

DIN EN ISO 23874



ICS 75.060

Einsprüche bis 2016-12-14

Entwurf

**Erdgas –
Gaschromatographische Anforderungen für die Berechnung des
Taupunktes von Kohlenwasserstoff (ISO 23874:2006);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 23874:2016**

Natural gas –

Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dewpoint calculation (ISO 23874:2006);
German and English version prEN ISO 23874:2016

Gaz naturel –

Exigences relatives à la chromatographie en phase gazeuse pour le calcul du point de rosée
hydrocarbures (ISO 23874:2006);

Version allemande et anglaise prEN ISO 23874:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-10-14 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 64 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
DIN-Normenausschuss Gastechnik (NAGas)

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 23874:2006, die im Technischen Komitee ISO/TC 193/SC 1 „Analysis of natural gas“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) ausgearbeitet wurde. Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 23874 entsprechend der diesbezüglich durch ISO erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen ISO-Text.

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

ISO 6974-1	siehe DIN EN ISO 6974-1
ISO 6974-2	siehe DIN EN ISO 6974-2
ISO 6974-3	siehe DIN EN ISO 6974-3
ISO 6974-4	siehe DIN EN ISO 6974-4
ISO 6974-5	siehe DIN EN ISO 6974-5
ISO 6974-6	siehe DIN EN ISO 6974-6
ISO 6975	siehe DIN EN ISO 6975
ISO 10715	siehe DIN EN ISO 10715

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6974-1, Erdgas — *Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 1: Allgemeine Leitlinien und Berechnung der Zusammensetzung*

DIN EN ISO 6974-2, Erdgas — *Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 2: Unsicherheitsberechnungen*

DIN EN ISO 6974-3, Erdgas — *Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 3: Bestimmung von Wasserstoff, Helium, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen bis zu C₈ mit zwei gepackten Säulen*

DIN EN ISO 6974-4, Erdgas — *Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 4: Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und C₁- bis C₅- und C₆₊-Kohlenwasserstoffen für ein Labor- und Online-Messsystem mit zwei Säulen*

DIN EN ISO 6974-5, Erdgas — *Bestimmung der Zusammensetzung und der zugehörigen Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 5: Isothermes Verfahren für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffe und C₆₊-Kohlenwasserstoffe*

DIN EN ISO 6974-6, Erdgas — *Bestimmung der Zusammensetzung mit definierter Unsicherheit durch Gaschromatographie — Teil 6: Bestimmung des Wasserstoffs, Heliums, Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenstoffdioxids und der Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₈ mit drei Kapillarsäulen*

DIN EN ISO 6975, Erdgas — *Erweiterte Analyse — Gaschromatographisches Verfahren*

DIN EN ISO 10715, Erdgas — *Probenahmerichtlinien*

— Leerseite —

Erdgas — Gaschromatographische Anforderungen für die Berechnung des Taupunktes von Kohlenwasserstoff (ISO 23874:2006)

Gaz naturel — Exigences relatives à la chromatographie en phase gazeuse pour le calcul du point de rosée hydrocarbures (ISO 23874:2006)

Natural gas — Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dewpoint calculation (ISO 23874:2006)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Kurzbeschreibung	5
4 Materialien	6
5 Geräte	6
6 Gütemerkmale	7
6.1 Hauptbestandteile	7
6.2 Höhere Kohlenwasserstoffe	7
7 Probenahme	7
8 Analytisches Verfahren	8
8.1 Hauptbestandteile	8
8.2 Höhere Kohlenwasserstoffe	8
8.2.1 Schritt 1 — Präzision	8
8.2.2 Schritt 2 — Relative Response-Faktoren	8
8.2.3 Schritt 3 — Bestätigung der Fraktionsdaten	9
8.2.4 Schritt 4 — Probeneinführung	11
8.2.5 Schritt 5 — Berechnung der Zusammensetzung	11
8.2.6 Schritt 6 — Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung	11
9 Prüfverfahren	11
9.1 Einführung einer typischen Erdgasprobe	11
9.2 Berechnung der Zusammensetzung	12
9.3 Berechnung von Fraktionsmengen und -eigenschaften	12
9.3.1 Berechnung von Fraktionsmengen	12
9.3.2 Berechnung von Fraktionseigenschaften	12
10 Unsicherheit der Zusammensetzung	13
11 Berechnung der Taupunkttemperatur	14
12 Beitrag der Unsicherheit der Analyse zur Taupunkttemperatur	14
Anhang A (informativ) Typische Messbedingungen bei der C ₅ - bis C ₁₂ -Analyse	15
Anhang B (informativ) Bestätigung der Fraktionsdaten	17
Anhang C (informativ) Präzision eines Flächenverhältnisses	22
Anhang D (informativ) Empfehlungen zur Einführung des Probenkalibriergases	26
Anhang E (informativ) Berechnung von Fraktionsmengen, Siedepunkten und Unsicherheiten von Bestandteilen	28
E.1 Berechnung des durchschnittlichen Siedepunkts	28
E.2 Berechnung der Unsicherheit des Bestandteils/der Fraktion	29
Literaturhinweise	32

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 23874 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 23874:2016 durch das Technische Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ übernommen, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 23874 wurde vom CEN als prEN ISO 23874:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Föderation von Nationalen Normungsorganisationen (ISO Mitglieder). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison, nehmen ebenfalls an der Erarbeitung teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Regeln nach ISO/IEC Direktive, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe von Technischen Komitees ist es, Internationale Normen zu erarbeiten. Internationale Norm-Entwürfe, die von Technischen Komitees verabschiedet wurden, werden den Mitgliedsorganisationen zur Abstimmung zur Verfügung gestellt. Für die Veröffentlichung als Internationale Norm werden mindestens 75 % Zustimmung der Mitgliedsorganisationen benötigt.

