

Gasanalyse

Herstellung von Prüfgasen

Manometrisches Verfahren

DIN
ISO 6146

Gas analysis; preparation of calibration gas mixtures; manometric method
 Analyse des gaz; préparation des mélanges de gaz pour étalonnage; méthode par voie manométrique

Die Internationale Norm ISO 6146, 1. Ausgabe 1979 – 05 – 01, ist in diese Deutsche Norm unverändert übernommen worden.

Nationales Vorwort

Diese Norm ist vom Arbeitsausschuß NMP 623 „Gasanalyse“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) aufgestellt worden.

Die Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6146, die im ISO/TC 158 „Gasanalyse“ (Sekretariat AFNOR, Frankreich) aufgestellt worden ist.

Zum Abschnitt 2

ISO 6141 hat in deutscher Übersetzung als Norm-Entwurf DIN ISO 6141 vorgelegen. Dieser Norm-Entwurf wurde jedoch zurückgezogen wegen Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der deutschen Fassung.

Beabsichtigt ist, diese ISO-Norm als DIN-Norm inhaltlich, jedoch nicht wortgetreu in das deutsche Normenwerk zu übernehmen.

Zum Anhang A.3

Bilder 2 und 3 (Abszisse): Die Einheit für das molare Volumen wurde von „l“ (Druckfehler) in „l/mol“ geändert.

Zum Anhang C.2

Für die numerische Date Z_{N_2} wurde die Angabe des Druckes von „20 bar“ (Druckfehler) in „30 bar“ geändert.

Internationale Patentklassifikation

G 01 N 9/00

Fortsetzung Seite 2 bis 19

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

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

Deutsche Übersetzung

Falls bei Verhandlungen mit englisch- oder französischsprachigen Partnern Zweifelsfälle auftreten, ist die entsprechende Originalfassung der Internationalen Norm heranzuziehen.

Internationale Norm ISO 6146 – 1979

Gasanalyse

Herstellung von Prüfgasen

Manometrisches Verfahren

Vorwort

Die ISO (Internationale Normungsorganisation) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedskörperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitgliedskörperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für welches ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt.

Die von einem Technischen Komitee verabschiedeten Entwürfe für Internationale Normen werden den Mitgliedskörperschaften zunächst zur Genehmigung vorgelegt, bevor sie vom Rat der ISO als Internationale Norm angenommen werden.

Die Internationale Norm ISO 6146 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Gasanalyse“ aufgestellt und an die Mitgliedskörperschaften im November 1977 verteilt.

Sie wurde von den Mitgliedskörperschaften der folgenden Länder angenommen:

Ägypten
Australien
Deutschland, Bundesrepublik
Frankreich
Indien

Irland
Jugoslawien
Mexiko
Niederlande
Philippinen

Polen
Rumänien
Spanien
Südafrika
Tschechoslowakei

Türkei
UdSSR
Vereinigte Staaten

Das Dokument wurde aus technischen Gründen von folgenden Mitgliedskörperschaften abgelehnt:

Belgien
Vereinigtes Königreich

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein manometrisches Verfahren zur Herstellung von Prüfgasen, bei dem die relativen Abweichungen der Konzentrationswerte für jede Beimengung je nach Art des herzustellenden Gemisches sehr unterschiedlich sein können. Z. B. kann eine relative Abweichung von 1 % für einen Gehalt, angegeben als Druckverhältnis oder als Stoffmengenanteil¹⁾, in einem Gasgemisch mit nahezu idealem Verhalten²⁾, erreicht werden; bei bestimmten Gasen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe oder polare Verbindungen können jedoch erheblich größere Abweichungen auftreten.

Obwohl die angewandten Berechnungsverfahren (Dalton, Amagat oder Kay) nur Näherungen sind, wird dieses manometrische Verfahren oft benutzt, um eine erste Annäherung an die gewünschten Konzentrationen zu erlangen. Diese Konzentrationen werden später nochmals mit einem Vergleichsverfahren und, falls erforderlich, auch durch ein direktes analytisches Verfahren ermittelt.

2 Verweis auf andere Normen

ISO 6141 Gasanalyse; Prüfgase; Bescheinigung über die Prüfgasherstellung

3 Grundlage des Verfahrens

Das Verfahren ist ein statisches Verfahren, das große Volumina von unter Druck stehenden Prüfgasen herzustellen gestattet.

