

DIN EN ISO 6974-1



ICS 75.060

Mit DIN EN ISO 6974-2:2012-11
Ersatz für
DIN EN ISO 6974-1:2002-06 und
DIN EN ISO 6974-2:2002-07

**Erdgas –
Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit
durch Gaschromatographie –
Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung
(ISO 6974-1:2012);
Deutsche Fassung EN ISO 6974-1:2012**

Natural gas –
Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography –
Part 1: General guidelines and calculation of composition (ISO 6974-1:2012);
German version EN ISO 6974-1:2012

Gaz naturel –
Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en
phase gazeuse –
Partie 1: Lignes directrices générales et calcul de la composition (ISO 6974-1:2012);
Version allemande EN ISO 6974-1:2012

Gesamtumfang 52 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Normenausschuss Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 6974-1:2012) enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6974-1:2012, die vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, ausgearbeitet wurde.

Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN.

DIN EN ISO 6974, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie* besteht aus:

- *Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung*
- *Teil 2: Unsicherheitsberechnungen*
- *Teil 3: Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen bis zu C₈ mit zwei gepackten Säulen*
- *Teil 4: Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆₊-Kohlenwasserstoffen für ein Labor- und Online-Messsystem mit zwei Säulen*
- *Teil 5: Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆₊-Kohlenwasserstoffen für eine Labor- und Online-Prozessanwendung mit drei Säulen*
- *Teil 6: Bestimmung des Wasserstoffs, Heliums, Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffdioxids und der Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₈ mit drei Kapillarsäulen*
- *Teil 7: Erweiterte Analyse — Gaschromatographisches Verfahren (Überarbeitung von ISO 6975) (in Vorbereitung)*
- *Teil 8: Mikrogaschromatographisches Verfahren (in Vorbereitung)*

Für den Begriff „Gebrauchsnorm“ wird im Text die Abkürzung „GN“ (entsprechend dem GUM) verwendet, in den Gleichungen in 6.7.1 wird als Index die Abkürzung „wms“, abgeleitet aus der englischen Benennung „working measurement standard“, verwendet.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6143 siehe DIN EN ISO 6143
ISO 10723 siehe DIN EN ISO 10723

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 6974-1:2002-06 und DIN EN ISO 6974-2:2002-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel der Norm geändert;
- b) Inhalt beider Normen sachlich überarbeitet, so dass Teil 1 nunmehr Leitlinien für die quantitative Analyse von Erdgas enthält und Anforderungen an die Datenverarbeitung zur Bestimmung der Molfraktionen der Komponenten beschreibt, Teil 2 beinhaltet die Berechnung der Unsicherheit für jede Komponenten-Molfraktion.
- c) Verwendung der Kontrollkarte gestrichen.

Frühere Ausgaben

DIN EN ISO 6974-1: 2002-06
DIN EN ISO 6974-2: 2002-07

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN EN ISO 10723, *Erdgas — Bewertung der Leistungsfähigkeit von On-line-Analysensystemen*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Erdgas - Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie - Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung (ISO 6974-1:2012)

Natural gas - Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography - Part 1: General guidelines and calculation of composition (ISO 6974-1:2012)

Gaz naturel - Détermination de la composition et de l'incertitude associée par chromatographie en phase gazeuse - Partie 1: Lignes directrices générales et calcul de la composition (ISO 6974-1:2012)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 14. Mai 2012 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

