurements or for measurements made within the scope of international gas transit.

In some cases, invoices are made up in energy units. Consequently, a part of this recommendation is dedicated to the calorific value measurements.

The project covers the legal aspects ranging from type approval to operational procedures and in service controls.

The metrological authorities of eleven countries have already mentioned their willingness to cooperate in the development of this recommendation.



**Autorenverzeichnis**

Dr. habil. Juri I. Alexandrow  
Laboratory for Combustion Calorimetry  
D. I. Mendeleev Institute for Metrology  
19, Moskovsky pr.  
198005 St. Petersburg  
Rußland

John Aucott  
Office of Gas Supply  
3 Tigers Road  
Wigston, Leicester LE 18 4UX  
Großbritannien

Dipl.-Ing. Lothar Below  
Abteilung Gasmessung  
Ruhrgas AG  
Huttropstraße 60  
45138 Essen

E. A. Chatskevich  
Laboratory for Combustion Calorimetry  
D. I. Mendeleev Institute for Metrology  
19, Moskovsky pr.  
198005 St. Petersburg  
Rußland

Andrew Dale  
Office of Gas Supply  
3 Tigers Road  
Wigston, Leicester LE 18 4UX  
Großbritannien

Jean-Luc de Schutter  
DISTRIGAZ S. A.  
Avenue des Arts 31  
1040 Bruxelles  
Belgien

Prof. Dr. Gunther Dube  
Fachlaboratorium 3.21  
Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig

Romain Eggermont  
Services de la Métrologie  
Ministère des Affaires Economiques  
Chaussée de Haecht, 1795  
1130 Bruxelles  
Belgien

Dr. Gregor Friedrichs  
Abteilung Messung und Auswertung  
Thyssengas GbmH  
Duisburger Straße 277  
47166 Duisburg

Dr.-Ing. Ulrich Grottker  
Fachbereich 1.2  
Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig

Dr. Werner Hässelbarth  
Referat I.01  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
12200 Berlin

Dipl.-Ing. Detlev Hoburg  
Fachlaboratorium 3.14  
Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig

E. N. Kortschagina  
Laboratory for Combustion Calorimetry  
D. I. Mendeleev Institute for Metrology  
19, Moskovsky pr.  
198005 St. Petersburg  
Rußland

Dipl.-Ing. Friedhelm Lueg  
Thyssengas GmbH  
Duisburger Straße 277  
47166 Duisburg

Christopher Lythall  
Office of Gas Supply  
3 Tigers Road  
Wigston, Leicester LE 18 4UX  
Großbritannien

Dipl.-Ing. Rainer Ohl  
Fachbereich 1.2  
Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig

Heino Polzin  
Landesamt für Meß- und Eichwesen  
Brandenburg  
Berliner Straße 52  
14467 Potsdam

Dr. Eberhard Riedel  
Dorsterfeldstraße 19  
47447 Moers

Dr. Courtney Sayer  
Office of Gas Supply  
3 Tigers Road  
Wigston, Leicester LE 18 4UX  
Großbritannien

Dipl.-Ing. Wolfgang Struck  
Transportplanung  
Ferngas Salzgitter GmbH  
Watenstedter Weg 75  
38229 Salzgitter

Chem. Eng. Gergely Vargha  
Sugárfizikai és Kémiai Mérések Főosztálya  
Országos Mérésügyi Hivatal  
Pf.: 919  
1535 Budapest  
Ungarn