Die Beimengungen A, B, C usw. und das Grundgas werden nacheinander in einen zuvor gereinigten und evakuierten Druckgasbehälter gedrückt, dessen Volumen als konstant angesehen wird. Die hierbei durch die Veränderungen des Innendrucks verursachte Ausdehnung des Behälters wird vernachlässigt.

Nach jeder Dosierung wird der Druck im Behälter gemessen.

Der Gehalt einer Beimengung im Prüfgas ist gleich dem Verhältnis seines Druckes zum Gesamtdruck des Prüfgases (Druckverhältnisse).

Die Umrechnung eines in Form eines Druckverhältnisses angegebenen Gehaltes in einen Stoffmengenanteil kann durch verschiedene Berechnungsverfahren erzielt werden, von denen die gebräuchlichsten sind:

- Verfahren nach Dalton
- Verfahren nach Amagat
- Verfahren nach Kay

Diese Verfahren werden in Anhang B beschrieben.

4 Durchführungsbeispiel

4.1 Beschreibung einer Füllanlage

Ein Beispiel für eine manometrische Füllanlage ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

Die zu füllenden, zuvor gereinigten Druckgasbehälter (3) sind an die Dosierleitung (1) angeschlossen, die mit

einer Reihe, den gesamten interessierenden Druckbereich abdeckenden Manometern (5 bis 10) ausgerüstet ist. Mindestens eines dieser Manometer muß ein Vakuummeßgerät sein (5), mit dem der Druck in der evakuierten Dosierleitung und in den Druckgasbehältern für die Prüfgase vor dem Eindrücken der Bestandteile der Prüfgase gemessen werden kann.

Die Manometer müssen eine Güteklasse haben, die der gewünschten Genauigkeit angepaßt ist, z. B. sollten die Manometer für eine relative Abweichung eines Stoffmengenanteils von 1 % mindestens von der Güteklasse sein, für die eine Fehlergrenze von 0,5 % gilt.

Die Druckgasbehälter, die die zu mischenden Gase enthalten (13), sind ebenfalls an die Fülleitung (2) angeschlossen. Beide Leitungen (1) und (2) sind über ein Ventil (16) miteinander verbunden.

Leicht zu verdampfende Komponenten können aus ihrer flüssigen Phase, die gekühlt wird um ihren Dampfdruck zu begrenzen, mit Hilfe der Apparatur (14) und (15) eingeleitet werden.

Die Druckgasbehälter und alle Teile der Füllanlage sind für den höchsten Druck, der auftreten kann, auszulegen bzw. entsprechend abzusichern. Dies gilt insbesondere für die Manometer und die Vakuumeinrichtungen.

4.2 Durchführung des Verfahrens

Die Gase sollen unter Beachtung der folgenden Verfahrensweise in die Apparatur eingeleitet werden:

Das Leitungssystem und die zu füllenden Druckgasbehälter werden zusammen bis zu einem Druck, der für die gewünschte Mischung erforderlich ist, evakuiert. Hierbei ist zu kontrollieren, daß der Druck konstant bleibt, sobald das Pumpensystem abgesperrt ist. Danach wird die erste Beimengung in die evakuierten Behälter eingeleitet. Man sollte den Druck langsam ansteigen lassen, um Fehler zu vermeiden, die durch große Temperaturänderungen auftreten können. Ist der gewünschte Druck erreicht, wird das Ergebnis notiert. Anschließend werden alle Ventile geschlossen und das Leitungssystem erneut evakuiert. Danach wird die zweite Beimengung in die Fülleitung eingeleitet, deren Druck geringfügig höher ist als der der ersten Beimengung, um ein Entweichen der ersten Beimengung zu verhindern. Danach wird die Beimengung bis zu dem gewünschten Druck in die Behälter eingeleitet. Die anderen Beimengungen werden unter Wiederholen desselben Verfahrens eingeleitet, bis alle eingebracht worden sind. Gehalte in der Größenordnung von 10^{-6} als Druckverhältnis können dadurch hergestellt werden, daß das Leitungssystem evakuiert und dann mit der Beimengung gefüllt wird. Die Beimengung wird nun in geringer Menge in die Prüfgasflasche überführt, die mit dem zugehörigen Grundgas aufgefüllt wird.

