

DIN EN ISO 14912



ICS 71.040.40

Entwurf

Einsprüche bis 2023-10-04
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 14912:2006-11

**Gasanalyse –
Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische
(ISO/DIS 14912:2023);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 14912:2023**

Gas analysis –
Conversion of gas mixture composition data (ISO/DIS 14912:2023);
German and English version prEN ISO 14912:2023

Analyse des gaz –
Conversion des données de composition de mélanges gazeux (ISO/DIS 14912:2023);
Version allemande et anglaise prEN ISO 14912:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-08-04 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 129 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
DIN-Normenausschuss Gastechnik (NAGas)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14912:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“, Sekretariat SAC (China) in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 80000-9:2019	siehe	DIN EN ISO 80000-9:2020-02
ISO 6976:2016	siehe	DIN EN ISO 6976:2016-12
ISO 20765-2:2015	siehe	DIN EN ISO 20765-2:2018-12

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 14912:2006-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der Molmassenangaben für Gemischkomponenten in Anhang C nach den IUPAC/CIAAW-Atommassendaten 2019;
- b) Aktualisierung des Wertes der Gaskonstante nach der Revision 2018 des SI-Systems;
- c) Aktualisierung des Literaturverzeichnisses und der entsprechenden Verweisungen im Text;
- d) Aktualisierung der Informationen in Anhang E über das Computerprogramm CONVERT;
- e) Korrektur von Gleichung (37) und Gleichung (39);
- f) Neuberechnung der Beispiele in Anhang D;
- g) Hinzufügung einer Tabelle mit Molmassenangaben für die relevanten Elemente, aus denen die Molmassenangaben für Gemischkomponenten berechnet wurden;
- h) Hinzufügung von Informationen über Daten für synthetische Luft;
- i) redaktionelle Änderungen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 80000-9:2020-02, *Größen und Einheiten — Teil 9: Physikalische Chemie und Molekularphysik (ISO 80000-9:2019); Deutsche Fassung EN ISO 80000-9:2019*

DIN EN ISO 6976:2016-12, *Erdgas — Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung (ISO 6976:2016); Deutsche Fassung EN ISO 6976:2016*

DIN EN ISO 20765-2:2018-12, *Erdgas — Berechnung thermodynamischer Eigenschaften — Teil 2: Einphaseneigenschaften (gasförmig, flüssig und dickflüssig) für den erweiterten Anwendungsbereich (ISO 20765-2:2015); Deutsche Fassung EN ISO 20765-2:2018*

– *Entwurf* –

E DIN EN ISO 14912:2023-09

– Leerseite –

**Gasanalyse – Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische
(ISO/DIS 14912:2023)**

Gas analysis – Conversion of gas mixture composition data (ISO/DIS 14912:2023)

Analyse des gaz – Conversion des données de composition de mélanges gazeux (ISO/DIS 14912:2023)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
3.1 Größen für Zusammensetzungsangaben von Gasgemischen	9
3.2 Weitere bei der Umrechnung von Gasgemischzusammensetzungen auftretende Größen	10
4 Symbole und Einheiten	11
5 Allgemeine Grundlagen	13
5.1 Angabe der Zusammensetzung von Gasgemischen	13
5.2 Umrechnung zwischen verschiedenen Größen	15
5.3 Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen	16
6 Grundlegende Verfahren	16
6.1 Umrechnung zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen	16
6.1.1 Umrechnung des Gehalts von einzelnen Komponenten	16
6.1.2 Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen	17
6.2 Umrechnung auf Referenzbedingungen	19
7 Praktische Umsetzung	19
7.1 Umrechnung zwischen Zusammensetzungsgrößen	19
7.2 Umrechnung einzelner Gehalte	20
7.3 Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen	21
7.4 Umrechnung zwischen Zustandsbedingungen	21
7.5 Einfache Näherungsansätze für Umrechnungen	21
7.5.1 Ideales Gemisch idealer Gase	21
7.5.2 Ideales Gemisch realer Gase	22
7.5.3 Gasspurengemisch	22
8 Eingangsdaten und ihre Unsicherheit	22
8.1 Daten für reine Gase	22
8.1.1 Molmasse	22
8.1.2 Realgasfaktor	23
8.2 Daten für Gasgemische	25
8.2.1 Molmasse	25
8.2.2 Realgasfaktor	26
8.2.3 Mischungsfaktor	28
8.3 Grobe Schätzwerte für Unsicherheiten	29
9 Umrechnungsunsicherheit	29
9.1 Allgemeine Bemerkungen	29
9.2 Umrechnung einzelner Gehalte	29
9.3 Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen	31
9.4 Unsicherheitsberechnung mittels numerischer Differentiation	33
9.5 Varianzen und Kovarianzen von Eingangsdaten der Zusammensetzung	34
9.5.1 Allgemeine Vorgehensweise	34
9.5.2 Korrelationseffekte bei vollständigen Zusammensetzungen	34
Anhang A (informativ) Beurteilung von Zustandsbedingungen	36
A.1 Verwendung von Dampfdruckdaten zur Beurteilung eventueller Kondensation	36
A.1.1 Allgemeines	36
A.1.2 Reine Gase	36
A.1.3 Gasgemische	36
A.2 Verwendung kritischer Daten zur Beurteilung der Anwendbarkeit der abgebrochenen Virialentwicklung	37

A.2.1	Allgemeines	37
A.2.2	Reine Gase	37
A.2.3	Gasgemische	37
Anhang B (informativ)	Summenbeziehungen für die Darstellung von Gemischeigenschaften	39
Anhang C (informativ)	Daten für Gemischkomponenten	40
Anhang D (informativ)	Beispiele	46
D.1	Einführende Bemerkungen	46
D.2	Umrechnung einer vollständigen Zusammensetzung	46
D.2.1	Beispiel 1 — Erdgas	46
D.2.2	Beispiel 2 — Gravimetrische Herstellung	52
D.3	Umrechnung einzelner Gehalte	59
D.3.1	Beispiel 3 — Automobil-Abgas	59
D.3.2	Beispiel 4 — Analyse von Rauchgasen	61
Anhang E (informativ)	Computer-Umsetzung der empfohlenen Verfahren	63
Literaturhinweise		64

Tabellen

Tabelle 1	Umrechnungsfaktoren zwischen Zusammensetzungsgrößen	17
Tabelle 2	Umrechnungsfaktoren zwischen Zusammensetzungsgrößen auf der Grundlage von Summenbeziehungen unter Verwendung von Realgasfaktoren	18
Tabelle B.1	Grundlegende Summenbeziehungen	39
Tabelle C.1	Daten für Molmassen für die entsprechenden Elemente und das Isotop	40
Tabelle C.2	Daten für Gemischkomponenten	42
Tabelle D.1	Ergebnisse der Umrechnung in Volumenanteile	51
Tabelle D.2	Korrelationsmatrix für umgerechnete Zusammensetzungen	52
Tabelle D.3	Ergebnisse für die Gemischkenngrößen	58

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14912:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158 „Analysis of gases“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 14912:2006 ersetzen.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 14912:2023 wurde von CEN als prEN ISO 14912:2023 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Directives, Teil 1, beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 158, *Analysis of gases*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 14912:2003 und Corr.1:2006), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- Aktualisierung der Daten für Molmassen für Komponenten im Gemisch in Anhang C nach den IUPAC/CIAAW 2019 Daten für atomare Massen;
- Aktualisierung des Wertes der Gaskonstante entsprechend der Überarbeitung des SI-Systems im Jahr 2018;
- Aktualisierung der Literaturhinweise und der entsprechenden Verweisungen im Text;
- Aktualisierung der Informationen in Anhang E über das Computerprogramm CONVERT;
- Korrektur von Gleichung (37) und Gleichung (39);
- Neuberechnung der Beispiele in Anhang D;
- Einfügen einer Tabelle mit Daten für Molmassen für die entsprechenden Elemente, aus denen die Daten für Molmassen für Komponenten im Gemisch berechnet wurden;

– Entwurf –

E DIN EN ISO 14912:2023-09
prEN ISO 14912:2023 (D)

- Einfügen von Informationen bezüglich Daten für synthetische Luft;
- redaktionelle Änderungen.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die Gasgemischzusammensetzung wird durch die Identität der Gemischkomponenten und deren Anteil im Gemisch angegeben. Zum Ausdrücken der Anteile der Komponenten werden verschiedene Größen verwendet, wobei die gebräuchlichsten die Massenkonzentration, der Stoffmengenanteil und der Volumenanteil sind. Diese Vielfalt ist darauf zurückzuführen, dass für unterschiedliche Anwendungen unterschiedliche Größen entscheidende Vorteile haben. Daher werden Verfahren zur Umrechnung zwischen diesen verschiedenen Größen benötigt.

Soweit diese Größen Volumina umfassen, hängt deren Wert von den Zustandsbedingungen, d. h. von Druck und Temperatur des Gasgemischs, ab. Für diese Größen werden deshalb Verfahren zur Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen benötigt.

Als grobe Näherung können alle derartigen Umrechnungen auf der Grundlage des idealen Gasgesetzes durchgeführt werden. Eine genaue Umrechnung erfordert jedoch in den meisten Fällen die Berücksichtigung des Realgasverhaltens der Komponenten und des gesamten Gasgemischs. Bei diesen Berechnungen werden Werte des Realgasfaktors (oder der Dichte) der betreffenden Komponenten und des gesamten Gasgemischs benötigt.

Dieses Dokument enthält Umrechnungsverfahren, die dem Realgasverhalten reiner Gase und Gasgemische in vollem Umfang Rechnung tragen. Zusätzlich dazu werden Näherungsverfahren für praktische Anwendungen beschrieben, ausgelegt für unterschiedliche Fälle betreffs Genauigkeitsniveau und verfügbare Daten. Diese Verfahren beruhen auf annähernden Berechnungen (i) von Realgasfaktoren für reines Gas anhand von Virialkoeffizienten und (ii) von Realgasfaktoren eines Gemischs mithilfe von Daten für Komponenten. Die Unsicherheitswerte werden angegeben, die die Unsicherheit aufgrund von Näherungen in den Umrechnungsverfahren und die Unsicherheit der Eingangsdaten berücksichtigen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument definiert die folgenden Größen, die zur Angabe der Zusammensetzung von Gasgemischen verwendet werden:

- Stoffmengenanteil,
 - Massenanteil,
 - Volumenanteil
- und
- Stoffmengenkonzentration,
 - Massenkonzentration,
 - Volumenkonzentration.

Für die genannten Zusammensetzungsgrößen legt dieses Dokument Verfahren fest zur

- Umrechnung zwischen verschiedenen Größen, und
- Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen.

Umrechnung zwischen verschiedenen Größen bedeutet Berechnung des Werts des Gehalts einer festgelegten Komponente in einer der oben genannten Größen aus dem Wert desselben Gehalts, gegeben in einer anderen dieser Größen, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur des Gasgemischs. Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen bedeutet Berechnung des Werts des Gehalts einer festgelegten Komponente in einer der oben genannten Größen bei einem Satz von Zustandsbedingungen aus dem Wert derselben Größe bei einem anderen Satz von Zustandsbedingungen, d. h. Druck und Temperatur des Gasgemischs. Durch Kombination dieser beiden Umrechnungsarten kann die Zusammensetzung von Gasgemischen zugleich zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen und verschiedenen Zustandsbedingungen umgerechnet werden.

Dieses Dokument ist nur bei homogenen und stabilen Gasgemischen anwendbar. Deshalb müssen die betrachteten Zustandsbedingungen mit deutlichem Abstand außerhalb der Kondensationsgebiete des Gasgemischs liegen. Zusätzlich erfordert die Verwendung von Volumenkonzentrationen, dass die betreffende Komponente vollständig gasförmig ist, und bei der Verwendung von Volumenanteilen müssen sogar alle Komponenten vollständig gasförmig sein. Weitere Einschränkungen der Zustandsbedingungen gelten für Näherungen von Realgasfaktoren durch Virialkoeffizienten (siehe Anhang A).

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1 Größen für Zusammensetzungsangaben von Gasgemischen

Anmerkung 1 zum Begriff: Nähere Informationen zu den in diesem Abschnitt definierten Begriffen enthält 5.1.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Definitionen stimmen mit denen in ISO 7504 und ISO 80000-9 überein. Im Falle von unterschiedlichen Symbolen (3.1.5) wird dem jeweiligen Eintrag eine Anmerkung hinzugefügt.

3.1.1

Stoffmengenanteil

Anteil der Stoffmenge

x

Quotient aus der Stoffmenge einer festgelegten Komponente und der Summe der Stoffmengen aller Komponenten eines Gasgemischs

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Stoffmengenanteil ist unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemischs.

3.1.2

Massenanteil

w

Quotient aus der Masse einer festgelegten Komponente und der Summe der Massen aller Komponenten eines Gasgemischs

Anmerkung 1 zum Begriff: Massenanteil ist unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemischs.

