

Lars-Erik Åstrøm og Vermund Eriksen

# Etablere, optimalisere og validere komposisjonsanalyse for rikgass i henhold til ASTM D1945, ISO6975, GPA2286, eller ekvivalent, med kvantifisering av metan til dekan

Hovedoppgave i Kjemiingeniør

Veileder: Eirik Sundby

Juni 2020





Fakultet for naturvitenskap  
Institutt for materialteknologi  
Bacheloroppgave Kjemiingeniør

---

**Etablere, optimalisere og validere  
komposisjonsanalyse for rikgass i henhold til ASTM  
D1945, ISO6975, GPA2286, eller ekvivalent, med  
kvantifisering av metan til dekan**

---



**Establish, optimize, and validate a compositional  
analysis for rich gas in accordance to ASTM D1945,  
ISO6975 and GPA2286, or equivalent, with  
quantification from methane to decane**

---

Sammendrag

Oppgavens hensikt var å etablere en gasskromatografisk analysemetode av naturgass for kvantifisering av hydrokarbonene metan til dekan i henhold til standardene ASTM D1945, ISO6975 og GPA 2286. Gasskromatograf ble levert etter anbefaling av Matriks AS med ferdig oppkoblet kolonner, detektor, injektor sammen med funksjonelt ventil- og temperaturprogram. Gasskromatografen ble montert, ventil- og temperaturprogram ble optimalisert til oppgavegivers formål. Instrumentets deteksjonsgrense, oppløsning, linearitet, presisjon, nøyaktig, måleområde og usikkerhet ble bestemt, og det ble lagd kontrollkort for videre systematisk kontroll av disse parameterene. Det ble også skrevet en instrumentprosedyre for kunde.

Forfattere:

	03.06.20/Åkrehamn
Vermund Eriksen	Dato/sted
	03.06.20/Kolnes
Lars-Erik Åstrøm	Dato/sted

IMA-B-01-2020  
Gradering: Åpent

Intern veileder: Eirik Sundby  
Oppdragsgiver: Equinor ASA  
Kontaktperson: Marte Bakke

3. juni 2020

# Forord

Oppgaven ble gitt av Kårstø driftslaboratorium, etter forespørsel fra K-lab om mulighet til å utføre en komposisjonsanalyse av rikgass som kunne gi et klarere bilde av sammensetning for tyngre komponenter enn n-heksan. Denne informasjonen er relevant for dem når de utfører strømningsberegninger i rør på vegne av Equinor. Det var også ønsket av driftslaboratoriet at instrumentet skulle fungere som en backup-GC, med mulighet for akkreditering.

Under oppgaven fikk vi rikelig med hjelp fra Equinor, både internt på laboratoriet og eksternt i andre avdelinger. Spesielt Kjell Brekklus som har vært meget behjelpelig med oppsett og validering av instrument, og bidratt med sin kompetanse gjennom hele arbeidsperioden. Fra Matriks AS, leverandør av GC, vil vi takke Petter Lassen og Geir Skagestad. Fra NTNU vil vi takke vår veileder, Eirik Sundby.

## Sammendrag

Oppgavens hensikt var å etablere en gasskromatografisk analysemetode av naturgass for kvantifisering av hydrokarbonene metan til dekan i henhold til standardene ASTM D1945, ISO6975 og GPA2286. Gasskromatograf ble levert etter anbefaling av Matriks AS med ferdig oppkoblet kolonner, detektor, injektor sammen med funksjonelt ventil- og temperaturprogram. Gasskromatografen ble montert og optimalisert for oppgavegiver. Deteksjonsgrense for FID ble bestemt etter S/N-forholdet og for TCD etter kalibreringsstandard brukt, oppløsningen ble bestemt for hver komponent etter krav i ISO6975 med avvik mellom i-butan og n-butan samt i-pentan og n-pentan for TCD. Linearitet for TCD ble målt ved bruk av tre standard gasser som inneholdt fem ulike komponenter, kontrollert med regresjonsverdi og avviket til areal/konsentrasjons-forhold mot snittet. Presisjon ble målt ved å utføre repeterbarhetstest i samsvar med Equinor AS sine interne retningslinjer. Disse resultatene oppfylte kravene fra GPA2286. Nøyaktigheten ble målt ved å kjøre to lagrede sammeligning laboratorieprøver (SLP), der disse gav suspekt verdi på karbondioksid. Måleområde ble satt som anbefalt i ASTM D1945. For TCD ble måleområde større grunnet to punkts-kalibrering og linearitetskontroll. Usikkerhet ble bestemt etter usikkerhet på kalibreringsgass lagt sammen med ASTM D1945 repeterbarhets grenser for TCD, og GPA2286 repeterbarhets grenser for FID, foruten n-oktan, o-xylen, n-nonan og n-dekan som brukte 10 % av konsentrasjon istedenfor GPA2286. Det ble også laget kontrollkort, dokument for loggføring av kalibrering og validering, for videre systematisk kontroll av disse parameterene. Instrumentprosedyre ble skrevet for oppgavegiver, og et fasediagram for rikgass ble skaffet, og som følge av dette ble et varmeteppe bestilt for oppvarming av prøve for å sikre ren gassfase ved injeksjon.

## Abstract

The aim of this bachelor was to establish a gas chromatography method for analysis of natural gas quantification from hydrocarbons methane to decane in accordance to ASTM D1945-, ISO6975- and GPA 2286-standards. Gas chromatograph was recommended and supplied by Matriks AS, pre-installed with columns, detectors, injectors together with a functional valve- and temperature program. The gas chromatograph was assembled, the valve and temperature program was optimized to suit the customers requirements. The detection and quantification limit for FID was decided from S/N-ratio, and for TCD from the calibration standard used. The resolution was decided for each component after the requirements stated in ISO6975 with a deviation between i-butane and n-butane, and also for i-pentane and n-pentane for TCD. Linearity for TCD was measured using tre standard gasses containing five different components, these were controlled with regression value, and the deviation of area/consentration-ratio for each sample and the mean. Precision was measured by conducting a repeatabilitytest in accordance to internal guidelines in Equinor ASA, with no results surpassing the limits defined in GPA2286. Accuracy was measured by running two stored Interlaboratory comparison tests, where carbondioxide had a suspicious value. The measurement area of the apparatus was set in accordance to ASTM D1945. For TCD the measurement area was increased due to being calibrated by two standards. The uncertainty of the instrument was decided to be the uncertainty of the calibration gass added to the uncertainty limits of ASTM D1945 for TCD, and GPA2286 for FID, excluding n-octane, n-nonane and n-decane which used 10 % of the concentration instead of GPA2286. There was also made a control card to keep systematic control of these parameters. A instrument procedure was written for the customer, and a phase diagram for rich gas was aquired, which lead to ordering a heating blanket to to ensure a pure gas injection.

# Innhold

<b>Forord</b>	<b>ii</b>
<b>1 Innledning</b>	<b>1</b>
<b>2 Teori</b>	<b>3</b>
2.1 Injektor . . . . .	3
2.2 Kolonner . . . . .	5
2.3 Partisjoneringsegenskaper . . . . .	8
2.4 Diffusjon . . . . .	10
2.5 Bæregass . . . . .	12
2.6 Detektorer . . . . .	12
2.6.1 Noen begreper . . . . .	13
2.6.2 Detektortyper . . . . .	13
2.7 Validering . . . . .	17
<b>3 Metode</b>	<b>22</b>
3.1 Utstyrliste . . . . .	22
3.2 Instrument og metode justeringer . . . . .	24
3.3 Kalibrering . . . . .	25
3.4 Prøvebehandling . . . . .	25
3.5 Linearitet og repeterbarhet . . . . .	25
3.6 SLP . . . . .	25
3.7 Usikkerhet . . . . .	26
<b>4 Resultat</b>	<b>27</b>
4.1 Deteksjonsgrenser . . . . .	27
4.2 Oppløsning . . . . .	27
4.3 Kalibreringskontroll . . . . .	28
4.4 Linearitet . . . . .	29
4.5 Repeterbarhet . . . . .	30
4.6 SLP . . . . .	31
4.7 Måleområde og usikkerhet . . . . .	32
<b>5 Diskusjon</b>	<b>34</b>
5.1 Optimalisering av ventil- og temperaturprogram . . . . .	34
5.2 Bæregass . . . . .	34
5.3 Injektor . . . . .	34
5.4 Kolonner . . . . .	35
5.5 Detektor . . . . .	36
5.6 Måleområde . . . . .	36
5.7 Linearitet og repeterbarhet . . . . .	37
5.8 Reproduserbarhet og SLP . . . . .	37
5.9 Usikkerhet . . . . .	38
5.10 Oppløsning . . . . .	38
5.11 Anbefalinger for videre arbeid . . . . .	38

<b>6</b>	<b>Konklusjon</b>	<b>40</b>
<b>7</b>	<b>Vedlegg</b>	<b>42</b>
<b>A</b>	<b>Datablad Naturgass</b>	<b>43</b>
<b>B</b>	<b>Ventil og temperaturprogram</b>	<b>54</b>
<b>C</b>	<b>Pakkede kolonne separasjonsforklaring</b>	<b>62</b>
<b>D</b>	<b>Kalibreringsmetode</b>	<b>64</b>
<b>E</b>	<b>Analysemetode</b>	<b>81</b>
<b>F</b>	<b>Fasekonvolutt</b>	<b>92</b>
<b>G</b>	<b>Linearitet</b>	<b>95</b>
	G.1 Linearitets grafer . . . . .	95
	G.2 Linearitet analyserapport eksempler . . . . .	98
<b>H</b>	<b>Repeterbarhet</b>	<b>103</b>
	H.1 Repeterbarhet TCD analyserapport eksempler . . . . .	103
	H.2 Repeterbarhet FID analyserapport eksempler . . . . .	108
<b>I</b>	<b>Gass Sertifikater</b>	<b>113</b>
	I.1 FID Sertifikat . . . . .	113
	I.2 TCD Høy Kalibreringsgass sertifikat . . . . .	115
	I.3 TCD Lav Kalibreringsgass sertifikat . . . . .	118
	I.4 TCD kontrollgass sertifikat . . . . .	121
	I.5 I-butan standard sertifikat . . . . .	124
	I.6 Linearitet gass sertifikater . . . . .	126
<b>J</b>	<b>Andre prøveresultater</b>	<b>130</b>
	J.1 Kontrollgass kjøring . . . . .	131
	J.2 SLP runde 39 og 41 eksempler . . . . .	135
	J.3 isobutan standard . . . . .	140
	J.4 benzen standard . . . . .	142
	J.5 Rikgass injeksjon . . . . .	144
<b>K</b>	<b>SLP resultat runde 39</b>	<b>148</b>



# 1 Innledning

Bacheloroppgaven ble startet i samarbeid med driftslaboratoriet, Kårstø, og K-lab, forskningsanlegg, da det var mangel på et instrument i stand til å analysere gasskomposisjon for hydrokarboner fra metan til dekan. Kårstø er et gassprosesseringsanlegg i Tysvær kommune, Rogaland, som har vært i drift siden 25.07.1985. Gassen som ankommer Kårstø består hovedsaklig av metan, men inneholder også komponenter så tungt som dekan, se vedlegg A. Konseptet for separasjon av komponenter i kolonne ble utviklet i 1903 av Mikhail Tswett, som introduserte begrepet kromatografi i 1906. Gasskromatografi ble videre utviklet i 1952 av A. Martin og R.I.M. Synge [1].

K-lab etterspurte analyse av rikgass med kvantifisering av komponenter fra metan til dekan, med mulighet til separasjon av isomer, parafiner, aromater og naftener. Dette for de trenger mer nøyaktige målinger av gassen som er i deres testanlegg i forbindelse med kalkulasjoner for optimalisering av drift. For salgsgass (prosessert gass) er målinger opp til heksan+ akseptable da salgsgass ikke inneholder masse tyngre komponenter, men for rikgass vil dette ikke være godt nok. Mengde heksan til dekan er større, som fører til en betydelig endring i de fysiske egenskapene til gassen. Ettersom programmet, AGA8 (Gerg-2008) benyttes til å beregne disse fysiske egenskapene, trengs det derfor mer data om sammensetningen. Driftslaboratoriet så også på dette som en mulighet å bytte ut en eldre gasskromatograf som ikke fungerte på deres nye software, OpenLab CDS. Det skal også kunne fungere som et backup instrument for å utføre akkreditert analyse.

Gasskromatografer på driftslaboratoriet per i dag kan separere opp til pentan, og tyngre komponenter blir rapportert som heksan+. I denne oppgaven skal et nytt instrument som oppfyller standardene ASTM D1945, ISO6975 og GPA2286 med evnen til å separere og kvantifisere hydrokarboner opp til dekan valideres og settes i drift. Det var også ønskelig at det skulle kunne identifisere aromater, parafiner og naftener. Det ses også på alternative metoder som kan utfører denne analysen.

Mulige analysemetoder kan være gasskromatografi (GC), væskkromatografi (LC) eller infrarød spektroskopi (IR). Mest anvendt er GC med variert oppsett. LC vil kreve mye prøvepreparering for å omgjøre rikgass til ren væske. IR er mest brukt for gasser med komponenter lettere enn heksan.

Ettersom laboratoriet hovedsakelig består av gasskromatografer og dermed har all programvare og infrastruktur til å drive dette, blir dette et naturlig valg. Det er også den metoden som er mest anvendt. Flammeioniseringsdetektor (FID) og termisk konduktivitets detektor (TCD) er også de mest naturlige deteksjons metodene koblet til, selv om massespektrometri (MS) også kan benyttes med stor effekt og nøyaktighet [2].

Det ble valgt å bruke en gasskromatografi-løsning levert fra Matriks AS med to kolonneløp til forskjellige detektorer, TCD for lettere komponenter og FID for tyngre komponenter. Før TCD er det fire pakkede kolonner koblet i serie som er montert i ekstern isoterm ovn. Før FID er det en kapillærkolonne som er montert i intern ovn med temperaturprogram. Metoden blir kalibrert ved bruk av ekstern standard, to for TCD og en for FID. Repeterbarhet ble kontrollert for både FID og TCD etter GPA2261 [3], da denne hadde strengere krav enn ASTM D1945 [4].

Linearitets kontroll ble utført på TCD da det ikke var gasser tilgjengelig for å utføre dette på FID. Fasekonvolutter for rikgass-prøvene blir brukt for å sjekke prøvepreparering. Analysemetode og kontrollkort ble skrevet for instrumentet til bruk av driftslaboratoriet, Kårstø. Grunnet Covid19-pandemien ble det planlagt å utføre reproduserbarhets kontroll når normalitet gjenoppstår.

## 2 Teori

Prøven som skal analyseres er en naturgass prøve, se vedlegg A for datablad, som består hovedsaklig av metan, men inneholder også tyngre komponenter opp til dekan. Gassen ankommer land i gassfase ved  $> 100$  bar trykk. Før prøvetaking vil gassen gå gjennom en sykklon som fjerner faste partikler og eventuell væske i innløpet, og en varmeveksler som sørger for at gassen ikke blir to-fase etter trykkreduksjon til 116,5 bar. Prøvesylindren vil dermed ligge rett under 116 bar, som kan føre til problemer ved injeksjon, der trykket blir redusert til 1 atm. Siden en ønsker å unngå to faser i prøven, er det varme på prøvesylindren og tubingen inn til GCen.

Prøven skal analyseres slik at kvalitet på analysen er ivaretatt av ASTM D1945, GPA2286 og ISO6975, eller en ekvivalent om det brukes andre analysemetoder enn gasskromatografi.

Gasskromatografi er en analysemetode basert på separasjon av komponenter. Instrumentet inneholder en injeksjonsport, kolonne, ovn, detektor og bæregass. Prøve injiseres i gassfase, som videre går inn i kolonnen. Mobilfase (MF) drar prøve gjennom kolonnen, hvor komponenter i prøve vil ha ulik retensjon på grunn av ulike fysiske og kjemiske egenskaper, som gir ulike vandringstider. Detektor vil gi et signal når molekyler treffer den, og denne informasjonen kommer i form av et signal som funksjon av tid [1].

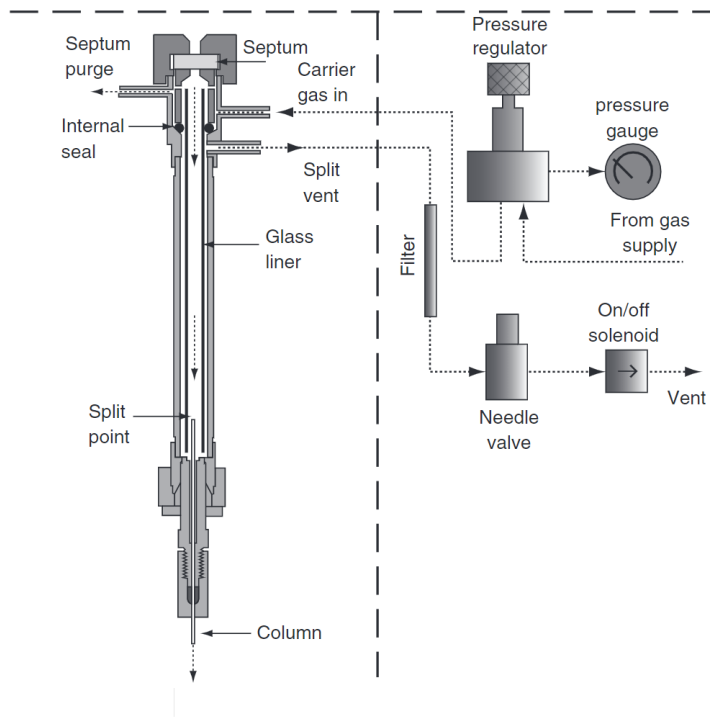
### 2.1 Injektor

Hovedhensikt til injektor er å varme opp prøve og injisere korrekt mengde i kolonne. Det finnes forskjellige typer injeksjonsporter etter hva slags prøver en skal analysere, hva slags kolonne instrumentet har og hva slags krav til reproduserbarhet en må oppnå. Injeksjonene kan blir gjort enten manuelt med en sprøyte eller mekanisk med autoinjektor. For væskeprøver på kolonner med mindre indre diameter blir split/splitless injeksjon og injeksjon direkte på kolonnen brukt. For gassprøver kan sløyfeinjeksjon brukes, men det er vanlig å benytte en gasstett sprøyte sammen med split/splitless injektor. Prøvevolumet sin endring ved faseovergang er utfordrende da væske som fordampes vil ekspandere 500-1000 ganger. Om det er en væske, så kan injeksjonsporten være oppvarmet slik at prøven fordampes før den sendes gjennom kolonnen [1].

Variabelt lufttrykk kan føre til noe variasjon ved kjøring av gasskromatografi. Dette blir kompensert for med lufttrykket ved kalibrering og ved nå-tids lufttrykk, som blir brukt i beregning av OpenLab CDS, styringsprogram for gasskromatografi. Pneumatics Control Module (PCM) kan monteres til injeksjonssystemet for å holde et konstant trykk i systemet. Dette gjør at en ikke trenger å ta høyde for forskjellige lufttrykk ved kalibrering og prøvekjøring.

For pakkede kolonner kan prøve injiseres direkte inn i kolonne innløpet eller en glass sylinder (liner), som plasseres i en oppvarmet metallblokk med egen temperaturkontroll. Temperatur på injektor er høyere enn for kolonnen, da temperatur må være høy nok til å kjapt fordampe av prøve og løsningmiddel. 2-10  $\mu\text{L}$  prøve injiseres med sprøyte inn i injektor gjennom et septum. Split injeksjon er vanlig for kapillærkolonner. I split injeksjon, se figur 2.1, blir prøve injisert gjennom et septum inn i en liner, liner kan ha en plugg med kvartsull i slutten. Kvartsull blir lagt til for å øke varmeoverføringsevnen og det fungerer som et grovfilter, der det vil stoppe

eventuell væske fra injeksjonen [5]. Kolonneinnløpet plasseres i det nedre sjiktet av liner, og en ventil plasseres i motsatt ende av liner for å flushe systemet mellom prøveinjeksjoner. Prøve blir sendt inn i injektor fra toppen. Typisk injeksjonsmengde for væske er 1-2  $\mu\text{L}$ , som resulterer i 1-2 mL gass etter fordampning [1].



Figur 2.1: Split/splitless injektor [6].

Dette volumet er for høyt for kapillærkolonner, da en 30 m lang kolonne med indre diameter på 0.32 mm har et totalt kolonnevolum på rundt 2.4 mL, så en injeksjon ville fylt hele kolonnevolumet, og en ville ikke fått noe separasjon. Derfor blir splitfunksjonen brukt til å sende det meste av prøve til waste, mens en fraksjon blir sendt til kolonnen. For å finne hvor stor split en trenger kan en bruke formel 2.1, hvor  $F_{col}$  er kolonne flow rate og  $F_{split}$  er split flow rate. En kan ikke bruke split om prøvekonsentrasjonen er for lav [1].

$$splitratio = \frac{F_{col}}{(F_{split} + F_{col})} \quad (2.1)$$

Splitless injeksjon benyttes når man ønsker å injisere hele prøvevolumet, og benyttes ofte for sporanalyse. Denne er lik split injeksjon, men med stengt splittventil.

Injeksjon direkte i kolonne er vanskelig å utføre, og utføres bare på prøver som er temperatur labile. Prøve injiseres ved romtemperatur med sprøyte gjennom en ventil direkte inn i kolonne innløpet, eventuelt ved et retensjonsgap, en liten bit smeltet silikakapillærrør med eller uten SF som gir meget lav eller ingen retardering for prøvekomponenter, hvor gass strømmingen gjennom kolonnen er stoppet. Når prøven er injisert og sprøyte er trukket ut restartes gass strømmen, og temperaturprogram startes [1].

Septum er et eksempel på en nødvendig barriere for å holde prøve i instrumentet etter injeksjon. Disse blir normalt penetrert og må byttes etter et vist antall injeksjoner, da de slutter og holde

tett. Det finnes alternativer til septum, eksempelvis Merlin Microseal og Jade inlet [6].

## 2.2 Kolonner

Kolonner brukt i GC er delt opp i to hovedgrupper, kapillær og pakkede. Kolonnen er koblet direkte til injektor med mutter og ferrul. For typiske dimensjoner av kolonnetyper, se tabell 2.1 og 2.2 [1].

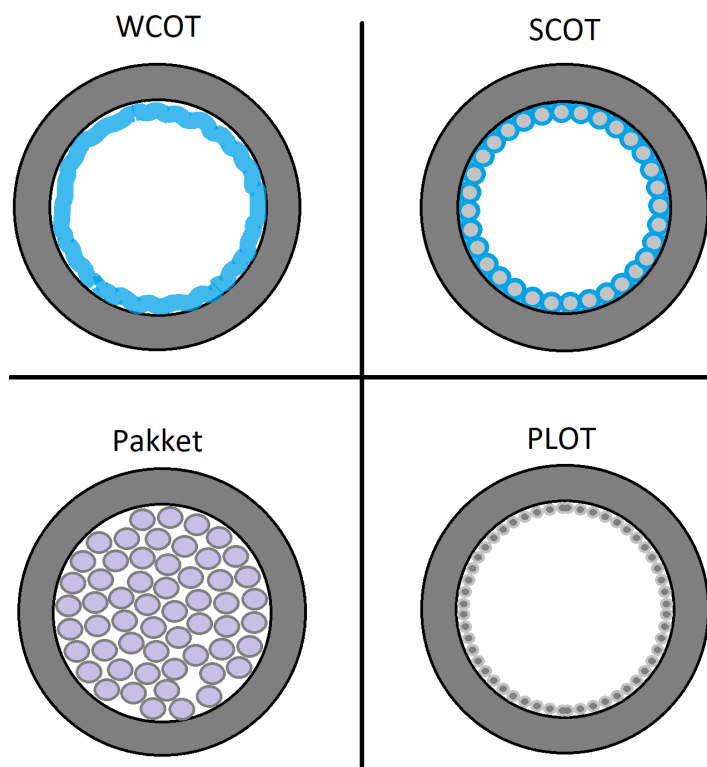
Tabell 2.1: GC kolonne dimensjoner [1]

	<b>Indre diameter (mm)</b>	<b>Lengde (m)</b>
<b>Kapillære kolonner</b>	0,1-0,7	5-100
<b>Pakkede kolonner</b>	2-4	2-3
<b>Forkolonner</b>	10-20	1-2

Tabell 2.2: Partikkelstørrelse i pakkede kolonner for GC [1]

<b>Mesh</b>	<b>Mikrometer</b>
60/80	250-177
80/100	177-149
100/120	149-125

Pakkede kolonner, se figur 2.2, er fylt med partikler hvor partiklene fungerer som stasjonær-fase i adsorpsjonskromatografi, eller de fungerer som en matriks, eller som en bærer for væske stasjonær-fase i partisjonskromatografi. Kolonnen er opprullet i en spiralform for å redusere nødvendig ovenstørrelse. Diameteren til en opprullet kolonne skal være  $> 10x$  kolonnens indre diameter for å redusere diffusjons- og spredningseffekter. Partikkelstørrelse er ofte oppgitt i Mesh, antall åpninger over en tomme, som er invers proporsjonal mot partikkelstørrelse i kolonnen. Se tabell 2.2 for sammenheng mellom Mesh og partikkelstørrelse. Platetallet, som beskriver kolonnens egenskap til å produsere smale topper, for pakkede kolonner er vanligvis 2000-3000  $m^{-1}$ . Pakkede kolonner er ofte brukt som forkolonner. Kolonnenekroppen er laget av glass eller metall. Glasskolonner er mer inert og lar deg lettere inspisere pakkematerialet, men har lavere strukturell integritet og er mer krevende å koble til injektor og detektor. Metallkolonner er lettere å håndtere, men har noen katalytiske effekter [1, 7].



Figur 2.2: Tversnitt av kolonnetyper. Egentkomponert figur.

Åpne rørformede kolonner er vanligvis laget av smeltet silika dekket med et polyimidbelegg for å øke mekanisk styrke. Et metallbelegg kan erstatte polyimid for GC'er med høy temperatur (polyimid begynner å degradere ved 300°C). Det finnes tre typer åpne rørformede kolonner, wall-coated open tubular (WCOT), porous-layer open tubular (PLOT) og support-coated open tubular (SCOT), hvor WCOT og SCOT blir brukt i GC, se figur 2.2 for tversnitt av kolonnetyperne [1].

WCOT er de mest brukte kolonnene for GC. I WCOT er SF en tynn film av væskebelegg, 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ , langs indre kolonnevegg, og har høy effektivitet. SF er enten mekanisk distribuert langs indre vegg eller immobilisert, enten ved å binde SF kjemisk til kolonnevegg, eller ved polymerisering av SF til en ikke-ekstraherbar gummi. Indre diameter og filmtykkelse brukes for å regne ut resistansen mot masseoverføring i forbindelse med spredning, se formel 2.13 og 2.16, lavere verdier gir lavere motstand [1].

SCOT-kolonner inneholder et støttemateriale dekket av SF-væske langs indre kapillærvegg. Dette gir større overflateareal, som tillater større prøvevolum enn hva WCOT tillater. I retur er effektiviteten noe lavere enn WCOT [1].

PLOT kolonner inneholder et porøst lag med solid adsorbent, for eksempel alumina, molekylsikt eller Porapak. PLOT er godt egnet for analyser av lette, faste gasser og andre flyktige komponenter. Se figur 2.2 for typisk tversnitt [8].

Ved separasjon av komponenter med store ulikheter i fysiske og/eller kjemiske egenskaper kan det benyttes flere typer kolonner i serie. Dette for å gjøre det mulig å separere ulike komponenter, øke oppløsning og/eller senke analysetid.

Komponenter injisert i en kolonne vil ha en retensjonstid,  $t_R$ , som er summen av tid komponent har befunnet seg i stasjonærfase og mobilfase.

Retensjonsfaktor,  $k$ , sier hvor mye tid et komponent tilbringer i stasjonærfase mot tid tilbringt

i mobilfase, se formel 2.2 [1].

$$k = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} \quad (2.2)$$

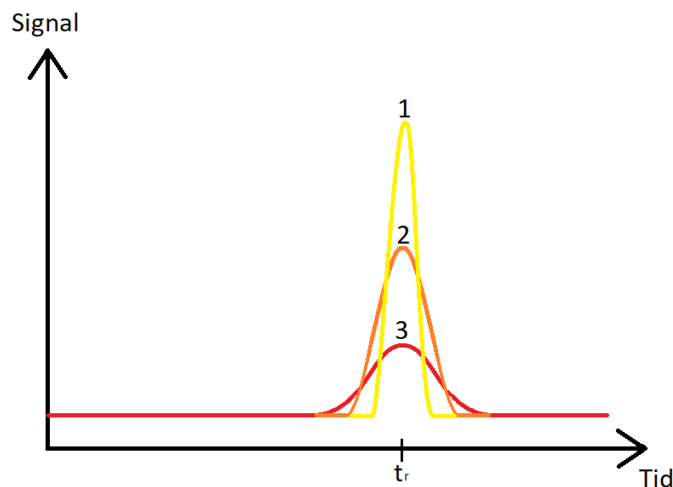
Hvor  $t_R$  er reisetid prøvekomponent og  $t_0$  er reisetid mobilfase.

En  $k$ -verdi på 4.0 vil si at komponenter befinner seg i stasjonærfase fire ganger lengere enn i mobilfase.

Kolonnens egenskap til å produsere smale toppar kalles effektivitet, og forteller hvor mye tidsintervall det er mellom første og siste eluering av et spesifikt komponent. Effektiviteten beskrives ved hjelp av teoretiske platetall,  $N$ . Plate teorien antar at kolonnen er delt opp i flere likevekts-trinn kalt teoretiske plater. Høyere platetall gir smalere topp, se figur 2.3 [1].

Platthøyde,  $H$  eller HETP, er høyden på en teoretisk plate, og kan bli funnet ved formel 2.3. Kolonner blir ofte oppgitt med platthøyde i stede for platetall, og lavere platthøyde gir høyere effektivitet [1].

$$H = \frac{L}{N} \quad (2.3)$$



Figur 2.3: Platetalls effekt på kromatografi toppar. Bilde: Vermund Eriksen

Alle tre har lik retensjonstid og areal, forskjell ligger i bredde på toppene. Platetall blir funnet med formel 2.4, 2.5 og/eller 2.6 [1].

$$N = \left(\frac{t_r}{\sigma}\right)^2 \quad (2.4)$$

Hvor  $\sigma$  er standardavvik, som for normalfordeling blir 0.606 av høyden. Bredden ved 0.606H gir to ganger standardavvik. Siden dette blir vanskelig å måle brukes bredde ved 0.5H,  $W_{1/2} = 2.354\sigma$ , og bredde ved 0.1H,  $W_b = 4\sigma$ . Substituerer inn i formel 2.5 eller 2.6.

$$N = 5.545 \left( \frac{t_r}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (2.5)$$

$$N = 16 \left( \frac{t_r}{W_b} \right)^2 \quad (2.6)$$

Seperasjonsfaktor mellom to topper bestemmes fra selektivitet,  $\alpha$ , se formel 2.7 [1].

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.7)$$

Oppløsning,  $R_s$ , til kolonnen beskriver overlapp mellom to topper. Oppløsning må være  $> 1.50$  for å oppnå tilstrekkelig lite overlapp. Høyere oppløsning fører til økt tidsintervall mellom hver topp, som gir lengre analysetid.  $R_s$  blir funnet ved bruk av formel 2.8 [1].

$$R_s = 2 * \frac{(t_2 - t_1)}{(W_1 + W_2)} \quad (2.8)$$

Hvor  $t$  er retensjonstiden og  $W$  er bredde på topp.

For en alternativ formel for  $R_s$  som tar hensyn til separasjon, platetall og retensjonsfaktor se formel 2.9.

$$R_s = 1/4 * (\alpha - 1) * \frac{k}{(k + 1)} * N^{0.5} \quad (2.9)$$

Formel 2.9 viser hva slags påvirkning separasjon, platetall og retensjonsfaktor har på oppløsning. Antagelser gjort er at retensjonsfaktor er  $> 0$  og platetall gir en tilstrekkelig smal topp slik at overlapp unngås [1].

## 2.3 Partisjoneringsegenskaper

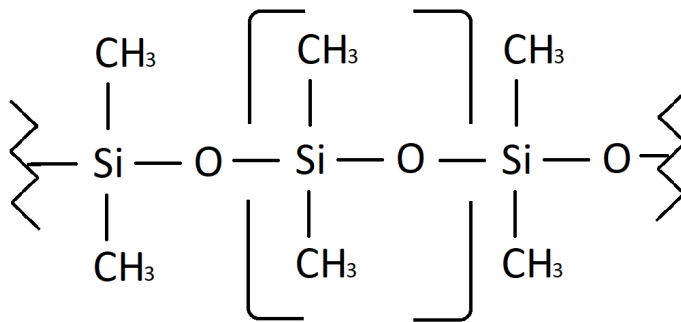
Når det er to faser med ulikt kjemisk potensial i kontakt med hverandre, vil det være alltid være et vandrings moment til systemet når en likevekt [9]. En av de vanligste parameterene benyttet for å beskrive dette er distribusjons konstanten ( $K$ ). Denne termodynamiske egenskapen definerer den relative konsentrasjonen av likevekt mellom mobilfasen og stasjonærfasen, se formel 2.10. Dispersjonskrefter eller london krefter er upolare krefter som virker mellom alle atomer og molekyler. Disse kreftene oppstår da elektroners plassering er fluktuerende. Dispersjonskreftene øker ved økt molekylær masse, som fører til høyere kokepunkt [5].



$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (2.10)$$

Hvor  $C_s$  er konsentrasjon av analytt i stasjonærfase, og  $C_m$  er konsentrasjon av analytt i mobilfase [5].

Poly(dimethylsiloksan) (PDMS) er den viktigste væske SF brukt for separasjon av hydrokarboner. PDMS er bygget opp med en repeterende  $(CH_3)_2 - Si - O$  kjede, se figur 2.4. Her er båndet mellom Si-O er sterkere enn Si-C, som tillater Si-O-Si kjedene til å forbli hele.  $CH_3$ -gruppen kan substitueres med en annen alkyl-gruppe, som påvirker Si-O båndstyrke. Lengere alkyl-gruppe gir lavere Si-O-båndstyrken, som fører til lavere termisk stabilitet [5].



Figur 2.4: Struktur av PDMS-kjede. Kjeden avbrytes med en  $(CH_3)_3 - Si - O$  gruppe. Bilde: Vermund Eriksen

PDMS sin spiral struktur fører til en sterisk hindring for oksygenatomet fra metyl-gruppene, som ekskluderer oksygenatomet fra intermolekylære interaksjoner. Dette gjør PDMS til en bortimot upolar stasjonær fase som hovedsaklig utnytter dispersjonskrefter for å retardere upolare og svakt polare komponenter. PDMS kan ikke brukes for å separere sterkt polare komponenter. UC W982, DC-200 og HP-PONA er eksempler på PDMS baserte kolonner [5].

Zeolitt molekylær sikt (molsieve) er en ofte brukt SF som adsorpsjons materiale til pakkede eller PLOT kolonner i GSC. Disse har en generell formel  $M_{2/n}O Al_2O_3 xSiO_3 yH_2O$ , for type A zeolitter,  $x=1,8-2,1$ . Høyere  $x$ -verdier fører til høyere termisk stabilitet og syre resistanse, men lavere hydrodofile egenskaper. Zeolittene har en uniform struktur av mikroporer, der det bare er plass til mindre molekyl. Dette fører til en kinetisk effekt som separerer etter molekylstørrelse, der større molekyl har mindre retardering. Derav er denne egnet til å skille n-alkan fra iso-alkan [10].

Den termodynamiske effekten er en annen mekanisme zeolitter benytter til separasjon. Her fører positive ladet Al- og Si-atomer, og de negative ladet O-atomer til en ladningsforskyvning. For å balansere denne vil analytter kunne bli adsorbent. På NaCaA er varmen for adsorpsjon av  $C_3H_8$  lavere enn  $C_3H_6$ , og dermed blir  $C_3H_8$  eluert før  $C_3H_6$ . Dette ettersom  $C_3H_6$  har en større ladningsforskyvning grunnet symmetrisk ubalanse som følge av dobbeltbinding. Hayesep Q og Molsieve 5A er eksempler på molekylær sikt kolonner [10].

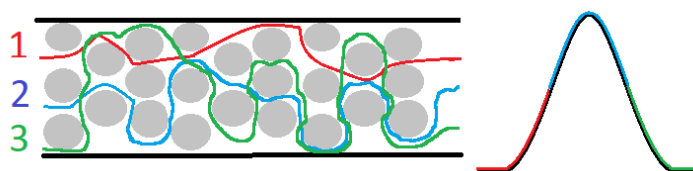
## 2.4 Diffusjon

Topper har en bredde fordi ulike molekyler av samme komponent bruker ulik tid for å komme seg gjennom kolonnen. Eddy diffusjon, langsgående diffusjon og resistanse mot massetransport fører til variable reisetider for første og siste atom av komponenter, som fører til en toppbredde. Toppbredde avgjøres av effektiviteten, som har en sammenheng med platehøyde. Lavere platehøyde gir høyere effektivitet, se formel 2.3 [1].

Eddy diffusjon skjer som et resultat av flere ulike kanaler med forskjellige bredder og lengder i porøse stasjonærfaser, se figur 2.5. Den største bidragsyteren for eddy diffusjon mot platehøyde er partikkeldiameter. Hovedbidraget fra eddy diffusjon til platehøyde vises ved formel 2.11 [1].

$$H = C_e * d_p \quad (2.11)$$

Hvor  $d_p$  er partikkeldiameter på pakkematerialet og  $C_e$  er en konstant. I åpne rørformete kolonner (Open tubular) er det ingen eddy diffusjon [1].

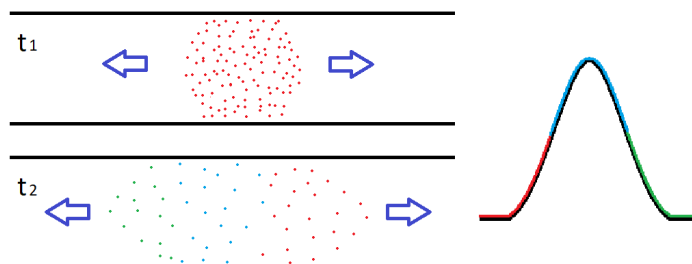


Figur 2.5: Eddy diffusjon, der de ulike fargene representerer ulike ruter partiklene kan ta. Dette fører til ulik vandringstid. Bilde: Vermund Eriksen

Langsgående diffusjon i mobilfase kommer fra komponenters ønske å befinne seg i en mindre konsentrert løsning enn hva den orginalt befinner seg i, og diffunderer derfor fra høy konsentrasjon til lav konsentrasjon, se figur 2.6. Diffusjonsbidraget er proporsjonalt med diffusjonskonstant. Diffusjonshastigheten er  $10^4$  ganger raskere i gass enn væske, som gjør langsgående diffusjon en viktigere komponent for GC enn LC. Hovedbidraget for langsgående diffusjon til platehøyden vises ved formel 2.12 [1].

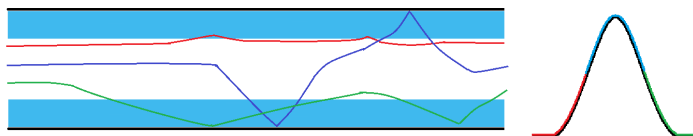
$$H = c_1 * \frac{D_m}{u} \quad (2.12)$$

Hvor  $D_m$  er diffusjonskoeffisienten i mobilfasen,  $c_1$  er en konstant og  $u$  er lineær mobilfase flowrate [1].

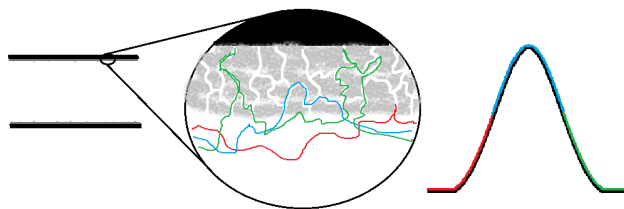


Figur 2.6: Langsgående diffusjon, der de ulike fargene representerer den ulike vandringstiden. Bilde: Vermund Eriksen

Resistansen til masseoverføring beskriver diffusjonen skyldt transport av analytt mellom en fase til en annen. Resistansen til masseoverføring er motsatt proporsjonal til diffusjonskonstanter i hver enkelt fase. Resistansen kan deles inn i tre bidrag, resistansen i mobilfase, resistansen i stasjonærfase, se figur 2.7 og resistansen i stillestående mobilfase, se figur 2.8. Det er en kobling mellom eddy diffusjon og resistanse til masseoverføring i mobilfase. Bidraget til platehøyden kan beskrives som tap av effektivitet fra båndutvidelse i mobilfase i åpen sylindrisk kolonne, se formel 2.13, eller pakket kolonne, se formel 2.14, stillestående mobilfase, se formel 2.15 og stasjonærfase, se formel 2.16 [1].



Figur 2.7: Resistansen til masseoverføring i stasjonærfase, der de ulike fargene representerer ulike ruter partiklene kan ta, og dermed den ulike vandringstiden. Bilde: Vermund Eriksen



Figur 2.8: Resistansen til masseoverføring i stasjonær mobilfase, der de ulike fargene representerer ulike ruter partiklene kan ta, og dermed den ulike vandringstiden. Bilde: Vermund Eriksen

$$H = c_m * d_c^2 * \frac{u}{D_m} \quad (2.13)$$

Hvor  $d_c$  er kolonnens indre diameter i åpne sylindriske kolonner,  $u$  er lineær strømningsrate og  $D_m$  er diffusjonskoeffisienten i mobilfasen, og  $c_m$  er oppgitt som  $(1 + 6k + 11k^2)/96(1 + k)^2$  hvor  $k$  er retensjonsfaktor [1]. Lineær strømningsrate vil variere da molekyler nært kolonnevegg vil bevege seg tregere enn midt i kolonnen, og det er variasjon i distanse de må reise for å skille mellom faser. Denne forskjellen gir en båndbredde [1].

$$H = c_{mp} * d_p^2 * \frac{u}{D_m} \quad (2.14)$$

Hvor  $d_p$  er partikkeldiameter i pakkematerialet, og andre symboler er som formel 2.13 [1].

$$H = c_{stm} * d_p^2 * \frac{u}{D_m} \quad (2.15)$$

Hvor  $c_{stm}$  er en konstant og andre parameter er som beskrevet i formel 2.13 og 2.14 [1].

$$H = c_s * d_f^2 * \frac{u}{D_s} \quad (2.16)$$

Hvor  $d_f$  er filmtykkelse på stasjonærfase,  $c_s$  er en konstant, og andre parameter er som beskrevet i formel 2.13. For tynne filmer,  $< 0.25 \mu\text{m}$  for GC, vil dette bidraget være neglisjerbart [1].

Van Deemter formelen kan kombineres og bli oppgitt i en forenklet formel, se formel 2.17 [1].

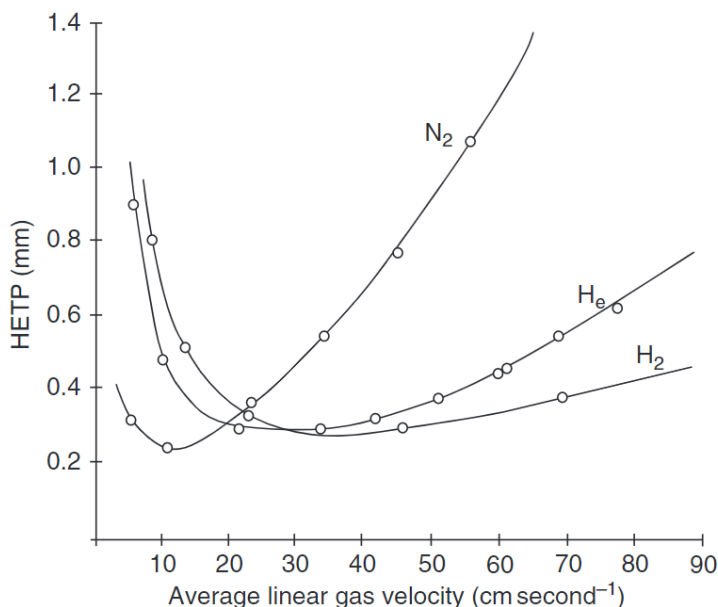
$$H = A + \frac{B}{u} + C * u \quad (2.17)$$

Hvor A er eddy diffusjon, se formel 2.11, B er langsgående diffusjon, se formel 2.12, og C er resistanse mot masseoverføring i stasjonærfase (GC) eller både mobil og stasjonær (LC), se formel 2.13 eller 2.14 sammen med 2.15 og 2.16 [1].

## 2.5 Bæregass

Bæregass (mobilfase) drar prøve gjennom kolonnen. Det må benyttes en inert gass som ikke reagerer med stasjonærfase eller analytt. Ulike gasser har ulike egenskaper, som vist i figur 2.9. I denne figuren beskriver det laveste punktet av kurvene optimal hastighet for den gitte typen. Ved høye gasshastigheter har helium og hydrogen mye lavere platehøyde enn nitrogen, nitrogen er derimot mer kostnadseffektiv. Det krever høy grad av renhet for bæregass, eks. Helium 4.6  $> 99,996 \%$  benyttes på Kårstø. Dette for å maksimere kolonnens liv, og for å redusere støy på baselinjen. Hydrogen, nitrogen og helium er ofte brukt [1, 6].

Før bæregassen går inn på GCen benyttes ofte et hydrokarbon filter, et fukt filter og til slutt et oksygen filter, det finnes flere muligheter for disse, og må velges etter gasskvalitet og prøve [5].



Figur 2.9: Van Damteer plott, viser platehøyde i forhold til fart for ulike er, hentet fra [6].

## 2.6 Detektorer

“En detektor er en innretning brukt til å finne og/eller kvantifisere spesifikke substanser i en løsning” [11].

Detektorer må være oppvarmet for å unngå kondensering av eluerte komponenter fra kolonnen, den holdes vanligvis 20 °C høyere enn maks temperatur til kolonnen under kjøring. Det finnes

et stort utvalg av detektortyper, og disse er delt inn i tre hovedgrupper, universale, selektive og spesifikke detektorer [1].

### 2.6.1 Noen begreper

- Signal-to-noise ratio er høyde på signalet mot høyde på støy [7].
- Limit of detection (LOD) er en betegnelse for den minste målbare deteksjonen av en komponent i en kjøring. LOD er også kalt, ukorrekt, sensitivitet, da det er et mål for hvor sensitiv en kjøring kan være. Denne verdien kan bli funnet ved å kjøre kontinuerlig fortynnet løsning til deteksjon ikke lenger er mulig. LOD verdier settes normalt til tre ganger større signal enn støysignal [1, 12].
- Limit of quantification (LOQ) er en betegnelse for den minste nøyaktige målbare verdien en komponent kan ha i en kjøring med lave avvik. LOQ verdier settes ofte til 10 ganger større signal enn støysignal [1, 12].
- Presisjon beskriver analysens evne til å reprodusere samme resultat fra samme analytt utført fortløpende av samme operatør med samme fremgangsmåte [7].
- Nøyaktighet beskriver analysens evne til å gi verdier likt sann verdi [7].
- Lineært område for detektor måles ut fra LOD. En detektor som er lineær  $10^2$  vil være lineær 100x LOD [1].
- Kolonneblødning er bakgrunnsignalet, også kalt støy, som kommer av en degraderende SF, noe som er til en viss grad et normalt fenomen. Når dette går over normalen, kan det være forårsaket av for høye temperaturer. Dette gjenkjennes ofte ved en forhøyning i baselinjen etter temperatur økning [5].
- Makeup-gass er en tilleggs-gass som kan føres med prøve/bæregass inn i detektoren, og øke ytelsen til detektoren [5].
- Universale detektorer reagerer proporsjonalt mengde/konsentrasjon for alle prøve komponenter uavhengig av kjemisk sammensetning og struktur. Eksempler på universale detektorer er termisk konduktivitet detektor (TCD) og massespektrometri (MS) [1].
- Selektive detektorer har variert respons avhengig av prøvekomposisjon. Eksempler på selektive detektorer er flammeioniseringsdetektor (FID), nitrogen-fosfor detektor (NPD) og elektronfanger detektor (ECD) [1].
- Spesifikke detektorer reagerer kun på et spesifikt stoff, eller nært beslektede stoffer. MS kan kalibreres til å bare detektere et spesifikt stoff [1, 7].

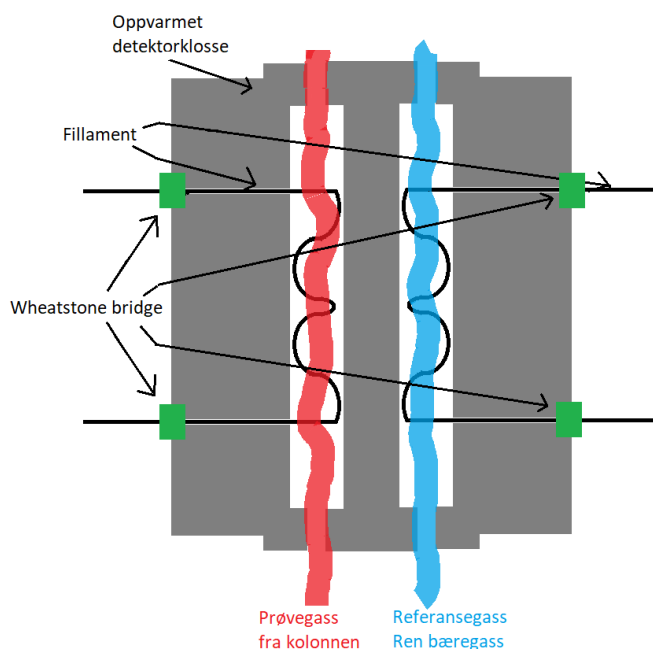
### 2.6.2 Detektortyper

Tabell 2.3 viser til en oversikt over detektortyper aktuelle for analysen. Den beskriver også detektorenes følsomhet, linearitet, Selektivitet og deres bruksområder.

Tabell 2.3: Oversikt over detektortyper og deres egenskaper og hovedbruksområder [1]

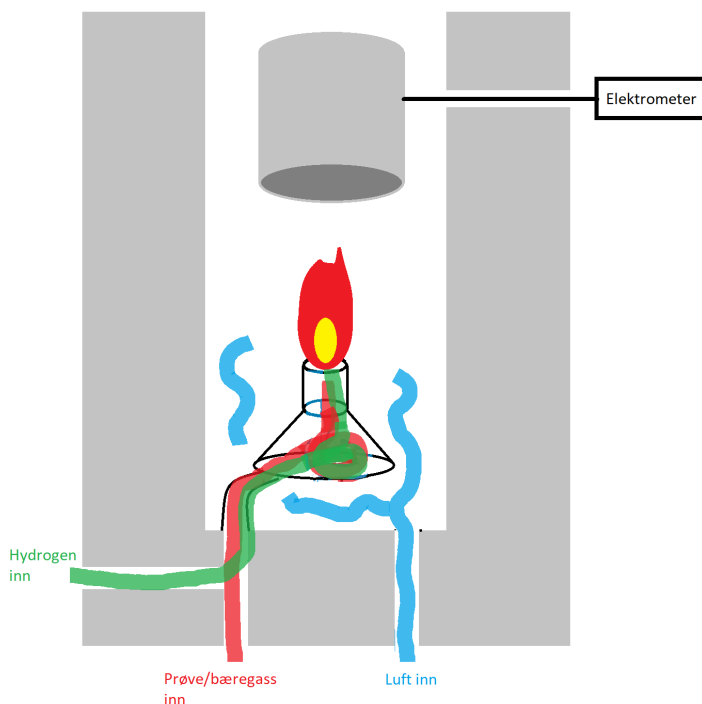
Detektor	Følsomhet (g/s)	Linearitet	Selektivitet	Hovedbruksområde
TCD	$10^{-9}$ - $10^{-10}$	$10^4$ - $10^5$	Universal	Gasser
FID	$10^{-12}$ - $10^{-13}$	$10^6$ - $10^7$	Alle hydrokarboner unntatt $CH_4$ og $HCOOH$	Organiske komponenter
ECD	$10^{-14}$	$10^4$	Komponenter som inneholder halogener, nitro- og konjugerte karbonylgrupper	Plantevern midler og medikamenter
MS	$10^{-13}$	$10^5$	Universal	Både kvalitative og kvantitative analyser
NPD	$10^{-13}$	$10^4$ - $10^5$	Selektiv for N- og P-inneholdende stoff	Plantevern midler og medikamenter

TCD er en universal detektor og kan detektere alle komponenter i en prøve. Den består av en oppvarmet detektorklosse med to kanaler, en prøvekanal med analytt, og en referansekanal med ren bæregass. Hver kanal har et filament som er koblet til en Wheatstone bridge, se figur 2.10. Wheatstone bridge er en elektrisk krets brukt for å måle en ukjent elektrisk motstand ved å balansere to ben av en bro krets, hvor et av benene inkluderer en ukjent komponent [13]. Referansegass vil ikke gi noen endring i motstand gjennom filamentene, som tilsvarer null signal. Men forskjellige komponenter kommer i kontakt med filamentet på prøveside vil dette føre til endring i termisk konduktivitet, som fører til endring i filament temperatur og elektrisk motstand, som gir et signal. Dette signalet er proporsjonalt med forskjell i termisk konduktivitet mellom analytt, referansegass og kvantitet av analytt. Se tabell 2.3 for oversikt over følsomhet og lineært område. TCD er konsentrasjonssensitiv, nondestruktiv, universal detektor, og brukes ofte sammen med en annen detektor, for eksempel FID da den er mer følsom [1, 6, 7].



