

Erdgas
Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch
Gaschromatographie
Teil 2: Messsystemcharakteristiken und Statistiken für die Datenverarbeitung (ISO 6974-2:2001)
Deutsche Fassung EN ISO 6974-2:2002

DIN
EN ISO 6974-2

ICS 75.060

Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography —
Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for processing of data (ISO 6974-2:2001);
German version EN ISO 6974-2:2002

Gaz naturel — Détermination de la composition avec une incertitude définie par chromatographie en phase gazeuse —
Partie 2: Caractéristiques du système de mesure et statistiques pour le traitement des données (ISO 6974-2:2001);
Version allemande EN ISO 6974-2:2002

Die Europäische Norm EN ISO 6974-2:2002 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 6974-2:2001, die im Technischen Komitee ISO/TC 193/SC 1 „Analyse von Erdgas“ (Sekretariat: NEN) ausgearbeitet wurde. Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NMP 573 „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die im Abschnitt 2 zitierten Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6974-1	siehe DIN EN ISO 6974-1
ISO 6976	siehe DIN ISO 6976

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6974-1, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 1: Richtlinien für die maßgeschneiderte Analyse (ISO 6974-1:2000); Deutsche Fassung EN ISO 6974-1:2001.*

DIN ISO 6976, *Erdgas — Berechnung von Brennwert/Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung (ISO 6976:1996).*

Fortsetzung 27 Seiten EN

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
Normenausschuss Bergbau (FABerg) im DIN
Normenausschuss Gastechnik (NAGas) im DIN

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Erdgas

**Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch
Gaschromatographie**

Teil 2: Messsystemcharakteristiken und Statistiken für die Datenverarbeitung
(ISO 6974-2:2001)

Natural gas —
Determination of composition with defined uncertainty by
gas chromatography —
Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for
processing of data (ISO 6974-2:2001)

Gaz naturel —
Détermination de la composition avec une incertitude
définie par chromatographie en phase gazeuse —
Partie 2: Caractéristiques du système de mesure et
statistiques pour le traitement des données
(ISO 6974-2:2001)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 5. Januar 2002 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 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, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe.....	4
4 Symbole und Indizes	5
5 Durchführung	6
Anhang A (informativ) Kritische Werte von t	17
Anhang B (informativ) Beispiel	18
Anhang C (informativ) Relative Responsefaktoren (K)	26
Literaturhinweise.....	27

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm vom Technischen Komitee ISO/TC 193, „Erdgas“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) wurde von CMC als Europäische Norm übernommen.

Dieses Europäische Dokument muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2002, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2002 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 6974-2:2001 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Dieser Teil von ISO 6974 beschreibt die Datenbearbeitung für die massgeschneiderte Erdgasanalyse.

Dieser Teil ist anzuwenden im Zusammenhang mit Teil 1 von ISO 6974, in der die Richtlinien für die maßgeschneiderte Analyse definiert sind.

Jedes Analyseverfahren, sei es eines der Verfahren, die in Teil 3 und folgende von ISO 6974, oder ein anderes Verfahren nach Wahl, kann nur in Zusammenhang mit den Teilen 1 und 2 von ISO 6974 angewandt werden.

Die Berechnung der Gaszusammensetzung unter Verwendung von Responsekurven, Gebrauchs-Referenzgasgemischen und relativen Responsefaktoren sind in Teil 1 von ISO 6974 beschrieben, während in diesem Teil von ISO 6974 die Ableitung dieser Formeln beschrieben ist.

Das Gebrauchs-Referenzgasgemisch und die Gasprobe werden unter gleichen Bedingungen auf demselben Analysensystem analysiert. Komponenten, die nach diesem Verfahren nicht erfasst werden, beeinflussen die Richtigkeit dieses Verfahrens und sollten aus diesem Grund bekannt sein.

Sofern kein Gebrauchs-Referenzgasgemisch zur regelmässigen Kalibrierung des Analysensystems verwendet wird, verändern sich eine Reihe von Gleichung in diesem Teil der ISO 6974. Diese Änderungen sind in jeder betroffenen Gleichung gekennzeichnet.