3.1.3

Volumenanteil

ϕ

Quotient aus dem Volumen einer festgelegten Komponente und der Summe der Volumina aller Komponenten eines Gasgemischs vor dem Mischen, wobei alle Volumina auf den Druck und die Temperatur des Gasgemischs bezogen werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Volumenanteil ist nicht unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemischs. Deshalb müssen Druck und Temperatur angegeben werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Volumenanteil kann nur bei Zustandsbedingungen verwendet werden, bei denen alle Gemischkomponenten vollständig gasförmig sind.

3.1.4

Stoffmengenkonzentration

Konzentration der Stoffmenge

c

Quotient aus der Stoffmenge einer festgelegten Komponente und dem Volumen eines Gasgemischs

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Stoffmengenkonzentration ist nicht unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemischs. Deshalb müssen Druck und Temperatur angegeben werden.

3.1.5

Massenkonzentration

β

Quotient aus der Masse einer festgelegten Komponente und dem Volumen eines Gasgemischs

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Massenkonzentration ist nicht unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemischs. Deshalb müssen Druck und Temperatur angegeben werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: In ISO 7504 und ISO 80000-9 wird das Symbol γ für die Massenkonzentration verwendet.

3.1.6

Volumenkonzentration

σ

Quotient aus dem Volumen einer festgelegten Komponente und dem Volumen eines Gasgemischs

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Volumenkonzentration ist nicht unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemischs. Deshalb müssen Druck und Temperatur angegeben werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Volumenkonzentration kann nur bei Zustandsbedingungen verwendet werden, bei denen die gegebene Komponente vollständig gasförmig ist.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der *Volumenanteil* (3.1.3) und die *Volumenkonzentration* (3.1.6) nehmen denselben Wert an, wenn bei gleichen Zustandsbedingungen die Summe der Komponentenvolumina vor dem Mischen und das Volumen des Gemischs gleich sind. Da jedoch die Mischung von zwei oder mehr Gasen bei gleichen Zustandsbedingungen im Regelfall mit einer leichten Kontraktion oder seltener mit einer leichten Expansion einhergeht, ist das im Allgemeinen nicht der Fall.

3.2 Weitere bei der Umrechnung von Gasgemischzusammensetzungen auftretende Größen

3.2.1

Realgasfaktor

Z

Quotient aus dem Volumen einer beliebigen Gasmenge bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur und dem nach dem idealen Gasgesetz berechneten Volumen derselben Gasmenge bei denselben Zustandsbedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Definition gilt sowohl für reine Gase als auch für Gasgemische, deshalb wird in der Definition der Begriff „Gas“ dahingehend verstanden, dass er als Oberbegriff für reine Gase und Gasgemische verwendet wird.

Anmerkung 2 zum Begriff: Definitionsgemäß ist der Realgasfaktor eines idealen Gases gleich 1. Bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck weicht der Realgasfaktor bei vielen Gasen nur mäßig von 1 ab.

3.2.2

Mischungsfaktor

f

Quotient aus dem Volumen einer beliebigen Menge eines Gasgemischs bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur und der Summe der Volumina aller Gemischkomponenten vor dem Mischen bei denselben Zustandsbedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn die Komponentenvolumina sich strikt additiv verhalten, d. h., wenn die Summe der Komponentenvolumina vor dem Mischen gleich dem Volumen nach dem Mischen ist, ist der Mischungsfaktor gleich 1. Bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck weicht der Mischungsfaktor bei vielen Gasen nur geringfügig von 1 ab.

3.2.3

Dichte

ρ

Quotient aus der Masse einer beliebigen Gasmenge und dem Volumen des Gases bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Definition gilt sowohl für reine Gase als auch für Gasgemische. Deshalb wird in der Definition der Begriff „Gas“ als Oberbegriff für reine Gase und Gasgemische verwendet.

3.2.4

Molvolumen

V_{mol}

Quotient aus dem Volumen einer beliebigen Gasmenge bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur und der Stoffmenge des Gases

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Definition gilt sowohl für reine Gase als auch für Gasgemische. Deshalb wird in der Definition der Begriff „Gas“ als Oberbegriff für reine Gase und Gasgemische verwendet.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Stoffmenge eines Gasgemischs ist gegeben durch die Summe der Stoffmengen seiner Komponenten.

Anmerkung 3 zum Begriff: In ISO 80000-9 wird das Symbol V_{m} für die Molvolumen verwendet.

3.2.5

Virialkoeffizienten

Koeffizienten in der Reihenentwicklung des Realgasfaktors nach Potenzen einer Zustandsgröße

Anmerkung 1 zum Begriff: In der Praxis werden nur die folgenden beiden Virialentwicklungen verwendet, bei denen die Zustandsgröße der Druck p bzw. der Kehrwert des Molvolumens $1/V_{\text{mol}}$ ist.

$$Z(V_{\text{mol}}, T) = 1 + \frac{B(T)}{V_{\text{mol}}} + \frac{C(T)}{V_{\text{mol}}^2} + \dots \quad (1)$$

$$Z(p, T) = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (2)$$

3.2.5.1

zweiter Molvolumen-Virialkoeffizient

B

Koeffizient von $1/V_{\text{mol}}$ bei der Angabe des Realgasfaktors als Reihe von inversen Potenzen des Molvolumens V_{mol}

3.2.5.2

dritter Molvolumen-Virialkoeffizient

C

Koeffizient von $1/V_{\text{mol}}^2$ bei der Angabe des Realgasfaktors als Reihe von inversen Potenzen des Molvolumens V_{mol}

3.2.5.3

zweiter Druck-Virialkoeffizient

B'

Koeffizient von p bei der Angabe des Realgasfaktors als Reihe von inversen Potenzen des Drucks p

3.2.5.4

dritter Druck-Virialkoeffizient

C'

Koeffizient von p^2 bei der Angabe des Realgasfaktors als Reihe von inversen Potenzen des Drucks p

4 Symbole und Einheiten

Symbol	Größe	SI-Einheit
α	$= p/(RT)$	mol/m^3
B	zweiter Molvolumen-Virialkoeffizient	m^3/mol
B'	zweiter Druck-Virialkoeffizient	$1/\text{Pa}$

B	Massenkonzentration	kg/m ³
c	Stoffmengenkonzentration	mol/m ³
C	dritter Molvolumen-Virialkoeffizient	m ⁶ /mol ²
C'	dritter Druck-Virialkoeffizient	1/Pa ²
D	Verdünnungsfaktor	1
f	Mischungsfaktor	1
ϕ	Volumenanteil	m ³ /m ³
m	Masse	kg
M	molare Masse	kg/mol
n	Stoffmenge	mol
N	Anzahl der Gasgemischkomponenten	1
p	Druck	Pa
p_{vap}	Sättigungsdampfdruck	Pa
p_{dew}	Taudruck	Pa
R	Gaskonstante (8,314 462 618 153 24)	J/(mol·K)
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Volumenkonzentration	m ³ /m ³
t	Celsiustemperatur	°C
T	thermodynamische Temperatur	K
V	Volumen	m ³
V_{mol}	Molvolumen	m ³ /mol
w	Massenanteil	kg/kg
W	Masse einer Druckgasflasche	kg
x	Stoffmengenanteil	mol/mol
X_{ref}	Referenzwert einer Zustandsbedingung ($X = p, T$)	wie für X
X_{crit}	kritische Eigenschaft von reinem Gas ($X = p, T, V, Z$)	wie für X
X_{pscrit}	pseudokritische Eigenschaft eines Gasgemischs ($X = p, T$)	wie für X
Z	Realgasfaktor	1

Symbol	Index
i, j, k	für Gasgemischkomponenten ($i = 1, 1, \dots, N$)
S	Gasgemisch (-probe)

Zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten Symbolen werden die folgenden Symbole verwendet, um Objekte in allgemeinen mathematischen Ausdrücken zu bezeichnen.

Symbol	Größe
F	mathematische Funktion, die eine Umrechnung beschreibt
I	Eingangsgröße einer Umrechnung (Zusammensetzung)
O	Ausgangsgröße einer Umrechnung (Zusammensetzung)
Ω	Umrechnungsfaktor
K, L, P, Q, Y	allgemeine Variablen oder Größen
$\partial F / \partial P$	partielle Ableitung (Empfindlichkeitskoeffizient)
$r(P, Q)$	Korrelationskoeffizient der Größen P, Q

R	Korrelationsmatrix
$u(P)$	Standardunsicherheit der Größe P
$u^2(P)$	Varianz der Größe P
$u(P, Q)$	Kovarianz der Größen P, Q
U	Varianz-Kovarianz-Matrix
$v(P)$	relative Standardunsicherheit der Größe P
	$v(P) = u(P) / P $

5 Allgemeine Grundlagen

5.1 Angabe der Zusammensetzung von Gasgemischen

Der allgemeine Begriff für den Anteil einer Komponente in einem Gemisch ist „Gehalt“. Dieser Begriff ist nur rein deskriptiv oder für qualitative Angaben zu verwenden, da er ohne nähere Bestimmung für die quantitative Angabe des Anteils einer Komponente ungeeignet ist.

Quantitative Aussagen erfordern die Angabe des Gehalts als Wert (Produkt aus Zahlenwert und Einheit) einer „Zusammensetzungsgröße“.

Für den Zweck dieses Dokuments werden in 3.1 sechs Zusammensetzungsgrößen definiert, unterteilt in zwei begrifflich verschiedene Familien, die so genannten Anteile und Konzentrationen. Wie der Begriff „Gehalt“ sind auch die Begriffe „Anteil“ und „Konzentration“ unvollständig und dürfen nicht ohne weitere quantitativen Angaben durch eines der Attribute „Stoffmengen-“, „Massen-“ oder „Volumen-“ verwendet werden.

Bei quantitativen Angaben der Zusammensetzung von Gasgemischen muss die verwendete Größe, z. B. der Stoffmengenanteil oder die Massenkonzentration, in Verbindung mit dem Namen oder dem chemischen Symbol der Komponente verwendet werden.

BEISPIEL 1 Der Wasserstoffgehalt in einem Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch, angegeben als Stoffmengenanteil, beträgt $x(\text{H}_2) = 0,1$.

BEISPIEL 2 Der Schwefeldioxidgehalt in Luft bei 101,325 kPa und 25 °C, angegeben als Massenkonzentration, beträgt $(\text{SO}_2) = 1 \text{ mg/m}^3$.

Angaben über die Zusammensetzung von Gasgemischen beziehen sich entweder auf die Herstellung oder auf die Analyse von Gasgemischen. Im ersten Fall beschreibt die Zusammensetzung die Rezeptur für die Herstellung eines Gemischs. Dabei sind die Komponenten die Ausgangsgase, die miteinander gemischt werden. Das können technisch reine Gase oder definierte Gasgemische sein. Im zweiten Fall beschreibt die Zusammensetzung das Ergebnis einer Analyse. Dabei sind die Komponenten die Analyten (d. h. die verschiedenen chemischen Substanzen, die quantitativ bestimmt werden) und die Matrix (d. h. das Komplementärgas).

Anteile werden häufig zur Ergebnisangabe bei der Herstellung von Gasgemischen verwendet. Besteht ein Gasgemisch aus N Komponenten (1, 2, ..., N) und werden die Mengen dieser Komponenten im Gemisch als Stoffmengen $n_1, n_2, \dots, n_N$ quantifiziert, dann ist der Stoffmengenanteil x_i für jede Komponente i gegeben als

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k} \quad (3)$$

Werden die Mengen der Komponenten im Gemisch als Massen $m_1, m_2, \dots, m_N$ quantifiziert, dann ist der Massenanteil w_i für jede Komponente i gegeben als

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_k m_k} \quad (4)$$

Werden die Mengen der Komponenten im Gemisch als Volumina $V_1, V_2, \dots, V_N$ quantifiziert, dann ist der Volumenanteil ϕ_i für jede Komponente i gegeben als

$$\phi_i = \frac{V_i}{\sum_k V_k} \quad (5)$$

Konzentrationen werden häufig zur Ergebnisangabe bei der chemischen Analyse von Gemischen verwendet. Wird die Menge einer festgelegten Komponente i , die in der Analysenprobe gefunden wurde, als Stoffmenge n_i quantifiziert und ist V_S das Volumen der Probe bei festgelegten Bedingungen von Druck und Temperatur, so ist die Stoffmengenkonzentration c_i gegeben als

$$c_i = \frac{n_i}{V_S} \quad (6)$$

Wird die Menge des Komponenten als Masse m_i quantifiziert, so ist die Massenkonzentration β_i gegeben als

$$\beta_i = \frac{m_i}{V_S} \quad (7)$$

Wird die Menge des Komponenten als Volumen V_i quantifiziert, so ist die Volumenkonzentration σ_i gegeben als

$$\sigma_i = \frac{V_i}{V_S} \quad (8)$$

Bei den letzten Gleichungen ist zu beachten, dass das Probenvolumen von Druck und Temperatur abhängt. In der Gleichung für die Volumenkonzentration hängt auch das Volumen der Komponente von Druck und Temperatur ab. Für beide Volumina müssen die Zustandsbedingungen gleich sein.