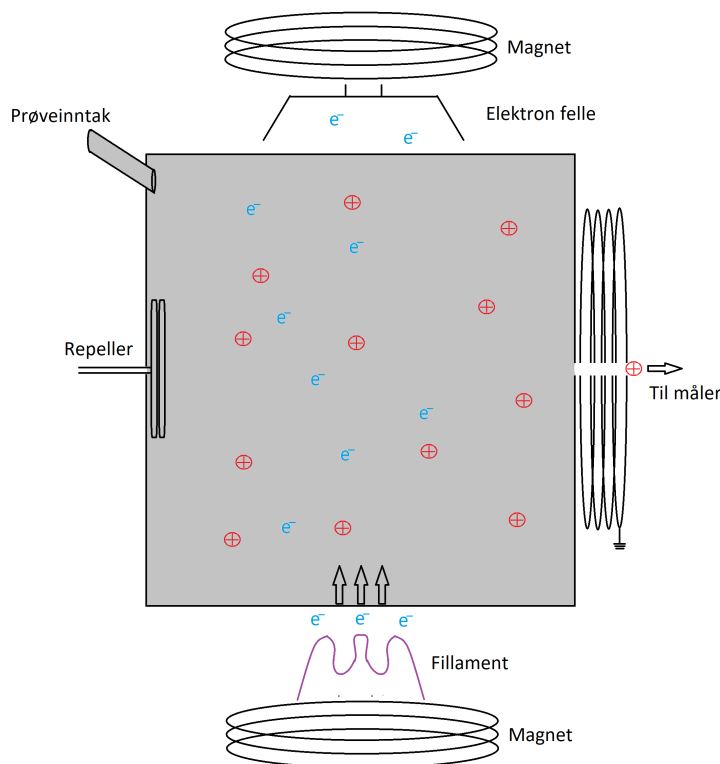
Figur 2.10: Termisk konduktivitet detektor. Bilde: Vermund Eriksen

FID kan brukes for alle komponenter som er brennbar. Prøve/bæregass blandet med hydrogen-gass blir sendt til flammen. Luft går separat til detekteringskammeret, se figur 2.11. Forholdet mellom prøve/bæregass, hydrogen og luft holdes til rundt 1:1:10. Prøve forbrennes og danner ioner, som vil føre til en liten ladning som er proporsjonal med mengde prøve forbrent. Signalet blir forsterket i et elektrometer. Se tabell 2.3 for oversikt over følsomhet og lineært område. FID kan ikke detektere karbondioksid eller nitrogen som prøven som skal analyseres inneholder [1, 6, 7]



Figur 2.11: Flammeioniseringsdetektor. Makeup-gass kommer inn sammen med hydrogen. Bilde: Vermund Eriksen

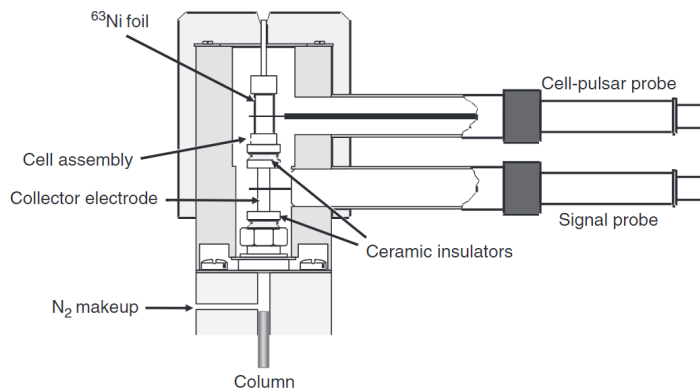
MS detektor i gasskromatografi er vanligst brukt i kvalitative metoder for sporanalyse, men kan også bli brukt for kvantitative analyser. MS detektor inneholder en ioniseringsenhet, masse/ladning separasjonsenhet og en ionedetektor. MS detektorer er masse-sensitiv, og den kan gi informasjon om molekyler sin struktur. Innen gasskromatografi er den mest brukte MS metoden elektronionisering (EI), tidligere kalt electron impact. Største utfordringen med å bruke MS innen GC er trykkforskjell da MS opererer i vakuum, mens utgangen fra kolonnen som regel er ved atmosfæriske betingelser, som krever gode koblinger. For EI, se figur 2.12, vil filament danne elektroner som blir sendt gjennom prøve med et energinivå på 70 eV, som danner radikale kationer av prøvemolekylene, se reaksjonsligning 2.18. Organiske forbindelser krever 7-10 eV for å ioniseres. Resterende energi blir brukt til å fragmentere molekyler. Radikale kationer vil bli frastøtet av en positivt ladet elektrode mot en analyser. Om en ønsker å finne informasjon om molarmasse til en komponent ønsker en mindre fragmentering fra ioniseringen, og kan da bruke en mykere metode som kjemisk ionisering (CI). Se tabell 2.3 for oversikt over følsomhet og lineært område. For CI blir den kjemiske reagensen ionisert med EI før den går videre og reagerer med prøve. Vanlige reagensgasser er metan, isobutan og ammoniakk [1, 6, 7].



Figur 2.12: Elektronioniserings detektor. Bilde: Vermund Eriksen



ECD, se figur 2.13, har en veldig lav deteksjonsgrense for analytter som lett tar i mot elektroner, for eksempel karbonylforbindelser og halogenerte forbindelser, i tillegg til flere andre forbindelser som dinitrogenoksid, organiske nitro-forbindelser, diketoner og diacetaler. ECD inneholder en radioaktiv foil, vanligvis  $^{63}\text{Ni}$ , som emitterer  $\beta$ -partikler for ionisering av nitrogen eller argon/metan /reagensgass. Ioniserte elektroner migrerer til anoden og danner en konstant strøm. Om prøve inneholder komponenter som kan fange elektroner vil dette føre til en reduksjon på den konstante strømmen, og dette tapet blir omgjort til et signal. For sterke elektrofiler, organiske forbindelser med flere halogener, vil ha de laveste LOD verdiene av noen detektorer. Se tabell 2.3 for oversikt over følsomhet og lineært område. ECD er veldig avhengig av elektrofile grupper i molekylet som skal detekteres. Det vil si  $\text{CH}_3\text{Cl}$  vil gi mindre respons enn  $\text{CCl}_4$  [1, 6, 7].



Figur 2.13: Tverrsnitt av ECD detektor, hentet fra [6]



NPD, også kalt alkal-flammeioniseringsdetektor (AFID). NPD er lik FID, men har en tilleggsenhet, vanligvis en rubidiumsilikatperle, som er oppvarmet av en elektrisk strøm. Når komponenter når deteksjonskammeret vil ionestrømmen for komponenter som inneholder nitrogen eller fosfor øke. Forenklet mekanisme for nitrogen deteksjon er beskrevet ved formel 2.19 og 2.20 [1].



Nøytralt Rb atom fordampes fra oppvarmet rubidiumsilikatperle reagerer med cyano radikaler, mens  $Rb^+$  ioner blir nøytralisert på et negativt ladet rubidium salt, mens  $CN^-$  ionene nøytraliseres på det positivt ladet fanger, som skaper en ionestrøm som kan måles. Se tabell 2.3 for oversikt over følsomhet og lineært område [1].

Fourier-transformasjon Infrarød (FTIR) er en spektroskopisk metode. Spektroskopi er en målemetode hvor en ser på molekyler og atomers egenskap til å ta opp og gi fra seg elektromagnetisk energi. Grunnstoffer blir identifisert ut i fra dens karakteristikk og hvilke bølgelengder det kan ta opp eller gi fra seg. Infrarød stråling har ikke høy nok energi til å eksitere elektroner, men vil være i stand til å indusere vibrasjonsoverganger og rotasjonsnære overganger. Vibrasjonære og rotasjonære overganger kan bare forekomme i polyatomiske grupper. Infrarød absorpsjon kan derimot ikke detektere *homonuclear* diatomiske molekyler som oksygen og nitrogen, da de ikke har noe dipol moment, og avstanden dermed vil holdes konstant. FTIR er en ikke destruktiv og konsentrasjons sensitiv detektor, og er universal. Detektoren har et lineært område opp til  $10^3$ . FTIR kombinert med TCD ville gitt fullstendig sammensetning [1, 14].

## 2.7 Validering

Det finnes ingen universell metode for validering, men det er en rekke standardprosedyrer for metodevalidering, funnet foreksempel i ISO/IEC 17025 og FDA GCMP [1]. Det er derimot også noen bedrifter som har laget egne prosedyrer for validering, som Equinor ASA.

Fra ISO6975 for TCD er krav til oppløsning mellom to nærliggende topper fra nitrogengass til 2-metylpropan er satt til  $> 2$ , og krav til oppløsning mellom to nærliggende topper fra 2-metylpropan til n-pentan er satt til  $> 4$ . I fler-kolonne analyser med ventilbytter er det krav til oppløsning mellom to topper på hver side av ventilbytte satt til  $> 4$ . Oksygen detekteres kun for å sjekke luftforurensning, og oppløsning mellom oksygen og nitrogen er satt til  $> 1,5$  [15]. For FID er krav til oppløsning mellom to nærliggende topper skal være  $> 1,5$  [15]. Fra ASTM D1945 er krav til oppløsning  $> 1,5$  [4].

Kalibreringskontroll er en systematisk kontroll av av kalibreringen. En kontrollstandard, med konsentrasjoner innenfor instrumentets grenseverdier analyseres, og skal holde seg innenfor gitte grenser. Grenseverdier disse skal forholde seg innenfor blir funnet fra GPA2261, eller ekvivalent standard, for repeterbarhet som gir et standardavvik (SD), og usikkerheten fra kontrollgassen. Alarmgrense er satt til  $2xSD$ , og aksjonsgrense er satt til  $3xSD$ , se vedlagt kontrollkort. Kalibreringsgasser brukt gir grunnlaget for måleområdet til instrumentet. Fra ASTM D1945 er det anbefalt å bruke måleområdet  $2x$  standardverdier til  $(1/2)x$  standardverdier når en kalibrerer med en standardgass. Dette måleområdet kan utvides når en to punkts-kalibrerer, eller om en utfører linearitetskontroll [4, 16].

Kalibreringskontroll har tre mulige utfall [16]:

1. Resultatet er godkjent, og metoden er under kontroll:
  - Kontrollverdiene ligger innenfor alarmgrensene.
  - Kontrollverdier ligger mellom alarmgrense og aksjonsgrens, mens de to foregående kontrollverdier ligger innenfor alarmgrensene.
2. Resultat er godkjent, men trend viser at metoden er utenfor statistisk kontroll:
  - Syv kontrollverdier etter hverandre ligger på samme side av sertifikatverdi med lignende trend, enten økende eller synkende.
  - 10 av 11 kontrollverdier ligger på samme side av midtlinjen.
3. Resultatene er forkastet, og metoden er utenfor kontroll:
  - Kontrollverdi ligger utenfor aksjonsgrensene.
  - Kontrollverdi ligger mellom alarm- og aksjonsgrense, og minst et av to foreliggende kontroller også ligger mellom alarm- og aksjonsgrense.

Linearitet er evnen til å demonstrere måleverdier direkte proporsjonale med konsentrasjonen av analytt, innenfor et bestemt måleområde. ASTM D1945 utfører linearitets kontroll ved å velge ut relevant komponent, metan i rikgass, er injisert i GC gjennom en isokor prøveloop med partialtrykk økning på 13 kPa fra 13 kPa til 100 kPa, eller 1 atm. Integrrert areal respons ved hver trykkøkning plottes mot deres partialtrykk, som skal gi en rett linje på 45° om en bruker logaritmiske verdier [4]. WR2624, Equinors validering av ananalysemetodikk, bruker i stede flere prøveblandinger med ulike konsentrasjonsnivå for forskjellige komponenter. Det anbefaler minst fem nivåer for å utføre lineæritetstest, men ved gasser er det tilstrekkelig å bruke tre med tanke på kostnader. Konsentrasjon, ikke normaliserte verdier brukes om dette inngår i metoden, plottes mot respons for å finne korrelasjonskoeffisient,  $r$ , som skal være over 0,990 [17]. Alternativt kan en bruke forholdet mellom areal og konsentrasjon for alle komponenter, og gjennomsnittet for alle komponenter. Avviket mellom den enkelte standard og gjennomsnittet kalkuleres i prosent. Dersom det absoluttverdien til det relative avviket er  $< 5\%$  anses det som lineært [18].

Repeterbarhet er forskjellen mellom to resultater utført av samme operatør på samme utstyr ved identiske forhold og analytt. Dette er et mål for presisjon [4].

Reproduserbarhet er forskjellen mellom to resultater utført med samme metode og analytt, men på forskjellige laboratorier med forskjellig utstyr og operatører [4].

Fra ASTM D1945 skal grensene vist i tabell 2.4 og 2.5 være oppfylt. Man kan gjøre denne repe-terbarheten om til standardavvik med definisjonen av forskjell mellom to resultater, se formel 2.21 [4].

$$R = S * k * \sqrt{n} \quad (2.21)$$

Der  $R$  er repeterbarhet,  $S$  er standardavviket,  $k$  er kvantilen normalt satt til  $k=2$  som gir et konfidensintervall på 95 % og  $n$  er antallet målinger som definisjon fra ASTM D1945 setter til 2 [4].

GPA2286 referer til GPA2261 for grenser til repeterbarhet og reproduserbarhet, vist i tabell 2.6 [19].

Tabell 2.4: Krav til repeterbarhet fra ASTM D1945 [4]

Komponent, mol%	Repeterbarhet
0 - 0,09	0,01
0,1 - 0,9	0,04
1,0 - 4,9	0,07
5,0 - 10	0,08
> 10	0,10

Tabell 2.5: Krav til reproduserbarhet fra ASTM D1945 [4]

Komponent, mol%	Reproduserbarhet
0 - 0,09	0,02
0,1 - 0,9	0,07
1,0 - 4,9 0	0,10
5,0 - 10	0,12
> 10	0,15

Tabell 2.6: Krav til repeterbarhet og reproduserbarhet fra GPA2261 [3]

	Range%	Repeterbarhet	Reproduserbarhet
<b>Nitrogen</b>	0,02-15	$0,039x^{1/4}$	$0,158x^{1/2}$
<b>Metan</b>	50-100	$0,0079x^{1/3}$	$91000x^{-3}$
<b>CO2</b>	0,02-15	$0,0042x^{1/3}$	$0,12x^{1/3}$
<b>Etan</b>	0,02-15	$0,0124x^{1/3}$	$0,0315x^{1/3}$
<b>Propan</b>	0,02-15	$0,0084xx^{1/8}$	$0,026x^{1/2}$
<b>Iso-butan</b>	0,02-8	$0,01x^{1/5}$	$0,018x^{1/2}$
<b>N-butan</b>	0,02-8	$0,0117x^{2/5}$	$0,033x^{1/2}$
<b>Iso-pentan</b>	0,02-4	$0,009x^{1/4}$	$0,025x^{1/4}$
<b>N-pentan</b>	0,02-4	$0,01x^{1/5}$	$0,026x^{1/3}$
<b>Heksan Pluss</b>	0,02-2	$0,0135x^{1/4}$	$0,051x^{1/2}$

Hvor x substitueres for molfraksjonen av hver enkelt komponentent av gass fra repeterbarhetstest. Krav vil derfor variere med gassvalg [3].

Tabell 2.7 viser til sammenligning av ASTM D1945 og GPA2261 krav til repeterbarhet og reproduserbarhet. Verdier for GPA-krav er funnet ved å multiplisere sertifikatverdier fra kalibreringsstandarder funnet i vedlegg I.1 og I.3. GPA2261 stiller strengere krav for samtlige komponenter [3, 4].

Tabell 2.7: Sammenligning av Repeterbarhetskrav mellom ASTM D1945 og GPA2261 [3, 4]

	ASTM krav Repeterbarhet	GPA krav Repeterbarhet	ASTM krav Reproduserbarhet	GPA krav Reproduserbarhet
<b>Metan</b>	< 0,100	< 0,0362	< 0,150	0,103
<b>Etan</b>	< 0,0700	< 0,0156	< 0,100	0,0397
<b>Propan</b>	< 0,0700	< 0,0084	< 0,100	0,0261
<b>i-Butan</b>	< 0,0400	< 0,0079	< 0,0700	0,00987
<b>n-Butan</b>	< 0,0400	< 0,0072	< 0,0700	0,0181
<b>i-Pentan</b>	< 0,0400	< 0,0051	< 0,0700	0,00796
<b>n-Pentan</b>	< 0,0400	< 0,0072	< 0,0700	0,00825
<b>Heksan+</b>	< 0,0100	< 0,0064	< 0,0200	0,0116
<b>Karbondioksid</b>	< 0,0400	< 0,0024	< 0,0700	0,0694
<b>Oksygen</b>	< 0,0100	n/a	< 0,0200	n/a
<b>Nitrogen</b>	< 0,0400	< 0,0221	< 0,0700	0,0506
<b>Syklopentan</b>	< 0,0100	< 0,0034	< 0,0200	0,00714
<b>n-Heksan</b>	< 0,0400	< 0,0076	< 0,0700	0,0159
<b>Sykloheksan</b>	< 0,0100	< 0,0064	< 0,0200	0,0114
<b>Metylsykloheksan</b>	< 0,0100	< 0,0051	< 0,0200	0,00721
<b>n-heptan</b>	< 0,0100	< 0,0072	< 0,0200	0,0144
<b>Toluen</b>	< 0,0100	< 0,0043	< 0,0200	0,00510
<b>Benzen</b>	< 0,0100	< 0,0051	< 0,0200	0,00723
<b>n-oktan</b>	< 0,0100	< 0,0027	< 0,0200	0,00353
<b>o-xylen</b>	< 0,0100	< 0,0036	< 0,0200	0,00210
<b>n-Nonan</b>	< 0,0100	< 0,0031	< 0,0200	0,00279
<b>n-Dekan</b>	< 0,0100	< 0,0024	< 0,0200	0,00161

Usikkerhet til en analyse kan beregnes på mange ulike måter når man ser på et større system, som i GC. En mulighet er å legge sammen den absolutte usikkerheten til hver komponent i kalibreringsgassen med standardavviket fra en rekke kjøring, men da må konfidensintervallet være likt. Denne kan utvides/ganges opp for å øke konfidensintervallet [20].

Sammenlignings laboratorieprøver (SLP) er en ringtest organisert av VSL, Delft Nederland, som gir et mål for nøyaktighet. Her blir det lagd en stor batch med prøvegasser, disse måles og sendes ut til laboratorier rundt i verden, eks på runde 39, var den sendt til 17 laboratorier. Denne gassen kommer med en beskrivelse av komponentene den inneholder og et område der konsentrasjoner vil ligge, men ikke selve konsentrasjonene. Hvert laboratorie vil da måle gassen med 1-5 målinger. Gjennomsnittet, antall og usikkerheten på disse målingene sendes da til VSL som samler dataen fra alle laboratoriene og beregner ut en verdi med formel 2.22, og en Z verdi med formel 2.23 [21].

$$En = \frac{y_{lab} - y_{ref}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (2.22)$$

Der  $y_{lab}$  er snittverdien fra laboratoriet,  $y_{ref}$  er referanseverdien fra VSL,  $U_{lab}^2$  og  $U_{ref}^2$  er usikkerheten til henholdsvis laboratoriet og referansen med konfidensintervall på 95 %.  $|En| > 1$  gir ikke tilfredstillende resultat og det anbefales tiltak [21].

$$Z = \frac{y_{lab} - y_{ref}}{y_{ref} * CV} \quad (2.23)$$

Der CV er en evaluerings koeffisient dannet etter sammenligning med andre laboratoriers resultat.  $|Z| < 1$  gir tilfredstillende resultat,  $1 < |Z| < 2$  gir suspekt resultat, og  $|Z| > 2$  gir ikke tilfredstillende resultat [21]. For mer info om SLP se eksempel på SLP runde i vedlegg K.

## 3 Metode

### 3.1 Utstysrliste

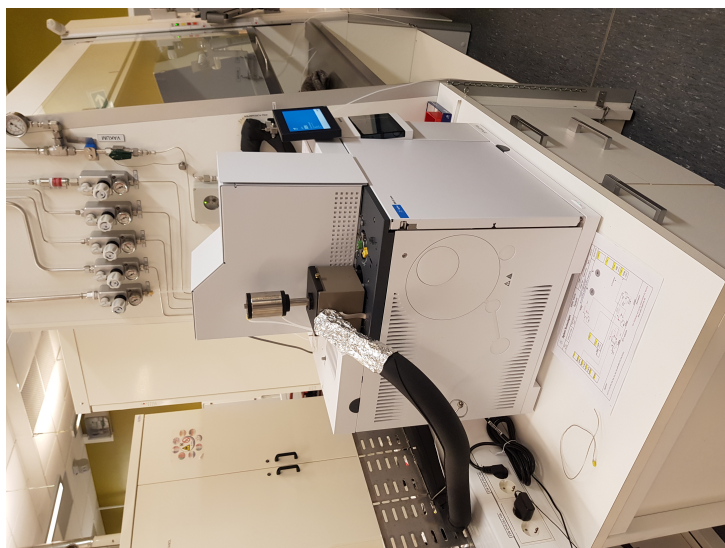
Utstysrliste:

Agilent 8890 gasskromatograf  
Agilent technologies ADM 1000 Universal Gas flowmeter  
EEx d fordamper/regulator levert av GO inc.  
Agilent leak detector G3388B  
Atlas Copco SF2 kompressor  
Busch R5 RA 0040 F 5EA vakuumpumpe (0.3 hPa)

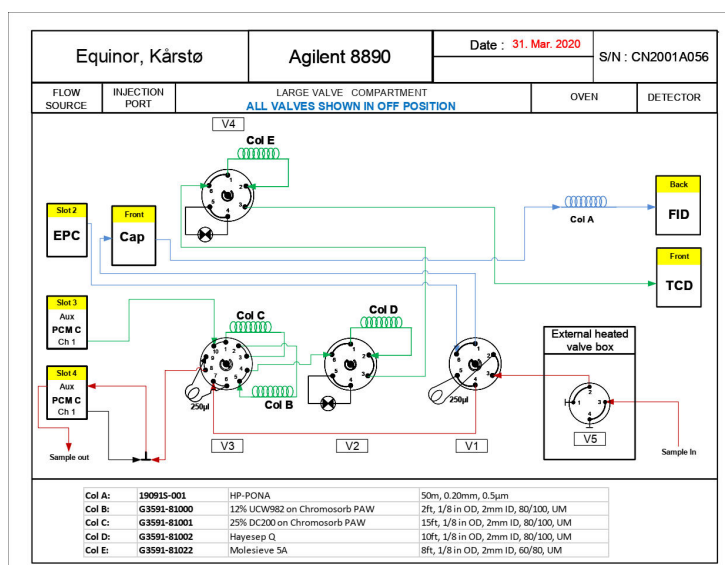
Gasser brukt:

Lav TCD (vedlegg I.3)  
høy TCD (vedlegg I.2)  
Kontrollgass TCD (vedlegg I.4)  
Pentan-Heksan standard (vedlegg I.1)  
3x Linearitets standarder (vedlegg I)  
Rikgass (vedlegg A)  
Helium (Air liquide 4.6)  
Nitrogen (Air liquide 5.0)  
Hydrogen (Air liquide 5.0)  
Luft (Air liquide 5.0)  
Trykkluft

Agilent 8890 GC med to kanaler ble valgt av Equinor, en bestående av fire pakkede kolonner og TCD, den andre bestående av en kapillærkolonne og FID. Detektorer, kolonner og injektor ble montert av leverandør, Matriks AS, før avsending til Kårstø, se figur 3.1. Instrument ble montert i samsvar med instruks fra Matriks AS, som innebærte tilkobling av hjelpegasser Hydrogen, Nitrogen, Helium, luft og trykkluft, oppkobling til intranett og lekkasjesøking på alle trykksatte koblinger. Instrumentet blir styrt gjennom programvaren OpenLab CDS. Prøvegass spylt gjennom en prøveloop som går via ventil 5, 1 og 3, hvor ventil 1 og 3 er koblet til en 0,25 mL prøveloop. Prøveloop fra ventil 1 injiserer til kapillærkolonnen, kolonne A, mens prøveloop fra ventil 3 injiserer til pakkede kolonne, kolonne B, se figur 3.2. For beskrivelse av separasjon i pakkede kolonner, se vedlegg C. For FID går gassen gjennom kapillærkolonne med temperaturprogram. Se side 6 i vedlegg B for ventilprogram (run time events) og temperaturprogram (Oven).



Figur 3.1: Oppkoblet GC. Bilde: Vermund Eriksen



Figur 3.2: Oppsett av gasskromatograf levert fra Matriks AS. Bilde: Geir Skagestad

Tabell 3.1 og 3.2 beskriver kolonnene i figur 3.2. Chromosorb PAW består av knust ildfast stein, kalsinert med bindemiddel brent i over 900 °C og syrevasket. HP-PONA, UC W982 og DC-200 er to ulike PDMS faser. Molsieve 5A er en alumina zeolitt molekylær sikt, og Hayesep Q er en ethyvinlybenzene-divinylbenzen kopolymer som benytter mye av de samme separasjons prinsippene som Molsieve 5A. Mekanikk av Hayesep Q i kolonne er en industri hemmelighet, derfor er detaljer ikke tilgjengelig.

Tabell 3.1: Kolonne B og C

	<b>Kolonne.B</b>	<b>Kolonne.C</b>
<b>Agilent produkt nr.</b>	G3591-81000	G3591-81001
<b>Fase/støtte forhold</b>	12%	25%
<b>Inner diameter (mm)</b>	2	2
<b>Støtte</b>	Chromosorb PAW	Chromosorb PAW
<b>Lengde (m)</b>	0,61	4,57
<b>Fase</b>	UC W982	DC-200
<b>Temperatur (°C)</b>	0 - 300	max 250

Tabell 3.2: Kolonne D, E og A

	<b>Kolonne.D</b>	<b>Kolonne.E</b>	<b>Kolonne.A</b>
<b>Agilent produkt nr.</b>	G3591-81002	G3591-81022	19091S-001-INT
<b>Mesh</b>	80/100	60/80	-
<b>Indre diameter (mm)</b>	2	2	0,2
<b>Støtte</b>	HayeSep Q	MolSieve 5A	-
<b>Lengde (m)</b>	3,05	2,44	50
<b>Fase</b>	-	-	HP-PONA
<b>Film tykkelse (µm)</b>	-	-	0,5
<b>Temperatur (°C)</b>	max 275	max 350	-60 - 325

## 3.2 Instrument og metode justeringer

GC ble levert med temperatur- og ventilbytte-program. Temperatur-programmet er for kapillærkolonnen som separerer komponenter før FIDen, og ventilbytte-programmet er for pakkede kolonnene før TCDen. Pakkede kolonner er plassert i en ekstern isoterm ovn. For typisk kromatografi av FID og TCD analyse, se vedlegg H.2 og H.1. Analysetiden ble justert inn ved å kutte 45 sekunder fra spyletid i start av kjøringen og 1,5 minutt fra slutt etter metan var blitt eluert. Temperatur på split/splitless injektor ble endret fra 250 °C til 275 °C.

Baselinje ble sjekket ved å injisere ren helium. Det ble deretter fylt en prøveloop med argon for å finne nødvendig spyletid for å oppnå tilfredsstillende vasking ( $< 0.02$  mol% Ar) av prøveloop mellom kjøringene. Instrumentet hadde i utgangspunktet montert en Pneumatics Control Module (PCM) for å opprettholde et konstant trykk, ved hjelp av instrumentluft, i injeksjonsloopen. Dette mottrykket gjorde det utfordrende å vaske injeksjonsloop mellom kjøringene. Det ble kjørt helium i fem minutter med maksimal flow tillat av PCM (mer enn 45 mL/min førte til backflow gjennom PCM, som gav feilmelding og shutdown av GCen), og fikk ikke spytt loop tilstrekkelig (0.40 mol% etter 5 min) uten unødvendig lang spyling med høy flow (Normal injeksjonsflow ligger mellom 10-15 mL/min) mellom kjøringene. For å tillate vakuumering av injeksjonsloop ble PCM deaktivert. Etter fjerning av PCM var det tilstrekkelig å vakuumere prøveloop to ganger i et minutt, med spyling av prøve mellom vakuumering, avsluttet med fem minutter spyling av prøve. Spylemetoden ble også testet med rikgass-prøve gjennom fordampner.

Kontrollstandard ble injisert for å teste oppløsning til hver detektor. Denne ble deretter overført til kontrollkortet, se vedlagt Excel dokument for kontrollkortet fane Resolution (krav). Oppløsningen ble bestemt akseptabel for begge kolonnene.

TCD vil detektere oksygen og argon likt da de retarderes likt gjennom kolonnen. Etter testing med forskjellige standarder viste det seg at standard med argon ble detektert, men ikke med



oksygen. Grunnet problemer med å detektere oksygen ble det bestemt å ikke montere oksygen og vann-filter for bæregassen. Kolonne ble deretter mettet med oksygen ved å kjøre luft som prøve gjentatte ganger til oksygen forble lik etter to kjøring.

### 3.3 Kalibrering

TCD ble kalibrert ved å bruke 2 standardgasser i henhold til vedlegg E, se vedlegg I.2 og I.3 for sertifikater. FID komponenter ble kalibrert med et punkt, og tvunget gjennom origo, se vedlegg I.1 for kalibreringsgass. GC'en ble sjekket fem dager senere, den nådde ikke grensene for metan og oksygen, og måtte derfor recalibreres. Dette trolig på grunn av kolonne ikke blitt stabil etter oksygen-metning.

Ved analyse gjennom ekstern injeksjonskanal, var det et problem at første kjøring viste for lave verdier for o-xylen, n-nonan og n-dekan. Temperatur på injektoren ble økt fra 250 °C til 275 °C. Deretter ble spyletid ble økt fra 5 min til 10 min. Etter hver endring ble standarden kjørt to ganger, og begge endringene ble vist til å redusere problemet. Prøvde til slutt med 15 minutter spyling, men ble ikke nevneverdig forbedret. Valgte å kjøre standard to ganger for å kompensere. Testet med rikgass gjennom fordampner, og tyngre komponenter var like ved første og andre injeksjon.

### 3.4 Prøvebehandling

Metode for prøveanalyser, se vedlegg E, ble skrevet og godkjent av instrumentansvarlig. Fra fasekonvolutt av en typisk rikgassprøve, se vedlegg F, vises det at man på prøver over mellom 90-115 bar, som er typisk for rikgass på Kårstø, må prøve oppvarmes til minimum 50 °C før injeksjon. Varmeteppet brukt er stilt inn på 90 °C slik at rikgassprøver ned mot 45 bar kan analyseres.

### 3.5 Linearitet og repeterbarhet

Linearitet ble sjekket for komponentene metan, etan, propan, nitrogengass og karbondioksid i henhold til interne valideringsprosedyrer for TCD. Tre standarder blir kjørt i tilfeldig rekkefølge, bestemt med en tilfeldig tall generator, fire paralleller per standard, totalt 12 kjøring, se vedlegg I.6 for standardgasser brukt [17, 18].

Repeterbarhetstest ble utført ved å kjøre 10 paralleller av standard for hver detektor, og sammenligne resultatene i henhold til interne valideringsprosedyrer [3, 4].

### 3.6 SLP

SLP på TCD ble delvis utført, dette ved å benytte to tidligere runder, 39 og 41. Begge ble kjørt tre ganger, deretter ble kontrollkortet, se vedlagt Excel dokument for kontrollkortet fane Usikkerhet og SLP, benyttet til utregning av En- og Z-verdi ved hjelp av formel 2.22 og 2.23. Disse gassene var lagret på laboratoriet sammen med resultat rapporten. GCen skal videre være påmeldt denne årlige kontrollen og være med på fullstendige SLP tester [21].

### 3.7 Usikkerhet

Usikkerheten på TCD ble dannet ved først å lage regresjonsformel mellom konsentrasjon og usikkerheten på de to brukte kalibreringsgassene, se vedlegg I.2 og I.3, dette legges sammen med ASTM D1945 grensen for komponenten i gitt konsentrasjonsområde, for beregninger se vedlagt Excel dokument for kontrollkort, fane Usikkerhet og SLP. For FID ble det benyttet usikkerheten til kalibreringsgassen, se vedlegg I.1 lagt sammen med usikkerheten i GPA2261 for komponenten. På n-Oktan, o-Xylen, n-Nonan og n-Dekan er usikkerheten satt som kalibreringsgass usikkerheten lagt sammen med 10 % av målt konsentrasjon

## 4 Resultat

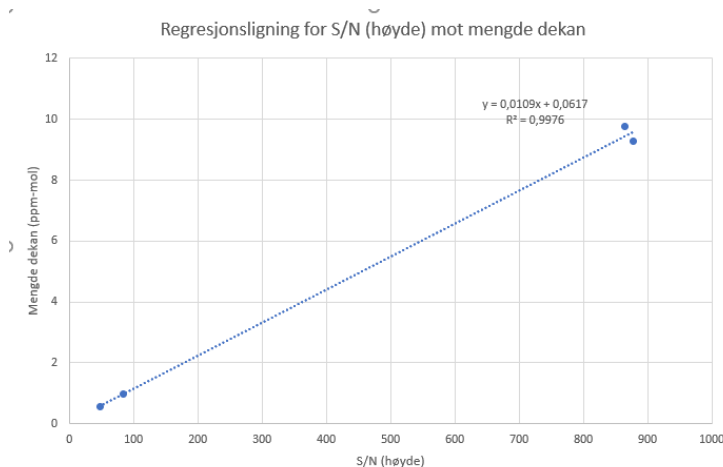
### 4.1 Deteksjonsgrenser

For å finne nedre deteksjonsgrense for FID ble det tatt kjøring av pentan-heksan standard og rikgass, samlet høydesignal og arealsignal på dekan-toppene, og dividerte på støysignalet målt av OpenLab CDS, se tabell 4.1 for S/N sammenligning for areal og høyde, og konsentrasjon av dekan. S/N og mengde ble satt opp mot hverandre for å lage en graf som ble ekstrapolert fra for å finne LOD og LOQ.

Tabell 4.1: Bestemmelse av LOD og LOQ fra signal-to-noise ekstrapolering

	Areal	S/N (Areal)	Høyde	S/N (Høyde)	Mengde dekan [ppm-mol]
<b>20.04 Rikgass</b>	1,0570	60,7460	0,8213	47,2029	0,56
<b>23.04 C5-C10 139440 2inj</b>	17,3422	1156,1467	13,1539	876,9267	9,28
<b>24.04 Rikgass 2inj</b>	1,8132	109,2259	1,4038	84,5651	0,99
<b>27.04 C5-C10 std 2inj</b>	17,9141	1112,6739	13,9282	865,1056	9,76

Det ble valgt å bruke verdier fra høyde da disse gav R-verdi nærmest 1 og høyest LOD/LOQ.



Figur 4.1: Graf av S/N (høyde) mot mengde dekan fra kjøring i tabell 4.1

Regresjonsformel fra figur 4.1, hvor x substitueres med  $S/N = 3$  for LOD, og  $S/N = 10$  for LOQ. Dette gir en LOD på 0,0944 ppm-mol og en LOQ på 0,171 ppm-mol. Fra dette ble nedre deteksjonsgrense på FID bestemt til å være 1 ppm-mol.

### 4.2 Oppløsning

Tabell 4.2 og 4.3 viser til oppløsningsverdier for henholdsvis TCD og FID. Der t er retensjonstid, W er tangentbredden og Rs er oppløsning, utregnet ved bruk av formel 2.8. ASTM D1945 stiller krav på  $R_s > 1,5$  [4], og ISO6975 krav er oppgitt i tabellen [15]. For utregninger se vedlagt Excel

dokument for kontrollkortet fane Resolution (krav), og for analyserapport eksempel se vedlegg I.3 og I.1.

Tabell 4.2: Oppløsning av TCD, funnet fra kjøring av TCD lav kalibreringsgass, se vedlegg I.3

<b>Topp1</b>	<b>Topp2</b>	<b>t<sub>1</sub></b>	<b>t<sub>2</sub></b>	<b>W<sub>1</sub></b>	<b>W<sub>2</sub></b>	<b>Rs</b>	<b>ISO6975</b>
n-Heksan	Propan	6,84	8,64	0,12	0,16	13,2	> 4*
Propan	i-Butan	8,65	9,59	0,16	0,23	4,86	> 1,5
i-Butan	n-Butan	9,59	10,31	0,23	0,26	2,91	> 4
n-Butan	i-Pentan	10,31	12,63	0,26	0,41	6,89	> 4
i-Pentan	n-Pentan	12,63	13,69	0,41	0,45	2,47	> 4
n-Pentan	Karbondioksid	13,69	16,75	0,45	0,27	8,58	> 4*
Karbondioksid	Etan	16,75	18,72	0,27	0,36	6,34	> 1,5
Etan	Oksygen	18,72	20,32	0,36	0,22	5,54	> 4*
Oksygen	Nitrogen	20,32	20,83	0,22	0,29	2,01	> 1,5
Nitrogen	Metan	20,83	22,13	0,29	0,48	3,36	> 2

\* Komponenter som har ventilbytte mellom seg, se vedlegg B

Tabell 4.3: Oppløsning av FID, valgt fra tilfeldig kromatogram

<b>Topp1</b>	<b>Topp2</b>	<b>t<sub>1</sub></b>	<b>t<sub>2</sub></b>	<b>W<sub>1</sub></b>	<b>W<sub>2</sub></b>	<b>Rs</b>	<b>ISO6975</b>
i-pentan	n-Pentan	9,25	9,63	0,06	0,05	7,03	> 4,0
n-Pentan	Syklopentan	9,63	10,90	0,05	0,05	23,74	> 1,5
Syklopentan	n-Heksan	10,90	11,76	0,05	0,05	17,07	> 1,5
n-Heksan	Benzen	11,76	13,07	0,05	0,05	27,74	> 1,5
Benzen	Sykloheksan	13,07	13,32	0,05	0,05	5,57	> 1,5
Sykloheksan	n-Heptan	13,32	14,35	0,05	0,04	23,52	> 1,5
n-Heptan	Metylsykloheksan	14,35	14,92	0,04	0,04	14,02	> 1,5
Metylsykloheksan	Toluene	14,92	15,74	0,04	0,04	20,45	> 1,5
Toluene	n-Oktan	15,74	16,75	0,04	0,04	26,93	> 1,5
n-Oktan	o-Xylen	16,75	18,57	0,04	0,04	50,67	> 1,5
o-Xylen	n-Nonan	18,57	18,87	0,04	0,04	8,42	> 1,5
n-Nonan	n-Dekan	18,87	20,77	0,04	0,04	54,06	> 1,5
n-Pentan	n-Heksan	9,63	11,76	0,05	0,05	41,80	> 15
n-Oktan	n-Nonan	16,75	18,87	0,04	0,04	59,80	> 30

### 4.3 Kalibreringskontroll

Tabell 4.4 og 4.5 viser til en kontrollkjøring av sertifisert gass for å verifisere kalibreringen. Målte verdier er hentet fra vedlegg J.1. Sertifisert verdi er hentet fra vedlegg I.4 og I.1.

Tabell 4.4: Kalibreringskontroll av TCD

	Målt verdi	Sertifisert verdi	Absolutt avvik	Relativt avvik [%]
Metan	85,569	84,541	0,02753	0,032
Etan	1,609	1,603	0,005510	0,342
Propan	4,885	4,89	-0,00457	-0,094
i-Butan	0,090	0,091	-0,00084	-0,932
n-Butan	0,070	0,07	-0,00037	-0,531
i-Pentan	0,208	0,21	-0,00237	-1,141
n-Pentan	0,181	0,18	0,00073	0,404
Heksan+	0,092	0,09	0,00200	2,174
Karbondioksid	7,395	7,42	-0,02519	-0,341
Nitrogen	0,903	0,905	-0,00243	-0,269

Tabell 4.5: Kalibreringskontroll av FID

	Målt verdi	Sertifisert verdi	Absolutt avvik	Relativt avvik [%]
i-Pentan	0,20470	0,2030	0,001700	0,830
n-Pentan	0,20071	0,1990	0,001710	0,852
Cyklopentan	0,01978	0,0196	0,000177	0,895
n-Heksan	0,09956	0,0986	0,000956	0,960
Cykloheksan	0,05001	0,0496	0,000407	0,814
Metylcykloheksan	0,02026	0,0200	0,000262	1,293
n-Heptan	0,08033	0,0795	0,000827	1,030
Toluen	0,01010	0,00997	0,000133	1,316
Benzen	0,02030	0,0201	0,000204	1,005
o-xylen	0,00175	0,00482	0,000026	1,489
n-Oktan	0,00488	0,0012	0,000064	1,310
n-Nonan	0,00299	0,00295	0,000037	1,239
n-Dekan	0,00097	0,00096	0,000005	0,518

## 4.4 Linearitet

Tabell 4.6 viser til linearitetskontrollen på TCD for metan, etan, propan, karbondioksid og nitrogengass. Sertifikat av gassene brukt kan ses i vedlegg G, nummerert med kulepenn. Disse ble kjørt fire ganger i pseudo tilfeldig rekkefølge. For kromatogram eksempel, se vedlegg G.2

Tabell 4.6: Linearitetskontroll på TCD for metan, etan, propan, karbondioksid og nitrogengass. Linearitet og nullpunkt tatt fra grafer i vedlegg G.1

	Konsentrasjon [mol%]	Standard avvik	Snitt areal	Linearitet	Nullpunkt
<b>Metan</b> <sup>1</sup>	96,0	17,83	46065	0,99997327	-1,07177961
<b>Metan</b> <sup>2</sup>	75,0	42,07	36206		
<b>Metan</b> <sup>3</sup>	35,0	46,96	21854		
<b>Etan</b> <sup>3</sup>	10,00	14,59	21854	0,99999964	-0,00537791
<b>Etan</b> <sup>2</sup>	5,00	4,99	3478,2		
<b>Etan</b> <sup>1</sup>	0,999	1,58	696,48		
<b>Propan</b> <sup>3</sup>	150	23,41	12152	0,99999117	0,03737275
<b>Propan</b> <sup>2</sup>	5,00	7,97	4092,1		
<b>Propan</b> <sup>1</sup>	1,002	4,22	826,50		
<b>Nitrogen</b> <sup>3</sup>	15,0	20,68	9207,72	0,99999497	-0,01569943
<b>Nitrogen</b> <sup>2</sup>	7,50	6,56	4622,1		
<b>Nitrogen</b> <sup>1</sup>	1,000	1,44	617,21		
<b>Karbondioksid</b> <sup>3</sup>	15,0	20,86	9899,9	0,99999707	0,03253415
<b>Karbondioksid</b> <sup>2</sup>	7,50	8,35	4927,9		
<b>Karbondioksid</b> <sup>1</sup>	1,000	0,28	644,54		

<sup>1,2,3</sup> Hentet fra henholdsvis standard gass 1,2 og 3.

Tabell 4.7 viser til linearitetskontroll der det benyttes hver standards areal/konsentrasjon forhold. Avvikene i tabellen er de relative avvikene mellom hver standard og snittet, Dersom absoluttverdien av disse er < 5 % anses GCen som lineært [18], beregninger er utført under fanen linearitet i vedlagt Excel dokument, Kontrollkort. For kromatogram eksempel se vedlegg G.2

Tabell 4.7: Linearitetskontroll i henhold til GL0005

	Metan	Etan	Propan	Karbondioksid	Nitrogen
Snitt [areal/mol%]	483	696	818	616	654
Std.1 [areal/mol%]	480	697	825	617	645
Std.2 [areal/mol%]	483	696	818	616	657
Std.3 [areal/mol%]	486	695	810	614	660
Avvik.1 [areal/mol%]	0,60	-0,17	-0,86	-0,23	1,43
Avvik.2 [areal/mol%]	0,00	0,02	-0,08	-0,08	-0,49
Avvik.3 [areal/mol%]	-0,60	0,15	0,94	0,32	-0,94

## 4.5 Repeterbarhet

Tabell 4.8 viser til repeterbarhetstest utført på TCD detektor, der sertifikatverdiene er hentet fra vedlegg I.3, og 95 % konfidensintervall er regnet ut ifra formel 2.21. For kromatogram eksempel se vedlegg H.1

Tabell 4.8: Repeterbarhet kontroll for TCD, med 95 % konfidensintervall

	<b>GPA krav</b>	<b>Std. avvik 95 % konfidens intervall</b>	<b>Sertifikat verdi [mol%]</b>	<b>Snitt verdi [mol%]</b>
<b>Metan</b>	< 0,0362	0,0101	95,83	95,82
<b>Etan</b>	< 0,0156	0,0027	2,008	2,007
<b>Propan</b>	< 0,0084	0,0006	1,006	1,010
<b>i-Butan</b>	< 0,0079	0,0014	0,3005	0,3013
<b>n-Butan</b>	< 0,0072	0,0015	0,3000	0,2997
<b>i-Pentan</b>	< 0,0051	0,0010	0,1014	0,1022
<b>n-Pentan</b>	< 0,0063	0,0017	0,1007	0,1023
<b>n-Heksan</b>	< 0,0064	0,0013	0,0513	0,0527
<b>Karbondioksid</b>	< 0,0024	0,0007	0,1938	0,1912
<b>Oksygen</b>	n/a	0,0013	0,0084	0,0076
<b>Nitrogen</b>	< 0,0221	0,0026	0,1025	0,1030

Tabell 4.9 viser til repeterbarhet kontroll utført på FID detektor, der sertifikatverdiene er hentet fra vedlegg I.1, og 95 % konfidensintervall er regnet ut ifra formel 2.21. For kromatogram eksempel se vedlegg H.2

Tabell 4.9: Repeterbarhet kontroll for FID med 95 % konfidensintervall

	<b>GPA krav</b>	<b>Std. avvik 95 % konfidens intervall</b>	<b>Sertifikat verdi [mol%]</b>	<b>Snitt verdi [mol%]</b>
<b>i-Pentan</b>	< 0,0060	0,0008	0,2030	0,2027
<b>n-Pentan</b>	< 0,0072	0,0008	0,1990	0,1987
<b>Syklopentan</b>	< 0,0034	0,0001	0,0196	0,0196
<b>n-Heksan</b>	< 0,0076	0,0003	0,0968	0,0984
<b>Sykloheksan</b>	< 0,0064	0,0001	0,0496	0,0495
<b>Metylsykloheksan</b>	< 0,0051	0,0001	0,0200	0,0200
<b>n-Heptan</b>	< 0,0072	0,0002	0,0795	0,0795
<b>Toluen</b>	< 0,0043	0,0001	0,0100	0,0100
<b>Benzen</b>	< 0,0051	0,0001	0,0201	0,0201
<b>n-Oktane</b>	< 0,0027	0,0000	0,0048	0,0048
<b>o-Xylen</b>	< 0,0036	0,0000	0,0017	0,0017
<b>n-Nonan</b>	< 0,0031	0,0001	0,0030	0,0030
<b>n-Dekan</b>	< 0,0024	0,0001	0,0010	0,0010

## 4.6 SLP

Tabell 4.10 og viser En- og Z-verdi regnet fra formel 2.22 og 2.23, usikkerheter er absolutt med 95 % konfidensintervall, for lab er den utregnet fra absolutt verdiene av usikkerhet til kalibreringsgassen og ASTM grensen sammenlagt. Målt verdi er snitt av tre målte verdier av SLP gassen, for beregninger se vedlagt Excel dokument fane Usikkerhet og SLP. Analyserapport eksempel ses i vedlegg J.2.

Tabell 4.10: Kjøring av tidligere SLP, runde 39

	Målt verdi	Usikkerhet lab	Referanse verdi	Usikkerhet referanse	En-verdi	Z-verdi
Metan	83,07	0,194	86,03	0,17	0,15	0,31
Etan	8,475	0,070	8,505	0,026	-0,40	-0,59
Propan	2,200	0,050	2,199	0,007	0,01	0,03
i-Butan	0,452	0,028	0,454	0,0014	-0,05	-0,15
n-Butan	0,451	0,028	0,453	0,0014	-0,07	-0,22
i-Pentan	0,298	0,028	0,300	0,0015	-0,06	-0,30
n-Pentan	0,301	0,028	0,305	0,0015	-0,14	-0,67
n-Heksan	0,060	0,007	0,060	0,0005	0,02	0,08
Nitrogen	4,303	0,062	4,310	0,04	-0,09	-0,16
Karbondioksid	0,392	0,029	0,400	0,004	-0,28	-1,37

Tabell 4.11: Kjøring av tidligere SLP, runde 41

	Målt verdi	Usikkerhet lab	Referanse verdi	Usikkerhet referanse	En-verdi	Z-verdi
Metan	86,66	0,16	86,65	0,17	0,04	0,07
Etan	1,009	0,050	1,004	0,004	0,11	0,89
Propan	1,00	0,050	1,004	0,004	0,01	0,07
i-Butan	0,071	0,007	0,706	0,00035	0,09	0,45
n-Butan	0,070	0,007	0,071	0,00035	-0,01	-0,05
i-Pentan	0,070	0,007	0,070	0,0005	0,00	0,00
n-Pentan	0,070	0,007	0,069	0,0005	-0,01	-0,49
n-Heksan	0,090	0,007	0,091	0,0006	0,05	0,13
Nitrogen	9,977	0,074	9,999	0,03	-0,33	-0,26
Karbondioksid	0,985	0,051	1,000	0,007	-0,39	-1,33

## 4.7 Måleområde og usikkerhet

Tabell 4.12 og 4.13 viser til måleområdet for hver komponent, i tillegg til utregnet usikkerhet til en eksempel konsentrasjon. Beregningene for TCD usikkerheten er gjort i kontrollkortet, se vedlagt Excel dokument for kontrollkortet fanen Usikkerhet og SLP. For FID usikkerhets beregninger se 3.7.

Tabell 4.12: Måleområdet og eksempel usikkerhet etter gitte konsentrasjonen for TCD

	Måleområde [Mol%]	Konsentrasjon [mol%]	Usikkerhet [mol%]
Metan	50-100	86,650	0,164
Etan	0,02-25,0	1,009	0,050
Propan	0,02-15,0	1,000	0,050
i-Butan	0,02-3,0	0,071	0,007
n-Butan	0,02-3,0	0,070	0,007
i-Pentan	0,02-1,0	0,070	0,007
n-Pentan	0,02-1,0	0,070	0,007
Heksan+	0,02-1,0	0,090	0,007
Nitrogen	0,02-15,0	9,977	0,074
Karbondioksid	0,02-10,0	0,985	0,051



Tabell 4.13: Måleområdet og eksempel usikkerhet etter gitte konsentrasjonen for FID

	<b>Måleområde [Mol%]</b>	<b>Konsentrasjon [mol%]</b>	<b>Usikkerhet [mol%]</b>
<b>i-Pentan</b>	0,1015-0,4060	0,203	0,0059
<b>n-Pentan</b>	0,0995-0,3980	0,199	0,0065
<b>Syklopentan</b>	0,0098-0,0394	0,0196	0,0025
<b>n-Heksan</b>	0,0493-0,1972	0,0986	0,0057
<b>Sykloheksan</b>	0,0248-0,0998	0,0496	0,0046
<b>Metylsykloheksan</b>	0,0100-0,0400	0,0200	0,0036
<b>n-Heptan</b>	0,0394-0,1590	0,0795	0,0053
<b>Toluen</b>	0,0050-0,0200	0,00997	0,0030
<b>Benzen</b>	0,0100-0,0402	0,0201	0,0036
<b>n-Oktane</b>	0,0024-0,0098	0,00482	0,00063
<b>o-Xylen</b>	0,0008-0,0034	0,00172	0,00022
<b>n-Nonan</b>	0,0015-0,0060	0,00295	0,00038
<b>n-Dekan</b>	0,0005-0,0020	0,00096	0,00015

## 5 Diskusjon

GC ble valgt ovenfor FTIR spektrometri da IR ikke kan analysere gass-sammensetningen som var ønsket. Spesifikt kan ikke IR kvantifisere diatomiske molekyler. FTIR kunne blitt brukt i samsvar med TCD, men FTIR har et mindre lineært område enn FID,  $10^3$  for IR mot  $10^6$  for FID [5, 14]. Fra Matriks AS ble MS detektor ikke anbefalt da målet med analysen kunne bli lettere oppnådd med TCD og FID.

### 5.1 Optimalisering av ventil- og temperaturprogram

Temperatur- og ventilbytte-programmet ble justert på ved å redusere spyletiden i metoden med 45 sekunder da det ble innførte vakuumering før prøveinjeksjon, og kortet ned 1,5 minutter på slutten av temperatur- og ventilbytte-programmet da ingen ønskede prøvekomponenter eluerte i dette tidsrommet. Karbonmonooksid ble eluert etter metan, men oppgavegiver hadde ikke behov for å detektere denne komponenten, så den ble kuttet for å redusere analysetiden. Om nødvendig kan det legges til to minutter på slutten av ventilbytte-programmet for å få ut en karbonmonoksid-topp i en alternativ metode.

### 5.2 Bæregass

Bæregassen som benyttes her er helium. Denne bæregassen ble valgt da den gir høy effektivitet ved de høye gasshastighetene, som en får i kapillærkolonner grunnet dens lave areal. Nitrogen var ikke et alternativ da dette er en komponent en ønsker å kvantifisere i prøve. Hydrogengass kunne også blitt brukt, og er billigere enn helium, men det fører til større HMS risiko, og oppgavegiver ønsket heller helium. Det ble laget en standby-metode som reduserer bæregassbruket fra 84,6 mL/min til 14,00 mL/min.

### 5.3 Injektor

Grunnet trykk og temperatur på analytt blir det unødvendig kompleks å forhindre to faser ved sprøyteinjeksjon. PTV gir risiko for fjerning av mest flyktige komponenter, og brukes derfor ikke for injeksjon i pakkede kolonne. Prøve injiseres direkte i kolonne på pakkede kolonne-kanalen [1]. Injeksjon til kapillær går gjennom en splitt-injektor som benytter forholdet 1:50 siden volumet en kan injisere i kapillærkolonne er mindre enn 0,25 mL. Det ble vurdert å øke splitten for å sjekke LOD, men bestemte oss for at det var unødvendig da en kjøring av rikgass viste 0.6 ppm-mol, og hadde en klart detekterbar topp. Standard har en konsentrasjon på 10 ppm, og med to punkter kunne det ekstrapoleres ut i fra S/N verdier til disse to toppene, hvor signal er enten areal eller høyde. Støyverdi ble funnet gjennom OpenLab CDS. Fire kjøring, to av standard og to av rikgass ble brukt til å sette opp en S/N mot mengde dekan, og fra denne kurven ble det ekstrapolert for LOD og LOQ, hvor LOD var 3x S/N og LOQ var 10x S/N. Dette resulterte i en LOD på 0,1 ppm og LOQ på 0,2 ppm. Fra tidligere analyser ble det bestemt å sette LOQ til 1 ppm-mol, da dette er deteksjonsgrensen for andre GCer på laboratoriet.

Ved sjekk av FID ble standard injisert gjennom ekstern injeksjonsport. Denne går ikke gjennom fordampner, og dette medførte at n-oktan og tyngre komponenter ble for lave ved første injeksjon. Andre injeksjon gav tydelig høyere konsentrasjoner. Det kan også ses at de tyngre komponentene fortsatte å øke etter andre injeksjon, men betydelig lavere, se vedlagt Excel dokument fane grunnlag til grenser C6+ og rep. Dette antyder at reell verdi ikke blir målt ved andre injeksjon. Inntil det blir montert et oppvarmingssystem på den eksterne injeksjonsporten blir dette ikke ordnet. For å korrigere dette er det bestilt varmeteppe, det er også mulig å legge isolert varmekabel frem til standardgass tilkoblingen, da dette og røret før fordampneren til prøven er de eneste som mangler isolasjon. Det ble valgt å kalibrere med andre og tredje injeksjon da disse var tilstrekkelig like, og disse vil bli benyttet ved analyse, men instrumentet må mest sannsynlig recalibreres når varmeteppe er tatt i bruk. Inntil videre er det anbefalt å kjøre parallell for prøver på FIDen. Dette problemet kan også komme av en feil med standard bestilt, men det var ingen lignende standarder tilgjengelig for testing.

## 5.4 Kolonner

Flerkolonne systemet som kom montert fra Matriks AS er noe de har testet ut ved tidligere leveranser. Fra deres erfaring viser det seg at selv om UC W982, DC-200 og HP-PONA er alle PDMS kolonner har de ulik affinitet mot komponentene. Hovedsaklig vil disse retardere upolare og svakt polare forbindelser ved bruk av dispersjonskrefter. UC W982 er en kort kolonne som benyttes for backflushing. Denne samler heksan og tyngre komponenter til en målbar topp. DC-200 skal deretter skille de siste tyngre komponentene propan til pentan, som også vil bli separert i UC W982 ved to passeringer, deretter sendt til detektor. Her kunne de aller fleste typer PDMS kolonner vært benyttet, hovedsaklig vil man ha kortest mulig vandring av heksan+komponenter i den første kolonnen sånn at toppen har minst mulig eddy/langsgående diffusjon, da dette fører til usymmetrisk/splittet topp når de samles igjen i backflushen. Hayesep Q vil starte separasjon på de resterende komponentene, derav etan og karbondioksid blir tilstrekkelig separert og sendt til TCD. Hayesep Q kunne også separert metan om denne ble forlenget, da dette er gjort på en lignende GC ved samme laboratorium. Metan, nitrogen og oksygen som gjenstår blir videre separert av Molsieve 5A kolonnen før de går til detektor. Se vedlegg H.1 for eksempel på kromatogram. Alternativt kunne man ha benyttet Molsieve 13X istedenfor 5A som på en annen GC ved samme laboratorium. 13X er mer universal og har større hulrom (0,8 nm) enn 5A (0,5 nm) [10]. Derfor er 5A best egnet for mindre komponenter som her. For en beskrivelse av ventilbytte og hvor komponenter separeres se vedlegg C. For FID er det ikke noen ventilbytter annet enn ved injeksjon, her vil komponentene retarderes av dispersjonskrefter, som er relatert til molekylstørrelse, se vedlegg H.2 for eksempel på kromatogram.

