

DIN 51405

ICS 75.080; 87.060.30

Ersatz für
DIN 51405:1987-05**Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen, verwandten Flüssigkeiten
und Lösemitteln für Lacke und Anstrichstoffe –
Gaschromatographische Analyse –
Allgemeine Arbeitsgrundlagen**

Testing of mineral oil hydrocarbons, similar liquids and solvents for paints and varnishes –
Analysis by gas chromatography –
General working principles

Essais des hydrocarbures d'huiles minérales, des liquides analogues et des solvants de
peintures et vernis –
Analyse par chromatographie en phase gazeuse –
Bases générales de travail

Gesamtumfang 19 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuss NMP 642 „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Änderungen

Gegenüber DIN 51405:1987-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- e) die Norm wurde redaktionell überarbeitet;
- f) ausführliche Begriffsdefinitionen wie u. a. „Retentionsvolumen“, „Split-Probenaufgabe“, „Splitless-Probenaufgabe“;
- g) neuer Abschnitt „Detektoreigenschaften“ aufgenommen;
- h) Abschnitt „Auswerteverfahren“ erweitert.

Frühere Ausgaben

DIN 51504: 1972-03, 1987-05

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren nach dieser Norm gilt für Mineralöl-Kohlenwasserstoffe, verwandte organische Stoffe, Gase und Lösemittel für Lacke, Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe. Es eignet sich zur Untersuchung verdampfbarer Anteile einer Probe.

Die gaschromatographische Analyse kann Angaben über die Art und den Gehalt der in der untersuchten Probe enthaltenen Komponenten liefern. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse dienen zur Bestimmung der Zusammensetzung oder zur Kennzeichnung des Reinheitsgrades der untersuchten Probe.

Diese Norm enthält Definitionen und Erklärungen für eine Reihe von Begriffen, die insbesondere im Zusammenhang mit der Auswertung benötigt werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 1310, *Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle) — Begriffe, Formelzeichen.*

DIN 32645, *Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung.*

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*, (ISO 4259:1992 + Cor. 1:1993); *Deutsche Fassung EN ISO 4259:1995*.

ASTM E 355-96, *Standard Practice for Gas Chromatography — Terms and Relationships* (Reapproved 1983); *Gaschromatographie — Begriffe, Kenngrößen, Symbole, Einheiten*.¹⁾

Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie.²⁾

- [1] Kovats, E., *Gaschromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen*, *Helv. Chim. Acta* (1958), S. 1915-1932;
und
Wehrli, A. und Kovats, E., *Gaschromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen* *Helv. Chim. Acta* 42 (1959), S. 2709-2736.
- [2] Rohrschneider, L.: *Grundlagen chromatographischer Trennverfahren* Ullmann Bd. 5 S. 105, Verlag Chemie 1980.
- [3] Deans, D. R.: *Chromatographia* 1, 18 (1968).

3 Grundlagen

3.1 Gaschromatographie

Der Begriff Gaschromatographie (GC) umfasst alle chromatographischen Verfahren, bei denen die mobile Phase gasförmig ist. Die stationäre Phase befindet sich in einer Trennsäule (siehe 4.1.3).

Die stationäre Phase kann aus einem Flüssigkeitsfilm bestehen, der sich auf der Oberfläche eines Trägermaterials oder auf der Innenwand einer Kapillare befindet (GLC: Gas Liquid Chromatography), oder sie ist die Oberfläche eines Adsorbens (GSC: Gas Solid Chromatography).

Für den Anwendungsbereich ist nur das Elutionsverfahren von Bedeutung, bei dem die Probenkomponenten nach Aufbringen der Probe auf den Anfang der Säule mit der mobilen Phase durch das Trennsystem transportiert werden.

Die Erfassung der Probenkomponenten erfolgt nach Austritt aus der Trennsäule durch einen dort angeordneten Detektor.

3.2 Gaschromatogramm

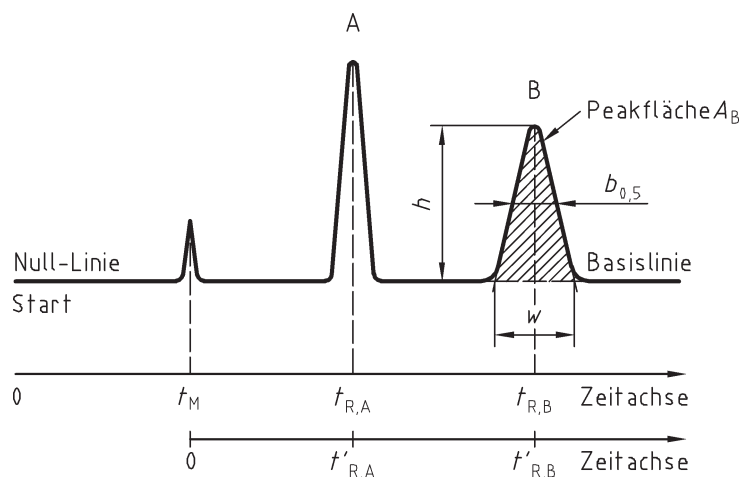
3.2.1 Allgemeines

Ein Gaschromatogramm ist die Aufzeichnung des Detektorsignals gegen die Zeit. Zur Kennzeichnung eines differentiellen Gaschromatogramms (siehe Bild 1) werden die in 3.2.2 bis 3.2.7 genannten Begriffe verwendet.

