

Gasanalyse

## Zusammensetzungsgrößen, Realgasfaktor

Grundlagen

**DIN**  
**51 896**

Teil 1

Gas analysis; Quantities of composition, compressibility factor; Basis

Analyse des gaz; Grandeurs de composition, facteur de compressibilité des gaz; Principes de base

**1 Zweck**

In dieser Norm werden die zur Beschreibung von Gasgemischen gebräuchlichen Zusammensetzungsgrößen<sup>1)</sup>

Stoffmengenanteil  $x(X_i)$  Stoffmengenkonzentration  $c(X_i)$   
 Volumenanteil  $\varphi(X_i)$  Volumenkonzentration  $\sigma(X_i)$   
 Massenanteil  $w(X_i)$  Massenkonzentration  $\beta(X_i)$

aufgeführt und die Beziehungen zwischen diesen Größen unter Berücksichtigung des Realgasfaktors für die Bedürfnisse der Gasanalytik dargestellt. Dabei werden Abweichungen realer Gase und Gasgemische vom idealen Verhalten in vollem Umfang berücksichtigt.

**2 Allgemeines**

Als Gasgemisch wird eine gasförmige Mischphase bezeichnet, deren Bestandteile bei den Zustandsbedingungen des Gasgemisches chemisch nicht miteinander reagieren.

Bestandteil eines Gasgemisches kann auch ein Stoff sein, der unter den Zustandsbedingungen des Gasgemisches (Druck und Temperatur) für sich allein betrachtet nicht gasförmig ist.

Zur Darstellung der Zusammensetzungsgrößen eines Gasgemisches aus  $N$  Bestandteilen  $X_i$  werden folgende Größen verwendet:

Masse  $m(X_i)$ , Volumen  $V(X_i)$ , Stoffmenge  $n(X_i)$  der einzelnen Bestandteile  $X_i$  und Masse  $m_G$ , Volumen  $V_G$  bzw. Stoffmenge  $n_G$  des Gasgemisches  $G$

Die im Text verwendeten Indices  $i$  und  $j$  haben folgende Bedeutung:

- i Laufzahl des zu betrachtenden Bestandteils des Gasgemisches
- j Laufzahl für alle Bestandteile 1 bis  $N$  des Gasgemisches

Eine Zusammensetzungsgröße in Wortverbindung mit „Anteil“ ist der Quotient aus der Größe  $m(X_i)$ ,  $V(X_i)$  oder  $n(X_i)$  für den Bestandteil  $X_i$  und der Summe der gleichartigen Größen aller  $N$  Bestandteile des Gasgemisches.

Eine Zusammensetzungsgröße in Wortverbindung mit „Konzentration“ ist der Quotient aus der Größe  $m(X_i)$ ,  $V(X_i)$  oder  $n(X_i)$  für den Bestandteil  $X_i$  und dem Volumen  $V_G$  des Gasgemisches  $G$ .

<sup>1)</sup> Begriffe siehe auch DIN 1310

<sup>2)</sup>  $1 \mu\text{mol/mol} = 10^{-6} \text{ mol/mol} = 1 \text{ ppm}$

Für reale Gasgemische gilt  $m_G = \sum_{j=1}^N m(X_j)$  (siehe Abschnitt 3.6) und  $n_G = \sum_{j=1}^N n(X_j)$  (siehe Abschnitt 3.2), jedoch in der Regel  $V_G \neq \sum_{j=1}^N V(X_j)$  (siehe Abschnitt 3.4),

weil sich beim Vermischen unterschiedlicher Bestandteile Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte ergeben, die zu einer Volumenverkleinerung bzw. -vergrößerung führen können.

**3 Begriffe****3.1 Gehalt**

Als Oberbegriff für die Zusammensetzungsgrößen wird Gehalt verwendet. Er darf jedoch nur für die qualitativen Aussagen über die Zusammensetzung eines Gasgemisches angewendet werden, d. h. nicht zusammen mit Größenwerten. Gleiches gilt für die Begriffe Anteil und Konzentration, die in dieser Norm die Zusammensetzungsgrößen in Wortverbindung mit Anteil bzw. Konzentration erfassen.

Bei quantitativen Angaben wird anstelle des Namens Gehalt die jeweils benutzte Zusammensetzungsgröße, z. B. Massenanteil oder Massenkonzentration, zusammen mit ihrem Namen und/oder mit dem Größenzeichen angegeben. Der Stoffname wird dem Größenzeichen angefügt.

