

ICS 71.040.40

Deskriptoren: Gasanalyse, Gasgemisch, Zusammensetzung

Gas analysis — Quantities of composition, compressibility factor — Part 2: Application

Analyse des gaz — Grandeurs de compositions, facteur de compressibilité des gaz — Partie 2: Usage

1 Anwendungsbereich und Zweck

In dieser Norm wird die praktische Umsetzung der in DIN 51896-1 angegebenen Beziehungen zwischen den zur Beschreibung von Gasgemischen gebräuchlichen Zusammensetzungsgrößen — Stoffmengenanteil, Volumenanteil, Massenanteil; Stoffmengenkonzentration, Volumenkonzentration, Massenkonzentration — behandelt.

Soweit Zusammensetzungsgrößen betroffen sind, in die das Volumen des jeweiligen Gasgemisches oder die Volumina einzelner Bestandteile eingehen, erfordert die exakte Umrechnung von Zusammensetzungsangaben, sei es in andere Zusammensetzungsgrößen oder auf andere Zustandsbedingungen, die Kenntnis der betreffenden Realgasfaktoren. Insbesondere für das Gasgemisch ist der Realgasfaktor jedoch im Regelfall nicht bekannt; der Anwender ist dann im allgemeinen auf Abschätzungen oder näherungsweise Berechnungen aus Angaben über die Zusammensetzung des Gemisches und die Realgasfaktoren seiner Bestandteile angewiesen. In dieser Norm wird deshalb der Behandlung der folgenden Themen besonderes Gewicht beigemessen:

- Welche Umrechnungen erfordern den Wert des Realgasfaktors des betreffenden Gasgemisches?
- Mit welcher Unsicherheit sind verschiedene in der Gasanalyse gebräuchliche Näherungen für diesen Realgasfaktor behaftet, und wie pflanzt sich diese Unsicherheit bei der Umrechnung von Zusammensetzungsangaben fort?

2 Allgemeines

2.1 Matrix

Soll bei einem Gasgemisch G , das N Bestandteile X_j ($j = 1, 2, \dots, N$) enthält, nur ein bestimmter Bestandteil X_i betrachtet werden, so ist es häufig hilfreich, die anderen $N-1$ Bestandteile X_k ($k \neq i$) zu einer Matrix M_i zusammenzufassen. Formal besteht das Gasgemisch G dann nur noch aus zwei Komponenten: dem interessierenden Bestandteil X_i und der zugehörigen Matrix M_i .

Im Falle eines binären Gasgemisches G ist die Matrix M_i eines Bestandteils X_i gerade der komplementäre Bestandteil. Andernfalls ist M_i wiederum ein Gasgemisch.

Seine Zusammensetzung ergibt sich in einfacher Weise aus der Zusammensetzung von G : Besteht das Gasgemisch G aus N Komponenten $X_1, X_2, \dots, X_N$ mit Anteilen¹⁾ $a(X_1), a(X_2), \dots, a(X_N)$, so enthält die Matrix M_i nur mehr $N-1$ Bestandteile $X_1, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_N$, wobei sich der Anteil $a_i(X_k)$ einer Komponente X_k ($k \neq i$) wie folgt ergibt.

$$a_i(X_k) = a(X_k) / [1 - a(X_i)]. \quad (1)$$

Ist A eine physikalische Größe, deren Wert für ein Gasgemisch sich additiv aus den Werten für seine Bestandteile zusammensetzt, dann gilt

$$A(G) = \sum_{j=1}^N a(X_j) \cdot A(X_j). \quad (2)$$

In bezug auf einen herausgegriffenen Bestandteil X_i und dessen Matrix M_i läßt sich diese Beziehung folgendermaßen umformen:

$$A(G) = a(X_i) \cdot A(X_i) + [1 - a(X_i)] \cdot A(M_i), \quad (3)$$

wobei der Wert von A für die Matrix gegeben ist durch

$$A(M_i) = \sum_{\substack{k=1, N \\ k \neq i}} [a(X_k) / (1 - a(X_i))] \cdot A(X_k). \quad (4)$$

2.2 Absolutverfahren

Bei einem Absolutverfahren wird aus einer Probe des zu analysierenden Gasgemisches der zu erfassende Bestandteil X_i abgetrennt, beispielsweise durch physikalische Adsorption oder chemische Umsetzung. Seine Masse $m(X_i)$, Stoffmenge $n(X_i)$ oder sein Volumen $V(X_i)$ werden bestimmt und auf das Volumen V_G oder die Masse m_G der Gemischprobe bezogen. Aus diesen Größen läßt sich der Gehalt des Bestandteils X_i in der Probe bestimmen als

$$\text{— Massenkonzentration } \beta(X_i) = \frac{m(X_i)}{V_G} \quad (5)$$

¹⁾ Die Anteile $a(X_j)$ stehen hier stellvertretend für Stoffmengenanteile $x(X_j)$, Massenanteile $w(X_j)$ oder Volumenanteile $\varphi(X_j)$.

