

Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen
Bestimmung der Bestandteile
Teil 5: Kapillar-gaschromatographisches Verfahren

DIN
51872-5

ICS 71.100.20; 75.160.30

Deskriptoren: Prüfung, gasförmiger Brennstoff, Bestandteil, kapillar,
Gaschromatographie

Testing of gaseous fuels and other gases — Determination of the
components — Part 5: Capillary gaschromatographic procedure

Essais des combustibles gazeux et autres gaz — Détermination
des constituants — Partie 5: Méthode par capillaire chromatographie
en phase gazeuse

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuß NMP/FABERG 622 "Anforderungen an und Prüfung von Brenngasen" des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP und den Normenausschüssen Bergbau (FABERG) und Gastechnik (NAGas) im DIN ausgearbeitet.

Der Anhang A ist informativ.

DIN 51872 "Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen — Bestimmung der Bestandteile" besteht aus:

Teil 1: Allgemeine Angaben

Teil 4: Gaschromatographisches Verfahren

Teil 5: Kapillar-gaschromatographisches Verfahren

Fortsetzung Seite 2 bis 10

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
Normenausschuß Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuß Gastechnik (NAGas) im DIN

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für Brenngase und sonstige Gase nach DIN 1340, insbesondere Gase der 2. Gasfamilie nach den DVGW-Arbeitsblättern G 260/I und G 260/II.

Durch das gaschromatographische Verfahren werden folgende Bestandteile von Gasen ermittelt:

Helium	He
Wasserstoff	H ₂
Sauerstoff	O ₂
Stickstoff	N ₂
Methan	CH ₄
Kohlenstoffmonooxid	CO
Kohlenstoffdioxid	CO ₂
Acetylen (Ethin)	C ₂ H ₂
Ethylen (Ethen)	C ₂ H ₄
Ethan	C ₂ H ₆
Propylen (Propen)	C ₃ H ₆
Propan	C ₃ H ₈
i-Butan	C ₄ H ₁₀
n-Butan	C ₄ H ₁₀
Neopentan (2,2-Dimethylpropan)	C ₅ H ₁₂
i-Pentan (2-Methylbutan)	C ₅ H ₁₂
n-Pentan	C ₅ H ₁₂
Cyclopentan	C ₅ H ₁₀
2,2-Dimethylbutan	C ₆ H ₁₄
2,3-Dimethylbutan	C ₆ H ₁₄
2-Methylpentan	
3-Methylpentan	C ₆ H ₁₄
n-Hexan	C ₆ H ₁₄
Benzol	C ₆ H ₆
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂
Heptane	C ₇ H ₁₆
Methylcyclohexan	C ₇ H ₁₄
Toluol	C ₇ H ₈
Octane	C ₈ H ₁₈
Xylol	C ₈ H ₁₀

Eine Erfassung der höheren Kohlenwasserstoffe über die C₈-Kohlenstoffe hinaus ist möglich.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 1340

Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase — Arten, Bestandteile, Verwendung

E DIN 1871

Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase — Dichte und andere volumetrische Größen

ISO 6974 : 1984

Natural gas — Determination of hydrogen, inert gases and hydrocarbons up to C₈ — Gaschromatographic method

(Erdgas — Bestimmung des Wasserstoffes, der Inertgase und Kohlenwasserstoffe bis zu C₈ — Gaschromatographisches Verfahren)

DVGW-Arbeitsblatt

G 260/I Gasbeschaffenheit¹⁾

G 260/II Gasbeschaffenheit — Ergänzungsregeln für Gase der 2. Familie¹⁾

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Zur Bestimmung der im Abschnitt 1 aufgeführten Gasbestandteile werden drei Kapillartrennsäulen benötigt.

Die Trennung von Helium (He), Wasserstoff (H₂), Sauerstoff (O₂), Stickstoff (N₂), Methan (CH₄) und Kohlenstoffmonooxid (CO) erfolgt in einer Molsieb-PLOT*-Säule, die Bestimmung, mit Ausnahme des Kohlenstoffmonooxids (CO), am Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Das Kohlenstoffdioxid (CO₂) und die C₂-Kohlenwasserstoffe Acetylen (C₂H₂), Ethylen (C₂H₄) und Ethan (C₂H₆) werden an einer PLOT-Vorsäule getrennt und mit Ausnahme des CO₂ am Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Die beiden Kohlenstoffoxide CO und CO₂ werden in einem Methanizer zu CH₄ reduziert und am FID bestimmt (siehe Bilder 1 bis 3).