Wird ein ideales Verhalten einer Beimengung entsprechend dem Gesetz von Dalton angenommen, nach dem der Gesamtdruck eines Gemisches gleich der Summe der Partialdrücke p_i der Komponenten i von 1 bis n ist:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

so ergibt sich für den Stoffmengenanteil

$$x_i = \frac{p_i}{p}$$

¹⁾ Die Umrechnung einer Gehaltsangabe in eine andere wird schwieriger, sobald sich eine gasförmige Beimengung ihrem Sättigungszustand nähert.

²⁾ Anhang A gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften von idealen und nicht-idealen Gasen.

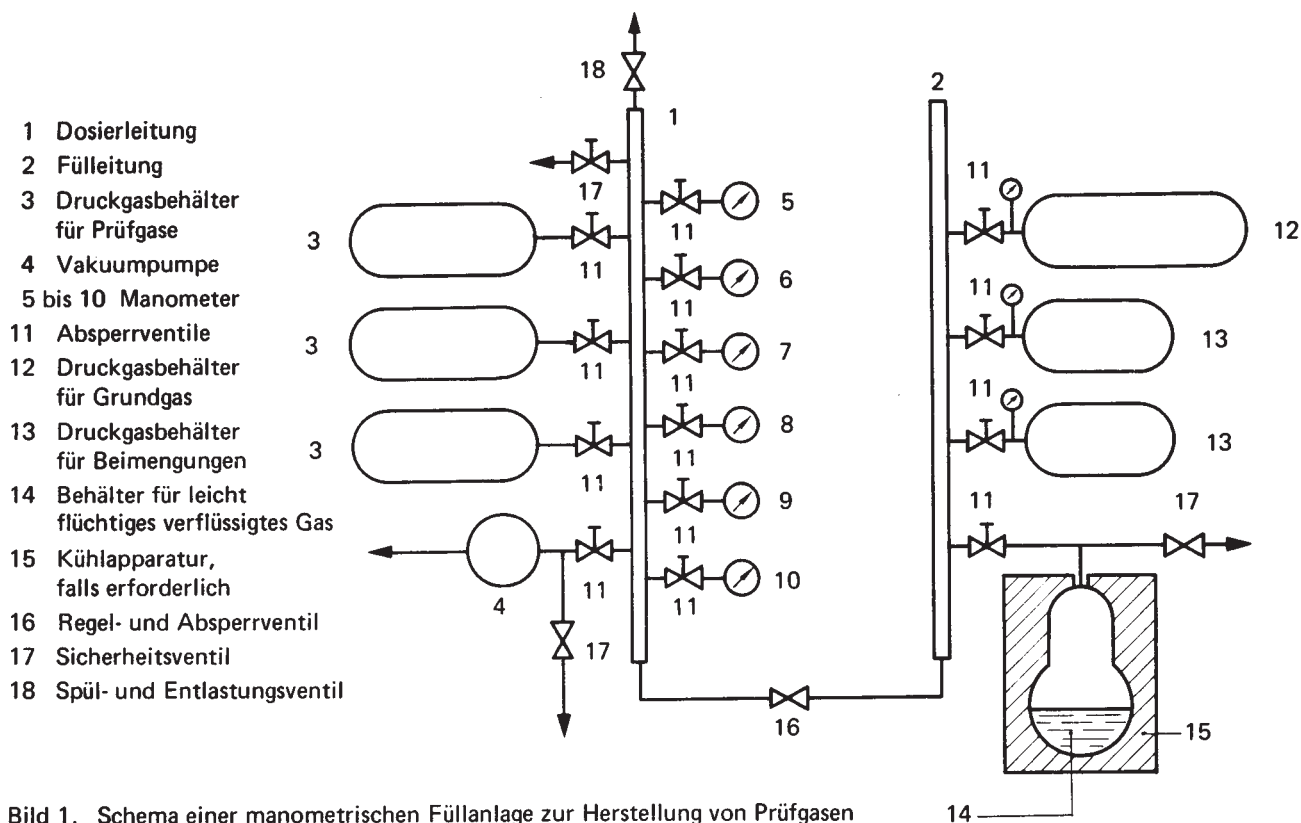


Bild 1. Schema einer manometrischen Füllanlage zur Herstellung von Prüfgasen

Betrachtet man ein reales und nicht mehr ideales Verhalten der Gase, so müssen die Werte von p_i dementsprechend korrigiert werden ³⁾.