Fortsetzung Seite 2 bis 14

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Normenausschuß Bergbau (FABERG) im DIN

Normenausschuß Gastechnik (NAGas) im DIN

— Stoffmengenkonzentration $c(X_i) = \frac{n(X_i)}{V_G}$ (6)

— Volumenkonzentration $\sigma(X_i) = \frac{V(X_i)}{V_G}$ (7)

oder als

— Massenanteil $w(X_i) = \frac{m(X_i)}{m_G}$ (8)

2.3 Vergleichsverfahren

Bei einem Vergleichsverfahren wird der Gehalt des Bestandteils X_i in der Analysenprobe bestimmt, indem das von der Probe erzeugte Meßsignal eines Detektors mit den von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung — sogenannten Kalibrier-Gasgemischen (siehe Abschnitt 2.5) — erzeugten Meßsignalen desselben Detektors verglichen wird. Dieser Vergleich wird in der Regel in folgenden Schritten durchgeführt:

- Kalibrierung des Detektors (allgemeiner: der Meßeinrichtung)
- Messung der Analysenprobe
- Berechnung des Gehalts des betrachteten Bestandteils in der Probe aus ihrem Meßsignal mittels der zuvor bestimmten Kalibrierfunktion.

Bei einem Vergleichsverfahren wird der Gehalt des betrachteten Bestandteils X_i in der Analysenprobe zwangsläufig auf derselben Skala gemessen wie der Gehalt in den verwendeten Kalibrier-Gasgemischen, d. h. unter Verwendung derselben Zusammengröße. Für einen gegebenen Detektor wählt man jedoch zumeist diejenige Zusammengröße, die den einfachsten — möglichst einen linearen — Zusammenhang zwischen Gehalt und Meßsignal ergibt (siehe Abschnitt 2.4).

2.4 Kalibrierung

Bei der Kalibrierung eines gasanalytischen Detektors (einer Meßeinrichtung) werden Gasgemische bekannter Zusammensetzung — Kalibrier-Gasgemische — mit systematisch abgestuften Gehalt der Meßkomponente X_i gemessen. Aus den so bestimmten Wertepaaren von Zusammengröße und Meßsignal wird durch Interpolation bzw. Regression ein umkehrbar eindeutiger stetiger Zusammenhang in Gestalt einer Kalibrierfunktion oder einer Kalibrierkurve konstruiert. Dabei beschreibt die Kalibrierfunktion die Abhängigkeit des Meßsignals vom Wert der Zusammengröße; ihre Umkehrfunktion — auch als Analysenfunktion bezeichnet (siehe VDI 2449 Blatt 2) — beschreibt den Rückschluß vom Wert des Meßsignals auf den Wert der Zusammengröße. Eine graphische Darstellung der Kalibrierfunktion heißt Kalibrierkurve.

In der Praxis begegnet man zumeist dem rechen-technisch einfach zu behandelnden Fall des linearen Zusammenhanges, entsprechend einer linearen Funktion als Kalibrierfunktion bzw. einer Geraden als Kalibrierkurve. Für die Bestimmung der Kenngrößen eines linearen Zusammenhanges — Achsenabschnitt und Steigung der Geraden — genügen im Prinzip Messungen bei zwei verschiedenen Werten der jeweiligen Zusammengröße (sogenannte Zweipunktkalibrierung), im Sonderfall der Proportionalität sogar nur bei einem Wert (Einpunktkalibrierung). Kann ein solcher einfacher Zusammenhang nicht von vornherein unterstellt werden, so ist eine Mehrpunktkalibrierung erforderlich.

Bei Anwendungen ist zu beachten, daß der Wert des Meßsignals eines Detektors in der Regel nicht nur vom Gehalt der Meßkomponente X_i abhängt sondern darüber hinaus auch von der Zusammensetzung der Matrix M_i

sowie von Druck und Temperatur der Analysenprobe²⁾. Weiterhin ist zu beachten, daß sich, je nach zugrundegelegter Zusammengröße, für den Gehalt der Meßkomponente unterschiedliche Kalibrierfunktionen ergeben.