Die Zusammensetzungsgrößen zeigen unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Abhängigkeit von Druck und Temperatur wie folgt:

- Stoffmengenkonzentrationen und Massenkonzentrationen hängen stark von den Zustandsbedingungen ab;
- Volumenanteile und Volumenkonzentrationen hängen schwach von den Zustandsbedingungen ab;
- Stoffmengenanteile und Massenanteile sind völlig unabhängig von den Zustandsbedingungen.

Anwendung nur auf homogene Gasgemische (siehe Anwendungsbereich) müssen die Zustandsbedingungen (Druck und Temperatur) so beschaffen sein, dass das Gemisch vollständig gasförmig ist. Zusätzlich gilt:

- a) Die Volumenkonzentration ist nur anwendbar, wenn die Zustandsbedingungen so beschaffen sind, dass die betreffende Komponente, für sich allein betrachtet vor dem Mischen, vollständig gasförmig ist.
- b) Der Volumenanteil ist nur anwendbar, wenn die Zustandsbedingungen so beschaffen sind, dass alle Komponenten, für sich allein betrachtet vor dem Mischen, vollständig gasförmig sind.

Der Ausdruck „vollständig gasförmig“ bedeutet bei einer einzelnen Komponente, dass der Druck deutlich unter dem Sättigungsdampfdruck bei der betreffenden Temperatur liegt oder dass die Temperatur deutlich über der kritischen Temperatur liegt. Für ein Gemisch lautet die entsprechende Bedingung, dass der Druck deutlich unter dem Taudruck bei der betreffenden Temperatur liegt oder dass die Temperatur deutlich über der kritischen Entmischungstemperatur liegt. Daher müssen die Zustandsbedingungen mit deutlichem Abstand außerhalb der relevanten Kondensationsgebiete liegen. Methoden zur Beurteilung, ob ein Gemisch und seine Komponenten bei festgelegten Zustandsbedingungen vollständig gasförmig sind, werden in Anhang A beschrieben.

5.2 Umrechnung zwischen verschiedenen Größen

Bei der Umrechnung zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen werden die grundlegenden Beziehungen, gültig sowohl für reine Gase als auch für Gasgemische, zwischen den folgenden Größen verwendet:

- Stoffmenge, n ;
- Masse, m ;
- Volumen, V .

Die Beziehung zwischen Stoffmenge und Masse ist durch Gleichung (9) gegeben:

$$n = \frac{m}{M} \quad (9)$$

Dabei ist M die Molmasse des Gases oder Gasgemischs.

Die Molmassen reiner Gase werden berechnet aus den Molmassen der Elemente (siehe 8.1.1). Die Molmassen von Gasgemischen werden aus der Zusammensetzung und den Molmassen der Komponenten berechnet (siehe 8.2.1).

Die Beziehung zwischen Stoffmenge und Volumen ist durch Gleichung (10) gegeben, die die allgemeine Zustandsgleichung für reale Gase ist.

$$n = \frac{pV}{ZRT} \quad (10)$$

Dabei ist

- p der Druck des Gases oder Gasgemischs;
- T die Temperatur des Gases oder Gasgemischs;
- Z der Realgasfaktor des Gases oder Gasgemischs;
- R die Gaskonstante.

Die Beziehung zwischen Masse und Volumen ist durch Gleichung (11) gegeben:

$$m = \rho V \quad (11)$$

Dabei ist ρ die Dichte des Gases oder Gasgemischs.

Durch Kombination von Gleichung (9), Gleichung (10) und Gleichung (11) entsteht die folgende Beziehung zwischen den drei Größen M , Z und ρ :

$$\rho Z = \frac{Mp}{RT} \quad (12)$$

Somit sind nur zwei dieser Größen unabhängig. In diesem Dokument werden als Grundlage für die Umrechnung zwischen Zusammensetzungsgrößen bekannte Werte von M und Z verwendet.

Zusätzlich zu den vorausgegangenen Gleichungen werden für Umrechnungen zwischen Anteilen und Konzentrationen Beziehungen zwischen der Stoffmenge eines Gasgemischs und der Stoffmenge der Komponenten benötigt.

Wenn die Probe eines Gasgemischs S aus N Komponenten, 1, 2, ..., N besteht, besteht die Stoffmenge n_S einer Gasgemischprobe aus der Summe der Stoffmengen der einzelnen Komponenten.

$$n_S = \sum_k n_k \quad (13)$$

Entsprechend ist die Masse m_S einer Gasgemischprobe gegeben durch die Summe der Massen ihrer Komponenten.

$$m_S = \sum_k m_k \quad (14)$$

Während Stoffmengen und Massen von Gemischkomponenten sich streng additiv verhalten, ist Additivität für die Volumina von Gemischkomponenten nur eine Näherung (allerdings zumeist eine sehr gute). Die Beziehung zwischen dem Volumen V_S der Gasgemischprobe und den Volumina der Komponenten bei identischen Zustandsbedingungen lautet wie folgt:

$$V_S = f_S \sum_k V_k \quad (15)$$

Dabei ist f_S der Mischungsfaktor des Gasgemischs S .

In den meisten Anwendungsfällen kann der Mischungsfaktor als eins angenommen werden (siehe 8.2.3).

5.3 Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen

Wird die Zusammensetzung von Gasgemischen unter Verwendung von Größen angegeben, die von Druck und Temperatur abhängen, so sind für Vergleichszwecke Referenzbedingungen erforderlich. Deshalb werden Verfahren zur Umrechnung einer derartigen Gemischzusammensetzung von festgelegten Zustandsbedingungen auf festgelegte Referenzbedingungen benötigt. Die grundlegende Beziehung für diese Umrechnungen ist die Beziehung zwischen dem Volumen $V(p, T)$ einer Probe eines Gases oder Gasgemischs bei festgelegten Zustandsbedingungen (p, T) und dem Volumen $V(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})$ derselben Probe bei festgelegten Referenzbedingungen $(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})$, die sich aus Gleichung (10) ergibt.

$$\frac{V(p, T)}{V(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} = \frac{p_{\text{ref}} T Z(p, T)}{p T_{\text{ref}} Z(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} \quad (16)$$

6 Grundlegende Verfahren

6.1 Umrechnung zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen

6.1.1 Umrechnung des Gehalts von einzelnen Komponenten

Die Umrechnung zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen bezieht sich auf gegebene Zustandsbedingungen (Druck p , Temperatur T) des jeweiligen Gasgemischs. Die Umrechnung erfolgt durch Multiplikation mit einem Umrechnungsfaktor, in den meisten Fällen ist das ein Quotient, der sich aus einer oder mehreren Größen der betrachteten Komponente i und des Gasgemischs S zusammensetzt. Beispielsweise werden Stoffmengenkonzentrationen c_i wie folgt in Massenanteile w_i umgerechnet:

$$w_i = \frac{RT Z_S}{p M_S} M_i c_i \quad (17)$$

Dabei ist/sind

M_i und M_S die Molmassen der Komponente i und des Gemischs S ;

Z_S der Realgasfaktor des Gemischs S bei den festgelegten Zustandsbedingungen von p und T .

Je nachdem, welche zwei unter den drei abhängigen Größen Molmasse M , Realgasfaktor Z und Dichte ρ ausgewählt werden, können die Umrechnungsfaktoren unterschiedlich angegeben werden. In diesem Dokument werden Umrechnungsfaktoren stets unter Verwendung von M und Z angegeben. Werden Dichtewerte reiner Gase und Gasgemische verwendet, so würden diese nach Gleichung (12) in Werte des Realgasfaktors umgerechnet werden.

In Abschnitt 8 wird die Ermittlung der Eingangsgrößen behandelt, die für Umrechnungen benötigt werden.

In Tabelle 1 wird ein vollständiger Satz von Umrechnungsfaktoren angegeben, angegeben unter Verwendung von Molmassen und Realgasfaktoren der jeweiligen Komponente und des jeweiligen Gasgemischs. Um eine gewünschte Größe zu erhalten, wird die gegebene Größe genommen und mit dem entsprechenden Faktor aus Tabelle 1 multipliziert.

Tabelle 1 — Umrechnungsfaktoren zwischen Zusammensetzungsgrößen

Ge-wünschte Größe	Gegebene Größe x_i	Gegebene Größe ϕ_i	Gegebene Größe w_i	Gegebene Größe c_i	Gegebene Größe σ_i	Gegebene Größe β_i
x_i	1	$\frac{Z_S}{f_S Z_i}$	$\frac{M_S}{M_i}$	$\frac{Z_S}{\alpha}$	$\frac{Z_S}{Z_i}$	$\frac{Z_S}{\alpha M_i}$
ϕ_i	$\frac{f_S Z_i}{Z_S}$	1	$\frac{f_S M_S Z_i}{Z_S M_i}$	$\frac{f_S Z_i}{\alpha}$	f_S	$\frac{f_S Z_i}{\alpha M_i}$
w_i	$\frac{M_i}{M_S}$	$\frac{Z_S M_i}{f_S M_S Z_i}$	1	$\frac{Z_S M_i}{\alpha M_S}$	$\frac{Z_S M_i}{M_S Z_i}$	$\frac{Z_S}{\alpha M_S}$
c_i	$\frac{\alpha}{Z_S}$	$\frac{\alpha}{f_S Z_i}$	$\frac{\alpha M_S}{Z_S M_i}$	1	$\frac{\alpha}{Z_i}$	$\frac{1}{M_i}$
σ_i	$\frac{Z_i}{Z_S}$	$\frac{1}{f_S}$	$\frac{M_S Z_i}{Z_S M_i}$	$\frac{Z_i}{\alpha}$	1	$\frac{Z_i}{\alpha M_i}$
β_i	$\frac{\alpha M_i}{Z_S}$	$\frac{\alpha M_i}{f_S Z_i}$	$\frac{\alpha M_S}{Z_S}$	M_i	$\frac{\alpha M_i}{Z_i}$	1

x_i	ist der Stoffmengenanteil der Komponente i	M_i	ist die Molmasse der Komponente i
ϕ_i	ist der Volumenanteil der Komponente i	Z_i	ist der Realgasfaktor der Komponente i
w_i	ist der Massenanteil der Komponente i	M_S	ist die Molmasse des Gasgemischs S
c_i	ist die Mengenkonzentration der Komponente i	Z_S	ist der Realgasfaktor des Gasgemischs S
σ_i	ist die Volumenkonzentration der Komponente i	f_S	ist der Mischungsfaktor des Gasgemischs S
β_i	ist die Massenkonzentration der Komponente i	α	ist die Abkürzung für den Quotienten $p/(RT)$

ANMERKUNG Alle Größen beziehen sich auf die festgelegten Zustandsbedingungen (Druck p , Temperatur T) des jeweiligen Gasgemischs.

6.1.2 Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen

Ist für ein Gasgemisch die Zusammensetzung vollständig bekannt, d. h., ist der Gehalt aller Gemischkomponenten (einschließlich des Matrixgases) bekannt, dann dürfen die Umrechnungsfaktoren weitgehend auf Komponentendaten zurückgeführt werden. Das erfolgt mit Hilfe von Summen-beziehungen, durch die einzelne oder zusammengesetzte Gemischkenngrößen als Summe über Komponentenkenngrößen angegeben werden. Beispielsweise gilt:

$$\frac{Z_S}{f_S} = \sum_k x_k Z_k \quad (18)$$

und

$$M_S = \sum_k x_k M_k \quad (19)$$

Werden Stoffmengenanteile in eine andere Zusammensetzungsgröße umgerechnet und ist die vollständige molare Zusammensetzung des betreffenden Gasgemischs bekannt, dann dürfen Gleichung (18) und Gleichung (19) verwendet werden, um jeglichen benötigten Umrechnungsfaktor durch Komponentendaten anzugeben: Stoffmengenanteile x_k , Molmassen M_k und Realgasfaktoren Z_k . Eine Ausnahme stellt der Mischungsfaktor f_S dar; er lässt sich nicht durch Komponentendaten ausdrücken und muss gesondert abgeschätzt werden.

In Tabelle 2 werden Umrechnungsfaktoren für die Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen angegeben, die auf Summenbeziehungen für Gemischkenngrößen beruhen. Die relevanten Summenbeziehungen sind in Anhang B angegeben. Die gegebene Zusammensetzung muss in Anteilen vorliegen. Für die gewünschte Zusammensetzung sind hingegen sowohl Anteile als auch Konzentrationen möglich. Um eine gewünschte Größe zu erhalten, wird die gegebene Größe genommen und mit dem entsprechenden Faktor aus Tabelle 2 multipliziert.

Grundsätzlich ist diese Vorgehensweise auch für die Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen, die als Konzentrationen vorliegen, anwendbar. Der Anwendungsbereich derartiger Umrechnungen beschränkt sich jedoch auf Spezialfälle, denn Konzentrationen sind für die Angabe vollständiger Zusammensetzungen ungebräuchlich. Deshalb werden solche Umrechnungen in diesem Dokument nicht behandelt. Tabellen für die Umrechnung von Konzentrationen in Anteile basierend auf Summenbeziehungen sind in DIN 51896-1 [21] enthalten.

