

E DIN EN ISO 6974-4:2025-04 (D/E)

Erscheinungsdatum: 2025-03-14

Erdgas - Bestimmung der Zusammensetzung und der damit verbundenen Unsicherheit durch Gaschromatographie - Teil 4: Leitfaden für die Gasanalyse (ISO/DIS 6974-4:2025); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 6974-4:2025

Natural gas - Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography - Part 4: Guidance on gas analysis (ISO/DIS 6974-4:2025); German and English version prEN ISO 6974-4:2025

Inhalt	Seite
Europäisches Vorwort.....	13
Vorwort.....	14
Einleitung.....	15
1 Anwendungsbereich.....	16
2 Normative Verweisungen.....	16
3 Begriffe.....	16
4 Symbole.....	16
5 Überblick.....	17
6 Probe.....	18
6.1 Allgemeines.....	18
6.2 Herkunft des Gases.....	18
6.3 Probenphase.....	19
6.4 Probendruck.....	19
6.5 Probenahme.....	20
7 Probenaufgabe.....	20
7.1 Allgemeines.....	20
7.2 Probenschleife.....	20
7.2.1 Allgemeines.....	20
7.2.2 Temperatur der Probenschleife.....	20
7.2.3 Druck innerhalb der Schleife.....	21
7.2.4 Absperren der Probe vor der Injektion.....	21
7.2.5 Auswirkung des Atmosphärendrucks.....	21
7.3 Injektion.....	21
7.4 Injektion unter Vakuum.....	23
8 Trennung.....	24
8.1 Allgemeines.....	24
8.2 Säulen.....	24
8.3 Trägergas.....	24
8.3.1 Gasarten.....	24
8.3.2 Durchflussmenge des Trägergases.....	25
8.3.3 Reinheit von Träger- und Hilfgas.....	25
8.4 Temperatur.....	26
8.5 Trennsäulen.....	27
8.6 Rückspülung.....	27
8.7 Wartung in Bezug auf die Säulenleistung.....	28
8.8 Umgebungsbedingungen.....	28
8.9 Allgemeiner Aufbau.....	29

8.10	Korrektur für vorhandenen Sauerstoff und vorhandenes Argon.....	29
8.10.1	Allgemeines.....	29
8.10.2	Gas mit Sauerstoffgehalt	29
8.10.3	Gas mit Argongehalt	30
8.10.4	Korrektur für die Kontamination mit Luft für Einzelproben von Erdgas	30
8.10.5	Korrektur, wenn der Argongehalt bestimmt wurde.....	31
8.10.6	Korrektur, wenn der Argongehalt nicht bestimmt wurde.....	32
9	Detektion	33
9.1	Typische Detektoren für die Analyse von Erdgas.....	33
9.2	Peakauflösung.....	33
9.3	Detektor	37
10	Datenverarbeitung	38
10.1	Daten	38
10.1.1	Allgemeines.....	38
10.1.2	Umsetzung der Daten.....	38
10.1.3	Zuordnung oder Identifikation von Peaks.....	38
10.1.4	Dateiformat.....	38
10.2	Peakintegration	39
10.2.1	Allgemeines.....	39
10.2.2	Kurzbeschreibung.....	39
10.3	Chromatogramm	40
10.3.1	Allgemeines.....	40
10.3.2	Datei	40
10.3.3	A/D-Umsetzung.....	41
10.3.4	Abtastfrequenz.....	41
11	Kalibrierung.....	41
12	Optimierung.....	41
12.1	Allgemeines.....	41
12.2	Verfahren.....	41
12.3	Wiederholpräzision.....	42
13	Präzision und Bias	42
14	Verwendung von Kontrolldiagrammen (aus ISO 6975:1997).....	42
15	Prüfbericht	45
Anhang A (informativ) Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff,		
	Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen bis C8 mit zwei gepackten Säulen	46
A.1	Anwendungsbereiche	46
A.2	Kurzbeschreibung.....	46
A.3	Materialien	47
A.3.1	Für die Bestimmung von Helium, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.....	47
A.4	Geräte.....	48
A.4.1	Laborator-Gaschromatographiesystem,.....	48
A.5	Durchführung.....	51
A.5.1	Betriebsbedingungen bei der Gaschromatographie.....	51
A.5.2	Leistungsanforderungen.....	53
A.5.3	Bestimmung.....	53
A.6	Beispiel: Gaschromatographiesystem mit einem einzelnen Ofen, bestehend aus zwei Säulen.....	54
Anhang B (informativ) Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C1- bis C5- und C6+-		
	Kohlenwasserstoffen für ein Labor- und Online-Messsystem mit zwei Säulen	57
B.1	Anwendungsbereiche	57
B.2	Kurzbeschreibung.....	57
B.3	Materialien	58
B.3.1	Trägergas Helium,.....	58