**PTB-Berichte der Serie W bzw. ab Frühjahr 1997 ThEx  
(Thermodynamik und Explosionsschutz)**

- W-48: W. Blanke, R. Weiß:  
**Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben: Untersuchung des ( $p$ ,  $v$ ,  $T$ )-Verhaltens der Fluide R11, R12, R22, R113, R142b u. R152a im Temperaturbereich von 100 K – 500 K bis zu Drücken von 30MPa.**  
58 S., ISBN 3-89429-150-8, 1992, DM 25,50
- W-49: U. Klausmeyer, M. Krämer, H. Wehinger:  
**Grundsatzuntersuchungen für explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel zum Einsatz in Zone 2.**  
64 S., 6 Abb., ISBN 3-89429-159-1, 1992, DM 25,00
- W-50: U. v. Pidoll:  
**Vermeiden der Entzündung pulverförmiger Sprühstoffe beim elektrostatischen Pulverbeschichten.**  
30 S., ISBN 3-89429-225-3, 1992, DM 28,00
- W-51: H. Bauer, U. Krämer:  
**Prüfverfahren zur Beurteilung der Fließigenschaften newtonscher und nicht-newtonscher Flüssigkeiten – Erweiterung der Auslaufbecher-Methode.**  
34 S., ISBN 3-89429-215-6, 1992, DM 18,50
- W-52: H. Bauer (Hrsg.):  
**Rotationsviskosimetrie newtonscher und nicht-newtonscher Flüssigkeiten – Metrologie, Normung, Qualitätssicherung.**  
142 S., 37 Abb., ISBN 3-89429-293-8, 1993, DM 36,50
- W-53: U. Johannsmeyer:  
**Untersuchungen zur Eigensicherheit bei Feldbus-Systemen.**  
72 S., 20 Abb., ISBN 3-89429-310-1, 1993, DM 26,50
- W-53e: U. Johannsmeyer:  
**Investigations into the Intrinsic Safety of field bus systems.**  
70 S., 20 Abb., ISBN 3-89429-512-0, 1994, DM 27,00
- W-54: D.-H. Frobese, H. Krämer (Hrsg.):  
**6. Sicherheitstechnische Vortragsveranstaltung über Fragen des Explosionsschutzes.**  
128 S., 64 Abb., ISBN 3-89429-359-4, 1993, DM 40,00
- W-55: W. Möller, P. Schulz, T. Redeker:  
**Verfahren zur Abschätzung des Flammpunkts und der unteren Explosionsgrenze.**  
68 S., 66 Abb., ISBN 3-89429-431-0, 1993, DM 27,00
- W-56: H. E. Siekmann, U. Müller, D. Stuck:  
**Untersuchungen an einem Halbleiterlaser-DOPPLER-Velozimeter als Volumenstrom-Meßgerät hoher Genauigkeit für den Einsatz in Fernwärme-Versorgungsanlagen.**  
210 S., 117 Abb., ISBN 3-89429-392-6, 1993, DM 44,50
- W-57: U. v. Pidoll, H. Krämer:  
**Vermeiden der Entzündung von Sprühnebeln handelsüblicher wasserverdünnter Lacke (Wasserlacke) beim Verarbeiten mit elektrostatischen Sprühanlagen und -einrichtungen.**  
50 S., 14 Abb., ISBN 3-89429-456-6, 1994, DM 27,50
- W-58: F. Spieweck:  
**Das Internationale Einheitensystem – Eentwicklung der Einheiten und heutiger Stand.**  
28 S., 3 Abb., ISBN 3-89429-537-6, 1994, DM 18,50
- W-59: W. Gorski:  
**Interferometrische Bestimmung der thermischen Ausdehnung von synthetischem Korund und seine Verwendung als Referenzmaterial.**  
42 S., 11 Abb., ISBN-89429-549-X, 1994, DM 21,00
- W-60: W. Sabuga:  
**Elastic Distortion Calculations at PTB on a PTB 400 MPa Pressure Balance as Part of EUROMET Project 256.**  
40 S., 12 Abb., ISBN-89429-623-2, 1995, DM 20,50
- W-61: D. Stuck (Hrsg.):  
**Meßanlagen für Volumenmeßteile von Wärmmezählern – derzeitiger Stand und zukünftige Entwicklungen.**  
178 S., ISBN-3-89429-911-8, 1995, DM 41,50
- W-62: H. Förster, W. Hirsch, D. Hempel:  
**Brand- und Explosionsgefahr beim Versprühen von brennbaren Flüssigkeiten und von deren Gemengen mit Wasser.**  
62 S., 18 Abb., ISBN 3-89429-935-5, 1995, DM 30,00
- W-63: W. Sabuga:  
**Elastic Distortion Calculations at PTB on LNE 200 MPa Pressure Balances as part of EUROMET Projekt 256.**  
42 S., 17 Abb., ISBN 3-89429-662-3, 1995, DM 21,00
- W-64: W. Blanke, R. Weiß:  
**Untersuchung des ( $p$ ,  $v$ ,  $T$ )-Verhaltens der Fluide R124 und R134a im Temperaturbereich von 120 K bis 300 K bis zu Drücken von 12 MPa.**  
34 S., ISBN 3-89429-682-8, 1996, DM 19,50
- W-65: W. Gorski:  
**Dilatometrie – Grundlagen und Meßverfahren**  
96 S., ISBN 3-89429-751-4, 1996, DM 33,00
- W-66: J. Jäger, G. Schoppa, W. Schultz:  
**The Standard Instruments of the PTB for the 1 GPa Range of Pressure Measurement.**  
36 S., ISBN 3-89429-783-2, 1996, DM 20,00
- W-67: M. M. Welzel:  
**Entzündung von explosionsfähigen Dampf/Luft- und Gas/Luft-Gemischen durch kontinuierliche optische Strahlung.**  
172 S., ISBN 3-89429-812-X, 1996, DM 45,50
- W-68: P. Spitzer (Ed.):  
**Traceability of pH measurement.** Lectures delivered at the 126th PTB-Seminar.  
ca. 100 S., ISBN 3-89429-877-4, 1997, ca. DM 34,00
- W-69: E. Brandes, G. März, T. Redeker:  
**Normspaltweiten von Mehr-Brennstoffkomponenten-Gemischen in Abhängigkeit der Brennstoffzusammensetzung**  
ca. 78 S., ISBN 3-89429-994-0, 1997, ca. DM 28,00
- ThEx-1: St. M. Sarge (Hrsg.):  
**Brennwertbestimmung von Gasen im geschäftlichen Verkehr.** Vorträge des 129. PTB-Seminars.  
ca. 150 S., ISBN 3-89701-013-5, 1997, ca. DM 39,00