2.5 Kalibrier-Gasgemisch

In Anlehnung an die angelsächsische Terminologie der Gasanalyse ("calibration gas mixture") wird in dieser Norm unter einem Kalibrier-Gasgemisch ein Gasgemisch verstanden, dessen qualitative und quantitative Zusammensetzung so genau bekannt ist, daß es zur Kalibrierung einer gasanalytischen Meßeinrichtung verwendet werden kann.

Je nachdem, welches Verfahren zur Herstellung der Kalibrier-Gasgemische gewählt wird, ergibt sich der Gehalt der Meßkomponente X_i wie folgt:

- Gravimetrisch:

als Massenanteil $w(X_i)$

(siehe Gleichung (8))

- Volumetrisch:

$$\text{als Volumenanteil } \varphi(X_i) = \frac{V(X_i)}{\sum_{j=1}^N V(X_j)} \quad (9)$$

als Volumenkonzentration $\sigma(X_i)$

(siehe Gleichung (7))

- Permeation, Diffusion:

als Massenkonzentration $\beta(X_i)$

(siehe Gleichung (5))

Zur Erzielung einer möglichst einfachen Kalibrierfunktion kann es erforderlich sein, die aus dem Herstellungsverfahren resultierenden Gehaltsangaben in andere Zusammengrößen umzurechnen.

So ist z. B. die Umrechnung von Massenanteilen $w(X_i)$ in

$$\text{Stoffmengenanteile } x(X_i) = \frac{n(X_i)}{n_G} \quad (10)$$

problemlos durchführbar, desgleichen die Umrechnung von Massenkonzentrationen $\beta(X_i)$ in Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ (siehe Definitionsgleichung (6)).

Von den in dieser Norm behandelten Zusammengrößen haben der Stoffmengenanteil $x(X_i)$ und der Massenanteil $w(X_i)$ den Vorteil der Unabhängigkeit von Druck und Temperatur.

Der Volumenanteil $\varphi(X_i)$ und die Volumenkonzentration $\sigma(X_i)$ erweisen sich bei der exakten Behandlung von Umrechnungen unter voller Berücksichtigung nichtidealen Verhaltens als besonders problematisch. Es wird daher empfohlen, bei Zusammengrößenangaben unter hohen Genauigkeitsanforderungen von der Verwendung dieser beiden Größen abzusehen.

3 Umrechnung von Zusammengrößen

ANMERKUNG: In der Gasanalyse ist es häufig erforderlich, Angaben über die Zusammensetzung von Gasgemischen in anderen Zusammengrößen auszudrücken und sie auf andere Zustandsbedingungen (Druck und Temperatur) zu beziehen. Die theoretischen Grundlagen für derartige Umrechnungen sind in der Norm DIN 51896-1 dargestellt; im vorliegenden Folgeteil werden Hinweise für ihre praktische Umsetzung gegeben.

²⁾ Die Feuchte der Analysenprobe wird in dieser Norm nicht als Zustandsgröße wie Druck und Temperatur sondern als Zusammengröße — Gehalt an Wasserdampf — betrachtet.

3.1 Umrechnung zwischen Zusammensetzungsgrößen

3.1.1 Umrechnung von Anteilen in Anteile

Nach den in DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle A.2 dargestellten Zusammenhängen erfordern Umrechnungen zwischen Anteilen, z.B. von Volumenanteilen $\varphi(X_i)$ in Massenanteile $w(X_i)$ oder Stoffmengenanteile $x(X_i)$ die vollständige Kenntnis der Zusammensetzung des Gasgemisches, d.h. der entsprechenden Anteile sämtlicher Bestandteile X_j ($j = 1, \dots, N$), sowie deren molare Massen $M(X_j)$ und/oder die Realgasfaktoren $Z(X_j)$ bei den Zustandsbedingungen des Gasgemisches. Die letzteren werden benötigt, sofern die Umrechnung Volumenanteile betrifft. Entsprechendes gilt für die Umrechnungen nach DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle A.1, bei denen die Kenntnis der Dichten $\rho(X_j)$ anstelle der Realgasfaktoren $Z(X_j)$ vorausgesetzt wird. Die vollständige Kenntnis der Zusammensetzung ist entbehrlich, wenn die Werte geeigneter Gemischgrößen bekannt sind oder auf direktem Wege ermittelt werden können:

$$\text{— Molare Masse } M_G = \frac{m_G}{n_G} \quad (11)$$

$$\text{— Realgasfaktor } Z_G = \frac{p \cdot V_G}{n_G \cdot R \cdot T} \quad (12)$$

$$\text{— Dichte } \rho_G = \frac{m_G}{V_G} \quad (13)$$

$$\text{— Mischungsfaktor } f_G = \frac{V_G}{\sum_{j=1}^N V(X_j)} \quad (14)$$

Hierin bedeuten:

- m_G Masse des Gasgemisches
- n_G Stoffmenge des Gasgemisches
- V_G Volumen des Gasgemisches
- p Druck (absoluter) des Gasgemisches
- T Temperatur (absolute) des Gasgemisches
- R Allgemeine Gaskonstante
($8,31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- $V(X_j)$ Volumen des Bestandteils X_j des Gasgemisches bei den Zustandsbedingungen p, T des Gasgemisches

Mittels einer oder mehrerer der Gemischgrößen M_G, Z_G, ρ_G und f_G lassen sich die Beziehungen zwischen verschiedenen Anteilen so ausdrücken, daß nur noch der Anteil des jeweils betrachteten Bestandteils X_i bekannt sein muß. Bei Kenntnis der molaren Masse M_G des Gasgemisches lassen sich z. B. Massenanteile $w(X_i)$ und Stoffmengenanteile $x(X_i)$ wie folgt ineinander umrechnen.

$$w(X_i) = \frac{M(X_i)}{M_G} \cdot x(X_i) \quad (15)$$

Eine Zusammenstellung derartiger Beziehungen wird im Anhang A dieser Norm gegeben.

3.1.2 Umrechnung von Konzentrationen in Konzentrationen

Umrechnungen zwischen Konzentrationen, z. B. von Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ in Massenkonzentrationen $\beta(X_i)$ erfordern lediglich die Kenntnis einer stoffspezifischen Größe des jeweils betrachteten Bestandteils X_i , seiner molaren Masse $M(X_i)$ und/oder des Realgasfaktors $Z(X_i)$ bzw. der Dichte $\rho(X_i)$ bei den Zustandsbedingungen des Gasgemisches.

3.1.3 Umrechnung von Konzentrationen in Anteile

Nach den in DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle A.6 dargestellten Zusammenhängen erfordern Umrechnungen von Konzentrationen in Anteile, z. B. von Massenkonzentrationen $\beta(X_i)$ in Stoffmengenanteile $x(X_i)$ die vollständige Kenntnis der Zusammensetzung des Gasgemisches, d.h. der entsprechenden Konzentrationen sämtlicher Bestandteile X_j ($j = 1, \dots, N$), dazu deren molare Massen $M(X_j)$ und/oder die Realgasfaktoren $Z(X_j)$ bei den Zustandsbedingungen des Gasgemisches. Im Sonderfall der Umrechnung von Konzentrationen in gleichartige Anteile, z. B. von Massenkonzentrationen in Massenanteile werden über die vollständige Zusammensetzung hinaus keine Zusatzinformationen benötigt. Entsprechendes gilt für die Umrechnungen nach DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle A.5, bei denen die Kenntnis der Dichten $\rho(X_j)$ anstelle der Realgasfaktoren $Z(X_j)$ vorausgesetzt wird.

Die vollständige Kenntnis der Zusammensetzung ist entbehrlich, wenn die Werte geeigneter Gemischgrößen bekannt sind oder auf direktem Wege ermittelt werden können: Molare Masse M_G , Realgasfaktor Z_G , Dichte ρ_G und Mischungsfaktor f_G des Gasgemisches (siehe Abschnitt 3.1.1). Mittels einer oder mehrerer dieser Größen lassen sich die Beziehungen zwischen Konzentrationen und Anteilen so ausdrücken, daß nur noch die Konzentration des jeweils betrachteten Bestandteils X_i bekannt sein muß. Beispielsweise lassen sich Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ wie folgt in Stoffmengenanteile $x(X_i)$ umrechnen.

$$x(X_i) = \frac{R \cdot T \cdot Z_G}{p} \cdot c(X_i) \quad (16)$$

Eine Zusammenstellung derartiger Beziehungen wird im Anhang A dieser Norm gegeben.

