

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..... | | |
| 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..... | | |
| 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 | Trägergase..... | 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 |