Tabelle 2 — Umrechnungsfaktoren zwischen Zusammensetzungsgrößen auf der Grundlage von Summenbeziehungen unter Verwendung von Realgasfaktoren

Gewünschte Größe	Gegebene Größe	Gegebene Größe	Gegebene Größe
	x_i	ϕ_i	w_i
x_i	1	$\frac{1/Z_i}{\sum \phi_k/Z_k}$	$\frac{1/M_i}{\sum w_k/M_k}$
ϕ_i	$\frac{Z_i}{\sum x_k Z_k}$	1	$\frac{Z_i/M_i}{\sum w_k Z_k/M_k}$
w_i	$\frac{M_i}{\sum x_k M_k}$	$\frac{M_i/Z_i}{\sum \phi_k M_k/Z_k}$	1
c_i	$\frac{\alpha}{f_S \sum x_k Z_k}$	$\frac{\alpha}{f_S Z_i}$	$\frac{\alpha/M_i}{f_S \sum w_k Z_k/M_k}$
σ_i	$\frac{Z_i}{f_S \sum x_k Z_k}$	$\frac{1}{f_S}$	$\frac{Z_i/M_i}{f_S \sum w_k Z_k/M_k}$
β_i	$\frac{\alpha M_i}{f_S \sum x_k Z_k}$	$\frac{\alpha M_i}{f_S Z_i}$	$\frac{\alpha}{f_S \sum w_k Z_k/M_k}$
x_i (x_k) ist der Stoffmengenanteil der Komponente i (k) ϕ_i (ϕ_k) ist der Volumenanteil der Komponente i (k) w_i (w_k) ist der Massenanteil der Komponente i (k) c_i ist die Mengenkonzentration der Komponente i σ_i ist die Volumenkonzentration der Komponente i β_i ist die Massenkonzentration der Komponente i M_i (M_k) ist die Molmasse der Komponente i (k); Z_i (Z_k) ist der Realgasfaktor der Komponente i (k); f_S ist der Mischungsfaktor des Gasgemischs S			

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Gewünschte Größe	Gegebene Größe x_i	Gegebene Größe ϕ_i	Gegebene Größe w_i
α ist die Abkürzung für den Quotienten $p/(RT)$			
ANMERKUNG Alle Größen beziehen sich auf die festgelegten Zustandsbedingungen (Druck p , Temperatur T) des jeweiligen Gasgemischs.			

6.2 Umrechnung auf Referenzbedingungen

Die Umrechnung auf Referenzbedingungen gilt nur für Volumenanteile und Konzentrationen, da die Werte dieser Größen bei Druck- und Temperaturänderungen schwanken (siehe 5.1).

Die Umrechnung dieser Größen von festgelegten Zustandsbedingungen (p, T) auf festgelegte Referenzbedingungen ($p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}$) erfolgt durch Multiplikation mit einem Umrechnungsfaktor wie folgt:

$$c_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{p_{\text{ref}} T Z_S(p, T)}{p T_{\text{ref}} Z_S(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} c_i(p, T) \quad (20)$$

$$\beta_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{p_{\text{ref}} T Z_S(p, T)}{p T_{\text{ref}} Z_S(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})} \beta_i(p, T) \quad (21)$$

$$\sigma_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{Z_S(p, T) Z_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})}{Z_S(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) Z_i(p, T)} \sigma_i(p, T) \quad (22)$$

$$\phi_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) = \frac{f_S(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) Z_S(p, T) Z_i(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})}{f_S(p, T) Z_S(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}}) Z_i(p, T)} \phi_i(p, T) \quad (23)$$

Alternativ zu Gleichung (20) bis Gleichung (23) kann die Umrechnung auf andere Zustandsbedingungen auch über Stoffmengenanteile oder Massenanteile durchgeführt werden, indem deren Unabhängigkeit von den Zustandsbedingungen genutzt wird. So könnten beispielsweise Stoffmengenkonzentrationen bei festgelegten Zustandsbedingungen zuerst in Stoffmengenanteile umgewandelt werden, die dann in Stoffmengenkonzentrationen bei unterschiedlichen Zustandsbedingungen umgewandelt werden.

7 Praktische Umsetzung

7.1 Umrechnung zwischen Zusammensetzungsgrößen

Die Faktoren, mit denen die verschiedenen Zusammensetzungsgrößen ineinander umgerechnet werden, können Daten für die betreffende Komponente i (die Molmasse M_i , der Realgasfaktor Z_i) und Daten für das gesamte Gemisch S (die Molmasse M_S , der Realgasfaktor Z_S , der Mischungsfaktor f_S) enthalten.

Sofern die benötigten Komponenten- und Gemischdaten vorhanden sind, lassen sich die in 6.1.1, Tabelle 1, festgelegten Umrechnungsfaktoren unmittelbar anwenden. In der Praxis sind die Realgasfaktoren der Komponenten häufig nicht bei den gerade anstehenden Zustandsbedingungen (Druck p , Temperatur T) verfügbar. Dann müssen diese Größen aus verfügbaren Daten, beispielsweise Virialkoeffizienten, berechnet werden (siehe 8.1).

Das Hauptproblem ist jedoch der Mangel an Daten für Gasgemische. Abgesehen von Luft, die praktisch wie ein gut charakterisiertes reines Gas behandelt werden kann, sind in der Regel weder die Molmasse noch die benötigten volumetrischen Eigenschaften (Realgasfaktor, Mischungsfaktor) bekannt, und die Messung dieser Größen ist in der Regel nicht praktikabel. Bei der Lösung dieses Problems werden in diesem Dokument die beiden folgenden Fälle unterschieden.

- a) Ist die vollständige Zusammensetzung des Gasgemischs in Stoffmengenanteilen, Massenanteilen oder Volumenanteilen vorhanden, dann können die relevanten Kombinationen von Gemischkenngrößen, die für die Umrechnung in andere Zusammensetzungsgrößen benötigt werden, nahezu vollständig durch gewichtete Mittelwerte von Komponentenkenngößen angegeben werden. Auf der Grundlage dieser Summenbeziehungen kann die Umrechnung von Anteilen in andere Anteile oder in Konzentrationen mit den in Tabelle 2 festgelegten Umrechnungsfaktoren durchgeführt werden. Die Eingangsdaten, die für diese Umrechnungen benötigt werden, sind:

- Daten der vollständigen Gemischzusammensetzung;
- Daten der relevanten Komponentenkenngößen;
- ein Schätzwert für den Mischungsfaktor (nur bei Umrechnungen in Konzentrationen).

Diese Vorgehensweise ist in erster Linie anwendbar bei synthetischen Gemischen, bei denen die vollständige Zusammensetzung durch die Rezeptur der Gemischherstellung gegeben ist. Nähere Einzelheiten für Umrechnungen dieses Typs enthält 7.3.

Die Gemischkomponenten können reine Gase oder definierte Gasgemische sein. So ist es z. B. möglich, da trockene Luft ein gut charakterisiertes Gas mit bekannter Molmasse und bekanntem Realgasfaktor ist, ein Kalibriergasgemisch von SO₂ in trockener Luft der Einfachheit halber als 2-Komponenten-Gemisch statt als Gemisch von SO₂, N₂, O₂, Ar, CO₂ usw. zu behandeln.

- b) Ist die Zusammensetzung des Gasgemischs nicht vollständig bekannt, so richtet sich die Vorgehensweise bei der näherungsweisen Bestimmung von Umrechnungsfaktoren nach der jeweiligen Zusammensetzungsgröße, der erforderlichen Genauigkeit der Umrechnung und der vorhandenen Information über die Zusammensetzung des Gemischs. Diese Vorgehensweise betrifft in erster Linie Gemischanalysen, bei denen im Regelfall nur ausgewählte Komponenten quantitativ bestimmt werden, während die Zusammensetzung des Komplementärgases (Matrix) weniger gut bekannt ist.

Nähere Einzelheiten für Umrechnungen dieses Typs enthält 7.2.

Auch wenn die Zusammensetzung eines Gasgemischs nicht vollständig bekannt ist, lässt es sich als Gemisch aus den ausgewählten Komponenten und einer halbquantitativ charakterisierten Matrix darstellen. Für Umrechnungen wird damit die Vorgehensweise nach a) anwendbar, wobei die relevanten Kenngrößen der Matrix mit entsprechender Unsicherheit aus den vorhandenen Informationen abgeschätzt werden.

Verfahren zur Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen werden in 7.4 behandelt.

7.2 Umrechnung einzelner Gehalte

Besteht die Aufgabe darin, Gehalte von einzelnen Komponenten umzurechnen, und sind Daten für die vollständige Gemischzusammensetzung nicht vorhanden, so ist der entsprechende Umrechnungsfaktor aus Tabelle 1 zu wählen. Als nächster Schritt wird für die Bestimmungsstücke des Umrechnungsfaktors geprüft, ob entsprechende Daten vorhanden sind oder aus vorhandenen Informationen wie folgt abgeschätzt werden können.

- Für M_i , die Molmasse des betreffenden Analyten, ist der Wert aus einer anerkannten Publikation zu verwenden oder nach 8.1.1 zu berechnen.
- Für Z_i , den Realgasfaktor der betreffenden Komponente bei den betreffenden Zustandsbedingungen (p, T), ist in der Regel kein Wert in publizierten Datensammlungen zu finden. Daher ist der Wert aus tabellierten Virialkoeffizienten nach 8.1.2 zu berechnen.
- Für M_S , die Molmasse des Gasgemischs, ist in der Regel kein Wert in publizierten Datensammlungen zu finden. Die Berechnung aus der Gemischzusammensetzung erfordert vollständige und genaue Zusammensetzungsdaten. Stehen solche Daten nicht zur Verfügung, so ist nur in Sonderfällen wie Spurenkomponenten

in einem reinen Grundgas oder eine genau definierte Matrix, beispielsweise Luft, eine Abschätzung mittels der in 8.2.1 angegebenen Verfahren möglich.

- Für Z_S , den Realgasfaktor des Gasgemischs bei den betreffenden Zustandsbedingungen (p, T) , ist in der Regel kein Wert in publizierten Datensammlungen zu finden. Daher ist der Wert aus tabellierten Virialkoeffizienten und Zusammensetzungsdaten nach 8.2.2 zu berechnen oder mittels der in 8.3 angegebenen einfachen Näherungen abzuschätzen.
- Für f_S , den Mischungsfaktor des Gasgemischs bei den betreffenden Zustandsbedingungen (p, T) , ist in der Regel kein Wert in publizierten Datensammlungen zu finden. Von Sonderfällen abgesehen (starke Wechselwirkungen), kann sein Wert allgemein als eins angesetzt werden. Siehe 8.2.3.
- Für α , den Quotienten $p/(RT)$, ist der Wert bekannt.

Schlussfolgerung: Sind keine vollständigen und genauen Daten der Gemischzusammensetzung vorhanden, so lassen sich Umrechnungen, bei denen die Molmasse des Gemischs benötigt wird, nur in Sonderfällen durchführen. Umrechnungen, bei denen der Realgasfaktor und/oder der Mischungsfaktor des Gasgemischs benötigt werden, können unter Verwendung einfacher Näherungen, für die keine detaillierten Daten der Gemischzusammensetzung erforderlich sind, durchgeführt werden.

7.3 Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen

Sind Daten der vollständigen Gemischzusammensetzung in Stoffmengenanteilen, Massenanteilen oder Volumenanteilen vorhanden und besteht die Aufgabe darin, diese Daten in einer anderen Zusammengröße anzugeben, so ist der entsprechende Umrechnungsfaktor aus Tabelle 2 zu wählen. Als nächster Schritt wird für die Bestimmungsstücke des Umrechnungsfaktors geprüft, ob entsprechende Daten vorhanden sind oder aus vorhandenen Informationen abgeschätzt werden können. Von den Zusammensetzungsdaten abgesehen, sind diese Daten wie folgt zu bestimmen.

- Für M_i (M_k), die Molmasse der betreffenden Komponente und anderer Komponenten, ist der Wert aus einer anerkannten Publikation zu verwenden oder nach 8.1.1 zu berechnen.
- Für Z_i (Z_k), den Realgasfaktor der betreffenden Komponente und anderer Komponenten, ist in der Regel kein Wert in publizierten Datensammlungen zu finden, daher ist der Wert aus tabellierten Virialkoeffizienten nach 8.1.2 zu berechnen.
- Für f_S , den Mischungsfaktor des Gasgemischs bei den betreffenden Zustandsbedingungen (p, T) , ist in der Regel kein Wert in publizierten Datensammlungen zu finden. Von Sonderfällen abgesehen (starke Wechselwirkungen), kann sein Wert allgemein als eins angesetzt werden.
- Für α , den Quotienten $p/(RT)$, ist der Wert bekannt.