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

ISO 23874 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193, *Natural gas*, Unterkomitee SC 1, *Analysis of natural gas*, erarbeitet.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt die Leistungsanforderungen zur ausreichend detaillierten Analyse von behandeltem Erdgas in Übertragungs- oder Pipeline-Qualität, sodass die Kohlenwasserstoff-Taupunkttemperatur mittels einer geeigneten Zustandsgleichung berechnet werden kann. Sie kann auf Gase angewandt werden, die über maximale Taupunkttemperaturen (Krikondentherm-Punkte) zwischen 0 °C und -50 °C verfügen. Die Drücke, bei welchen diese maximalen Taupunkttemperaturen berechnet werden, liegen im Bereich zwischen 2 MPa (20 bar) und 5 MPa (50 bar). Hauptbestandteile werden mittels ISO 6974 (alle Teile) gemessen und die Bereiche der Bestandteile, welche gemessen werden können, sind in ISO 6974-1 definiert. Die in dieser Internationalen Norm dargelegte Verfahrensweise deckt die Messung von Kohlenwasserstoffen im Bereich C₅ bis C₁₂ ab. *n*-Pentan, welches quantitativ mittels ISO 6974 (alle Teile) gemessen wird, wird als Kombinationskomponente verwendet und alle C₆ und höheren Kohlenwasserstoffe werden in Relation zum *n*-Pentan gemessen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden 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 6974-1, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 1: Guidelines for tailored analysis*

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

ISO 6974-3, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns*

ISO 6974-4, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — 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*

ISO 6974-5, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — 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*

ISO 6974-6, *Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₈ hydrocarbons using three capillary columns*

ISO 6975, *Natural gas — Extended analysis — Gas-chromatographic method*

ISO 10715, *Natural gas — Sampling guidelines*

3 Kurzbeschreibung

Bei Kohlenwasserstoffgasgemischungen, wie Erdgas, handelt es sich bei der Phasengrenzfläche oder der Taupunktlinie, welche einphasige Gase von Gas-Flüssigkeits-Mischungen unterscheidet, um eine komplexe Funktion aus Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Bei einer bestimmten Zusammensetzung liegt der Druck, an welchem die Taupunkttemperatur maximal ist, zwischen den Drücken der Übertragungs- und Verteilungsaktionen. Die Analyse muss bei trägen Bestandteilen und Kohlenwasserstoffen bis C₁₂ vollständig ausgeführt werden. Die Messung von Helium-, Wasserstoff-, Wasser- und Schwefelbestandteilen ist nicht notwendig, sofern diese nicht mit einem höheren Stoffmengenanteil als 0,01 vorhanden sind.

Die Analyse muss in zwei Teilen erfolgen. Die Hauptbestandteile (Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoff von C_1 bis C_5) müssen in Übereinstimmung mit ISO 6974 (alle Teile) analysiert werden. Höhere Kohlenwasserstoffe (C_5 bis C_{12}) müssen analysiert werden, um die Anforderungen in dieser Internationalen Norm zu erfüllen. Dies erlaubt die Ausweitung der Rückführbarkeit von Messungen nach ISO 6974 (alle Teile) auf höhere Kohlenwasserstoffe.

Es ist weder möglich, alle gemessenen höheren Kohlenwasserstoffe zu identifizieren, noch ist es möglich, ein Referenzgasgemisch zu erhalten, welches mehr als ein paar repräsentative Anteile höherer Kohlenwasserstoffe enthält. Die Analysedaten werden daher mit einer Reihe an vereinfachenden Annahmen behandelt.

- Eine Kohlenstoffzahl oder eine Molmasse wird nicht identifizierten Bestandteilen in Übereinstimmung mit deren Stellung im Chromatogramm bezüglich der identifizierten *n*-Alkane zugewiesen.
- Alkane der Kohlenstoffzahl 7 und höher werden nach Kohlenstoffzahl aufsummiert und als Eingabefraktionen für die Berechnung des Taupunkts herangezogen.
- Durchschnittliche Siedepunkte und Dichten der Fraktionen werden aus den einzelnen Siedepunkten und Bestandteilmengen, welche diese ausmachen, berechnet; die Siedepunkte der einzelnen Bestandteile werden durch Interpolation zwischen den benachbarten *n*-Alkanen [1] berechnet.
- Probenbestandteile werden durch Vergleich mit *n*-Pentan mittels relativen Response-Faktoren, basierend auf den zugewiesenen Kohlenstoffzahlen, quantifiziert, wobei das *n*-Pentan in Übereinstimmung mit ISO 6974 (alle Teile) gemessen wurde.

ANMERKUNG Beim Einsatz von ISO 6974 (alle Teile) kann *n*-Pentan als direkter Bestandteil, der auch im Kalibriergasgemisch vorhanden ist, oder als indirekter Bestandteil mittels Response-Faktor in Relation zu einem anderen Bestandteil (zum Beispiel *n*-Butan) im Kalibriergasgemisch gemessen werden. In jedem Falle kann die Mengenunsicherheit von *n*-Pentan nach ISO 6974-2 berechnet werden.

4 Materialien

4.1 Zertifiziertes Referenzgasgemisch für Hauptbestandteile (CRM1), wie für ISO 6974 (alle Teile) erforderlich.

In Abhängigkeit des Arbeitsbereichs und der notwendigen Genauigkeit kann mehr als ein CRM (en: certified reference gas mixture) notwendig sein.

4.2 Zertifiziertes Referenzgasgemisch für höhere Kohlenwasserstoffe (CRM2), welches mindestens *n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol, Cyclohexan, *n*-Heptan, Toluol, Methylcyclohexan und *n*-Oktan enthält. Idealerweise sollte das CRM2 auch *n*-Nonan, *n*-Dekan, *n*-Undekan und *n*-Dodekan im Methan enthalten.