Seite

Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen.....	6
3 Begriffe	6
4 Symbole (und Abkürzungen).....	10
4.1 Symbole	10
4.2 Indizes	11
5 Grundlagen der Analyse	12
5.1 Allgemeines	12
5.2 Verfahren	12
5.2.1 Verfahren mit Einzelbestimmung.....	12
5.2.2 Verfahren mit kombinierter Mehrfachbestimmung	12
5.2.3 Verfahren mit Mehrfachbestimmung ohne Kombination	13
5.3 Betriebsart	13
5.4 Direkt und indirekt bestimmte Komponenten.....	13
5.5 Normalisierung.....	14
6 Durchführung der Analyse	14
6.1 Allgemeines	14
6.2 Schritt 1 — Definition des Arbeitsbereiches.....	17
6.3 Schritt 2 — Definition der Anforderungen des Analysenverfahrens.....	17
6.4 Schritt 3 — Auswahl der Ausrüstung und Arbeitsbedingungen	17
6.5 Schritt 4 — Responsekenngrößen (Primärkalibrierung oder Leistungsbewertung)	18
6.5.1 Allgemeines	18
6.5.2 Häufigkeit.....	18
6.5.3 Auswahl des Referenzgases	19
6.5.4 Messung von Referenzgasen	19
6.5.5 Regressionsanalyse	20
6.5.6 Auswahl der Regressionsfunktionen	21
6.6 Schritt 5 — Relative Responsefaktoren	22
6.7 Schritt 6 — Routinemäßige Kalibrierung/Qualitätssicherungsüberprüfung	23
6.7.1 Allgemeines	23
6.7.2 Häufigkeit.....	23
6.7.3 Durchführung	24
6.8 Schritt 7 — Probenanalyse	24
6.9 Schritt 8 — Berechnung der Molfraktionen der Komponenten	25
6.9.1 Allgemeines	25
6.9.2 Berechnung der Molfraktionen der Komponenten unter Anwendung des Verfahrens mit Mittelwertnormalisierung	25
6.9.3 Berechnung der Molfraktionen der Komponenten unter Anwendung des Verfahrens mit Normalisierung je Durchlauf.....	26
6.9.4 Nichtlinearitätsfehler (Typ-2-Analysen).....	28
7 Regelkarte.....	28
8 Prüfbericht.....	29
Anhang A (informativ) Vergleich der Einsatzbereiche und Kennwerte der Analysenverfahren, die in ISO 6974-3 bis ISO 6974-6 beschrieben sind	30
Anhang B (informativ) Alternativer Ansatz zur Kombination und Normalisierung	32
B.1 Allgemeines	32
B.2 Kombination — Normalisierung.....	34
B.2.1 Einleitung.....	34
B.2.2 Erstellung von Σ	35

B.2.3	Erstellung von <i>B</i>	36
B.2.4	Erstellung von <i>A</i>	36
B.2.5	Erstellung von <i>D</i>	36
B.2.6	Erstellung von <i>Y</i>	37
B.2.7	Erstellung von <i>H</i>	37
B.2.8	Erstellung von <i>Z</i>	37
B.3	Berechnung der Unsicherheit	38
Anhang C (informativ) Methan-Differenz-Ansatz		39
C.1	Allgemeines	39
C.2	Berechnung der bearbeiteten Molfraktionen der Komponenten	39
Anhang D (normativ) Relative Responsefaktoren		40
D.1	Relative Responsefaktoren für Flammenionisationsdetektoren (FID)	40
D.2	Relative Responsefaktoren für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD)	40
Anhang E (informativ) Prüfung auf Ausreißer		42
Anhang F (normativ) Druckkorrektur während Kalibrierung und Probenanalyse		43
F.1	Allgemeines	43
F.2	Normalisierung	43
F.3	Kalibrierung	43
F.4	Probenanalyse	44
F.5	Verfahren zur Berechnung der Unsicherheit beim Druckkorrekturverfahren	44
Anhang G (informativ) Für die Regressionsanalyse nach der verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate geeignete Software		45
G.1	Allgemeines	45
G.2	XLGENLINE	45
G.3	B_LEAST	45
G.4	GasTools	46
G.5	Haftungsausschluss	46
Anhang H (informativ) Anwendung von Regelkarten		47
Literaturhinweise		48

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 6974-1:2012) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ erarbeitet.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2012, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2012 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 6974-1:2001.