Grunnlaget for fire pakkede kolonner i kolonneløpet til TCD er for å redusere analysetiden. Om en skulle hatt en kolonne som kunne utført samme separasjon ville dette tatt flere timer. En måtte hatt en lang kolonne som kunne separert oksygen/nitrogen/metan, og kolonner som gjør dette vil også retardere heksan+ betydelig mye mer. Eksempel på dette ved driftslaboratoriet er en detaljert hydrokarbon analyse for nafta med analysetid på 200 minutter, som separerer butan til dodekan. Uansett om separasjon hadde blitt oppnådd ville ikke oppløsningen vært tilstrekkelig for lette komponenter.

En problemstilling som kom opp flere ganger var mangel på oksygen gjennom kolonnen til TCD. Det ble antatt at det var enten Hayesep Q eller molsieve kolonnen som var problemet da begge disse retarderer med flere ulike mekanismer, men leverandør Matriks AS mente dette kom fra at Hayesep Q kolonne måtte mettes med oksygen for å oppnå en likevekt for adsorpsjon. Denne antagelsen kommer av kondisjoneringstemperatur for de forskjellige kolonnene. Molsieve kolonnen har makstemperatur på 400 °C, mens Hayesep Q kolonnen har makstemperatur på 275 °C,

og instrumentet ble kondisjonert før det ble sendt til Kårstø ved 200 °C. Kan være Hayesep Q ble kondisjonert for nært sin maks temperatur. Dette gjorde at Hayesep Q kolonnen fungerte som et oksygenfilter. Problemet ble også funnet til å kunne delvis oppstå av bæregassfilteret som fjernet oksygen og fuktighet fra helium bæregassen, så filteret ble deaktivert. Vår antagelse er at dette gjorde bæregassen for ren slik at kolonnen ikke klarte å opprettholde en likevekt. Dette kan være en defekt med kolonnen da dette ikke skulle vært et problem i følge Matriks AS. Kolonnen ble mettet ved å kjøre luft inn som prøve gjentatte ganger over flere døgn. Det ble bestemt, etter diskusjon med oppgavegiver at det var unødvendig å ha filteret på plass da vi har tilfredsstillende rene bæregasser. Det kan derimot føre til at vi må kondisjonere molsieve kolonnen årlig, da denne vil absorbere eventuell fuktighet.

## 5.5 Detektor

Ved valg av detektor finnes det mange typer. NPD ble sett bort ifra ettersom det ikke er nitrogrenforbindelser i prøven, men bare ren nitrogengass. FTIR var heller ikke en mulighet siden den ikke kunne kvantifisere oksygen, der K-lab ønsker spor analyse av dette. Oksygen kan også bety lekkasje på prøvetakings utstyr eller ved injeksjon. MS er godt egnet til kvalitativ analyse, men den gir også gode resultater under kvantitative analyser [2]. Den krever derimot strenge prosedyrer, og krevende databehandling for å sikre troverdige verdier. I tillegg vil GCen operere under trykk mens MS er i vakuum, noe som setter strenge krav til koblinger [6]. Bedriften har heller ikke noe programvare som støtter MS, samt at en MS er vesentlig dyrere enn de fleste andre detektortyper. Dette fører til ekstra utgifter. FID kan ikke detektere metan [1], som er hovedkomponenten til riggass, men er god til å kvantifisere lave konsentrasjoner av tyngre hydrokarboner. Ved bruk av FID trenger en derfor TCD i tillegg for å måle lettere hydrokarboner, oksygen, nitrogen og karbondioksid. Dette gir også muligheten for å kalibrere FID for kvantifisering av pentan og tyngre, og TCD for lettere komponenter i høyere konsentrasjons områder, da prøvegassen består av 60-99% metan, se vedlegg A for komposisjon.

Det oppstod en problemstilling når vi kalibrerte kun en detektor. Dagens lufttrykk og lufttrykk ved kalibrering blir kompensert for av OpenLab CDS, men begge detektorer trengte ikke bli kalibrert med samme hyppighet. Om det er ulike lufttrykk for de forskjellige kalibreringsdagene vil kun en av detektorene bli kompensert for. Det ble bestemt å kompensere for TCD i første omgang da denne var viktigst for laboratoriet sine umiddelbare behov, men det undersøkes om det er mulig å kompensere for flere lufttrykk for forskjellige signaler i samme kjøring. Inntil videre vil dette medføre større usikkerhet for analyser på FID, som vil variere med lufttrykkes avvik fra lufttrykket ved kalibrering av TCD.

## 5.6 Måleområde

Fra ASTM D1945 er måleområde definert som 2 x standardverdi og/eller 1/2 x standardverdi, se vedlegg E for måleområde på TCD og FID [4]. Det ble bestemt å sette nedre deteksjonsgrense til 1 ppm-mol ut i fra S/N beregningene og tidligere erfaringer, men denne er avhengig av å ha en standard som kunne verifisere at detektoren kunne kvantifisere komponenter så lavt. Dette førte til et noe innsnevret måleområde. Det ble kjørt prøver med en benzenstandard som var tilgjengelig med konsentrasjon 2,1 ppm-mol, men denne ble analysert til å være noe lavere enn sertifikatet tilsa, 1,7 ppm-mol, se vedlegg J.4 for standardsertifikat. Dette antyder at instrumentet ikke er like nøyaktig langt utenfor sine måleområder, se tabell 4.13. Men ettersom vi bare hadde en standard for tyngre komponenter tilgjengelig kunne det ikke bli to-punktskalibrert, som gjorde det vanskelig å bestemme om komponenter er lineære i det lave området. Inntil det blir kjøpt inn flere standarder kan ikke måleområdet utvides. Det ble ikke utført S/N sjekk for

TCD da det ble utført linearitets kontroll for denne detektoren. Dette fører også til et utvidet måleområde for komponentene inkludert i linearitetskontrollen. Minste rapporterbare verdi ble satt til 0,02 mol% da laveste komponenten i kalibreringstandard, n-heksan, hadde verdi på 0,050 mol%. Halverte det, og satte dette som laveste rapporterbare verdi, 0,02 mol%. Dette kunne bli gjort siden detektor var kalibrert med to standarder, og 0,02 mol% er langt over LOQ. Det ble observert deteksjon under 0,01 mol%.

## 5.7 Linearitet og repeterbarhet

Linearitets kontroll ble utført i henhold til WR2624 og GL0005 fra Equinors interne valideringsprosedyre. Det ble ikke funnet noen måte å utføre ASTM D1945 linearitets kontroll som krevde en kontrollert økning av trykk i injeksjonsloopen [4]. Regulator på standardflaske har ikke har nøyaktig nok manometer for å utføre denne testen presist. Dette kunne kanskje blitt utført med PCM, men vet ikke om denne heller er nøyaktig nok. Det var ikke tilstrekkelig med tid til å sjekke om dette var mulig å gjennomføre, men oppgavegiver har blitt anbefalt om å undersøke dette.

Repeterbarhet ble gjennomført i samsvar med ASTM D1945, GPA2261 og interne valideringsprosedyrer. Fra ASTM D1945 og GPA2261 kreves kun to like kjøring etter hverandre for å teste repeterbarhet [3, 4], men interne valideringsprosedyrer anbefaler minst seks kjøring. Det ble valgt å foreta 10 kjøring da dette var normal praksis på laboratoriet oppgaven ble utført. For repeterbarhet på TCD ble det bare utført ni kjøring da en av kjøringene ikke kunne brukes grunnet dårlig reduksjonsventil på gassflaske ved andre injeksjon. Det ble valgt å forholde oss til kravene stilt fra GPA2261 da disse var strengere enn ASTM D1945, se tabell 2.7.

## 5.8 Reproduserbarhet og SLP

Reproduserbarhet er planlagt å gjennomføre på instrumentet i fremtiden i forbindelse med akkreditering av TCD. Akkreditering er en frivillig kvalitetstest utført for å bevise analysens pålitelighet ovenfor deres kunder. Reproduserbarhet ble ikke prioritert da en pandemi tok sted. Planen var å ta ut to rikgass-prøver på to forskjellige sylindere, analysere dem på vårt instrument med fem paralleler per sylinder, og sende dem til to forskjellige laboratorier. Intertek west lab, Petrotech Haugesund, PVT lab Sandsli og Rotvoll kan alle utføre denne analysen. Intern reproduserbarhet kunne blitt utført, men det ble lite tid. Dette blir utført i løpet av sommeren. Intern reproduserbarhet utføres ved at en operatør utfører analyser over minst fem ulike dager for å fange opp variasjoner fra dag til dag, og en annen operatør utfører samme prøvfrekvens. Det bør være en uke mellom hver operatør sine prøvfrekvenser [17].

SLP 41 på TCD som ble delvis utført gav gode resultater der alle komponenter foruten karbondioksid var innen for grensene, se tabell 4.11. SLP 39 gav også gode resultater der igjen bare Z-verdien på karbondioksid var utenfor, se tabell 4.10 denne var -1,33 på SLP 41 og -1,37 på SLP 39. Dette er da et suspekt resultat, men man ser også at karbondioksiden har et negativt avvik i kontrollen, se tabell 4.4, og i grafen for karbondioksid i fanen CO<sub>2</sub> i kontrollkortet, se vedlagt Excel dokument for kontrollkortet, ligger den jevnt i forhold til den faktiske verdien. Siden dette avviket er lite og kontrollert, ses det ikke på som grunnlag til rekalkibrering, og vil bli korrigeret når den må kalibreres av andre grunner. GCen vil videre bli meldt opp for å være med i fullstendige SLP runder. Den vil også da bli meldt opp for test av FID. Denne kunne ikke sjekkes nå ettersom laboratoriet ikke har testet for tyngre komponenter enn n-Heksan tidligere.

## 5.9 Usikkerhet

Usikkerheten var først satt som  $3 \cdot SD$  avvik fra repeterbarhetstestene utført på TCD og FID, siden disse testene var utført samme dag viste det seg å stille meget strenge krav, dette ville da ført til at begge detektorene måtte kalibreres likt og med høy frekvens. For å unngå dette ble TCD usikkerheten utvidet til å være ASTM D1945 grenser addert med kalibreringsgassens usikkerhet, med tanke på fremtidig akkreditering av GCen. Driftslaboratoriet har andre akkrediterte GCer som benytter seg av denne metoden og det har vist seg å gi tilstrekkelig med kontroll av avvik.

FID usikkerheten ble utvidet, men siden det ikke var tilsvarende utstyr her på laboratoriet, ble det heller valgt å benytte grensene for GPA2286, se tabell 2.7, da denne stiller strengere krav, i tillegg er FIDen vist til å være meget stabil og ASTM D1945 ville gitt for stor usikkerhet i forhold til den målte konsentrasjonen. N-Oktan, o-Xylen, n-Nonan og n-Dekan benytter derimot 10% av konsentrasjonen lagt sammen med usikkerheten til kalibreringsgassen. Dette siden GPA grensene gir for stor usikkerhet i disse lave konsentrasjonene, og 10% er vanlig praksis ved Equinors laboratorier. Disse har da ikke noen alarmgrense men bare aksjonsgrense i kontrollkortet, se vedlagt Excel dokument for kontrollkortet, og vil som alle andre komponenter bli kontrollert at det ikke overstiger dette.

## 5.10 Oppløsning

Krav til oppløsning er strengere i ISO6975 enn ASTM D1945. Det ble valgt å følge ISO6975, men det viste seg å være utfordrende for enkelte komponenter. Oppløsningen mellom isobutan-normalbutan og isopentan-normalpentan ble for lav, krav på  $> 4$  i følge ISO6975, se tabell 4.2 for oversikt over oppløsning for TCD kjøring. Det kunne ha blitt oppnådd ved å senke temperaturen i ekstern ovn og utvide analyssetiden, men arbeidet det hadde påført var ikke verd gevinsten. En kunne også ha forlenget kolonnenlengden for kolonne C, DC-200, som ville gitt komponentene lengre tid på å separere, se vedlegg C. Dette ville ført til lengre analysetid, og hele ventilprogrammet måtte blitt forskøvet noen minutter. Dette ville også endret oppløsningen for komponenter som kommer etter pentan [4, 15].

Fra driftslaboratoriets erfaringer er det tilstrekkelig baselinjeseparasjon for analysen da konsentrasjon av butan og pentan er relativt lave i rikgass. Det ble også kjørt en isobutan standard for å vise at det var tilstrekkelig separasjon, se vedlegg I.5 for sertifikat, og vedlegg J.3 og J.5 for injeksjon av isobutan standard og rikgass. Etter diskusjon med Kårstø driftslaboratoriet og Matriks AS ble det besluttet at dette var tilfredsstillende. For FID ble oppløsningen akseptabel ved kjøring av standardgass, se tabell 4.3, dette inkluderte ISO6975 sine krav for spor analyse av lette aromater og sykloparafiner, foruten komponenter før i-pentan da de ikke tas med i FID. Ved kjøring av rikgass vil det være mange flere topper, og det vil være vanskelig å oppfylle kravet på  $> 1,5$ , se vedlegg J.5 [15].

## 5.11 Anbefalinger for videre arbeid

- Montere varmeteppe i forbindelse med prøvepreparering, helst med stor nok diameter til å kunne brukes på standardflaske (15cm).
- Legge varmekabel og isolasjon helt frem til standardgass tilkoblingen.
- Skaffe en standard til for kontroll av FID slik at to punkts-kalibrering kan utføres. Kan da ekspandere måleområde.

- Reproduserbarhetskontroll, både intern og ekstern, burde utføres i henhold til GL0005 [18]. Det kan også oppsøkes om det finnes en SLP som FID analysen for å teste nøyaktigheten til denne analysen.
- Sjekk med leverandør av OpenLab CDS om det er mulig å legge inn flere lufttrykk-korreksjoner i samme kjøring for ulike signaler.
- For å bestemme endelig usikkerhet burde det tas analyser fra standardgass over et lengre tidsrom, for eksempel 15 prøver spredd over tre måneder. Dette kan gjøres i forbindelse med intern reproduserbarhet [17].
- Lage grupper i rapport-metode for OpenLab CDS hvor grupper blir lagt sammen på FID. Eks. aromater, naftener, parafiner. Dette er bestilt sammen med instrumentet, og skal dermed utføres av Matriks AS.

## 6 Konklusjon

Instrumentet ble valgt etter anbefaling av Matriks AS fra oppgavegivers beskrivelse av ønsket analyse. TCD/IR ble bortvalgt da IR har et relativt lavt lineært område,  $10^3$ , i forhold til FID,  $10^6 - 10^7$ . MS er mest brukt for sporanalyser, og er vanskelig å benytte for kvantitative analyser av komplekse prøver [6].

Det ble foretatt LOD og LOQ undersøkelse på FID. Dette gav en LOD på 0,1 ppm-mol og LOQ på 0,2 ppm-mol. Fra dette ble nedre rapporterbare verdi satt til 1 ppm-mol for FID. TCD ble ikke sjekket da det ble utført to punkts-kalibrering, og laveste rapporterbare verdi ble satt til 0.02 mol% grunnet n-heksan konsentrasjon i kalibreringsgass.

Måleområdet ble bestemt ut i fra standardgasser og linearitetskontroll, se tabell 4.12 og 4.13. For FID som bare hadde en kalibreringsstandard ble måleområdet 2x standardverdier til  $(1/2)x$  standardverdier, i samsvar med ASTM D1945 [4]. TCD ble kalibrert med to standarder, og har derfor et utvidet måleområde.

Linearitetskontroll for TCD ble utført med tre standarder for fem komponenter, metan, etan, propan, nitrogengass og karbondioksid, med ulike konsentrasjonsnivåer. Prøvene ble kjørt i psuedo-tilfeldig rekkefølge samme dag, se tabell 4.6. Utfallet var en linearitet på  $> 0,9999$  for alle komponenter. Utførte i tillegg en linearitetskontroll hvor areal/konsentrasjon forholdet ble benyttet, og det relative avviket mellom hver individuell standard og snittet, se tabell 4.7.

Repeterbarhet ble utført på TCD og FID, se vedlegg I.1 og I.3 for gasser brukt. GPA2261 hadde strengeste krav til repeterbarhet og ble tilfredsstilt, se tabell 4.8 og 4.9.

SLP runde 39 og 41 utført med karbondioksid Z-verdi som eneste suspekt resultat, se tabell 4.10 og 4.11. Komponent blir litt lav ved kalibreringskontroll, men holder avviksgrensene satt i kontrollkortet, se vedlagt Excel dokument for kontrollkortet. Ser fra trend at den har vært litt lav, som stemmer overens med SLP-resultatene.

Usikkerhet ble beregnet fra summen av standardavvik fra repeterbarhet og usikkerheten til standardgass. For TCD ble det valgt å bruke ASTM D1945 pluss usikkerhet fra standardgass da dette er blitt brukt for lignende GCer for oppgavegiver, og for fremtidig akkreditering av instrumentet vil det føre til mindre arbeid. For FID ble standardavvik fra GPA2261 brukt for komponenter opp til n-oktan. For n-oktan, n-nonan, o-xylen og n-dekan gav store avviksgrenser, så det ble valgt sette grensen til 10 %. Usikkerhet for komponenter kan ses i tabellene 4.12 og 4.13.

Kontrollkortet blir benyttet for loggføring av kalibreringskontroll og instrument historikk. Det benyttes også for linearitet, repeterbarhet, intern/ekstern reproducerbarhet, usikkerhetsberegninger, SLP, Sjekk for ASTM/GPA krav, oppløsningsberegninger og bestemmelse av alarm og tiltaksgrenser.



# Bibliografi

- [1] Erich Heftmann. Chromatography, 1967.
- [2] Gregory Abraham, Nicolas Gascoin, Philippe Gillard, and Marc Bouchez. Real-time method for the identification and quantification of hydrocarbon pyrolysis products: Part i. development and validation of the infra red technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(2):368–376, 2011.
- [3] Gas Processors Association (GPA). Gpa2261, 2019. Hentet: 06-05-2020.
- [4] ASTM international. Astm d1945, 2019. Hentet: 17-03-2020.
- [5] Practical gas chromatography : A comprehensive reference, 2014.
- [6] O. David (Orrin David) Sparkman. Gas chromatography and mass spectrometry : a practical guide, 2011.
- [7] Fundamentals of analytical chemistry, 2014.
- [8] MJE Golay. Amsterdam symposium, 1958.
- [9] Suresh Seethapathy and Tadeusz Gorecki. Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta*, 750:48–62, 2012.
- [10] Harald Rotzsche. Stationary phases in gas chromatography, 1991.
- [11] Cambridge Advanced Learner's Dictionary Thesaurus. Cambridge dictionary, 2020. Hentet: 11-03-2020.
- [12] D A Armbruster, M D Tillman, and L M Hubbs. Limit of detection (LQD)/limit of quantitation (LOQ): comparison of the empirical and the statistical methods exemplified with GC-MS assays of abused drugs. *Clinical Chemistry*, 40(7):1233–1238, 01 2020.
- [13] S. Ekelöf. The genesis of the wheatstone bridge. *Engineering Science and Education Journal*, 10(1):37–40, 2001.
- [14] Barbara H Stuart. Infrared spectroscopy : Fundamentals and applications, 2004.
- [15] Standard Norge. Iso6975, 2005. Hentet: 06-05-2020.
- [16] Asta Sande Urtegaard. Wr2628, 2018. Hentet: 14-05-2020.
- [17] Asta Sande Urtegaard. Wr2624, 2016. Hentet: 11-05-2020.
- [18] Kjell Arne Ulvund. G10005, 2018. Hentet: 11-05-2020.
- [19] Gas Processors Association (GPA). Gpa2286, 2014. Hentet: 06-05-2020.
- [20] Per Chr Hagen. Innføring i sannsynlighetsregning og statistikk, 1996.
- [21] VSL. Vsl interlaboratory comparison, 2018. Hentet: 12-05-2020.

## 7 Vedlegg

## **A Datablad Naturgass**

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

#### AVSNITT 1: Identifikasjon av stoffet/stoffblandingen og av selskapet/foretaket

##### 1.1. Produktidentifikator

Handelsnavn:	Naturgass (Statoil, norsk sokkel)
Stoffnavn:	Naturgass.
CAS Nr:	8006-14-2
EC-nummer:	232-343-9
REACH-reg.nr.:	Unntatt fra REACH-registrering i overensstemmelse med REACH Tillegg V.

##### 1.2. Identifiserte relevante bruksområder for stoffet eller stoffblandingen og bruk som det advares mot

Anbefalte bruksområder:	Brensel.
Bruk som frarådes:	Ingen.

##### 1.3. Opplysninger om leverandøren av sikkerhetsdatabladet

Firma:	Equinor ASA
Adresse:	Forusbeen 50
Post nr.:	4035
Sted:	Stavanger
Land:	NORGE
E-post:	chem@equinor.com
Telefon:	+47 51 99 00 00

##### 1.4. Nødtelefonnummer

+47 22 59 13 00 (Giftinformasjonssentralen)

#### AVSNITT 2: Fareidentifikasjon

##### 2.1. Klassifisering av stoffet eller stoffblandingen

CLP-klassifisering:	Flam. Gas 1;H220 Press. Gas Comp. gas;H280 Repr. 2;H361 Aquatic Chronic 3;H412
Viktigste skadevirkninger:	Ekstremt brannfarlig gass. Inneholder gass under trykk, kan eksplodere ved oppvarming. Mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen eller gi fosterskader. Skadelig, med langtidsvirkning, for liv i vann.

##### 2.2. Merkingselementer

###### Piktogrammer



Signalord:

Fare

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

#### Inneholder

**Stoff:** Naturgass.

**CAS Nr:** 8006-14-2

#### H-setninger

H220 Ekstremt brannfarlig gass.  
 H280 Inneholder gass under trykk, kan eksplodere ved oppvarming.  
 H361 Mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen eller gi fosterskader.  
 H412 Skadelig, med langtidsvirkning, for liv i vann.

#### P-setninger

P210 Holdes vekk fra varme, varme overflater, gnister, åpen ild og andre antenningskilder. Røyking forbudt.  
 P280 Bær beskyttelseshandsker/beskyttelsestøy/øjenbeskyttelse/ansigtsbeskyttelse.  
 P377 Brann ved gasslekkasje: Ikke slukk med mindre lekkasjen kan stanses på en sikker måte.  
 P381 Fjern alle tennekilder dersom dette kan gjøres på en sikker måte.  
 P403+235 Oppbevares på et godt ventilert sted. Oppbevares kjølig.

#### Supplerende opplysninger

Innhold: Naturgass

#### 2.3. Andre farer

Stoffet tilfredsstillter ikke kriteriene for PBT eller vPvB.

### AVSNITT 3: Sammensetning/opplysninger om bestanddeler

#### 3.1. Stoffer

Stoff	CAS Nr	EC-nummer	REACH-reg.nr.	Konsentrasjon	Merknader	CLP-klassifisering
Naturgass.	8006-14-2	232-343-9	Unntatt fra REACH-registrering i overensstemmelse med REACH Tillegg V.	100 %		Flam. Gas 1;H220 Press. Gas liq. gas;H280 Repr. 2;H361 Aquatic Chronic 3;H412
Metan	74-82-8	200-812-7		60 - 99,99%		Flam. Gas 1;H220 Press. Gas liq. gas;H280
propan	74-98-6	200-827-9		0 - 30%		Flam. Gas 1;H220
Etan	74-84-0	200-814-8		5 - 30%		Flam. Gas 1;H220 Press. Gas liq. gas;H280
Butan (inneholder < 0,1 % 1,3-butadien (203-450-8))	106-97-8	203-448-7		1 - 10%		Flam. Gas 1;H220
n-heksan	110-54-3	203-777-6		0 - 5%		Flam. Liq. 2;H225 Asp. Tox. 1;H304 Skin Irrit. 2;H315 STOT SE 3;H336 Repr. 2;H361f STOT RE 2;H373 Aquatic Chronic 2;H411

Se fullstendige H-setninger under punkt 16.

### AVSNITT 4: Førstehjelpstiltak

#### 4.1. Beskrivelse av førstehjelpstiltak

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

<b>Innånding:</b>	Oppsøk frisk luft. I tilfelle åndedrettssvikt må det gis kunstig åndedrett eller oksygentilførsel (men ikke munn-til-nese-metoden).
<b>Svelging:</b>	Ikke relevant, da produktet er en gass.
<b>Hudkontakt:</b>	Oppsøk lege omgående hvis symptomene tyder på at gassen er absorbert gjennom huden. Ved forfrysning: Skyll omgående med rikelige mengder lunkent vann (maks. 37 °C). Ikke ta av klærne før de er tinet opp. Oppsøk lege.
<b>Kontakt med øyne:</b>	Skyll straks med vann (helst øyeglass) i minst 5 minutter. Åpne øyet godt. Fjern eventuelle kontaktlinser. Oppsøk lege ved frostskafer.
<b>Forbrenning:</b>	Skyll med vann inntil smertene opphører. Fjern klær som ikke sitter fast i huden, kontakt lege eller sykehus. Fortsett om mulig skyllingen til legen overtar behandlingen.
<b>Generelt:</b>	Når lege oppsøkes, må sikkerhetsdatabladet eller etiketten vises.

#### 4.2. De viktigste symptomene og virkningene, både akutte og forsinkede

Gasssprut i øynene kan forårsake frostskafer. Direkte kontakt kan forårsake frostskafer. Huden blir følelsesløs og hvit. Deretter følger smerter, rødme og sårdannelse. Gassen kan fortrenge luften i atmosfæren og dermed utgjøre en kvelningsfare. Innånding av damp kan virke irriterende på de øvre luftveiene. Mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen eller gi fosterskafer.

#### 4.3. Angivelse av om umiddelbar legehjelp og spesialbehandling er nødvendig

Ingen spesiell, øyeblikkelig behandling er nødvendig. Behandl symptomer. Påse at medisinsk personell er informert om det aktuelle materialet, og at de tar de nødvendige forholdsregler for å beskytte seg selv. Gi oksygen ved kortpustethet.

### AVSNITT 5: Brannslukkingstiltak

#### 5.1. Slukningsmidler

**Egnede brannslukningsmidler:** Slukk med pulver, skum, kullsyre eller vanntåke. Bruk vann eller vanntåke til nedkjøling av ikke antent lager.

**Uegnede brannslukningsmidler:** Bruk ikke vannstråle siden det kan spre brannen.

#### 5.2. Særlige farer knyttet til stoffet eller stoffblandingen

Oppvarming vil gi en betydelig trykkøkning, med risiko for sprengning. Fjern trykksylinderen fra faresonen, hvis dette kan gjøres uten risiko. Holdes godt unna ild. Avkjøl om mulig med rennende vann. Unngå innånding av damp og røygass, oppsøk frisk luft.

#### 5.3. Råd til brannmannskaper

Bruk et uavhengig friskluftsapparat med overtrykk sammen med kjemisk verne-drakt. Bruk gasstett drakt. Hvis det kan gjøres uten fare, fjernes beholdere fra det branntruede området. Unngå innånding av damp og røygass, oppsøk frisk luft.

### AVSNITT 6: Tiltak ved utilsiktet utslipp

#### 6.1. Personlige forsiktighetsregler, personlig verneutstyr og nødrutiner

**For ikke-innsatspersonell:** Røyking og bruk av åpen ild forbudt. Hold uvedkommende unna. Steng gasstilførselen. Sørg for tilstrekkelig ventilasjon. Hold deg motvinds/hold avstand fra kilde. Bruk åndedrettsvern med

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

frisklufttilførsel. Bruk hansker. Ta forholdsregler mot utladning av statisk elektrisitet. Bruk gnistfritt verktøy og eksplosjonssikkert utstyr. Bruk vernebriller. Bruk egnede verneklær.

**For innsatspersonell:**

I tillegg til ovenstående: Normalt vernetøy anbefales, tilsvarende NS-EN 469. Dessuten anbefales varmedress.

#### 6.2. Forsiktighetsregler med hensyn til miljø

Unngå unødvendige utslipp til omgivelsene.

#### 6.3. Metoder og materialer for oppsamling og rensing

Steng gasstilførselen. Sørg for tilstrekkelig ventilasjon.

#### 6.4. Henvisning til andre avsnitt

Se punkt 8 for type verneutstyr. Se punkt 13 for kassering.

### AVSNITT 7: Håndtering og lagring

#### 7.1. Forsiktighetsregler for sikker håndtering

Produktet må brukes på steder med god ventilasjon. Røyking og åpen ild er forbudt. Det er allikevel tillatt å utføre oppgaver som f.eks. sveising, der gassen må antennes. Alt fast tilbehør, alle rør, ledninger og armaturer må være fri for olje, fett og andre oksiderende materialer (f.eks. løsemidler). Rennende vann og øyeglass må være tilgjengelige. Ta forholdsregler mot utladning av statisk elektrisitet. Bruk gnistfritt verktøy og eksplosjonssikkert utstyr. Ikke løft sylindere under trykk etter beskyttelseshetten. Permanente arbeidsplasser må ha effektiv prosessventilasjon, for eksempel med punktavsug. Der dette ikke er mulig, bør det brukes åndedrettsvern som angitt nedenfor. Pass på at rommet er godt ventileret. Pass på at alle rør og armaturer er tette. En arbeidsplassvurdering skal gjennomføres for å sikre at ansatte ikke er utsatt for påvirkninger som kan innebære en risiko ved graviditet.

#### 7.2. Vilkår for sikker lagring, herunder eventuelle uforeneligheter

Oppbevares forsvarlig, utilgjengelig for barn og ikke sammen med matvarer, dyrefôr, legemidler o.l. Oppbevares på et godt ventileret sted. Må ikke oppbevares sammen med følgende: chlorin, acetylen, bromin-pentafluorid, oxygen, Fluoride oksider

#### 7.3. Særlig(e) sluttanvendelse(r)

Ingen.

### AVSNITT 8: Eksponeringskontroll/personbeskyttelse

#### 8.1. Kontrollparametere

##### Yrkesmessig eksponeringsgrense

Stoffnavn	ppm	mg/m <sup>3</sup>	fiber/cm <sup>3</sup>	Bemerkninger	Anmerkninger
propan	500	900			
Butan (inneholder < 0,1 % 1,3-butadien (203-450-8))	250	600			
n-heksan	20	72			E, R

E = EU har en veiledende grenseverdi for stoffet.

R = Kjemikalier som skal betraktes som reproduksjonsskadelige.

**Målemetoder:**

Samsvar med administrative normer kan kontrolleres med yrkeshygieniske målinger på arbeidsplassen.

**Rettsgrunnlag:**

Forskrift om tiltaksverdier og grenseverdier for fysiske og kjemiske faktorer i arbeidsmiljøet

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

samt smitterisikogrupper for biologiske faktorer (forskrift om tiltaks- og grenseverdier), FOR 2011-12-06 nr 1358. Sist endret ved FOR-2014-12-22-1885.

#### 8.2. Eksponeringskontroll

<b>Egnede tiltak for eksponeringskontroll:</b>	Bruk verneutstyr som angitt nedenfor.
<b>Personlig verneutstyr, beskyttelse av øyne/ansikt:</b>	Bruk vernebriller. Øyenvern skal samsvare med EN 166.
<b>Personlig verneutstyr, beskyttelse av hud:</b>	Bruk egnede verneklær.
<b>Personlig verneutstyr, håndvern:</b>	Bruk hansker som beskytter mot virkningene av kulde og trykk, f.eks. kraftige skinnhansker. Hanskene må sitte løst nok til at de lett kan ristes av. Hansker skal samsvare med EN 374.
<b>Personlig verneutstyr, åndedrettsvern:</b>	Ved utilstrekkelig ventilasjon må det brukes åndedrettsvern. Bruk åndedrettsvern med frisklufttilførsel, da produktet inneholder væsker med lavt kokepunkt, som adsorberes dårlig i kullfilter. Åndedrettsvern skal samsvare med en av følgende standarder: EN 136/140/145.
<b>Miljøeksponeringstiltak:</b>	Det skal sikres at lokale utslippsbestemmelser overholdes.

### AVSNITT 9: Fysiske og kjemiske egenskaper

#### 9.1. Opplysninger om grunnleggende fysiske og kjemiske egenskaper

Parameter	Verdi/enhet
Aggregattilstand	Gass
Farge	Fargeløs
Lukt	Luktfri
Løselighet	Løselighet i vann: Uløselig
Eksplorative egenskaper	N/A
Oksidasjonsegenskaper	N/A

Parameter	Verdi/enhet	Anmerkninger
pH (bruksferdig oppløsning)	Ingen data	
pH (konsentrat)	Ingen data	
Smeltepunkt	-182,60 °C	metan
Frysepunkt	Ingen data	
Startkokepunkt og kokepunktintervall	-161,40 °C	metan
Flammepunkt	-187,70 °C	metan
Fordampningshastighet	Ingen data	
Antennelighet (fast stoff, gass)		Ekstremt brannfarlig gass
Antennelsesgrenser	Ingen data	
Eksplasjonsgrenser	4,40 - 17	metan
Damptrykk	4640 kPa	metan
Damp tetthet	0,55	
Relativ tetthet	Ingen data	
Fordelingskoeffisient n-oktanol/vann	1,1030	metan
Selvantennelsestemperatur	595 °C	metan
Nedbrytningstemperatur	Ingen data	
Viskositet	Ingen data	
Luktterskel		200 ppm (metan)



## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

#### 9.2. Andre opplysninger

Parameter	Verdi/enhet	Anmerkninger
Tetthet	0.7170 g/l	metan

### AVSNITT 10: Stabilitet og reaktivitet

#### 10.1. Reaktivitet

Produktet kan antennes ved kontakt med f.eks. varme eller en gnist. Oppløser fettbelegg og angriper pakninger, visse syntetiske materialer og gummi. Reagerer med følgende: chlorin, acetylen, bromin-pentafluorid, oxygen, Fluoride oxider

#### 10.2. Kjemisk stabilitet

Stabil gassblanding.

#### 10.3. Mulighet for farlige reaksjoner

Damp og luft kan danne eksplosive blandinger.

#### 10.4. Forhold som skal unngås

Unngå oppvarming og kontakt med antenneskilder.

#### 10.5. Uforenlige materialer

Unngå kontakt med følgende: chlorin, acetylen, bromin-pentafluorid, oxygen, Fluoride oxider.

#### 10.6. Farlige nedbrytingsprodukter

Ingen kjente.

### AVSNITT 11: Toksikologiske opplysninger

#### 11.1. Opplysninger om toksikologiske virkninger

<b>Akutt toksisitet - oral:</b>	Ved normal håndtering kan gasser ikke svelges. Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Akutt toksisitet - dermal:</b>	Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Akutt toksisitet - innånding:</b>	Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Etsing/hudirritasjon:</b>	Direkte kontakt kan forårsake frostskafer. Huden blir følelseløs og hvit. Deretter følger smerter, rødme og sårdannelse. Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Alvorlig øyeskade/øyeirritasjon:</b>	Gasssprut i øynene kan forårsake frostskafer. Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Åndedrettssensibilisering eller hudsensibilisering:</b>	Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Kimcellemutagenitet:</b>	Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Kreftfremkallende egenskaper:</b>	Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

<b>Skadelig for reproduksjonsevnen:</b>	Mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen. Testdata foreligger ikke. Klassifiseringen er på grunnlag av vurderingene gjort i forbindelse med CLP-notifisering.
<b>Enkel STOT-eksponering:</b>	Gassen kan fortrengte luften i atmosfæren og dermed utgjøre en kvelningsfare. Innånding av damp kan virke irriterende på de øvre luftveiene. Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Gjentatt STOT-eksponering:</b>	Produktet er ikke klassifiseringspliktig. Testdata foreligger ikke.
<b>Skadelig for luftveiene:</b>	Ingen fare.
<b>Andre toksikologiske virkninger:</b>	Ingen kjente.

### AVSNITT 12: Økologiske opplysninger

#### 12.1. Giftighet

Skadelig, med langtidsvirkning, for liv i vann.

#### 12.2. Persistens og nedbrytbarhet

Det foreligger ingen opplysninger om nedbrytning.

#### 12.3. Bioakkumuleringsevne

Produktet er ikke bioakkumulerbart.

110-54-3: Fordelingskoeffisient n-oktanol/vann: 3,90

74-82-8: Fordelingskoeffisient n-oktanol/vann: 1,09

74-84-0: Fordelingskoeffisient n-oktanol/vann: 1,81

74-98-6: Fordelingskoeffisient n-oktanol/vann: < 2,8

106-97-8: Fordelingskoeffisient n-oktanol/vann: < 2,8

#### 12.4. Mobilitet i jord

Testdata foreligger ikke.

#### 12.5. Resultater av PBT- og vPvB-vurdering

Stoffet tilfredsstillter ikke kriteriene for PBT eller vPvB.

#### 12.6. Andre skadevirkninger

Flyktig organisk forbindelse (VOC).

Metan kan påvirke global oppvarming.

### AVSNITT 13: Disponering

#### 13.1. Avfallsbehandlingsmetoder

Unngå unødvendige utslipp til omgivelsene. Returner de tomme trykkbeholderne til leverandøren.

### AVSNITT 14: Transportopplysninger

#### Landtransport (ADR/RID)

14.1. FN-nummer: 1971

14.4. Emballasjegrupper:

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

<b>14.2. FN-forsendelsesnavn:</b>	NATURGASS, KOMPRIMERT	<b>14.5. Miljøfarer:</b>	Produktet skal ikke merkes som miljøfarlig (symbol: fisk og tre)
<b>14.3. Transportfareklasse(r):</b>	2.1		
<b>Fareetikett(er):</b>	2.1		
<b>Farenummer:</b>	23	<b>Tunnelrestriksjonskode:</b>	B/D

#### Transport på innlands vannveier (ADN)

<b>14.1. FN-nummer:</b>	1971	<b>14.4. Emballasjegrupper:</b>	
<b>14.2. FN-forsendelsesnavn:</b>	NATURAL GAS, COMPRESSED	<b>14.5. Miljøfarer:</b>	Produktet skal ikke merkes som miljøfarlig (symbol: fisk og tre).
<b>14.3. Transportfareklasse(r):</b>	2.1		
<b>Fareetikett(er):</b>	2.1		
<b>Transport i tankskip:</b>			

#### Sjøtransport (IMDG)

<b>14.1. FN-nummer:</b>	1971	<b>14.4. Emballasjegrupper:</b>	
<b>14.2. FN-forsendelsesnavn:</b>	NATURAL GAS, COMPRESSED	<b>14.5. Miljøfarer:</b>	Produktet skal merkes som Marine Pollutant (MP) i emballasje over 5 kg/l.
<b>14.3. Transportfareklasse(r):</b>	2.1	<b>Navn på miljøfarlig(e) stoff(er):</b>	
<b>Fareetikett(er):</b>	2.1		
<b>EmS:</b>	F-D, S-U	<b>IMDG Code segregation group:</b>	- Ingen -

#### Lufttransport (ICAO-TI / IATA-DGR)

<b>14.1. FN-nummer:</b>	1971	<b>14.4. Emballasjegrupper:</b>	
<b>14.2. FN-forsendelsesnavn:</b>	NATURAL GAS, COMPRESSED	<b>14.5. Miljøfarer:</b>	Produktet skal ikke merkes som miljøfarlig (symbol: fisk og tre).
<b>14.3. Transportfareklasse(r):</b>	2.1		
<b>Fareetikett(er):</b>	2.1		

#### 14.6. Særlige forsiktighetsregler ved bruk

Ingen.

#### 14.7. Bulktransport i henhold til vedlegg II i MARPOL og IBC-regelverket

Ikke inkludert.

### AVSNITT 15: Opplysninger om bestemmelser

#### 15.1. Særlige bestemmelser/særskilt lovgivning om sikkerhet, helse og miljø for stoffet eller stoffblandingen

<b>Spesielle hensyn:</b>	Personer under 18 år må ikke bruke eller utsettes for produktet i yrkesmessig sammenheng. Ungdom over 15 år er imidlertid unntatt fra denne regelen hvis produktet inngår som et nødvendig ledd i en utdanning. Direktiv 2012/18/EU (Seveso), P2 BRENNBARE GASSER: kolonne 2: 10 t, kolonne 3: 50 t.  Omfattes av: Forskrift om organisering, ledelse og medvirkning, FOR-2011-12-06-1355. Sist endret ved FOR-2012-12-19-1371.
--------------------------	--

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

Forskrift om utførelse av arbeid, bruk av arbeidsutstyr og tilhørende tekniske krav (forskrift om utførelse av arbeid), FOR-2011-12-06-1357. Sist endret ved FOR-2013-06-18-658.

#### 15.2. Vurdering av kjemikaliesikkerhet

**Øvrig informasjon:** Vurdering av kjemikaliesikkerhet er ikke utført.

#### AVSNITT 16: Andre opplysninger

##### Versjonslogg og angivelse av endringer

Versjon	Revisjonsdato	Ansvarlig	Endringer
2.0.0	11.05.2016	CGJ/Bureau Veritas HSE Denmark AS	1-16
2.1.0	16.08.2018	Bureau Veritas HSE/ SRU	1, 16

**Forkortelser:**

PBT: Persistent, Bioaccumulative and Toxic  
vPvB: Very Persistent and Very Bioaccumulative  
STOT: Specific Target Organ Toxicity

**Øvrig informasjon:**

Dette sikkerhetsdatabladet er utarbeidet for og gjelder utelukkende dette produktet. Det er basert på vår nåværende kunnskap, samt de opplysninger leverandøren har kunnet levere om produktet ved utarbeidelsen. Sikkerhetsdatabladet overholder gjeldende lovgivning for utarbeidelse av sikkerhetsdatablad i henhold til 1907/2006/EF (REACH) med senere endringer.

**Råd ifm. opplæring:**

Grundig kjennskap til dette sikkerhetsdatabladet skal være påkrevd.

**Liste over relevante H-setninger**

H220	Ekstremt brannfarlig gass.
H225	Meget brannfarlig væske og damp.
H280	Inneholder gass under trykk, kan eksplodere ved oppvarming.
H304	Kan være dødelig ved svelging om det kommer ned i luftveiene.
H315	Irriterer huden.
H336	Kan forårsake døsighet eller svimmelhet.
H361	Mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen eller gi fosterskader.
H361f	Mistenkes for å kunne skade forplantningsevnen.
H373	Kan forårsake organskader ved langvarig eller gjentatt eksponering.
H411	Giftig, med langtidsvirkning, for liv i vann.
H412	Skadelig, med langtidsvirkning, for liv i vann.

**Kvalitetssikring av SDS:**

Bureau Veritas HSE Denmark /SRU

**Firma:**

Bureau Veritas HSE Denmark A/S

**Adresse:**

Oldenborggade 25

**Post nr.:**

7000

**Sted:**

Fredericia

**Land:**

DANMARK

**E-post:**

infohse@dk.bureauveritas.com

**Telefon:**

+45 75 50 88 11

## Sikkerhetsdatablad

### Naturgass (Statoil, norsk sokkel)

Erstatter dato: 11.05.2016

Revisjonsdato: 16.08.2018

Versjon: 2.1.0

**Faks:** +45 75 50 88 10

**Hjemmeside:** [www.hse.bureauveritas.dk](http://www.hse.bureauveritas.dk)

**Dokumentspråk:** NO

## **B Ventil og temperaturprogram**

## Method Information

Last Saved As: /Projects/Kårstø/GC286/Methods/NGA TCD\_FID.amx  
 Modified: 2020-04-21 16:03:20+02:00  
 Modifier: Lars-Erik Åstrøm  
 Created: 2020-04-16 16:09:33+02:00  
 Creator: Kjell Brekkhus  
 Description:  
 Version: 2020-0421-1403-20395

## GC

Module Display Name: Agilent 8890  
 Module Type: GC  
 Order: 1

## GC Summary

Run Time: 24,5 min  
 Post Run Time: 0 min

## Oven

Equilibration Time: 1 min  
 Max Temperature: 350 °C  
 Maximum Temperature Override: Disabled  
 Slow Fan: Disabled

## Temperature

Setpoint: On  
 (Initial): 35 °C  
 Hold Time: 9 min  
 Post Run: 50 °C

### Program

Row ID	Rate (°C/min)	Value (°C)	Hold Time (min)
1	10	180	1

### Front SS Inlet He

Mode: Split  
Heater: On 275 °C  
Pressure: On 42,351 psi  
Total Flow: On 84,6 mL/min  
Septum Purge Flow: On 3 mL/min  
Pre-Run Flow Test: On  
Pre-Run Flow Test Action on Failure: Abort  
Gas Saver: On 15 After 2 min mL/min  
Split Ratio: 50 :1  
Split Flow: 80 mL/min  
Liner: A Liner has not been selected.

### Thermal Aux 3 (User Configurable)

#### Temperature

Setpoint: On  
(Initial): 120 °C

### Column

Column Outlet Pressure: 0 psi

#### Column #1

Column Information: Agilent 19091S-001: AB002  
HP-PONA:  
Temperature Range: -60 °C—325 °C (350 °C)  
Dimensions: 50 m x 200 µm x 0,5 µm  
Column lock: Unlocked  
In: Front SS Inlet He  
Out: Back Detector FID  
(Initial): 35 °C  
Pressure: 42,351 psi  
Flow: 1,6 mL/min  
Average Velocity: 32,525 cm/sec  
Holdup Time: 2,5621 min  
Control Mode: Constant Flow



**Flow**

Setpoint: On  
(Initial): 1,6 mL/min  
Post Run: 1 mL/min

**Column #2**

Column Information: Agilent  
Temperature Range: -60 °C—325 °C (350 °C)  
Packed:  
Column lock: Unlocked  
In: PCM A He  
Out: Front Detector TCD  
Control Mode: Constant Pressure

**Pressure**

Setpoint: On  
(Initial): 87 psi  
Post Run: 10 psi

**Front Detector TCD**

Makeup: He  
Heater: On 150 °C  
Reference Flow: On 45 mL/min  
Makeup Flow: On 2 mL/min  
Carrier Gas Flow Correction: Constant Makeup Flow  
Filament: On  
Negative Polarity: Off

**Back Detector FID**

Makeup: N2  
Heater: On 250 °C  
H2 Flow: On 30 mL/min  
Air Flow: On 400 mL/min  
Makeup Flow: On 25 mL/min  
Carrier Gas Flow Correction: Constant Makeup and Fuel Flow  
Flame: On

**Detector Evaluation**

Perform Detector Evaluation Off

Test:

Signal Selected: No Signal Selected

Checkout Sample: NONE

**Valve 1**

Other: Off

**Valve 2**

Other: Off

**Valve 3**

Other: Off

**Valve 4**

Other: Off

**Valve 5**

Other: On

**Valve 6**

Type: Gas Sampling Valve

GSV Loop Volume: 0,25 mL

Load Time: 0,01 min

Inject Time: 0,5 min

**PCM A**

PCM A He

PCM A He: Supplies Column 2

Aux PCM A He

**Pressure**

Setpoint: Off

(Initial): 10 psi

Post Run: 0 psi

**PCM B**

PCM B Air

**Flow**

Setpoint: Off  
(Initial): 5 mL/min  
Post Run: 0 mL/min

Aux PCM B Air

: \*\*\*Excluded from Affecting GC's Readiness State\*\*\*

**Pressure**

Setpoint: Off  
(Initial): 5 psi  
Post Run: 0 psi

**Valve Box**

Heater: On 90 °C

**Signals**

**Signal #1: Front Signal**

Description: Front Signal  
Details: Front Signal (TCD)  
Save: On  
Data Rate: 5 Hz

**Signal #2: Back Signal**

Description: Back Signal  
Details: Back Signal (FID)  
Save: On  
Data Rate: 20 Hz

**Signal #3:**

Description: None

**Signal #4:**

Description: None

**Signal #5:**

Description: None

**Signal #6:**

Description: None

**Signal #7:**

Description: None

**Signal #8:**

Description: None

**Run Time Events**

Run Time Events

Row ID	Time (min)	Event	Position	Setpoint
1	4,01	Valve	Valve 2	On
2	4,02	Valve	Valve 4	On
3	4,85	Valve	Valve 5	Off
4	5,03	Valve	Valve 1	On
5	5,03	Valve	Valve 3	On
6	5,5	Valve	Valve 1	Off
7	6	Valve	Valve 3	Off
8	7,2	Valve	Valve 4	Off
9	8,1	Valve	Valve 4	On
10	14,98	Valve	Valve 2	Off
11	15	Valve	Valve 4	Off
12	16,1	Valve	Valve 2	On
13	20	Valve	Valve 2	Off

**Method Properties**

Instrument Technique: Gas Chromatography

**Schema version**

Schema version: 2.3



## **C Pakkede kolonne separasjonsforklaring**

1. Injeksjon av prøven etter flush.

DC-200

UC W982

HayeSep Q

Mol Sieve 5A

5.03 V3 ON

TCD

C5-C1, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

C6+

2. Backflush og reversering av flow i UC W982 "flusher" C6 og tyngre komponenter ut direkte til detektor gjennom restriksjons ventilene.

6.0 V3 OFF

C5-C2, CO<sub>2</sub>, C1

N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

C6+

3. De letteste komponentene som retarderes minst går over til HayeSep Q.

7.2 V4 OFF

C4, C5

C3

C2, CO<sub>2</sub>, C1, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

4. Mens de lette komponentene er fanget i HayeSep Q går C3-C5 til detektor.

8.1 V4 ON

C2, CO<sub>2</sub>, C1, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

C5, C4, C3

5. De gjennværende letteste komponentene C1, N<sub>2</sub> og O<sub>2</sub> går videre til Molsieve 5A

14.98 V2 OFF

15.0 V4 OFF

C2, CO<sub>2</sub>

C1, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

6. Oksygen nitrogen og metan blir fanget i Molsieve 5A mens CO<sub>2</sub> og C<sub>2</sub> går til detektor

16.1 V2 ON

C1, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

C2, CO<sub>2</sub>

7. De gjennværende komponentene (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> og C<sub>1</sub>) går til detektor.