B.3.2	Gebrauchsreferenzgasgemische (WRM),.....	58
B.4	Geräte.....	58
B.4.1	Labor-Gaschromatographiesystem,.....	58
B.5	Durchführung.....	59
B.5.1	Betriebsbedingungen bei der Gaschromatographie.....	59
B.5.2	Leistungsanforderungen — Peakauflösung.....	64
B.5.3	Bestimmung — Ablauf der Analyse.....	65
B.6	Angabe der Ergebnisse.....	65
B.6.1	Berechnungen.....	65
B.6.2	Präzision und Genauigkeit.....	65
B.7	Verfahren zum Einstellen der Ventilsteuerzeiten und der Durchflussbegrenzung.....	65
B.8	Einstellung der Endzeit.....	66
Anhang C (informativ) Isothermes Verfahren für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, C1- bis C5-		
	Kohlenwasserstoffe und C6+-Kohlenwasserstoffe.....	67
C.1	Anwendungsbereiche.....	67
C.2	Kurzbeschreibung.....	67
C.3	Materialien.....	68
C.3.1	Trägergas.....	68
C.3.2	Hilfsgase.....	68
C.3.3	Referenzmaterialien.....	69
C.3.4	Referenzgase.....	69
C.3.5	Gasgemisch mit n-Pentan und 2,2-Dimethylbutan,.....	69
C.4	Geräte.....	69
C.4.1	Gaschromatograph.....	69
C.4.2	Säulenofen,.....	69
C.4.3	Ventilofen,.....	69
C.4.4	Druckregler,.....	69
C.4.5	Injektionsgerät.....	69
C.4.6	Rückspülventil.....	69
C.4.7	Säulenabsperrventil.....	69
C.4.8	Säulen.....	69
C.4.9	Rohr und Packung.....	70
C.4.10	Packungsverfahren.....	71
C.4.11	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).....	72
C.4.12	Steuereinheit/Peakmesssystem,.....	72
C.4.13	Hilfseinrichtungen, Ventile, Rohrleitungen und sonstiges Zubehör.....	72
C.5	Schema der Anordnung.....	72
C.6	Durchführung.....	74
C.6.1	Betrieb der Geräte.....	74
C.6.2	Konditionieren der Säulen.....	75
C.6.3	Betrieb der Geräte.....	75
C.7	Angabe der Ergebnisse.....	78
C.7.1	Unsicherheit.....	78
C.8	Anwendungsbeispiel.....	78
C.8.1	Allgemeine Betrachtungen.....	78
C.8.2	Berechnung von Stoffmengenanteilen.....	82
C.8.3	Berechnung von Unsicherheiten der Stoffmengenanteile.....	89
C.8.4	Vergleich der Ansätze der Mittelwertanpassung und der Anpassung je Durchlauf.....	90
C.8.5	Angabe der Ergebnisse.....	90
C.8.6	Excel-Tabelle.....	90
C.9	Verfahren zum Einstellen der Ventilsteuerzeit und des Durchflussbegrenzers.....	90
C.9.1	Einstellen der Anfangsflussmenge.....	90
C.9.2	Rückspülung.....	91
C.9.3	Zeiteinstellung von V3.....	92
C.9.4	Endgültige Zeiteinstellungen.....	92
Anhang D (informativ) Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff,		
	Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen C₁ bis C₈ mit drei Kapillarsäulen.....	93