Wenn jedes Gas in das Gemisch eingeleitet worden ist, muß die jeweilige Temperaturerhöhung berücksichtigt werden. Es ist deshalb notwendig, entweder geeignete Korrekturfaktoren anzuwenden oder aber zu warten, bis die gesamte Füllanlage die anfängliche Umgebungstemperatur wieder angenommen hat, bevor der Druck abgelesen und die nächste Komponente eingefüllt wird. Es ist grundsätzlich vorzuziehen, zuerst das Gas einzuleiten, dessen Realgasfaktor Z ⁴⁾ am weitesten von 1 abweicht, vorausgesetzt, daß es sich nicht um die Beimengung des Gemisches mit dem größten Anteil handelt. Wird dieses Gas zuletzt eingeleitet, ist es am stärksten verdichtet und verursacht die größte Abweichung.

Da die gegenseitige Diffusion der Komponenten normalerweise nicht schnell genug ist, um während der Füllung eine Homogenisierung herbeizuführen, beobachtet man einen Preßeffekt auf eine Beimengung, wenn die nächste eingefüllt wird. Wenn schließlich die Homogenisierung eintritt, hat das Gemisch im allgemeinen einen niedrigeren Realgasfaktor Z , und, da die Gesamtmasse sich nicht ändert, tritt im allgemeinen eine Druckerhöhung ein. Experimentell wurde beobachtet, daß die Änderung einige Prozent betragen kann. Daraus ergibt sich ein beachtlicher Fehler, der klein gehalten werden kann, indem man zuerst bis zu einem Druck füllt, der geringfügig unter dem berechneten Druck liegt, und so lange wartet, bis keine Druckerhöhung mehr stattfindet.

Die für die Homogenisierung des Gemisches notwendige Zeit muß berücksichtigt werden. Sie hängt von den Maßen und der Geometrie des Behälters, von der Turbulenz bei der Dosierung und von den gegenseitigen Diffusions-

koeffizienten der Gase ab. Die natürliche Homogenisierung von Gasgemischen kann sich über einige Wochen erstrecken; es ist möglich, den Vorgang zu beschleunigen, z. B. durch mechanische Bewegung.

Stoffe, die bei Umgebungstemperatur flüssig sind, können ebenfalls zur Füllung der Behälter verwendet werden, da sie einen gewissen Dampfdruck haben, der von ihren Eigenschaften und ihrer Flüchtigkeit abhängig ist. Der Dampfdruck dieser Flüssigkeiten muß jedoch höher sein als ihr Partialdruck bei der niedrigsten Anwendungstemperatur des Gemisches. Mit anderen Worten: wird der Druck zu hoch (oder wird die Temperatur zu niedrig), kommt es zur Kondensation des Dampfes und die Gehalte der Bestandteile in der Gasphase des Gemisches bleiben nicht mehr konstant.

Im allgemeinen verfährt man nach folgender Regel:

$$p_i \leq 0,7 p_{si}$$

in dem p_i der Partialdruck des Bestandteils i und p_{si} sein Sättigungsdruck bei der niedrigsten Lagertemperatur sind (siehe ISO 6141).

5 Abweichungen

Die Abweichungen der Gehalte so hergestellter Prüfgase hängt von verschiedenen Parametern ab, insbesondere von der Art der Gase. Unter günstigsten Bedingungen, d. h. unter vollkommen isothermen Bedingungen und bei Drücken, bei denen die Realgasfaktoren der betreffenden Gase ≈ 1 sind, ist die relative Abweichung annähernd diejenige der Druckmessungen:

³⁾ Siehe Anhänge A und B

⁴⁾ Siehe Abschnitte A.4 und A.5

wenn $\frac{\Delta p_1}{p_1} = \frac{\Delta p_2}{p_2} < 10^{-2}$

dann folgt für $\frac{\Delta x_1}{x_1} < 2 \times 10^{-2}$

Für Gemische der sogenannten permanenten Gase Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), Wasserstoff (H_2), Helium (He), Argon (Ar) und Neon (Ne) treffen diese Bedingungen zu, wenn ihre Partialdrücke etwa 10 bar nicht überschreiten.