3.1.4 Umrechnung von Anteilen in Konzentrationen

Nach den in DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle A.8 dargestellten Zusammenhängen erfordern Umrechnungen von Anteilen in Konzentrationen teils die vollständige Kenntnis der Zusammensetzung des Gasgemisches, teils genügt der entsprechende Anteil des betrachteten Bestandteils X_i . Neben molaren Massen und Realgasfaktoren der Komponenten wird aber in jedem Falle der Realgasfaktor Z_G des Gasgemisches benötigt.

Entsprechendes gilt für die Umrechnungen nach DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle A.7, bei denen die Kenntnis der Dichten von Komponenten und Gemisch anstelle der Realgasfaktoren vorausgesetzt wird.

Unter der Voraussetzung, daß beim Mischen der Komponenten des Gasgemisches keine Volumenänderung eintritt, d.h. wenn deren Volumina sich nach Gleichung (17) additiv verhalten,

$$V_G = \sum_{j=1}^N V(X_j) \quad (17)$$

gelten vereinfachte Umrechnungsgleichungen, die den Realgasfaktor Z_G bzw. die Dichte ρ_G nicht mehr enthalten. Wird die Volumenänderung beim Mischen vernachlässigt, so liefern Umrechnungen nach den vereinfachten Gleichungen nur Näherungswerte. Die Abschätzung der dadurch bedingten Fehler wird in Anhang B dieser Norm behandelt.

Die vollständige Kenntnis der Zusammensetzung ist in jedem Falle entbehrlich, wenn außer dem Realgasfaktor Z_G oder der Dichte ρ_G des Gemisches bzw. an deren Stelle die beiden weiteren, bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnten Gemischgrößen molare Masse M_G und Mischungsfaktor f_G bekannt sind oder auf direktem Wege

ermittelt werden können. Mittels einer oder mehrerer dieser Größen lassen sich die Beziehungen zwischen Anteilen und Konzentrationen so ausdrücken, daß nur noch der Anteil des jeweils betrachteten Bestandteils X_i bekannt sein muß. Beispielsweise lassen sich Volumenanteile $\varphi(X_i)$ wie folgt in Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ umrechnen.

$$c(X_i) = \frac{p}{R \cdot T \cdot f_G} \cdot \frac{\varphi(X_i)}{Z(X_i)} \quad (18)$$

Eine Zusammenstellung derartiger Beziehungen wird im Anhang A dieser Norm gegeben.

ANMERKUNG: Bei allen Umrechnungen — außer zwischen Massenanteilen und Stoffmengenanteilen — ist unbedingt darauf zu achten, daß die betrachteten Zustandsbedingungen hinreichend weit vom Kondensationsgebiet sowohl des Gasgemisches als auch seiner einzelnen Bestandteile entfernt sind. Andernfalls können grob falsche oder sogar unsinnige Ergebnisse auftreten. Werden z.B. Zustandsbedingungen (p, T) betrachtet, bei denen eine Komponente X_i für sich allein betrachtet nicht mehr ausschließlich gasförmig, sondern ganz oder teilweise verflüssigt vorliegt, so können für diese Komponente weder der Volumenanteil $\varphi(X_i)$ noch die Volumenkonzentration $c(X_i)$ angegeben werden.

3.2 Umrechnung von Zusammensetzungsgrößen auf Referenzbedingungen

Von den in dieser Norm behandelten Zusammensetzungsgrößen sind lediglich der Stoffmengenanteil $x(X_i)$ und der Massenanteil $w(X_i)$ von Druck und Temperatur des Gasgemisches unabhängig. Die übrigen Größen ändern ihren Wert, wenn sie auf andere Zustandsbedingungen bezogen werden. Aus der Zustandsgleichung für reale Gase und Gasgemische

$$p \cdot V(p, T) = Z(p, T) \cdot n \cdot R \cdot T \quad (19)$$

ergeben sich unmittelbar die folgenden Umrechnungsgleichungen für Konzentrationen von den gegebenen Zustandsbedingungen (p, T) des Gasgemisches auf Referenzbedingungen (p_r, T_r) .