D.1	Anwendungsbereiche	93
D.2	Kurzbeschreibung.....	94
D.2.1	Analyse von Erdgasproben.....	94
D.2.2	Hilfsgase	94
D.3	Materialien	95
D.3.1	Trärgase.....	95
D.3.2	Hilfsgase	95
D.3.3	Referenzmaterialien	96
D.4	Geräte.....	96
D.4.1	Gaschromatographiesystem(e),	96
D.4.2	Kapillarsäulen,	100
D.5	Durchführung.....	102
D.5.1	Betriebsbedingung	102
D.5.2	Leistungsanforderungen.....	104
D.5.3	Bestimmung	105
D.6	Berechnung	110
Anhang E (informativ) Erdgas — Erweiterte Analyse — Gaschromatisches Verfahren		111
E.1	Einleitung.....	111
E.2	Anwendungsbereich.....	111
E.3	Begriffe	112
E.3.1	Auflösung	113
E.3.2	Hauptbestandteile	113
E.3.3	Assoziierte Bestandteile	113
E.3.4	Spurenbestandteile	113
E.3.5	Andere Bestandteile.....	114
E.3.6	Ansprechverhalten	114
E.3.7	Referenzbestandteil	114
E.3.8	Relativer Ansprechfaktor (für einen FID)	114
E.3.9	Konzentration einer Gruppe von Bestandteilen	114
E.4	Kurzbeschreibung.....	114
E.5	Analyse und Anforderungen an die Analyse.....	115
E.5.1	Geräte und Materialien	115
E.5.2	Struktur der Analyse	117
E.5.3	Auflösung	117
E.6	Durchführung.....	118
E.6.1	Einstellen des Analysesystems	118
E.6.2	Injektion.....	118
E.7	Berechnungen	119
E.8	Anhang A (informativ) Bestimmung der Ansprechkurven für die Hauptbestandteile in einer Probe.....	119
E.9	Anhang B (informativ) Weitere Einzelheiten zu den in Anhang A	119
E.10	Anhang C (informativ) Verzeichnis der Retentionsindizes	119
Anhang F (informativ) Erdgas — Erweiterte Analyse — Gaschromatisches Verfahren		122
F.1	Einleitung.....	122
F.2	Messung des C6+-Peaks.....	122
Anhang G (informativ) GPA 2286-95		124
G.1	Auszug aus GPA 2286-95	124
G.2	Zusätzliches Verfahren — Erweiterte Analyse mit der Kapillargaschromatographie	124
Literaturhinweise		126
Bilder		
Bild 1 — Überblick über die Gasanalyse		18

Bild 2 — Arbeitsweise eines einfachen GC-Aufbaus mit einem Schaltventil; (a) Probenahme und (b) Injektion	22
Bild 3 — Injektion unter Vakuum.....	23
Bild 4 — Isotherme Temperaturprogrammierung gegenüber Temperaturrampe	27
Bild 5 — Temperaturprogrammierung	27
Bild 6 — Auflösung von zwei benachbarten Peaks	34
Bild 7 — Beispiel für sich überlappende Peaks	35
Bild 8 — Gute Trennung, aber Asymmetrie des Methan-Peaks (rechts)	36
Bild 9 — Bild 8, vergrößert.....	36
Bild 10 — Beispiel für einen Kasten mit einem Schwellenwert der Peakbreite	40
Bild 11 — Beispiel für ein Kontrolldiagramm für Stickstoff.....	43
Bild 12 — Beispiel für ein Kontrolldiagramm für Kohlenstoffdioxid.....	44
Bild 13 — Beispiel für ein Kontrolldiagramm für Ethan.....	45
Bild A.1 — Typisches Chromatogramm von Helium, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit einer Säule mit Molekularsieb 13X (mit Angabe der absoluten Retentionszeit in Minuten)	55
Bild A.2 — Typisches Chromatogramm von Stickstoff (Sauerstoff), Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen von C1 bis C8 unter Verwendung einer PR-Säule	56
Bild B.1 — Anordnung 1.....	61
Bild B.2 — Anordnung 2.....	62
Bild B.3 — Beispiel für ein typisches Chromatogramm.....	64
Bild C.1 — Typisches Chromatogramm.....	68
Bild C.2 — a) Anfangsanordnung: alle Ventile in Stellung 1.....	72
Bild C.3 — b) Injektion der Probe: V1 in Stellung 2	73
Bild C.4 — c) Rückspülung von C6+: V2 in Stellung 2	73
Bild C.5 — d) Trennung von N2, C1, CO2, C2; Messung von C3 bis C5: V3 in Stellung 2	74
Bild C.6 — e) Wiederanschließen von Säule 3 — Messung von N2, C1, CO2, C2: V3 in Stellung 1.....	74
Bild C.7 — Typisches Chromatogramm.....	77
Bild D.1 — Schematische Darstellung der Säulenordnung zum Zeitpunkt der Probeninjektion	97
Bild D.2 — Schematische Darstellung der Säulenordnung für die Bestimmung von CO2 und C2	98
Bild D.3 — Schematische Darstellung der Säulenordnung für die Bestimmung.....	98

