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 Hilfsgas ... 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 C_1 bis C_8 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 Säulenanordnung zum Zeitpunkt der Probeninjektion 97

Bild D.2 — Schematische Darstellung der Säulenanordnung für die Bestimmung von CO2 und C2 98

Bild D.3 — Schematische Darstellung der Säulenanordnung 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 Gebrauchsnormal (GN) 81

Tabelle C.10 — Mittlere Ansprechwerte, Koeffizienten der angenommenen Analysefunktion und deren Unsicherheiten 82

Tabelle C.11 — Analyse einer unbekannten Probe — Ansprechwerte 83

Tabelle C.12 — Analyse einer unbekannten 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