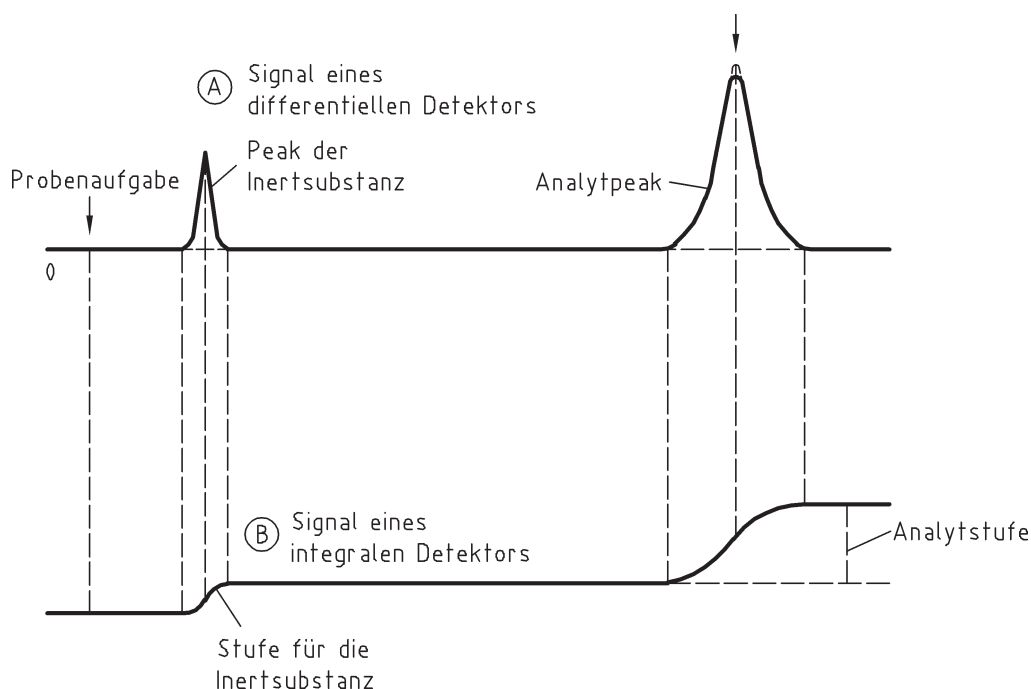
ANMERKUNG Integrale Gaschromatogramme werden z. B. bei der volumetrischen Erfassung von Gasen aufgezeichnet.

1) Bezugsquelle: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin), Telefon: (030) 26 01 22 60, Fax: (030) 26 01 12 60.

2) Bezugsquelle: Carl Heymanns Verlag KG, Luxemburger Straße 449, 50939 Köln.



a) differentielles Gaschromatogramm



b) Vergleich differentielles und integrales Gaschromatogramm

Bild 1 — Gaschromatogramm**3.2.2 Null-Linie**

Die Null-Linie ist die während des Strömens von reinem Trägergas vom Schreiber bzw. Rechner registrierte Linie.

3.2.3 Basis-Linie

Die Basis-Linie ist die gedachte Linie unter einem Peak oder einer durch Überlagerung gebildeten Peakgruppe, die durch Verbindung des vorangehenden mit dem nachfolgenden Minimum des Kurvenzuges erhalten wird.

ANMERKUNG Die Basis-Linie ist im Allgemeinen als gerade Linie anzunehmen. Basis-Linie und Null-Linie müssen nicht zusammenfallen.

3.2.4 Peak

Der Peak ist der vom Schreiber oder Rechner aufgezeichnete Kurvenzug, der von der Basis-Linie abweicht, wenn eine Komponente mit dem Trägergas den Detektor durchströmt.

Bei Anwesenheit mehrerer Komponenten in der Probe können Überlagerungen von Peaks auftreten.

3.2.5 Peakhöhe

Die Peakhöhe h ist das Lot vom Scheitelpunkt des Peaks (Peakmaximum) bis zur Basis-Linie.

3.2.6 Halbwertsbreite

Die Halbwertsbreite $b_{0,5}$ ist die in halber Peakhöhe gemessene Breite des Peaks.