20.0 V2 OFF

C1, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

## **D Kalibreringsmetode**





Data Analysis Method: NGA\_TCD\_FID.pmx  
 Path: /Projects/Kårstø/GC286/Results/Kalib/05.05 kalibsjekk TCD.rslt

## Method Information

Last Saved As: /Projects/Kårstø/GC286/Results/Kalib/05.05 kalibsjekk TCD.rslt/NGA\_TCD\_FID.pmx  
 Modified: 2020-05-05 18:04:19+02:00  
 Modifier: Lars-Erik Åstrøm  
 Created: 2020-04-20 15:30:23+02:00  
 Creator: Lars-Erik Åstrøm  
 Description:  
 Type: GC/LC Quantitative  
 Version: 2020-0505-1509-45513

## Method Parameters

### Signals

#### Blank Subtraction

Blank subtraction: None  
 Used blank: Defined in sequence  
 Specific blank path:  
 Specific blank:  
 Subtract blank if data rates are different: No  
 Signal matching mode: Perform blank subtraction if signal names match

#### Chromatogram Smoothing

Smoothing algorithm: None

## ChemStation integrator

### ChemStation integrator parameters

Tangent skim mode: Standard  
 Baseline correction: Advanced  
 Front peak skim height ratio: 0.00  
 Tail peak skim height ratio: 0.00  
 Skim valley ratio: 20.00  
 Peak to valley ratio: 500.00

### Initial timed events

Row ID	Use	Time (min)	Event	Value
1	Yes	0.000	Slope sensitivity	1
2	Yes	0.000	Peak width	0,02
3	Yes	0.000	Area reject	1
4	Yes	0.000	Height reject	1,7
5	Yes	0.000	Shoulders mode	Off
6	Yes	0.000	Area% reject	0

### ChemStation integrator parameters FID2B

#### Initial timed events

Row ID	Use	Time (min)	Event	Value
1	Yes	0.000	Slope sensitivity	10
2	Yes	0.000	Peak width	0,02
3	Yes	0.000	Area reject	0,1
4	Yes	0.000	Height reject	0,1



Row ID	Use	Time (min)	Event	Value
5	Yes	0.000	Shoulders mode	Off
6	Yes	0.000	Area% reject	0

**Timed events**

Row ID	Use	Time (min)	Event	Value
1	Yes	0.001	Integration	Off
2	Yes	6.643	Integration	On
3	Yes	10.650	Slope sensitivity	1
4	Yes	10.750	Baseline now	
5	Yes	10.961	Slope sensitivity	10

**ChemStation integrator parameters TCD1A****Initial timed events**

Row ID	Use	Time (min)	Event	Value
1	Yes	0.000	Slope sensitivity	10
2	Yes	0.000	Peak width	0,02
3	Yes	0.000	Area reject	1
4	Yes	0.000	Height reject	1,7
5	Yes	0.000	Shoulders mode	Off
6	Yes	0.000	Area% reject	0

**Timed events**

Row ID	Use	Time (min)	Event	Value
1	Yes	0.001	Integration	Off
2	Yes	3.050	Baseline now	
3	Yes	6.660	Integration	On
4	Yes	7.160	Integration	Off
5	Yes	8.000	Fixed peak width	0,04
6	Yes	8.500	Integration	On
7	Yes	14.900	Integration	Off
8	Yes	16.300	Integration	On
9	Yes	19.800	Integration	Off
10	Yes	20.124	Integration	On
11	Yes	24.000	Integration	Off

**Compound parameters**

Include ISTD	No	Is normalized:	Yes
Amount:		ISTD method:	No
Level count:	5		



Use time references: No

Norm amount: 100.0 percent

Use individual points: No

Calculate mass %: No

Qualifier RT Window: 0.010 min

Response Window Relative  
Type:Use relative retention No  
time:Response factor  
calculation mode: Response per amountConcentration  
calculation: Amount \* Multipliers / Dil. factor

Qualifier count: 2

Qualifier response  
window: 20.000 min

## Expected compounds

Row ID	Name	Exp. RT (min)	Amount unit	Concentration unit
1	carbon dioxide	16.744		
2	2-methylpentane	11.016	Unspecified	
3	3-methylpentane	11.352	Unspecified	
4	2,2-dimethylpentane	12.384	Unspecified	
5	methylcyclopentane	12.462	Unspecified	
6	2,4-dimethylpentane	12.534	Unspecified	
7	2,2,3-trimethylbutane	12.697	Unspecified	
8	3,3-dimethylpentane	13.205	Unspecified	
9	2-methylhexane	13.501	Unspecified	
10	2,3-dimethylpentane	13.564	Unspecified	
11	1,1-dimethylcyclopentane	13.662	Unspecified	
12	3-methylhexane	13.729	Unspecified	
13	1,t-3-dimethylcyclopentane	13.927	Unspecified	
14	1,c-3-dimethylcyclopentane	13.999	Unspecified	
15	1,t-2-dimethylcyclopentane	14.068	Unspecified	
16	2-methylheptane	15.973	Unspecified	
17	2,2-dimethylhexane	14.975	Unspecified	
18	1,t-2,c-3-trimethylcyclopentane	15.567	Unspecified	
19	1,t-2,c-4-dimethylcyclopentane	15.391	Unspecified	
20	2,4-dimethylhexane	15.190	Unspecified	
21	n-decane	20.765		
22	n-nonane	18.874		
23	o-xylene	18.574		
24	Propane	8.742		
25	i-butane	9.610		
26	n-butane	10.330		
27	ethane	18.710		
28	i-pentane	12.560		
29	n-pentane	13.630		
30	oxygen	20.320	Unspecified	

Row ID	Name	Exp. RT (min)	Amount unit	Concentration unit
31	nitrogen	20.832		
32	methane	22.110		
33	ethylcyclopentane	15.151	Unspecified	
34	C6+	2.100		
35	NC5_FID	2.000		
36	cyclopentane	10.903		
37	n-hexane	11.765		
38	benzene	13.069		
39	cyclohexane	13.325		
40	n-heptane	14.347		
41	methylcyclohexane	14.922		
42	toluene	15.740		
43	n-octane	16.751		
44	IC5_FID	2.000		
45	2,3-Dimethylbutane	10.925	Unspecified	

Row ID	Multiplier	Role	Associated RRT reference	Relative retention time
1	1.00000	None		
2	1.00000	None		
3	1.00000	None		
4	1.00000	None		
5	1.00000	None		
6	1.00000	None		
7	1.00000	None		
8	1.00000	None		
9	1.00000	None		
10	1.00000	None		
11	1.00000	None		
12	1.00000	None		
13	1.00000	None		
14	1.00000	None		
15	1.00000	None		
16	1.00000	None		
17	1.00000	None		
18	1.00000	None		
19	1.00000	None		
20	1.00000	None		
21	1.00000	None		
22	1.00000	None		

Row ID	Multiplier	Role	Associated RRT reference	Relative retention time
23	1.00000	None		
24	1.00000	None		
25	1.00000	None		
26	1.00000	None		
27	1.00000	None		
28	1.00000	None		
29	1.00000	None		
30	1.00000	None		
31	1.00000	None		
32	1.00000	None		
33	1.00000	None		
34	1.00000	None		
35	1.00000	None		
36	1.00000	None		
37	1.00000	None		
38	1.00000	None		
39	1.00000	None		
40	1.00000	None		
41	1.00000	None		
42	1.00000	None		
43	1.00000	None		
44	1.00000	None		
45	1.00000	None		

Row ID	UV spectrum	MS reference spectrum	Sensitivity	Calibration amounts
1	No	No	50	0.19380, 7.02800
2	No	No	50	
3	No	No	50	
4	No	No	50	
5	No	No	50	
6	No	No	50	
7	No	No	50	
8	No	No	50	
9	No	No	50	
10	No	No	50	
11	No	No	50	
12	No	No	50	
13	No	No	50	
14	No	No	50	

Row ID	UV spectrum	MS reference spectrum	Sensitivity	Calibration amounts
15	No	No	50	
16	No	No	50	
17	No	No	50	
18	No	No	50	
19	No	No	50	
20	No	No	50	
21	No	No	50	, , 0.00096
22	No	No	50	, , 0.00295
23	No	No	50	, , 0.00172
24	No	No	50	1.00600, 9.02400
25	No	No	50	0.30050, 1.50300
26	No	No	50	0.30000, 1.48300
27	No	No	50	2.00800, 9.02700
28	No	No	50	0.10140, 0.51180
29	No	No	50	0.10250, 0.51070
30	No	No	50	0.00841, 0.13070
31	No	No	50	0.10070, 9.05500
32	No	No	50	95.83000, 61.36000
33	No	No	50	
34	No	No	50	0.05129, 0.36240
35	No	No	50	, , 0.19900
36	No	No	50	, , 0.01960
37	No	No	50	, , 0.09860
38	No	No	50	, , 0.02010
39	No	No	50	, , 0.04960
40	No	No	50	, , 0.07950
41	No	No	50	, , 0.02000
42	No	No	50	, , 0.00997
43	No	No	50	, , 0.00482
44	No	No	50	, , 0.20300
45	No	No	50	

Row ID	Digits per level	Calibration curve	Manual factor	Weighting method
1	9			None
2	9			None
3	9			None
4	9			None
5	9			None
6	9			None

Row ID	Digits per level	Calibration curve	Manual factor	Weighting method
7	9			None
8	9			None
9	9			None
10	9			None
11	9			None
12	9			None
13	9			None
14	9			None
15	9			None
16	9			None
17	9			None
18	9			None
19	9			None
20	9			None
21	9			None
22	9			None
23	9			None
24	9			None
25	9			None
26	9			None
27	9			None
28	9			None
29	9			None
30	9			None
31	9			None
32	9			None
33	9			None
34	9			None
35	9			None
36	9			None
37	9			None
38	9			None
39	9			None
40	9			None
41	9			None
42	9			None
43	9			None
44	9			None

Row ID	Digits per level	Calibration curve	Manual factor	Weighting method
45	9			None

Row ID	Curve model	Mode	Response	Origin
1	Linear	Curve	Area	Include
2	Linear	Reference	Area	Include
3	Linear	Reference	Area	Include
4	Linear	Reference	Area	Include
5	Linear	Reference	Area	Include
6	Linear	Reference	Area	Include
7	Linear	Reference	Area	Include
8	Linear	Reference	Area	Include
9	Linear	Reference	Area	Include
10	Linear	Reference	Area	Include
11	Linear	Reference	Area	Include
12	Linear	Reference	Area	Include
13	Linear	Reference	Area	Include
14	Linear	Reference	Area	Include
15	Linear	Reference	Area	Include
16	Linear	Reference	Area	Include
17	Linear	Reference	Area	Include
18	Linear	Reference	Area	Include
19	Linear	Reference	Area	Include
20	Linear	Reference	Area	Include
21	Linear	Curve	Area	Include
22	Linear	Curve	Area	Include
23	Linear	Curve	Area	Include
24	Linear	Curve	Area	Include
25	Linear	Curve	Area	Include
26	Linear	Curve	Area	Include
27	Linear	Curve	Area	Include
28	Linear	Curve	Area	Include
29	Linear	Curve	Area	Include
30	Linear	Curve	Area	Include
31	Linear	Curve	Area	Include
32	Linear	Curve	Area	Include
33	Linear	Reference	Area	Include
34	Linear	Curve	Area	Include
35	Linear	Curve	Area	Include
36	Linear	Curve	Area	Include



Row ID	Curve model	Mode	Response	Origin
37	Linear	Curve	Area	Include
38	Linear	Curve	Area	Include
39	Linear	Curve	Area	Include
40	Linear	Curve	Area	Include
41	Linear	Curve	Area	Include
42	Linear	Curve	Area	Include
43	Linear	Curve	Area	Include
44	Linear	Curve	Area	Include
45	Linear	Reference	Area	Include

Row ID	Associated ISTD	ISTD amount	Ref. correction	Curve reference
1			1.00000	
2			1.00000	n-hexane
3			1.00000	n-hexane
4			1.00000	n-heptane
5			1.00000	cyclohexane
6			1.00000	n-heptane
7			1.00000	n-heptane
8			1.00000	n-heptane
9			1.00000	n-heptane
10			1.00000	n-heptane
11			1.00000	methylcyclohexane
12			1.00000	n-heptane
13			1.00000	methylcyclohexane
14			1.00000	methylcyclohexane
15			1.00000	methylcyclohexane
16			1.00000	n-octane
17			1.00000	n-octane
18			1.00000	methylcyclohexane
19			1.00000	methylcyclohexane
20			1.00000	n-octane
21			1.00000	
22			1.00000	
23			1.00000	
24			1.00000	
25			1.00000	
26			1.00000	
27			1.00000	
28			1.00000	

Row ID	Associated ISTD	ISTD amount	Ref. correction	Curve reference
29			1.00000	
30			1.00000	
31			1.00000	
32			1.00000	
33			1.00000	metylcyclohexane
34			1.00000	
35			1.00000	
36			1.00000	
37			1.00000	
38			1.00000	
39			1.00000	
40			1.00000	
41			1.00000	
42			1.00000	
43			1.00000	
44			1.00000	
45			1.00000	n-hexane

Row ID	Factor	Associated time ref.	Signal	Absolute RT window (min)
1	1.000		TCD1A	0.083
2	1.000		FID2B	0.000
3	1.000		FID2B	0.000
4	1.000		FID2B	0.000
5	1.000		FID2B	0.000
6	1.000		FID2B	0.000
7	1.000		FID2B	0.000
8	1.000		FID2B	0.000
9	1.000		FID2B	0.000
10	1.000		FID2B	0.000
11	1.000		FID2B	0.000
12	1.000		FID2B	0.000
13	1.000		FID2B	0.000
14	1.000		FID2B	0.000
15	1.000		FID2B	0.000
16	1.000		FID2B	0.000
17	1.000		FID2B	0.000
18	1.000		FID2B	0.000
19	1.000		FID2B	0.000
20	1.000		FID2B	0.000

Row ID	Factor	Associated time ref.	Signal	Absolute RT window (min)
21	1.000		FID2B	0.000
22	1.000		FID2B	0.000
23	1.000		FID2B	0.000
24	1.000		TCD1A	0.117
25	1.000		TCD1A	0.122
26	1.000		TCD1A	0.127
27	1.000		TCD1A	0.134
28	1.000		TCD1A	0.140
29	1.000		TCD1A	0.147
30	1.000		TCD1A	0.175
31	1.000		TCD1A	0.196
32	1.000		TCD1A	0.231
33	1.000		FID2B	0.000
34	1.000		TCD1A	0.000
35	1.000		FID2B	0.000
36	1.000		FID2B	0.000
37	1.000		FID2B	0.000
38	1.000		FID2B	0.000
39	1.000		FID2B	0.000
40	1.000		FID2B	0.000
41	1.000		FID2B	0.000
42	1.000		FID2B	0.000
43	1.000		FID2B	0.000
44	1.000		FID2B	0.000
45	1.000		FID2B	0.000

Row ID	Relative RT window (percent)	Peak match	RT update	RT update factor (percent)
1	0.000	Closest	Never	50.000
2	1.000	Closest	Never	50.000
3	1.000	Closest	Never	50.000
4	1.000	Closest	Never	50.000
5	1.000	Closest	Never	50.000
6	1.000	Closest	Never	50.000
7	1.000	Closest	Never	50.000
8	1.000	Closest	Never	50.000
9	1.000	Closest	Never	50.000
10	1.000	Closest	Never	50.000
11	1.000	Closest	Never	50.000
12	1.000	Closest	Never	50.000

Row ID	Relative RT window (percent)	Peak match	RT update	RT update factor (percent)
13	1.000	Closest	Never	50.000
14	1.000	Closest	Never	50.000
15	1.000	Closest	Never	50.000
16	1.000	Closest	Never	50.000
17	1.000	Closest	Never	50.000
18	1.000	Closest	Never	50.000
19	1.000	Closest	Never	50.000
20	1.000	Closest	Never	50.000
21	1.000	Closest	Never	50.000
22	1.000	Closest	Never	50.000
23	1.000	Closest	Never	50.000
24	0.000	Closest	Never	50.000
25	0.000	Closest	Never	50.000
26	0.000	Closest	Never	50.000
27	0.000	Closest	Never	50.000
28	0.000	Closest	Never	50.000
29	0.000	Closest	Never	50.000
30	0.000	Closest	Never	50.000
31	0.000	Closest	Never	50.000
32	0.000	Closest	Never	50.000
33	1.000	Closest	Never	50.000
34	1.000	Closest	Never	50.000
35	1.000	Closest	Never	50.000
36	1.000	Closest	Never	50.000
37	1.000	Closest	Never	50.000
38	1.000	Closest	Never	50.000
39	1.000	Closest	Never	50.000
40	1.000	Closest	Never	50.000
41	1.000	Closest	Never	50.000
42	1.000	Closest	Never	50.000
43	1.000	Closest	Never	50.000
44	1.000	Closest	Never	50.000
45	1.000	Closest	Never	50.000

Row ID	Response Window Type
1	Relative
2	Relative
3	Relative
4	Relative



Row ID	Response Window Type
5	Relative
6	Relative
7	Relative
8	Relative
9	Relative
10	Relative
11	Relative
12	Relative
13	Relative
14	Relative
15	Relative
16	Relative
17	Relative
18	Relative
19	Relative
20	Relative
21	Relative
22	Relative
23	Relative
24	Relative
25	Relative
26	Relative
27	Relative
28	Relative
29	Relative
30	Relative
31	Relative
32	Relative
33	Relative
34	Relative
35	Relative
36	Relative
37	Relative
38	Relative
39	Relative
40	Relative
41	Relative
42	Relative



Row ID	Response Window Type
43	Relative
44	Relative
45	Relative

## Expected named group settings

Name:	Sum	Exp. RT:	24.400 min
Unit for the calibration amount:		Unit for the final concentration:	
Multiplier:	1.00000	Role:	None
Associated RRT reference:		Relative retention time:	
UV spectrum:	No	MS reference spectrum:	No
Sensitivity:	50	Expected compounds:	carbon dioxide; Propane; i-butane; n-butane; ethane; i-pentane; n-pentane; oxygen; nitrogen; methane; cyclopentane; n-hexane; benzene; cyclohexane; n-heptane; methylcyclohexane; toluene; n-octane; o-xylene; n-nonane; n-decane; 2-methylpentane; 3-methylpentane; 2,2-dimethylpentane; methylcyclopentane; 2,4-dimethylpentane; 2,2,3-trimethylbutane; 3,3-dimethylpentane; 2-methylhexane; 2,3-dimethylpentane; 1,1-dimethylcyclopentane; 3-methylhexane; 1,t-3-dimethylcyclopentane; 1,c-3-dimethylcyclopentane; 1,t-2-dimethylcyclopentane; 2-methylheptane; 2,2-dimethylhexane; 1,t-2,c-3-trimethylcyclopentane; 2,3-Dimethylbutane; ethylcyclopentane; 2,4-dimethylhexane; 1,t-2,c-4-dimethylcyclopentane

## System Suitability

EP:	No	Column performance:	None
JP:	No	USP:	No
Signal to noise:	None	Noise calculation:	P2P
Use blank reference for noise:	on blank	Calculate noise before or after peak:	before peak start
Range mode for Noise Selection:	Automatic	Noise range end time:	0.60
Noise range start time:	0.50	Noise range relative end time:	0.40
Noise range relative start time:	0.00	Name:	
Overwrite column parameters:	No	Serial number:	
Particle size:		Void time *:	
Length *:		Particle size unit:	µm
Diameter:		Column length unit:	m
Dead volume:			

## Custom calculations

Last imported file:	Embedded file:	No
Created by:	Creation date:	
Last modified by:	Last modified date:	

File version:

Custom calculations file: /Projects/Kårstø/GC286/Methods/Metric\_15\_15\_2020\_04\_15\_13\_5049157.ccf

## Reporting parameters

From time:

To time:

From response:

To response:

## General reporting parameters

### Reporting general parameter

Report template: Metric\_NGA\_Report\_15\_15\_2020\_04\_15\_13\_5049157.rdl Do print: No  
 Do create file: No Printer name:

### Report file list

Row ID	Report file type
1	pdf

### Reporting general parameter

Report template: Do print: No  
 Do create file: No Printer name:

## Calibration curves

### Calibration curves modification dates

Row ID	Compound	Modification date
1	1,1-dimethylcyclopentane	
2	1,c-3-dimethylcyclopentane	
3	1,t-2,c-3-trimethylcyclopentane	
4	1,t-2,c-4-dimethylcyclopentane	
5	1,t-2-dimethylcyclopentane	
6	1,t-3-dimethylcyclopentane	
7	2,2,3-trimethylbutane	
8	2,2-dimethylhexane	
9	2,2-dimethylpentane	
10	2,3-Dimethylbutane	
11	2,3-dimethylpentane	
12	2,4-dimethylhexane	
13	2,4-dimethylpentane	
14	2-methylheptane	
15	2-methylhexane	
16	2-methylpentane	
17	3,3-dimethylpentane	
18	3-methylhexane	
19	3-methylpentane	



Row ID	Compound	Modification date
20	benzene	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
21	C6+	05.05.2020 18:03:12 (GMT+02:00)
22	carbon dioxide	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
23	CH4	26.02.2020 17:56:17 (GMT+01:00)
24	CO	26.02.2020 17:20:08 (GMT+01:00)
25	CO2	26.02.2020 17:56:17 (GMT+01:00)
26	cyclohexane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
27	cyclopentane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
28	ethane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
29	ethylcyclopentane	
30	i-butane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
31	i-pentane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
32	IC5_FID	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
33	methane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
34	methylcyclopentane	
35	methylcyclohexane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
36	n-butane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
37	n-decane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
38	n-heptane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
39	n-hexane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
40	n-nonane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
41	n-octane	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
42	n-pentane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
43	N2	26.02.2020 17:56:17 (GMT+01:00)
44	NC5_FID	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
45	nitrogen	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
46	o-xylene	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)
47	O2	26.02.2020 17:20:08 (GMT+01:00)
48	oxygen	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
49	Propane	05.05.2020 17:15:54 (GMT+02:00)
50	toluene	20.04.2020 16:20:09 (GMT+02:00)



## **E Analysemetode**

---

**Anbefalinger**Gradering: **Internal****Analysemetode hydrokarboner: Akkreditert analyse av naturgass GC 255**

Markedsføring og forsyning (M&amp;S)

System- og operasjonsdokument, SO01498, Final Ver. 2.01, publisert 2020-01-15

Eier: Leder KAR OPR PM

Gyldig for: Kårstø

---

**GODKJENNING AV PUBLISERING:****Godkjenne styrende dokumentasjon**

<i>Rolle i dokumentet</i>	<i>Rolle i organisasjonen</i>	<i>Navn</i>	<i>Signatur</i>	<i>Dato</i>
Eier	Leder KAR OPR PM	Marte Bakke		
Forfatter	Overingeniør OPR PM PTL	Børge Hoel Mikkelsen		

Dokumentet erstatter	SO 01498, vers.2
Kompetanse (fag)	

## Analysemetode hydrokarboner: Akkreditert analyse av naturgass GC 255

---

---

Markedsføring og forsyning (M&S)  
System- og operasjonsdokument, SO01498, Final Ver. 2.01, publisert 2020-01-15

Eier: Leder KAR OPR PM

Gyldig for: Kårstø

---

---

<b>1</b>	<b>Formål, målgruppe og hjemmel .....</b>	<b>4</b>
1.1	Formål .....	4
1.2	Målgruppe .....	4
1.3	Hjemmel .....	4
<b>2</b>	<b>Bakgrunn og Prinsipp .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Utstyr .....</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Kjemikalier og reagenser .....</b>	<b>5</b>
<b>5</b>	<b>Prøvetaking, konservering og lagring .....</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>Fremgangsmåte .....</b>	<b>6</b>
6.1	Forbehandling: .....	6
6.2	NGA_prøve_akkreditert.sqx .....	6
<b>7</b>	<b>Utrekning og rapportering .....</b>	<b>6</b>
<b>8</b>	<b>Nøyaktighet og Presisjon .....</b>	<b>7</b>
<b>9</b>	<b>Kvalitetskontroll .....</b>	<b>7</b>
9.1	Kontrollkort: .....	7
9.2	Akseptkriterier .....	8
9.3	Aksjon: .....	8
9.4	Ansvarlig: .....	8
<b>10</b>	<b>Kalibrering .....</b>	<b>9</b>
<b>11</b>	<b>Tilleggsinformasjon .....</b>	<b>10</b>
11.1	Definisjoner og forkortelser .....	10
11.2	Endringer fra forrige versjon .....	10
11.3	Referanser .....	10
11.4	Unntak fra referanse .....	10

## 1 Formål, målgruppe og hjemmel

### 1.1 Formål

Utføre analyse av naturgasser ved bruk av gasskromatografi.

### 1.2 Målgruppe

Driftslaboratoriet Equinor Kårstø

### 1.3 Hjemmel

[WR2621 Kvalitetshåndbok Laboratoriet](#)

## 2 Bakgrunn og Prinsipp

Gasskromatografi brukes til å skille hydrokarboner fra hverandre. Alle prøver blir injisert i gassfase. Injiseringen til front kanalen skjer ved hjelp av en 10-port Valco ventil med 0.25 ml loop, og injiseringen til back kanalen skjer ved hjelp av en 6-port Valco ventil med 0.25 ml loop. Detektorene er en TCD (thermal conductive detektor) for front kanalen og en FID (flamme ioniserings detektor) for back kanalen, og kromatografen er kalibrert i mol%.

Kromatografidataprogrammet OpenLab brukes til å styre gasskromatografen og behandle rådata.

GCen har to kanaler, front (TCD) og back (FID).

Front kanal kvantifiserer følgende komponenter:

O<sub>2</sub>/Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> – C<sub>5</sub> og C<sub>6+</sub>. Deteksjonsgrense er 0,02 mol%.

Back kanal kvantifiserer følgende komponenter:

C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>. Deteksjonsgrense «1 ppm-mol»

Metoden er en modifisert versjon av ASTM D 1945, ISO6975 og GPA2261, siste versjon.

De viktigste endringene er:

- Analyserer ikke helium, hydrogen, H<sub>2</sub>S og neopentan
- Måleområdet er endret
- Annen prosedyre for linearitetssjekk

Metodens måleområde(mol%) for TCD:

Komponent	min	max
N <sub>2</sub>	0.02	15.0
CO <sub>2</sub>	0.02	10.0
C <sub>1</sub>	50	100
C <sub>2</sub>	0.02	25.0
C <sub>3</sub>	0.02	15.0
i-C <sub>4</sub>	0.02	3.0
n-C <sub>4</sub>	0.02	3.0
i-C <sub>5</sub>	0.02	1.0
n-C <sub>5</sub>	0.02	1.0
C <sub>6+</sub>	0.02	1.0
Oksygen	0.02	1.0

Komponenter merket gult inngår i linearitetskontroll

Metodens måleområde (ppm-mol) for FID:

Komponent	min	max
i-C5	1015	4060
n-C5	995	3980
Cy-C5	98	394
n-C6	493	1972
Benzen	100	402
Cy-C6	248	998
n-C7	394	1590
Metyl-Cy-C6	100	400
Toluen	50	200
n-C8	24	98
o-xylen	8	34
n-C9	15	60
n-C10	5	20

### 3 Utstyr

Agilent 8890 gaskromatograf

### 4 Kjemikalier og reagenser

Høy og lav kalibreringsgass til kalibrering av TCD detektor

Produkt	MOL %										
	O2	N2	CO2	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6+
Høy TCD	0.130	9.00	7.00	61.52	9.00	9.00	1.50	1.50	0.500	0.500	0.350
Lav TCD	0.008	0.095	0.200	95.91	2.000	1.000	0.300	0.300	0.100	0.100	0.0500

Kalibreringsgass til FID detektor

	ppm-mol												
	iC5	nC5	CyC5	nC6	Benz en	CyC6	nC7	Met- CyC6	Tolu en	nC8	o-xy l	nC9	nC10
C5-C10	2030	1990	196	986	201	496	795	200	99.7	48.2	17.2	29.5	9.6

Helium 4.6 (bæregass)

Trykkluft for aktivering av ventiler

Luft 5.0 (FID)

H<sub>2</sub> 5.0 (FID)

N<sub>2</sub> 5.0 (hjelpegass FID)

### 5 Prøvetaking, konservering og lagring

SO01081 Prøvetaking av hydrokarboner med stempelsylinder

Driftslaboratoriet Kårstø er ikke ansvarlig for prøvetaking på tilsendte prøver

## 6 Fremgangsmåte

### 6.1 Forbehandling:

Prøver med tunge komponenter (rikgasser) skal varmes i varmematte i 2 timer før analyse. Temperatur i varmematte skal være 10 °C høyere enn temperatur på prøvested, minimum 40 °C og maksimum 100 °C.

Bruk følgende sekvens til kjøring av prøver:

### 6.2 NGA\_prøve\_TCD\_FID.sqx

1. Kople sylindere til fordamper for analyse av NGA prøver.
2. Sett ventil 2 i posisjon "fra fordamper".
3. La sylinderventil være stengt og åpne for vakuum på ventil 1.
4. Etter ca. 1 min. stenges for vakuum.
5. Sylinderventil åpnes og stenges igjen
6. Gjenta pkt. 3 og 4 en gang.
7. Åpne prøveventil.
8. Sett ventil 1 i posisjon 'fra loop' og sjekk flowmeter er mellom 80-120 mL.
9. Les av dagens lufttrykk i millibar. Legg dette inn i kolonne "Dil.factor 1" og trykk "Fill down".
10. I kolonne "Multiplier 1" skal lufttrykket ved kalibrering registreres. Sjekk og eventuelt oppdater dette. Trykket finnes i kontrollkortet.
11. Om en ønsker manuell start av instrument velges «external» under injection source. For automatisk injeksjon velges «GC Valve – Valve 6».
12. Hvis en bare skal kjøre på TCD velges acq. metode «NGA TCD».
13. Hvis en skal kjøre TCD og FID velges acq. metode «NGA TCD\_FID».
14. Lagre
15. Velg aktuell mappe for lagring av resultat (GC286 – åååå – navn på installasjon). Eks.: GC286 – 2019 – Oseberg Øst
16. Gi navn til "Result set". (mm.dd-xxx navn) Eks.: 10.25-070 Oseberg Øst.
17. Lagre
18. Trykk "RUN" på instrument

Analysen tar 24,5 min. Sjekk at integrering er OK ved å hente opp resultatfil og 'zoome' inn på nedre del av toppene. Sjekk også at topper er riktig identifisert.

Dersom argon er brukt som baktrykksgass er kravet  $\leq 0.1$  %mol O<sub>2</sub>.

Er prøve brukt som baktrykksgass (anbefalt) er krav  $\leq 0.02$  %mol O<sub>2</sub>. Ved resultat over grense skal prøvetilkoplinger og prøvesylinder sjekkes og evt byttes. Vurder å ta (eller be om) ny prøve.

Summen av unormaliserte verdier etter korrigerings for lufttrykk skal være 100,0 %  $\pm$  1.5

Dersom summen er utenfor grenser, analyseres prøven på nytt. Er summen fortsatt utenfor grenser, skal gasskromatografen kalibreres og sjekkes som beskrevet under kalibrering.

## 7 Utregning og rapportering

For TCD kanal, oppgi resultatet som mol % av hver komponent i prøven dersom innholdet av O<sub>2</sub> er under grenser i kap. 6. Bruk normaliserte verdier med to desimaler og sjekk at summen blir 100,00 %. Rapportert konsentrasjoner under 0.02 % mol som <0.02 % mol.

Dersom det detekteres oksygen så skyldes dette enten luft fra utette koblinger, dvs luft har kommet inn ifm prøvetaking, eller argon fra baktrykkssiden av stempelsylinderen.

Analysen klarer ikke å skille oksygen og argon. Dersom en med sikkerhet vet at oksygen skyldes luft og ikke argon (det er brukt prøve som baktrykk) kan nitrogen korrigeres ned ihht ISO6974. Dersom oksygeninnholdet overstiger 1,0 mol% må det tas ny prøve.

Korrigeres slik:  $N_2 \text{ korrigeret} = N_2 - O_2 * 3,714$

Oksygen settes lik 0 og resultatene normaliseres på nytt.

Dette gjøres manuelt og kun etter avtale med kunde. Det må gå tydelig frem av rapporten at oksygen og nitrogen er korrigeret

Analyseresultater av egne prøver rapporteres i Sample Manager under aktuelt prøvepunkt. Dersom det er komponenter i analysen som er utenfor metodens måleområde skal disse angis i kommentarfeltet i Sample Manage.

Brenngasser fra DPN rapporteres til kundene av ukens ingeniør.

Se EPL for bruk av regneark til rapportering til DPN.

## 8 Nøyaktighet og Presisjon

Som grunnlag for beregning av metodens usikkerhet velger vi å benytte kalibreringsgassenes usikkerhet kombinert med repeterbarhet fra ASTM D 1945 for TCD, og GPA 2261 for FID. Siden denne er oppgitt for differansen mellom to målinger divideres den med roten til 2 for å gjelde for enkeltmålinger, dette gir et konfidensintervall på 95%.

Eksempel for TCD:  $Usikkerhet = Usikkerhet \text{ kalibreringsgass} + \frac{((ASTM)_{rep}}{\sqrt{2}}$

Dette gir høyere usikkerhet enn å bruke kalibreringsstandard og intern reproduserbarhet

Se valideringsrapport datert XXXXX

For FID ble n-oktan, n-nonan, o-xylen og n-dekan gitt grensene +/- 10% da grensene fra usikkerhet ble for store.

Usikkerhet er avhengig av komponent og konsentrasjon, og må beregnes for hver prøve.

## 9 Kvalitetskontroll

Metode "NGA TCD\_FID" kontrolleres hver 14. dag (mandag) med kontrollprøve. Kontrollen utføres før prøvene analyseres.

Før normalisering skal korrigerede ESTD-verdier være innenfor  $100,0 \text{ mol}\% \pm 1.5$ .

Dersom to påfølgende analyser er utenfor  $100,0 \text{ mol}\% \pm 1.5$ , skal det kalibreres.

Kontrollkortet heter: GC286 Kontrollkort.

Ligger på Task Team Site under library 'Forms', 'Kontrollkort GC-lab'.

Er resultatene utenfor avviksgrenser i kontrollkort kontaktes instrumentansvarlig.

### 9.1 Kontrollkort:

- Hvis første kjøring har OK korrigeret ESTD, legg inn analyseresultater under folder "Data" i kontrollkortet.
- Hvis ikke første kjøring har OK korrigeret ESTD, legg inn andre kjøring.

På kontrollplottene for hver komponent er det angitt 6 linjer:

- Øvre aksjonsgrense : +Usikkerhet



- Øvre alarmgrense :  $+2/3 \cdot \text{Usikkerhet}$
- Nedre alarmgrense :  $-2/3 \cdot \text{Usikkerhet}$
- Nedre aksjonsgrense : -Usikkerhet
- Middelvei
- Sertifikatverdi

Alarm- og aksjonsgrense kalkuleres som vanlig med  $2/3 \cdot \text{usikkerhet}$  og usikkerhet.

## 9.2 Akseptkriterier

Ref WR2628

1. Resultat er godkjent – metoden er under kontroll hvis:
  - a. Kontrollverdier er innenfor alarmgrenser
  - b. Kontrollverdi ligger mellom alarm- og aksjonsgrense mens de to tidligere kontrollverdiene ligger innenfor alarmgrense
2. Resultat er godkjent, men trenden viser at metoden er utenfor statistisk kontroll hvis:
  - a. 7 punkter etter hverandre er enten gradvis stigende eller synkende
  - b. 10 av 11 verdier ligger på samme side av midtlinje (avgjøres i hvert enkelt tilfelle om det er akseptabelt eller ikke)
3. Resultat ikke godkjent – metode er utenfor kontroll hvis:
  - a. Kontrollverdi er utenfor aksjonsgrense
  - b. Kontrollverdi ligger mellom alarm- og aksjonsgrense og en av de to siste verdiene ligger også mellom alarm- og aksjonsgrense.

Dersom en måling er utenfor en av grensene, skal resultatet bekreftes med en ny analyse før aksjoner tas.

Dersom andre måling er innenfor grensene, skal kontrollprøve analyseres enda en gang. Er to av tre målinger innenfor grensene er kontrollen OK. Registrer en OK analyse i kontrollkortet. Er to av tre målinger utenfor grensene skal aksjoner tas. Registrer en ikke OK analyse i kontrollkortet.

## 9.3 Aksjon:

Årsaken til at analysen er utenfor statistisk kontroll identifiseres. Det kan være feil på instrumentet som rettes opp før ny kalibreringskontroll. Varsle instrumentansvarlig.

Er resultatet utenfor aksjonsgrense er det mest sannsynlig feil på instrumentet. Er resultatet mellom aksjon- og alarmgrense er det normalt kalibrering som skal til.

Dersom det må kalibreres, se avsnitt "Kalibrering". Analysen av kontrollprøve før og etter kalibrering skal registreres i kontrollkortet.

- Ved kalibrering, legg inn anmerkning om at det er kalibrert og årsak i kontrollkort.
- Lagre kontrollkort.

Hvert år revideres kontrollkort. Sjekk drifting av instrument i forhold til sertifikatverdi av standard og standardavvik.

Ved lagring av nytt kontrollkort tas minimum med de 7 siste analyseresultatene fra forrige kontrollkort.

## 9.4 Ansvarlig:

Teknisk leder har ansvar for årlig gjennomgang av kontrollkort.

## 10 Kalibrering

Kromatografen kalibreres med gasser fra akkreditert leverandør. Se pkt. kjemikalier for typisk sammensetning. Sertifikatene står i perm merket: *Akkreditering Sertifikater Original og Rikgass*

Usikkerhet er oppgitt relativt og absolutt for hver komponent. Kalibreringsgassene skal være sjekket som beskrevet i SO01066 Analysemetode Hydrokarboner: Kalibreringsgass – prosedyre for bruk og innkjøring.

Viser til GL4270 for bruk av OpenLab CDS

En må ha rett tilgang i Openlab for å kunne utføre kalibrering. Normalt er det instrumentansvarlig som kalibrerer.

Metoder i Openlab som brukes ved akkreditert analyse:

Acquisition metode: **NGA TCD\_FID.amx**

Processing metode: **NGA\_TCD\_FID.pmx**

Processingmetode har to detektorer, TCD kalibreres på to konsentrasjonsnivåer, level 1 og 2, med Lav std og Høy std og brukes til analyse av brenngasser, og FID kalibreres med en konsentrasjonsnivå, level 3. Bruker 1.gradsligning med origo inkludert i kurveberegning for alle komponenter.

Pass på at GC-en er satt opp med rett metode og er klar. Bruk følgende sekvens:

### kalibrering.sqx

Ved kalibrering av TCD detektor må begge konsentrasjonsnivåer kalibreres samme dag. FID og TCD må ikke kalibreres samtidig.

For TCD:

Begynn med Lav std. To injeksjoner. Så to injeksjoner med Høy std.

Spyl rør og loop med kalibreringsgass som beskrevet nedenfor:

### Injeksjon:

- Kople kalibreringsgass til ekstern inngang.
- Åpne prøveventil og sjekk flow er mellom 80-120 mL.
- Velg aktuell mappe for lagring av resultat og gi navn til "Result set". (mm.dd).
- Lagre.
- Trykk "RUN"
- Husk å stenge flaskeventil og ventil på regulator etter endt analyse.

Kalibrer med to analyser som er like for hver gasstype, innenfor avviksgrenser i tabell under:

Komponent mol%	Avviksgrenser
0 – 0,09	± 0,01
0,1 – 0,9	± 0,04
1,0 – 4,9	± 0,07
5,0 - 10	± 0,08
>10	± 0,10

Sjekk integrering og at alle topper er riktig identifisert.

### Sjekk at riktige sertifikatverdier ligger i kalibreringstabell.:

Lav std TCD er level 1, Høy std TCD er level 2 og FID er level 3.

Hent opp injection list og legg inn «Cal.Std» under «Sample Type» og «Clear calibration at level» under «Run Type» som vist under:

Retention time [min]

## Injection List

Bracketing mode 

Inj. #	Name	Sample type	Run type	Level	Injection time	Modification date
1	Prim1 1inj	Cal. Std.	Clear calibration at level	1	2018-09-25 13:40:09+02...	2019-03-05 10:04:11+01...
1	Prim1 2inj	Cal. Std.		1	2018-09-25 14:05:33+02...	2019-03-05 10:04:04+01...
1	Prim2 1inj	Cal. Std.	Clear calibration at level	2	2018-09-25 14:30:25+02...	2019-03-05 10:04:21+01...
1	Prim2 2inj	Cal. Std.		2	2018-09-25 14:53:46+02...	2019-03-05 10:04:55+01...

Trykk «Reprocess» og «Save All Results».

Den nye kalibreringstabellen sjekkes med en analyse av alle kalibreringsgasser. Avvik fra sertifikatverdi skal være mindre enn kravene i tabellen ovenfor. Les av dagens lufttrykk i millibar. Registrer i kontrollkort at GC er kalibrert samt lufttrykket, legg også inn R<sub>2</sub>, skjæringspunkt med Y-akse og stigningstall for komponenter med 1.grads kurve.

Før prøver analyseres etter kalibrering skal det utføres en kontroll med kontrollprøve. Legges inn i kontrollkortet. Oppdater lufttrykk ved kalibrering i sekvenser.

Ved alle forandringer på metoder, skal den nye skrives ut og lagres i journal for instrumentet. Den forrige versjonen flyttes til perm merket "Gamle metodeutskrift GC286" som står sammen med instrumentjournal. Utskriftene skal lagres i min. 3 år.

## 11 Tilleggsinformasjon

### 11.1 Definisjoner og forkortelser

Ingen

### 11.2 Endringer fra forrige versjon

### 11.3 Referanser

Metoden er en modifisert versjon av ASTM D 1945, siste versjon.

WR2624 Validering av analysemetodikk

WR2628 Kvalitetskontroll

GL4270 Brukerveiledning til OpenLab CDS

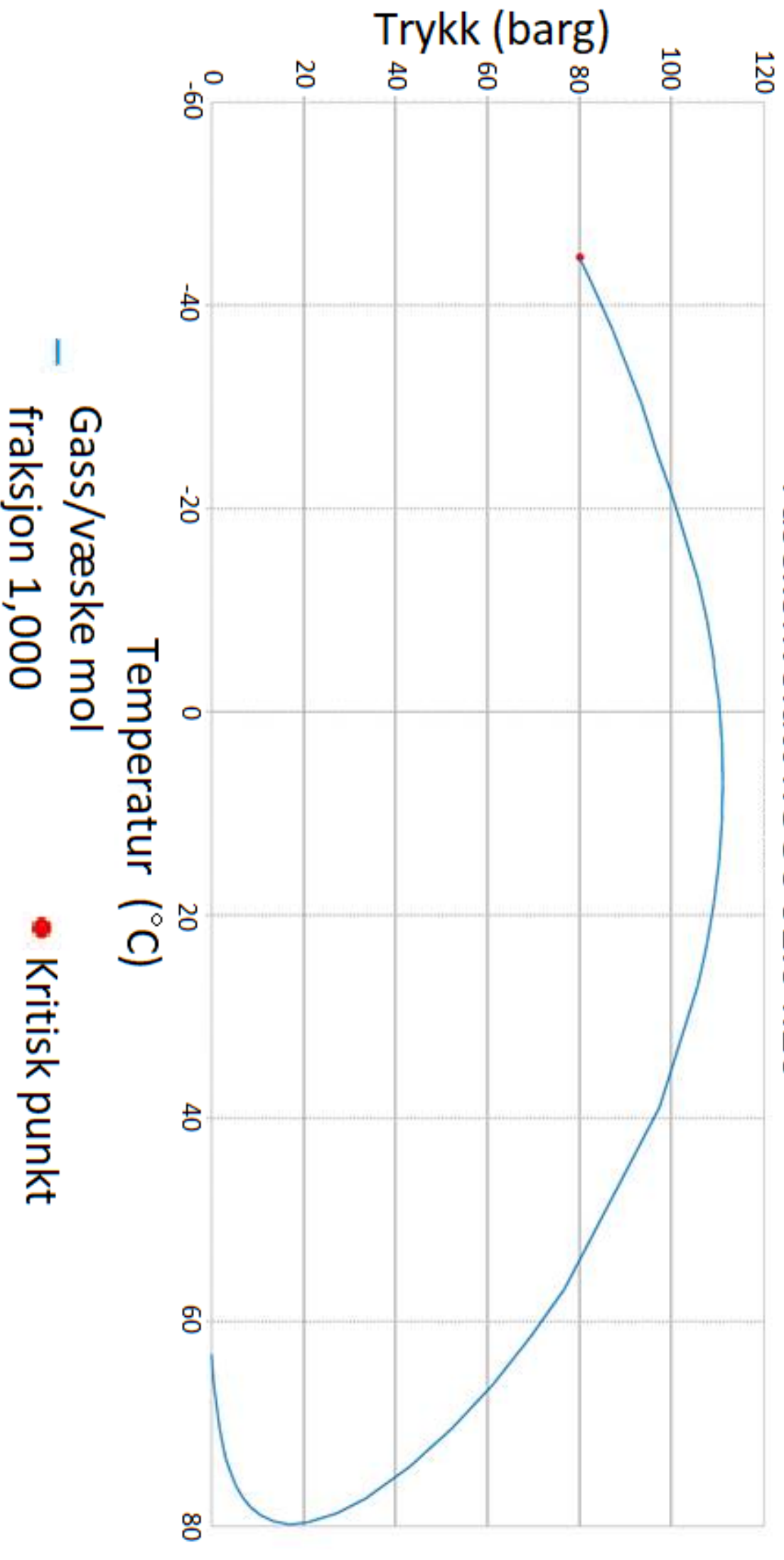
Brukerveiledning OpenLab CDS Rev.1.0, ligger på teamsite: Task KAR Laboratory - "Openlab"

### 11.4 Unntak fra referanse

- Analyserer ikke helium, hydrogen, H<sub>2</sub>S og neopentan
- Måleområdet er endret
- Annen prosedyre for linearitetssjekk

## **F Fasekonvolutt**

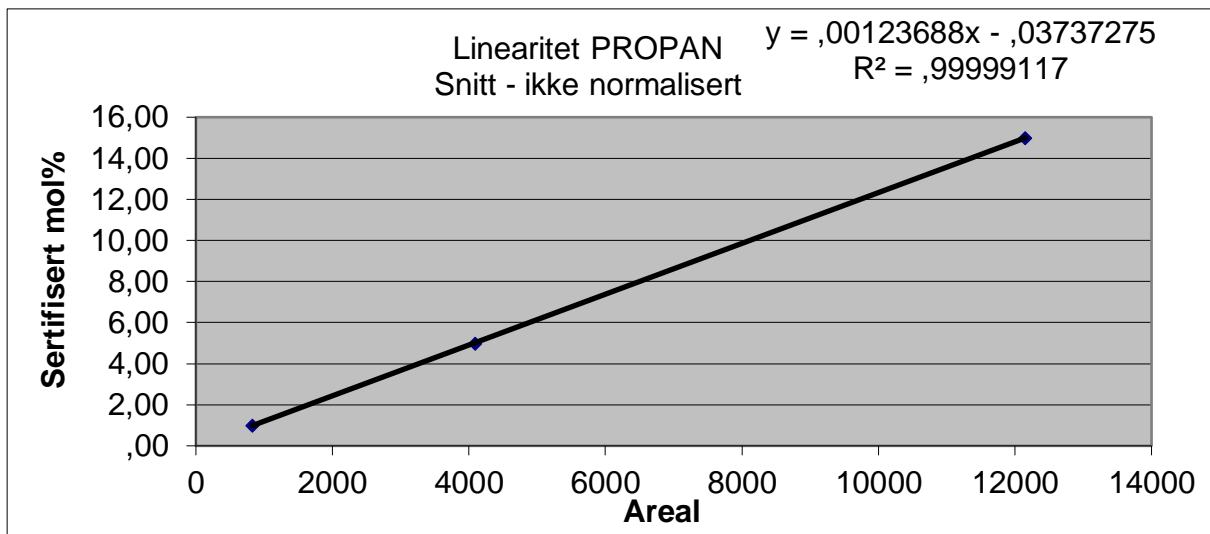
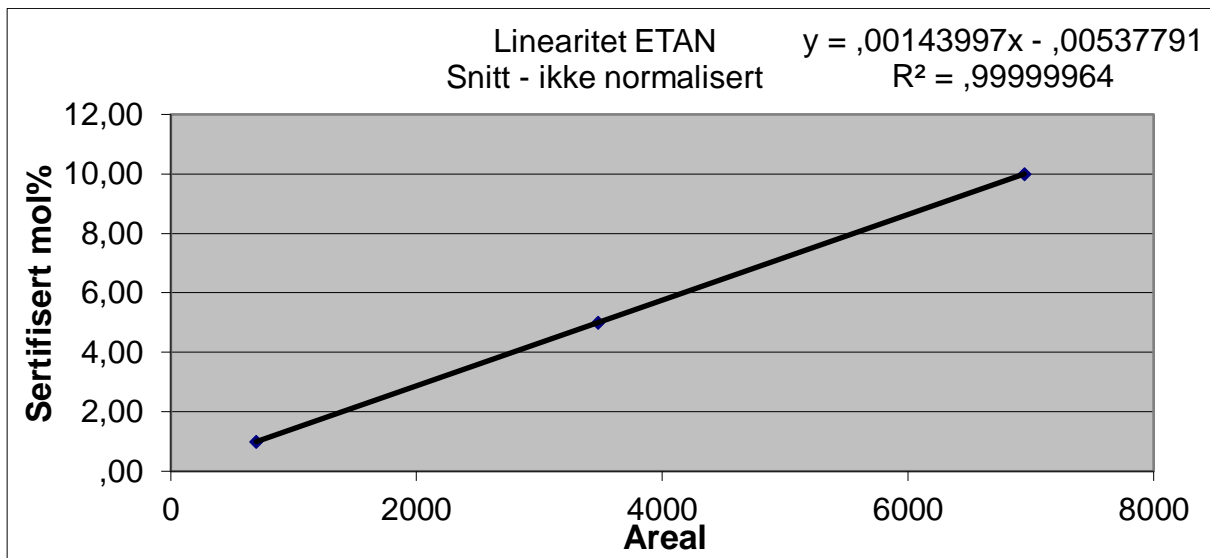
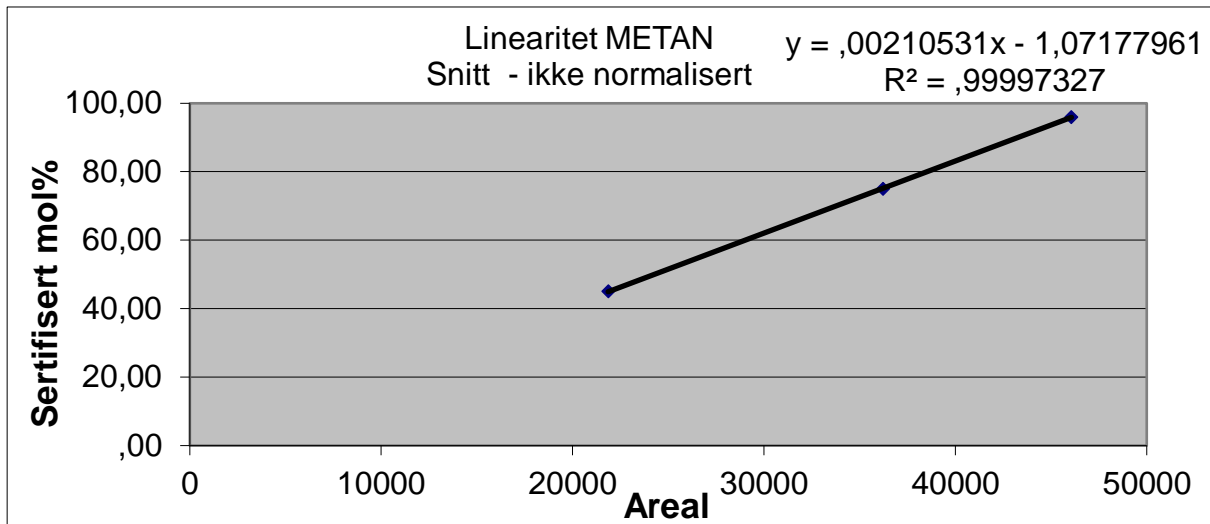
# Fasekonvolutt RGGC 01.04.20



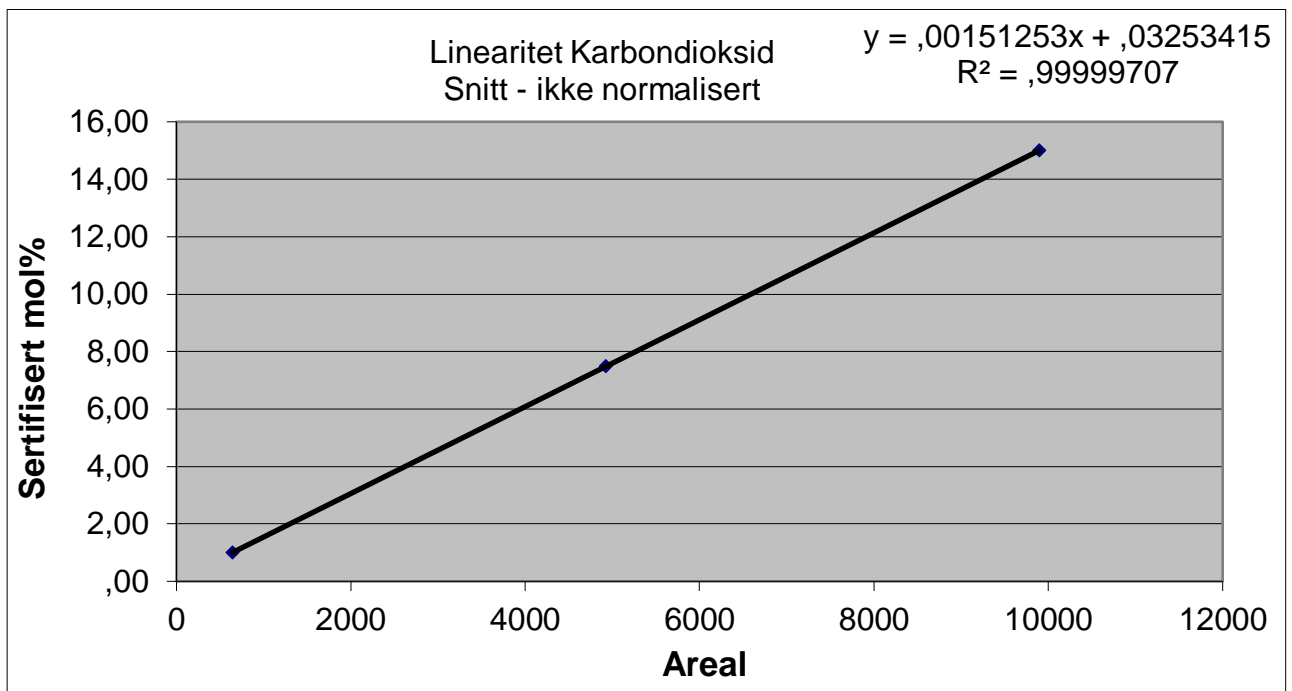
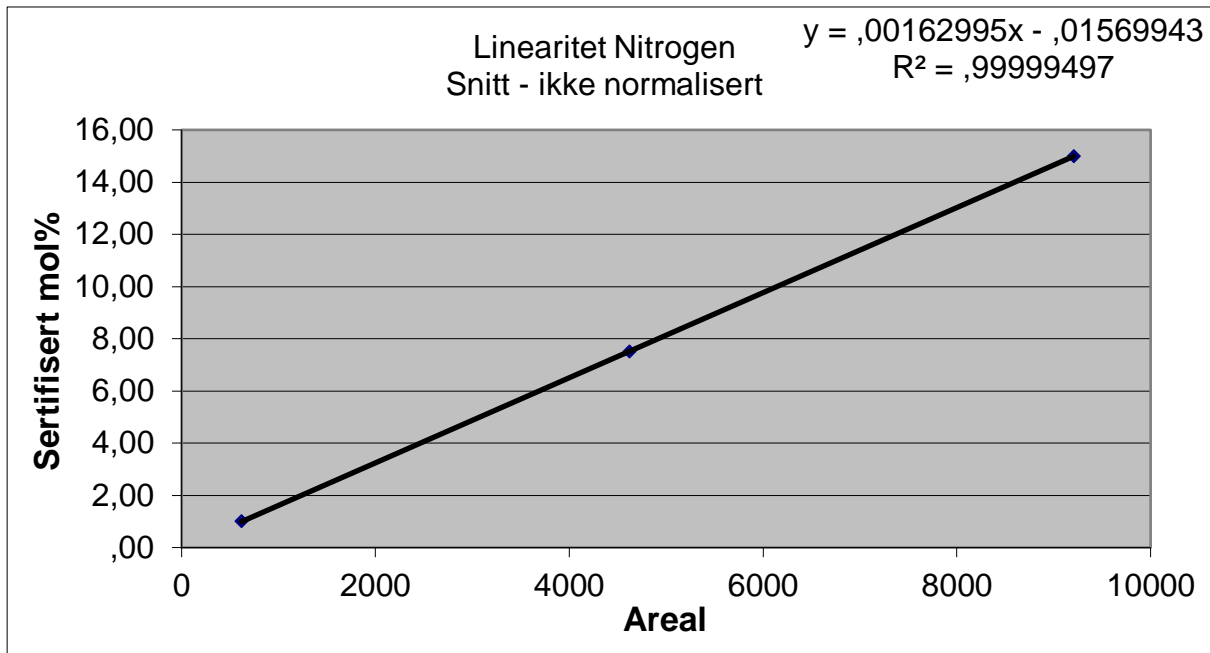
b

# **G Linearitet**

## **G.1 Linearitets grafer**







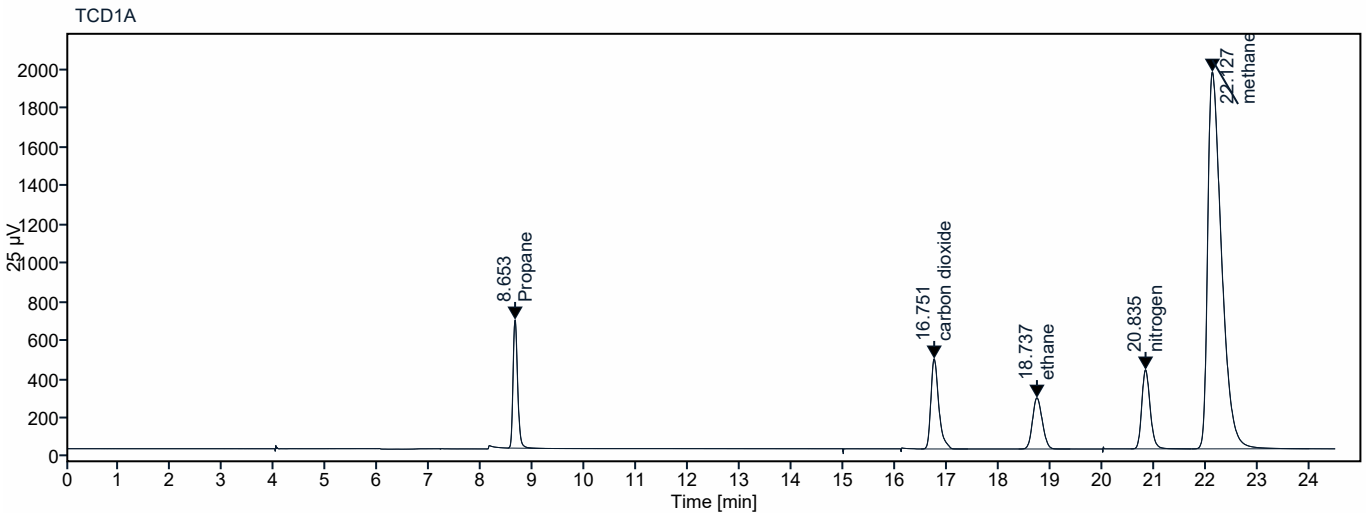
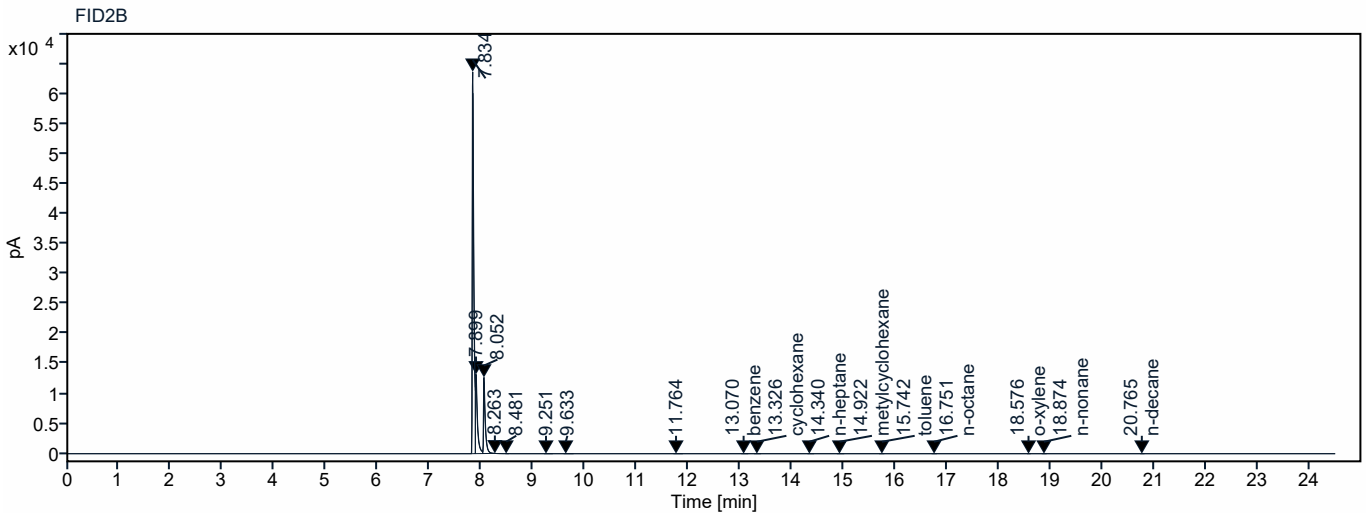
## G.2 Linearitet analyserapport eksempler