ISO 6974 besteht, unter dem allgemeinen Titel *Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography*, aus den folgenden Teilen:

- *Part 1: General guidelines and calculation of composition*
- *Part 2: Uncertainty calculations*
- *Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns*
- *Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns*
- *Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns*
- *Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₈ hydrocarbons using three capillary columns*

Künftige Teile von ISO 6974 sind vorgesehen.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 6974-1:2012 wurde vom CEN als EN ISO 6974-1:2012 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

ISO 6974 beschreibt Verfahren zur Analyse von Erdgas sowie Verfahren zur Berechnung der Molfraktionen (Stoffmengenanteile) der Komponenten und der Unsicherheiten. ISO 6974 ist dafür vorgesehen, H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 und Kohlenwasserstoffe entweder als einzelne Komponenten oder als Gruppe zu messen, beispielsweise eine als C_{6+} definierte Summe von Kohlenwasserstoffen mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen. Diese Herangehensweise ist für eine Reihe von Endanwendungen, eingeschlossen die Kalibrierung von Gasgemischen und die Gewinnung von Daten zur Zusammensetzung von Erdgas und zur Unsicherheit für die Anwendung in der Berechnung des Wärmewerts und weiterer zusätzlicher physikalischer Eigenschaften des Gases, geeignet. Einzelheiten zu diesen Endanwendungen sind in ISO 6974-3 und den nachfolgenden Teilen von ISO 6974 angegeben.

Der vorliegende Teil der ISO 6974 enthält allgemeine Leitlinien für die gaschromatographische Analyse von Erdgas sowie Verfahren zur Datenverarbeitung für die Bestimmung der Zusammensetzung der Molfraktionen der Komponenten.

ISO 6974-2 beschreibt die zur Berechnung der Unsicherheit für jede Komponenten-Molfraktion erforderlichen Schritte.

ISO 6974-3 und die nachfolgenden Teile von ISO 6974 beschreiben verschiedene gaschromatographische Verfahren. Diese Verfahren decken sowohl die tägliche Laborpraxis als auch Online-Feldanwendungen ab. In diesem Teil von ISO 6974 enthält Anhang A einen Vergleich der Kennwerte der Analyseverfahren, die in ISO 6974-3 und den nachfolgenden Teilen von ISO 6974 beschrieben sind.

In Fällen, in denen nur Molfraktionen der Komponenten benötigt werden, ist vorgesehen, dass dieser Teil von ISO 6974 in Verbindung mit einem gaschromatographischen Analyseverfahren genutzt wird, z. B. ISO 6974-3 oder nachfolgende Teile von ISO 6974. In Fällen, in denen Molfraktionen der Komponenten und verwandte Unsicherheiten benötigt werden, ist es vorgesehen, dass dieser Teil von ISO 6974 in Verbindung mit ISO 6974-2 zusätzlich zu einem gaschromatographischen Analyseverfahren genutzt wird.

Der vorliegende Teil von ISO 6974 beschreibt alle wesentlichen Schritte bei der Erstellung einer Analyse, einschließlich der Übersicht über die Analysenstruktur, der Festlegung der Arbeitsbereiche und des Einrichtens des Analyseverfahrens. Wenn die Arbeitsbereiche für die Komponenten festgelegt wurden, erfolgt eine Bewertung, um zu bestimmen, ob die Komponenten anzusehen sind als

- Hauptkomponenten oder Komponentengruppen, die durch Direktbestimmung zu analysieren sind (direkt bestimmte Komponenten),
- Komponenten oder Komponentengruppen, die durch indirekte Bestimmung, d. h. durch Bezugnahme auf eine andere Referenzkomponente im Kalibriergasgemisch, zu analysieren sind (indirekt bestimmte Komponenten), oder
- Komponenten, die nicht bestimmt werden und bei denen von konstanten Molfraktionen ausgegangen werden kann (nicht bestimmte Komponenten).

Dieser Teil von ISO 6974 enthält die Anwendung von drei Arten des Verfahrens: Einfachbestimmung, kombinierte Mehrfachbestimmung und Mehrfachbestimmung ohne Kombination. Das letztgenannte Verfahren ist ein Sonderfall eines Verfahrens der Einzelbestimmung.

Dieser Teil von ISO 6974 beschreibt die Herangehensweise der konventionellen Normalisierung zur Berechnung bearbeiteter Molfraktionen aus unbearbeiteten Molfraktionen (siehe 5.5). Wird für die Mehrfachbestimmung ohne Kombination die konventionelle Normalisierung angewendet, sind auch die Unsicherheiten bei den berechneten Molfraktionen konservativ. Ist eine genauere Beurteilung der Unsicherheit erforderlich, kann ein alternativer Normalisierungsansatz nach dem Verfahren der verallgemeinerten Methode der kleinsten Quadrate (GLS) angewendet werden; dieser ist in Anhang B beschrieben, der zur Berechnung von Unsicherheiten nach ISO 6974-2 vorgesehen ist. Es existieren weitere alternative Ansätze zur Berechnung bearbeiteter Molfraktionen, eingeschlossen den Methan-Differenz-Ansatz (siehe Anhang C) und Datenharmonisierung (siehe Literaturhinweis [1]).

