

DIN 51894

ICS 75.060; 75.160.30

**Gasanalyse –
Gaschromatographisches Verfahren für Brenngase/ Erdgas und andere
Gasgemische**

Gas analysis –

Gas chromatographic method for fuel gases/natural gas and other gas mixtures

Analyse des gaz –

Méthode par chromatographie en phase gazeuse pour gazes combustibles/gaz naturel et mélanges de gaz

Gesamtumfang 19 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Symbole	6
5 Verfahrensprinzip	6
6 Geräte.....	6
7 Chemikalien	7
8 Durchführung	7
8.1 Analyse ohne Bestimmung von Wasserstoff und Helium.....	7
8.2 Analyse einschließlich Bestimmung von Wasserstoff und Helium	11
8.3 Anforderung an die Leistungsfähigkeit.....	12
8.3.1 Trennvermögen der Säulen (Peakauflösung)	12
8.3.2 Wiederholbarkeit der ermittelten Peakflächen	12
8.4 Probentransfer	12
8.5 Probenaufgabe.....	12
8.6 Fehlerquellen.....	12
9 Messprogramm und Datenauswertung	14
9.1 Allgemeines	14
9.2 Verweis auf DIN 51899 und DIN EN ISO 6143	15
9.3 Grundlegende Anforderungen	15
9.3.1 Messbedingungen	15
9.3.2 Zusammensetzungsangaben	16
9.3.3 Kalibrierung.....	17
9.3.4 Validierungsmessungen	17
9.4 Computerprogramm	18
10 Prüfbericht.....	18
Literaturhinweise	19

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein gaschromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Komponenten mit Helium als Trägergas fest.

Tabelle 1 — Komponentenliste

Trivialname	IUPAC-Name	Summenformel
Stickstoff	Stickstoff	N ₂
Sauerstoff + Argon	Sauerstoff + Argon	O ₂ + Ar
Kohlenstoffmonoxid	Kohlenstoffmonoxid	CO
Kohlenstoffdioxid	Kohlenstoffdioxid	CO ₂
Methan	Methan	CH ₄
Ethan	Ethan	C ₂ H ₆
Ethylen	Ethen	C ₂ H ₄
Propan	Propan	C ₃ H ₈
Propylen	Propen	C ₃ H ₆
n-Butan	Butan	C ₄ H ₁₀
Isobutan, i-Butan	2-Methylpropan	(H ₃ C) ₃ CH
n-Pentan	Pentan	C ₅ H ₁₂
Isopentan, i-Pentan	2-Methylbutan	(H ₃ C) ₂ CH(C ₂ H ₅)
Neopentan, neo-Pentan, Neo-Pentan, Tetramethylmethan	2,2-Dimethylpropan	(H ₃ C) ₄ C
n-Hexan	Hexan	C ₆ H ₁₄

Zusätzlich kann ggf. auch der Gehalt an Wasserstoff (H₂) und Helium (He) bestimmt werden. Dann muss als Trägergas Argon statt Helium verwendet werden. In diesem Fall wird nicht der Summenpeak für Sauerstoff + Argon (O₂ + Ar) sondern nur ein Peak für Sauerstoff (O₂) detektiert. Bei Einsatz von Argon als Trägergas wird jedoch die Detektionsempfindlichkeit des WLD stark reduziert.

In der vorgesehenen Analysenzeit von der Porapak R-Säule nicht eluierte Komponenten können bei Bedarf rückgespült werden. Sie werden vom WLD als Summenpeak quantifiziert.

Das Verfahren kann zur Bestimmung in Online-Prozessen und im Labor eingesetzt werden. Es ist einsetzbar zur Bestimmung der oben aufgeführten Komponenten in allen technisch möglichen Kombinationen in Gasgemischen. Der begrenzende Faktor ist der Kohlenwasserstoffkondensationspunkt des Gemisches: das zu untersuchende Gasgemisch darf keine Kondensate enthalten.

Die Genauigkeit der Bestimmung ist vorrangig abhängig von der Trennung der einzelnen Komponenten, den Bestimmungsgrenzen bei spezifischer Trennsäulen/Detektorkombination und der Kalibrierung.