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.27 Lineæritetstest.rsl\Std 1  
96B1380 1inj\_20200427 175202.dx  
**Sample name:** Std 1 96B1380 1inj  
**Injection date:** 2020-04-27 17:56:28+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				99.999	100.423020
Sum				99.999	100.423020
Propane	8.653	4081.2066	840.45534	4.965	4.986405
benzene	13.070	0.9129	11426.78379	0.000	0.000082
cyclohexane	13.326	2.3065	11517.46877	0.000	0.000206
n-heptane	14.340	7.0857	13520.49775	0.001	0.000538
methylcyclohexane	14.922	1.7382	13287.86761	0.000	0.000134
toluene	15.742	1.0447	13106.10325	0.000	0.000082
n-octane	16.751	0.9378	15537.27180	0.000	0.000062
carbon dioxide	16.751	4917.5819	676.15835	7.437	7.468215
o-xylene	18.576	0.3603	14813.34950	0.000	0.000025

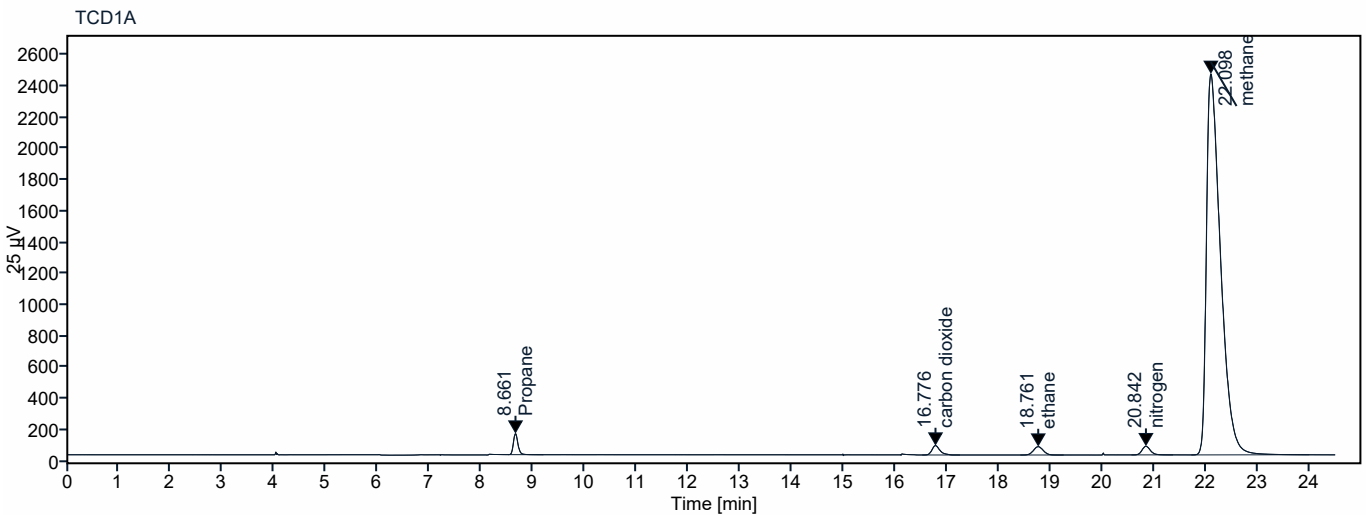
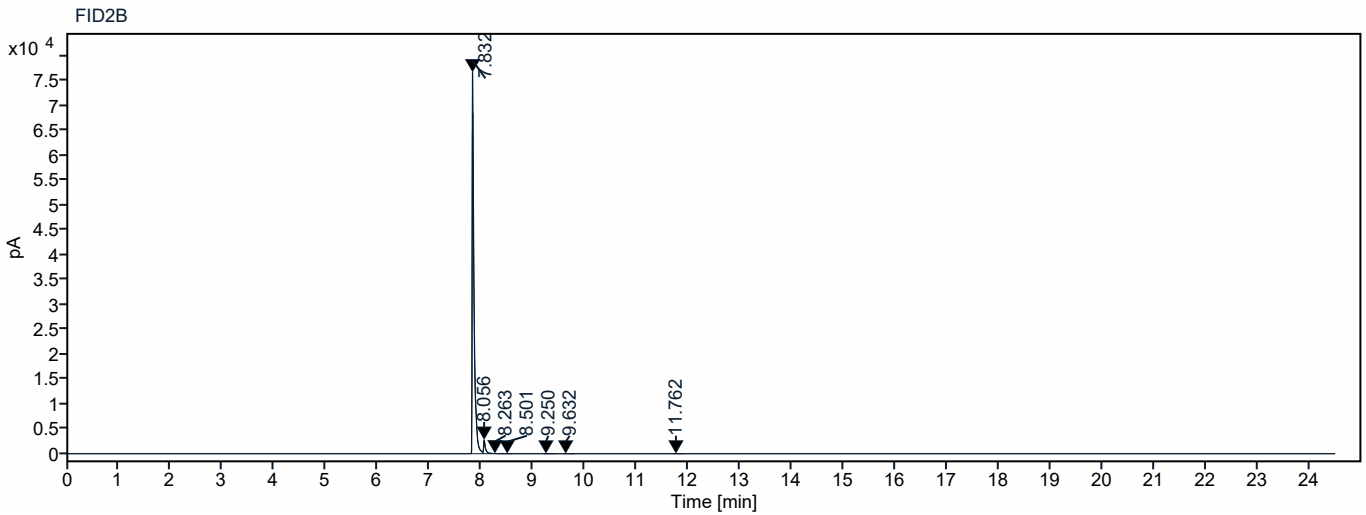


Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration □
ethane	18.737	3471.5622	713.71813	4.974	4.994728
n-nonane	18.874	1.0104	17071.02210	0.000	0.000061
n-decane	20.765	0.5005	18692.17665	0.000	0.000027
nitrogen	20.835	4615.6855	630.62757	7.484	7.515829
methane	22.127	36159.2044	492.07139	75.139	75.457842

# Single Injection Report



**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.27 Lineæritetstest.rsl\Std 2  
02B1338 1inj\_20200427 165440.dx  
**Sample name:** Std 2 02B1338 1inj  
**Injection date:** 2020-04-27 16:58:57+02:00



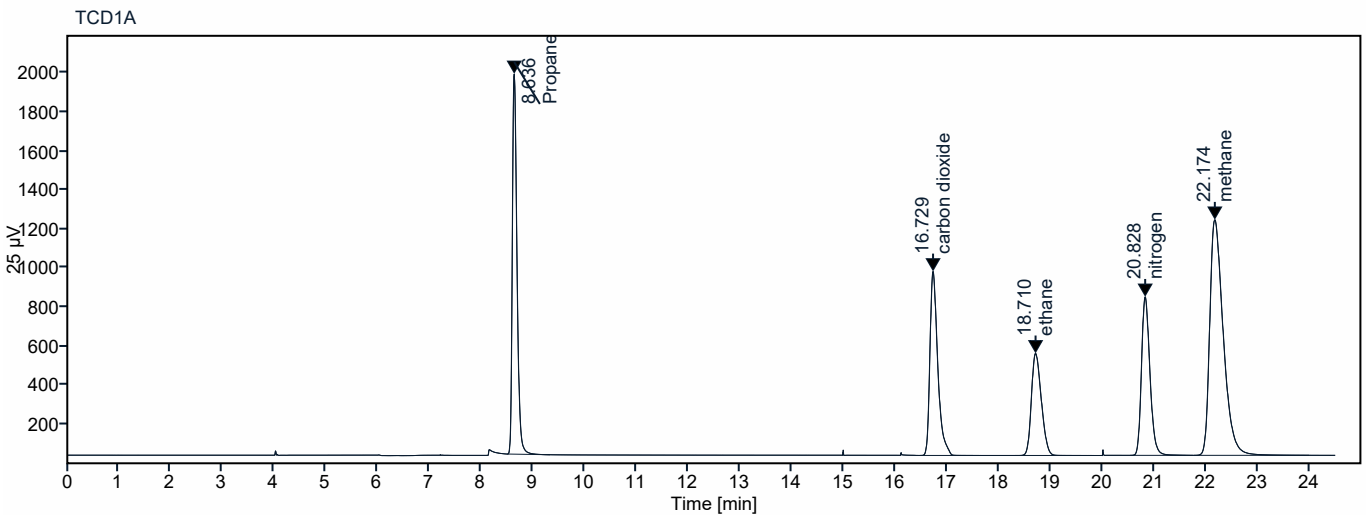
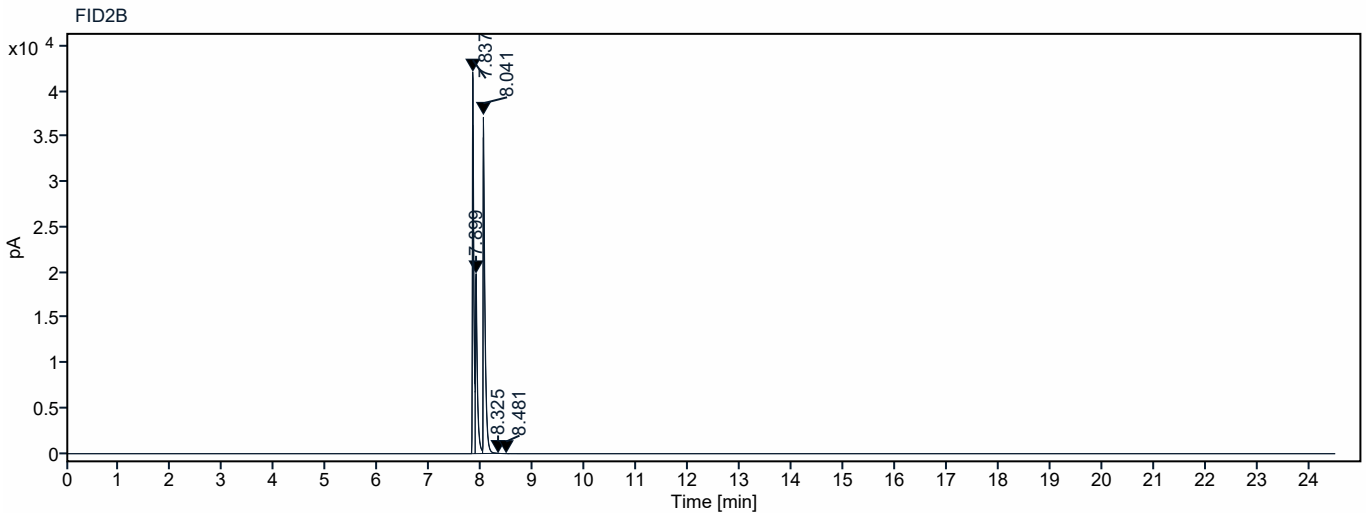
Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				100.000	99.432571
Sum				100.000	99.432571
Propane	8.661	825.3714	840.68896	1.006	1.000194
carbon dioxide	16.776	644.2335	674.39027	0.979	0.973200
ethane	18.761	696.4829	710.17650	1.005	0.999113
nitrogen	20.842	618.1775	631.35167	1.003	0.997498
methane	22.098	46079.8107	491.75392	96.007	95.462566

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.27 Lineæritetstest.rsl\Std 3 02B1407 3inj\_20200427 201733.dx  
**Sample name:** Std 3 02B1407 3inj  
**Injection date:** 2020-04-27 20:21:26+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				100.000	100.462389
Sum				100.000	100.462389
Propane	8.636	12159.2924	840.41600	14.788	14.856880
carbon dioxide	16.729	9905.7046	676.29296	14.971	15.040565
ethane	18.710	6953.9708	714.16575	9.953	9.998791
nitrogen	20.828	9216.1678	630.57174	14.939	15.008231
methane	22.174	21874.0757	493.03692	45.348	45.557922

# **H Repeterbarhet**

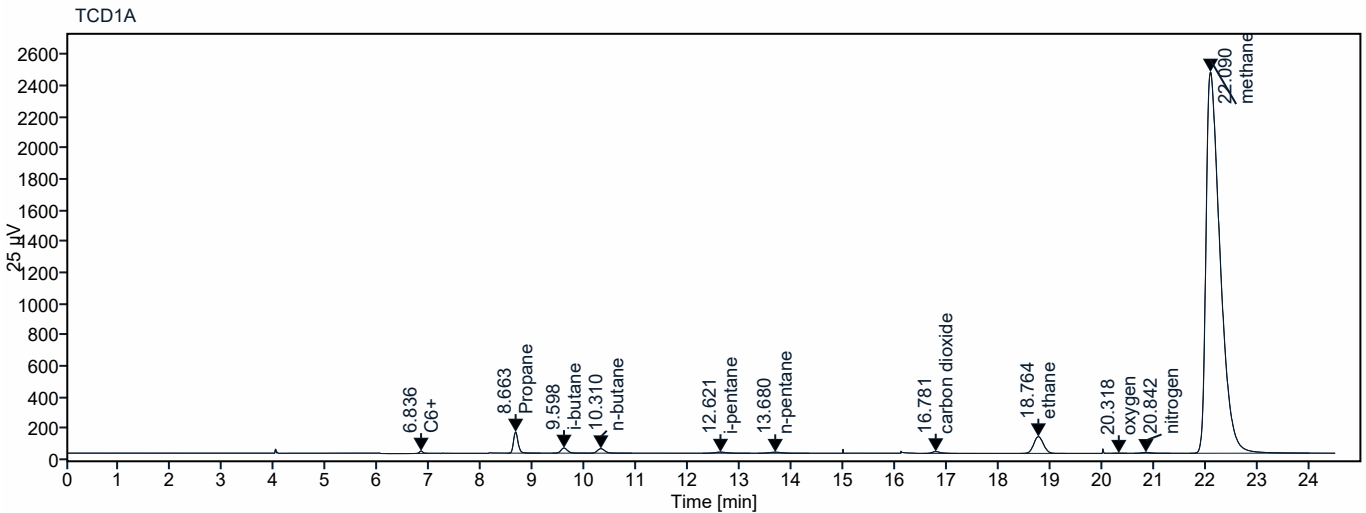
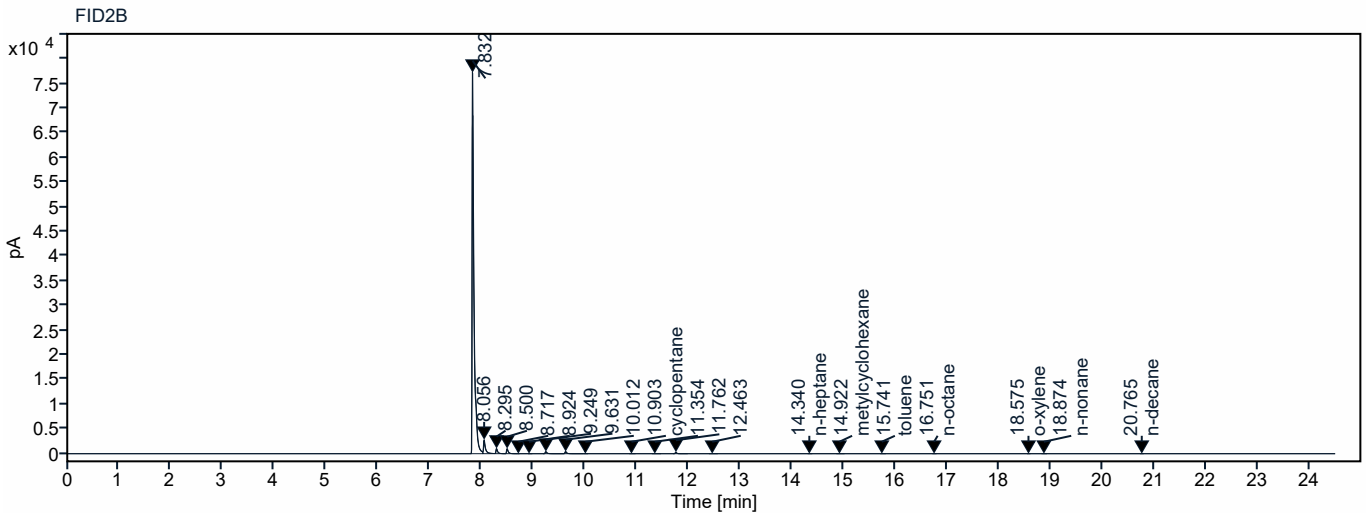
## **H.1 Repeterbarhet TCD analyserapport exemplar**

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.24 Reproduserbarhet TCD.rsl/Lav 249351SG 1inj\_20200424 163403.dx  
**Sample name:** Lav 249351SG 1inj  
**Injection date:** 2020-04-24 16:35:16+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
Sum				100.000	100.348145
Sum				100.000	100.348145
C6+	6.836	67.1868	1277.09308	0.053	0.053596
Propane	8.663	836.2346	840.68516	1.010	1.013363
i-butane	9.598	287.8936	966.48452	0.302	0.303464
n-butane	10.310	289.9558	978.75858	0.301	0.301805
cyclopentane	10.903	1.2814	9933.41248	0.000	0.000131
i-pentane	12.621	109.0444	1080.71914	0.102	0.102792
n-pentane	13.680	112.0236	1098.45127	0.104	0.103896
n-heptane	14.340	0.4338	13520.49775	0.000	0.000033
methylcyclohexane	14.922	0.5652	13287.86761	0.000	0.000043





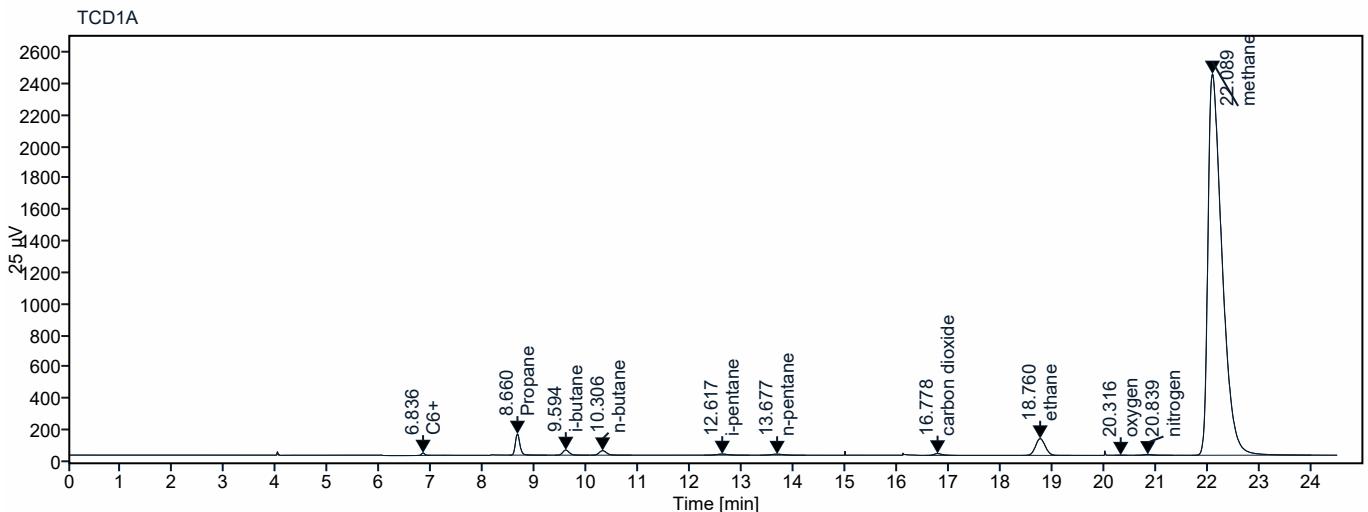
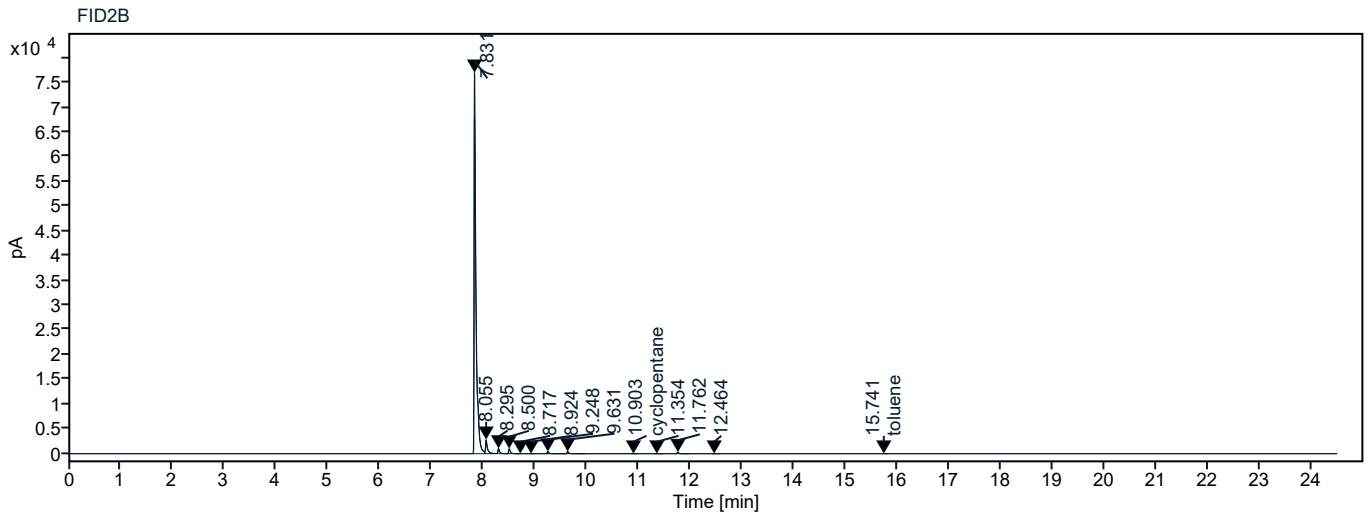
Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
toluene	15.741	0.5842	13106.10325	0.000	0.000045
n-octane	16.751	0.4452	15537.27180	0.000	0.000029
carbon dioxide	16.781	125.5882	666.11260	0.191	0.192075
o-xylene	18.575	0.2940	14813.34950	0.000	0.000020
ethane	18.764	1408.8946	712.41269	2.008	2.014731
n-nonane	18.874	0.9291	17071.02210	0.000	0.000055
oxygen	20.318	3.5233	408.89582	0.009	0.008778
n-decane	20.765	0.9841	18692.17665	0.000	0.000054
nitrogen	20.842	66.2894	638.39812	0.105	0.105785
methane	22.090	46409.8260	491.74570	95.814	96.147860

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.24 Reproduserbarhet TCD.rsl/Lav 249351SG 10inj\_20200424 204910.dx  
**Sample name:** Lav 249351SG 10inj  
**Injection date:** 2020-04-24 20:53:04+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration []
Sum				100.000	99.153904
Sum				100.000	99.153904
C6+	6.836	66.3161	1277.47937	0.053	0.052885
Propane	8.660	826.4684	840.68857	1.010	1.001524
i-butane	9.594	283.2901	966.46216	0.301	0.298619
n-butane	10.306	285.4837	978.69564	0.300	0.297169
cyclopentane	10.903	1.2380	9933.41248	0.000	0.000127
i-pentane	12.617	107.9001	1080.69999	0.103	0.101715
n-pentane	13.677	108.7229	1098.19972	0.102	0.100858
toluene	15.741	0.2593	13106.10325	0.000	0.000020
carbon dioxide	16.778	124.1180	665.99233	0.191	0.189861



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
ethane	18.760	1392.0717	712.38619	2.008	1.990748
oxygen	20.316	2.8287	387.05602	0.008	0.007445
nitrogen	20.839	63.9385	638.69169	0.103	0.101986
methane	22.089	45862.3954	491.75941	95.822	95.011092

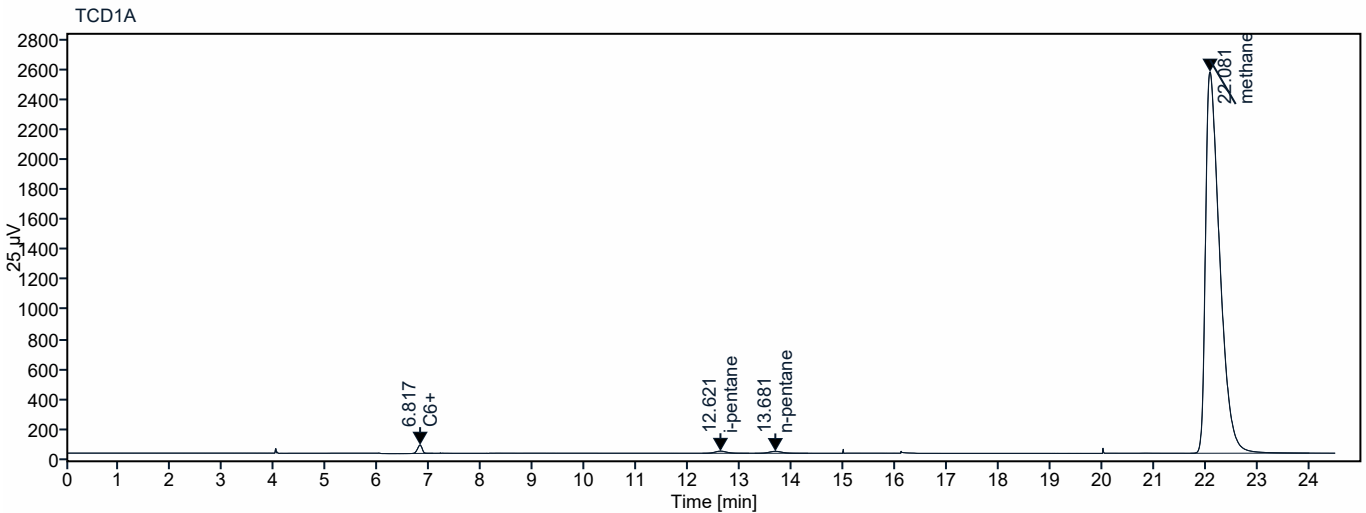
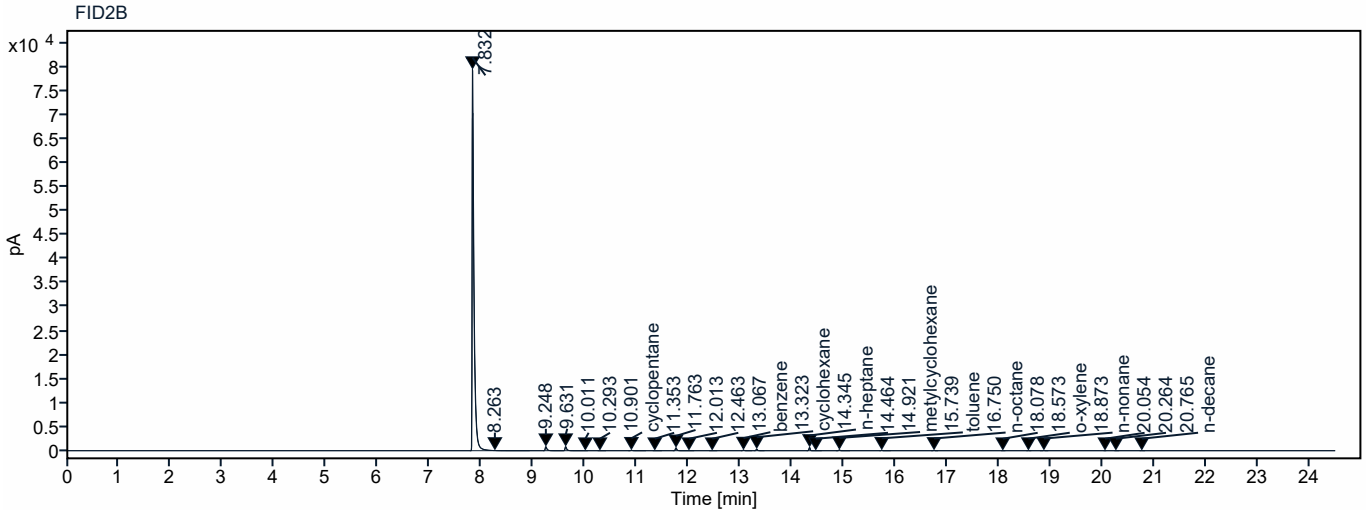
## H.2 Repeterbarhet FID analyserapport exemplar

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.23 C5-C10 repeterbarhet.rsl\C5-C10 139440 1inj\_20200423 161119.dx  
**Sample name:** C5-C10 139440 1inj  
**Injection date:** 2020-04-23 16:12:18+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
Sum				99.790	99.239131
Sum				99.790	99.239131
C6+	6.817	351.3935	1253.73944	0.282	0.280276
cyclopentane	10.901	194.6392	9933.41248	0.020	0.019594
i-pentane	12.621	217.2843	1081.61948	0.202	0.200888
benzene	13.067	229.0315	11426.78379	0.020	0.020043
cyclohexane	13.323	570.2828	11517.46877	0.050	0.049515
n-pentane	13.681	217.9412	1102.49383	0.199	0.197680
n-heptane	14.345	1072.7690	13520.49775	0.080	0.079344
methylcyclohexane	14.921	265.4323	13287.86761	0.020	0.019976
toluene	15.739	129.8374	13106.10325	0.010	0.009907



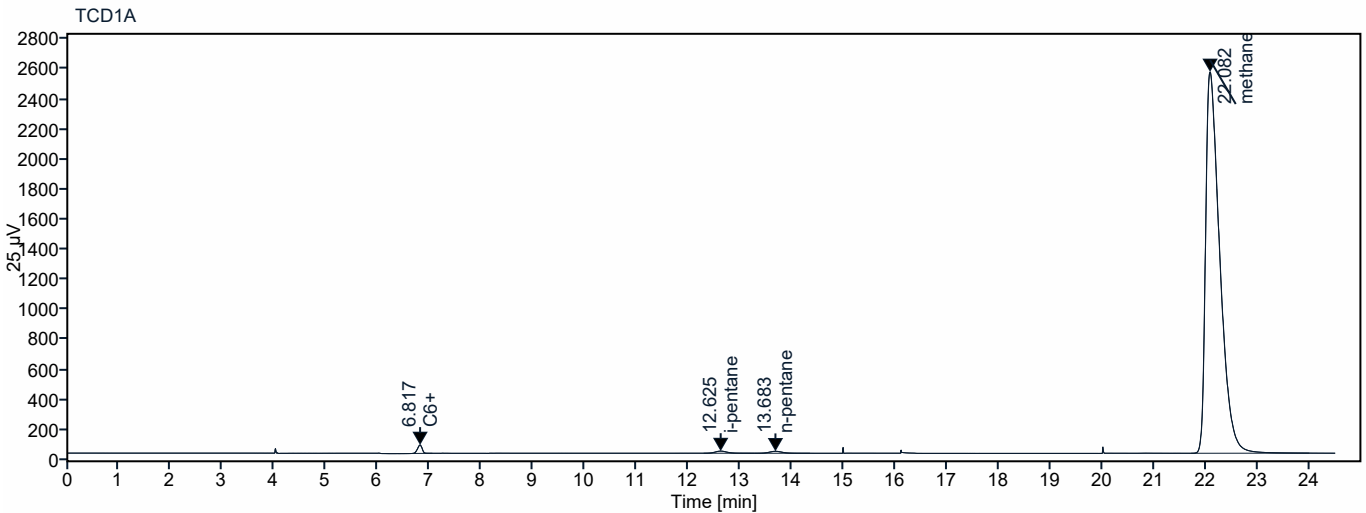
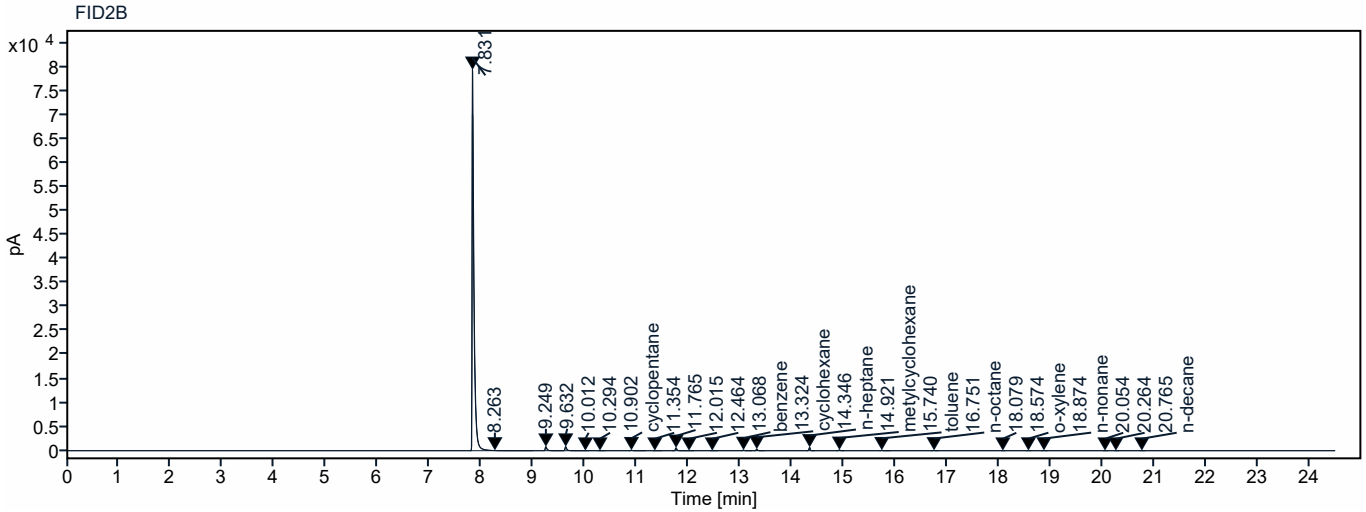
Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration □
n-octane	16.750	74.2552	15537.27180	0.005	0.004779
o-xylene	18.573	24.8772	14813.34950	0.002	0.001679
n-nonane	18.873	48.8913	17071.02210	0.003	0.002864
n-decane	20.765	16.8805	18692.17665	0.001	0.000903
methane	22.081	48461.8061	491.69709	99.108	98.560286

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.23 C5-C10 repeterbarhet.rsl\C5-C10 139440 10inj\_20200423 202519.dx  
**Sample name:** C5-C10 139440 10inj  
**Injection date:** 2020-04-23 20:29:15+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration []
Sum				99.789	98.978750
Sum				99.789	98.978750
C6+	6.817	351.7726	1253.73360	0.283	0.280580
cyclopentane	10.902	194.3782	9933.41248	0.020	0.019568
i-pentane	12.625	217.8714	1081.62193	0.203	0.201430
benzene	13.068	229.5780	11426.78379	0.020	0.020091
cyclohexane	13.324	570.7822	11517.46877	0.050	0.049558
n-pentane	13.683	217.4962	1102.48504	0.199	0.197278
n-heptane	14.346	1075.0561	13520.49775	0.080	0.079513
methylcyclohexane	14.921	265.7296	13287.86761	0.020	0.019998
toluene	15.740	130.9169	13106.10325	0.010	0.009989



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
n-octane	16.751	75.0374	15537.27180	0.005	0.004830
o-xylene	18.574	25.7010	14813.34950	0.002	0.001735
n-nonane	18.874	50.8614	17071.02210	0.003	0.002979
n-decane	20.765	18.6284	18692.17665	0.001	0.000997
methane	22.082	48333.8454	491.70000	99.104	98.299462



# I Gass Sertifikater

## I.1 FID Sertifikat

<b>Kunde:</b>	<b>Sertifikat nr.:</b>	<b>Flaske vannvolum (l):</b>	<b>Flaskenummer:</b>
Equinor Energy AS Kårstø	78520372-01-K-139440	10	K-139440
<b>Kunde referanse:</b>	<b>Anbefalt trykkregulator:</b>	<b>Flaskeventilgjenger:</b>	<b>Fylletrykk v/20°C (bar g):</b>
4590193724	Ultraserien (SS)	DIN 477 No. 1	9,4

Komponenter	Bestilt sammensetning ppm-mol	Sertifisert sammensetning ppm-mol	Usikkerhet % relativ
N-dekan	20	9,60	5
N-nonan	40	29,5	3
O-xylen	20	17,2	3
N-oktan	50	48,2	3
Toluen	100	99,7	3
Benzen	200	201	3
Cyklopentan	200	196	3
Metylcykloheksan	200	200	3
N-heptan	800	795	2
Cykloheksan	500	496	2
N-heksan	0,1 mol %	0,0986 mol %	2
N-pentan	0,2 mol %	0,199 mol %	2
Isopentan	0,2 mol %	0,203 mol %	2
Metan	Rest	Rest	

<b>100 % LEL i luft (mol %):</b>	<b>Konfidens intervall:</b>	<b>Kvalitetsklasse:</b>	<b>Kondensasjonstemp. ved fylletrykk (°C)</b>	<b>Stabilitetstid (måneder):</b>
	95 % (k=2)	2	10	36
<b>Laveste anbefalte brukstrykk (bar g):</b>	<b>Anbefalt lager og brukstemp. (°C)</b>	<b>Spesielle opplysninger:</b>		
0,9	20			

Ved mistanke om utkondensering må flasken lagres horisontalt ved romtemperatur i 14 dager, eller rulles horisontalt i 8 timer ved > 60 omdreininger/min for bruk.

For sikkerhetsdatablad se: [www.nippongases.no](http://www.nippongases.no)

Vi er sertifisert iht. ISO 9001. Alle våre blandinger er sporbare til masse ved bruk av ISO 6142 eller ved sammenligningsanalyser mot standarder produsert ved bruk av ISO 6142. Sertifikat er utarbeidet iht. ISO 6141

Rjukan  
(Produksjonssted)

10/3-2020  
(Dato)

*[Signature]*  
(Ansvarlig)

## I.2 TCD Høy Kalibreringsgass sertifikat



# Certified reference material. Certificate of calibration.


**Certificate number**

19/012256

**UKAS authorised signatory**
**Date of issue**

18 April 2019

Walter Branowsky



4183



0408

**Laboratory accredited to ISO/IEC 17025 and ISO 17034**

BOC Limited, Hobson Way, Stallingborough, Grimsby, North East Lincolnshire, DN41 8DZ

<b>Production order number</b>	2729352	<b>Customer details</b>	AGA AS SPESIALGASS
<b>Cylinder number</b>	138960SG		1081 Oslo Norway
<b>Barcode number</b>	21903300059603		
<b>Date of calibration</b>	10 April 2019		
<b>Date of expiry</b>	09 April 2023	<b>Customer reference</b>	4502122510
<b>Nominal cylinder contents</b>	145 L @ 15°C, 1.013 bar	<b>To re-order please quote</b>	166904-AV-IC-ZZ
<b>Valve outlet</b>	DIN1	<b>Order and technical</b>	0800 02 0800
<b>Pressure at calibration</b>	12.6 bar gauge @ 20°C	<b>From outside the UK</b>	+44 1483 244 067
<i>It is recommended that this product is not used below 5% of this pressure</i>		<b>Email</b>	specialproducts@boc.com
		<b>Customer satisfaction survey</b>	www.boconline.co.uk/ukas-survey

Component	Nominal composition	Certified values	Absolute uncertainty	Relative uncertainty
N-HEXANE	0.350%	0.3624%	+/-0.0037%	1.02%
N-PENTANE	0.500%	0.5107%	+/-0.0052%	1.01%
ISOPENTANE	0.500%	0.5118%	+/-0.0052%	1.01%
N-BUTANE	1.50%	1.483%	+/-0.008%	0.53%
PROPANE	9.00%	9.024%	+/-0.046%	0.50%
ISOBUTANE	1.50%	1.503%	+/-0.008%	0.53%
OXYGEN	0.130%	0.1307%	+/-0.0014%	1.07%
ETHANE	9.00%	9.027%	+/-0.046%	0.50%
CARBON DIOXIDE	7.00%	7.028%	+/-0.036%	0.51%
METHANE	61.52%	61.36%	+/-0.31%	0.50%
NITROGEN	9.00%	9.055%	+/-0.049%	0.54%

All concentrations are molar

Preparation by gravimetry in accordance with BS EN ISO 6142:2006 with analytical validation against traceable standards.

**Analysis technique(s)**

 Gas Chromatography -  
 Thermal Conductivity Detector  
 Flame Ionisation Detector

**Comments**

This cylinder contains components which may liquefy and affect the mixture stability below 10°C. The cylinder should be stored horizontally in a warm area above 15°C for 24 hours before use. Failure to do so may permanently alter the mixture composition.

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor k=2, providing a coverage probability of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements. This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

UKAS is one of the signatories of the Multilateral Agreement of the European Co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.

BOC Limited registered office, The Priestley Centre, 10 Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, GU2 7XY, England. Number 337663 - English Register. Authorised and regulated by the Financial Conduct Authority, register number 715528. BOC is a trading name used by companies within The Linde Group. The BOC logo and the BOC word are trademarks of Linde AG. Copyright © 2017. Linde AG.



# Certified reference material. Certificate of calibration.



Certificate number  
19/012256

UKAS authorised signatory

Date of issue  
18 April 2019

Walter Branowsky



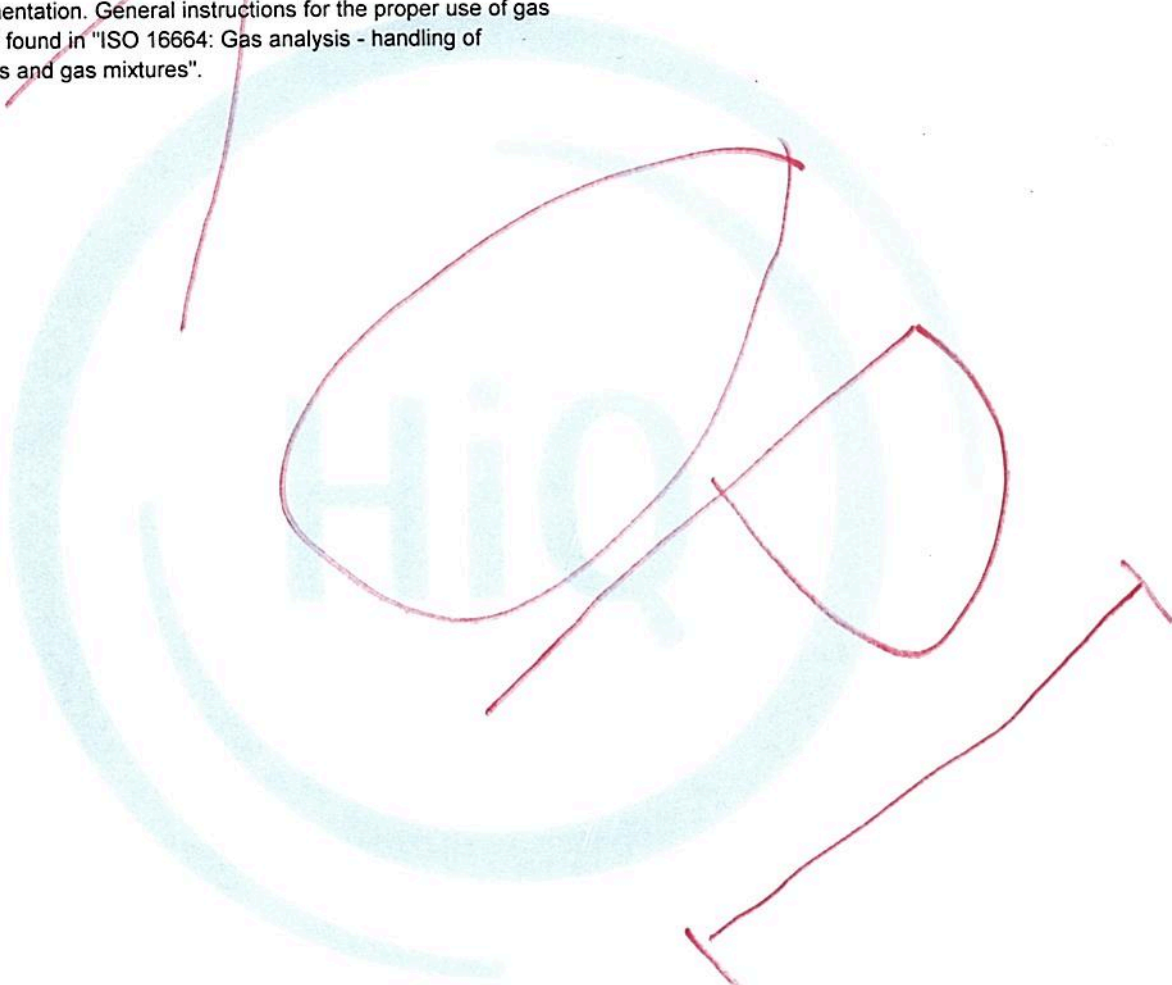
4183



0408

Valve outlet: DIN447 no.1

The primary intended use of this gas mixture is for the calibration of gas analysis instrumentation. General instructions for the proper use of gas mixtures can be found in "ISO 16664: Gas analysis - handling of calibration gases and gas mixtures".



The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor  $k=2$ , providing a coverage probability of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements. This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

UKAS is one of the signatories of the Multilateral Agreement of the European Co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.

BOC Limited registered office, The Priestley Centre, 10 Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, GU2 7XY, England. Number 337663 - English Register. Authorised and regulated by the Financial Conduct Authority, register number 715528. BOC is a trading name used by companies within The Linde Group. The BOC logo and the BOC word are trademarks of Linde AG. Copyright © 2017. Linde AG.

### **I.3 TCD Lav Kalibreringsgass sertifikat**



# Certified reference material. Certificate of calibration.



A Member of The Linde Group

## Certificate number

19/035678

## Date of issue

15 November 2019

## UKAS authorised signatory

Walter Branowsky



4183



0408

## Laboratory accredited to ISO/IEC 17025 and ISO 17034

BOC Limited, Hobson Way, Stallingborough, Grimsby, North East Lincolnshire, DN41 8DZ

<b>Production order number</b>	2751581	<b>Customer details</b>	AGA AS SPESIALGASS
<b>Cylinder number</b>	249351SG		1081 Oslo Norway
<b>Barcode number</b>	21903300058187		
<b>Date of calibration</b>	13 November 2019	<b>Customer reference</b>	4502226036
<b>Date of expiry</b>	12 November 2023	<b>To re-order please quote</b>	166280-AV-IC-ZZ
<b>Nominal cylinder contents</b>	1.03 m <sup>3</sup> @ 15°C, 1.013 bar	<b>Order and technical</b>	0800 02 0800
<b>Valve outlet</b>	DIN1	<b>From outside the UK</b>	+44 1483 244 067
<b>Pressure at calibration</b>	88.0 bar gauge @ 20°C	<b>Email</b>	specialproducts@boc.com
<i>It is recommended that this product is not used below 5% of this pressure</i>		<b>Customer satisfaction survey</b>	www.boconline.co.uk/ukas-survey

Component	Nominal composition	Certified values	Absolute uncertainty	Relative uncertainty
N-HEXANE	0.0500%	0.05129%	+/-0.00036%	0.70%
N-PENTANE	0.100%	0.1025%	+/-0.0006%	0.58%
ISOPENTANE	0.100%	0.1014%	+/-0.0006%	0.59%
CARBON DIOXIDE	0.200%	0.1938%	+/-0.0024%	1.23%
NITROGEN	0.100%	0.1007%	+/-0.0012%	1.19%
OXYGEN	0.00820%	0.00841%	+/-0.00017%	2.02%
PROPANE	1.00%	1.006%	+/-0.004%	0.39%
N-BUTANE	0.300%	0.3000%	+/-0.0015%	0.50%
ISOBUTANE	0.300%	0.3005%	+/-0.0016%	0.53%
ETHANE	2.00%	2.008%	+/-0.007%	0.34%
METHANE	95.8418%	95.83%	+/-0.05%	0.052%

All concentrations are molar

Preparation by gravimetry in accordance with BS EN ISO 6142:2006 with analytical validation against traceable standards.

### Analysis technique(s)

Gas Chromatography -  
Thermal Conductivity Detector  
Flame Ionisation Detector

### Additional component text

The following components were certified against nationally traceable gas reference standards using gas chromatography in accordance with BS EN ISO 6143:2006:

n-hexane, n-pentane, isopentane, n-butane, isobutane, propane, carbon dioxide, ethane, methane.

The remaining components were certified on the basis of gravimetry in accordance with BS EN ISO 6142:2006 with analytical

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor k=2, providing a coverage probability of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements. This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

UKAS is one of the signatories of the Multilateral Agreement of the European Co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.

BOC Limited registered office, The Priestley Centre, 10 Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, GU2 7XY, England. Number 337663 - English Register. Authorised and regulated by the Financial Conduct Authority, register number 715528. BOC is a trading name used by companies within The Linde Group. The BOC logo and the BOC word are trademarks of Linde AG. Copyright © 2017. Linde AG.



# Certified reference material. Certificate of calibration.



A Member of The Linde Group

Certificate number

19/035678

UKAS authorised signatory

Date of issue

15 November 2019

Walter Branowsky



4183



0408

validation against traceable standards.

Dates of analysis: 5th to 13th November 2019.

The following component is Not UKAS Accredited:

Oxygen.

Calibrations marked 'Not UKAS Accredited' in this Certificate have been included for completeness.

### Comments

Valve outlet: DIN447 no.1

The primary intended use of this gas mixture is for the calibration of gas analysis instrumentation. General instructions for the proper use of gas mixtures can be found in "ISO 16664: Gas analysis - handling of calibration gases and gas mixtures".

This cylinder contains components which may liquefy and affect the mixture stability below 10°C. The cylinder should be stored horizontally in a warm area above 15°C for 24 hours before use. Failure to do so may permanently alter the mixture composition.

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor  $k=2$ , providing a coverage probability of approximately 95%. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements. This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

UKAS is one of the signatories of the Multilateral Agreement of the European Co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.

BOC Limited registered office, The Priestley Centre, 10 Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, GU2 7XY, England. Number 337663 – English Register. Authorised and regulated by the Financial Conduct Authority, register number 715528. BOC is a trading name used by companies within The Linde Group. The BOC logo and the BOC word are trademarks of Linde AG. Copyright © 2017. Linde AG.



## I.4 TCD kontrollgass sertifikat

Mottakelse OK  


MOTTATT: 12.12.19  
 SJEKKET: 12.12.19  
 TATT I BRUK: 13.12.19

CUSTOM CLASS *TOM*

Takkebijsters 48 4817 BL, Breda, The Netherlands Phone: +31 20 794 69 96 Fax: +31(0)76-5713 267

**CERTIFICATE OF ACCURACY: Custom Class Calibration Standard**

**Product Information**

Project No.: 20-21548-001  
 Item No.: 2002N001438Z10  
 P.O. No.: 4509256572

Cylinder Number: 9703461  
 Cylinder Size: 10  
 Certification Date: 04Nov2019  
 Expiration Date: 03Nov2022

**Customer**

AL NORWAY A/S P/A EQUINOR ENERGY AS  
 DRAMMENSVEIEN 64B  
 N-3050 MJONDALEN  
 NORWAY



**CERTIFIED CONCENTRATION**

Component Name	Concentration (Moles)	Accuracy (+/-%)
N-BUTANE	0,070 %	5
CARBON DIOXIDE	7,42 %	,50
... IANE	1,603 %	,50
N-HEXANE	0,090 %	5,
ISOBUTANE	0,091 %	5,
ISOPENTANE	0,21 %	5,
METHANE	84,541 %	,20
NITROGEN	0,905 %	1,
N-PENTANE	0,180 %	5,
PROPANE	4,89 %	,50

**TRACEABILITY**

Description	Traceability Type	Traceable To
BLEND PROCESS TRACEABILITY	WEIGHT	VSL
ANALYTICAL TRACEABILITY	GAS STANDARDS	SRS

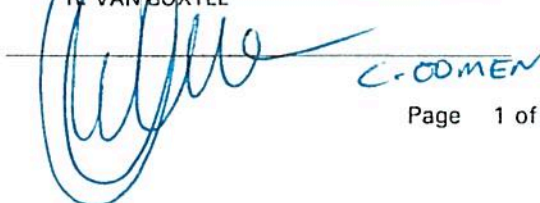
APPROVED BY:

  
 R. VAN BOXTEL

DATE:

5-11-2019

SUPERVISOR:

  
 C. COOMEN

## SPECIFICATIONS

Component Name	Requested Concentration (Moles)	Gravimetric Concentration (Moles)	Analyzed Concentration (Moles)	Blend Tolerance Result (+/- %)	Blend Process Accuracy Result (+/- %)	Analytical Accuracy Result (+/- %)	Interlocking Result (+/- %)
N-BUTANE	0,07 %	0,070 %	N/A		5,00	N/A	N/A
CARBON DIOXIDE	7,4 %	7,42 %	N/A	,3	,50	N/A	N/A
ETHANE	1,6 %	1,603 %	N/A	,2	,50	N/A	N/A
N-HEXANE	0,09 %	0,090 %	N/A		5,00	N/A	N/A
ISOBUTANE	0,09 %	0,091 %	N/A	1,1	5,00	N/A	N/A
ISOPENTANE	0,21 %	0,21 %	N/A		5,00	N/A	N/A
METHANE	84,57 %	84,541 %	N/A		,20	N/A	N/A
NITROGEN	0,9 %	0,905 %	N/A	,6	1,00	N/A	N/A
N-PENTANE	0,18 %	0,180 %	N/A		5,00	N/A	N/A
PROPANE	4,89 %	4,89 %	N/A		,50	N/A	N/A

## TRACEABILITY

### Process Traceability

Method  
GRAVIMETRIC BLENDING

Traceability To  
VSL

## PHYSICAL PROPERTIES

Cylinder Size: 10

Pressure: 106 BAR  
Expiration Date: 03Nov2022

Valve Connection: DIN-1

Min. Cyl. Pressure: 5 BAR

Min. Temperature: 0 °C

## SPECIAL HANDLING INSTRUCTIONS

If a dew point is listed, do not use or store cylinder at or below the stated dew point temperature. Possible condensation of heavier components could result. In the event the cylinder has been exposed to temperatures at or below the dew point, place the cylinder in heated area for 24 hours and then roll cylinder for 15 minutes to remix.

Use of calibration standards at or below the stated dew point temperature may result in calibration error.

## COMMENTS

THE NUMBER OF DIGITS USED TO REFLECT THE ACTUAL CONCENTRATION(S) ARE INTENDED TO ACCOMMODATE THE CUSTOMER, AND MAY EXCEED THE ACTUAL AMOUNT OF SIGNIFICANT DIGITS.