7.4 Umrechnung zwischen Zustandsbedingungen

Für die Umrechnung zwischen verschiedenen Zustandsbedingungen wird in erster Linie der Realgasfaktor für die betreffende Komponente und das gesamte Gemisch bei den betreffenden Zustandsbedingungen benötigt. Ebenso wie bei der Umrechnung zwischen verschiedenen Zusammengrößen besteht das Hauptproblem in dem Mangel an Gasgemischdaten, und die in 7.2 und 7.3 beschriebenen Strategien zur Handhabung dieser Probleme sind auch bei der Umrechnung zwischen Zustandsbedingungen anwendbar. Da die Molmasse des Gasgemischs hierbei nicht benötigt wird, tritt das Problem der Abschätzung dieser Größe bei Fehlen vollständiger und genauer Zusammensetzungsdaten bei diesen Umrechnungen nicht auf.

7.5 Einfache Näherungsansätze für Umrechnungen

7.5.1 Ideales Gemisch idealer Gase

Ein ideales Gemisch idealer Gase ist durch die folgenden Bedingungen charakterisiert:

- Mischungsfaktor gleich eins $f_S = 1$;
- Realgasfaktoren der Komponenten gleich eins $Z_i = 1$.

Daraus folgt, dass auch der Realgasfaktor des Gemischs gleich eins ist, d. h. $Z_S = 1$. Das hat wiederum zur Folge, dass die Stoffmengenanteile, die Volumenanteile und die Volumenkonzentrationen aller Komponenten dieselben Werte annehmen, d. h. $x_i = \phi_i = \sigma_i$.

Das Modell des idealen Gemischs idealer Gase ist für alle Gasgemische anwendbar und stellt eine nützliche erste Näherung dar. Für Gasgemische mit kondensierbaren Komponenten beträgt der durch diese Näherung bedingte Umrechnungsfehler typischerweise etwa 1 % relativ. Für Gemische permanenter Gase kann dieser Fehler erheblich kleiner sein.

ANMERKUNG Die Begriffe „Permanentgas“ und „kondensierbares (nicht permanentes) Gas“ sind in der Gasindustrie üblich. Permanentgase sind Gase wie Sauerstoff, die bei normalen Temperaturen nicht allein durch Druck verflüssigt werden können, d. h. Gase mit einer kritischen Temperatur unterhalb der Raumtemperatur. Kondensierbare Gase, z. B. Propan, haben kritische Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und können daher bei normalen Temperaturen allein durch Druck verflüssigt werden.

Die Unsicherheitsermittlungen für die einfachen Näherungen sind absichtlich konservativ. Sie stehen in keinem Zusammenhang mit einer ordnungsgemäßen Beurteilung von Unsicherheiten nach Abschnitt 8 und Abschnitt 9.

7.5.2 Ideales Gemisch realer Gase

Ein ideales Gemisch realer Gase ist durch die folgende Bedingung charakterisiert:

- Mischungsfaktor gleich eins $f_S = 1$

Daraus folgt, dass für alle Komponenten die Volumenanteile und Volumenkonzentrationen der Komponenten dieselben Werte annehmen, d. h. $\phi_i = \sigma_i$.

Das Modell des idealen Gemischs realer Gase ist für alle Gasgemische anwendbar. Von der damit verbundenen Näherung darf in fast allen Fällen erwartet werden, dass die Genauigkeit für alle praktischen Bedürfnisse ausreicht. Ausnahmen sind Gasgemische mit starken intermolekularen Kräften, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindung oder zwischen stark polaren Molekülen. Für andere Gasgemische beträgt der durch diese Näherung bedingte Umrechnungsfehler üblicherweise etwa 0,3 % relativ.

7.5.3 Gasspurengemisch

Ein Gasspurengemisch besteht aus einem Grundgas 1 und einer Reihe von Komponenten 2, 3, ..., N , die allesamt nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind. Daher sind der Realgasfaktor, die Dichte und die Molmasse für das Gemisch näherungsweise dieselben wie für das Grundgas, d. h. $Z_S \approx Z_1$, $\rho_S \approx \rho_1$ und $M_S \approx M_1$. Des Weiteren darf der Mischungsfaktor als eins angesetzt werden, d. h. $f_S = 1$.

Bei Gemischen mit einem Grundgasgehalt von mehr als 90 % beträgt der durch diese Näherung bedingte Umrechnungsfehler üblicherweise etwa 0,5 % relativ, ausgenommen Umrechnungen mit Massenanteilen.

8 Eingangsdaten und ihre Unsicherheit

8.1 Daten für reine Gase

8.1.1 Molmasse

Die Molmasse eines reinen Gases wird entsprechend seiner Summenformel aus den Molmassen der Elemente berechnet. Die Molmassen der Elemente werden der jeweils aktuellen IUPAC-Liste entnommen (gegenwärtige Fassung, www.ciaaw.org, siehe Literaturhinweis [7]).

ANMERKUNG In der IUPAC-Liste werden die Molmassen der Elemente als „Atomgewichte“ bezeichnet.

Für die meisten Zwecke wird die Anwendung der Standard-Atomgewichte empfohlen, da diese Werte für den vorliegenden Zweck ausreichend genau sind. Wenn das Standard-Atomgewicht für den vorgesehenen Verwendungszweck nicht genau genug ist, sollte ein Referenz-Atomgewicht abgeleitet werden, wobei die Herkunft des Elements berücksichtigt wird.

Die Standardunsicherheit der Molmasse eines reinen Gases wird aus den Standardunsicherheiten der Molmassen der betreffenden Elemente als positive Quadratwurzel aus der entsprechenden Quadratsumme berechnet (siehe Literaturhinweis [4]).

Als Beispiel ergeben sich für ein reines Gas der Summenformel $A_aB_bC_c$ die Molmasse M und ihre Standardunsicherheit $u(M)$ wie folgt:

$$M = aM_A + bM_B + cM_C \quad (24)$$

$$u^2(M) = a^2u^2(M_A) + b^2u^2(M_B) + c^2u^2(M_C) \quad (25)$$

Dabei sind

M_A, M_B, M_C die Molmassen von A, B, C ;

$u(M_A), u(M_B), u(M_C)$ die Standardunsicherheiten von M_A, M_B, M_C .

ANMERKUNG Falls erforderlich, können Kovarianzen zwischen den Molmassen von reinen Gasen, die gemeinsame Elemente enthalten, auf die gleiche Weise berechnet werden. Diese Daten werden jedoch für die Zwecke dieses Dokuments nicht benötigt.

Angaben über die Unsicherheit der Molmassen der Elemente sind in den Literaturhinweisen [7 bis 9] zu finden. Für die häufigsten Elemente, die in Gasen vorkommen, wie H, He, C, N, O, F, Ne, S und Cl, ist die relative Standardunsicherheit der Molmasse etwa 10^{-4} oder kleiner, und für die Molmassen der gebräuchlichsten reinen Gase liegt die relative Standardunsicherheit in derselben Größenordnung.

Eine Zusammenstellung der Molmassen, einschließlich Unsicherheit, für Gase und Flüssigkeiten, die als festgelegte Komponenten von Gasgemischen vorkommen, ist in Anhang C enthalten.

8.1.2 Realgasfaktor

Für die meisten reinen Gase weicht der Realgasfaktor bei Zimmertemperatur und Umgebungsdruck nur mäßig von eins ab. Für reine Gase, die als Erdgasbestandteile vorkommen, sind Daten des Realgasfaktors bei üblichen Referenzbedingungen (101,325 kPa, 0 °C und 15 °C) in den Literaturhinweisen [10] und [11] enthalten. Der Literaturhinweis [12] enthält eine umfangreiche Datensammlung von Realgasfaktoren für Gase bei Normbedingungen (101,325 kPa, 0 °C). Eine vergleichbare Zusammenstellung von Realgasfaktoren für Gase bei 100 kPa und 15 °C, berechnet aus Virialkoeffizienten des Literaturhinweises [12], ist in Anhang C enthalten.

Informationen bezüglich der Unsicherheit tabellierter Daten von Realgasfaktoren werden möglicherweise aus der Anzahl der festgelegten signifikanten Stellen erhalten. Nähere Informationen hierzu liefern gegebenenfalls die Angaben der Datenquelle zum Rundungsverfahren.

Das wichtigste Werkzeug zur näherungsweisen Berechnung des Realgasfaktors eines reinen Gases bei Zustandsbedingungen weit außerhalb des Kondensationsgebiets ist die abgebrochene Virialentwicklung unter Verwendung tabellierter Virialkoeffizienten. Das liegt daran, dass Realgasfaktoren – sofern solche überhaupt in Datensammlungen enthalten sind – in der Regel nur für ausgewählte Referenzbedingungen tabelliert sind. Sind für die betreffenden Zustandsbedingungen keine Daten des Realgasfaktors vorhanden, so können diese Werte näherungsweise aus Werten des zweiten Druck-Virialkoeffizienten mit Hilfe der nach dem linearen Glied der Reihenentwicklung abgebrochenen Gleichung (2) berechnet werden:

$$Z(p, T) = 1 + B'(T)p \quad (26)$$

Dabei ist

$Z(p, T)$ der Realgasfaktor bei Druck p und Temperatur T ;

$B'(T)$ der zweite Druck-Virialkoeffizient bei Temperatur T .

Gleichung (26) ist zulässig bei Zustandsbedingungen, bei denen die Dichte des Gases weniger als 50 % seiner kritischen Dichte beträgt (siehe Literaturhinweis [13]).

In dem Temperaturbereich zwischen 0 °C und 30 °C kann der Virialkoeffizient näherungsweise durch lineare Interpolation wie folgt berechnet werden:

$$B'(T) = B'_0 + (B'_{30} - B'_0) \frac{t}{30} \quad (27)$$

Dabei ist

t die Temperatur in Grad Celsius, die der absoluten Temperatur T in Kelvin entspricht;

B'_0 der zweite Druck-Virialkoeffizient bei 0 °C;

B'_{30} der zweite Druck-Virialkoeffizient bei 30 °C.

Anhang C enthält eine umfangreiche Zusammenstellung von zweiten Druck-Virialkoeffizienten bei 0 °C und 30 °C, die aus dem Literaturhinweis [12] übernommen wurde. In dem Literaturhinweis [14] wurde u. a. für zahlreiche Gase umfangreiches experimentelles Datenmaterial in Gestalt von Parametern empirischer Gleichungen aufbereitet, mit denen der zweite Molvolumen-Virialkoeffizient $B(T)$ über einen weiten Temperaturbereich näherungsweise berechnet werden kann. Weitere Datenquellen für zweite Molvolumen-Virialkoeffizienten sind die Literaturhinweise [11] und [15].

Für die Verwendung in Gleichung (26) müssen Molvolumen-Virialkoeffizienten $B(T)$ wie folgt in Druck-Virialkoeffizienten $B'(T)$ umgerechnet werden:

$$B'(T) = \frac{B(T)}{RT} \quad (28)$$

Für die Berechnung von Realgasfaktoren nach Gleichung (26) lässt sich die durch den Abbruch der Virialentwicklung bedingte Unsicherheit wie folgt abschätzen. Nach Literaturhinweis [13] liegt der Realgasfaktor zwischen den beiden Näherungswerten, die mit den jeweils nach dem ersten Glied der Reihenentwicklung abgebrochenen Gleichung (1) und Gleichung (2) zu erhalten sind. Davon ausgehend, ergibt sich der Maximalfehler eines nach Gleichung (26) berechneten Z zu $(1 - Z)^2/Z$. Mittels Division durch $\sqrt{3}$ wird dieser Maximalfehler in eine Standardunsicherheit (die Standardunsicherheit einer Rechteckverteilung zwischen den Fehlergrenzen) umgerechnet.

BEISPIEL Für $Z = 0,9$ beträgt der Maximalfehler etwa 1 % relativ und die relative Standardunsicherheit 0,6 %. Für $Z = 0,95$ verringern sich der relative Maximalfehler und die relative Standardunsicherheit auf 0,25 % bzw. 0,15 %. Bei Zustandsbedingungen, die deutlich außerhalb des Kondensationsgebiets liegen, sind Realgasfaktoren unter 0,95 die Ausnahme.

Für die Interpolation von Virialkoeffizienten nach Gleichung (27) lässt sich die durch Abweichungen von der Linearität bedingte Unsicherheit unter Berufung auf Ergebnisse experimenteller Untersuchungen (siehe Literaturhinweis [12]) abschätzen. Hierbei war ein maximaler Interpolationsfehler von 2 % relativ festgestellt worden. Mittels Division durch $\sqrt{3}$ ergibt dieser Maximalfehler eine relative Standardunsicherheit von 1,2 %.

Die Umrechnung von Molvolumen-Virialkoeffizienten in Druck-Virialkoeffizienten nach Gleichung (28) führt zu keiner zusätzlichen Unsicherheit.