Beispiele:

Der Schwefeldioxid-Gehalt der Luft als Massenkonzentration  $\beta(\text{SO}_2)$  beträgt  $1 \text{ mg/m}^3$ .

Der Wasserstoffgehalt eines Formiergases als Volumenanteil beträgt 10 %.

**3.2 Stoffmengenanteil**

Der Stoffmengenanteil  $x(X_i)$  des Bestandteils  $X_i$  ist der Quotient aus der Stoffmenge  $n(X_i)$  des Bestandteils  $X_i$  und der Summe der Stoffmengen  $\sum_{j=1}^N n(X_j) = n_G$  aller  $N$  Bestandteile des Gasgemisches.

$$x(X_i) = \frac{n(X_i)}{n_G} \quad (1)$$

SI-Einheit: mol/mol

übliche Angaben: mol/mol, mmol/mol,  $\mu\text{mol/mol}^2$

Fortsetzung Seite 2 bis 8

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.  
 Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP  
 Normenausschuß Bergbau (FABERG) im DIN

Der Stoffmengenanteil  $x(X_i)$  ist unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches.

### 3.3 Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration  $c(X_i)$  des Bestandteiles  $X_i$  ist der Quotient aus der Stoffmenge  $n(X_i)$  des Bestandteiles  $X_i$  und dem Volumen  $V_G$  des Gasgemisches.

$$c(X_i) = \frac{n(X_i)}{V_G} \quad (2)$$

SI-Einheit: mol/m<sup>3</sup>

übliche Angaben: mol/m<sup>3</sup>, mol/l, mmol/l

Die Stoffmengenkonzentration  $c(X_i)$  ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

### 3.4 Volumenanteil

Der Volumenanteil  $\varphi(X_i)$  eines Bestandteiles  $X_i$  ist der Quotient aus dem Volumen  $V(X_i)$  des Bestandteiles  $X_i$

und der Summe der Volumina  $\sum_{j=1}^N V(X_j)$  aller  $N$  Bestandteile des Gasgemisches vor dem Mischen.

$$\varphi(X_i) = \frac{V(X_i)}{\sum_{j=1}^N V(X_j)} \quad (3)$$

Alle Volumina müssen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur bezogen sein. Alle Bestandteile müssen bei diesem Druck und dieser Temperatur gasförmig sein.

SI-Einheit: m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

übliche Angaben: m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, ml/l, µl/l<sup>3</sup>)

Der Volumenanteil  $\varphi(X_i)$  ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

### 3.5 Volumenkonzentration

Die Volumenkonzentration  $\sigma(X_i)$  eines Bestandteiles  $X_i$  ist der Quotient aus dem Volumen  $V(X_i)$  des Bestandteiles  $X_i$  und dem Volumen  $V_G$  des Gasgemisches, d.h. nach dem Mischen.

$$\sigma(X_i) = \frac{V(X_i)}{V_G} \quad (4)$$

Alle Volumina müssen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur bezogen sein.

SI-Einheit: m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

übliche Angaben: m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, ml/l, µl/l

Die Volumenkonzentration  $\sigma(X_i)$  ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

Anmerkung zu den Abschnitten 3.4 und 3.5: Die Volumenkonzentration  $\sigma(X_i)$  ist nur dann dem Volumenanteil  $\varphi(X_i)$  — beide bezogen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur — gleich, wenn

$$\sum_{j=1}^N V(X_j) = V_G \text{ ist.}$$

### 3.6 Massenanteil

Der Massenanteil  $w(X_i)$  eines Bestandteiles  $X_i$  ist der Quotient aus der Masse  $m(X_i)$  des Bestandteiles  $X_i$  und

der Summe der Massen  $\sum_{j=1}^N m(X_j) = m_G$  aller  $N$  Bestandteile des Gasgemisches.

$$w(X_i) = \frac{m(X_i)}{m_G} \quad (5)$$

SI-Einheit: kg/kg

übliche Angaben: kg/kg, g/kg, mg/kg<sup>4</sup>), µg/kg

Der Massenanteil ist unabhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches.