Der Stoffmengenanteil der Bestandteile im CRM2 muss passend für die jeweilige Anwendung gewählt werden, unter der Voraussetzung, dass das Gemisch stabil und frei von möglicher Kondensation bei Transport, Lagerung und Einsatz ist.

5 Geräte

5.1 Messsystem für Hauptbestandteile, bestehend aus einer Einführungs- und Übertragungseinheit für Proben, einer Trennungseinheit, einer Erkennungseinheit, einem Integrator und einem Datenreduzierungssystem, das in der Lage ist, die Analyseanforderungen nach 6.1 zu erfüllen.

ISO 6974 (alle Teile) beschreibt Einrichtungen, die für diesen Teil der Analyse geeignet sind.

5.2 Messsystem für höhere Kohlenwasserstoffe, bestehend aus einer Einführungs- und Übertragungseinheit für Proben, einer Trennungseinheit, einer Erkennungseinheit, einem Integrator und einem Datenreduzierungssystem, das in der Lage ist, die Analyseanforderungen nach 6.2 zu erfüllen.

Anhang A beschreibt ein System, welches sich als geeignet erwiesen hat. Der Anwender ist verantwortlich dafür, nachzuweisen, dass das von ihm gewählte System ebenfalls geeignet ist.

6 Gütemerkmale

6.1 Hauptbestandteile

Das System zur Messung der Hauptbestandteile muss eine Güte entsprechend ISO 6974 (alle Teile) aufweisen.

6.2 Höhere Kohlenwasserstoffe

Das System zur Messung von höheren Kohlenwasserstoffen muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Fähigkeit, Alkane bis zu und einschließlich *n*-Dodekan zu messen;
- Fähigkeit, einzelne Alkane mit einer Konzentration von 0,000 000 1 Stoffmengenanteil (0,1 ppm¹⁾) oder weniger zu messen;
- Fähigkeit, zwischen Benzol, Toluol, Cyclohexan und Methylcyclohexan als einzelne Bestandteile zu unterscheiden und diese zu messen;
- Einsatz eines Nachweissystems, welches, zumindest im Prinzip, alle Kohlenwasserstoffe im Bereich C₅ bis C₁₂ messen kann;
- Einsatz eines Nachweissystems, welches eine vorhersehbare Reaktion auf Kohlenwasserstoffe, basierend auf Masse oder Kohlenstoffgehalt, aufweist, sodass nicht identifizierte Bestandteile mit bekannter molarer Masse oder Kohlenstoffzahl in Relation zu anderen bekannten Bestandteilen der Probe oder des Kalibriergases gemessen werden können;

ANMERKUNG 1 Beim Nachweissystem handelt es sich wahrscheinlich um einen Flammenionisationsdetektor (FID).

- Einsatz eines Trennungsverfahrens, sodass die Siedepunkte von nicht identifizierten Bestandteilen durch Interpolation zwischen den Siedepunkten von bekannten *n*-Alkanen berechnet werden können.

ANMERKUNG 2 Die stetige Erhöhung der Säulentemperatur im Verlauf der Analyse (lineare Temperaturprogrammierung) erlaubt eine solche Interpolation.

ANMERKUNG 3 Anhang A beschreibt eine Konfiguration, welche sich in Anbetracht der Anforderungen von 6.2 als geeignet erwiesen hat.

7 Probenahme

Eine repräsentative Probenahme ist so auszuführen, dass die Probe für das jeweilige Gas, vor allem die höheren Kohlenwasserstoffe, zum Zeitpunkt der Probenahme repräsentativ ist. Die Probenahme und die Übertragung der Probe müssen in Übereinstimmung mit ISO 10715 erfolgen.

1) ppm ist eine veraltete Einheit.

8 Analytisches Verfahren

8.1 Hauptbestandteile

Der Verfahrensanweisung in ISO 6974 (alle Teile) ist zu folgen.

8.2 Höhere Kohlenwasserstoffe

Die Analysenvorschrift besteht aus den folgenden Schritten. Alle diese Schritte müssen ausgeführt werden, wenn dieses Verfahren zum ersten Mal eingeführt wird, und einige dieser Schritte, wenn Änderungen der Einrichtungen dazu führen, dass historische Messdaten nicht mehr gültig sind. Beim normalen Einsatz dürfen manche Schritte ausgelassen werden, solange die Verfahrensweisen und Einrichtungen weiterhin einer statistischen Kontrolle unterliegen.

8.2.1 Schritt 1 — Präzision

Da quantitative Informationen aus dem Vergleich der Reaktion unbekannter Bestandteile mit *n*-Pentan abgeleitet werden, welches nach ISO 6974 (alle Teile) gemessen wurde, entsprechen die Präzisionsinformationen von Interesse dem Verhältnis der Bestandteilreaktionen im Vergleich zum *n*-Pentan.

- Es sind mehrere Analysen mittels eines typischen Erdgases auszuführen und für jede Analyse muss das Verhältnis der Fläche von jedem Peak zur Fläche des *n*-Pentans berechnet werden. Für jeden Peak müssen der Mittelwert und die Standardabweichung der Verhältnisse aller Analysen berechnet werden.
- Wenn Bestandteildaten in Fraktionen oder Gruppen aufsummiert werden (siehe 9.3), muss das Verhältnis der gesamten Peakfläche für jene Fraktion oder Gruppe zur Fläche des *n*-Pentans berechnet werden. Für jede Fraktion müssen der Mittelwert und die Standardabweichung der Verhältnisse berechnet werden.
- Beide Gruppen aus Mittelwerten und Standardabweichungen sind in natürliche Logarithmen umzurechnen, der natürliche Logarithmus der Standardabweichung, $\ln s$, ist als Funktion des natürlichen Logarithmus des Flächenverhältnisses, $\ln R_A$, aufzutragen und eine Regressionsanalyse der ersten Ordnung ist anhand der Daten auszuführen. Anhang C zeigt ein bearbeitetes Beispiel.
- Das 95-%-Konfidenzintervall für die Regressionslinie ist zu berechnen und auf demselben Graphen aufzutragen. Werte für a und b in der Gleichung (1) sind durch Ausprobieren so zu wählen, dass

$$\ln s = a + b \times \ln R_A \quad (1)$$

zu einer Geraden führt, welche die obere Linie des 95-%-Konfidenzintervalls approximiert (siehe Anhang C). Diese Linie definiert nun die Präzision der Messung nach Gleichung (2):

$$s = \exp(a + b \times \ln R_A) \quad (2)$$

- Diese Standardabweichung wird als Standardunsicherheit für jeden Peak oder jede Fraktion verwendet.