AL NORWAY REF. G000006266A001  
STATOIL ORDER NO. 4590177882 / 04-10-2019  
MIXTURE PRODUCED AND CERTIFIED ACCORDING TO NORSOK I-106  
(EXCEPT FOR BUTANE, ISOBUTANE & HEXANE (OUTSIDE SCOPE))  
MIXTURE COMPARABLE TO AIR LIQUIDE SAPHIR CLASS

## **I.5 I-butan standard sertifikat**

<b>Kunde:</b>	<b>Sertifikat nr.:</b>	<b>Flaske vannvolum (l):</b>	<b>Flaskenummer:</b>
Equinor Energy AS Kårstø	78298853-01-DEP-D-1972-10	4	DEP-D-1972-10
<b>Kunde referanse:</b>	<b>Anbefalt trykkregulator:</b>	<b>Flaskeventilgjenger:</b>	<b>Fylletrykk v/20°C (bar g):</b>
4590157358	-	-	*

Komponenter	Bestilt sammensetning mol %	Sertifisert sammensetning mol %	Usikkerhet % relativ
Isopentan	0.5	0.523	2
N-butan	2.4	2.55	2
Isobutan	95.2	94.9	1
Propan	1.5	1.53	2
Etan	0.4	0.452	2

<b>100 % LEL i luft (mol %):</b>	<b>Konfidens intervall:</b>	<b>Kvalitetsklasse:</b>	<b>Kondensasjonstemp. ved fylletrykk (°C)</b>	<b>Stabilitetstid (måned):</b>
	95 % (k=2)	VÆSKE	-	36
<b>Laveste anbefalte brukstrykk (bar g):</b>	<b>Anbefalt lager og brukstemp. (°C)</b>	<b>Spesielle opplysninger:</b>		
-	20	* Væskeblanding fyllt på sylinder påmontert stigerør, ca.30 bar Argon baktrykk.		

For sikkerhetsdatablad se: [www.nippongases.no](http://www.nippongases.no)

Vi er sertifisert iht. ISO 9001. Alle våre blandinger er sporbare til masse ved bruk av ISO 6142 eller ved sammenligningsanalyser mot standarder produsert ved bruk av ISO 6142. Sertifikat er utarbeidet iht. ISO 6141

Rjukan 31-7-2019 Teje-Svanheim  
 (Produksjonssted) (Dato) (Ansvarlig)

**Postadresse**  
 Nippon Gases Norge AS  
 Postboks 23 Haugenstua  
 0915 OSLO  
 Norge

**Telefon**  
 +47 9777 4277

**Internett**  
[www.nippongases.no](http://www.nippongases.no)

**Organisasjonsnummer**  
 NO 945 772 042

## **I.6 Linearitet gass sertifikater**



Statoil Petroleum AS PTL MON CP  
 PTL MON CP v/ Magnar Løvik  
 Hovedlager, Varemottak

5954 Mongstad

Order-No.: 4502981488 /30.01.14

**Mixture SAPHIR**

No.: 9396278001

Sales office : Mjøndalen  
 Prod.No. :

Order-/GLB-No. : 27368788-10  
 Mat-No/Vol : KON1H/ 10 L LOAN  
 RLZ : NO02/DE

*Certificate*

COMPONENTS	NOMINAL VALUES	ACTUAL VALUES	UNCERTAINTY * ± % rel.
PROPANE N35	1	(1,002 ± 0,010) Mol-%	1
CARBON DIOXIDE N45	1	(1,000 ± 0,010) Mol-%	1
ETHANE N35	1	(0,999 ± 0,010) Mol-%	1
NITROGEN N50	1	(1,000 ± 0,010) Mol-%	1
METHANE N45		Rest	

*Linearitetsgas 1*  
*Mottatt 7/3-14*  
*LBVA*

with a 95% interval of confidence (2 sigma)

Cylinder No. :  
**NOM2E4E**

Cylinder volume :  
**10 L LOAN**

Valve :  
**1 W21.80X1/14"L**

Fill. press. at 15°C :  
**APPR. 160 Bar**

Storage temperature :  
**-10 TO 50 °C**

Min. pressure usage :  
**5 Bar**

Expiry date:  
**19.02.2017**

Authorization date :  
**19.02.2014**

Electronic certificate, valid without signature, in accordance to ISO 6141 VALID.

**AIR LIQUIDE Horsens - Alphagaz Filling**  
 Vejlevej 13 - 15  
 08700 Horsens

Signature



**AIR LIQUIDE**

Statoil Petroleum AS PTL MON CP  
PTL MON CP v/ Magnar Løvik  
Hovedlager, Varemottak

5954 Mongstad

Order-No.: 4502981488 /30.01.14

Mixture SAPHIR

No.: 9396277001

Sales office : Mjøndalen  
Prod.No. :  
Order-/GLB-No. : 27368797-10  
Mat-No/Vol : KON1H/ 10 L LOAN  
RLZ : NO02/DE

*Certificate*

PAGE 1 /1

COMPONENTS	NOMINAL VALUES	ACTUAL VALUES	UNCERTAINTY * ± % rel.
PROPANE N35	5	(5,00 ± 0,050) Mol-%	1
CARBON DIOXIDE N45	7,5	(7,50 ± 0,075) Mol-%	1
ETHANE N35	5	(5,00 ± 0,050) Mol-%	1
NITROGEN N50	7,5	(7,50 ± 0,075) Mol-%	1
METHANE N45		Rest	

*Linearitetsgas 2*  
*Mottatt 7/3-14*  
*J&VA*

with a 95% interval of confidence (2 sigma)

Cylinder No. :  
N145DGN

Cylinder volume :  
10 L LOAN

Valve :  
1 W21.80X1/14"L

Fill. press. at 15°C :  
APPR. 117 Bar

Storage temperature :  
-10 TO 50 °C

Min. pressure usage :  
5 Bar

Expiry date:  
19.02.2017

Authorization date :  
19.02.2014

Electronic certificate, valid without signature, in accordance to ISO 6141 VALID.

**AIR LIQUIDE Horsens - Alphagaz Filling**  
Vejlevej 13 - 15  
08700 Horsens

Signature





Statoil Petroleum AS PTL MON CP  
PTL MON CP v/ Magnar Løvik  
Hovedlager, Varemottak

5954 Mongstad

Order-No.: 4502981488 /30.01.14

Mixture SAPHIR

No.: 9396276001

Sales office : Mjøndalen  
Prod.No. :

Order-/GLB-No. : 27368798-10  
Mat-No/Vol : KON1H/ 10 L LOAN  
RLZ : NO02/DE

*Certificate*

COMPONENTS	NOMINAL VALUES	ACTUAL VALUES	UNCERTAINTY * ± % rel.
PROPANE N35	15	(15,0 ± 0,15) Mol-%	1
CARBON DIOXIDE N45	15	(15,0 ± 0,15) Mol-%	1
ETHANE N35	10	(10,0 ± 0,10) Mol-%	1
NITROGEN N50	15	(15,0 ± 0,15) Mol-%	1
METHANE N45		Rest	

*Linearitetsgas 3  
Mottatt 7/3-14  
HBA*

with a 95% interval of confidence (2 sigma)

Cylinder No. :  
NOKM86H

Cylinder volume :  
10 L LOAN

Valve :  
1 W21.80X1/14"L

Fill. press. at 15°C :  
APPR. 25 Bar

Storage temperature :  
-10 TO 50 °C

Min. pressure usage :  
5 Bar

Expiry date:  
19.02.2017

Authorization date :  
19.02.2014

Electronic certificate, valid without signature, in accordance to ISO 6141 VALID.

AIR LIQUIDE Horsens - Alphagaz Filling  
Vejlevej 13 - 15  
08700 Horsens

Signature

## **J Andre prøveresultater**

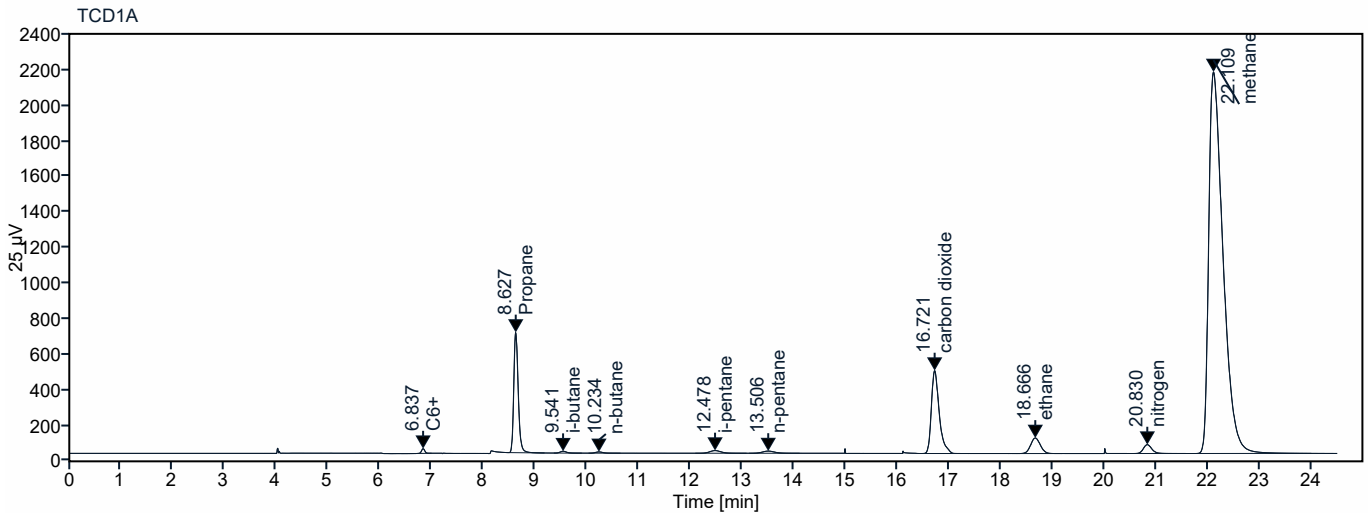
## J.1 Kontrollgass kjøringer

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Kalib/05.11 kalib kontroll FID og TCD.rslt\TCD kontroll 9703461 1inj\_20200511 162252.dx  
**Sample name:** TCD kontroll 9703461 1inj  
**Injection date:** 2020-05-11 16:33:11+02:00

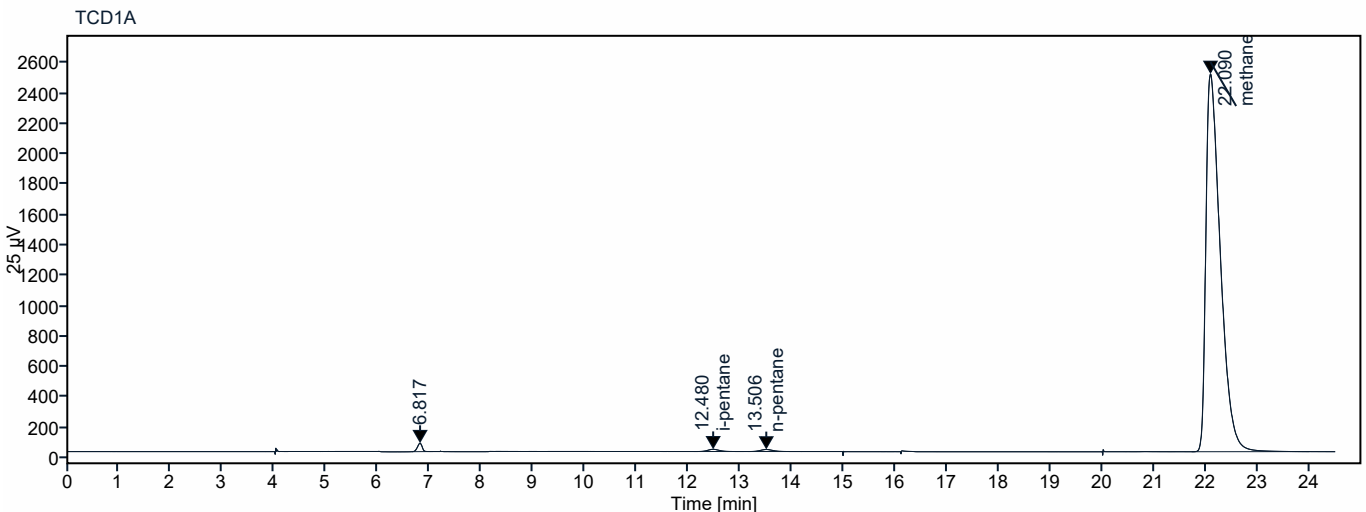
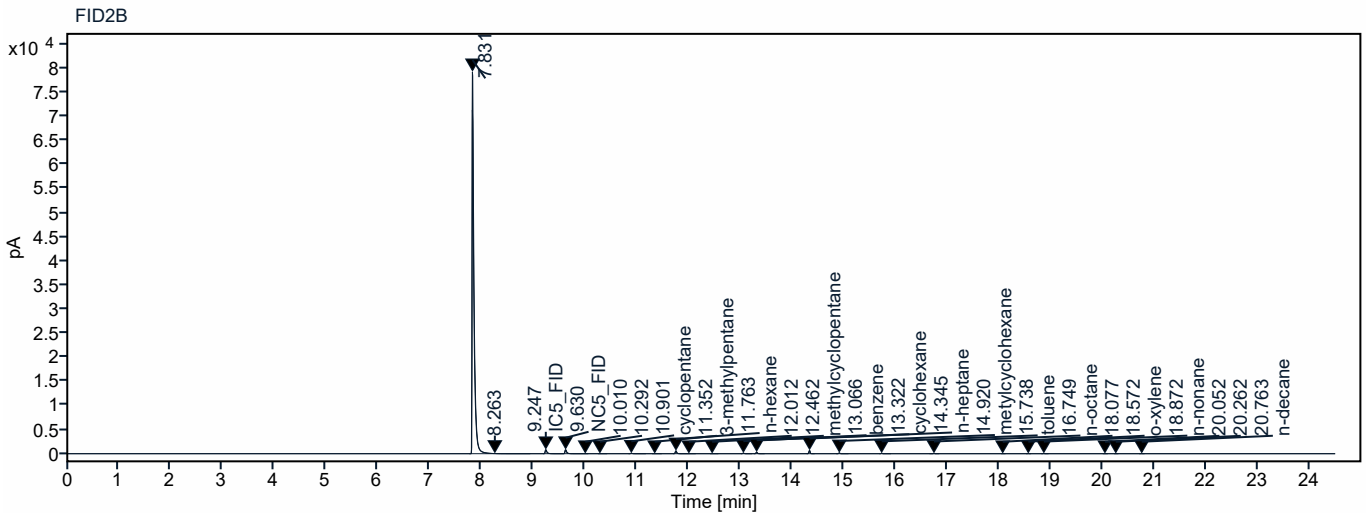


Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				100.000	100.425962
C6+	6.837	116.4359	1270.21706	0.092	0.092387
Propane	8.627	4060.1781	834.06425	4.885	4.906237
i-butane	9.541	86.2588	960.11441	0.090	0.090549
n-butane	10.234	67.1366	967.65533	0.070	0.069926
i-pentane	12.478	222.6357	1076.10651	0.208	0.208517
n-pentane	13.506	198.1211	1100.16911	0.181	0.181499
carbon dioxide	16.721	4931.5619	669.28995	7.395	7.426310
ethane	18.666	1134.2679	707.69977	1.609	1.615361
nitrogen	20.830	563.0843	626.10579	0.903	0.906418
methane	22.109	41219.6973	489.16226	84.569	84.928758

# Single Injection Report



**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Kalib/05.11 kalib kontroll FID og TCD.rslt\C5-C10  
139440 2inj\_20200511 155414.dx  
**Sample name:** C5-C10 139440 2inj  
**Injection date:** 2020-05-11 15:58:17+02:00



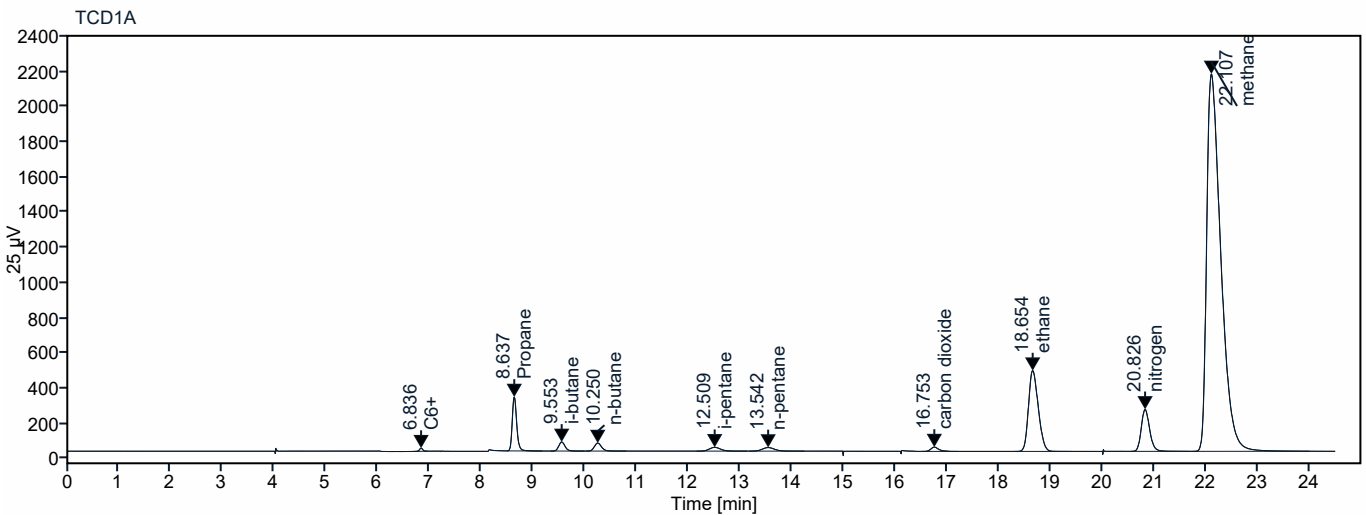
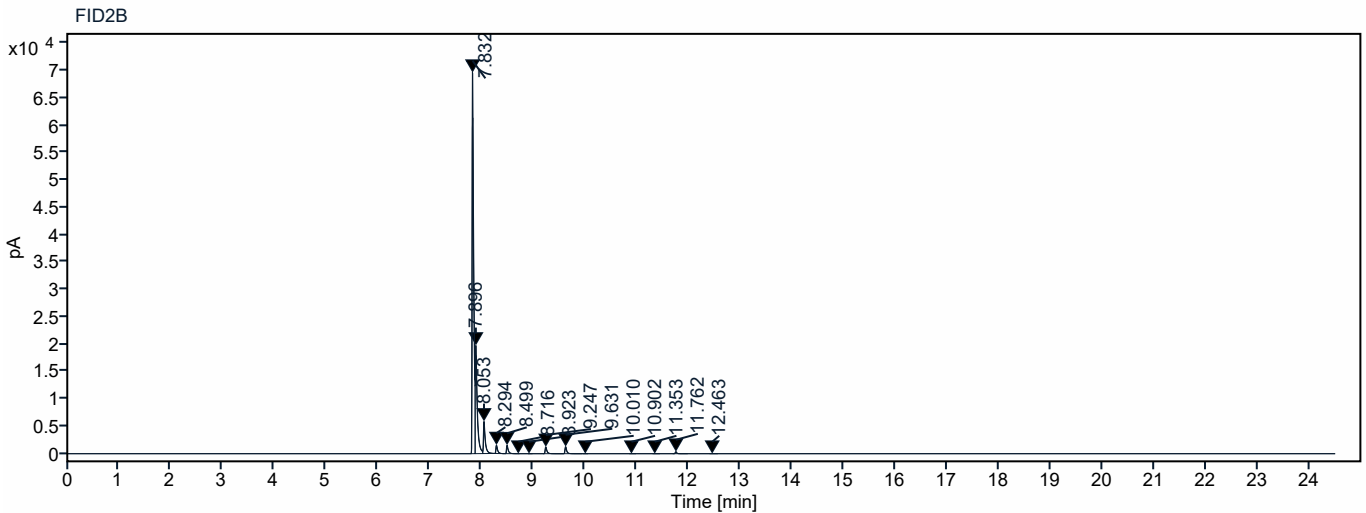
Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
Sum				99.597	100.194387
Sum				99.597	100.194387
IC5_FID	9.247	1937.8752	9539.89759	0.204	0.204732
NC5_FID	9.630	1910.6912	9594.47725	0.200	0.200711
cyclopentane	10.901	193.7439	9873.65735	0.020	0.019777
3-methylpentane	11.352	3.8616	11453.12477	0.000	0.000340
n-hexane	11.763	1131.3270	11453.12477	0.099	0.099556
methylcyclopentane	12.462	1.9499	11434.10382	0.000	0.000172
i-pentane	12.480	216.9953	1076.03143	0.202	0.203249
benzene	13.066	228.2632	11330.95344	0.020	0.020304
cyclohexane	13.322	568.0520	11434.10382	0.050	0.050071



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
n-pentane	13.506	216.6128	1100.38284	0.197	0.198401
n-heptane	14.345	1067.7013	13396.50128	0.080	0.080327
methylcyclohexane	14.920	264.5919	13161.00608	0.020	0.020262
toluene	15.738	129.5693	12925.97810	0.010	0.010103
n-octane	16.749	74.3041	15334.54414	0.005	0.004884
o-xylene	18.572	25.2779	14588.08920	0.002	0.001746
n-nonane	18.872	50.0241	16880.26434	0.003	0.002987
n-decane	20.763	17.5816	18371.43719	0.001	0.000965
methane	22.090	48266.1455	488.99489	98.888	99.481245

## J.2 SLP runde 39 og 41 eksempler

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/05.06 SLP 39 og 41 sjekk.rsl\SLP 39 2inj\_20200506 170853.dx  
**Sample name:** SLP 39 2inj  
**Injection date:** 2020-05-06 17:12:51+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				100.000	100.347733
Sum				100.000	100.347733
C6+	6.836	76.7710	1275.26961	0.060	0.060317
Propane	8.637	1838.6177	834.10400	2.201	2.208612
i-butane	9.553	435.7344	961.70174	0.452	0.453973
n-butane	10.250	440.3478	975.74326	0.451	0.452177
i-pentane	12.509	322.7331	1077.00322	0.299	0.300244
n-pentane	13.542	332.4227	1101.18134	0.301	0.302468
carbon dioxide	16.753	260.8439	664.44708	0.392	0.393340
ethane	18.654	6022.9769	709.45897	8.477	8.506133
nitrogen	20.826	2697.0036	625.78706	4.303	4.318204



# Single Injection Report



**Agilent Technologies**

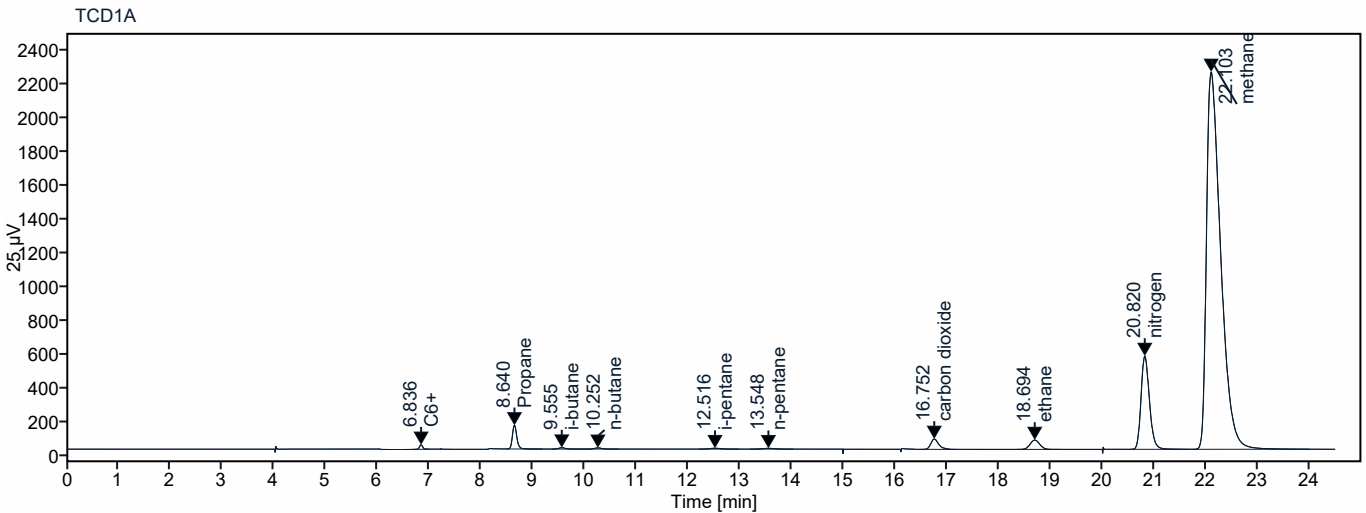
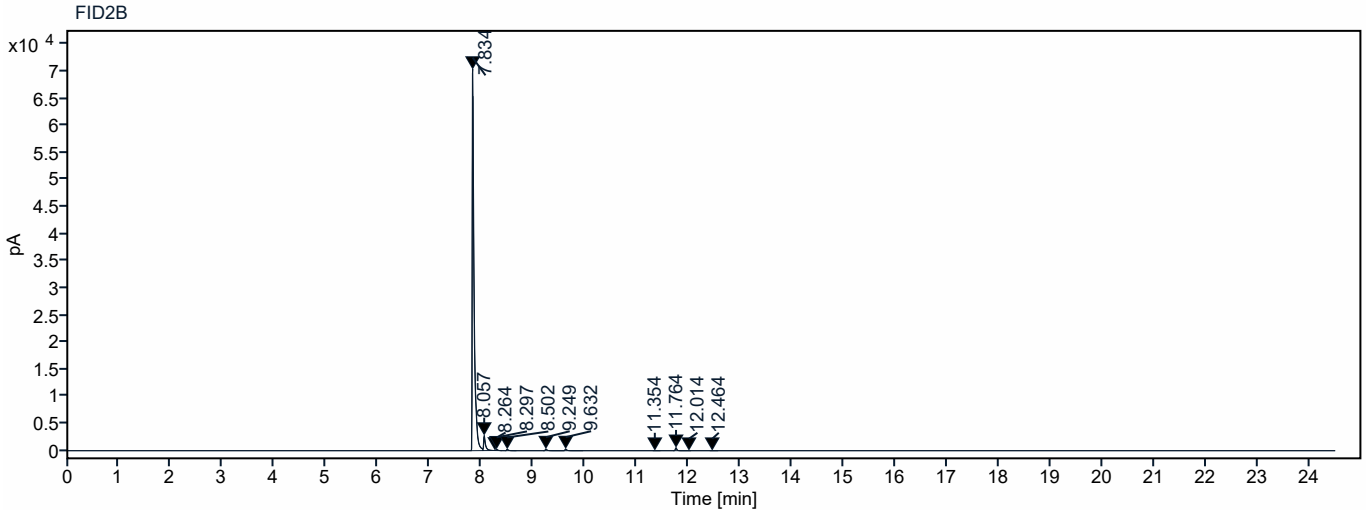
Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration
methane	22.107	40694.4563	489.17706	83.063	83.352264

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/05.06 SLP 39 og 41 sjekk.rsl\SLP 41 2inj\_20200506 184855.dx  
**Sample name:** SLP 41 2inj  
**Injection date:** 2020-05-06 18:52:54+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				100.000	100.285821
Sum				100.000	100.285821
C6+	6.836	114.2548	1270.40303	0.090	0.090112
Propane	8.640	835.0344	834.19132	1.000	1.002968
i-butane	9.555	67.8346	959.57806	0.071	0.070830
n-butane	10.252	67.7840	967.74573	0.070	0.070180
i-pentane	12.516	75.4554	1070.50116	0.070	0.070624
n-pentane	13.548	76.2538	1096.18312	0.070	0.069699
carbon dioxide	16.752	657.9302	667.52503	0.985	0.987553
ethane	18.694	714.1025	706.42996	1.010	1.012837
nitrogen	20.820	6249.3216	625.73929	9.978	10.006626

# Single Injection Report



**Agilent Technologies**

Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration
methane	22.103	42424.5766	489.12969	86.657	86.904392

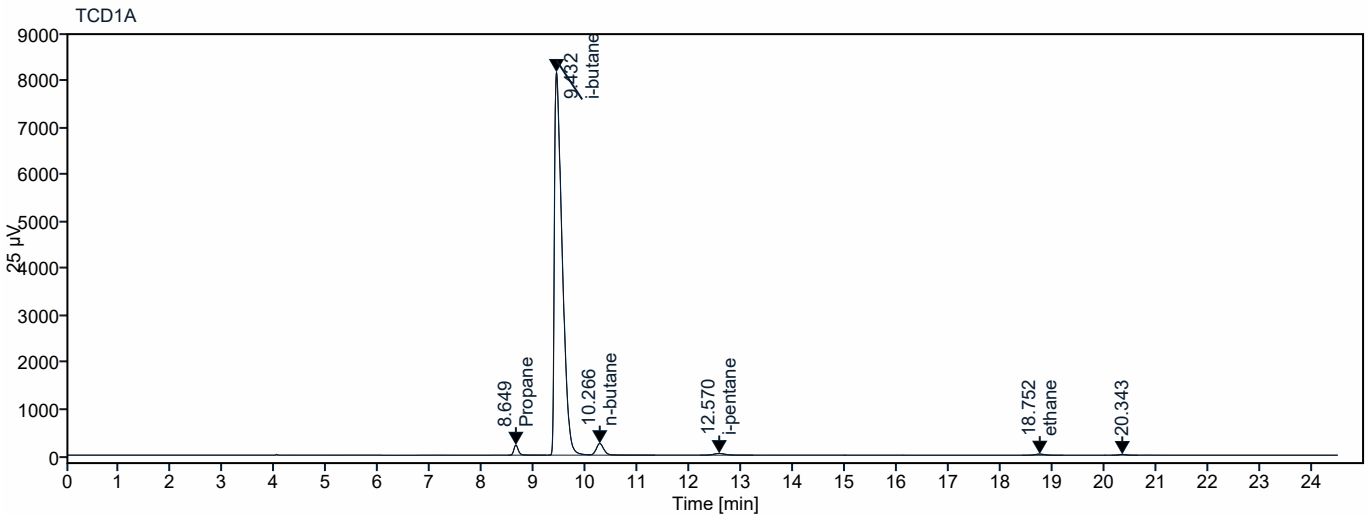
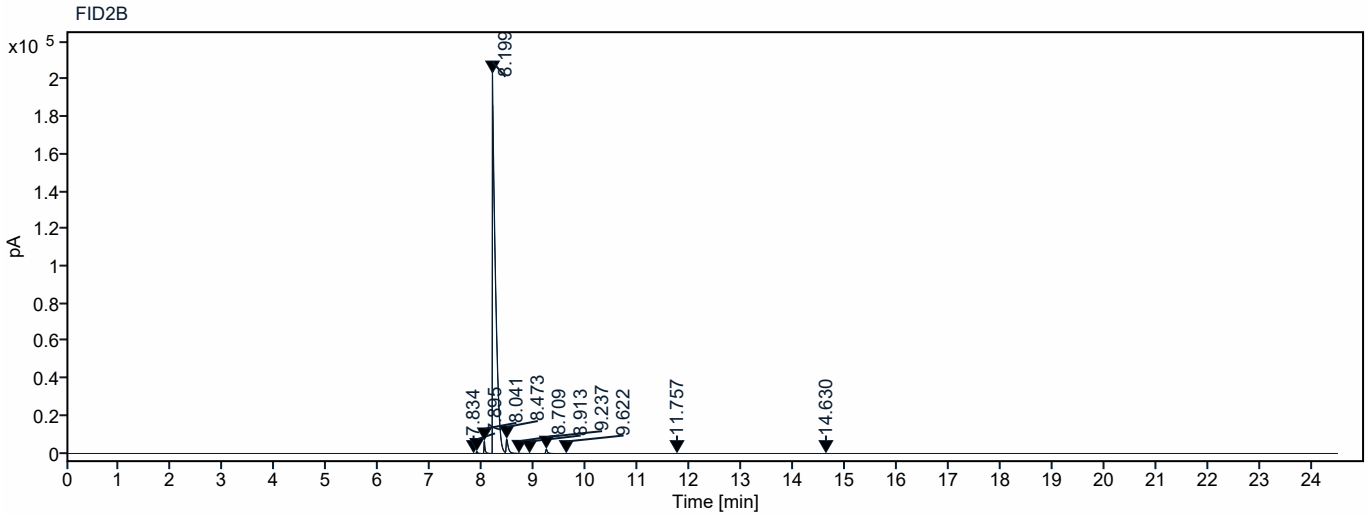
### J.3 isobutan standard

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.30 TCD høy og IC4 std.rsl\IC4 std\_20200430 155740.dx  
**Sample name:** IC4 std  
**Injection date:** 2020-04-30 16:02:12+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration [%]
Sum				100.000	95.4983
Sum				100.000	95.4983
Propane	8.649	1286.8249	834.13515	1.656	1.5810
i-butane	9.432	84733.7195	962.09232	94.514	90.2588
n-butane	10.266	2547.9190	976.95831	2.799	2.6728
i-pentane	12.570	554.0411	1077.83724	0.552	0.5268
ethane	18.752	314.3679	702.10564	0.480	0.4589

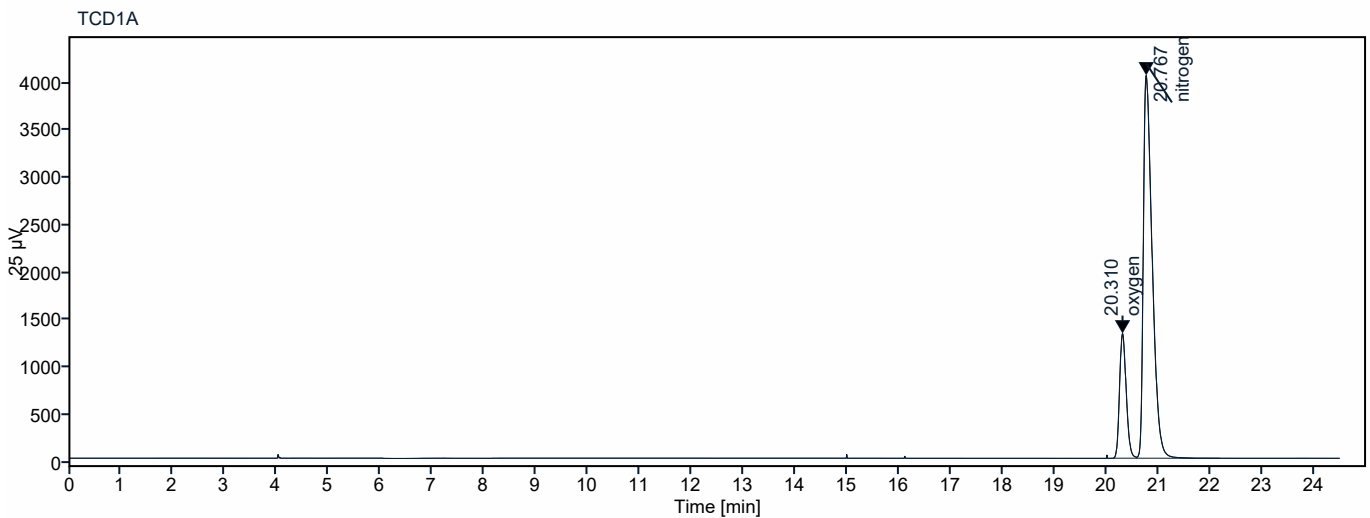
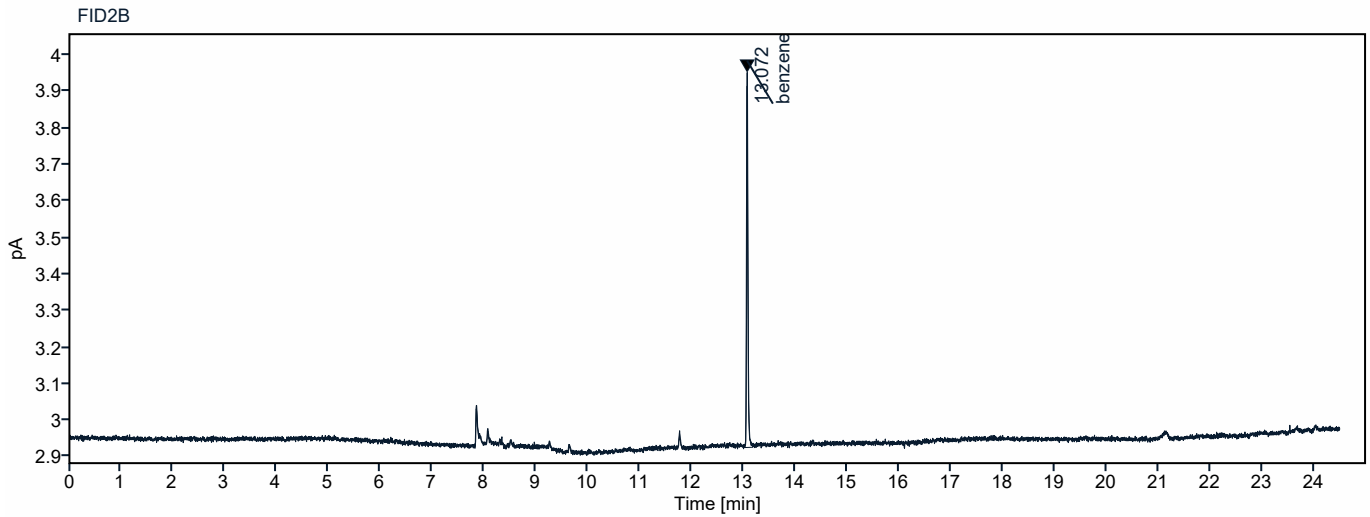
## J.4 benzen standard

# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.29 TCD høy og benzen  
std.rsl\Benzen std\_20200429 174726.dx  
**Sample name:** Benzen std  
**Injection date:** 2020-04-29 18:01:11+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
Sum				100.000	104.330332
Sum				100.000	104.330332
benzene	13.072	1.8768	11426.78379	0.000	0.000168
oxygen	20.310	11771.4316	464.51074	24.893	25.970705
nitrogen	20.767	47981.1420	627.52127	75.107	78.359627

## J.5 Rikgass injeksjon

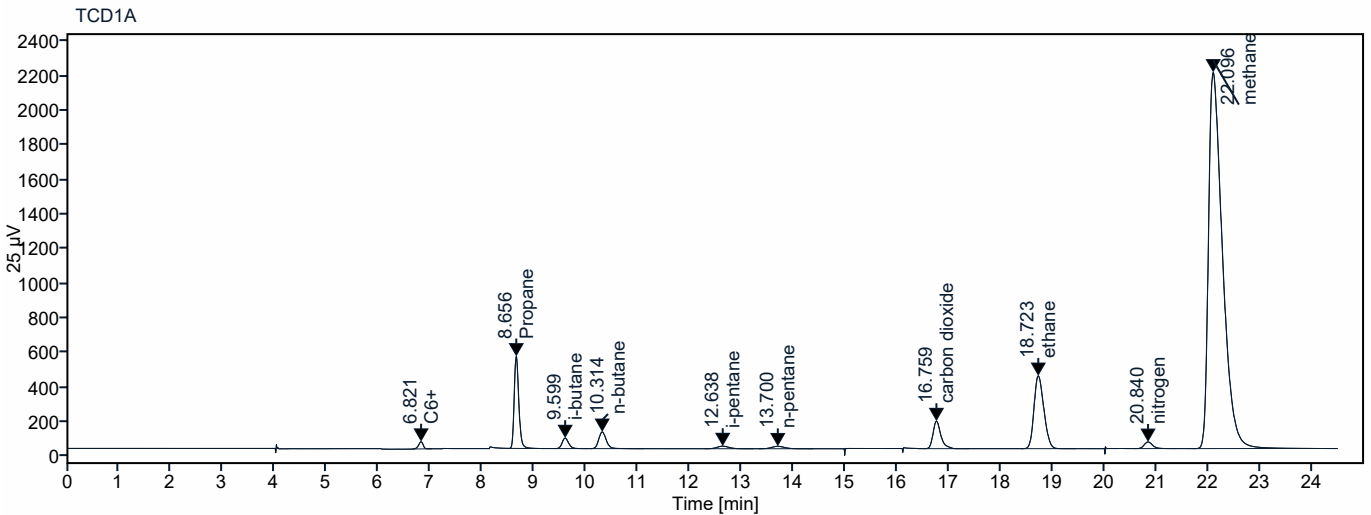
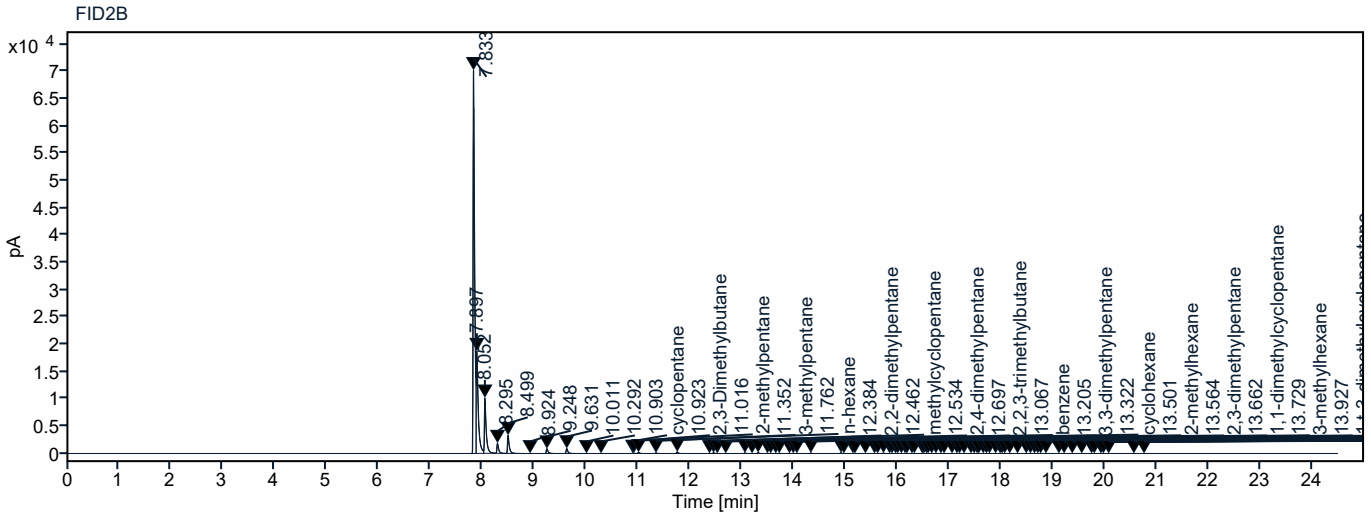


# Single Injection Report



Agilent Technologies

**Data file:** /Projects/Kårstø/GC286/Results/Validering/04.20 Rikgass test.rsltÅsgard Rikgass\_20200420 212740.dx  
**Sample name:** Åsgard Rikgass  
**Injection date:** 2020-04-20 21:34:09+02:00



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration []
Sum				99.757	99.735012
Sum				99.757	99.735012
C6+	6.821	256.3261	1263.58202	0.202	0.201677
Propane	8.656	3291.1206	837.21125	3.909	3.908197
i-butane	9.599	529.8972	963.63675	0.547	0.546696
n-butane	10.314	975.4260	978.57491	0.991	0.990987
cyclopentane	10.903	103.5841	9933.41248	0.010	0.010367
2,3-Dimethylbutane	10.923	90.0107			
2-methylpentane	11.016	453.4494	11530.27459	0.039	0.039098
3-methylpentane	11.352	235.2018	11530.27459	0.020	0.020280
n-hexane	11.762	574.3162	11530.27459	0.050	0.049520



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\mu$
2,2-dimethylpentane	12.384	8.9999	13520.49775	0.001	0.000662
methylcyclopentane	12.462	271.7041	11517.46877	0.023	0.023453
2,4-dimethylpentane	12.534	21.9218	13520.49775	0.002	0.001612
i-pentane	12.638	230.1976	1078.05369	0.212	0.212289
2,2,3-trimethylbutane	12.697	2.5772	13520.49775	0.000	0.000190
benzene	13.067	183.3028	11426.78379	0.016	0.015948
3,3-dimethylpentane	13.205	4.4823	13520.49775	0.000	0.000330
cyclohexane	13.322	302.8305	11517.46877	0.026	0.026140
2-methylhexane	13.501	74.5157	13520.49775	0.005	0.005479
2,3-dimethylpentane	13.564	26.5572	13520.49775	0.002	0.001953
1,1-dimethylcyclopentane	13.662	17.6879	13287.86761	0.001	0.001323
n-pentane	13.700	237.1504	1101.26328	0.214	0.214092
3-methylhexane	13.729	76.8833	13520.49775	0.006	0.005653
1,t-3-dimethylcyclopentane	13.927	29.7241			
1,c-3-dimethylcyclopentane	13.999	32.9746			
1,t-2-dimethylcyclopentane	14.068	45.7716			
n-heptane	14.339	155.3079	13520.49775	0.011	0.011420
methylcyclohexane	14.920	224.1242	13287.86761	0.017	0.016769
2,2-dimethylhexane	14.975	8.7970			
ethylcyclopentane	15.151	4.4447			
2,4-dimethylhexane	15.190	18.1426			
1,t-2-dimethylcyclopentane	15.391	8.3215			
1,t-2,c-3-trimethylcyclopentane	15.567	6.4962			
2,3,4-trimethylpentane	15.627	0.9031			
toluene	15.739	125.7978	13106.10325	0.010	0.009543
2,3-dimethylhexane	15.858	2.7779			
1,1,2-trimethylcyclopentane	15.904	0.9801			
2-methylheptane	15.973	23.9140			
n-octane	16.751	38.4048	15537.27180	0.002	0.002457



Name	RT [min]	Area	RF	Norm Amount	Concentration $\square$
carbon dioxide	16.759	1674.0867	676.09508	2.462	2.461715
o-xylene	18.573	4.0349	14813.34950	0.000	0.000271
ethane	18.723	5555.0675	710.28800	7.777	7.775396
n-nonane	18.873	5.6389	17071.02210	0.000	0.000328
n-decane	20.765	1.0570	18692.17665	0.000	0.000056
nitrogen	20.840	429.7933	627.68879	0.681	0.680743
methane	22.096	40916.8920	491.62944	82.762	82.743220

## **K SLP resultat runde 39**

# Evalueringsrapport til PT Natural Gas 39

Tittel:		
<b>Evalueringsrapport til PT Natural Gas 39</b>		
Dokumentnr.:	Kontrakt: <b>PO 4590089461</b>	Prosjekt:

Gradering: <b>Internal</b>	Distribusjon: <b>Fritt i Equinor</b>
Utløpsdato: <b>2021-11-01</b>	Status <b>Final</b>

Utgivelsesdato:	Rev. nr.: <b>0</b>	Eksemplar nr.:
-----------------	-----------------------	----------------

Forfatter(e)/Kilde(r): <b>Brekkehus, Kjell</b>
---

Omhandler (fagområde/emneord): <b>Sammenlikning av naturgassanalyse</b>
--

Merknader:
------------

Tre i kraft: <b>2018-11-19</b>	Oppdatering:
Ansvarlig for utgivelse:	Myndighet til å godkjenne fravik:

Fagansvarlig <b>Driftslaboratoriet</b>	Fagansvarlig (navn): <b>Kjell Brekkehus</b>	Dato/Signatur: <b>16/11-18</b> <i>K. Brekkehus</i>
Utarbeidet (organisasjonsenhet): <b>Driftslaboratoriet</b>	Utarbeidet (navn): <b>Kjell Brekkehus</b>	Dato/Signatur: <b>16/11-18</b> <i>K. Brekkehus</i>
Anbefalt (organisasjonsenhet): <b>Driftslaboratoriet</b>	Anbefalt (navn): <b>Børge Hoel Mikkelsen</b>	Dato/Signatur: <b>16/11-18</b> <i>Børge Hoel Mikkelsen</i>
Godkjent (organisasjonsenhet): <b>Driftslaboratoriet</b>	Godkjent (navn): <b>Laila Merete Økland</b>	Dato/Signatur: <b>2018-11-16</b> <i>Laila M. Økland</i>



---

**Innhold**

<b>1</b>	<b>Innledning.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Kommentarer .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Tiltak .....</b>	<b>5</b>

## 1 Innledning

Driftslaboratoriet på Kårstø deltar i en SLP for naturgass organisert av VSL B.V. i Nederland. Det er 15. gang Driftslaboratoriet deltar og SLP'en ble gjennomført i perioden mars 2018–september 2018.

SLP omfatter komponentene N2, CO2, C1, C2, C3, iC4, nC4, iC5, nC5 og nC6.

Runde 39 av SLP naturgass hadde 17 deltakere og vi har deltakernummer L002.

Alle sylindrene ble i denne runden sertifisert individuelt slik at det ikke er felles referanseverdi. CV(%) verdier brukt til beregning av Z-score er uendret fra runde 28, ref tabell neste side.

## 2 Kommentarer

Det er etablert to excelark med trendplott for oppfølging av Z-score og En-score. Excelark for Z-score er utvidet med tre komponenter: iC5, nC5 og nC6 fra runde 25.

|Z| må normalt være  $\leq 2$  for tilfredsstillende resultat. Høyeste verdi for runde 39 er 1.32 for iC5.

NG 39 viser tilfredsstillende z-score for alle komponenter.

**Z-score:**

SLP NR.	27	28	30	31	33	35	37	39
Dato	13.09.2012	21.03.2013	14.03.2014	03.11.2014	16.09.2015	11.10.2016	06.11.2017	09.10.2018
Metan	0.01	0.14	-0.14	0.28	0.00	-0.11	-0.09	0.11
Etan	-0.23	0.54	-0.03	-0.62	-0.15	0.22	-2.38	0.02
Propan	-0.31	0.15	-0.14	-0.15	-0.31	-0.06	0.16	-0.17
i-Butan	-0.75	-0.10	0.00	-0.12	-0.23	0.17	-0.44	-0.19
N-Butan	-1.56	-0.85	-1.05	-0.77	-1.29	-0.90	-0.07	-0.24
i-Pentan	1.00	1.42	1.08	-0.62	2.23	2.34	1.53	1
n-Pentan	-1.65	1.01	0.62	-2.33	0.30	0.95	0.22	0.53
n-Heksan	0.45	1.21	0.43	2.65	0.58	0.18	-0.15	-0.17
Nitrogen	-0.08	-0.01	0.36	-0.61	0.19	-0.07	0.24	-0.58
Karbondioksid	0.02	-1.04	-1.00	0.14	0.18	0.00	0.15	-1.27

Når Z-score beregnes er følgende CV(%) verdier brukt for runde 39:

Komponent	CV(%) runde 30,31,33,35,37,39
Metan	0.15
Etan	0.6
Propan	1.0
i-Butan	2.0
n-Butan	2.0
i-Pentan	2.0
n-Pentan	2.0
n-Heksan	3.0
Nitrogen	1.0
Karbondioksid	1.5

$$Z\text{-score} = \frac{\text{resultat lab-referanseverdi}}{\text{variasjonskoeffisient(CV)} * \text{referanseverdi}}$$



|En| verdi må være ≤1 for tilfredsstillende resultat. Høyeste verdi er |0.28| for iC5.

NG 39 viser tilfredsstillende En-score for alle komponenter.

#### En-score:

SLP NR.	NG27	NG28	NG30	NG31	NG33	NG35	NG37	NG39
Dato	13.09.2012	21.03.2013	14.03.2014	03.11.2014	16.09.2015	11.10.2016	06.11.2017	09.10.2018
Metan	0.03	0.08	-0.08	0.17	0.00	-0.07	-0.06	0.06
Etan	-0.18	0.32	-0.02	-0.25	-0.08	0.14	-0.43	0.01
Propan	-0.30	0.07	-0.06	-0.13	-0.24	-0.05	0.13	-0.07
i-Butan	-0.19	-0.01	0.00	-0.01	-0.05	0.02	-0.11	-0.06
n-Butan	-0.40	-0.12	-0.15	-0.07	-0.28	-0.10	-0.01	-0.08
i-Pentan	0.13	0.12	0.09	-0.05	0.24	0.17	0.23	0.28
n-Pentan	-0.21	0.09	0.05	-0.21	0.03	0.07	0.03	0.11
n-Heksan	0.05	0.1	0.04	0.78	0.06	0.02	-0.06	-0.04
Nitrogen	-0.05	-0.01	0.3	-0.09	0.07	-0.01	0.07	-0.33
Karbondioksid	0.02	-0.43	-0.41	0.16	0.22	0	0.18	-0.26

$$E_n = \frac{\bar{y}_i - y_{ref}}{\sqrt{U_{ref}^2 + U_{stat}^2}}$$

Y<sub>i</sub> = laboratoriets resultat, Y<sub>ref</sub> = referanseverdi, U<sub>stat</sub> = utvidet sikkerhet (k=2) for laboratoriets resultat, U<sub>ref</sub> = utvidet usikkerhet for (k=2) referanseverdi

For argon som er en del av akkrediteringsomfanget, men ikke inngår i SLPen, viser kontrollkort veldig stabile resultat og godt samsvar med sertifikatverdi for kontrollgass.

### 3 Tiltak

Det er vurdert å ikke være nødvendig med tiltak etter NG 39.





**Proficiency Test of the analysis of  
(Liquefied) Natural Gas composition**

**Evaluation Report  
Round 39**

**Report number: ILC-230**

**Report date: November 2018**

**Report status: Final**

VAR KODE: L002

**VSL B.V.**

Thijsseweg 11  
2629 JA Delft  
P.O.box 654  
2600 AR Delft  
The Netherlands

T +31 15 269 15 00

<b>This work has been carried out by</b>	R.P. van Otterloo Department of Calibration & Reference Materials	Coordinator Technician(s)
<b>In the period</b>	March 2018 – September 2018	
<b>On request of</b>	VSL B.V. Department of Calibration & Reference Materials	

**Confidentiality statement**

VSL keeps all data regarding the performance of individual participants, or groups of participants, strictly confidential. Data is accordingly protected and stored in areas on networks with restricted access. The relationship between results and the laboratories that submitted them will never be disclosed. Only the laboratory is granted access to its performance through the assigned code number.

Approved by



R.P. van Otterloo  
Project manager

Date: 2018-10-09

## Table of Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>4</b>
1.1	Set-up	4
1.2	Contact Information	4
<b>2</b>	<b>Determination of the Interlaboratory Comparison Reference Value</b>	<b>5</b>
2.1	Test procedure	5
2.2	Stability	5
2.3	Homogeneity assessment	5
2.4	Metrological traceability	5
<b>3</b>	<b>Results of the participants</b>	<b>6</b>
3.1	Reported results	6
3.2	Consensus values	6
3.3	Evaluation of the results	9
3.3.1	Introduction	9
3.3.2	Evaluation of laboratory results	9
<b>4</b>	<b>List of participants</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>Discussion and conclusions</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>References</b>	<b>15</b>
<b>7</b>	<b>List of symbols</b>	<b>16</b>
	<b>Annex A: Procedure for statistical analysis and evaluation of laboratory results</b>	<b>17</b>
A1	Determination of consensus values	17
A1.1	Classical estimates	17
A2	Qualification of the laboratory results	18
	<b>Annex B: Laboratory results and evaluation</b>	<b>20</b>

### ***Policy statement***

The evaluation reports of VSL's proficiency testing schemes are provided for the purpose of communicating the proficiency demonstrated by participants on specific measurements and/or calibrations. The reports are intended to be used in support of demonstrating competence in measurement or calibration, fulfilling quality control requirements as stipulated in written standards on showing such competence, and claims of calibration and measurement capabilities.