In diesem Dokument wird auf eine detaillierte Beschreibung von Messprogrammen und Datenauswertungsverfahren verzichtet. Hierfür gelten die Festlegungen nach DIN 51899. Messprogramme und Datenauswertungsverfahren für die Ableitung von Kalibriergasen höherer Ordnung (Bezugsnormale der

Gaszusammensetzung) sind in DIN EN ISO 6143 festgelegt. DIN EN ISO 6143 bildet die Grundlage für diesbezügliche Akkreditierungen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51899, *Gasanalyse — Messprogramme und Auswertungsverfahren für die Gaschromatographie und andere Vergleichsmethoden*

DIN EN ISO 6141, *Gasanalyse — Anforderungen an Zertifikate für Kalibriergase und Kalibriergasgemische*

DIN EN ISO 6143, *Gasanalyse — Vergleichsverfahren zur Bestimmung und Überprüfung der Zusammensetzung von Kalibriergasgemischen*

DIN EN ISO 14912, *Gasanalyse — Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische*

DIN EN ISO 16664, *Gasanalyse — Handhabung von Kalibriergasen und Gasgemischen — Richtlinien*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Kalibriergas

Gasgemisch bekannter Zusammensetzung und Unsicherheit (der Zusammensetzung), das für Kalibrierzwecke geeignet ist

ANMERKUNG In dieser Norm wird empfohlen, als Kalibriergase vorzugsweise Multikomponentengemische ähnlicher Zusammensetzung wie derjenigen der Analysenproben zu verwenden. Behelfsweise können jedoch auch Gasgemische einfacherer Zusammensetzung bis hin zu binären Gemischen für einzelne Analyte verwendet werden.

3.2

Qualitätskontrollgas

Gasgemisch bekannter Zusammensetzung und Unsicherheit (der Zusammensetzung), das zur Überprüfung der Gültigkeit von Kalibrierungen (Richtigkeitskontrolle, Driftkontrolle) geeignet ist

ANMERKUNG Für die Richtigkeitskontrolle sind in der Regel Multikomponentengemische ähnlicher Zusammensetzung wie derjenigen der Analysenproben erforderlich; für die Driftkontrolle kommen auch Gasgemische einfacherer Zusammensetzung bis hin zu binären Gemischen für einzelne Analyte in Betracht.

3.3

Analyt

Komponente eines Gasgemischs, deren Gehalt gemessen wird

3.4

Matrix

Gasgemisch ohne den jeweils betrachteten Analyten

4 Symbole

Für die Anwendung dieser Norm gelten die Symbole nach Tabelle 2.

Tabelle 2 — Symbole

Symbol	Benennung	Einheit
x	aus der gemessenen Peakfläche berechneter Stoffmengenanteil	—
x_{korr}	korrigierter Stoffmengenanteil	—
T	Temperatur der injizierten Gasprobe bei der Probenmessung	K
T_{kal}	Temperatur der injizierten Gasprobe bei der Kalibrierung	K
p	Druck der injizierten Gasprobe bei der Probenmessung	Pa
p_{kal}	Druck der injizierten Gasprobe bei der Kalibrierung	Pa
u	Standardunsicherheit	—
U	erweiterte Unsicherheit	—
k	Erweiterungsfaktor	—

5 Verfahrensprinzip

Die Gaschromatographie ist ein physikalisches Trennverfahren, bei dem ein Gasgemisch durch Verteilung zwischen einer stationären Phase (Trennsäulen) und einer mobilen Phase (Trägergasstrom) in seine Einzelkomponenten aufgetrennt wird. Das zu analysierende Gasgemisch (Probe) wird über einen Gasprobeneinlass manuell oder automatisch in den Trägergasstrom des Gaschromatographen injiziert.

Zur Trennung werden Kombinationen aus Kapillarsäulen und gepackten Säulen eingesetzt, zur messtechnischen Erfassung der Komponenten der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und der Flammenionisationsdetektor (FID).

Die Identifikation der Komponenten erfolgt über die Retentionszeiten der Peaks. Die Quantifizierung der Komponentengehalte geschieht durch Vergleich der Peakflächen des Chromatogramms der Analysenprobe mit den entsprechenden Peakflächen der Chromatogramme der Kalibriergasgemische.

6 Geräte

6.1 Gaschromatograph, mindestens ausgerüstet in Zwei-Kanal-Ausführung (Kanäle im folgenden Kanal A und Kanal B genannt, siehe Bild 1) mit

- temperaturprogrammierbarem Säulenofen für den Temperaturbereich von 35 °C bis 250 °C, auf $\pm 0,5$ °C. Ein programmierbarer Temperaturanstieg von ≥ 30 °C/min muss möglich sein;
- beheizbarem 10-port-Ventil mit zwei Dosierschleifen (z. B. 0,1 ml für Kanal A (FID) und 0,5 ml für Kanal B (WLD) als Gasprobeneinlass);
- Flammenionisationsdetektor (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) an getrennten Kanälen;
- beheizbarem 6-port-Ventil (ausgelegt auf die max. verwendete Säulenofentemperatur) zur Schaltung des Trägergases im Kanal B;
- beheizbarem 10-port-Ventil (ausgelegt auf die max. verwendete Säulenofentemperatur) zur Schaltung des Trägergases im Kanal B für die Rückspülung der in der vorgesehenen Analysenzeit von der Porapak R - Säule nicht eluierten Komponenten;