### 3.7 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration  $\beta(X_i)$  eines Bestandteiles  $X_i$  ist der Quotient aus der Masse  $m(X_i)$  des Bestandteiles  $X_i$  und dem Volumen  $V_G$  des Gasgemisches.

$$\beta(X_i) = \frac{m(X_i)}{V_G} \quad (6)$$

SI-Einheit: kg/m<sup>3</sup>

übliche Angaben: kg/m<sup>3</sup>, g/m<sup>3</sup>, mg/m<sup>3</sup>

Die Massenkonzentration  $\beta(X_i)$  ist abhängig von Druck und Temperatur des Gasgemisches; deshalb sind Druck und Temperatur anzugeben.

## 4 Beziehungen zwischen den Zusammensetzungsgrößen

Grundlage der Umrechnung von volumenbezogenen Zusammensetzungsgrößen in andere Zusammensetzungsgrößen ist die Zustandsgleichung (7) für reale Gase und Gasgemische:

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (7)$$

Hierin bedeuten:

$p$  (Absoluter) Druck des Gases oder Gasgemisches

$V$  Volumen des Gases oder Gasgemisches

$Z$  Realgasfaktor des Gases oder Gasgemisches

$n$  Stoffmenge des Gases oder Gasgemisches

$T$  Thermodynamische (absolute) Temperatur des Gases oder Gasgemisches

$R$  Allgemeine Gaskonstante (8,31451 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>)

Der Realgasfaktor  $Z$  ist eine von dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  abhängige stoffspezifische Größe.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (7) sowie der Beziehung  $m(X_i) = M(X_i) \cdot n(X_i)$  ergeben sich die im Anhang A tabellarisch angegebenen Beziehungen für die Umrechnung der Zusammensetzungsgrößen, wobei  $M(X_i)$  die molare Masse der Beimengung  $X_i$ ,  $Z(X_i)$  der Realgasfaktor der Beimengung  $X_i$  und  $Z_G$  der Realgasfaktor des Gasgemisches  $G$  ist.

## 5 Realgasfaktoren von Gasen und Gasgemischen

### 5.1 Allgemeines

Wie aus den Tabellen A.5, A.6, A.7 und A.8 ersichtlich ist, erfordern viele Umrechnungen zwischen den einzelnen Zusammensetzungsgrößen die Kenntnis der Realgasfaktoren  $Z(X_i)$  der einzelnen Bestandteile und/oder des Realgasfaktors  $Z_G$  des Gasgemisches.

Für eine Reihe von Gasen und für einige Gasgemische liegt der Realgasfaktor  $Z(X_i)$  bzw.  $Z_G$  in tabellierter Form vor (siehe z. B. DIN 1871 und [1]).

DIN 1871 enthält außerdem Angaben zur Berechnung der Realgasfaktoren der dort aufgeführten Stoffe für andere Zustandsbedingungen im Temperaturbereich von 0 bis 30 °C und für Drücke bis 2 bar.

<sup>3)</sup> 1 µl/l = 10<sup>-6</sup> l/l = 1 ppm

<sup>4)</sup> 1 mg/kg = 10<sup>-3</sup> g/10<sup>3</sup> g = 1 ppm

Tabelle 1. Größenordnung der Abweichung des Realgasfaktors einiger Gase von  $Z = 1$  für Drücke bis 2 bar und Temperaturen zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$ 

1 - Z								
$-1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub>	CO	Ar	CH <sub>4</sub>	BF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
He	N <sub>2</sub>	NO	Kr	CF <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Ne	Luft	O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
				N <sub>2</sub> O	HCl	NH <sub>3</sub>		
				SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	SF <sub>6</sub>		
				Xe				

Darüber hinaus kann der Realgasfaktor auch mit Zustandsgleichungen berechnet oder experimentell bestimmt werden.

## 5.2 Realgasfaktoren $Z(X_i)$ von Gasen

Für Drücke bis 2 bar und Temperaturen zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$  weichen die Realgasfaktoren  $Z$  von vielen Gasen nur wenig von  $Z = 1$  ab (siehe Tabelle 1).