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 6974 gibt Verfahren für die Berechnung von Molfraktionen der Komponenten von Erdgas vor und legt Anforderungen an die Datenverarbeitung zur Bestimmung der Molfraktionen der Komponenten fest. Dieser Teil von ISO 6974 deckt sowohl Einfach- und Mehrfachbestimmung als auch entweder Mehrpunktkalibrierung oder eine Leistungsbewertung des Analysegerätes, gefolgt von einer Einpunktkalibrierung, ab. Dieser Teil von ISO 6974 enthält Verfahrensweisen für die Berechnung der unbearbeiteten und der bearbeiteten (z. B. normalisierten) Molfraktionen sowie der zugehörigen Unsicherheiten für alle Komponenten. Die in diesem Teil von ISO 6974 enthaltenen Verfahrensweisen sind anwendbar, um Daten aus Wiederhol- oder Einzelanalysen von Erdgasproben zu bearbeiten.

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).

ISO/IEC Guide 98-3, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*

ISO 6143, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*

ISO 10723, *Natural gas — Performance evaluation for on-line analytical systems*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Response

y
Ausgangssignal des Messsystems für eine Komponente, gemessen als Peakfläche oder Peakhöhe

3.2

Referenzkomponente

Komponente eines zertifizierten Referenzgasgemischs (ZRM, siehe 3.10), die zum Kalibrieren des Responses des Analysegeräts für weitere, vergleichbare Komponenten in der Probe verwendet wird, die ihrerseits nicht in dem ZRM enthalten sind

ANMERKUNG Wenn das ZRM z. B. Kohlenwasserstoffe bis einschließlich *n*-Butan, aber keine Pentane oder höheren Kohlenwasserstoffe enthält, dann kann das im ZRM enthaltene *n*-Butan als Referenzkomponente für die quantitative Bestimmung von Pentanen und schwereren Komponenten in der Probe verwendet werden. Die Referenzkomponente sollte eine Responsefunktion aufweisen, bei der es sich üblicherweise um ein Polynom ersten Grades ohne Achsenabschnitt handelt, d. h. eine gerade Linie durch den Koordinatenursprung.

3.3

relativer Responsefaktor

K
Verhältnis der Stoffmenge der Komponente j zur Stoffmenge der Referenzkomponente, die den gleichen Detektorresponse ergibt

ANMERKUNG 1 Relative Responsefaktoren für Flammenionisationsdetektoren werden als das Verhältnis der Anzahl der Kohlenstoffatome der Referenzkomponente und der Anzahl der Kohlenstoffatome der Probenkomponente berechnet (siehe D.1).

ANMERKUNG 2 Relative Responsefaktoren für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren werden experimentell bestimmt (siehe D.2).

3.4

weitere Komponenten

Komponenten in der Gasprobe, die nicht nach ISO 6974 bestimmt werden und/oder deren Molfraktionen als konstant betrachtet werden können

3.5

Gruppe von Komponenten

Komponenten mit so niedrigen Molfraktionen, dass deren Erfassung als Einzelkomponenten schwierig wäre oder übermäßig viel Zeit beanspruchen würde, und die daher als Gruppe erfasst werden

ANMERKUNG Dies lässt sich durch besondere chromatographische Verfahrensweisen wie z. B. Rückspülen oder durch Datenverarbeitung erreichen, bei der z. B. eine Folge von Komponenten so integriert wird, als ob es eine einzelne Komponente wäre.

3.6

(Mess-)Unsicherheit

dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnte

ANMERKUNG 1 Der Parameter darf beispielsweise eine Standardabweichung (oder ein gegebenes Vielfaches davon) oder die halbe Breite eines Bereichs sein, der ein festgelegtes Vertrauensniveau aufweist.