Die sich insgesamt ergebende Standardunsicherheit für nach diesem Abschnitt berechnete Realgasfaktoren wird berechnet, indem die Standardunsicherheiten der Eingangsdaten und die Standardunsicherheiten für die Näherungsschritte miteinander kombiniert werden: als positive Quadratwurzel aus der entsprechenden Quadratsumme (siehe Literaturhinweis [4]). Werden z. B. Realgasfaktoren $Z(p, T)$ aus Virialkoeffizienten B'_0 und B'_{30} nach Gleichung (26) und Gleichung (27) berechnet, so ergibt sich die gesamte Standardunsicherheit durch Kombination der folgenden Beiträge:

- a) die durch den Abbruch der Virialentwicklung bedingte Unsicherheit [Gleichung (26)],
- b) die durch die Interpolation bedingte Unsicherheit [Gleichung (27)],
- c) die Unsicherheit der verwendeten Virialkoeffizienten [Eingangsdaten],

mit dem Ergebnis:

$$u^2(Z) = p^2 u^2(B') + \frac{(1-Z)^4}{3Z^2} \quad (29)$$

Dabei ist

$$u^2(B') = (0,012)^2 B'^2 \frac{t(30-t)}{(15)^2} + u^2(B'_{\text{dat}}) \quad (30)$$

In Gleichung (30) ist der erste Term auf der rechten Seite der Unsicherheitsbeitrag aufgrund von Interpolationsfehlern. Dabei wurde der zuvor abgeschätzte Höchstbetrag von 1,2 % relativ zu Grunde gelegt und angenommen, dass dieses Maximum in der Mitte, $t = 15$ °C, des Temperaturbereichs erreicht wird, während die Unsicherheit nach den Grenzen 0 °C und 30 °C abfällt. Der zweite Term, $u^2(B'_{\text{dat}})$, ist der Beitrag der mittleren Unsicherheit der Virialkoeffizienten B'_0 und B'_{30} .

ANMERKUNG In der Regel haben Schätzwerte von B'_0 und B'_{30} mindestens 80 % gemeinsame Fehler. Deshalb wird in Gleichung (30) eine gemeinsame mittlere Unsicherheit verwendet.

Für die Virialkoeffizienten in Anhang C wird auch ein grober Schätzwert der mittleren Unsicherheit $u(B'_{\text{dat}})$ der Virialkoeffizienten B'_0 und B'_{30} angegeben.

8.2 Daten für Gasgemische

8.2.1 Molmasse

Für die Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen nach 7.3 wird die Molmasse des betreffenden Gemischs nicht benötigt. Dieser Abschnitt betrifft daher die Umrechnung einzelner Gehalte nach 7.2, insoweit dabei Molmassen aus vorhandenen Informationen berechnet oder abgeschätzt werden müssen.

Molmassen von Gasgemischen sind nur in Ausnahmefällen tabelliert worden, z. B. für trockene Luft (siehe Literaturhinweise [10] und [12]). Daher muss die Molmasse eines Gasgemischs in der Regel auf der Grundlage der vorhandenen Information über seine Zusammensetzung berechnet oder abgeschätzt werden.

Die Molmasse eines Gasgemischs kann aus seiner molaren Zusammensetzung und den Molmassen der Komponenten nach Gleichung (31) berechnet werden.

$$M_S = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (31)$$

Die Standardunsicherheit eines so berechneten Wertes der Molmasse für ein gegebenes Gemisch aus Zusammensetzungsdaten begrenzter Genauigkeit wird durch Fortpflanzung der Unsicherheiten in Gleichung (31), den Standardunsicherheiten der Molmassen der Komponenten und denen der Stoffmengenanteile der Komponenten erhalten. Die genaue Durchführung hängt von der Fehlerstruktur der Zusammensetzung des Gasgemischs ab. Der häufigste Fall ist der, dass das Gasgemisch eine Grundgaskomponente N enthält, deren Stoffmengenanteil als Differenz bestimmt wird, während die Stoffmengenanteile der anderen Komponenten voneinander unabhängig bestimmt werden. Für diesen Fall lässt sich Gleichung (31) durch Elimination des Stoffmengenanteils des Grundgases folgendermaßen umformen:

$$M_S = M_N + \sum_{i=1}^{N-1} x_i (M_i - M_N) \quad (32)$$

Unter den genannten Voraussetzungen wird die Standardunsicherheit der Molmasse des Gasgemischs berechnet nach:

$$u^2(M_S) = \left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i\right)^2 u^2(M_N) + \sum_{i=1}^{N-1} x_i^2 u^2(M_i) + \sum_{i=1}^{N-1} (M_i - M_N)^2 u^2(x_i) \quad (33)$$

ANMERKUNG Bei dieser Berechnung wird der Beitrag der Kovarianzen zwischen den Molmassen der Komponenten, die gemeinsame Elemente enthalten, vernachlässigt.

In anderen Fällen, z. B. wenn alle Komponenten voneinander unabhängig bestimmt wurden und die Stoffmengenanteile anschließend normiert werden, muss die Korrelation zwischen den Messabweichungen der Zusammensetzungsdaten berücksichtigt werden. Das geschieht durch zusätzliche Kovarianzterme in der Unsicherheitsberechnung (Vorgehensweise: siehe 9.3 und 9.4, Beispiel: siehe Anhang D, Beispiel 2).

In den weitaus meisten Fällen dominiert in Gleichung (33) der letzte Term, der Unsicherheitsbeitrag der Zusammensetzungsdaten, und die beiden anderen Terme, die Unsicherheitsbeiträge der Molmassen der reinen Gase, können vernachlässigt werden.

Ist die Zusammensetzung des betreffenden Gasgemischs in Massenanteilen oder Volumenanteilen gegeben, dann kann die Molmasse des Gemischs mit Hilfe der entsprechenden Summenbeziehung aus Anhang B aus den Molmassen der Komponenten berechnet werden. Ist z. B. die Zusammensetzung in Massenanteilen gegeben, so wird die Molmasse folgendermaßen berechnet:

$$\frac{1}{M_S} = \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i} \quad (34)$$

Die Unsicherheitsbetrachtung für diese Berechnung folgt denselben Prinzipien wie denen für Berechnungen, die von einer molaren Zusammensetzung ausgehen.

Beinhaltet die vorhandene Information über die Zusammensetzung des betreffenden Gasgemischs Angaben in Konzentrationen, so dürfen diese mit Hilfe der Näherung idealer Gase nach 7.5.1 in geeignete Anteile umgerechnet werden, mit denen dann die Molmasse des Gemischs berechnet bzw. abgeschätzt wird.

8.2.2 Realgasfaktor

Für die Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen nach 7.3 wird der Realgasfaktor des betreffenden Gemischs nicht benötigt. Dieser Abschnitt betrifft daher die Umrechnung einzelner Gehalte nach 7.2, insoweit dabei Realgasfaktoren aus vorhandenen Informationen berechnet oder abgeschätzt werden müssen.

Realgasfaktoren von Gasgemischen sind nur in Ausnahmefällen tabelliert worden, z. B. für trockene Luft (siehe Literaturhinweise [10] und [12]). Daher muss der Realgasfaktor eines Gasgemischs in der Regel auf der Grundlage der vorhandenen Information über seine Zusammensetzung berechnet oder abgeschätzt werden.

Der Realgasfaktor eines Gasgemischs kann aus seiner molaren Zusammensetzung und den Realgasfaktoren der Komponenten nach Gleichung (35) berechnet werden.

$$Z_S = f_S \sum_{i=1}^N x_i Z_i \quad (35)$$

Gleichung (35) ist so zu verstehen, dass alle Größen, die von den Zustandsbedingungen abhängen, auf den jeweiligen Druck p und die jeweilige Temperatur T des Gasgemischs bezogen sind.

Sofern diesbezüglich keine speziellen Informationen vorliegen, wird der Mischungsfaktor eines Gasgemischs als eins angesetzt (siehe 8.2.3). Dann vereinfacht sich Gleichung (35) zu einer äquivalenten Form des Amagat'schen Gesetzes.

$$Z_S = \sum_{i=1}^N x_i Z_i \quad (36)$$

Die Standardunsicherheit eines nach Gleichung (36) berechneten Realgasfaktors eines Gemischs ergibt sich durch Kombination der folgenden Beiträge:

- a) die Unsicherheit der Näherung des Mischungsfaktors durch den Wert eins;
- b) die Unsicherheit der Virialkoeffizienten der Komponenten;
- c) die Unsicherheit der Stoffmengenanteile der Komponenten.

Die Unsicherheit der Näherung des Mischungsfaktors durch den Wert eins ist gegeben durch (siehe 8.2.3):

$$u_{\text{mix}}^2(Z_S) = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i^2 x_j^2 (Z_i - Z_j)^2 \quad (37)$$

Die restlichen Beiträge b) und c) zur Unsicherheitsberechnung auf der Grundlage von Gleichung (36) werden ähnlich wie in 8.2.1 berechnet.

Von Ausnahmefällen abgesehen – genormte Referenzbedingungen, für die tabellierte Werte von Realgasfaktoren der Komponenten vorliegen –, wird Gleichung (36) mit der abgebrochenen Virialentwicklung des Realgasfaktors für die jeweiligen Komponenten nach Gleichung (26) kombiniert, d. h.

$$Z_i(p, T) \approx 1 + B'_i(T)p$$

Diese kombinierte Vorgehensweise ist äquivalent dazu, die abgebrochene Virialentwicklung für das gesamte Gasgemisch zu verwenden und den Virialkoeffizienten des Gemischs als Summe der Virialkoeffizienten der Komponenten wie folgt anzugeben:

$$B'_S = \sum x_i B'_i$$

Daher ist der maßgebliche Anwendungsbereich derjenige für die abgebrochene Virialentwicklung des gesamten Gemischs. Diese Näherung ist zulässig für Zustandsbedingungen (Druck p , Temperatur T), bei denen die Dichte des Gasgemischs weniger als 50 % seiner pseudokritischen Dichte beträgt (siehe Literaturhinweis [13]). In Abschnitt A.2 in Anhang A ist die praktische Anwendung dieses Kriteriums unter Verwendung kritischer Daten der Gemischkomponenten festgelegt.

Es kann durchaus möglich sein, dass die abgebrochene Virialentwicklung für das gesamte Gasgemisch noch bei Zustandsbedingungen anwendbar ist, bei denen sie für einzelne Komponenten nicht mehr zulässig ist.

Das Amagat'sche Gesetz, d. h. Gleichung (36), ist Ausgangspunkt für weitere, auf wichtige Fälle der Praxis zugeschnittene Näherungen. Handelt es sich z. B. um ein Gasgemisch, das aus Spurengehalten einer oder mehrerer Komponenten und einem Grundgas zusammengesetzt ist, so ist der Realgasfaktor des Grundgases eine gute Näherung für den Realgasfaktor des Gasgemischs.

Ist die Zusammensetzung des betreffenden Gasgemischs in Volumenanteilen gegeben, so kann der Realgasfaktor des Gemischs aus den Realgasfaktoren der Komponenten unter Verwendung der entsprechenden Summenbeziehung aus Anhang B folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{1}{Z_S} \approx \frac{f_S}{Z_S} = \sum_{i=1}^N \frac{\phi_i}{Z_i} \quad (38)$$

Die Unsicherheitsbetrachtung für diese Berechnung folgt denselben Prinzipien wie denen für Berechnungen, die von einer molaren Zusammensetzung ausgehen.

Beinhaltet die vorhandene Information über die Zusammensetzung des betreffenden Gasgemischs andere Zusammensetzungsgrößen als Stoffmengenanteile oder Volumenanteile, so dürfen diese mit Hilfe der Näherung idealer Gase nach 7.5.1 in geeignete Anteile umgerechnet werden, mit denen dann der Realgasfaktor des Gemischs berechnet bzw. abgeschätzt wird.

Der Mischungsfaktor darf in jedem Fall mittels der einfachen Näherungsansätze aus 7.5 abgeschätzt werden.

ANMERKUNG Für Erdgas und entsprechende Brenngasgemische ist in ISO 6976 [10] [19] eine Alternative zu der in diesem Dokument beschriebenen Berechnung angegeben. Für etwa den gleichen Bereich von Gasgemischen werden in ISO 20765-2 [20] fortgeschrittene Verfahren zur Berechnung verschiedener volumetrischer und kalorischer Eigenschaften, einschließlich Realgasfaktoren, beschrieben. Unter Anwendung ähnlicher Verfahren bietet die NIST-Datenbank REFPROP [17] die direkte Berechnung von Realgasfaktoren und anderen Kenngrößen aus einer festgelegten Gemischzusammensetzung.

8.2.3 Mischungsfaktor

Der Mischungsfaktor wird bei einem Teil der Umrechnungen der Gehalte einzelner Komponenten nach 7.2 wie auch bei einem Teil der Umrechnungen vollständiger Zusammensetzungen nach 7.3 benötigt.