$$c(X_i; p_r, T_r) = \frac{T}{T_r} \cdot \frac{p_r}{p} \cdot \frac{Z_G(p, T)}{Z_G(p_r, T_r)} \cdot c(X_i; p, T) \quad (20)$$

$$\beta(X_i; p_r, T_r) = \frac{T}{T_r} \cdot \frac{p_r}{p} \cdot \frac{Z_G(p, T)}{Z_G(p_r, T_r)} \cdot \beta(X_i; p, T) \quad (21)$$

$$\sigma(X_i; p_r, T_r) = \frac{Z_G(p, T)}{Z_G(p_r, T_r)} \cdot \frac{Z(X_i; p_r, T_r)}{Z(X_i; p, T)} \cdot \sigma(X_i; p, T) \quad (22)$$

Für den gleichfalls von Druck und Temperatur abhängigen Volumenanteil $\varphi(X_i)$ ergibt die direkte Anwendung der Zustandsgleichung (19) keine brauchbare Umrechnungsgleichung. Hier führt der Umweg über eine der beiden zustandsunabhängigen Zusammensetzungsgrößen $x(X_i)$ oder $w(X_i)$ zum Ziel:

$$\varphi(X_i; p, T) \rightarrow x(X_i; p, T) = x(X_i; p_r, T_r) \rightarrow \varphi(X_i; p_r, T_r)$$

$$\varphi(X_i; p, T) \rightarrow w(X_i; p, T) = w(X_i; p_r, T_r) \rightarrow \varphi(X_i; p_r, T_r)$$

Die resultierende Umrechnungsgleichung für Volumenanteile lautet

$$\frac{\varphi(X_i; p_r, T_r)}{\varphi(X_i; p, T)} = \frac{f_G(p_r, T_r)}{f_G(p, T)} \cdot \frac{Z_G(p, T)}{Z_G(p_r, T_r)} \cdot \frac{Z(X_i; p_r, T_r)}{Z(X_i; p, T)} \quad (23)$$

Für jede derartige Umrechnung müssen die Werte des Realgasfaktors Z_G des Gasgemisches für die beiden

betreffenden Zustandsbedingungen (p, T) und (p_r, T_r) bekannt sein. Alternativ können die Werte der Dichte ρ_G bei den beiden Zustandsbedingungen zusammen mit der molaren Masse M_G verwendet werden.

Sind die Stoffmengenanteile sämtlicher Komponenten X_i des Gasgemisches bekannt, so kann mittels der Gleichung (24) zwischen den Realgasfaktoren des Gemisches und seiner Bestandteile

$$Z_G = f_G \cdot \sum_{j=1}^N x(X_j) \cdot Z(X_j) \quad (24)$$

der in allen o.g. Umrechnungsgleichungen als Faktor auftretende Quotient $Z_G(p, T)/Z_G(p_r, T_r)$ wie folgt bestimmt werden.

$$\frac{Z_G(p, T)}{Z_G(p_r, T_r)} = \frac{f_G(p, T)}{f_G(p_r, T_r)} \cdot \frac{\sum_{j=1}^N x(X_j) \cdot Z(X_j; p, T)}{\sum_{j=1}^N x(X_j) \cdot Z(X_j; p_r, T_r)} \quad (25)$$

Bei üblichen Zustandsbedingungen und Gasgemischen ohne hohe Anteile leicht kondensierbarer Komponenten liegt der Mischungsfaktor f_G in der Nähe von 1. Der Differenzbetrag $|f_G - 1|$ kann mittels der in Anhang B angegebenen Beziehung (B.13) abgeschätzt werden.

Als Alternative zu den hier aufgeführten Umrechnungsgleichungen wird auf den in Zusammenhang mit Gleichung (23) erwähnten Weg über die zustandsunabhängigen Stoffmengenanteile $x(X_i)$ oder Massenanteile $w(X_i)$ verwiesen.

ANMERKUNG: Bei allen Umrechnungen ist unbedingt darauf zu achten, daß die betrachteten Zustandsbedingungen hinreichend weit vom Kondensationsgebiet sowohl des Gasgemisches als auch seiner einzelnen Bestandteile entfernt sind. Andernfalls können grob falsche oder sogar unsinnige Resultate auftreten. Werden z.B. Referenzbedingungen (p_r, T_r) betrachtet, bei denen eine Komponente X_i für sich allein betrachtet nicht mehr ausschließlich gasförmig, sondern ganz oder teilweise verflüssigt vorliegt, so können für diese Komponente weder der Volumenanteil $\varphi(X_i; p_r, T_r)$ noch die Volumenkonzentration $c(X_i; p_r, T_r)$ angegeben werden.