ANMERKUNG 2 Die Messunsicherheit enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten dürfen aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse von Messreihen ermittelt werden und können durch die experimentelle Standardabweichung gekennzeichnet sein. Weitere Komponenten, die ebenfalls durch Standardabweichungen gekennzeichnet sein können, werden auf der Grundlage von auf Erfahrungen oder anderen Informationen beruhenden angenommenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen bewertet.

ANMERKUNG 3 Es wird vorausgesetzt, dass das Messergebnis der beste Schätzwert für den Wert der Messgröße ist und dass alle Komponenten der Unsicherheit zur Streuung beitragen, einschließlich derjenigen, die sich aus systematischen Einwirkungen ergeben, z. B. solche, die von Korrekturen und Referenznormalen stammen.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.2.3]

3.7

Standardunsicherheit

als Standardabweichung angegebene Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.1]

3.8

kombinierte Standardunsicherheit

Standardunsicherheit eines Messergebnisses, wenn dieses Ergebnis aus den Werten einer Anzahl weiterer Größen gewonnen wird; sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Gliedern, wobei die Glieder die Varianzen oder Kovarianzen dieser weiteren Größen sind, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Größen variiert

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.4]

3.9

erweiterte Unsicherheit

Größe, die einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden darf, dass er einen großen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden könnten

ANMERKUNG 1 Der Anteil darf als Überdeckungswahrscheinlichkeit oder Vertrauensniveau des Bereiches angesehen werden.

ANMERKUNG 2 Um dem durch die erweiterte Unsicherheit gekennzeichneten Bereich ein spezielles Vertrauensniveau zuzuordnen, sind explizite oder implizite Annahmen hinsichtlich der Wahrscheinlichkeitsverteilung erforderlich, die durch die Messergebnisse und die zugehörige kombinierte Standardunsicherheit charakterisiert ist. Das Vertrauensniveau, das diesem Bereich zugeordnet werden darf, kann nur in dem Maße bekannt sein, in dem solche Annahmen gerechtfertigt sind.

ANMERKUNG 3 Die erweiterte Unsicherheit wird in Abschnitt 5 der Recommendation INC-1 (1980) [2] als *Gesamtunsicherheit* bezeichnet.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, 2.3.5]

3.10

zertifiziertes Referenzgasgemisch

ZRM

Referenzgasgemisch, gekennzeichnet durch ein messtechnisch gültiges Verfahren für eine oder mehrere festgelegte Eigenschaft(en), dem ein Zertifikat beigelegt ist, das den Wert der festgelegten Eigenschaft, die zugehörige Unsicherheit und eine Angabe zur messtechnischen Rückverfolgbarkeit liefert

ANMERKUNG 1 Die vorstehend angegebene Definition beruht auf der Definition des „zertifizierten Referenzmaterials“ nach ISO Guide 35 [3]. „Zertifiziertes Referenzmaterial“ ist ein allgemeiner Begriff, „zertifiziertes Referenzgasgemisch“ ist für diese Anwendung besser geeignet.

ANMERKUNG 2 Das Konzept des Wertes umfasst qualitative Attribute wie z. B. Identität und Abfolge. Die Unsicherheiten für derartige Attribute dürfen als Wahrscheinlichkeiten angegeben werden.

ANMERKUNG 3 Messtechnisch gültige Verfahren für die Herstellung und Zertifizierung von Referenzmaterialien (wie z. B. zertifizierte Referenzgasgemische) sind u. a. in ISO Guide 34 [4] und ISO Guide 35 [3] angegeben.

ANMERKUNG 4 ISO Guide 31 [5] enthält eine Anleitung zu den Inhalten der Zertifikate.

3.11

Gebrauchsnormal

GN

Normal, das routinemäßig für die Kalibrierung oder Verifizierung von Messgeräten oder Messsystemen angewendet wird

[ISO/IEC Guide 99:2007 [6], 5.7]

ANMERKUNG In ISO 6974 handelt es sich bei einem Gebrauchsnormal um ein ZRM, das für routinemäßige Kalibrierungen oder eine Überprüfung im Zusammenhang mit der Qualitätssicherung angewendet wird (siehe 6.7).

