

DIN 51451**DIN**

ICS 75.080

Ersatz für
DIN 51451:1988-09**Prüfung von Mineralölerzeugnissen und verwandten Produkten –
Infrarotspektrometrische Analyse –
Allgemeine Arbeitsgrundlagen**

Testing of petroleum products and related products –
Analysis by infrared spectrometry –
General working principles

Essai des produits pétroliers et produits dérivés –
Analyse infrarouge –
Généralités

Gesamtumfang 19 Seiten

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

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuss NMP 613 „Molekülspektrometrie“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Änderungen

Gegenüber DIN 51451:1988-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Ergänzung der FT-Geräte (Fourier-Transform) zu den heute nur noch in Ausnahmefällen verwendeten Gittergeräten (siehe Abschnitt 5 und Anhang A);
- b) Einfügen des Abschnittes 2 „Normative Verweisungen“;
- c) weitere Hinweise zur Geräteüberprüfung und Justierung;
- d) Darstellung von Bild 3 zum Basislinienverfahren in Extinktion.

Frühere Ausgaben

DIN 51451: 1988-09

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt die Grundlagen für Normen fest, in denen der Einsatz der Infrarotspektrometrie (IR-Spektrometrie) für die Prüfung von Erzeugnissen auf Mineralölbasis und Syntheseölbasis sowie deren Zusätze beschrieben wird.

Diese Norm umfasst die gebräuchlichen Arbeitstechniken der Infrarotspektrometrie zur qualitativen Identifizierung sowie zur halbquantitativen und quantitativen Bestimmung von Gehalten einzelner Bestandteile.

Ziel dieser Norm ist es, das Erstellen von Normen für die Prüfung spezieller Stoffgruppen mit der IR-Spektrometrie zu erleichtern, sie somit in ihrem Umfang zu reduzieren und die Arbeitstechniken für die infrarotspektrometrische Analyse (IR-Analyse) möglichst früh zu vereinheitlichen.

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 12491, *Laborgeräte aus Glas — Vakuum-Exsikkatoren*.

DIN 32635, *Spektralphotometrische Analyse von Lösungen — Begriffe, Formelzeichen, Einheiten*.

DIN 50011-11, *Klimate und ihre technische Anwendung — Klimaprüfeinrichtungen — Teil 11: Allgemeine Begriffe und Anforderungen*.

DIN 50011-12, *Klimate und ihre technische Anwendung — Klimaprüfeinrichtungen — Teil 12: Klimagröße; Lufttemperatur*.

DIN 51820-1, *Prüfung von Schmierstoffen — Infrarotspektrometrische Analyse von Schmierfetten — Aufnahme und Auswertung von Infrarotspektren*.

3 Kurzbeschreibung

Die zu untersuchende Probe wird mit infraroter Strahlung durchstrahlt und die eintretende Strahlungsschwächung in Abhängigkeit von der Wellenlänge registriert. Aus der Lage der Absorptionsbanden im erhaltenen Spektrum sowie ihrer Größe lassen sich Rückschlüsse auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe ziehen.

4 Allgemeines

4.1 Theoretische Grundlagen

Beim Durchlaufen eines transparenten, homogenen Mediums wird eine Strahlung durch Reflexions-, Streu- und Absorptionseffekte abgeschwächt. Bei Vernachlässigung von Reflexion und Streuung wird der

Zusammenhang zwischen Strahlungsabsorption und Gehalt einer einzelnen, absorbierenden Substanz in einem nicht absorbierenden Lösemittel und der durchstrahlten Schichtdicke durch das Lambert-Beer-Bouguersche Gesetz beschrieben (siehe Gleichung 1).

$$E = \lg\left(\frac{\Phi_e}{\Phi_a}\right) = -\lg \tau = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

$$\% \tau = 100 \cdot \left(\frac{\Phi_a}{\Phi_e}\right) \quad (2)$$

Dabei ist

Φ_e, Φ_a die Strahlungsleistung der in die Probe eintretenden bzw. austretenden Strahlung;