8.2.2 Schritt 2 — Relative Response-Faktoren

Bei Einsatz eines Flammenionisationsdetektors wird für relative Response-Faktoren, F_{RR} , eine Proportionalität zur Kohlenstoffzahl beansprucht. In den meisten Fällen entspricht dies der Wahrheit, aber Abweichungen von idealen Betriebszuständen können dazu führen, dass diese Annahme nicht mehr korrekt und demnach zu prüfen ist. Dies ist bei anderen Arten von Nachweissystemen/Detektoren noch eher notwendig. Die unten dargelegte Verfahrensweise verwendet die bekannte Zusammensetzung von CRM2, um die relativen Response-Faktoren zu prüfen. Das wahrscheinlichste Ergebnis ist, dass die Faktoren in

direkter Relation zur Kohlenstoffzahl stehen, allerdings muss die Unsicherheit dieser Bestätigung bei der Berechnung der Gesamtunsicherheit berücksichtigt werden. Da *n*-Pentan der Referenzbestandteil ist, wird der Response-Faktor praktischerweise als relativer Kohlenstoff-Response-Faktor $F_{RR,C}$ zu *n*-Pentan ausgedrückt.

- Eine Reihe (nicht weniger als 5) wiederholter Analysen ist mittels CRM2 auszuführen. Die Response der mittleren Peakfläche für jeden Bestandteil und die äquivalente Standardabweichung sind zu messen.
- Der relative Kohlenstoff-Response-Faktor für jeden Bestandteil *i* ist nach Gleichung (3) zu berechnen:

$$F_{RR,Ci} = \frac{5 \times \bar{A}_i \times c_{k,nC5}}{N \times \bar{A}_{nC5} \times c_{k,i}} \quad (3)$$

Dabei ist

- $\bar{A}_i$ die durchschnittliche Peakfläche des Bestandteils *i*;
- $\bar{A}_{nC5}$ die durchschnittliche Peakfläche von *n*-C5;
- $c_{k,i}$ die bekannte Konzentration des Bestandteils *i*;
- $c_{k,nC5}$ die bekannte Konzentration von *n*-C5;
- N* die Kohlenstoffzahl des Bestandteils *i*;
- 5 die Kohlenstoffzahl von *n*-C5 (*n*-Pentan).

Gleichung (3) kann ebenfalls mittels Flächenverhältnissen nach Gleichung (4) ausgedrückt werden:

$$F_{RR,Ci} = \frac{5 \times \bar{R}_{A,i:nC5} \times c_{k,nC5}}{N \times c_{k,i}} \quad (4)$$

Dabei ist $\bar{R}_{A,i:nC5}$ das durchschnittliche Peakflächenverhältnis des Bestandteils *i* zu *n*-C5. Die $F_{RR,C}$ -Werte sollten nahe an 1 liegen.

- Der durchschnittliche relative Kohlenstoff-Response-Faktor für jeden Bestandteil sowie die Standardabweichung dieses Werts sind zu berechnen. Die Unsicherheit der $F_{RR,C}$ verwendet diese Werte für die Standardabweichung und die Unsicherheit der Zusammensetzungsdaten für CRM2. Die Gesamtunsicherheit der $F_{RR,C}$ wird über die Durchschnitte der einzelnen Bestandteilswerte berechnet.

8.2.3 Schritt 3 — Bestätigung der Fraktionsdaten

Inertgase und einzelne Kohlenwasserstoffe bis zu Hexan können eindeutig gemessen und durch die Berechnungssoftware verwendet werden. Überdies können *n*-Alkane bis zu C₁₂, Benzol, Toluol, Cyclohexan und Methylcyclohexan identifiziert werden, aber andere Kohlenwasserstoffe können in der Regel nicht klar identifiziert und gemessen werden, weil große Überlappungen zwischen den Isomeren bestehen und es an verlässlichen Retentionsdaten mangelt. Selbst wenn einzelne Isomere identifiziert werden können, ist es unwahrscheinlich, dass ihre kritischen Eigenschaften, welche für die Berechnung notwendig sind, durch die Software erfasst werden können.

Bestandteile, welche gemessen werden aber nicht identifiziert sind, werden in Fraktionen oder Kohlenstoffzahlgruppen summiert. Daher werden alle Bestandteile, die über *n*-C₆ und bis zu *n*-C₇ eluieren,

mit der Ausnahme von Benzol und Cyclohexan, als C₇-Fraktion (FR7) summiert. Der durchschnittliche Siedepunkt und das spezifische Gewicht dieser summierten Gruppe werden berechnet (siehe 9.3.2) und von der Software verwendet, um die jeweiligen kritischen Eigenschaften für die Fraktion zu berechnen. Zwei Prüfungen werden zu diesem Zeitpunkt vorgenommen, um sicherzustellen, dass die Fraktionsdaten so nah wie möglich an der Approximation liegen und um die beteiligten Unsicherheiten abzuschätzen. Diese dienen

- zum Vergleich mit zugerechneten und „wahren“ Siedepunkten,
- dazu, um zu zeigen, dass die lineare Interpolation korrekt ist.