3.12

direkte Bestimmung

Bestimmung, bei der Einzelkomponenten und/oder Gruppen von Komponenten durch Vergleich mit identischen Komponenten im/in den ZRM bestimmt werden

3.13

indirekte Bestimmung

Bestimmung, bei der Einzelkomponenten und/oder Gruppen von Komponenten, die ihrerseits nicht im/in den ZRM enthalten sind, unter Verwendung relativer Responsefaktoren bezogen auf eine Referenzkomponente im/in den ZRM bestimmt werden

3.14

Wiederholpräzision (von Messergebnissen)

Ausmaß der gegenseitigen Annäherung zwischen Ergebnissen aufeinanderfolgender Messungen derselben Messgröße, ausgeführt unter denselben Messbedingungen

ANMERKUNG 1 Diese Bedingungen werden Wiederholbedingungen genannt.

ANMERKUNG 2 Wiederholbedingungen umfassen:

- dasselbe Messverfahren;
- denselben Beobachter;
- dasselbe Messgerät, eingesetzt unter denselben Bedingungen;
- denselben Ort;
- Wiederholung innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

ANMERKUNG 3 Die Wiederholpräzision darf quantitativ durch Streuungskennwerte der Ergebnisse ausgedrückt werden.

[ISO/IEC Guide 98-3:2008, B.2.15]

3.15

Arbeitsbereich

eingrenzter Bereich von Molfraktionen, der für die in ISO 6974 beschriebenen Verfahren spezifisch ist

3.16

unbearbeitete Molfraktion

x^*

Molfraktion jeder Komponente vor der Anwendung eines Prozesses zur Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins

ANMERKUNG Der Prozess der Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins erfolgt durch Normalisierung oder seltener durch den Methan-Differenz-Ansatz.

3.17

bearbeitete Molfraktion

Molfraktion jeder Komponente nach Anwendung eines Prozesses zur Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins

ANMERKUNG Der Prozess der Korrektur der Summe der Molfraktionen auf eins erfolgt durch Normalisierung oder seltener durch den Methan-Differenz-Ansatz.

3.18

Kombinationskomponente

Brückenkomponente

Komponente, die ausgewählt wurde, um die Kombination („Brückenbildung“) der Ergebnisse von Komponenten zuzulassen, die durch verschiedene Analyseverfahren gemessen werden

ANMERKUNG Bei den verschiedenen Verfahren kann es sich um zwei oder mehr Probenaufgaben und/oder zwei oder mehr Detektoren handeln.

3.19

konventionelle Normalisierung

Normalisierungsverfahren, bei der die Summe der unbearbeiteten Molfraktionen auf eins korrigiert wird, indem die gleiche proportionale Anpassung auf alle gemessenen Komponenten angewendet wird

ANMERKUNG Eine umfassende Beschreibung der konventionellen Normalisierung ist in 5.5 angegeben.

3.20

Mittelwertnormalisierung

Normalisierungsverfahren, bei dem die Wiederholungsanalysen für jede Komponente gemittelt werden, sodass sich ein Mittelwert der Reihe ergibt; diese Mittelwerte werden dann normalisiert

ANMERKUNG Die Behandlung der Daten bei Anwendung dieses Verfahrens ist in 6.9.2 beschrieben.

3.21

Normalisierung je Durchlauf

Normalisierungsverfahren, bei dem jede Wiederholungsanalyse unabhängig von den anderen normalisiert wird; der Mittelwert dieser normalisierten Werte wird dann berechnet

ANMERKUNG Die Behandlung der Daten bei Anwendung dieses Verfahrens ist in 6.9.3 beschrieben.

