

# 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<br>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   | 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        |
| <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> |
| <br>  |   |            |
| <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> |

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

|  |            |
|--|------------|
| <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> |