8.2.3.1 Vergleich der Siedepunkte

Die *n*-Alkane werden leicht durch Trennung unterschieden und ihre Eigenschaften sind wohl bekannt. Diese werden daher als Grundlage für die Prüfung der Siedepunktdaten herangezogen. Aus einer bestehenden und umfassenden Analyse sind die C₇- bis C₁₂-Fraktionsmengen, falls messbar, nach 9.3.1 zu berechnen. Diese Fraktionen sind als äquivalente *n*-Alkane zu identifizieren und der Taupunkt auf dieser Grundlage zu berechnen. Nun wird die C₇-Gruppe als Fraktion FR7 anstelle von *n*-C₇ umbenannt und diese mit einem Siedepunkt und einem spezifischen Gewicht versehen, welche dem *n*-Alkan entsprechen. Der Taupunkt wird neu berechnet.

Der Taupunkt der Fraktion wird wahrscheinlich leicht vom Taupunkt des *n*-Alkans abweichen. Der Siedepunktwert ist anzupassen, bis der Taupunkt dem Wert des *n*-Alkans entspricht. Dieser angepasste Siedepunkt $T_{BP,a}$ sorgt für die beste Übereinstimmung beim Vergleich der Fraktionseigenschaft mit dem *n*-Alkan. Diese Substitution ist für jedes *n*-Alkan einzeln zu wiederholen und der angepasste Siedepunkt in jedem Falle zu vermerken. Die C₆-Fraktion und *n*-C₆ sind einzuschließen. Wenngleich die C₆-Bestandteile wahrscheinlich einzeln gemessen werden, wird der angepasste Siedepunkt von *n*-C₆ für die Berechnung der C₇-Fraktionseigenschaften in 9.3.2 benötigt.

Nach Definition dieser angepassten Siedepunkte (welche in einigen Fällen den „echten“ Werten entsprechen können) sind nun alle Kohlenstoffzahlgruppen als Fraktionen mit diesen angepassten Siedepunkten für jeden Fall zu definieren. Der Taupunkt wird neu berechnet. Der Unterschied zwischen diesem letzten Taupunktwert und dem Wert, der bei Behandlung aller Gruppen als *n*-Alkane erhalten wird, stellt den Unsicherheitswert dar.

ANMERKUNG Anhang B zeigt ein Beispiel für solche Berechnungen.

8.2.3.2 Interpolation

Fraktionssiedepunkte werden basierend auf der Annahme berechnet, dass die Siedepunkte der einzelnen, nicht identifizierten Bestandteile durch lineare Interpolation zwischen den Werten für benachbarte *n*-Alkane berechnet werden können. Dies wird durch den Einsatz von bekannten Daten für *n*-Alkane geprüft. Der Siedepunkt von *n*-C₈ wird durch Interpolation zwischen den bekannten Werten (angepasste Siedepunkte) für *n*-C₇ und *n*-C₉ berechnet und mit dem angepassten Siedepunkt für *n*-C₈ aus 8.2.3.1 verglichen. Der berechnete Siedepunkt des *n*-Alkans wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$T_{BP,cal,n-Cx} = T_{BP,a,n-Cx-1} + \frac{(t_{R,n-Cx} - t_{R,n-Cx-1}) \times (T_{BP,a,n-Cx+1} - T_{BP,a,n-Cx-1})}{(t_{R,n-Cx+1} - t_{R,n-Cx-1})} \quad (5)$$

Dabei ist

$t_{R,i}$ die Retentionszeit des Bestandteils *i* der Probe;
 $T_{BP,a,n-Ci}$ der angepasste Siedepunkt des *n*-Alkans *i* der Probe.

Dasselbe Verfahren wird auf andere *n*-Alkane angewandt, wo eine Interpolation möglich ist. Für jedes *n*-Alkan wird die Differenz zwischen dem berechneten Siedepunkt und dem angepassten Siedepunkt aus 8.2.3.1 aufgezeichnet. Die Unsicherheit des Siedepunkts, welche aus der Interpolation folgt, wird als Mittelwert der Absolutmesswerte der Differenzen zwischen den berechneten und angepassten Siedepunkten für *n*-C₈, *n*-C₉, *n*-C₁₀ und *n*-C₁₁ berechnet.

Die Empfindlichkeit des berechneten Taupunkts hinsichtlich dieser Unsicherheiten des Siedepunkts wurde nun bestimmt. Die in 8.2.3.1 verwendeten Analysedaten werden erneut verwendet, aber mit Daten zu den Fraktionssiedepunkten, die auf den angepassten Siedepunkten für *n*-Alkane nach Berechnung in 9.3.2 basieren. Die Taupunkttemperatur wird aus dieser Analyse berechnet. Jeder Fraktionssiedepunkt wird dann durch die oben berechnete Unsicherheit des Siedepunkts erhöht und der Taupunkt erneut berechnet. Die Differenz zwischen den zwei Taupunkt-Werten entspricht der Unsicherheit bezüglich der Interpolation.

ANMERKUNG Anhang B zeigt ein Beispiel für solche Berechnungen.

8.2.4 Schritt 4 — Probeneinführung

Die Probe ist in Übereinstimmung mit 9.1 einzuführen.

8.2.5 Schritt 5 — Berechnung der Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile und Fraktionen ist nach 9.2 zu berechnen.

8.2.6 Schritt 6 — Berechnung der Unsicherheit der Zusammensetzung

Die Unsicherheit der Zusammensetzung ist in Übereinstimmung mit Abschnitt 10 zu berechnen.