Sobald die Arbeitsbereiche der Komponenten definiert wurden, ist zu ermitteln, ob die jeweilige Komponente zu betrachten ist als:

- Hauptkomponente oder Komponentengruppe, die direkt bestimmt wird (direkte Komponente);
- Komponente oder Komponentengruppe, die indirekt als Funktion einer anderen Referenzkomponente des Kalibriergases bestimmt werden (indirekte Komponente);
- Komponente, die nicht gemessen wird und deren Molfraktion als konstant angenommen wird (nicht bestimmte Komponente);

Die Summe der Molenbrüche der Hauptkomponenten, der indirekt gemessenen Komponenten und der als konstant angenommenen Komponenten ist gleich 1.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 6974 beschreibt die Datenverarbeitung für die maßgeschneiderte Erdgasanalyse. Er beinhaltet die Bestimmung der Charakteristiken des Messsystems und den statistischen Ansatz zur Datenbearbeitung und Fehlerbetrachtung mit dem Ziel, die Unsicherheiten der Molenbrüche der gemessenen Komponenten zu definieren.

Dieser Teil von ISO 6974 ist nur in Zusammenhang mit Teil 1 von ISO 6974 anwendbar.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisungen in diesem Text Bestandteil dieses Teils von ISO 6974 sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen nicht. Anwender dieses Teils von ISO 6974 werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachstehend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gültigen Internationalen Normen.

ISO 6974-1:2000, *Erdgas — Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 1: Richtlinien für die maßgeschneiderte Analyse.*

ISO 6976, *Erdgas — Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung.*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Teils von ISO 6974 gelten die folgenden Begriffe und Definitionen.

3.1 Response (Messsignal)

Ausgangssignal des Messsystems für einen Bestandteil, der als Peakfläche oder Peakhöhe gemessen wird

ANMERKUNG Das Messsignal wird in Zähleinheiten (counts) angegeben.

3.2 Unsicherheit

einem Messergebnis zugeordneter Schätzwert, der zur Kennzeichnung eines Wertebereichs für den wahren Wert der Messgröße dient

ANMERKUNG Die Unsicherheit von Messungen enthält im Allgemeinen viele Komponenten. Einige dieser Komponenten können aus der statistischen Verteilung der Ergebnisse einer Messreihe ermittelt werden und können durch die experimentelle Standardabweichung (SA) charakterisiert werden. Andere Komponenten können nur auf der Grundlage von Erfahrung oder anderer Information geschätzt werden.

3.3 Zertifiziertes Referenzgasgemisch (CRM)

Gasgemisch, das zur Bestimmung der Responsekurven des Messsystems eingesetzt wird

ANMERKUNG Zertifizierte Referenzgasgemische können gravimetrisch nach ISO 6142^[1] oder ISO 13275^[2] hergestellt oder nach ISO 6143^[3] (siehe ISO 14111^[4]) durch Vergleich mit Primärstandard-Gasgemischen weitgehend entsprechender Zusammensetzung zertifiziert und validiert werden.

3.4 Gebrauchs-Referenzgasgemisch (WRM)

Gasgemisch, das als Gebrauchsstandard zur regelmäßigen Kalibrierung des Messsystems eingesetzt wird

ANMERKUNG Gebrauchs-Referenzgasgemische können nach einem gravimetrischen Verfahren nach ISO 6142^[1] hergestellt oder nach ISO 6143^[3] durch Vergleich mit einem WRM weitgehend entsprechender Zusammensetzung zertifiziert und validiert werden.

3.5 Direkte Bestimmung

Bestimmung, bei der Einzelkomponenten und/oder Gruppen von Komponenten durch Vergleich mit identischen Komponenten in dem Gebrauchs-Referenzgasgemisch bestimmt werden

3.6 Indirekte Bestimmung

Bestimmung, bei der Einzelkomponenten und/oder Gruppen von Komponenten, die ihrerseits nicht in dem Gebrauchs-Referenzgasgemisch enthalten sind, unter Verwendung relativer Responsefaktoren bezogen auf eine Referenzkomponente in dem Gebrauchs-Referenzgasgemisch bestimmt werden