Abgesehen von Fällen starker Wechselwirkungen zwischen Gemischkomponenten, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindung oder zwischen stark polaren Molekülen, liegt der Mischungsfaktor eines Gasgemischs bei Zustandsbedingungen deutlich außerhalb des Kondensationsgebiets nahe bei eins. Daher wird, sofern diesbezüglich keine speziellen Informationen vorliegen, der Mischungsfaktor f_S als eins angesetzt. Die durch diese Näherung bedingte Unsicherheit wird folgendermaßen abgeschätzt:

$$u^2(f_S = 1) = \frac{1}{4} \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i^2 x_j^2 (Z_i - Z_j)^2}{\left(\sum_{k=1}^N x_k Z_k \right)^2} \quad (39)$$

ANMERKUNG Dieser Schätzwert für die Unsicherheit beruht auf der Feststellung, dass in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle der Kreuzvirialkoeffizient B'_{ij} für zwei Gase i und j zwischen den Virialkoeffizienten B'_i und B'_j der betreffenden Gase liegt (siehe Literaturhinweis [22]).

Beinhaltet die vorhandene Information über die Zusammensetzung des betreffenden Gasgemischs andere Zusammensetzungsgrößen als Stoffmengenanteile, so dürfen diese mit Hilfe der Näherung idealer Gase nach 7.5.1 in Stoffmengenanteile umgerechnet werden, mit denen dann die Unsicherheit nach Gleichung (39) abgeschätzt wird.

Für Gemische unpolarer Gase bei den üblichen Referenzbedingungen liegt die nach Gleichung (39) berechnete Standardunsicherheit in der Größenordnung 10^{-3} .

8.3 Grobe Schätzwerte für Unsicherheiten

Für Komponentendaten und Gemischdaten, die nach den in 8.1 und 8.2 beschriebenen Methoden bestimmt werden, lässt sich die Standardunsicherheit folgendermaßen grob abschätzen.

— Für Komponentendaten:

$$u(M_i) \approx 0 \quad (40)$$

$$u(Z_i) \approx \frac{|1 - Z_i|}{\sqrt{3}} \quad (41)$$

— Für Gemischdaten:

$$u(M_S) \approx \sqrt{\sum_{k=1}^{N-1} (M_k - M_N)^2 u^2(x_k)} \quad (42)$$

$$u(Z_S) \approx \frac{|1 - Z_S|}{\sqrt{3}} \quad (43)$$

$$u(f_S) \approx 0 \quad (44)$$

In Gleichung (42) ist die N -te Komponente das Grundgas, dessen Menge im Gemisch durch Differenzbildung bestimmt wird. Gleichung (41) und Gleichung (43) dürfen nicht angewendet werden, falls Realgasfaktoren auf der Grundlage der Näherung idealer Gase mit eins abgeschätzt werden.

Bessere Ergebnisse für die Unsicherheit von Komponentendaten und Gemischdaten sowie von Umrechnungsfaktoren, die aus diesen Daten gewonnen werden, sind durch detaillierte Unsicherheitsberechnungen, wie in 8.1, 8.2 und Abschnitt 9 beschrieben, zu erhalten.

9 Umrechnungsunsicherheit

9.1 Allgemeine Bemerkungen

Bei den meisten praktischen Anwendungen erfordert die Berechnung der Umrechnungsunsicherheit nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren den Einsatz von Computern. Die auftretenden mathematischen Ausdrücke lassen sich – auch wenn sie kompliziert erscheinen – verhältnismäßig leicht mit einem geeigneten Computerprogramm ausführen. In Anhang E wird ein solches Programm, das für diesen Zweck bereitgestellt wird, beschrieben. Dem Anwender dieses Dokuments wird empfohlen, von Rechnungen per Hand Abstand zu nehmen, mit Ausnahme von

- a) Berechnungen für die einfachsten Fälle, und
- b) Berechnungen im Rahmen der Programmvalidierung.

9.2 Umrechnung einzelner Gehalte

Die Umrechnung einzelner Gehalte zwischen verschiedenen Zusammensetzungsgrößen erfolgt durch Multiplikation mit einem Umrechnungsfaktor nach der folgenden schematischen Gleichung:

$$O = \Omega \times I \quad (45)$$

Dabei ist

I die (gegebene) Eingangsgröße;

O die (gewünschte) Ausgangsgröße;

Ω der Umrechnungsfaktor.

Unter der Voraussetzung, dass der Wert des Umrechnungsfaktors unabhängig von dem Wert der Eingangsgröße bestimmt wurde, ergibt sich die Standardunsicherheit der Ausgangsgröße zu

$$\left[\frac{u(O)}{O} \right]^2 = \left[\frac{u(\Omega)}{\Omega} \right]^2 + \left[\frac{u(I)}{I} \right]^2 \quad (46)$$

Bei Verwendung relativer Standardunsicherheiten, $v(x) = u(x)/|x|$, vereinfacht sich die letzte Gleichung folgendermaßen:

$$v^2(O) = v^2(\Omega) + v^2(I) \quad (47)$$

Im Allgemeinen ist der Umrechnungsfaktor ein Produkt oder ein Quotient aus Größen der betreffenden Komponente, Größen des betreffenden Gemischs sowie der Kenngröße $\alpha = p/RT$ für die betreffenden Zustandsbedingungen. Schematisch gilt

$$\Omega = \frac{K \times L \times \dots}{P \times Q \times \dots} \quad (48)$$

Aufgrund dieser Struktur von Ω ergibt sich die relative Standardunsicherheit des Umrechnungsfaktors zu

$$v^2(\Omega) = v^2(K) + v^2(L) + \dots + v^2(P) + v^2(Q) + \dots \quad (49)$$

Diese Gleichung beruht auf der Annahme, dass die Werte der Bestimmungsstücke $K, L, \dots, P, Q, \dots$ voneinander unabhängig ermittelt wurden. Andernfalls müssen entsprechende Korrelationen berücksichtigt werden und in die Berechnung einbezogen werden, falls sie signifikant sind. Ebenso muss in Fällen, wo der Wert des Umrechnungsfaktors unter Verwendung des Wertes der Eingangsgröße ermittelt wurde, die dadurch bedingte Korrelation berücksichtigt werden und in die Berechnung einbezogen werden, falls sie signifikant ist.

Bei allen Unsicherheitsberechnungen wird davon ausgegangen, dass die Zustandsbedingungen (Druck p , Temperatur T) ohne Unsicherheit festgelegt sind. Zusätzlich wird beachtet, dass die Gaskonstante R im überarbeiteten SI keine Unsicherheit aufweist.

ANMERKUNG Für Umrechnungen bei unscharf festgelegten Zustandsbedingungen müssten die Unsicherheitsberechnungen entsprechend ergänzt werden. Diese Ergänzungen würden nicht nur zusätzliche Terme $v^2(p)$, $v^2(T)$ o. Ä. beinhalten, sondern auch Kovarianzterme, die durch Korrelationen zwischen den Messabweichungen bei den Zustandsbedingungen und den Messabweichungen bei den zustandsabhängigen Größen bedingt sind sowie durch Korrelationen zwischen den Messabweichungen bei verschiedenen zustandsabhängigen Größen.

Als Beispiel wird die Gleichung für die Umrechnung von Massenkonzentrationen in Stoffmengenanteile betrachtet:

$$x_i = \frac{Z_S}{\alpha M_i} \beta_i \quad (50)$$

Unter der Voraussetzung, dass die betreffenden Zustandsbedingungen ohne Unsicherheit festgelegt sind wird die relative Standardunsicherheit $v(x_i)$ des Stoffmengenanteils x_i folgendermaßen berechnet:

$$v^2(x_i) = v^2(Z_S) + v^2(M_i) + v^2(\beta_i) \quad (51)$$

Diese Unsicherheitsberechnung beruht auf der Annahme, dass die Größen Z_S , M_i und β_i voneinander unabhängig bestimmt wurden oder dass vorhandene Korrelationen nicht signifikant sind. Das trifft nicht zu, falls der Realgasfaktor des Gemischs aus der Zusammensetzung berechnet wurde und falls dessen Wert stark von der Konzentration der betreffenden Komponente abhängt.

Da die Molmassen reiner Gase sehr genau bekannt sind (siehe 8.1.1), ist der Beitrag der Unsicherheit $v(M_i)$ in Gleichung (51) in der Regel vernachlässigbar. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich die Unsicherheit für die Umrechnung von Massenkonzentrationen in Stoffmengenanteile zu

$$v^2(x_i) = v^2(Z_S) + v^2(\beta_i) \quad (52)$$

Andere Umrechnungen dürfen in ähnlicher Weise behandelt werden, sofern die dabei verwendeten Gemischkenngrößen sämtlich voneinander unabhängig bestimmt wurden.

Fehlen Werte von Gemischkenngrößen, die zur Berechnung von Umrechnungsfaktoren benötigt werden, so dürfen diese Daten aus Kennwerten reiner Gase und Zusammensetzungsdaten unter Verwendung der in 8.2 beschriebenen Methoden berechnet bzw. abgeschätzt werden. Als Folge sind die so erhaltenen Umrechnungsfaktoren u. a. vom Gehalt der betreffenden Komponente abhängig. Das führt zu einer Korrelation zwischen Fehlern im Umrechnungsfaktor Ω und Fehlern in der Eingangsgröße I , die in die Unsicherheitsberechnung einbezogen werden müssen.

Hängt Ω von I ab, so führt die Unsicherheitsberechnung für die schematische Gleichung (45) zu folgendem Ergebnis:

$$v^2(O) = v^2(\Omega) + v^2(I) + 2 \frac{I}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial I} v^2(I) \quad (53)$$

In dieser Gleichung darf der Korrelationsterm gegenüber dem Term $v^2(I)$ vernachlässigt werden, falls

$$\left| \frac{I}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial I} \right| \leq 0,1 \quad (54)$$

Enthält die Gleichung für den Umrechnungsfaktor Ω eine einzige Gemischkenngröße, entweder im Zähler oder im Nenner, bedeutet diese Bedingung, dass die betreffende Komponente höchstens 10 % zu dieser Gemischkenngröße beiträgt.

Ist die Bedingung nach Gleichung (54) erfüllt, so behalten Gleichung (46) und Gleichung (47) ihre Gültigkeit. Beispielsweise ist in dem zuvor betrachteten Fall die Unsicherheitsberechnung nach Gleichung (51) und Gleichung (52) auch dann anwendbar, wenn der Realgasfaktor des Gemischs aus der Zusammensetzung berechnet wurde, sofern in dieser Berechnung der Beitrag der betreffenden Komponente nicht mehr als 10 % beträgt.

Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so muss die Unsicherheitsfortpflanzung von den ursprünglichen Eingangsdaten, d. h. den Daten für die Zusammensetzung des Gemischs und den Daten für die Kenngrößen der Komponenten, ausgehen (siehe 9.3).

9.3 Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen

Bei vollständigen Zusammensetzungen erfolgt die Umrechnung mittels des entsprechenden Faktors aus Tabelle 2. Nach diesem Verfahren wird der betreffende Eingangsanteil (z. B. w_i) mit einem Faktor multipliziert, der folgende Bestandteile hat: Daten für die Gemischzusammensetzung in denselben Anteilen (w_k) und Daten für Kenngrößen der Komponenten (M_k und/oder Z_k). Weiterhin können der Quotient $\alpha = p/(RT)$ und der Mischungsfaktor f_S vorkommen.

Beispielsweise können Massenanteile folgendermaßen in Stoffmengenanteile umgerechnet werden:

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_k w_k/M_k} \quad (55)$$

Die allgemeine Form der auf diese Weise erhaltenen Umrechnungsgleichungen ist folgende:

$$O_i = F_i(I_1, I_2, \dots, I_N, M_1, M_2, \dots, M_N, Z_1, Z_2, \dots, Z_N, f_S, \alpha) \quad (56)$$

Dabei ist

- O_i der Gehalt der Komponente i , angegeben in der Ausgangsgröße;
- F_i die mathematische Funktion, die die Umrechnung der Komponente i beschreibt;
- I_i der Gehalt der Komponente i , angegeben in der Eingangsgröße;
- I_k ($k \neq i$) der Gehalt der Komponente i , angegeben in der Eingangsgröße;
- M_i (M_k) die Molmasse der Komponente i (k);
- Z_i (Z_k) der Realgasfaktor der Komponente i (k);
- f_S der Mischungsfaktor des Gasgemischs S ;
- α die Abkürzung für den Quotienten $p/(RT)$.

Die Standardunsicherheit für eine einzelne nach Gleichung (56) bestimmte Ausgangsgröße O_i ergibt sich durch Kombination der Unsicherheitsbeiträge der Eingangsgrößen wie folgt:

$$u^2(O_i) = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial Z_k} \right)^2 u^2(Z_k) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_k} \right)^2 u^2(M_k) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial f_S} \right)^2 u^2(f_S) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right)^2 u^2(I_k) + 2 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right) \left(\frac{\partial F_i}{\partial I_l} \right) u(I_k, I_l) \quad (57)$$

Neben den Varianzen (quadrierte Standardunsicherheiten) der Eingangsgrößen enthält diese Gleichung auch den Beitrag der Kovarianzen $u(I_k, I_l)$ zwischen den Eingangsdaten der Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten. Der Beitrag der Kovarianzen zwischen Molmassen von Komponenten mit gemeinsamen Elementen ist vergleichsweise gering und wird daher vernachlässigt.