9 Prüfverfahren

9.1 Einführung einer typischen Erdgasprobe

Um die Oberflächen, an denen höhere Kohlenwasserstoffe adsorbiert werden können, zu minimieren, kann zum Anschluss des Probenzylinders ein Dosierventil oder ein Nadelventil mit Verrohrung mit niedrigem Totvolumen herangezogen werden. Ist ein solches nicht verfügbar, ist ein Druckregler mit niedrigem internem Volumen mit einem Diaphragma aus rostfreiem Stahl ohne Kunststoffe in Kontakt mit dem Probengas zu verwenden.

Wenn die Temperatur des Gases in der Rohrleitung, aus welcher die Probe genommen wurde, bekannt ist, dann ist sicherzustellen, dass der Zylinder und die verbundene Verrohrung bis zum Druckminderer oder Nadelventil mindestens auf 10 °C über der Gastemperatur aufgeheizt sind. Der Zylinder sollte (falls notwendig) nicht weniger als 4 h vor dem Einsatz aufgeheizt werden. Die verbundene Verrohrung muss nur zum Zeitpunkt des Einsatzes aufgeheizt werden. Abströmseitig des Druckminderers oder des Nadelventils ist das Gas nah am Atmosphärendruck und eine Aufheizung ist nicht notwendig.

Das Probenventil und die verbundene Verrohrung sind mit einer niedrigen Strömung (ungefähr 10 ml/min) des Probengases für 5 min bis 10 min zu spülen. Das durchgeströmte Volumen muss mindestens dem 20-Fachen des Volumens der Proben-Schleife und der verbundenen Verrohrung entsprechen. Die Probe ist einzuführen. Wenn die Analyseeinrichtung über eine Vorrichtung zur Unterbrechung der Probenströmung vor der Einführung verfügt, dann muss ein Mittel zur Entlüftung des Gases über eine Bypassleitung beim Einsatz eines Nadelventils oder eines Dosierventils zur Steuerung der Probenströmung vorgesehen werden. Wenn wiederholte Analysen durchzuführen sind, muss die Probe weiterhin durch die Proben-Schleife und verbundene Verrohrung strömen, während die Analyse fortschreitet.

ANMERKUNG Anhang D zeigt Beispiele für Verbindungen, die sich als tauglich erwiesen haben.

9.2 Berechnung der Zusammensetzung

Bestandteile werden in Relation zum Peak für *n*-Pentan gemessen. Die Menge an *n*-Pentan wird aus Analysen in Übereinstimmung mit ISO 6974 abgeleitet (siehe 8.1). Die Menge jedes Bestandteils c_i wird in Übereinstimmung mit der Gleichung (6) berechnet:

$$c_i = \frac{5 \times R_i \times c_{n-C5} \times F_{RR,C,i,n-C5}}{N \times R_{n-C5}} \quad (6)$$

Dabei ist

R_i	die Instrumenten-Response auf Bestandteil i in der Probe;
R_{n-C5}	die Instrumenten-Response auf <i>n</i> -Pentan in der Probe;
c_{n-C5}	die Menge an <i>n</i> -Pentan in der Probe, bestimmt nach ISO 6974;
$F_{RR,C,i,n-C5}$	der relative Kohlenstoff-Response-Faktor des Bestandteils i im Vergleich zum Faktor von <i>n</i> -Pentan;
N	die Kohlenstoffzahl für den Bestandteil i .

9.3 Berechnung von Fraktionsmengen und -eigenschaften

Neben den *n*-Alkanen, Benzol, Toluol, Cyclohexan und Methylcyclohexan sind die meisten Peaks, die im C₇- bis C₁₂-Teil des Chromatogramms gemessen werden, nicht identifiziert. Diese ergeben sich durch die weitverbreitete Annahme, dass (mit Ausnahme von aromatischen Kohlenwasserstoffen und manchen Cycloalkanen) alle Bestandteile, welche zwischen den *n*-Alkanen $n-C_x$ und $n-C_{x+1}$ eluieren, Iso-Alkane mit der Kohlenstoffzahl $x + 1$ sind. Das bedeutet, dass dieselbe Kohlenstoffzahl auf diese Bestandteil angewandt werden kann, wie bereits für $n-C_{x+1}$ eingesetzt wird, und so quantitative Werte für nicht identifizierte Bestandteile abgeleitet werden können.

Diese nicht identifizierten Bestandteile werden über die Kohlenstoffzahl als Fraktionen summiert. Solche Fraktionen können in eine Zustandsgleichung neben den einzelnen identifizierten Bestandteilen zur Berechnung des Taupunkts eingesetzt werden. Kritische Eigenschaften für einzelne Bestandteile sind in der Datenbank für Zustandsgleichungen verfügbar, wobei die Eigenschaften von Fraktionen aus den durchschnittlichen Siedepunkten und Dichten der Fraktionen berechnet werden können.

9.3.1 Berechnung von Fraktionsmengen

Einzelne im Chromatogramm gemessene Peaks werden nach 9.2 berechnet, wobei die geeigneten Werte für die Kohlenstoffzahlen nach 9.3 ausgewählt werden. Die berechneten Mengen von nicht identifizierten Peaks, welche umgehend direkt nach $n-C_x$ bis $n-C_{x+1}$ eluieren, werden aufsummiert und die Gesamtzahl der Fraktion $x + 1$ zugeteilt. Alle separaten Peaks, welche in diesem Bereich identifiziert werden, wie beispielsweise Benzol und Cyclohexan in der C₇-Fraktion und Toluol und Methylcyclohexan in der C₈-Fraktion, werden in der Aufsummierung nicht eingeschlossen, da diese einzeln berücksichtigt werden.

ANMERKUNG Anhang E zeigt ein bearbeitetes Beispiel für eine solche Berechnung.