3.3 Rückführung auf Zweikomponenten-Gemische

Die in DIN 51896-1 : 1991-10, Tabellen A.1 bis A.8 angegebenen Faktoren für die Umrechnung zwischen den verschiedenen Zusammensetzungsgrößen bleiben unverändert gültig, wenn als Komponenten X_i eines Gasgemisches nicht nur reine Gase sondern wiederum auch Gasgemische betrachtet werden. So ist es z.B. zweckmäßig, ein Gemisch aus "reiner" Luft und einem "luftfremden" Gas wie z.B. Kohlenstoffmonooxid nicht als ein Vielkomponenten-Gasgemisch mit den Bestandteilen X_1 = Kohlenstoffmonooxid, X_2 = Stickstoff, X_3 = Sauerstoff, X_4 = Argon, X_5 = Kohlenstoffdioxid, X_6 = Neon, X_7 = Helium, ... sondern als ein Zweikomponenten-Gasgemisch mit den Bestandteilen Y_1 = Kohlenstoffmonooxid, Y_2 = Luft zu behandeln. Die für die Umrechnungen erforderlichen Werte der Dichte ρ (Luft), der molaren Masse M (Luft) und des Realgasfaktors Z (Luft) sind ebenso untersucht und dokumentiert wie für die gebräuchlichsten reinen Gase. Über die Analyse von Luftschadstoffen hinaus tritt auch in anderen Bereichen der Gasanalyse oftmals die Anforderung auf, daß variable Gehalte eines Gases, die einem Grundgasgemisch konstanter Zusammensetzung beigemischt sind, analytisch erfasst und in andere Zusammensetzungsgrößen bzw. auf andere Zustandsbedingungen

gen umgerechnet werden müssen. Dann ist es ebenfalls zweckmäßig, anstelle von Vielkomponenten-Gemischen aus reinen Gasen $X_1, X_2, \dots, X_N$ Zweikomponenten-Gemische zu betrachten, deren einer Bestandteil die Meßkomponente X_i , der andere Bestandteil die zugehörige Matrix M_i ist (siehe Abschnitt 2.1).

Bei Umrechnungen nach dem in Anhang A angegebenen Alternativ-Verfahren ist zu beachten, daß der Mischungsfaktor f_G seinen Wert ändert, wenn man ein Gasgemisch aus N Komponenten $X_1, X_2, \dots, X_N$ statt dessen als Zweikomponenten-Gemisch, bestehend aus der Meßkomponente X_i und der Matrix M_i betrachtet. Für die Betrachtung als N -Komponenten-Gemisch gilt

$$f_G = \frac{V_G}{\sum_{j=1}^N V(X_j)}, \quad (26)$$

für die Betrachtung als Zweikomponenten-Gemisch hingegen

$$f_G = \frac{V_G}{V(X_i) + V(M_i)}. \quad (27)$$

Bei der Betrachtung eines N -Komponenten-Gemisches als Zweikomponenten-Gemisch drückt der Mischungsfaktor nur mehr die Volumenänderung beim Mischen der Meßkomponente mit dem fertigen Gemisch der restlichen $N-1$ Bestandteile aus.

Zu beachten ist weiterhin, daß der Volumenanteil $\varphi(X_i)$ der Meßkomponente X_i geringfügig unterschiedliche Werte hat, je nachdem, ob man die restlichen $N-1$ Komponenten einzeln oder in der Matrix M_i zusammengefaßt betrachtet.

Im ersten Fall gilt

$$\varphi(X_i) = \frac{V(X_i)}{\sum_{j=1}^N V(X_j)}, \quad (28)$$

bei Betrachtung als Zweikomponenten-Gemisch hingegen

$$\varphi(X_i) = \frac{V(X_i)}{V(X_i) + V(M_i)}. \quad (29)$$

Für entsprechende Umrechnungen werden Beziehungen zwischen dem Gehalt der Meßkomponente X_i und dem der Matrix M_i benötigt; sie ergeben sich unmittelbar aus der Definition der betreffenden Zusammensetzungsgröße. Es gilt z. B.

$$x(X_i) + x(M_i) = 1 \quad (30)$$

$$c(X_i) + c(M_i) = \frac{p}{R \cdot T \cdot Z_G} \quad (31)$$

4 Fehlerbetrachtung für Näherungen

Umrechnungen zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen erfordern zu einem erheblichen Teil den Wert des Realgasfaktors $Z_G(p, T)$ des betreffenden Gasgemisches bei den betrachteten Zustandsbedingungen von Druck und Temperatur. Da dieser Wert nur in Ausnahmefällen bekannt ist, ist man in der Praxis darauf angewiesen, diesen Wert aufgrund von Kenntnissen über die Zusammensetzung des Gasgemisches abzuschätzen bzw. näherungsweise zu berechnen. Entsprechendes gilt für die Umrechnung von Zusammensetzungsgrößen auf Referenzbedingungen.