# 1 Introduction

The 39<sup>th</sup> round of the proficiency testing scheme (interlaboratory study or ILS) “(liquefied) synthetic natural gas composition” was carried out between March 2018 and September 2018. The objective of the program is to organize two rounds per year for evaluating the laboratory performance on the determination of the major constituents in (liquefied) natural gas.

The mixtures prepared for this round contain ten components: methane (CH<sub>4</sub>), ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), n-butane (n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), iso-butane (i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), n-pentane (n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), iso-pentane (i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), n-hexane (n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), nitrogen (N<sub>2</sub>), and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). Complementary to the measurement of the amount-of-substance fractions of these components, participants can demonstrate their proficiency in determining three thermo-physical parameters: calorific value, density and Wobbe index.

The evaluation of the results is carried out with the fixed limits set for this scheme (see table 1.4); most laboratories are satisfied with these limits. Laboratories that do not need to comply with these limits, or need stricter limits, can recalculate their z-scores as indicated in the report. Laboratories are encouraged to do so, because when the limits match with the specifications of their own procedures an optimum result is possible. It is not possible in a report like this to evaluate each laboratory using its own specifications.

## 1.1 Set-up

VSL in Delft, the Netherlands was the organizer of this Proficiency Test. VSL used Scott Specialty Gases Netherlands BV as subcontractor.

Scott Specialty Gases Netherlands BV carried out the preparation of the gas mixtures. VSL carries out the homogeneity testing, establishes the reference values, the transport of the gas cylinders to the participants and is responsible for data treatment and reporting.

## 1.2 Contact Information

VSL is the Dutch National Institute for Metrology and appointed by the Government to develop, maintain and improve measurement standards. The service regarding PT and ILC activities is accredited by the Dutch Council for Accreditation (RvA) against the criteria of ISO/IEC 17043 (RvA R006).

The calibration activities are accredited against the criteria of ISO/IEC 17025:2005 (RvA K999).

Scheme coordinator:

Peter van Otterloo  
Project manager  
VSL B.V.  
P.O. Box 654, 2600 AR Delft (mail address)  
Thijsseweg 11, 2629 JA Delft (visiting address)  
the Netherlands  
Phone +31 15 269 1500  
Direct line +31 15 269 1609  
E-mail ComPass@vsl.nl

## 2 Determination of the Interlaboratory Comparison Reference Value

### 2.1 Test procedure

Scott Specialty Gases Netherlands BV prepared a batch of 17 cylinders with a synthetic natural gas mixture.

VSL has certified 17 cylinders individually under its accreditation based on ISO/IEC 17025. For this purpose, the measurement results were calibrated, according to ISO 6143 [1] using gas mixtures. The results of the calibration are traceable to primary and/or (inter)nationally accepted measurement standards.

A gas chromatograph was used for the analyses (Agilent 7890 A), equipped with a thermal conductivity detector for the determination of nitrogen, carbon dioxide, methane and ethane and a flame ionisation detector for the determination of the other components. The thermo-physical properties were calculated according to ISO 6976:1995 from the reference values obtained for the gas composition.

### 2.2 Stability

Scott Specialty Gases declares that the samples are stable for at least 12 months. This period is sufficient for the proficiency test purposes. VSL performs on an annual basis an audit at Scott. The outcome of this audit corroborates the claimed stability.

### 2.3 Homogeneity assessment

All the mixtures are analysed individually. The homogeneity assessment is limited to verifying whether these compositions are sufficiently close that they present the same measurement challenge to the participating laboratories. The magnitude of the between-bottle standard deviation  $s_{bb}$  does not affect the performance evaluation of the laboratories.

### 2.4 Metrological traceability

The calibrations by VSL are consistent with the Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) that are included as Appendix C of the Mutual Recognition Arrangement (MRA) drawn up by the International Committee for Weights and Measures (CIPM).

Under the MRA, all participating institutes recognize the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C (for details see <http://kcdb.bipm.org>).

## 3 Results of the participants

### 3.1 Reported results

The number of laboratories that signed up for participation in this PT-round was 17.

Almost all participants, except two laboratories, reported the measurement uncertainty for all requested amount-of-substance fraction of the components. Some participants also reported the uncertainties for the thermo-physical properties. To be able to calculate an  $E_n$ -number it is necessary that the laboratory states the uncertainty of the measurement results.

All laboratories report the requested uncertainties for the composition parameters except for one laboratory which only reported a subset of uncertainties and therefore no  $E_n$ -numbers are reported for those laboratories/parameters.

Not all laboratories submitted results for the physical properties and some laboratories reported only a subset and therefore no  $Z$ -score and/or  $E_n$ -numbers are reported for those laboratories/parameters

### 3.2 Consensus values

The procedure for determination of the consensus values is described in annex A and the results are shown in annex B.

A summary of the results before removal of outliers is given in table 1.1. In this table,  $m$  denotes the average,  $p$  the number of participants,  $s_r$  the repeatability standard deviation,  $s_R$  the reproducibility standard deviation,  $MAD$  the median of absolute deviations and  $AAD$  the average of the absolute deviations.

**Table 1.1: Summary of the consensus values before outlier removal, the amount-of-substance fractions of the components in  $10^{-2}$  mol/mol and for the parameters superior calorific<sup>1</sup>, Wobbe index<sup>2</sup> and density<sup>3</sup>.**

<b>Component</b>	<b><math>m</math></b>	<b><math>p</math></b>	<b><math>s_r</math></b>	<b><math>s_L</math></b>	<b><math>s_R</math></b>	<b>median</b>	<b>MAD</b>	<b>AAD</b>
Methane	83.06	17	0.03	0.04	0.05	83.03	0.02	0.04
Ethane	8.481	17	0.009	0.042	0.043	8.500	0.008	0.023
Propane	2.191	17	0.006	0.022	0.023	2.196	0.013	0.015
n-Butane	0.4553	17	0.0013	0.0065	0.0066	0.4532	0.0013	0.0027
iso-Butane	0.4536	17	0.0014	0.0023	0.0027	0.4530	0.0020	0.0022
n-Pentane	0.3042	17	0.0012	0.0026	0.0029	0.3045	0.0015	0.0019
iso-Pentane	0.3000	17	0.0013	0.0032	0.0034	0.2995	0.0020	0.0021
n-Hexane	0.0613	17	0.0005	0.0025	0.0025	0.0606	0.0007	0.0014
Nitrogen	4.30	17	0.03	0.02	0.04	4.31	0.01	0.02
Carbon dioxide	0.395	17	0.003	0.007	0.007	0.399	0.002	0.004
<b>Parameter</b>	<b><math>m</math></b>	<b><math>p</math></b>	<b><math>s_r</math></b>	<b><math>s_L</math></b>	<b><math>s_R</math></b>	<b>median</b>	<b>MAD</b>	<b>AAD</b>
Calorific value	43.45	10	0.01	0.03	0.03	43.46	0.01	0.02
Calorific value II	41.199	7	0.023	0.013	0.026	41.204	0.017	0.016
Density	0.8412	10	0.0001	0.0469	0.0469	0.8611	0.0004	0.0271
Density II	0.8159	8	0.0002	0.0003	0.0004	0.8158	0.0002	0.0003
Wobbe index	53.223	10	0.006	0.054	0.054	53.246	0.005	0.028
Wobbe index II	50.493	7	0.030	0.003	0.031	50.500	0.008	0.013

In several cases outliers were detected (see annex A for the applied procedure). For each parameter, the laboratories that reported outlying results are listed in table 1.2. The outliers were removed for calculation of the final consensus values. The consensus values after outlier removal are listed in table 1.3.

Table 1.4 lists the comparison between  $s_R$  and the used CV.

<sup>1</sup> Superior Caloric Value in MJ/m<sup>3</sup> at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temperature and Superior Caloric Value II in MJ/m<sup>3</sup> at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temperature

<sup>2</sup> Density in kg/m<sup>3</sup> at 0 °C metering temperature and 25 °C combustion temperature and Density II in kg/m<sup>3</sup> at 15 °C metering temperature and 15 °C combustion temperature

<sup>3</sup> Wobbe index in MJ/m<sup>3</sup> at 0 °C metering temperature and 25 °C combustion temperature and Wobbe index II in MJ/m<sup>3</sup> at 15 °C metering temperature and 15 °C combustion temperature



**Table 1.2: Outliers detected when calculating the final consensus values**

<b>Component</b>	<b>Laboratories reporting outliers</b>
Methane	L005, L007, L015
Ethane	L001, L014
Propane	
n-Butane	L014
iso-Butane	
n-Pentane	
iso-Pentane	
n-Hexane	L005, L007, L014
Nitrogen	L005
Carbon dioxide	L007, L017
<b>Parameter</b>	
Calorific value	L009, L014, L015
Calorific value II	
Density	L009, L014
Density II	
Wobbe index	L003, L005, L014, L015
Wobbe index II	

**Table 1.3: Summary of the consensus values after outlier removal, in 10<sup>-2</sup> mol/mol and for the parameters superior calorific<sup>1</sup>, Wobbe index<sup>2</sup> and density<sup>3</sup>.**

<b>Component</b>	<b>m</b>	<b>p</b>	<b>S<sub>r</sub></b>	<b>S<sub>L</sub></b>	<b>S<sub>R</sub></b>
Methane	83.05	14	0.03	0.03	0.04
Ethane	8.497	15	0.009	0.016	0.019
Propane	2.191	17	0.006	0.022	0.023
n-Butane	0.4535	16	0.0013	0.0017	0.0022
iso-Butane	0.4536	17	0.0014	0.0023	0.0027
n-Pentane	0.3042	17	0.0012	0.0026	0.0029
iso-Pentane	0.3000	17	0.0013	0.0032	0.0034
n-Hexane	0.0604	14	0.0004	0.0007	0.0008
Nitrogen	4.31	16	0.03	0.02	0.04
Carbon dioxide	0.398	15	0.002	0.004	0.005
<b>Parameter</b>	<b>m</b>	<b>p</b>	<b>S<sub>r</sub></b>	<b>S<sub>L</sub></b>	<b>S<sub>R</sub></b>
Calorific value	43.460	7	0.01	0.01	0.01
Calorific value II	41.199	7	0.023	0.013	0.026
Density	0.8611	8	0.0001	0.0005	0.0005
Density II	0.8159	8	0.0002	0.0003	0.0004
Wobbe index	53.246	6	0.006	0.000	0.006
Wobbe index II	50.493	7	0.030	0.003	0.031

<sup>1</sup> Superior Caloric Value in MJ/m<sup>3</sup> at 0 °C metering temp and 25 °C combustion and Superior Caloric Value II at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temp

<sup>2</sup> Density in kg/m<sup>3</sup> at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temp and Density II in kg/m<sup>3</sup> at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temp

<sup>3</sup> Wobbe index in MJ/m<sup>3</sup> at 0 °C metering temp and 25 °C combustion and Wobbe index II in MJ/m<sup>3</sup> at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temp

**Table 1.4: Comparison of  $s_R$  (relative) versus CV**

<b>Component</b>	<b><math>s_R</math> (%)</b>	<b>CV (%)</b>
Methane	0.05	0.15
Ethane	0.22	0.60
Propane	1.04	1.00
n-Butane	0.47	2.00
iso-Butane	0.59	2.00
n-Pentane	0.94	2.00
iso-Pentane	1.13	2.00
n-Hexane	1.37	3.00
Nitrogen	0.84	1.00
Carbon dioxide	1.15	1.50
<b>Parameter</b>	<b><math>s_R</math> (%)</b>	<b>CV (%)</b>
Calorific value	0.02	0.20
Calorific value II	0.06	0.20
Density	0.05	0.20
Density II	0.05	0.20
Wobbe index	0.01	0.20
Wobbe index II	0.06	0.20

### 3.3 Evaluation of the results

#### 3.3.1 Introduction

The results are presented in annex B. In the annex for each component fraction the following is shown:

- A table with for each laboratory the average results and standard deviation, the reported expanded uncertainty ( $U$ ,  $k=2$ ), the number of measurement results reported ( $n$ ), the calculated raw  $Z$ -score ( $Z_{raw}$ ), an indication in case  $|Z_{raw}| > 3$ , the calculated  $Z$ -score and the calculated  $E_n$ -number.
- A table with the consensus values calculated from the laboratory results before outlier removal, including  $m$ ,  $S_r$ ,  $S_L$ ,  $S_R$ ,  $p$ , the median,  $MAD$  and  $AAD$ .
- A table with the consensus values after outlier removal ( $|Z_{raw}| > 3$ ).
- The reference value and its expanded uncertainty ( $U_{ref}$ ,  $k = 2$ ).

#### 3.3.2 Evaluation of laboratory results

The results of the laboratories have been evaluated by means of  $Z$ -scores and  $E_n$ -numbers.

Many comparisons in the calibration area are operated in such a way, that the result of a laboratory is assessed in view of its (stated) uncertainty through, e.g., an  $E_n$ -number. For those laboratories that have reported an uncertainty, the values of the  $E_n$ -numbers have also been calculated. The procedure for calculation of both quantities is described in annex A.

The coefficients of variation (often called "relative standard deviations") used for evaluation have been based on the demands of the market, applicable to most participants, and are summarized in table 1.4.

The results of the evaluation are presented in annex B. An overview of the calculated  $Z$ -scores is given in table 1.5 and 1.6. The  $E_n$ -numbers are listed in table 1.7 and 1.8.

The interpretation of the  $Z$ -score is the following:

$ Z  < 2$	Satisfactory result
$2 <  Z  < 3$	Questionable result
$ Z  > 3$	Unsatisfactory result

When using  $E_n$ -number for qualification the following holds:

$ E_n  \leq 1$	Satisfactory result
$ E_n  > 1$	Unsatisfactory result

Table 1.5: Overview of the Z-scores of the chemical parameters

Lab ID	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
L001	1.03	-2.11	1.03	-0.18	-0.07	0.03	0.02	0.78	0.16	-0.57
L002	0.11	0.02	-0.17	-0.24	-0.19	0.53	1.32	-0.17	-0.58	-1.27
L003	-0.18	-0.77	1.05	0.28	0.35	1.02	0.33	0.64	0.05	-0.58
L004	0.28	0.00	-0.70	0.02	-0.12	-0.15	-0.21	0.01	-0.40	-0.03
L005	1.42	-0.72	-0.75	0.58	0.52	-0.35	-0.88	-1.64	-2.26	0.74
L006	0.19	0.01	-2.11	0.13	-0.30	0.04	-0.09	0.13	0.04	-0.57
L007	0.93	0.36	-1.97	-0.14	-0.30	-0.64	-0.60	<b>3.80</b>	-1.36	-1.97
L008	0.27	-0.49	-0.95	0.20	0.17	-0.41	-0.18	-0.22	0.67	-0.50
L009	-0.16	0.02	-0.32	-0.13	-0.12	-0.10	-0.08	-0.06	0.07	-0.17
L010	-0.17	0.01	0.17	0.08	0.14	-0.02	0.12	0.31	-0.15	-0.08
L011	-0.02	-0.14	-0.09	-0.01	-0.07	0.26	0.33	0.50	-0.23	0.17
L012	-0.03	-0.09	0.23	-0.09	-0.17	-0.15	-0.14	0.10	-0.02	0.42
L013	0.15	0.10	0.80	-0.01	0.12	-0.64	-0.26	-0.61	-0.59	0.50
L014	0.84	-2.15	-0.77	2.44	-0.21	-0.38	-0.62	2.98	0.65	-1.80
L015	1.31	0.06	0.45	-0.14	0.76	0.46	0.30	1.00	-0.37	-0.22
L016	-0.16	-0.29	0.09	0.11	0.18	0.03	0.23	0.20	-0.07	-0.10
L017	0.12	-0.49	-0.14	0.27	0.32	0.03	0.33	0.45	0.42	<b>-3.57</b>

Table 1.6: Overview of the Z-scores of the physical parameters

Lab ID	Superior Caloric Value at 0 °C, 25 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]	Superior Caloric Value at 15 °C, 15 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]	Density at 0 °C, 25 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	Density at 15 °C, 15 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	Wobbe index at 0 °C, 25 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]	Wobbe index at 15 °C, 15 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]
L001						
L002						
L003				0.29	-1.31	
L004	-0.09	-0.07	-0.21	-0.22	0.07	0.07
L005	0.09		-0.64		0.43	
L006						
L007						
L008		-0.40		-0.21		-0.29
L009	1.17		<b>-113</b>			
L010	0.10	0.11	0.06	0.06	0.08	0.08
L011	0.06		0.00		0.10	
L012	-0.03		-0.02		0.05	
L013						
L014	-0.39	-0.36	<b>-42</b>	-0.29	-0.23	-0.21
L015	-0.70	-0.41	-0.87	-0.61	-0.40	-0.22
L016	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00	-0.01
L017	0.02	0.02	-0.10	-0.11	0.06	0.05

Table 1.7: Overview of the  $E_n$ -numbers of the chemical parameters

Lab ID	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
L001	0.45	<b>-1.05</b>	0.24	-0.04	-0.03	0.00	0.00	0.05	0.08	-0.07
L002	0.06	0.01	-0.07	-0.08	-0.06	0.11	0.28	-0.04	-0.33	-0.26
L003	-0.12	-0.67	0.79	0.31	0.11	0.76	0.24	0.14	0.03	-0.12
L004	0.14	0.00	-0.67	0.03	-0.15	-0.15	-0.20	0.02	-0.38	-0.04
L005	0.11	-0.15	-0.25	0.19	0.19	-0.12	-0.29	-0.58	-0.61	0.20
L006	0.10	0.01	<b>-1.88</b>	0.11	-0.51	0.03	-0.08	0.06	0.04	-0.33
L007	0.10	0.07	-0.67	-0.10	-0.20	-0.26	-0.24	<b>1.69</b>	-0.14	-0.60
L008	0.12	-0.19		0.09					0.40	-0.02
L009	-0.09	0.01	-0.35	-0.16	-0.14	-0.04	-0.07	-0.02	0.04	-0.09
L010	-0.12	0.02	0.38	0.37	0.65	-0.04	0.32	0.65	-0.16	-0.12
L011	-0.01	-0.15	-0.16	-0.04	-0.25	0.26	0.32	0.80	-0.22	0.22
L012	-0.01	-0.04	0.16	-0.12	-0.21	-0.17	-0.16	0.08	-0.01	0.20
L013	0.08	0.03	0.07	0.00	0.02	-0.10	-0.05	-0.02	-0.19	0.07
L014	0.58	<b>-1.17</b>	-0.55	<b>4.26</b>	-0.37	-0.54	-0.87	<b>5.70</b>	0.44	<b>-1.69</b>
L015	0.27	0.04	0.53	-0.27	<b>1.43</b>	0.82	0.53	<b>1.70</b>	-0.30	-0.23
L016	-0.11	-0.41	0.19	0.37	0.59	0.09	0.64	0.57	-0.07	-0.12
L017	0.02	-0.28	-0.13	0.27	0.31	0.03	0.32	0.63	0.31	<b>-2.49</b>

Table 1.8: Overview of the  $E_n$ -numbers of the physical parameters

Lab ID	Superior Caloric Value at 0 °C, 25 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]	Superior Caloric Value at 15 °C, 15 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]	Density at 0 °C, 25 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	Density at 15 °C, 15 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	Wobbe index at 0 °C, 25 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]	Wobbe index at 15 °C, 15 °C [MJ/m <sup>3</sup> ]
L001						
L002						
L003						
L004	-0.04	-0.03	-0.09	-0.09	0.03	0.03
L005	0.01		-0.09		0.10	
L006						
L007						
L008		-0.16		-0.08		-0.10
L009	0.31		<b>-136</b>			
L010	0.19	0.19	0.12	0.12	0.13	0.13
L011	0.11		0.00		0.19	
L012	-0.04		-0.05		0.06	
L013						
L014	-0.04	-0.04	<b>-4.60</b>	-0.03	-0.02	-0.02
L015	<b>-1.55</b>	-0.91	<b>-1.58</b>	<b>-1.05</b>	-0.72	-0.38
L016	0.07	0.15	0.00	0.00	0.00	-0.01
L017	0.00					

## 4 List of participants

To safeguard the anonymity of the participants, a number is used for identification. This number is only known to the PT-coordinator and the participating laboratory. Table 1.9 lists the participant's countries and the number of participants from that country.

*Table 1.9: List of countries and number of participants*

<b>Country</b>	<b>Number of participants</b>
Denmark	1
Italy	1
Mexico	1
Norway	5
Poland	1
Spain	3
Switzerland	1
The Netherlands	1
United Kingdom	3

## 5 Discussion and conclusions

In conclusion, the (liquefied) natural gas proficiency-testing scheme with SI-traceable reference values provides participants the possibility to evaluate both their international comparability and their laboratory bias.

There is a good agreement between the reference values and the consensus values, as obtained from the laboratory results, after removal of outliers. This implies that *on average*, the reference value is found by the group of participants as well.

All laboratories report the requested uncertainties for the composition parameters except for one laboratory which only reported a subset of uncertainties and therefore no  $E_n$ -numbers are reported for those laboratories/parameters.

Not all laboratories submitted results for the physical properties and some laboratories reported only a subset and therefore no  $Z$ -score and/or  $E_n$ -numbers are reported for those laboratories/parameters

The findings based on the  $E_n$ -numbers and  $Z$ -scores are as follows (per parameter):

- **Methane**  
Three statistical outliers were observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 0.15 %. All laboratories have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **Ethane**  
Two statistical outliers were observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 0.6 %. All laboratories, except for two laboratories (L001 and L014), have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **Propane**  
No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 1.0 %. All laboratories who submitted an uncertainty, except one laboratory (L006), have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **n-Butane**  
One statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 2.0 %. All laboratories, except one laboratory (L014), have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **iso-Butane**  
No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 2.0 %. All laboratories who have submitted an uncertainty have satisfactory results for the  $E_n$ -number except for one laboratory (L015). Overall for this component the result is satisfactory.
- **n-Pentane**  
No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 2.0 %. All laboratories, which have submitted an uncertainty, have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **iso-Pentane**  
No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 2.0 %. All laboratories, which have submitted an uncertainty, have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **n-Hexane**  
Three statistical outlier were observed. All laboratories, except one laboratory (L007), have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 3.0 %. All laboratories, except three laboratories (L007, L014 and L015), have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **Nitrogen**  
One statistical outlier was observed. All laboratories, except one laboratory (L005), have satisfactory results for the  $Z$ -score with a relative standard deviation of 1.0 %. All laboratories have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.

- **Carbon dioxide**  
Two statistical outliers were observed. All laboratories, except one laboratory (L017) have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 1.5 %. All laboratories, except two laboratories (L014 and L017), have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this component the result is satisfactory.
- **Superior Caloric Value at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temperature**  
10 of the 17 laboratories have submitted results. Three statistical outliers were observed. All laboratories have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 0.2 %. All laboratories, except one laboratory (L015), have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this parameter the result is satisfactory.
- **Superior Caloric Value at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temperature**  
7 of the 17 laboratories have submitted results. No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 0.2 %. All laboratories, who submitted an uncertainty, have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this parameter the result is satisfactory.
- **Density at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temperature**  
10 of the 17 laboratories have submitted results. Two statistical outliers were observed. All laboratories, except two laboratories (L009 and L014), have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 0.2 %. All laboratories, who submitted an uncertainty, except for three laboratories (L009, L014 and L015) have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this parameter the result is satisfactory.
- **Density II at 0 °C at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temperature**  
10 of the 17 laboratories have submitted results. No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 0.2 %. All laboratories, who submitted an uncertainty, except for one laboratory (L015) have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this parameter the result is satisfactory.
- **Wobbe index at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temperature**  
10 of the 17 laboratories have submitted results. Four statistical outliers were observed. All laboratories have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 0.2 %. All laboratories, who submitted an uncertainty have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this parameter the result is satisfactory.
- **Wobbe index at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temperature**  
7 of the 17 laboratories have submitted results. No statistical outlier was observed. All laboratories have satisfactory results for the z-score with a relative standard deviation of 0.2 %. All laboratories, who submitted an uncertainty have satisfactory results for the  $E_n$ -number. Overall for this parameter the result is satisfactory.



## 6 References

- [1] International Organization for Standardization, "ISO 6143:2001 Gas analysis - Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures"
- [2] European Co-operation for Accreditation, EA-4/02, 1999, Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration
- [3] EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edition, 2000
- [4] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML (2008) "Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement", first edition, GUM: 1995 with minor corrections
- [5] International Organization for Standardization, "ISO 6974-3:2000 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"
- [6] International Organization for Standardization, "ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories", 2<sup>nd</sup> edition
- [7] International Organization for Standardization, "ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definition", Statistical methods for quality control Vol. 2 (1994), pp. 9-29
- [8] International Organization for Standardization, "ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method", Statistical methods for quality control, Vol. 2 (1994), pp. 30-74
- [9] International Organization for Standardization, "ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"
- [10] International Organization for Standardization, "ISO 6976:1995 Natural gas -- Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition"
- [11] International Organization for Standardization, "ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment -- General requirements for proficiency testing"

## 7 List of symbols

$AAD$	average of absolute deviations
$CV_{ev}$	coefficient of variation for evaluation
$E_n$	performance characteristic including the stated uncertainty
$i$	laboratory index
$m$	consensus value
$\hat{m}$	grand mean
$MAD$	median of absolute deviations
$MS_{within}$	mean square within the groups (from ANOVA)
$MS_{between}$	mean square between groups (from ANOVA)
$n_i$	number of reported results by laboratory $i$
$p$	number of laboratories
$S_{bb}$	between-bottle standard deviation (from homogeneity assessment)
$S_r$	repeatability standard deviation
$S_L$	between-laboratory standard deviation
$S_R$	reproducibility standard deviation
$U_{ref}$	standard uncertainty of the reference value
$U_{ref}$	expanded uncertainty of the reference value
$U_{stat,i}$	expanded uncertainty stated by laboratory $i$
$y_i$	result of laboratory $i$
$y_{ref}$	reference value
$Z$	performance characteristic
$\hat{\sigma}$	standard deviation for evaluation

## Annex A: Procedure for statistical analysis and evaluation of laboratory results

### A1 Determination of consensus values

The determination of the consensus values is carried out according to an adapted procedure that is described in the subsequent paragraphs. Classical, as well as robust estimates are determined.

#### A1.1 Classical estimates

The data are treated analogous to the procedures described in ISO 5725–1 and –2. First, from the complete set of the reported data the grand mean ( $\hat{m}$ ), the repeatability standard deviation ( $s_r$ ), the between-laboratory standard deviation ( $s_L$ ) and the reproducibility standard deviation ( $s_R$ ) are calculated.

The consensus value is defined according to:

$$\hat{m} = \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^p n_i \bar{y}_i}{\sum_{i=1}^p n_i} \quad (\text{A1})$$

where  $n_i$  equals the number of results reported by laboratory  $i$ ,  $\bar{y}_i$  the average result of this laboratory and  $p$  is the total number of laboratories. The repeatability standard deviation follows from:

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (\text{A2})$$

where  $s_i$  is the repeatability standard deviation of the results of laboratory  $i$ .

The between-laboratory standard deviation is calculated according to:

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{n} \quad (\text{A3})$$

where

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{A4})$$

is identical to  $MS_{\text{among}}$  resulting from the unifactoral analysis of variance.

$\bar{n}$  is defined as

$$\bar{n} = \frac{1}{\rho - 1} \left[ \sum_{i=1}^{\rho} n_i - \frac{\sum_{i=1}^{\rho} n_i^2}{\sum_{i=1}^{\rho} n_i} \right] \quad (\text{A5})$$

The reproducibility standard deviation is calculated according to:

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 \quad (\text{A6})$$

The complete data set is also used to calculate a number of robust estimates: the median ( $y_{med}$ ), the median of absolute differences ( $MAD$ ) and the average absolute deviation ( $AAD$ ).

The absolute differences are calculated according to:

$$d_i = |\bar{y}_i - y_{med}| \quad (\text{A7})$$

and the average absolute deviation according to:

$$AAD = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^{\rho} d_i \quad (\text{A8})$$

The procedure for checking on outliers is different from the methods described in ISO 5725-2. Outliers are defined as follows. A raw  $Z$ -score is calculated from the laboratory averages, the median and  $MAD$ , according to:

$$z_{raw,i} = \frac{\bar{y}_i - y_{med}}{1.4826 \times MAD} \quad (\text{A9})$$

In case  $|z_{raw,i}| \geq 3$ , the result concerned ( $\bar{y}_i$ ) is removed from the data set.

Applying equations, (A2), (A3) and (A6), from the cleared data set the consensus values are recalculated.

A different method for outlier testing from the ones described in ISO 5725-2 was chosen, because the methods described in this standard are sensitive towards asymmetry and non-normality of data sets. The method applied as described above, works better on asymmetric data sets. Also the method does not have the limitation of a Grubbs' test that no more than two outliers on one side of the distribution may be removed. Frequently, this limitation finds its justification in the fact that removing outliers on one side of the distribution only may be a reason for biased consensus values. In practice, however, there may be good reasons for removing outliers only on one side of the distribution.

## A2 Qualification of the laboratory results

For qualification of the laboratory results,  $Z$ -scores and  $E_n$ -numbers are calculated. Both are a measure for the relative distance from the reference value. In the calculation of the  $E_n$ -number the uncertainty stated by the participant is incorporated.

The  $Z$ -score is defined as:

$$z_i = \frac{\bar{y}_i - y_{ref}}{y_{ref} CV} \quad (\text{A10})$$

where  $y_{ref}$  is the reference value. The coefficient of variation applied depends on the parameter (see table 1.4) and has been determined to meet the requirements of the laboratories.

If for a laboratory a larger CV than the one listed in table 1.4 is acceptable, or, on the other hand, stricter criteria are required, the laboratory easily can recalculate its Z-score by using the following formula:

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} z_i \quad (A11)$$

$CV_{req}$  is the required coefficient of variation and  $z_i^*$  the recalculated z-score.

The interpretation of the Z-score is the following:

$ z_i^*  < 2$	Satisfactory result
$2 <  z_i^*  < 3$	Questionable result
$ z_i^*  > 3$	Unsatisfactory result

Including the uncertainties reported by the laboratories,  $E_n$ -numbers can be used for qualification of the laboratory results.

The  $E_n$ -number is calculated according to:

$$E_n = \frac{\bar{y}_i - y_{ref}}{\sqrt{U_{ref}^2 + U_{stat,i}^2}} \quad (A12)$$

where  $U_{ref}$  is the expanded uncertainty ( $k=2$ ) of the reference value and  $U_{stat,i}$  is the expanded uncertainty ( $k=2$ ) stated by the laboratory.

The qualification of the results is the following:

$ E_n  \leq 1$	Satisfactory result
$ E_n  > 1$	Unsatisfactory result

## **Annex B: Laboratory results and evaluation**

**CH<sub>4</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	83.11	0.01	0.23	5		2.83	1.03	0.45	82.98	0.17
L002	83.04	0.00	0.13	5		0.33	0.11	0.06	83.03	0.17
L003	83.02	0.01	0.09	4		-0.64	-0.18	-0.12	83.04	0.17
L004	83.05	0.01	0.17	5		0.77	0.28	0.14	83.02	0.17
L005	83.17	0.02	1.66	2	*	5.06	1.42	0.11	82.99	0.17
L006	83.06	0.00	0.17	5		1.10	0.19	0.10	83.04	0.17
L007	83.12	0.03	1.16	5	*	3.13	0.93	0.10	83.00	0.17
L008	83.03	0.09	0.23	5		-0.03	0.27	0.12	83.00	0.17
L009	83.02	0.00	0.13	1		-0.55	-0.16	-0.09	83.04	0.17
L010	83.01	0.00	0.03	3		-0.97	-0.17	-0.12	83.03	0.17
L011	83.03	0.00	0.08	1		-0.25	-0.02	-0.01	83.03	0.17
L012	83.02	0.01	0.14	4		-0.67	-0.03	-0.01	83.02	0.17
L013	83.02	0.07	0.17	3		-0.62	0.15	0.08	83.00	0.17
L014	83.10	0.02	0.06	5		2.67	0.84	0.58	83.00	0.17
L015	83.15	0.00	0.58	1	*	4.54	1.31	0.27	82.99	0.17
L016	83.02	0.00	0.05	1		-0.55	-0.16	-0.11	83.04	0.17
L017	83.03	0.01	0.83	5		0.00	0.12	0.02	83.02	0.17

**Consensus Values (raw)**

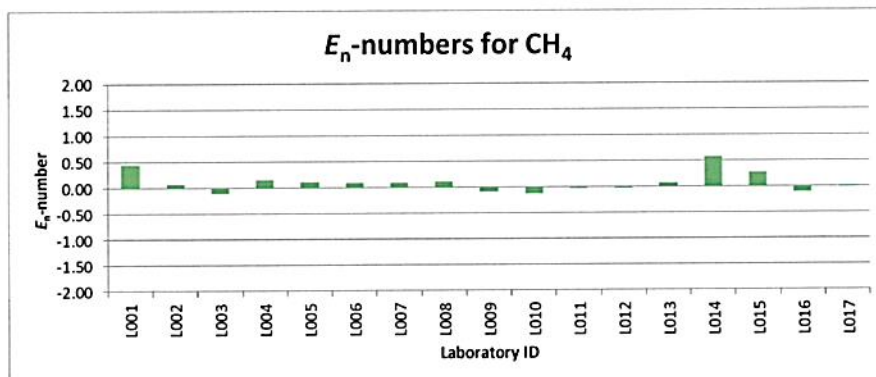
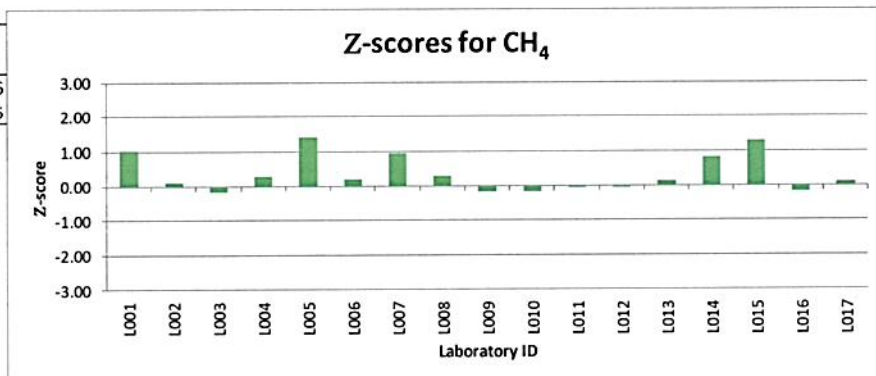
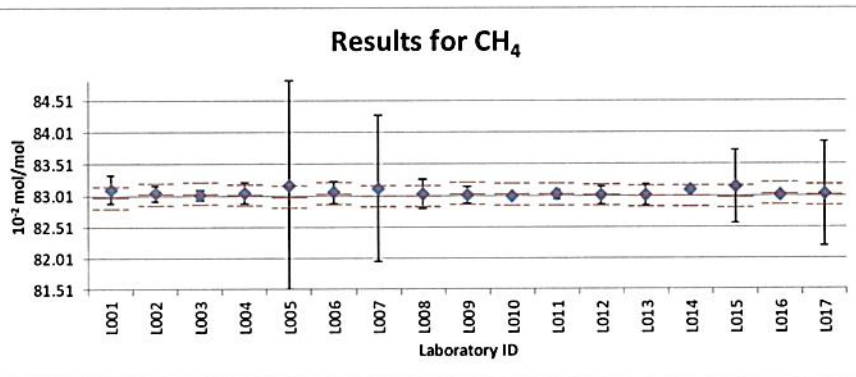
m	83.06	
s <sub>r</sub>	0.03	0.04%
s <sub>L</sub>	0.04	0.05%
s <sub>R</sub>	0.05	0.06%
p	17	
Median	83.03	
MAD	0.02	0.02%
AAD	0.04	0.05%

**Consensus Values (Corrected)**

m	83.05	
s <sub>r</sub>	0.03	0.04%
s <sub>L</sub>	0.03	0.03%
s <sub>R</sub>	0.04	0.05%
p	14	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	83.06
Hampel mean	83.05



**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	8.395	0.004	0.099	5	*	-8.59	-2.11	-1.05	8.503	0.026
L002	8.506	0.006	0.100	5		0.44	0.02	0.01	8.505	0.026
L003	8.466	0.008	0.053	4		-2.83	-0.77	-0.67	8.505	0.026
L004	8.504	0.001	0.043	5		0.31	0.00	0.00	8.504	0.026
L005	8.465	0.001	0.246	2		-2.89	-0.72	-0.15	8.502	0.026
L006	8.505	0.001	0.037	5		0.41	0.01	0.01	8.505	0.026
L007	8.522	0.018	0.256	5		1.80	0.36	0.07	8.504	0.026
L008	8.481	0.010	0.130	5		-1.60	-0.49	-0.19	8.506	0.026
L009	8.508	0.000	0.087	1		0.62	0.02	0.01	8.507	0.026
L010	8.509	0.002	0.021	3		0.67	0.01	0.02	8.508	0.026
L011	8.499	0.000	0.040	1		-0.11	-0.14	-0.15	8.506	0.026
L012	8.500	0.014	0.100	4		0.00	-0.09	-0.04	8.505	0.026
L013	8.511	0.014	0.200	3		0.89	0.10	0.03	8.506	0.026
L014	8.398	0.008	0.090	5	*	-8.36	-2.15	-1.17	8.508	0.026
L015	8.503	0.000	0.068	1		0.21	0.06	0.04	8.500	0.026
L016	8.493	0.000	0.026	1		-0.60	-0.29	-0.41	8.508	0.026
L017	8.483	0.002	0.085	5		-1.41	-0.49	-0.28	8.508	0.026

**Consensus Values (raw)**

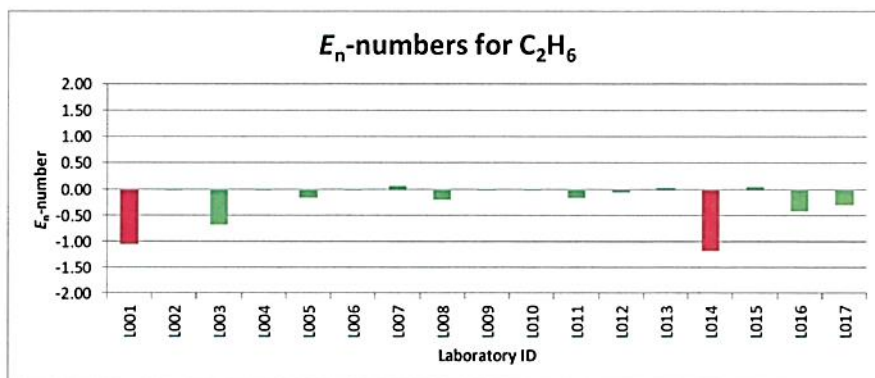
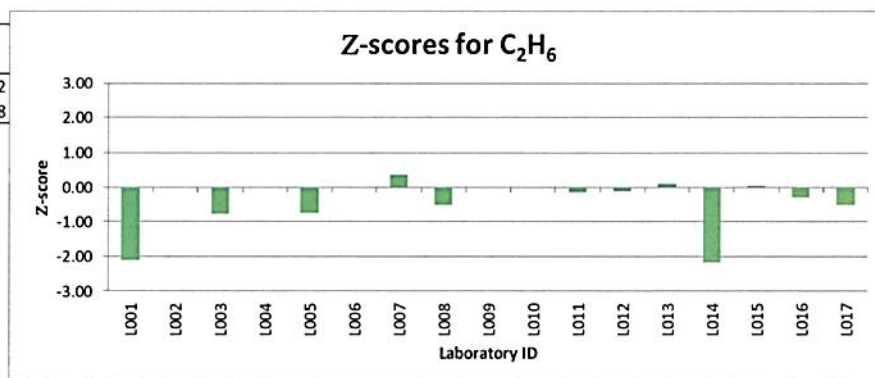
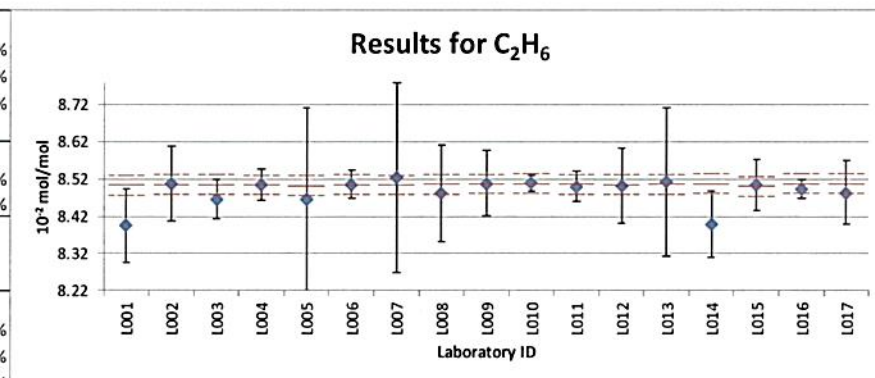
m	8.481	
s <sub>r</sub>	0.009	0.10%
s <sub>L</sub>	0.042	0.49%
s <sub>R</sub>	0.043	0.50%
p	17	
Median	8.500	
MAD	0.008	0.10%
AAD	0.023	0.27%

**Consensus Values (Corrected)**

m	8.497	
s <sub>r</sub>	0.009	0.11%
s <sub>L</sub>	0.016	0.19%
s <sub>R</sub>	0.019	0.22%
p	15	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	8.492
Hampel mean	8.498





**C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	2.222	0.001	0.094	5		1.28	1.03	0.24	2.199	0.007
L002	2.195	0.003	0.051	5		-0.04	-0.17	-0.07	2.199	0.007
L003	2.221	0.002	0.028	4		1.25	1.05	0.79	2.198	0.007
L004	2.183	0.005	0.022	5		-0.67	-0.70	-0.67	2.198	0.007
L005	2.181	0.000	0.065	2		-0.73	-0.75	-0.25	2.198	0.007
L006	2.152	0.002	0.024	5		-2.18	-2.11	-1.88	2.199	0.007
L007	2.156	0.008	0.065	5		-2.02	-1.97	-0.67	2.199	0.007
L008	2.178	0.003		5		-0.89	-0.95		2.199	0.007
L009	2.192	0.000	0.019	1		-0.20	-0.32	-0.35	2.199	0.007
L010	2.203	0.001	0.007	3		0.34	0.17	0.38	2.199	0.007
L011	2.196	0.000	0.010	1		0.00	-0.09	-0.16	2.198	0.007
L012	2.204	0.004	0.030	4		0.40	0.23	0.16	2.199	0.007
L013	2.217	0.020	0.260	3		1.04	0.80	0.07	2.199	0.007
L014	2.182	0.008	0.030	5		-0.70	-0.77	-0.55	2.199	0.007
L015	2.209	0.000	0.018	1		0.65	0.45	0.53	2.199	0.007
L016	2.201	0.000	0.008	1		0.25	0.09	0.19	2.199	0.007
L017	2.196	0.006	0.022	5		0.00	-0.14	-0.13	2.199	0.007

**Consensus Values (raw)**

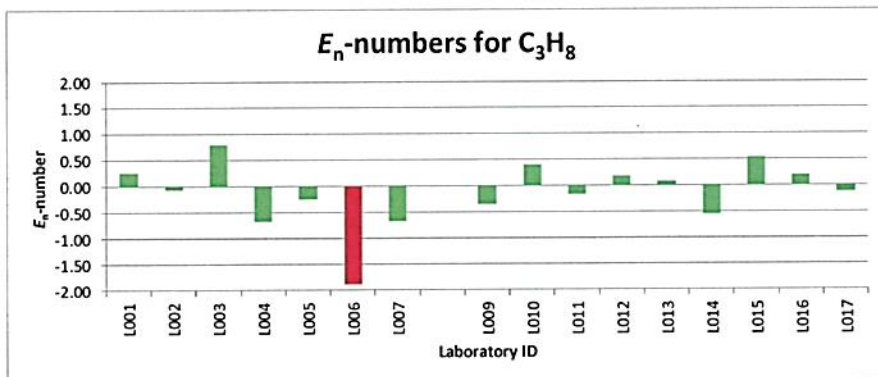
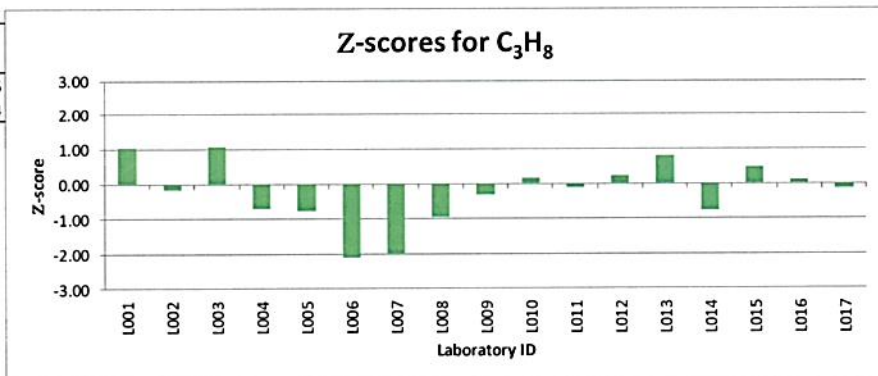
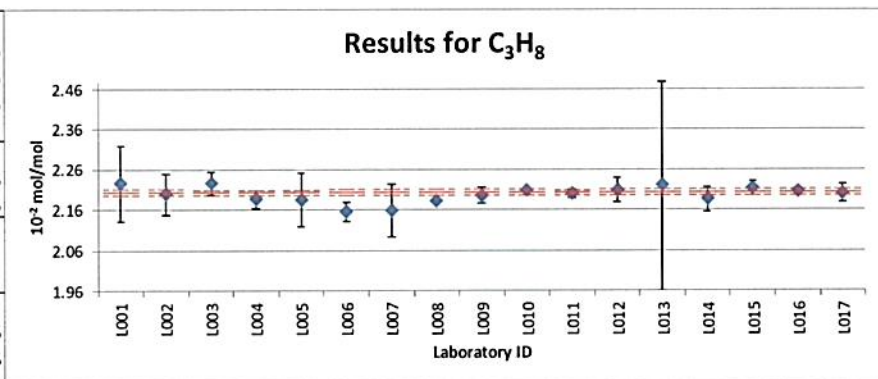
m	2.191	
s <sub>r</sub>	0.006	0.29%
s <sub>L</sub>	0.022	1.00%
s <sub>R</sub>	0.023	1.04%
p	17	
Median	2.196	
MAD	0.013	0.61%
AAD	0.015	0.68%

**Consensus Values (Corrected)**

m	2.191	
s <sub>r</sub>	0.006	0.29%
s <sub>L</sub>	0.022	1.00%
s <sub>R</sub>	0.023	1.04%
p	17	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	2.195
Hampel mean	2.194



**n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	0.4516	0.0005	0.0420	5		-0.83	-0.18	-0.04	0.4532	0.0014
L002	0.4510	0.0010	0.0290	5		-1.14	-0.24	-0.08	0.4532	0.0014
L003	0.4555	0.0013	0.0080	4		1.19	0.28	0.31	0.4530	0.0014
L004	0.4532	0.0011	0.0070	5		0.00	0.02	0.03	0.4530	0.0014
L005	0.4583	0.0003	0.0272	2		2.65	0.58	0.19	0.4530	0.0014
L006	0.4543	0.0003	0.0106	5		0.56	0.13	0.11	0.4531	0.0014
L007	0.4519	0.0021	0.0136	5		-0.67	-0.14	-0.10	0.4532	0.0014
L008	0.4550	0.0007	0.0200	5		0.93	0.20	0.09	0.4532	0.0014
L009	0.4520	0.0000	0.0076	1		-0.62	-0.13	-0.16	0.4532	0.0014
L010	0.4540	0.0005	0.0014	3		0.42	0.08	0.37	0.4533	0.0014
L011	0.4530	0.0000	0.0020	1		-0.10	-0.01	-0.04	0.4531	0.0014
L012	0.4524	0.0022	0.0070	4		-0.44	-0.09	-0.12	0.4532	0.0014
L013	0.4531	0.0022	0.1400	3		-0.07	-0.01	0.00	0.4532	0.0014
L014	0.4754	0.0011	0.0050	5	*	11.52	2.44	4.26	0.4533	0.0014
L015	0.4519	0.0000	0.0045	1		-0.67	-0.14	-0.27	0.4532	0.0014
L016	0.4543	0.0000	0.0023	1		0.57	0.11	0.37	0.4533	0.0014
L017	0.4557	0.0012	0.0091	5		1.29	0.27	0.27	0.4532	0.0014

**Consensus Values (raw)**

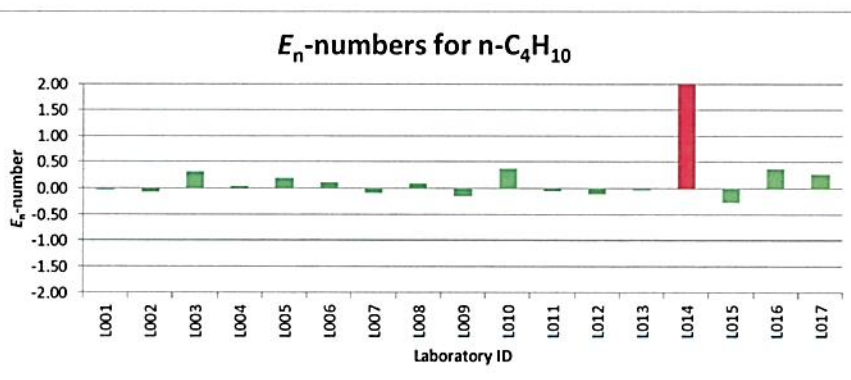
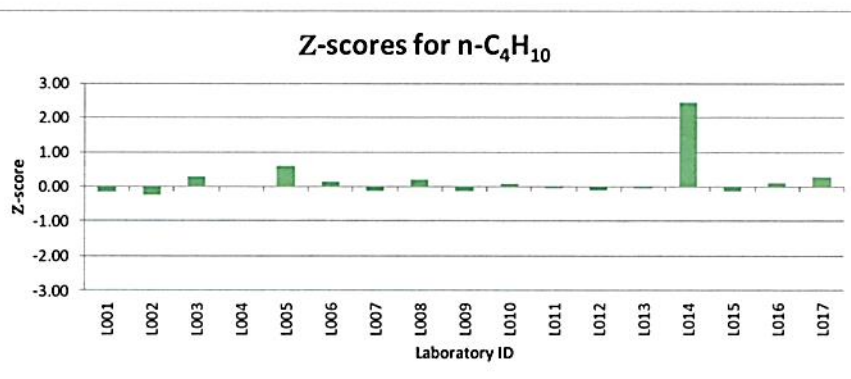
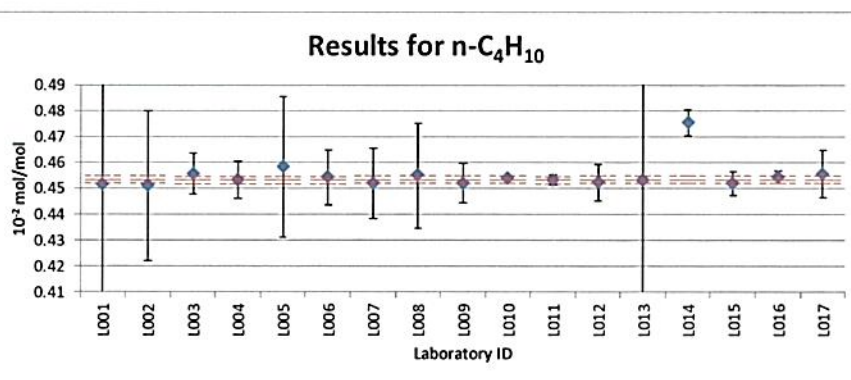
m	0.4553	
s <sub>r</sub>	0.0013	0.28%
s <sub>L</sub>	0.0065	1.42%
s <sub>R</sub>	0.0066	1.45%
p	17	
Median	0.4532	
MAD	0.0013	0.29%
AAD	0.0027	0.59%

**Consensus Values (Corrected)**

m	0.4535	
s <sub>r</sub>	0.0013	0.29%
s <sub>L</sub>	0.0017	0.38%
s <sub>R</sub>	0.0022	0.47%
p	16	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.4537
Hampel mean	0.4535



**iso-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	0.4530	0.0007	0.0220	5		0.00	-0.07	-0.03	0.4536	0.0014
L002	0.4520	0.0007	0.0290	5		-0.34	-0.19	-0.06	0.4537	0.0014
L003	0.4568	0.0005	0.0280	4		1.29	0.35	0.11	0.4536	0.0014
L004	0.4524	0.0010	0.0070	5		-0.21	-0.12	-0.15	0.4535	0.0014
L005	0.4582	0.0004	0.0244	2		1.78	0.52	0.19	0.4535	0.0014
L006	0.4508	0.0002	0.0052	5		-0.74	-0.30	-0.51	0.4536	0.0014
L007	0.4509	0.0021	0.0135	5		-0.72	-0.30	-0.20	0.4536	0.0014
L008	0.4552	0.0008		5		0.75	0.17		0.4537	0.0014
L009	0.4525	0.0000	0.0076	1		-0.17	-0.12	-0.14	0.4536	0.0014
L010	0.4550	0.0008	0.0014	3		0.67	0.14	0.65	0.4537	0.0014
L011	0.4530	0.0000	0.0020	1		0.00	-0.07	-0.25	0.4536	0.0014
L012	0.4521	0.0022	0.0070	4		-0.31	-0.17	-0.21	0.4536	0.0014
L013	0.4548	0.0038	0.0700	3		0.62	0.12	0.02	0.4537	0.0014
L014	0.4518	0.0008	0.0050	5		-0.41	-0.21	-0.37	0.4537	0.0014
L015	0.4606	0.0000	0.0046	1		2.61	0.76	1.43	0.4537	0.0014
L016	0.4553	0.0000	0.0023	1		0.79	0.18	0.59	0.4537	0.0014
L017	0.4566	0.0012	0.0091	5		1.23	0.32	0.31	0.4537	0.0014