τ der spektrale Reintransmissionsgrad (transmittance, in der Fachliteratur und in Spektrensammlungen auch Durchlässigkeit T genannt). Bruchteil der von der Probe durchgelassenen Strahlungsleistung Φ_a , bezogen auf die Strahlungsleistung Φ_e der eintretenden Strahlung; sie wird oft in Prozent angegeben (siehe Gleichung (2));

E die Extinktion (siehe auch DIN 32635);

ANMERKUNG 1 Für die Extinktion E wird im internationalen Sprachgebrauch auch das Formelzeichen $A(\lambda)$ (spektrales dekadisches Absorptionsmaß; engl. „absorbance“) angewendet.

ε die Proportionalitätskonstante (molarer dekadischer Extinktionskoeffizient) mit der Einheit m^2/mol , bezogen auf die Stoffmengenkonzentration in mol/l und die Schichtdicke in mm . Werden andere Einheiten gewünscht, wird die aus Gleichung (1) resultierende Proportionalitätskonstante ε' genannt; die für ε' resultierende Einheit ist dann anzugeben;

c die Stoffmengenkonzentration des absorbierenden Stoffes, meist in der Einheit mol/l ;

d die Schichtdicke (in der Probe zurückgelegte optische Weglänge), angegeben in mm .

ANMERKUNG 2 Die genannten Begriffe hängen mit den bislang geläufigen Begriffen wie folgt zusammen:

— spektraler Reintransmissionsgrad τ , bislang Durchlässigkeit T ;

— Strahlungsfluss Φ_a, Φ_e , bislang Intensität I, I_0 .

ε ist oft stark abhängig vom gewählten Lösemittel und kann durch Querverbeeinflussungen, z. B. Assoziation, einzelner Komponenten in der zu untersuchenden Probe verändert werden.

Die Gesamtextinktion $E_{\text{ges},\lambda}$ bei gegebener Wellenlänge λ für ein Mehrkomponentengemisch setzt sich additiv aus den Beiträgen $E_{i,\lambda}$ der Komponenten i der Mischung zusammen (Gleichung 3).

$$E_{\text{ges},\lambda} = \sum_i E_{i,\lambda} = d \cdot \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c \quad (3)$$

Durch Messen von $E_{\text{ges},\lambda}$ bei mehreren Wellenlängen λ_i lassen sich bei Kenntnis der einzelnen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{i,\lambda}$ die Gehalte einzelner oder in günstigen Fällen auch aller Komponenten i in einem Gemisch bestimmen.

4.2 Einheiten

Wellenlänge λ

Gebräuchliche Einheit: μm

ANMERKUNG 1 $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$

Wellenzahl $\tilde{\nu}$

Gebräuchliche Einheit: cm^{-1}

ANMERKUNG 2 $1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$; $\tilde{\nu} = 10\,000/\lambda$

Stoffmengenkonzentration c

Gebräuchliche Einheit: mol/l

Massenanteile w

Gebräuchliche Einheiten: $\text{g}/100 \text{ g}$ ($\text{g}/(100 \text{ g}) = \% (m/m)$) oder mg/kg

Volumenanteile ϕ

Gebräuchliche Einheiten: $\text{ml}/100 \text{ ml}$ ($\text{ml}/(100 \text{ ml}) = \% (V/V)$)

ANMERKUNG 3 Werden Zahlenwerte in % – ohne Nennung der Einheiten $\text{g}/(100 \text{ g})$ bzw. $\text{ml}/(100 \text{ ml})$ – angegeben, so muss der Name und/oder das Größenzeichen der physikalischen Größe, z. B. **Massenanteil**, mit angegeben werden.

ANMERKUNG 4 Andere Einheiten, wie z. B. g/l oder g/ml , sind ebenfalls erlaubt, allerdings ist in den Gleichungen dann anstelle des <epsilon> zur entsprechenden Kennzeichnung <epsilon – strich> zu verwenden.

