

# 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
<b>Anhang A (informativ) Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff,</b>		
	<b>Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen bis C8 mit zwei gepackten Säulen .....</b>	<b>46</b>
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
<b>Anhang B (informativ) Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C1- bis C5- und C6+-</b>		
	<b>Kohlenwasserstoffen für ein Labor- und Online-Messsystem mit zwei Säulen .....</b>	<b>57</b>
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
<b>Anhang C (informativ) Isothermes Verfahren für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, C1- bis C5-</b>		
	<b>Kohlenwasserstoffe und C6+-Kohlenwasserstoffe.....</b>	<b>67</b>
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
<b>Anhang D (informativ) Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff,</b>		
	<b>Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub> mit drei Kapillarsäulen.....</b>	<b>93</b>

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
<b>Anhang E (informativ) Erdgas — Erweiterte Analyse — Gaschromatisches Verfahren .....</b>		<b>111</b>
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
<b>Anhang F (informativ) Erdgas — Erweiterte Analyse — Gaschromatisches Verfahren .....</b>		<b>122</b>
F.1	Einleitung.....	122
F.2	Messung des C6+-Peaks.....	122
<b>Anhang G (informativ) GPA 2286-95 .....</b>		<b>124</b>
G.1	Auszug aus GPA 2286-95 .....	124
G.2	Zusätzliches Verfahren — Erweiterte Analyse mit der Kapillargaschromatographie .....	124
<b>Literaturhinweise .....</b>		<b>126</b>
<b>Bilder</b>		
<b>Bild 1 — Überblick über die Gasanalyse .....</b>		<b>18</b>

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

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 CO <sub>2</sub> 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 C <sub>6+</sub> -Peaks .....	122
Bild F.2 — Vorwärtsdurchfluss.....	123
Bild F.3 — Rückspülung von C <sub>6+</sub> .....	123
<b>Tabellen</b>	
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

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