Bild D.4 — Flussdiagramm eines Gaschromatographen mit einem Methanisierungsreaktor für die CO-Reduktion (8-Wege-Mikroventil mit prozessgekoppeltem Schaltsystem und Methanisierungsreaktor)	101
Bild D.5 — Flussdiagramm eines Gaschromatographen ohne Methanisierungsreaktor (8-Wege-Mikroventil mit prozessgekoppeltem Schaltsystem)	102
Bild D.6 — Chromatogramm der Analyse von Helium, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Methan mit der Säule mit Molekularsieb 5Å	108
Bild D.7 — Chromatogramm der Analyse von CO₂ und der C1- bis C8-Bestandteile auf der PoraPLOT-U-Säule, der WCOT-Säule und der Molekularsiebsäule	110
Bild E.1 — Auflösung von zwei benachbarten Peaks.....	113
Bild F.1 — Chromatogramm mit Darstellung des C₆₊-Peaks	122
Bild F.2 — Vorwärtsdurchfluss.....	123
Bild F.3 — Rückspülung von C₆₊	123
 Tabellen	
Tabelle 4 — -1 — Symbole	16
Tabelle A.1 — Anwendungsbereiche.....	46
Tabelle A.2 — Beispiel für die Zusammensetzung des Gebrauchsreferenzgasgemischs	48
Tabelle A.3 — Erforderliche Peakauflösung	53
Tabelle A.4 — Anordnung des Chromatographiesystems	54
Tabelle B.1 — Anwendungsbereiche.....	57
Tabelle B.2 — Betriebsbedingungen für die Gaschromatographie	63
Tabelle B.3 — Zulässige Peakauflösung	64
Tabelle B.4 — Zeitsteuerung der Ventilstellung.....	66
Tabelle C.1 — Arbeitsbereiche der Bestandteile.....	67
Tabelle C.2 — Beispiel für die Betriebsbedingungen des Messgeräts, Anordnung 1	70
Tabelle C.3 — Beispiel für die Betriebsbedingungen des Messgeräts, Anordnung 2	71
Tabelle C.4 — Beispiel für die Betriebsbedingungen des Messgeräts, Anordnung 1	75
Tabelle C.5 — Beispiel für die Betriebsbedingungen des Messgeräts, Anordnung 2	76
Tabelle C.6 — Peakauflösung.....	78
Tabelle C.7 — Arbeitsbereich der Analyseeinrichtung	79
Tabelle C.8 — Ergebnisse der Bewertung der Leistungsfähigkeit der Analyseeinrichtung.....	79

Tabelle C.9 — Kalibrierung einer Analyseeinrichtung mit Gebrauchsnorm (GN)	81
Tabelle C.10 — Mittlere Ansprechwerte, Koeffizienten der angenommenen Analysefunktion und deren Unsicherheiten.....	82
Tabelle C.11 — Analyse einer unbekannt Probe — Ansprechwerte	83
Tabelle C.12 — Analyse einer unbekannt Probe — Mittlere Ansprechwerte und Unsicherheiten	84
Tabelle C.13 — Unverarbeitete Stoffmengenanteile, Stoffmengenanteile und deren Unsicherheiten	84
Tabelle C.14 — Unverarbeitete Stoffmengenanteile und deren Unsicherheiten bei jedem Durchlauf.....	86
Tabelle C.15 — Stoffmengenanteile und deren Unsicherheiten für jeden Durchlauf.....	87
Tabelle C.16 — Mittlere Stoffmengenanteile und deren Unsicherheiten	89
Tabelle C.17 — Tabelle der Zeiteinstellungen.....	92
Tabelle D.1 — Arbeitsbereiche der Bestandteile	93
Tabelle D.2 — Relative Abweichung zwischen Probe und WRM	96
Tabelle D.3 — Beispiel für gaschromatographische Betriebsbedingungen	103
Tabelle D.4 — Typische Peakauflösung.....	104
Tabelle E.1 — Grenzabweichung zwischen den Konzentrationen der Bestandteile im WRM und in der Probe	116
Tabelle E.2 — Retentionsindizes	119