9.3.2 Berechnung von Fraktionseigenschaften

Kommt für die Trennung ein lineares Temperaturprogramm zum Einsatz, dann können die Siedepunkte der nicht identifizierten Bestandteile mittels linearer Interpolation zwischen den Werten für die benachbarten

n -Alkane abgeleitet werden. Daher wird der Siedepunkt $T_{BP,y}$ eines Bestandteils y , welcher zwischen $n-C_x$ und $n-C_{x+1}$ eluiert, durch die Gleichung (7) berechnet.

$$T_{BP,y} = T_{BP,n-Cx} + \frac{(t_{R,y} - t_{R,n-Cx}) \times (T_{BP,n-Cx+1} - T_{BP,n-Cx})}{(t_{R,n-Cx+1} - t_{R,n-Cx})} \quad (7)$$

Dabei ist

$t_{R,y}$ die Retentionszeit des Bestandteils y ;

$t_{R,n-Cx}$ die Retentionszeit des n -Alkans $n-C_x$;

$t_{R,n-Cx+1}$ die Retentionszeit des n -Alkans $n-C_{x+1}$;

$T_{BP,n-Cx}$ der Siedepunkt des n -Alkans $n-C_x$;

$T_{BP,n-Cx+1}$ der Siedepunkt des n -Alkans $n-C_{x+1}$.

Der Siedepunkt der Fraktion $T_{BP,FR}$ wird dann durch Gewichtung der Menge eines jeden Bestandteils der Gruppe nach Siedepunkt, Aufsummierung der Gesamtzahl und Teilen durch die Gesamtmenge nach Gleichung (8) bestimmt:

$$T_{BP,FR} = \frac{\sum (R_i \times T_{BP,i})}{\sum t_{R,i}} \quad (8)$$

Die Fraktionsdichte kann als identisch zur Dichte des n -Alkans innerhalb dieser Fraktion angenommen werden, da Dichten zwischen Isomeren sich nur leicht unterscheiden.

ANMERKUNG 1 Berechnete Konzentrationen von Bestandteilen können in der Gleichung (8) anstelle der Instrument-Responses verwendet werden, können aber stärker von Rundungsfehlern betroffen sein.

ANMERKUNG 2 Anhang E zeigt ein bearbeitetes Beispiel einer solchen Berechnung.

10 Unsicherheit der Zusammensetzung

Die kombinierte Unsicherheit $u_c(c_i)$ der Konzentration c_i des Bestandteils i aus Gleichung (6) wird mit Gleichung (9) berechnet:

$$\frac{u_c^2(c_i)}{c_i^2} = \frac{u^2\left(\frac{t_{R,i}}{t_{R,n-C5}}\right)}{\left(\frac{t_{R,i}}{t_{R,n-C5}}\right)^2} + \frac{u^2(c_{n-C5})}{c_{n-C5}^2} + \frac{u^2(F_{RR,C,i,n-C5})}{F_{RR,C,i,n-C5}^2} \quad (9)$$

Der erste Term verwendet die Präzision der Flächenverhältnisse nach 8.2.1. Der zweite Term verwendet die Unsicherheit des n -Pentan-Gehalts nach Berechnung mittels ISO 6974 (alle Teile). Der dritte Term verwendet die Unsicherheit des relativen Kohlenstoff-Response-Faktors $F_{RR,C}$ nach 8.2.2. Die erweiterte Unsicherheit $U_c(c_i)$ wird durch Multiplikation der kombinierten Standardunsicherheit $u_c(c_i)$ mit einem geeigneten k -Faktor bestimmt.

ANMERKUNG Anhang E zeigt ein bearbeitetes Beispiel für eine solche Berechnung.

11 Berechnung der Taupunkttemperatur

Die Zusammensetzung wird als Mischung einzeln gemessener Bestandteile beschrieben, einschließlich jener, die mittels ISO 6974 (alle Teile) gemessen wurden, und Fraktionen oder Gruppen, wo die Bestandteile nach Kohlenstoffzahl summiert wurden. Diese Kombination wird in eine geeignete Zustandsgleichung eingesetzt, mit welcher die Taupunkttemperatur unter einem oder mehreren definierten Drücken berechnet werden kann. Alternativ dürfen der Krikondemtherm- oder der Krikondenbar-Punkt direkt oder die Temperatur, bei welcher bei einem ausgewählten Druck die definierte Menge an Kondensat gebildet wird, berechnet werden.

Bei Eingabe der Daten für Fraktionen anstelle von einzelnen Bestandteilen, ist es notwendig, die durchschnittlichen Siedepunkte und Dichten mit der Menge einzuschließen.

12 Beitrag der Unsicherheit der Analyse zur Taupunkttemperatur

Mit dem Einsatz einer Zustandsgleichung wird eine Unsicherheit in Verbindung gebracht. Diese Erwägungen liegen aber außerhalb des Anwendungsbereiches dieser Internationalen Norm. Es ist jedoch möglich, den Unsicherheitsbeitrag der Zusammensetzung auf die Unsicherheit der Taupunkttemperatur abzuschätzen, obgleich dies die Unsicherheit des Ergebnisses nicht berücksichtigt.

Zustandsgleichungen verwenden iterative numerische Verfahren, welche nicht auf die gleiche Art und Weise einer analytischen Herangehensweise unterworfen werden können, wie die Gleichung (9) von der Gleichung (6) abgeleitet ist. Eine Lösung ist beispielsweise der Einsatz einer Monte-Carlo-Simulation, bei welcher eine große Anzahl an Zusammensetzungen, basierend auf dem Messwert, aber angepasst in Übereinstimmung mit den bekannten Unsicherheiten der Zusammensetzung, separat in die Zustandsgleichung eingegeben und die Schwankungen der berechneten Taupunkttemperaturen notiert werden.