Wenn die Dichte  $\rho(X_i)$  des Gases bei den vorgegebenen Bedingungen (Druck, Temperatur) bekannt ist, kann  $Z(X_i)$  nach Gleichung (8) berechnet werden.

$$Z(X_i) = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{\rho(X_i)} \cdot M(X_i) \quad (8)$$

Für Drücke bis 2 bar und Temperaturen von 0 bis  $30^\circ\text{C}$  kann auch die nach dem 2. Glied abgebrochene Virialentwicklung nach der Dichte oder nach dem Druck verwendet werden. Entwickelt man den Realgasfaktor als Polynom des Druckes, der in den meisten praktisch auftretenden Fällen eher bekannt ist als die Dichte, lautet die Gleichung:

$$Z(p, T) = 1 + B(T) \cdot p \quad (9)$$

Hierin bedeuten:

$B(T)$  2. Virialkoeffizient in  $\text{bar}^{-1}$   
 $p$  Absoluter Druck in bar

Für diesen Druck- und Temperaturbereich sind in DIN 1871 und auch in [2] für eine Reihe von Stoffen Werte für den 2. Virialkoeffizienten angegeben.

Die Virialentwicklung als Polynom der Dichte ergibt genauere Werte für  $Z$ . Die ebenfalls nach dem 2. Glied abgebrochene Virialentwicklung führt zu der Gleichung:

$$Z(\rho_m, T) = 1 + B'(T) \cdot \rho_m \quad (10)$$

Hierin bedeuten:

$B'(T)$  2. Virialkoeffizient in  $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$   
 $\rho_m$  Molare Dichte in  $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$B$  und  $B'$  lassen sich wie folgt mit Hilfe der Temperatur und der Allgemeinen Gaskonstanten  $R$  ineinander umrechnen.

$$B' = B \cdot R \cdot T \quad (11)$$

## 5.3 Realgasfaktoren $Z_G$ von Gasgemischen

### 5.3.1 Allgemeines

Der Realgasfaktor  $Z_G$  eines Gasgemisches ist nicht nur von Druck und Temperatur abhängig, sondern berücksich-

tigt zusätzlich zwischenmolekulare Kräfte zwischen den unterschiedlichen Bestandteilen des Gemisches, so daß er außerdem von der Zusammensetzung abhängig ist.

### 5.3.2 Berechnung aus der Gasdichte

Sind die Dichte  $\rho_G$  und die Stoffmengenanteile eines Gasgemisches bei den vorgegebenen Bedingungen (Druck, Temperatur) bekannt, kann der Realgasfaktor  $Z_G$  analog zu Gleichung (8) nach Gleichung (12) berechnet werden.

$$Z_G = \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{\rho_G} \cdot \sum_{j=1}^N M(X_j) \cdot x(X_j) \quad (12)$$

### 5.3.3 Virialentwicklung

Für Drücke bis 2 bar und Temperaturen von 0 bis  $30^\circ\text{C}$  können für die Berechnung des Realgasfaktors  $Z_G$  eines Gasgemisches analog zur Gleichung (9) die Gleichungen (13) und (14) verwendet werden. Dies gilt jedoch nur, wenn die zwischenmolekularen Kräfte der Bestandteile des Gasgemisches klein sind. Dies kann bei polaren oder stark polarisierbaren Stoffen nicht vorausgesetzt werden. Auch wenn H<sub>2</sub>, He oder Ne Bestandteile des Gasgemisches sind, können diese Gleichungen zu falschen Ergebnissen führen.

$$Z_G(p, T) = 1 + B_G(T) \cdot p \quad (13)$$

$$B_G(T) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x(X_i) \cdot B_{ij}(T) \cdot x(X_j) \quad (14)$$

Hierin bedeuten:

$B_G(T)$  2. Virialkoeffizient des Gasgemisches  
 $B_{ij}(T)$  für  $i = j$  2. Virialkoeffizient des Bestandteiles  $X_i$   
 $B_{ij}(T)$  für  $i \neq j$  Kreuzvirialkoeffizienten, welche die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen  $X_i$  und  $X_j$  des Gasgemisches berücksichtigen. Es gilt  $B_{ij}(T) = B_{ji}(T)$ .

Für eine Reihe von binären Gemischen sind experimentell bestimmte Kreuzvirialkoeffizienten in [2] angegeben.

Fehlen solche Angaben, so können die Kreuzvirialkoeffizienten mittels empirischer Kombinationsregeln aus den Virialkoeffizienten je zweier Gemischbestandteile näherungsweise berechnet werden.

In der Regel liegt der Wert des Kreuzvirialkoeffizienten  $B_{ij}$  zwischen den Werten von  $B_{ii}$  und  $B_{jj}$ , so daß sich das arithmetische Mittel als Schätzwert anbietet.