Die Kohlenwasserstoffe ab Propylen (C₃H₆) bis zum Octan (C₈H₁₈) und darüber hinaus werden auf einer Dickfilmkapillare (WCOT-Säule**), belegt mit einer apolaren Phase, ebenfalls am FID bestimmt. Die Analysen können sowohl gleichzeitig mit einem Zweikammer-Gaschromatographen als auch in verschiedenen Geräten getrennt durchgeführt werden. Werden die Analysen an zwei Gaschromatographen durchgeführt, muß ein GC mit einem FID und das andere Gerät mit einem WLD und einem FID ausgestattet sein. Die ermittelten Analysenergebnisse werden zu einem Prüfbericht zusammengefaßt.

Die Responsefaktoren für die Komponenten He, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ und die C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe werden aus der Analyse der Prüfgase abgeleitet. Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe ab Butan erfolgt mit Hilfe von relativen Responsefaktoren, bezogen auf n-Butan. Die Faktoren sind in Tabelle 2 aufgeführt.

4 Geräte und Gase

4.1 Geräte

4.1.1 Gaschromatograph (GC) mit Temperaturprogrammierung, bestehend aus folgenden Teilen:

- Zweikammerofen bzw. zwei getrennte Gaschromatographen für die isotherme Bestimmung der Permanentgase sowie temperaturprogrammierte Bestimmung der C₁- bis C₈-Kohlenwasserstoffe;
- zwei Gasdosiereinrichtungen mit Dosierschleifen von etwa 0,25 ml Volumen;
- zwei Splitteinrichtungen;
- ventillöse Schalttechnik oder Mikroventil-Schalttechnik mit Rückspülvorrichtung;
- Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und Flammenionisationsdetektor (FID) für den Kapillarsäulenbetrieb;
- Auswertesystem zur automatischen Auswertung zweier Kanäle;
- Methanizer zur Reduktion von CO und CO₂ zu CH₄ für die alternative Bestimmung mit dem FID.

*) Porous Layer Open Tubular

**) Wall Coated Open Tubular

1) Zu beziehen durch: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Postfach 14 01 51, 53056 Bonn

4.1.2 Trennsäulen

4.1.2.1 Bestimmung von CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆

PLOT Fused Silica als Vorsäule, belegt z. B. mit PoraPLOT U in einer Schichtdicke von etwa 20 µm zur Trennung von Luft, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆. Maße: Länge etwa 25 m, Innendurchmesser etwa 0,53 mm.

ANMERKUNG: Die beispielhaft angegebene Trennphase hat sich im Ringversuch bewährt.

4.1.2.2 Bestimmung von He, H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO

PLOT Fused Silica, belegt mit Molsieb 5A bzw. 13X in einer Schichtdicke von etwa 50 µm.

Maße: Länge etwa 25 m, Innendurchmesser etwa 0,53 mm.

Zur Überprüfung der Trennleistung wird eine Probe mit Stoffmengenanteilen von etwa 4 % H₂ und 0,05 % He analysiert. Die Auftrennung der Komponenten muß eine Quantifizierung beider Bestandteile ermöglichen.

4.1.2.3 Bestimmung der Kohlenwasserstoffe ab C₃

WCOT Fused Silica, belegt mit einer Methylsiliconphase. Es sollte eine WCOT-Säule mit einer Filmdicke von etwa 5 µm angewendet werden.

Maße: Länge etwa 50 m, Innendurchmesser etwa 0,32 mm.

Die Trennleistung der Kapillare ist ausreichend, wenn sowohl Benzol und Cyclohexan als auch Propen und Propan quantifiziert werden können.

Es dürfen alternative Trennsäulen verwendet werden, wenn diese mindestens eine gleich gute Trennleistung zeigen.

4.2 Gase

Als Trägergas wird für die PLOT-Vorsäule und die Molsieb-PLOT-Säule Argon, Volumenanteil $\varphi(\text{Ar}) \geq 99,996\%$ eingesetzt. Für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe mit der WCOT-Säule wird Stickstoff, Volumenanteil $\varphi(\text{N}_2) \geq 99,999\%$, oder Helium, Volumenanteil $\varphi(\text{He}) \geq 99,999\%$, verwendet.