**Consensus Values (raw)**

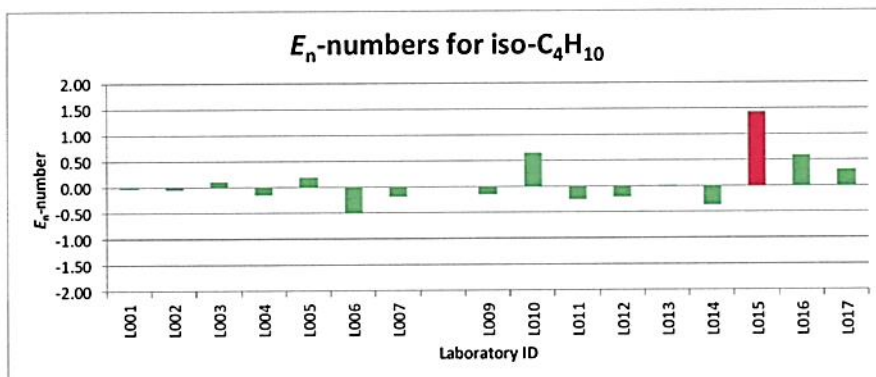
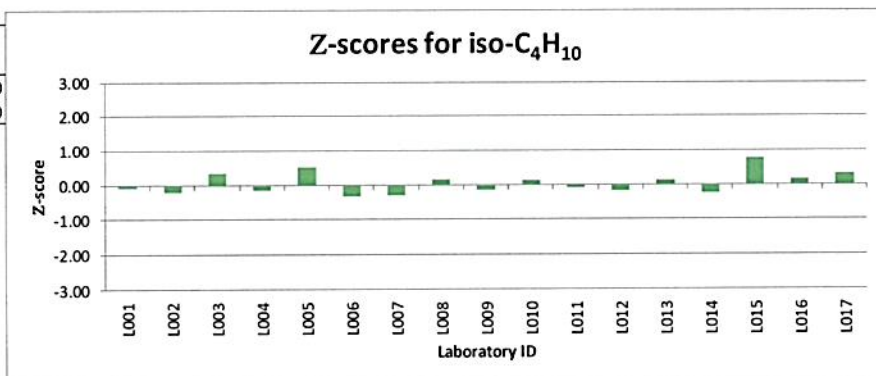
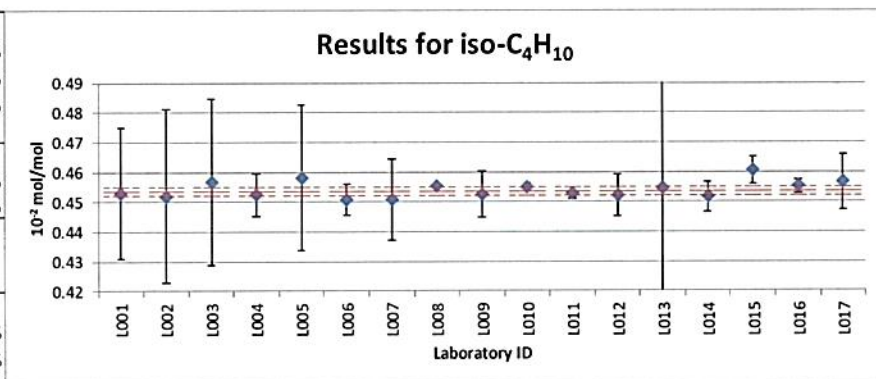
m	0.4536	
s <sub>r</sub>	0.0014	0.30%
s <sub>L</sub>	0.0023	0.51%
s <sub>R</sub>	0.0027	0.59%
p	17	
Median	0.4530	
MAD	0.0020	0.43%
AAD	0.0022	0.48%

**Consensus Values (Corrected)**

m	0.4536	
s <sub>r</sub>	0.0014	0.30%
s <sub>L</sub>	0.0023	0.51%
s <sub>R</sub>	0.0027	0.59%
p	17	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.4540
Hampel mean	0.4540



**n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	0.3048	0.0008	0.0410	5		0.13	0.03	0.00	0.3046	0.0015
L002	0.3078	0.0015	0.0280	5		1.49	0.53	0.11	0.3046	0.0015
L003	0.3106	0.0005	0.0080	4		2.76	1.02	0.76	0.3044	0.0015
L004	0.3034	0.0008	0.0060	5		-0.50	-0.15	-0.15	0.3043	0.0015
L005	0.3022	0.0006	0.0186	2		-1.07	-0.35	-0.12	0.3043	0.0015
L006	0.3048	0.0003	0.0070	5		0.14	0.04	0.03	0.3046	0.0015
L007	0.3006	0.0015	0.0150	5		-1.78	-0.64	-0.26	0.3045	0.0015
L008	0.3022	0.0008		5		-1.04	-0.41		0.3047	0.0015
L009	0.3040	0.0000	0.0160	1		-0.23	-0.10	-0.04	0.3046	0.0015
L010	0.3045	0.0003	0.0016	3		0.00	-0.02	-0.04	0.3046	0.0015
L011	0.3060	0.0000	0.0060	1		0.67	0.26	0.26	0.3044	0.0015
L012	0.3037	0.0011	0.0050	4		-0.37	-0.15	-0.17	0.3046	0.0015
L013	0.3007	0.0016	0.0400	3		-1.71	-0.64	-0.10	0.3046	0.0015
L014	0.3024	0.0026	0.0040	5		-0.95	-0.38	-0.54	0.3047	0.0015
L015	0.3074	0.0000	0.0031	1		1.31	0.46	0.82	0.3046	0.0015
L016	0.3050	0.0000	0.0016	1		0.22	0.03	0.09	0.3048	0.0015
L017	0.3047	0.0008	0.0061	5		0.09	0.03	0.03	0.3045	0.0015

**Consensus Values (raw)**

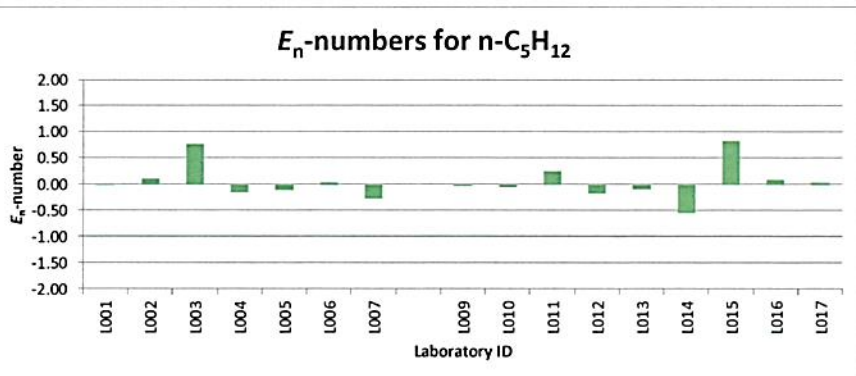
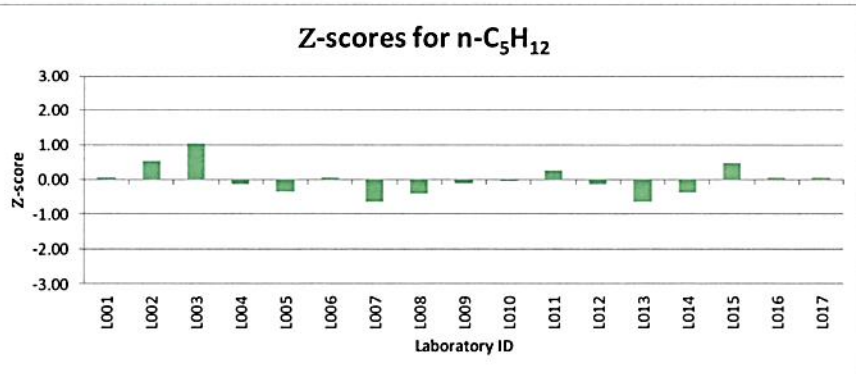
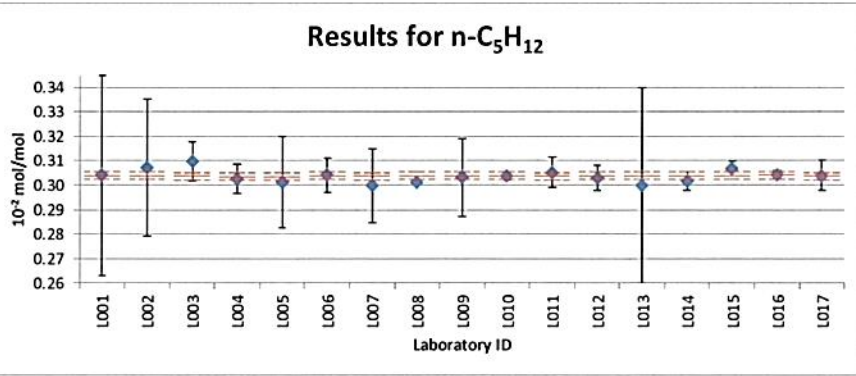
m	0.3042	
s <sub>r</sub>	0.0012	0.41%
s <sub>L</sub>	0.0026	0.85%
s <sub>R</sub>	0.0029	0.94%
p	17	
Median	0.3045	
MAD	0.0015	0.49%
AAD	0.0019	0.62%

**Consensus Values (Corrected)**

m	0.3042	
s <sub>r</sub>	0.0012	0.41%
s <sub>L</sub>	0.0026	0.85%
s <sub>R</sub>	0.0029	0.94%
p	17	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.3042
Hampel mean	0.3043



**iso-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	0.3002	0.0019	0.0220	5		0.24	0.02	0.00	0.3001	0.0015
L002	0.3080	0.0025	0.0280	5		2.87	1.32	0.28	0.3001	0.0015
L003	0.3019	0.0004	0.0080	4		0.80	0.33	0.24	0.2999	0.0015
L004	0.2986	0.0008	0.0060	5		-0.29	-0.21	-0.20	0.2999	0.0015
L005	0.2947	0.0002	0.0182	2		-1.64	-0.88	-0.29	0.2999	0.0015
L006	0.2995	0.0001	0.0067	5		-0.02	-0.09	-0.08	0.3000	0.0015
L007	0.2964	0.0016	0.0148	5		-1.05	-0.60	-0.24	0.3000	0.0015
L008	0.2990	0.0007		5		-0.17	-0.18		0.3001	0.0015
L009	0.2995	0.0000	0.0074	1		0.00	-0.08	-0.07	0.3000	0.0015
L010	0.3008	0.0003	0.0016	3		0.44	0.12	0.32	0.3001	0.0015
L011	0.3020	0.0000	0.0060	1		0.84	0.33	0.32	0.3000	0.0015
L012	0.2993	0.0012	0.0050	4		-0.07	-0.14	-0.16	0.3001	0.0015
L013	0.2986	0.0009	0.0300	3		-0.32	-0.26	-0.05	0.3001	0.0015
L014	0.2964	0.0009	0.0040	5		-1.05	-0.62	-0.87	0.3001	0.0015
L015	0.3019	0.0000	0.0030	1		0.81	0.30	0.53	0.3001	0.0015
L016	0.3015	0.0000	0.0016	1		0.67	0.23	0.64	0.3001	0.0015
L017	0.3021	0.0008	0.0060	5		0.87	0.33	0.32	0.3001	0.0015

**Consensus Values (raw)**

m	0.3000	
s <sub>r</sub>	0.0013	0.42%
s <sub>L</sub>	0.0032	1.05%
s <sub>R</sub>	0.0034	1.13%
p	17	
Median	0.2995	
MAD	0.0020	0.67%
AAD	0.0021	0.71%

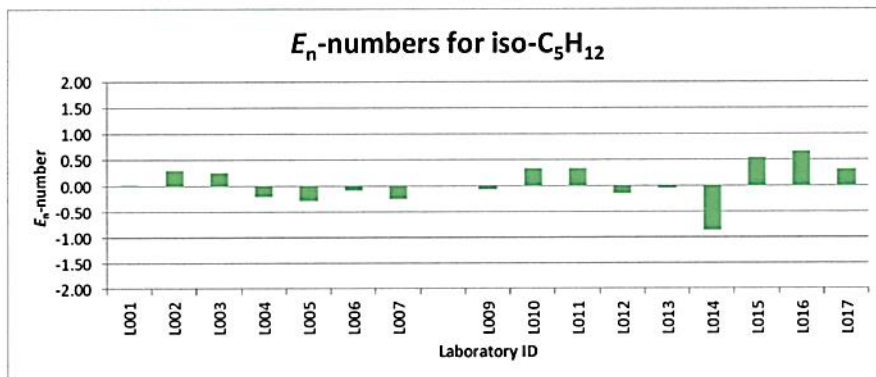
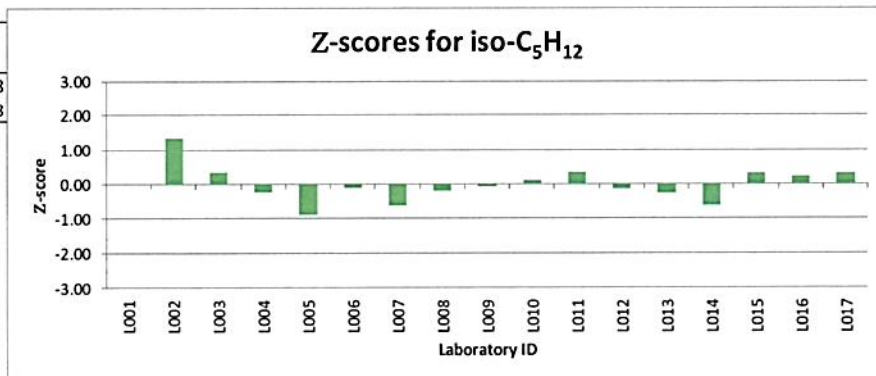
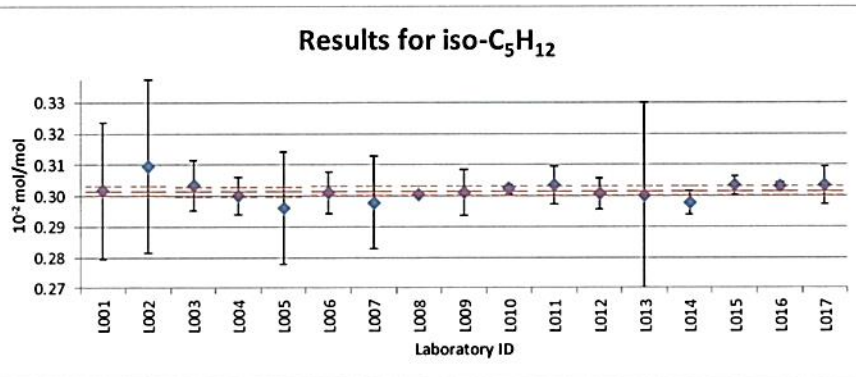
**Consensus Values (Corrected)**

m	0.3000	
s <sub>r</sub>	0.0013	0.42%
s <sub>L</sub>	0.0032	1.05%
s <sub>R</sub>	0.0034	1.13%
p	17	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.2998
Hampel mean	0.2998

one outlier removed



**n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	0.0616	0.0005	0.0280	5		1.02	0.78	0.05	0.0602	0.0005
L002	0.0598	0.0004	0.0070	5		-0.76	-0.17	-0.04	0.0601	0.0005
L003	0.0613	0.0005	0.0080	4		0.67	0.64	0.14	0.0601	0.0005
L004	0.0600	0.0001	0.0010	5		-0.55	0.01	0.02	0.0600	0.0005
L005	0.0571	0.0001	0.0051	2	*	-3.49	-1.64	-0.58	0.0600	0.0005
L006	0.0603	0.0001	0.0036	5		-0.24	0.13	0.06	0.0601	0.0005
L007	0.0670	0.0006	0.0040	5	*	6.34	3.80	1.69	0.0601	0.0005
L008	0.0598	0.0004		5		-0.76	-0.22		0.0602	0.0005
L009	0.0600	0.0000	0.0051	1		-0.57	-0.06	-0.02	0.0601	0.0005
L010	0.0608	0.0001	0.0007	3		0.19	0.31	0.65	0.0602	0.0005
L011	0.0610	0.0000	0.0010	1		0.43	0.50	0.80	0.0601	0.0005
L012	0.0603	0.0003	0.0020	4		-0.29	0.10	0.08	0.0601	0.0005
L013	0.0591	0.0011	0.0700	3		-1.46	-0.61	-0.02	0.0602	0.0005
L014	0.0656	0.0007	0.0008	5	*	4.97	2.98	5.70	0.0602	0.0005
L015	0.0620	0.0000	0.0009	1		1.42	1.00	1.70	0.0602	0.0005
L016	0.0606	0.0000	0.0004	1		0.00	0.20	0.57	0.0602	0.0005
L017	0.0609	0.0002	0.0012	5		0.35	0.45	0.63	0.0601	0.0005

**Consensus Values (raw)**

m	0.0613	
s <sub>r</sub>	0.0005	0.77%
s <sub>L</sub>	0.0025	4.05%
s <sub>R</sub>	0.0025	4.12%
p	17	
Median	0.0606	
MAD	0.0007	1.12%
AAD	0.0014	2.30%

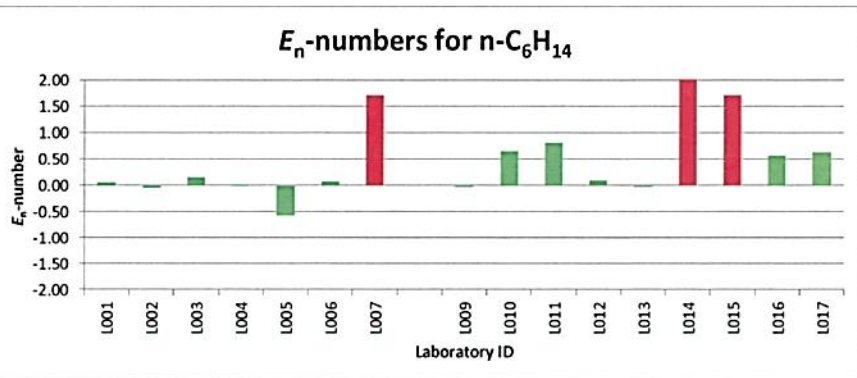
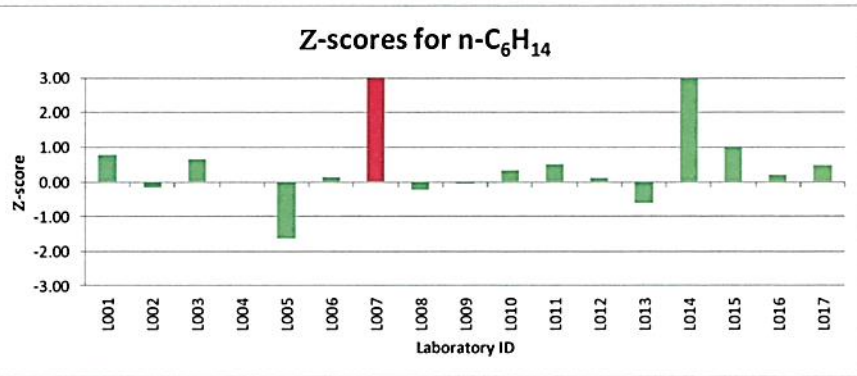
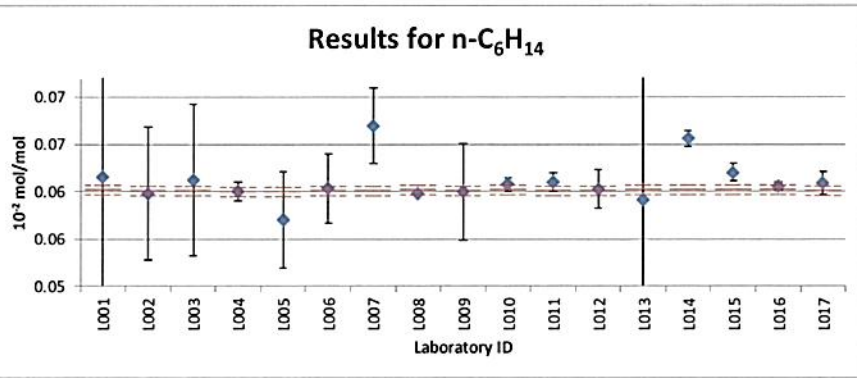
**Consensus Values (Corrected)**

m	0.0604	
s <sub>r</sub>	0.0004	0.72%
s <sub>L</sub>	0.0007	1.17%
s <sub>R</sub>	0.0008	1.37%
p	14	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.0607
Hampel mean	0.0605

Three outliers removed



**N<sub>2</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	4.31	0.00	0.08	5		0.00	0.16	0.08	4.30	0.04
L002	4.28	0.00	0.07	5		-1.15	-0.58	-0.33	4.31	0.04
L003	4.31	0.00	0.06	4		0.27	0.05	0.03	4.31	0.04
L004	4.29	0.00	0.02	5		-0.75	-0.40	-0.38	4.31	0.04
L005	4.21	0.01	0.16	2	*	-4.91	-2.26	-0.61	4.31	0.04
L006	4.31	0.00	0.02	5		0.24	0.04	0.04	4.31	0.04
L007	4.25	0.01	0.43	5		-2.90	-1.36	-0.14	4.31	0.04
L008	4.34	0.10	0.06	5		1.65	0.67	0.40	4.31	0.04
L009	4.31	0.00	0.07	1		0.31	0.07	0.04	4.31	0.04
L010	4.30	0.00	0.01	3		-0.18	-0.15	-0.16	4.31	0.04
L011	4.30	0.00	0.02	1		-0.36	-0.23	-0.22	4.31	0.04
L012	4.31	0.00	0.07	4		0.12	-0.02	-0.01	4.31	0.04
L013	4.28	0.03	0.13	3		-1.17	-0.59	-0.19	4.31	0.04
L014	4.34	0.00	0.05	5		1.61	0.65	0.44	4.31	0.04
L015	4.29	0.00	0.03	1		-0.67	-0.37	-0.30	4.31	0.04
L016	4.31	0.00	0.01	1		0.00	-0.07	-0.07	4.31	0.04
L017	4.33	0.00	0.04	5		1.09	0.42	0.31	4.31	0.04

**Consensus Values (raw)**

m	4.30	
s <sub>r</sub>	0.03	0.72%
s <sub>L</sub>	0.02	0.58%
s <sub>R</sub>	0.04	0.92%
p	17	
Median	4.31	
MAD	0.01	0.30%
AAD	0.02	0.46%

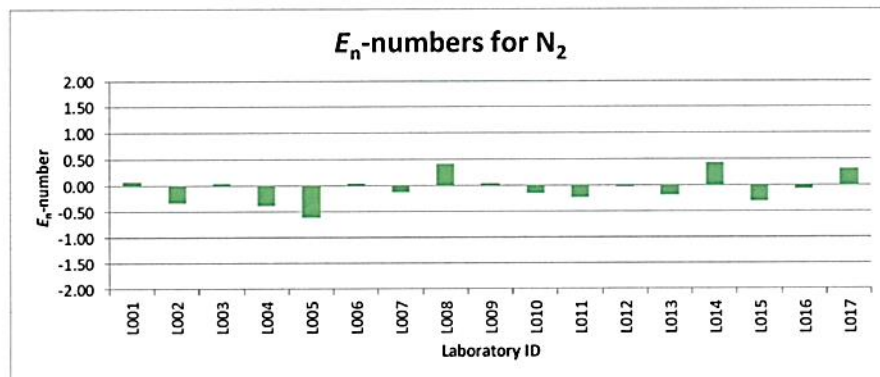
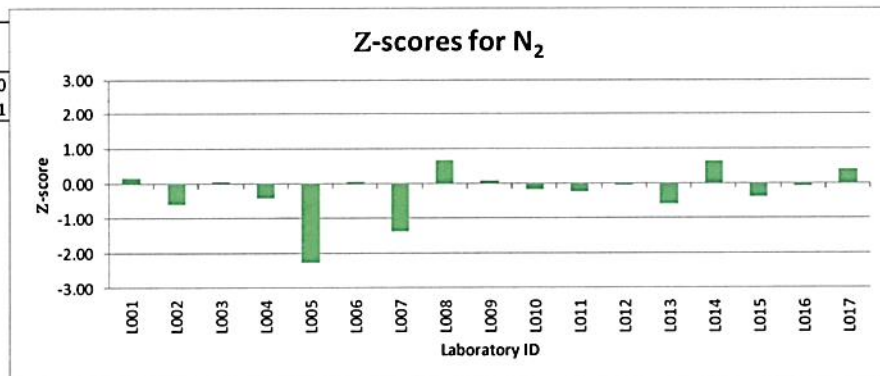
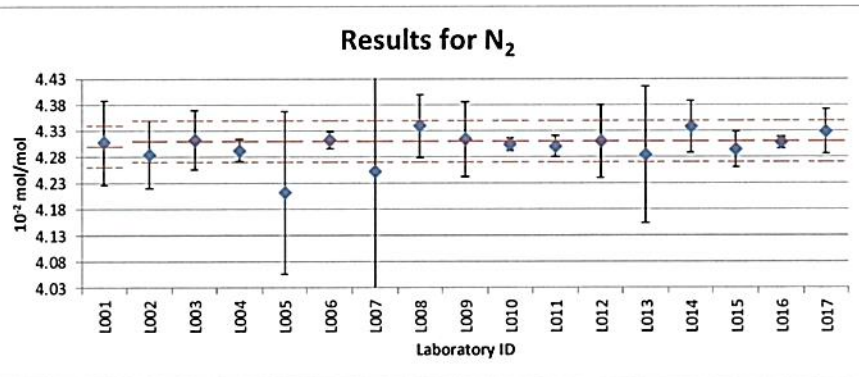
**Consensus Values (Corrected)**

m	4.31	
s <sub>r</sub>	0.03	0.73%
s <sub>L</sub>	0.02	0.43%
s <sub>R</sub>	0.04	0.84%
p	16	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	4.30
Hampel mean	4.31

Two outliers removed



**CO<sub>2</sub>** (10<sup>-2</sup> mol/mol)

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001	0.397	0.002	0.049	5		-0.67	-0.57	-0.07	0.400	0.004
L002	0.392	0.002	0.029	5		-1.85	-1.27	-0.26	0.400	0.004
L003	0.397	0.004	0.028	4		-0.70	-0.58	-0.12	0.400	0.004
L004	0.400	0.000	0.004	5		0.22	-0.03	-0.04	0.400	0.004
L005	0.404	0.004	0.022	2		1.53	0.74	0.20	0.400	0.004
L006	0.398	0.002	0.010	5		-0.40	-0.57	-0.33	0.401	0.004
L007	0.388	0.006	0.019	5	*	-3.04	-1.97	-0.60	0.400	0.004
L008	0.397	0.001	0.160	5		-0.56	-0.50	-0.02	0.400	0.004
L009	0.399	0.000	0.010	1		0.00	-0.17	-0.09	0.400	0.004
L010	0.401	0.000	0.001	3		0.42	-0.08	-0.12	0.401	0.004
L011	0.401	0.000	0.002	1		0.56	0.17	0.22	0.400	0.004
L012	0.403	0.003	0.012	4		1.00	0.42	0.20	0.400	0.004
L013	0.403	0.000	0.040	3		1.12	0.50	0.07	0.400	0.004
L014	0.389	0.001	0.005	5		-2.75	-1.80	-1.69	0.400	0.004
L015	0.400	0.000	0.004	1		0.20	-0.22	-0.23	0.401	0.004
L016	0.399	0.000	0.003	1		0.11	-0.10	-0.12	0.400	0.004
L017	0.379	0.001	0.008	5	*	-5.73	-3.57	-2.49	0.400	0.004

**Consensus Values (raw)**

m	0.395	
s <sub>r</sub>	0.003	0.65%
s <sub>L</sub>	0.007	1.74%
s <sub>R</sub>	0.007	1.86%
p	17	
Median	0.399	
MAD	0.002	0.60%
AAD	0.004	1.10%

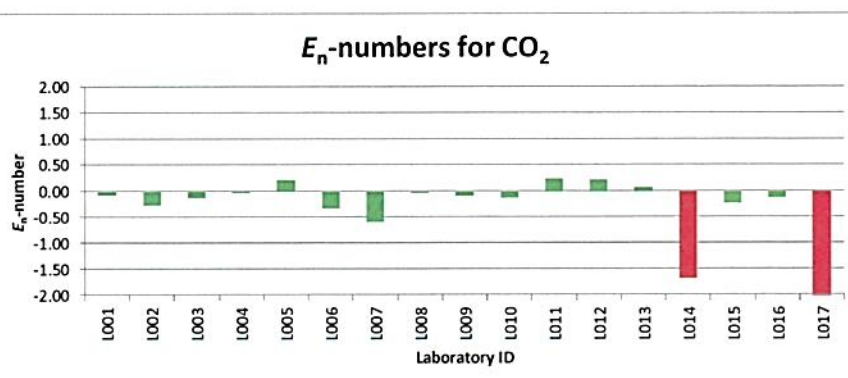
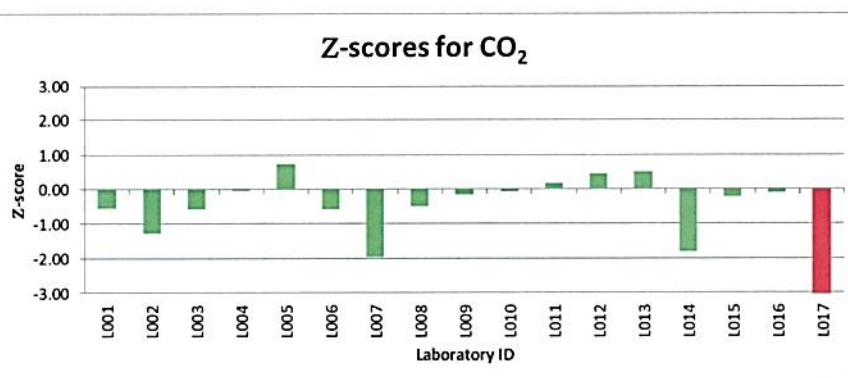
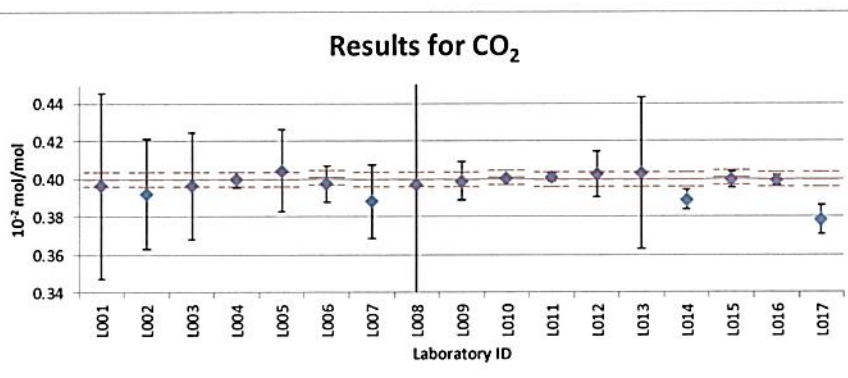
**Consensus Values (Corrected)**

m	0.398	
s <sub>r</sub>	0.002	0.47%
s <sub>L</sub>	0.004	1.05%
s <sub>R</sub>	0.005	1.15%
p	15	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.398
Hampel mean	0.398

One outlier removed





Superior Caloric Value (MJ/m<sup>3</sup>) at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temp

Reported data

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001									43.461	0.020
L002									43.455	0.020
L003									43.454	0.020
L004	43.446	0.005	0.217	5		-1.47	-0.09	-0.04	43.454	0.020
L005	43.462	0.005	0.696	2		0.28	0.09	0.01	43.454	0.020
L006									43.454	0.020
L007									43.456	0.020
L008									43.457	0.020
L009	43.556		0.324	1	*	11.04	1.17	0.31	43.455	0.020
L010	43.465	0.003	0.043	3		0.68	0.10	0.19	43.456	0.020
L011	43.460		0.040	1		0.11	0.06	0.11	43.455	0.020
L012	43.453	0.006	0.063	4		-0.67	-0.03	-0.04	43.456	0.020
L013									43.457	0.020
L014	43.424	0.011	0.870	5	*	-3.97	-0.39	-0.04	43.458	0.020
L015	43.394		0.034	1	*	-7.37	-0.70	-1.55	43.455	0.020
L016	43.460		0.050	1		0.11	0.05	0.07	43.456	0.020
L017	43.458	0.008	0.869	5		-0.11	0.02	0.00	43.456	0.020

Consensus Values (raw)

m	43.451	
s <sub>r</sub>	0.008	0.02%
s <sub>L</sub>	0.028	0.06%
s <sub>R</sub>	0.029	0.07%
p	10	
Median	43.459	
MAD	0.006	0.01%
AAD	0.023	0.05%

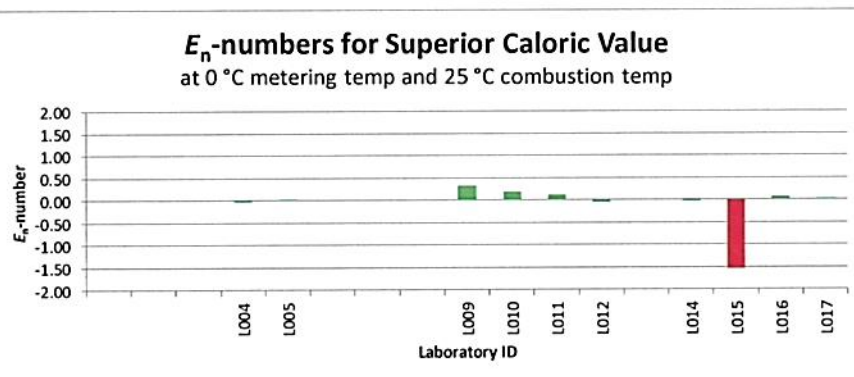
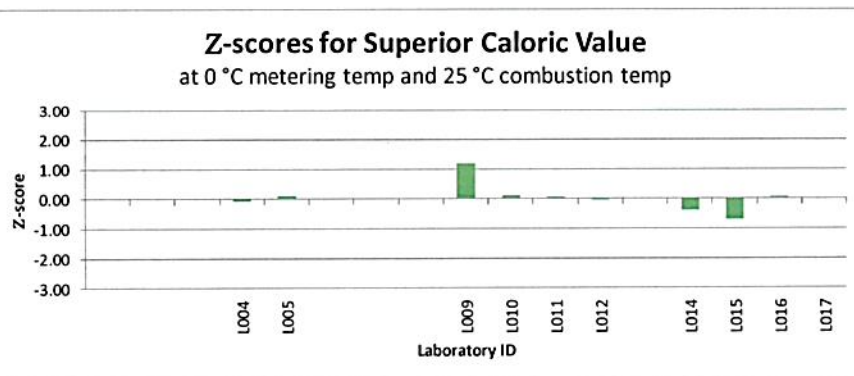
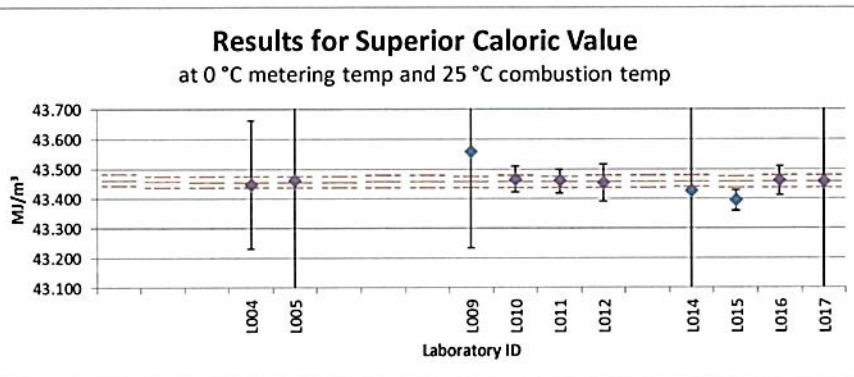
Consensus Values (Corrected)

m	43.456	
s <sub>r</sub>	0.006	0.01%
s <sub>L</sub>	0.006	0.01%
s <sub>R</sub>	0.009	0.02%
p	7	

Consensus Values ISO 13528:2015

Alg. A mean	43.453
Hampel mean	43.454

Three outliers removed



Superior Caloric Value II (MJ/m<sup>3</sup>) at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temp

Reported data

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001									41.217	0.019
L002									41.211	0.019
L003									41.210	0.019
L004	41.204	0.009	0.206	5		0.00	-0.07	-0.03	41.210	0.019
L005									41.211	0.019
L006									41.210	0.019
L007									41.212	0.019
L008	41.180	0.045	0.200	5		-0.97	-0.40	-0.16	41.213	0.019
L009									41.211	0.019
L010	41.221	0.003	0.041	3		0.67	0.11	0.19	41.212	0.019
L011									41.211	0.019
L012									41.212	0.019
L013									41.213	0.019
L014	41.184	0.011	0.820	5		-0.81	-0.36	-0.04	41.214	0.019
L015	41.177		0.032	1		-1.09	-0.41	-0.91	41.211	0.019
L016	41.220		0.050	1		0.64	0.10	0.15	41.212	0.019
L017	41.214	0.005		5		0.40	0.02		41.212	0.019

Consensus Values (raw)

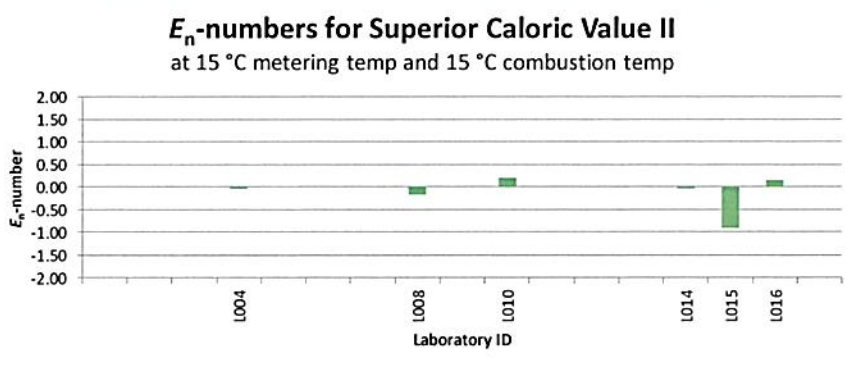
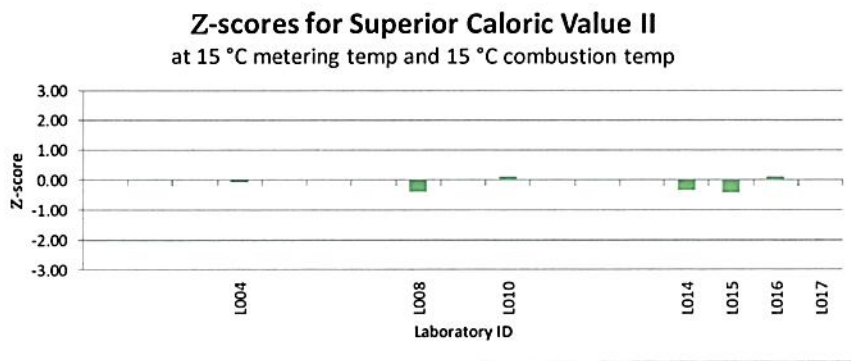
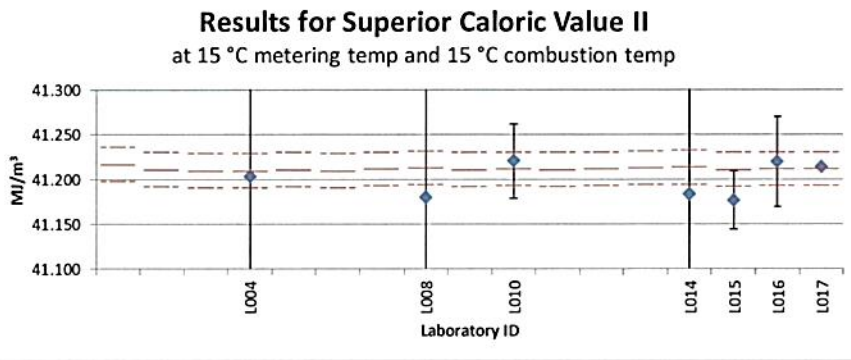
m	41.199	
s <sub>r</sub>	0.023	0.05%
s <sub>L</sub>	0.013	0.03%
s <sub>R</sub>	0.026	0.06%
p	7	
Median	41.204	
MAD	0.017	0.04%
AAD	0.016	0.04%

Consensus Values (Corrected)

m	41.199	
s <sub>r</sub>	0.023	0.05%
s <sub>L</sub>	0.013	0.03%
s <sub>R</sub>	0.026	0.06%
p	7	

Consensus Values ISO 13528:2015

Alg. A mean	41.200
Hampel mean	41.200



**Density** (kg/m<sup>3</sup>) at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temp

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001									0.8614	0.0003
L002									0.8614	0.0003
L003									0.8613	0.0003
L004	0.8609	0.0001	0.0040	5		-0.25	-0.21	-0.09	0.8613	0.0003
L005	0.8603	0.0001	0.0128	2		-1.42	-0.64	-0.09	0.8614	0.0003
L006									0.8614	0.0003
L007									0.8614	0.0003
L008									0.8614	0.0003
L009	0.6660	0.0000	0.0014	1	*	-355	-113	-136	0.8614	0.0003
L010	0.8615	0.0000	0.0008	3		0.77	0.06	0.12	0.8614	0.0003
L011	0.8614		0.0010	1		0.58	0.00	0.00	0.8614	0.0003
L012	0.8614	0.0001	0.0007	4		0.51	-0.02	-0.05	0.8614	0.0003
L013									0.8614	0.0003
L014	0.7887	0.0002	0.0158	5	*	-132	-42	-4.60	0.8614	0.0003
L015	0.8599		0.0009	1		-2.14	-0.87	-1.58	0.8614	0.0003
L016	0.8614		0.0009	1		0.58	0.00	0.00	0.8614	0.0003
L017	0.8612	0.0001		5		0.25	-0.10		0.8614	0.0003

**Consensus Values (raw)**

m	0.8412	
s <sub>r</sub>	0.0001	0.02%
s <sub>L</sub>	0.0469	5.58%
s <sub>R</sub>	0.0469	5.58%
p	10	
Median	0.8611	
MAD	0.0004	0.04%
AAD	0.0271	3.15%

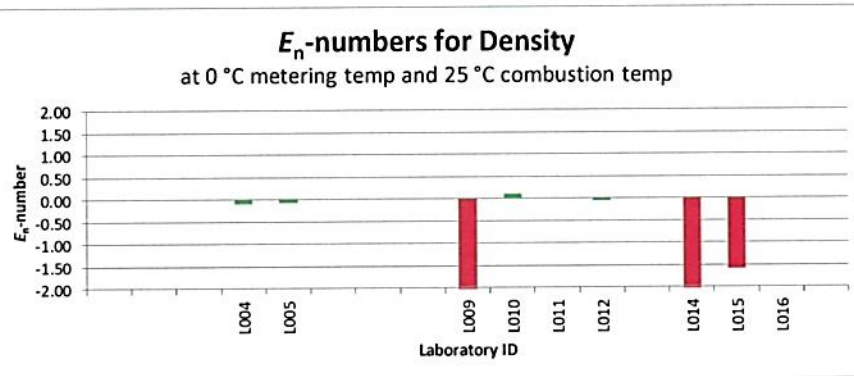
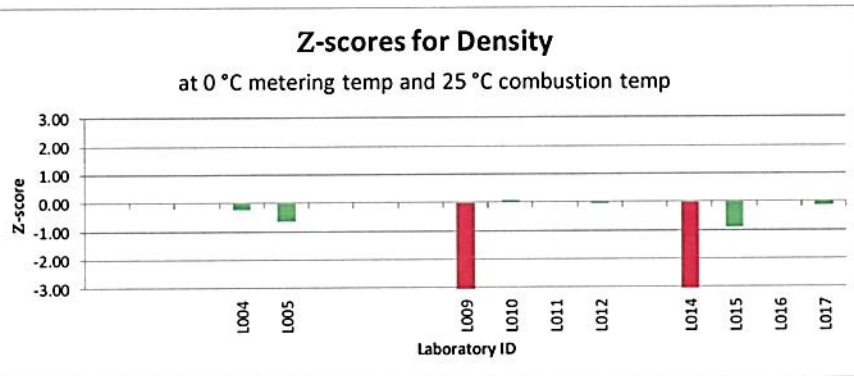
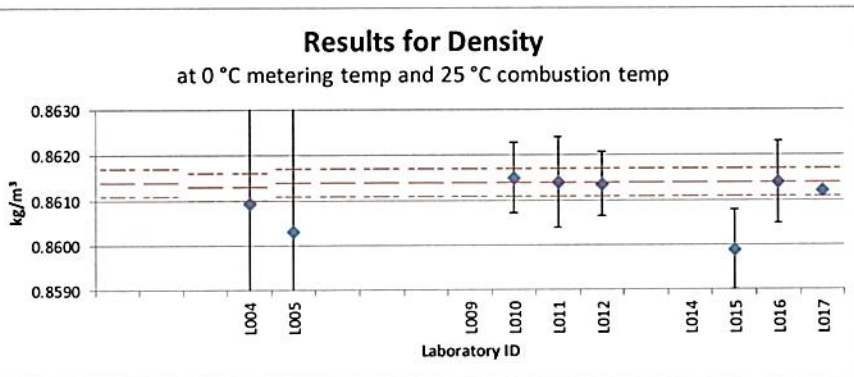
**Consensus Values (Corrected)**

m	0.8611	
s <sub>r</sub>	0.0001	0.01%
s <sub>L</sub>	0.0005	0.05%
s <sub>R</sub>	0.0005	0.05%
p	8	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	0.8605
Hampel mean	0.8610

Two outliers removed



Density II (kg/m<sup>3</sup>) at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temp

Reported data

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001									0.8161	0.0003
L002									0.8161	0.0003
L003	0.8165	0.0001		4		1.78	0.29		0.8160	0.0003
L004	0.8156	0.0001	0.0040	5		-0.56	-0.22	-0.09	0.8160	0.0003
L005									0.8161	0.0003
L006									0.8161	0.0003
L007									0.8161	0.0003
L008	0.8158	0.0004	0.0044	5		-0.22	-0.21	-0.08	0.8161	0.0003
L009									0.8161	0.0003
L010	0.8162	0.0000	0.0007	3		1.00	0.06	0.12	0.8161	0.0003
L011									0.8161	0.0003
L012									0.8161	0.0003
L013									0.8161	0.0003
L014	0.8156	0.0002	0.0163	5		-0.62	-0.29	-0.03	0.8161	0.0003
L015	0.8151		0.0009	1		-2.08	-0.61	-1.05	0.8161	0.0003
L016	0.8161		0.0009	1		0.73	0.00	0.00	0.8161	0.0003
L017	0.8159	0.0001		5		0.22	-0.11		0.8161	0.0003

Consensus Values (raw)

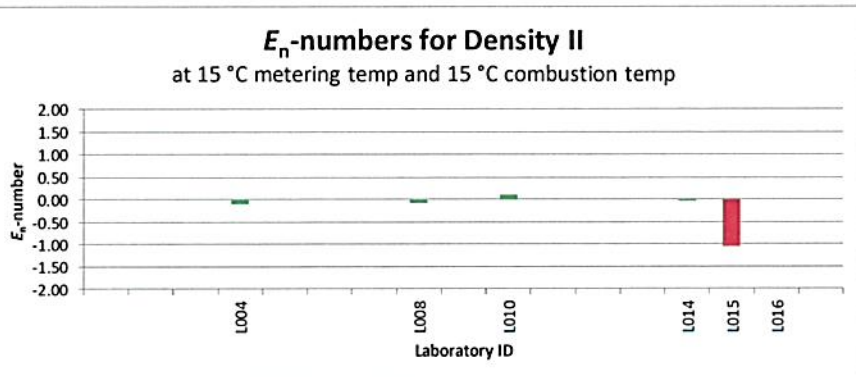
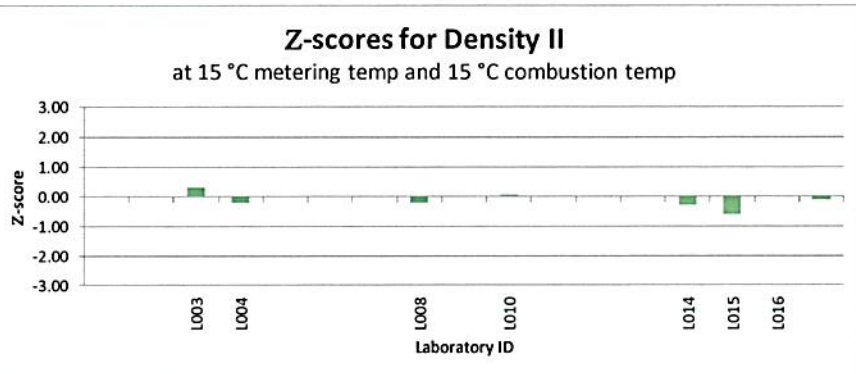
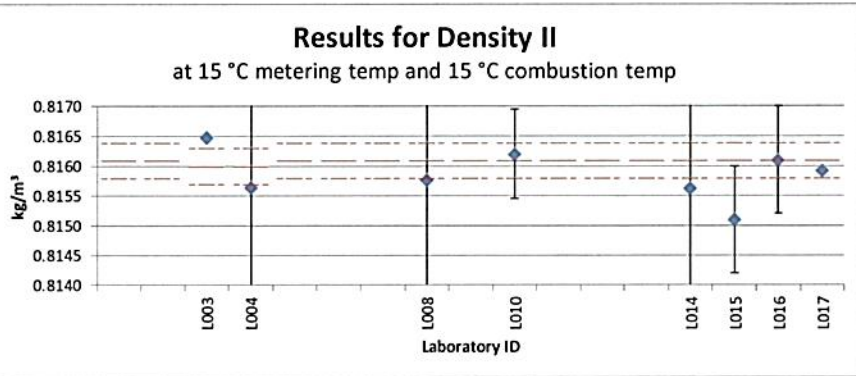
m	0.8159	
s <sub>r</sub>	0.0002	0.03%
s <sub>L</sub>	0.0003	0.04%
s <sub>R</sub>	0.0004	0.05%
p	8	
Median	0.8158	
MAD	0.0002	0.03%
AAD	0.0003	0.04%

Consensus Values (Corrected)

m	0.8159	
s <sub>r</sub>	0.0002	0.03%
s <sub>L</sub>	0.0003	0.04%
s <sub>R</sub>	0.0004	0.05%
p	8	

Consensus Values ISO 13528:2015

Alg. A mean	0.8159
Hampel mean	0.8159



**Wobbe index** (MJ/m<sup>3</sup>) at 0 °C metering temp and 25 °C combustion temp

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001									53.246	0.032
L002									53.240	0.032
L003	53.100	0.000		4	*	-19.67	-1.31		53.239	0.032
L004	53.246	0.005	0.266	5		0.03	0.07	0.03	53.239	0.032
L005	53.284	0.009	0.467	2	*	5.09	0.43	0.10	53.238	0.032
L006									53.239	0.032
L007									53.239	0.032
L008									53.240	0.032
L009									53.240	0.032
L010	53.247	0.002	0.053	3		0.21	0.08	0.13	53.239	0.032
L011	53.250		0.050	1		0.57	0.10	0.19	53.239	0.032
L012	53.246	0.007	0.090	4		-0.03	0.05	0.06	53.240	0.032
L013									53.240	0.032
L014	53.216	0.009	1.060	5	*	-4.02	-0.23	-0.02	53.240	0.032
L015	53.195		0.051	1	*	-6.85	-0.40	-0.72	53.238	0.032
L016	53.240		0.060	1		-0.78	0.00	0.00	53.240	0.032
L017	53.246	0.005		5		0.03	0.06		53.240	0.032

**Consensus Values (raw)**

m	53.223	
s <sub>r</sub>	0.006	0.01%
s <sub>L</sub>	0.054	0.10%
s <sub>R</sub>	0.054	0.10%
p	10	
Median	53.246	
MAD	0.005	0.01%
AAD	0.028	0.05%

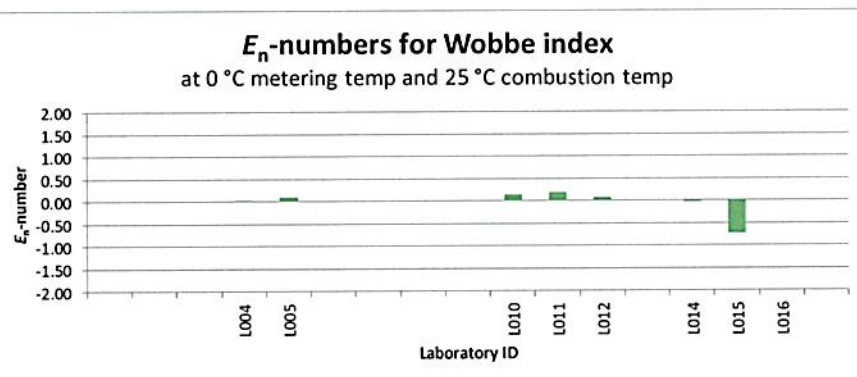
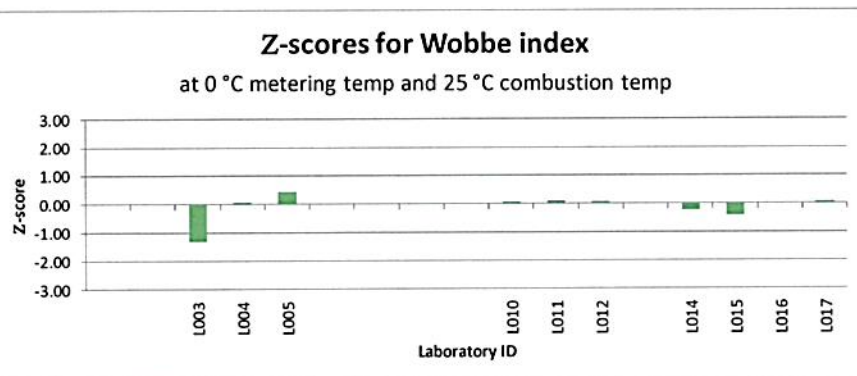
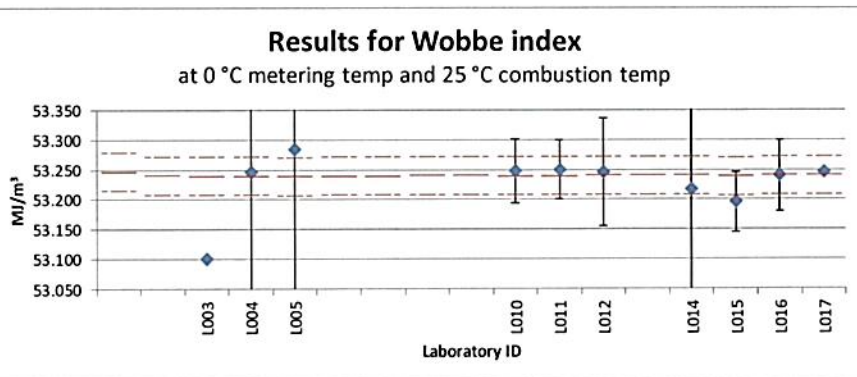
**Consensus Values (Corrected)**

m	53.246	
s <sub>r</sub>	0.006	0.01%
s <sub>L</sub>	0.000	0.00%
s <sub>R</sub>	0.006	0.01%
p	6	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	53.236
Hampel mean	53.244

One outlier removed



**Wobbe index II (MJ/m<sup>3</sup>)** at 15 °C metering temp and 15 °C combustion temp

**Reported data**

Lab ID	Value	std.dev	U (k=2)	n	flag	Z <sub>raw</sub>	Z	E <sub>n</sub>	Y <sub>ref</sub>	U <sub>ref</sub>
L001									50.506	0.031
L002									50.501	0.031
L003									50.500	0.031
L004	50.506	0.005	0.253	5		0.52	0.07	0.03	50.499	0.031
L005									50.499	0.031
L006									50.500	0.031
L007									50.500	0.031
L008	50.472	0.064	0.280	5		-2.41	-0.29	-0.10	50.501	0.031
L009									50.501	0.031
L010	50.508	0.002	0.051	3		0.67	0.08	0.13	50.500	0.031
L011									50.500	0.031
L012									50.500	0.031
L013									50.501	0.031
L014	50.480	0.007	1.010	5		-1.72	-0.21	-0.02	50.501	0.031
L015	50.477		0.048	1		-1.98	-0.22	-0.38	50.499	0.031
L016	50.500		0.060	1		0.00	-0.01	-0.01	50.501	0.031
L017	50.506	0.005		5		0.52	0.05		50.501	0.031

**Consensus Values (raw)**

m	50.493	
s <sub>r</sub>	0.030	0.06%
s <sub>L</sub>	0.003	0.00%
s <sub>R</sub>	0.031	0.06%
p	7	
Median	50.500	
MAD	0.008	0.02%
AAD	0.013	0.03%

**Consensus Values (Corrected)**

m	50.493	
s <sub>r</sub>	0.030	0.06%
s <sub>L</sub>	0.003	0.00%
s <sub>R</sub>	0.031	0.06%
p	7	

**Consensus Values ISO 13528:2015**

Alg. A mean	50.493
Hampel mean	50.493