4 Symbole (und Abkürzungen)

4.1 Symbole

a_z	Koeffizienten der Regressionsfunktion ($z = 0, 1, 2$ oder 3)
A	intermediäre Matrix konstruiert aus Σ und B (siehe Anhang B)
b_z	Parameter der Regressionsfunktion ($z = 0, 1, 2$ oder 3)
b'_z	Parameter der Regressionsfunktion, korrigiert nach der Routine-Kalibrierung (Typ-1-Analyse)
$\bar{b}_z$	mittlere Parameter der Regressionsfunktion (beim Verfahren mit „Mittelwertnormalisierung“)
B	Einschränkungen enthaltende Matrix (siehe Anhang B)
D	intermediäre Matrix (siehe Anhang B)
H	intermediäre Matrix, konstruiert aus Y , D und Σ (siehe Anhang B)
k	Erweiterungsfaktor
K	relativer Responsefaktor in Bezug auf die Referenzkomponente
n_{bc}	Gesamtanzahl der Kombinationskomponenten
$n_{du,bc}$	Gesamtanzahl der Doppelbestimmungen aller Brückenkomponenten $(\sum_{i=1}^{n_{bc}} [n_{du(bc_i)} - 1])$ (siehe Anhang B)
$n_{du(...)}$	Gesamtanzahl der Doppelbestimmungen (der in Klammern angegebenen Kombinationskomponente) (siehe Anhang B)
n_i	Gesamtanzahl der Komponenten (direkte plus indirekte, jedoch ausgenommen die „weiteren Komponenten“)
n_l	Gesamtanzahl der Aufgaben (und damit Gesamtanzahl der Responses)
p	Druck
P	Parameter (siehe Anhang H)
s	Standardabweichung
T	Summe der unbearbeiteten Molfraktionen aller Komponenten
$u(...)$	Standardunsicherheit (der in Klammern angegebenen Größe)
$U(...)$	erweiterte Unsicherheit (der in Klammern angegebenen Größe)
x	normalisierte Molfraktion (siehe Anhang C)
x^*	unbearbeitete Molfraktion
x'	Molfraktion, berechnet nach dem Methan-Differenz-Ansatz
x^+	unbearbeitete kombinierte Molfraktion (siehe Anhang B)

$\hat{x}$	angepasste Molfraktion (aus der Responsefunktion der Kalibrierkurve)
y	Geräteresponse des festgelegten Analyts
$\bar{y}$	mittlerer Geräteresponse (beim Verfahren mit „Mittelwertnormalisierung“)
$\hat{y}$	angepasster Geräteresponse (aus der Responsefunktion der Kalibrierkurve)
Y	Matrix zur Berücksichtigung der unbearbeiteten Molfraktionen aller Analysen (siehe Anhang B)
Z	Matrix, die die berechneten Ergebnisse enthält (kombinierte, normalisierte oder kombinierte und normalisierte Molfraktionen) (siehe Anhang B)
$\bar{\delta}$	mittlere Verteilung der Nichtlinearitätsfehler
μ	Mittelwert (siehe Anhang H)
Γ	Maß der Anpassungsgüte
Σ	Varianz-Kovarianz-Matrix der Eingabedaten (siehe Anhang B)
ω	Gesamtanzahl der Zeiträume (siehe Anhang H)

4.2 Indizes

bc	Kombinationskomponente ($bc_1, bc_2, \dots, bc_m$, wobei die Anzahl der Kombinationskomponenten = n_{bc} beträgt)
br	Brückenbildung
cert	zertifiziert (entsprechend dem Zertifikat des ZRM)
corr	korrigiert (durch Anwendung eines Korrekturfaktors)
d1, d2	Detektoren (wobei d1 und d2 zwei unabhängige Detektoren sind)
i	Komponente
ind	Komponenten oder Komponentengruppen, die durch indirekte Bestimmung zu analysieren sind
inj	(Luftdruck zum Zeitpunkt der) Aufgabe (siehe Anhang F)
j	Gasnormal/-gemisch
l	Aufgabe
norm	Normalisierung
o	ursprünglicher Wert (Response) zum Zeitpunkt der Primärkalibrierung oder Leistungsbewertung
oc	andere Komponenten
ref	Referenz (Komponente oder Druck)
wms	Gebrauchsnormal (GN)
ε	Zeitraum (siehe Anhang H) (Gesamtanzahl der Zeiträume = ω)

5 Grundlagen der Analyse

5.1 Allgemeines

Alle wichtigen Komponenten oder Gruppen von Komponenten, die in einer Gasprobe zu bestimmen sind, werden physikalisch durch Gaschromatographie (GC) getrennt und durch Vergleich mit Kalibrierdaten gemessen, die unter dem gleichen Satz von Bedingungen ermittelt wurden. Daher müssen die Komponenten der Kalibriergase und der Gasprobe mit dem gleichen Messsystem unter dem gleichen Satz von Bedingungen analysiert werden.