Die Zusammensetzung der Prüfgase richtet sich nach den zu analysierenden Gasproben, enthält jedoch Kohlenwasserstoffe nur bis n-Butan. Der Gesamtdruck des Prüfgases darf den Taudruck bei -10°C (263,15 K), berechnet nach D.2 von E DIN 1871:1996, nicht überschreiten. Die Stoffmengenanteile der Bestandteile im Prüfgas dürfen von denen in der Gasprobe nicht mehr als in Tabelle 1 angegeben abweichen.

Tabelle 1: Relative Abweichung zwischen Prüfgas und Gasprobe

Gasprobe Stoffmengenanteil in %	Prüfgas relative Abweichung in %
0,02 bis 1	± 50
über 1 bis 10	± 10
über 10 bis 50	± 5
über 50 bis 100	± 3

5 Durchführung

5.1 Probenaufgabe

5.1.1 Allgemeines

Die Probenaufgabe erfolgt parallel über zwei Gasproben-dosierventile (GDV) (siehe Bilder 4 und 5), beheizt auf etwa 40°C, auf die drei Kapillartrennsäulen.

Die erste Probendosierung erfolgt auf die PLOT-Vorsäule und die Molsieb-PLOT-Säule, die über eine Säulenschaltung miteinander verbunden sind (siehe Bilder 1, 4 und 5). Die zweite Probendosierung erfolgt auf die Dickfilmkapillare (WCOT-Säule).

Für einen Zweikammerofen ist der Dosierzeitpunkt für die zweite Dosierung so zeitversetzt zu wählen, daß die Komponenten CO₂, C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆ von der PLOT-Vorsäule und CO von der Molsieb-PLOT-Säule vor dem aus der WCOT-Säule eluierenden CH₄ ungestört am FID erfaßt werden können (siehe hierzu Bild 7).

5.1.2 Bestimmung der Bestandteile He, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆

Nach erfolgter Dosierung der Probe werden die Komponenten He, H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO auf der Vorsäule von den übrigen Bestandteilen abgetrennt, sie gelangen nach der weiteren Auftrennung auf der Molsieb-PLOT-Säule zur Detektion in den WLD (siehe Bild 2).

Da CO gegenüber dem Trägergas Argon einen niedrigen Response aufweist, empfiehlt es sich, bei Stoffmengenanteilen < 0,2 % das CO am FID zu bestimmen. Dazu wird über das Ventil 2 das CO über einen Methanizer zum FID geleitet (siehe Bilder 3 und 4).

Durch Umschalten von Ventil 1 werden CO₂, C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆ ebenfalls über den Methanizer zum FID geleitet und detektiert (siehe Bilder 2 und 4).

Alle anderen Gasbestandteile werden anschließend aus der PLOT-Vorsäule rückgespült (siehe Bild 3).

Die Trennung sowohl auf der Molsieb-PLOT-Säule als auch auf der PLOT-Vorsäule darf isotherm durchgeführt werden (siehe Anmerkung in 5.1.3).

Typische Chromatogramme vom WLD und FID zeigen die Bilder 6 und 7.

5.1.3 Bestimmung der Kohlenwasserstoffe ab C₃

Die WCOT-Säule ist direkt mit dem zweiten GDV und dem FID verbunden (siehe Bild 4). Zur Elution der höheren Kohlenwasserstoffe ist ein Temperaturprogramm (z. B. 40 bis 160°C bei einer Aufheizrate von 8°C/min) erforderlich.

ANMERKUNG: Die Aufheizrate ist so zu bemessen, daß das CO an einer entsprechenden Stelle im FID-Chromatogramm plaziert werden kann.

5.2 Detektion

5.2.1 WLD

Angezeigt und bestimmt werden die aus der Molsieb-PLOT-Säule austretenden Komponenten He, H₂, O₂, N₂ und CH₄. Bei hohen Anteilen darf auch CO hier angezeigt und bestimmt werden.

5.2.2 FID

Ein am Einlaßteil des Detektors angebrachtes Verbindungsstück erlaubt es, zwei Kapillaren gleichzeitig anzuschließen (siehe Bild 4).