Zusammensetzungen werden mittels eines Zufallszahlengenerators, der auf die Entwicklung einer Normalverteilung konfiguriert ist, für jeden Bestandteil mit einem Mittelwert, welcher dem Messwert entspricht, und einer Standardabweichung, welche der analytischen Unsicherheit entspricht, erstellt. Jede Zusammensetzung führt zu einer Taupunkttemperatur, der Mittelwert und die Standardabweichung dieser Temperaturwerte werden berechnet. Die Standardabweichung kann als Unsicherheitsbeitrag angesehen werden, welcher aus der Unsicherheit der Analyse folgt.

Dabei werden Unsicherheiten hinsichtlich des Einsatzes von Fraktionen nach 8.2.3 nicht berücksichtigt. Die unterschiedlichen Unsicherheitsbeiträge aufgrund des analytischen Verfahrens, dem Einsatz von Fraktionen und der Zustandsgleichung (falls bekannt) müssen individuell zitiert werden.

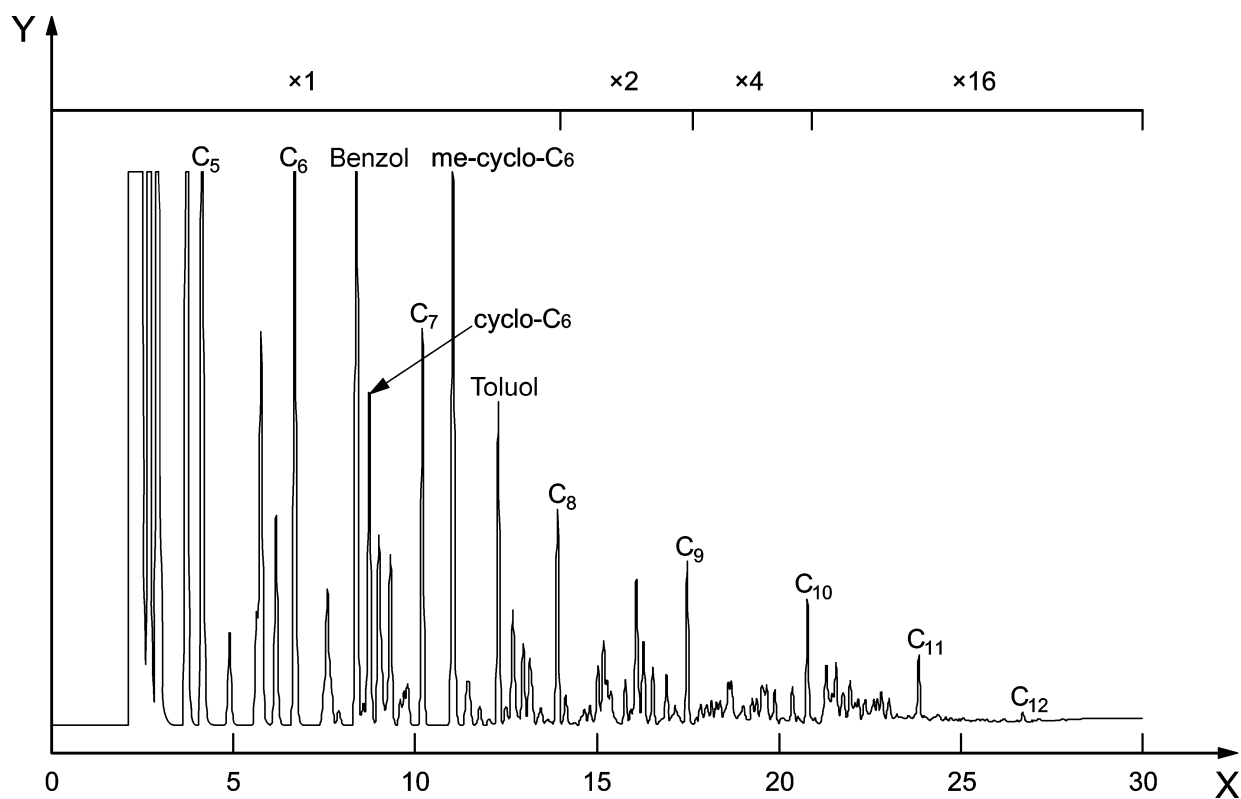
**Anhang A
(informativ)****Typische Messbedingungen bei der C₅- bis C₁₂-Analyse**

Typische Messbedingungen für die C₅- bis C₁₂-Analyse werden im Folgenden genannt:

Säule:	30 m × 0,53 mm id	
Beschichtung:	CP-Sil 5 Folie 2 µm dick	
Temperatur:	Anfangstemperatur	35 °C
	Anfangszeit	3,5 min
	Rampen-Anstiegsrate 1	6 °C/min
	Endtemperatur 1	200 °C
	Endzeit 1	0 min
	(Rampen-Anstiegsrate 2	20 °C/min
	Endtemperatur 2	225 °C
	Endzeit 2	4 min)
Trärgas:	Helium	
Förderstrom:	6,5 ml/min bei 35 °C	
Geteilter Förderstrom:	10,5 ml/min	
Temperatur des Probenahmeventils:	100 °C	
Volumen der Proben-Schleife:	1 ml	
Detektor:	Flammenionisation	
Detektortemperatur:	230 °C	
Unterstützender Heliumgasstrom:	22 ml/min	
Wasserstoffstrom:	31,5 ml/min	
Luftstrom:	440 ml/min	

ANMERKUNG Die Rampen-Anstiegsrate 2, die Endtemperatur 2 und die Endzeit 2 sind kein Teil des Analysezyklus. Sie werden aufgeführt, um sicherzustellen, dass die Grundlinie für die nächste Analyse nicht durch ein Säulenbluten kontaminiert wird.

Ein typisches Chromatogramm wird im Bild A.1 gezeigt.



Legende

X Retentionszeit, ausgedrückt in Minuten

Y relative Response

Bild A.1 — Beispiel eines typischen Chromatogramms