4 Symbole und Indizes

4.1 Symbole

$a_i, b_i, c_i, d_i,$	Polynomkoeffizienten der Komponente i
$a_{mc}, b_{mc},$ usw.	Polynomkoeffizienten der Komponenten oder einer Gruppe von Komponenten
h_s	Anzahl der Wiederholungen der Probe
h_{WRM}	Anzahl der Wiederholungen des Gebrauchs-Referenzgasgemisches
K	Verhältnis des Responsefaktors der Komponente zum Responsefaktor der Referenzkomponente
m	Ordnung der angepassten Responsefunktion
n	Gesamtanzahl der Analysen, die in der Ausgleichsfunktion verwandt werden.
q	Anzahl der direkten Komponenten und der indirekten Komponenten
R	Geräte-Response ausgedrückt in Rohdaten, z.B. als Anzahl der Zähleinheiten oder Peakhöhe
R_f	Responsefaktor basierend auf eine Ein-Punkt-Kalibrierung
s_{MSE}	Standardabweichung der Residuen (residual mean square , MSE)
s_{MSR}	Standardabweichung der Ausgleichsfunktion (mean square due to regression, MSR)
s_{SSE}^2	Varianz der Residuen (residual sum of squares, SSE)
s_{SSR}^2	Varianz der Ausgleichsfunktion (sum of squares due to regression, SSR)
$s(\hat{x})$	Standardabweichung des Erwartungswertes
$s(x)$	Standardabweichung der normalisierten Molfraktion
$s(x^*)$	Standardabweichung der nicht-normalisierten Molfraktion
$s(x_{c,WRM})$	Standardabweichung der Molfraktionen des WRM (im Zertifikat des WRM angegeben)
$s(R)$	Standardabweichung der Messsignale einer Molfraktion
T_i	die Differenz der Tangentensteigung der optimalen Responsefunktion $R_{WR,i}$ und der Kalibriergeraden basierend auf einer Ein-Punkt-Kalibrierung des WRM
t	reduzierte Variable der t -Verteilung (t -Faktor)
$x_{c,WRM}$	Molfraktion des Gebrauchsreferenzgasgemisches (WRM) (angegeben auf dem Zertifikat)
$\hat{x}$	Erwartungswert einer Molfraktion nach der Responsefunktion

x^*	nicht-normalisierte Molfraktion
x	normalisierte Molfraktion
$x_{L,wr}$	niedrigste Molfraktion im Arbeitsbereich
$x_{U,wr}$	höchste Molfraktion im Arbeitsbereich
ν	Anzahl der Freiheitsgrade

4.2 Indizes

c	zertifiziert
i	Komponente i
j	Molfraktion j
h	Anzahl der Wiederholungen h
L	niedrigster
mc	Hauptkomponenten oder Gruppen von Komponenten, die durch direkte Bestimmung zu analysieren sind als Funktion von identischen Komponenten oder Gruppen von Komponenten im Kalibriergas
MSE	Standardabweichung der Residuen
MSR	Standardabweichung der Ausgleichsfunktion
oc	Komponenten, die nicht gemessen werden und/oder die als mit konstanter Molfraktion vorliegend betrachtet werden können
rrf	Komponenten oder Gruppen von Komponenten, die durch indirekte Bestimmung analysiert werden als Funktion von verschiedenen Referenzkomponenten im Kalibriergas
ref	Referenzkomponente
SSE	Varianz der Residuen
SSR	Varianz der Ausgleichsfunktion
s	Probe
U	Höchstwert
wr	Arbeitsbereich
wrm	Gebrauchs-Referenzgasgemisch

5 Durchführung

5.1 Schritt 1: Bestimmung der optimalen Responsefunktionen

5.1.1 Allgemeines

Die Responsefunktion des Detektors wird mittels zertifizierten Referenzgasgemischen ermittelt.

Für jede der direkt bestimmten Komponenten wird die optimalste Responsefunktion ermittelt, die das Verhältnis von Messsignal und Komponentenkonzentration am besten beschreibt. Dieser Schritt wird in den folgenden Fällen durchgeführt:

- Erstinstallation des Messsystems durch den Hersteller;
- Wiederaufnahme des Messbetriebs nach einer Wartung des Systems;
- Wiederaufnahme des Messbetriebs, nachdem ein massgebliches Teil des Systems, z. B. Probenaufgabeeventil, Trennsäule, Detektor, ausgetauscht wurde;
- Wiederaufnahme des Messbetriebs, nachdem eine Routineüberprüfung des Messsystems mit Testgas(en) nicht bestanden wurde.