Die quantitative Analyse von Erdgas kann als Einzelbestimmung oder Mehrfachbestimmung (möglicherweise verbunden durch „Kombinationskomponenten“) durchgeführt werden. Die Analysegeräte können entsprechend der anfänglichen Charakterisierung und der angewendeten Kalibrierung in einer von zwei Betriebsarten betrieben werden. Weiterhin bestehen Unterschiede, die davon abhängen, ob alle Komponenten kalibriert werden oder ob einige davon indirekt unter Anwendung eines „relativen Responsefaktors“ bestimmt werden. Da die Summe der bearbeiteten Molfraktionen der Komponenten einem Wert von eins entsprechen muss, wird die Normalisierung angewendet, um diese Beschränkung einzuhalten.

In 5.2 sind die drei möglichen Verfahren bei der Bestimmung beschrieben.

ANMERKUNG Die Anwendung von Einzel- und Mehrfachbestimmungen (kombiniert oder ohne Kombination) führt zwangsläufig zu unterschiedlichen Unsicherheiten bei den berechneten Molfraktionen. Spielen die Unsicherheiten eine Rolle, werden die Anwender angewiesen zu überlegen, welches Verfahren für die jeweilige Anwendung am geeignetsten ist.

5.2 Verfahren

5.2.1 Verfahren mit Einzelbestimmung

In Verfahren mit Einzelbestimmung werden alle gemessenen Bestandteile mit einer einzelnen Probenaufgabe und einem einzelnen Detektor bestimmt. Ein Sonderfall der Verfahren mit Einzelbestimmung ist ein Verfahren mit Mehrfachbestimmung ohne Kombination, wie unter 5.2.3 beschrieben.

5.2.2 Verfahren mit kombinierter Mehrfachbestimmung

Verfahren mit Mehrfachbestimmung beruhen auf der Anwendung verschiedener Systeme (z. B. mehr als ein(e) Aufgabe und/oder Detektor), um verschiedene Komponentengruppen zu bestimmen.

Ein wichtiges Merkmal zur Unterscheidung der Verfahren mit kombinierter Mehrfachbestimmung von denen mit Einfachbestimmung ist die Tatsache, dass die Schwankungsbreite im Stichprobenumfang und/oder der Detektorempfindlichkeit zwischen den Komponentengruppen variieren kann. Bei den Verfahren mit kombinierter Mehrfachbestimmung werden die Ergebnisse der Komponenten der verschiedenen Gruppen durch die Anwendung einer Komponente zusammengebracht, die an jedem Aufgaben/Detektor-System bestimmt wird (eine „Kombinationskomponente“). Das Verhältnis der Responses der Kombinationskomponente wird für jede Analyse bestimmt, und die Responsewerte eines Systems werden so angepasst, dass das Verhältnis zwangsläufig dem entspricht, das zum Zeitpunkt der Kalibrierung vorlag. Auf diese Weise sind zeitbezogene Änderungen des Responses zwischen den Gruppen zwangsläufig gleichförmig, und die Normalisierung kann auf die gleiche Weise angewendet werden wie beim Verfahren mit Einzelbestimmung.

Eine Komponente, die ausgewählt wurde, um als Verbindungsglied („Brücke“) zwischen verschiedenen Teilen der Analyse zu agieren, muss die folgenden Kenngrößen aufweisen:

- Sie wird in jedem Teil der Analyse mit guter Präzision gemessen. Die ungenauere der beiden Messungen regelt die erreichte Qualität der Kombination.
- Sie wird in jedem Teil der Analyse ohne potenzielle Störungen durch andere Komponenten gemessen, unabhängig davon, ob es sich dabei um erwartete oder zusätzliche Komponenten (z. B. Sauerstoff aus der Luft) handelt.
- Ihr Response über den erwarteten Arbeitsbereich liegt in jedem Teil der Analyse in der Nähe einer Funktion ersten Grades durch den Ursprung.