Andernfalls können Abweichungen des relativen Wertes von mehr als 20 % in einem Gemisch, bestehend aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2), vorkommen. Anhang C gibt einige Berechnungsbeispiele, die die vorkommenden unterschiedlichen Abweichungen zeigen.

Es gibt eine Reihe von Einschränkungen, die beachtet werden müssen, wenn dieses Verfahren angewandt wird. Erhebliche Abweichungen von den gewünschten Gehalten können auftreten, wenn sich eine oder mehrere Komponenten verflüssigen oder wenn die Werte der Realgasfaktoren Z unter den gegebenen Bedingungen nicht anwendbar sind. Eine Abweichung von den erwarteten Werten kann auch auftreten, wenn die durch die Kompression entstandene Wärme vernachlässigt wird oder wenn es unmöglich ist, diese Wärme während der Zufügung aufeinanderfolgender Komponenten abzuleiten.

Entscheidende Abweichungen in der Gemischzusammensetzung können auch vorkommen, wenn die Komponenten miteinander reagieren. Bestimmte Gemische können in der Tat reagieren – sogar bei Gehalten von 10^{-6} , als Druckverhältnis angegeben – z. B. Sauerstoff und Wasserstoff, Chlor und Wasserstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei Anwesenheit von Schwefelverbindungen. Abweichungen können auch als Ergebnis der Polymerisation bestimmter Verbindungen (z. B. 0,5 % Cyanwasserstoff (Hydrogencyanid)) oder der Zersetzung [z. B. $Ni(CO)_4$] auftreten, wenn keine geeigneten Stabilisatoren zugefügt werden.

6 Vorsichtsmaßnahmen

Eine Schwierigkeit bei der Anwendung manometrischer Verfahren ist die Gefahr, die sich aus der Handhabung unter Druck stehender Apparaturen ergibt, wenn diese reaktionsfähige Gemische enthalten oder wenn bei der Herstellung ein Zündbereich durchlaufen wird. Z. B. ist das Eindringen von reinem Sauerstoff in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen gefährlich, da sich die Gemischzusammensetzung während des Füllvorganges aufbaut und der Zündbereich durchlaufen werden kann; selbst bestimmte reine Gase, wie z. B. Acetylen (Ethin), zerfallen (explodieren) beim Verdichten.

Anhang A

Übersicht über die Eigenschaften idealer und nichtidealer Gase

A.1 Definition eines idealen Gases

Ein ideales Gas ist ein nicht verflüssigbares Gas, dessen Moleküle unendlich klein sind und die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Es gehorcht folgender Beziehung:

$$pV = nRT$$

in der

p der Gasdruck in Pa

V das Volumen von n -Molen des Gases in m^3

T die Gastemperatur in K

R die universelle Gaskonstante gleich
8,315 J/mol · K

sind.

Die Hauptgründe für das nicht-ideale Verhalten realer Gase sind:

- räumliche Ausdehnung: die Moleküle sind keine Massenpunkte
- zwischenmolekulare Kräfte (Hauptgrund): die Moleküle bzw. Atome üben aufeinander gewisse Anziehungskräfte aus, die bei einer gegebenen Temperatur ein definiertes molares Volumen bewirken
- elektrische Kräfte: bei polaren Molekülen
- Wasserstoffbrückenbindungen
- Quanteneffekte

A.2 Zustandsgleichungen

Eine große Anzahl von Gleichungen ist vorgeschlagen worden, um das Verhalten realer Gase zu beschreiben. Im allgemeinen gilt: je genauer sie das reale Gas beschreiben, desto komplexer sind sie.

Sie werden der Einfachheit halber nach der Anzahl der Konstanten klassifiziert.

Nachfolgend einige Beispiele:

- 2 Konstanten: Van der Waals, Berthelot, Dieterici, Redlich-Kwong;
- 4 Konstanten: McLeod;
- 5 Konstanten: Beattie-Bridgman;
- 8 Konstanten: Benedict-Webb-Rubin, usw.

A.3 Theorem der übereinstimmenden Zustände

Ein Vergleich der Phasendiagramme aller Gase zeigt große Ähnlichkeit in der Form der Isothermen. Phasendiagramme für Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Ethylen (C_2H_4) zeigen Bild 2 und 3 als Beispiel. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände basiert auf dieser Ähnlichkeit.