ANMERKUNG Es kann notwendig sein, die statistisch beste Anpassung an die Messergebnisse zu ermitteln. Auch wenn die Daten besser durch eine quadratische oder kubische Funktion beschrieben werden, kann dies für eine Reihe von Gasen nicht der Fall sein. Es ist wichtiger, konsistente Ergebnisse für unterschiedliche Gase zu erhalten. In der Praxis kann man konsistente Ergebnisse am einfachsten erhalten, in dem man den relativen Respons (= Messsignal/Molfraktion) gegen die Molfraktion aufträgt.

5.1.2 Auswahl der Referenzgase

Um die Responsefunktionen zu definieren, werden Gase mit unterschiedlichen Molfractionen der direkt bestimmten Komponenten analysiert. Die Zahl der zu analysierenden Gase hängt von der Ordnung der Responsekurve, die angepasst werden soll, ab. Die Mindestanzahl der Gase ist gleich der Zahl der Polynomkoeffizienten in der anzupassenden Gleichung (siehe unten). Es ist jedoch zu empfehlen, ein paar mehr Kalibrierpunkte als notwendig zu verwenden. In den meisten Fällen ist die Ordnung der Responsekurve zunächst unbekannt. Indem man die Zahl der Datenpunkte erhöht, wird die Responsekurve weniger durch Messfehler beeinflusst. Es wird daher eine Sieben-Punkt-Kalibrierung empfohlen, auch wenn eine geringe Zahl von Kalibrierpunkten ausreichend sein mag, um eine gute Anpassung an eine Responsekurve zu erzielen.

Die Kalibrierpunkte sollten gleichmäßig über den spezifizierten Arbeitsbereich jeder Komponente verteilt sein und einen etwas größeren als den zu erwartenden Messbereich abdecken. Dies ist möglich, indem eine Reihe von Mehrkomponenten-Gasmischungen verwendet wird, von denen jede Mischung eine jeweils unterschiedliche Molfractionen aller direkt bestimmten Komponenten enthält.

ANMERKUNG 1 Die Komponenten können möglicherweise auch als binäre Mischungen in Methan untersucht werden. Dies würde jedoch den Untersuchungszeitraum sehr stark in die Länge ziehen, da für jede Nicht-Methan-Komponente ein eigener Satz von Gasen benötigt würde.

ANMERKUNG 2 Es ist offensichtlich nicht möglich, eine Mischung herzustellen, die jede Komponente in der höchsten oder niedrigsten erforderlichen Konzentration enthält; daher werden die meisten Mehr-Komponenten-Referenzgasgemische eine Zusammensetzung aufweisen, die sich beträchtlich von normalen Erdgasen unterscheidet. Unter der Voraussetzung, dass die Mischungen bei Lagerung und Verwendung erwiesenermassen stabil sind, wird dies kein Problem darstellen.

ANMERKUNG 3 Vor der Verwendung eines WRM ist es notwendig, zu beweisen, dass kein Widerspruch zwischen der Mehr-Punkt-Kalibrierung unter Verwendung von CRMs und den Molfractionen des WRM besteht.

5.1.3 Durchführung der Messung

Jedes CRM, das die direkt bestimmten Komponenten enthält, ist mindestens zweimal (am besten 5- bis 10-mal) mit gaschromatographisch zu analysieren. Die Messdaten des jeweiligen Geräte-Response R_{ijh} werden für jede Komponente i , jede Molfraktion j und jede Wiederholung h tabelliert. Vor der weiteren Auswertung sind die Daten auf Ausreisser zu prüfen. Die Ergebnisse jeder Gruppe sind bezogen auf Komponente und Molfraktion für jedes Kalibrierintervall auf Ausreisser mit dem Grubbs-Test oder einem anderen geeigneten Ausreissertest zu untersuchen. Mögliche Ausreisser werden zurückgewiesen.

ANMERKUNG In jedem Datensatz sind möglicherweise Einzelergebnisse enthalten, die nicht konsistent mit den anderen Daten dieses Datensatzes sind. Diese Daten werden als Ausreisser betrachtet und sind aus dem Datensatz zu eliminieren. Mögliche Ursachen für Ausreisser können identifiziert werden, z. B. Übertragungsfehler oder Überreste des zuletzt analysierten CRM, indem das System nicht vollständig gespült war, bevor die Ergebnisse des neuen CRMs aufgezeichnet wurden.