Charakteristische Fälle von Umrechnungen, die bei mangelnder Kenntnis des Realgasfaktors nur näherungsweise durchgeführt werden können, sind die Umrechnungen zwischen Anteilen und Konzentrationen. Am Beispiel der

Umrechnung zwischen Stoffmengenanteilen $x(X_i)$ und Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ werden in diesem Abschnitt verschiedene in der Praxis verbreitete Näherungen behandelt, mit dem Ziel, die Unsicherheit der entsprechenden Näherungswerte des Realgasfaktors und die dadurch bedingte Ergebnisunsicherheit von Umrechnungen abzuschätzen.

Zwischen Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ und Stoffmengenanteilen $x(X_i)$ bestehen die folgenden Beziehungen.

$$x(X_i) = \frac{R \cdot T \cdot Z_G}{p} \cdot c(X_i) = \frac{c(X_i)}{\sum_{j=1}^N c(X_j)} \quad (32)$$

$$c(X_i) = \frac{p}{R \cdot T \cdot Z_G} \cdot x(X_i) = \frac{p}{R \cdot T \cdot f_G} \cdot \frac{x(X_i)}{\sum_{j=1}^N x(X_j) \cdot Z(X_j)} \quad (33)$$

Da in der Praxis kaum jemals die Stoffmengenkonzentrationen $c(X_i)$ sämtlicher Bestandteile X_i bekannt sind, ist die entsprechende Umrechnungsgleichung der Gleichungskette (32) nur von untergeordneter Bedeutung. Somit erfordert die Umrechnung zwischen Stoffmengenanteilen und Stoffmengenkonzentrationen in beiden Richtungen die Kenntnis des Realgasfaktors Z_G . Die folgenden Näherungsansätze für Z_G sind einfach genug, um in der Gasanalyse Verwendung zu finden, und haben überschaubare Konsequenzen für die Ergebnisunsicherheit von Umrechnungen.

- $Z_G = 1$
- $Z_G = Z(M_i)$
- $Z_G = \sum_{j=1}^N x(X_j) \cdot Z(X_j)$ bzw.

$$Z_G = x(X_i) \cdot Z(X_i) + [1 - x(X_i)] \cdot Z(M_i)$$

Die Näherung c) ist gleichbedeutend mit $f_G = 1$.

zu a)

Wie in DIN 51896-1 : 1991-10, Tabelle 1 ausführlicher dargestellt, liegt die Abweichung $Z-1$ des Realgasfaktors vom "idealen" Wert 1 für die gebräuchlichen reinen Gase bei den in dieser Norm betrachteten Zustandsbedingungen zwischen $-1 \cdot 10^{-3}$ und $+1 \cdot 10^{-1}$. Da der Realgasfaktor Z_G eines Gasgemisches in guter Näherung das gewichtete Mittel der Realgasfaktoren seiner Bestandteile ist und da diejenigen Gase, deren Realgasfaktoren erheblich von 1 abweichen, im Regelfall nur als Nebenbestandteile geringen Gehalts auftreten, kann für die Differenz $Z_G - 1$ als typische Größenordnung $+1 \cdot 10^{-2}$ angenommen werden. Setzt man $Z_G = 1$, so wird die Umrechnung von Stoffmengenkonzentrationen in -anteile in der Regel zu hohe Werte mit relativen Abweichungen der typischen Größenordnung $+1$ Prozent liefern. Entsprechend sind bei der Umrechnung von Stoffmengenanteilen in -konzentrationen zu niedrige Werte mit relativen Abweichungen der Größenordnung -1 Prozent zu erwarten.

zu b)

Die Fehlerabschätzung dieser Näherung geht aus von der exakten Beziehung

$$Z_G = f_G \cdot (x(X_i) \cdot Z(X_i) + [1 - x(X_i)] \cdot Z(M_i)), \quad (34)$$

die wie folgt umgeformt wird:

$$Z_G = Z(M_i) + (f_G - 1) \cdot Z(M_i) + f_G \cdot x(X_i) \cdot [Z(X_i) - Z(M_i)] \quad (35)$$