Es ist z. B. offensichtlich, daß die $50^\circ C$ -Isothermen dieser beiden Gase nicht direkt vergleichbar sind. Um einen solchen Vergleich stellen zu können, bezieht man sich auf die Koordinaten des kritischen Punktes (p_{kr} : kritischer Druck, T_{kr} : kritische Temperatur) unter Verwendung der reduzierten Variablen (p_r : reduzierter Druck, T_r : reduzierte Temperatur)

$$T_r = \frac{T}{T_{kr}} \quad \text{und} \quad p_r = \frac{p}{p_{kr}}$$

Zwei Gase befinden sich in übereinstimmendem Zustand, wenn sie die gleiche reduzierte Temperatur und den gleichen reduzierten Druck aufweisen.

Beispiel: gegeben sei 1 Mol CO_2 (Gas A) unter den Bedingungen

$$p = 90 \text{ bar}, \quad T = 40^\circ C$$

Zu berechnen sind die Bedingungen von Druck und Temperatur für 1 Mol C_2H_4 (Gas B), welches sich im übereinstimmenden Zustand befindet.

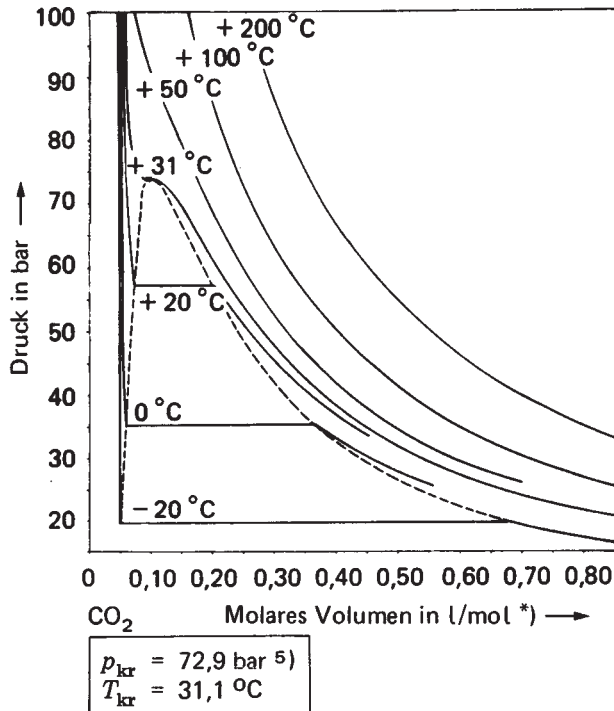


Bild 2. Phasendiagramm für Kohlenstoffdioxid

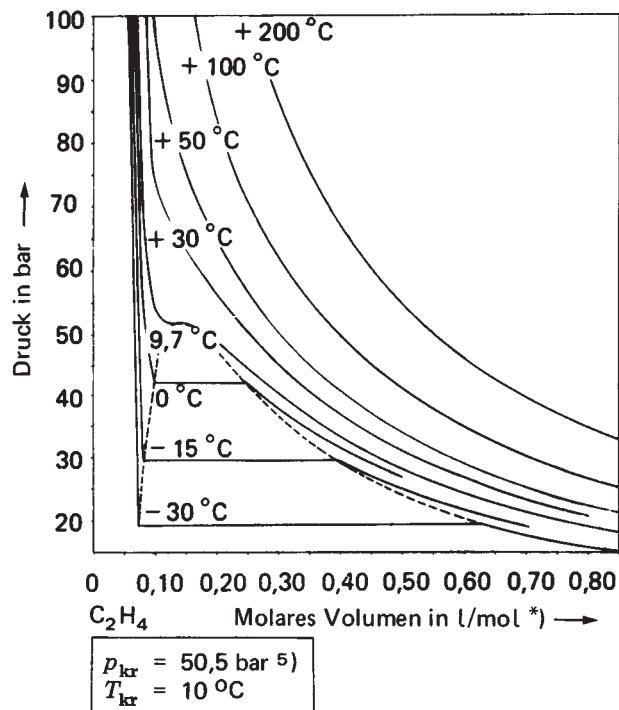


Bild 3. Phasendiagramm für Ethylen

*) Siehe Nationales Vorwort

5) 1 bar = 100 kPa