3.2.7 Peakfläche

Die Peakfläche A , z. B. A_B in Bild 1, ist die von dem Kurvenzug des Peaks und der Basis-Linie eingeschlossene Fläche; bei Überlagerung von Peaks kann die Peakfläche auch von dem Minimum-Lot bzw. den Minimum-Loten begrenzt werden.

Bei Überlagerung einzelner Peaks müssen besondere Verfahren zur Ermittlung der Peakflächen in den einzelnen Prüfverfahren festgelegt werden. Ein häufig angewandtes Verfahren ist die Begrenzung der Peakflächen bei überlagernden Peaks durch Fällung der Minimum-Lote.

Die Einheit des Messwertes der Peakfläche ist entsprechend dem angewandten Detektor-Typ $A \cdot s$ (Ampere · Sekunde) oder $V \cdot s$ (Volt · Sekunde).

3.3 Retentionsangaben

3.3.1 Retentionszeiten

Die Retentionszeit t_R der zu bestimmenden Komponente ist die Zeitspanne vom Einbringen der Probe in den Gaschromatographen bis zur Anzeige des Peakmaximums der Komponente. Die Retentionszeit t_R lässt sich aufteilen in die Durchflusszeit t_M (siehe 3.3.3), die zur Elution einer nicht retardierten Komponente notwendig ist, und die um die Durchflusszeit reduzierte Retentionszeit t'_R (siehe 3.3.2.1), die ein Maß für die Wechselwirkung der Probenkomponenten mit der stationären Phase ist.

3.3.2 Relative Retentionsangaben

3.3.2.1 Allgemeines

Relative Retentionsangaben, wie das Retentionsverhältnis r_i und der Retentionsindex I_i , sind unter isothermen Bedingungen für eine bestimmte stationäre Phase weitgehend unabhängig von apparativen Parametern und eignen sich damit zur Charakterisierung der Trenneigenschaften dieser Phase. r_i und I_i sind jeweils auf eine stationäre Phase und eine bestimmte Temperatur bezogen.

3.3.2.2 Retentionsverhältnis

Das Retentionsverhältnis r_i wird aus den reduzierten Retentionszeiten $t'_{R,i}$ der Substanz i und $t'_{R,St}$ des Standards St gebildet.

$$\tau_i = \frac{t'_{R,i}}{t'_{R,St}} \quad (1)$$

ANMERKUNG Der Standard sollte aus praktischen Gründen leicht erhältlich sein und in der Nähe der zu bestimmenden Substanz eluieren.

3.3.2.3 Retentionsindex

Das Retentions-Index-System z. B. nach Kovats [1] stellt eine auf die n-Paraffine bezogene Retentionsangabe dar.

Zur Bestimmung des Retentionsindex wird die Retention einer Komponente zwischen zwei n-Paraffinen, die sich um ein C-Atom unterscheiden, logarithmisch interpoliert.

Der Retentionsindex I_i wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$I_i = 100 \cdot \left[n + \frac{\lg t'_{R,i} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} \right] \quad (2)$$

wobei der Index n die C-Zahl des Paraffins mit der kürzeren, und der Index $n + 1$ die C-Zahl des Paraffins mit der längeren Retentionszeit als $t'_{R,i}$ kennzeichnet.

ANMERKUNG Das Retentionsindex-System nach Kovats ist im Anwendungsbereich dieser Norm hilfreich für die Charakterisierung der Trenneigenschaften von stationären Phasen.

3.3.3 Retentionsvolumen

Das Volumen der mobilen Phase, das in der Zeitspanne t_R zwischen dem Einbringen der Probe und der Anzeige des Peakmaximums eluiert, bezeichnet man als Retentionsvolumen V_R , das Volumen an der Durchflusszeit t_M als das Durchflussvolumen V_M .

ANMERKUNG Das Durchflussvolumen V_M kann verwendet werden, um die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases in der Säule zu berechnen (4).

3.3.4 Mittlere Lineargeschwindigkeit u

Die mittlere Lineargeschwindigkeit u des Trägergases kann aus der Länge der Säule L und der Durchflusszeit t_M berechnet werden:

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (3)$$

3.4 Auflösung

Die Auflösung R zweier benachbarter Peaks wird durch folgende Gleichung definiert:

$$R = 1,18 \cdot \frac{t_{R,b} - t_{R,A}}{(b_{0,5})_A + (b_{0,5})_B} \quad (4)$$

ANMERKUNG In der oben genannten Gleichung wird R als das Verhältnis von Peakabstand $t_{R,B} - t_{R,A}$ zur mittleren Peakweite $(W_A + W_B)/2$ definiert. Für einen Peak mit Gauß-Verteilung gilt: $W = 1,699 b_{0,5}$ [2]. Diese Definition von R ist unter anderem auch in ASTM E 355-96 verwendet worden.