Bei der Unsicherheitsberechnung nach Gleichung (57) wurde die Unsicherheit $u(\alpha)$ als vernachlässigbar betrachtet. Sofern der Mischungsfaktor f_S auftritt, wird er im Regelfall als eins angesetzt. Dann ist $u(f_S)$ die durch diese Näherung bedingte Unsicherheit (siehe 8.2.3).

Die letzte Summe in Gleichung (57) berücksichtigt den Umstand, dass vollständige Zusammensetzungen stets signifikant korreliert sind. Das liegt u. a. daran, dass die Gehalte der Gemischkomponenten in Anteilen sich definitionsgemäß zu eins addieren.

Bei Gasgemischen mit einem Grundgas N , dessen Gehalt durch Differenzbildung bestimmt wird, während die Gehalte aller anderen Komponenten voneinander unabhängig bestimmt werden, lässt sich die explizite Verwendung von Korrelationen durch Elimination des Grundgasgehalts vermeiden. Diese Vorgehensweise ist jedoch nicht allgemein anwendbar und hat rechentechnische Nachteile. Deshalb wird in diesem Dokument die Korrelation zwischen Zusammensetzungsdaten in vollem Umfang behandelt. Verfahren zur Bestimmung der Varianzen und Kovarianzen von Eingangsdaten der Zusammensetzung werden in 9.5 beschrieben.

Die Unsicherheitsberechnungen für die Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen nach Gleichung (57) lassen sich bequem mit Hilfe numerischer Differentiation in Verbindung mit Tabellenkalkulation durchführen, wie in 9.4 kurz beschrieben.

Die Beschränkung der Unsicherheitsbetrachtung auf die Unsicherheit einzelner Umrechnungsergebnisse O_i ist völlig ausreichend, solange die Größen O_i ausschließlich einzeln verwendet werden. Werden jedoch mehrere dieser Größen gemeinsam in derselben Applikation verwendet, so muss die Korrelation zwischen ihnen berücksichtigt werden. Diese Korrelation wird durch die Kovarianzen $u(O_i, O_j)$ quantifiziert, die folgendermaßen aus den Varianzen und Kovarianzen der Eingangsdaten berechnet werden:

$$u(O_i, O_j) = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial Z_k} \right) \left(\frac{\partial F_j}{\partial Z_k} \right) u^2(Z_k) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial M_k} \right) \left(\frac{\partial F_j}{\partial M_k} \right) u^2(M_k) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial f_S} \right) \left(\frac{\partial F_j}{\partial f_S} \right) u^2(f_S) \\ + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right) \left(\frac{\partial F_j}{\partial I_k} \right) u^2(I_k) + \sum_{k=1}^{N-l} \sum_{l=k+1}^N \left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial I_k} \right) \left(\frac{\partial F_j}{\partial I_l} \right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial I_l} \right) \left(\frac{\partial F_j}{\partial I_k} \right) \right] u(I_k, I_l) \quad (58)$$

Die Symbole in dieser Gleichung sind dieselben wie in Gleichung (57).

Die Berechnung der Kovarianzen für die Ausgangsdaten bei der Umrechnung vollständiger Zusammensetzungen nach Gleichung (58) lässt sich bequem mit Hilfe numerischer Differentiation in Verbindung mit Tabellenkalkulation durchführen, wie in 9.4 kurz beschrieben.

9.4 Unsicherheitsberechnung mittels numerischer Differentiation

In schematischer Darstellung hat die Unsicherheitsberechnung für eine Größe Y , die als Funktion mehrerer Eingangsgrößen $P, Q, \dots$ gegeben ist, folgende Form:

$$u^2(Y) = \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)^2 u^2(P) + \left(\frac{\partial Y}{\partial Q} \right)^2 u^2(Q) + \dots + 2 \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial Y}{\partial Q} \right) u(P, Q) + \dots \quad (59)$$

In dieser Gleichung lassen sich die Produkte $(\partial Y / \partial P) u(P)$, $(\partial Y / \partial Q) u(Q)$ usw. einer Ableitung mit der Standardunsicherheit der betreffenden Eingangsgröße wie folgt durch endliche Differenzen approximieren:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right) u(P) \approx Y[P + u(P)/2] - Y[P - u(P)/2] \quad (60)$$

Falls in Gleichung (59) Korrelationsterme nicht vorkommen bzw. nicht signifikant sind, ergibt sich die Standardunsicherheit $u(Y)$ durch Berechnung dieser Differenzen, eine für jede Eingangsgröße; quadratische Addition der Differenzen; Ziehen der Wurzel aus der Summe. Diese Rechnung lässt sich bequem mit einem Tabellenkalkulationsprogramm durchführen (siehe Literaturhinweise [5] und [6]).

Müssen Korrelationen einbezogen werden, so ist dieselbe Technik anwendbar. Dann werden Kovarianzen $u(P, Q)$ zwischen Eingangsgrößen als Produkt aus den beiden Standardunsicherheiten $u(P)$, $u(Q)$ und dem Korrelationskoeffizienten $r(P, Q)$ angegeben.

$$u(P, Q) = r(P, Q) u(P) u(Q) \quad (61)$$

Mit dieser Darstellung der Kovarianzen wird ein Korrelationsterm folgendermaßen angegeben:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial Y}{\partial Q} \right) u(P, Q) = \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right) u(P) \right] \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial Q} \right) u(Q) \right] r(P, Q) \quad (62)$$

Mit der Näherung durch endliche Differenzen nach Gleichung (60) lassen sich die Korrelationsterme aus Produkten von Differenzen und Korrelationskoeffizienten berechnen. Eine Einbeziehung von Korrelationstermen kann in der Tabellenkalkulationstechnik leicht umgesetzt werden.

Die Näherung durch endliche Differenzen lässt sich in gleicher Weise bei der Berechnung von Kovarianzen zwischen Ausgangsgrößen nach Gleichung (63) einsetzen.

$$u(Y, Y') = \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial Y'}{\partial P} \right) u^2(P) + \left(\frac{\partial Y}{\partial Q} \right) \left(\frac{\partial Y'}{\partial Q} \right) u^2(Q) + \dots + \\ \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right) \left(\frac{\partial Y'}{\partial Q} \right) + \left(\frac{\partial Y}{\partial Q} \right) \left(\frac{\partial Y'}{\partial P} \right) \right] u(P, Q) + \dots \quad (63)$$

Alle in Gleichung (63) auftretenden Terme lassen sich aus Produkten von Differenzen der betreffenden Ausgangsgrößen und Korrelationskoeffizienten zwischen Eingangsgrößen berechnen.

9.5 Varianzen und Kovarianzen von Eingangsdaten der Zusammensetzung

9.5.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Varianzen und Kovarianzen von Eingangsdaten der Zusammensetzung ergeben sich aus der Unsicherheitsbetrachtung für das Verfahren, mit dem die Eingangszusammensetzung bestimmt wurde. Bei einem analysierten Gemisch ist das ein Analysenverfahren oder eine Kombination verschiedener Analysenverfahren. Bei synthetischen Gemischen ist es das Herstellungsverfahren, das jedoch häufig mit Analysenverfahren zwecks Verifizierungsanalyse kombiniert wird.

Für den Gehalt einer festgelegten Komponente ergibt sich die Varianz durch Kombination der Varianzen zu den relevanten Parametern, die das Ergebnis der Gemischanalyse bzw. das der Gemischherstellung bestimmen. Bei Korrelationen zwischen relevanten Parametern müssen Kovarianzen in die Unsicherheitsberechnung einbezogen werden. Die allgemeine Form dieser Rechnungen ist dieselbe wie bei Gleichung (57). Meistens lassen sich jedoch Korrelationen durch Rückgriff auf die ursprünglichen Eingangsgrößen des Analysenverfahrens bzw. des Herstellungsverfahrens vermeiden.

Kovarianzen für die Gehalte verschiedener Komponenten ergeben sich durch Kombination der Varianzen zu allen gemeinsamen relevanten Parametern sowie gegebenenfalls Kovarianzen zwischen ihnen. Die allgemeine Form dieser Rechnungen ist dieselbe wie bei Gleichung (58). Aber auch wenn die verschiedenen Komponenten unabhängig voneinander bestimmt werden, d. h. ohne gemeinsame signifikante Messabweichungen, führen Normierung und Vervollständigung zu signifikanten Korrelationen. Die durch diese Korrelationen bedingten Kovarianzen werden nach 9.5.2 berechnet.

9.5.2 Korrelationseffekte bei vollständigen Zusammensetzungen

9.5.2.1 Allgemeines

Definitionsgemäß ist bei jedem Gasgemisch die Summe der Stoffmengenanteile aller Komponenten gleich eins. Das gilt ebenso für Massenanteile und Volumenanteile. In der Gasanalytik wird diese Tatsache für zwei verschiedene Zwecke genutzt:

- a) zur Vervollständigung von Zusammensetzungsdaten, wenn der Anteil des Matrixgases nicht bestimmt wurde;
- b) zur Korrektur der unnormierten Zusammensetzungsdaten mit Hilfe eines Normierungsfaktors.

In beiden Fällen ist das Ergebnis ein Satz von Zusammensetzungsdaten, bei dem sich die Anteile der festgelegten Komponenten zu eins addieren. Das hat erhebliche Korrelationen zwischen Messabweichungen bei den Anteilen der verschiedenen Komponenten zur Folge, die in der Unsicherheitsberechnung berücksichtigt werden müssen.

9.5.2.2 Grundgasanteil als Differenz

Sehr oft wird bei der vollständigen Gemischanalyse der Anteil des Grundgases nicht direkt bestimmt. Stattdessen wird er als Differenz zu 1 berechnet, d. h. durch Addition der Anteile aller anderen Komponenten und Subtraktion dieser Summe von 1.

Im Folgenden wird ein Gasgemisch mit Komponenten 1, 2, ..., N betrachtet, wobei N das Grundgas ist. Des Weiteren wird angenommen, dass die anderen Komponenten unabhängig voneinander bestimmt wurden: als Stoffmengenanteile $x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$ mit Unsicherheiten $u(x_1), u(x_2), \dots, u(x_{N-1})$ und keinerlei Kovarianzen zwischen den x_i . Dann sind der Stoffmengenanteil des Grundgases und seine Unsicherheit gegeben durch:

$$x_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} x_i \quad (64)$$

$$u^2(x_N) = \sum_{i=1}^{N-1} u^2(x_i) \quad (65)$$

Messabweichungen bei den Stoffmengenanteilen $x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$ in Gleichung (64) — die sämtlich voneinander unabhängig sind — verursachen Messabweichungen bei dem Stoffmengenanteil x_N . Aufgrund dieser Korrelation zwischen Messabweichungen besteht eine Kovarianz zwischen dem Grundgas und jeder der anderen Komponenten wie folgt:

$$u(x_i, x_N) = u(x_N, x_i) = -u^2(x_i) \quad (66)$$

Diese Kovarianzen müssen bei der Unsicherheitsberechnung für jede Umrechnung der Zusammensetzung $x_1, x_2, \dots, x_N$ einbezogen werden.

9.5.2.3 Normierung mit einem Faktor

In der Erdgasanalytik wird der Gehalt der Hauptkomponente (Methan) häufig direkt bestimmt. Bei der üblichen Vorgehensweise werden dann die zunächst erhaltenen Stoffmengenanteile $x'_1, x'_2, \dots, x'_N$ durch Anwendung eines Normierungsfaktors $1/\sum x'_k$ folgendermaßen normiert:

$$x_i = \frac{x'_i}{\sum_{k=1}^N x'_k} \quad (67)$$

Die Stoffmengenanteile $x'_1, x'_2, \dots, x'_N$ müssen vollständig unabhängig voneinander bestimmt werden, mit Unsicherheiten $u(x'_1), u(x'_2), \dots, u(x'_N)$ und keinerlei Kovarianzen zwischen den x'_i . Eine Messabweichung bei einem der unnormierten Stoffmengenanteile in Gleichung (67) verursacht einen Fehler in dem Normierungsfaktor und dadurch eine Messabweichung bei jedem der normierten Anteile. Aufgrund dieser Korrelation besteht zwischen allen normierten Stoffmengenanteilen eine Kovarianz, die durch Gleichung (69) gegeben ist. Zusätzlich zur Erzeugung von Korrelationen wirkt sich die Normierung jedoch auch auf die Varianzen der Anteile der Komponenten nach Gleichung (68) aus.

$$u^2(x_i) = \frac{(1 - 2x_i) u^2(x'_i) + x_i^2 \sum_{k=1}^N u^2(x'_k)}{\left(\sum_{k=1}^N x'_k \right)^2} \quad (68)$$

$$u(x_i, x_j) = \frac{-x_i u^2(x'_j) - x_j u^2(x'_i) + x_i x_j \sum_{k=1}^N u^2(x'_k)}{\left(\sum_{k=1}^N x'_k \right)^2} \quad (69)$$

Beides, die veränderten Varianzen und die zusätzlichen Kovarianzen müssen bei der Unsicherheitsberechnung für jede Umrechnung der Zusammensetzung $x_1, x_2, \dots, x_N$ einbezogen werden.