5 Geräte

5.1 IR-Spektrometer

5.1.1 Allgemeines

Für die Mineralöl-Analytik werden vom Grundsatz her sowohl Gitter- als auch FT-(Fourier-Transform-)Geräte eingesetzt, wobei wegen ihrer höheren Leistungsfähigkeit heute den FT-Geräten meistens der Vorzug eingeräumt wird. Die früher üblichen Geräte mit Prismen-Monochromatoren spielen heute im Markt keine Rolle mehr. Im Markt erhältliche Geräte mit Filter-Monochromatoren sind nicht Bestandteil dieser Norm, da die meisten IR-Prüfungen im Mineralölbereich die Aufnahme und Auswertung eines ganzen Spektralbereiches anstatt einer einzelnen Wellenlänge verlangen.

Die früher üblichen Doppelstrahl-Geräte werden immer mehr von Einstrahl-Geräten verdrängt, bei denen die mit Doppelstrahl-Spektrometern übliche optische Kompensation durch sequentielle Messung mit anschließender rechnerischer Kompensation ersetzt wird. Weitere Angaben zu baulichen Eigenheiten der heute üblichen Spektrometer sind im Anhang A dargestellt.

5.1.2 Mindestanforderungen

Prüfnorm-spezifische Anforderungen z. B. an Wellenzahlgenauigkeit, Auflösungsvermögen und Wiederholbarkeit sind, soweit erforderlich, in den einzelnen Prüfnormen angegeben.

Unabhängig von dem Vorgesagten müssen für die Analyse von Mineralölprodukten im mittleren Infrarot-Bereich (MID-IR) nach Möglichkeit folgende Mindestanforderungen erfüllt sein:

Anforderungen an den Messbereich

Wellenzahl $\tilde{\nu}$:	4 000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} (Abzisse)
Auflösungsvermögen:	min. 4 cm^{-1}
Wellenzahl-Genauigkeit:	$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (max.)
Ordinaten-Wiederholbarkeit:	$\pm 1 \%$ über den gesamten Bereich (max.)

Angaben zur Überprüfung dieser Anforderungen sind in Abschnitt 8 dieser Norm enthalten.

Zu empfehlen sind ferner Möglichkeiten zum Spülen des Gerätes mit gereinigten und getrockneten Gasen, um störende Absorptionsbanden von Wasser und Kohlenstoffdioxid der Luft zu vermeiden. Bei manchen Geräten ist auch eine Kompensation über Software möglich.

5.2 Küvetten

Gebräuchlich sind zwei Arten von Küvetten:

- a) Dicht verschließbare Küvetten mit fester, definierter Schichtdicke für Flüssigkeiten, Suspensionen und Gase. Diese Küvetten sind für quantitative Arbeiten geeignet.
- b) Dicht verschließbare, zerlegbare Küvetten für Flüssigkeiten und Suspensionen. Diese Küvetten sind vorzugsweise nur für qualitative Arbeiten geeignet. Beim Zusammenbau dieser Küvetten muss darauf geachtet werden, dass die Fenster planparallel angeordnet sind.

Die erforderliche Schichtdicke wird mit Hilfe von Distanzfolien aus Blei oder Polytetrafluorethylen (PTFE) eingestellt, sie ist nach 8.2 zu bestimmen bzw. zu überprüfen.

Die Wahl der Schichtdicke richtet sich nach dem Zweck der Messung und wird in den einzelnen Prüfnormen festgelegt.

Das Fenstermaterial muss in dem für die Bestimmung gewählten Spektralbereich durchlässig sein. Die Fenster müssen plan sein. Im Zweifelsfall sind die Fenster neu zu schleifen und zu polieren. Sie dürfen von Probe und Lösemittel nicht angegriffen werden. In Tabelle 1 sind als Anhalt einige gebräuchliche Fenstermaterialien angegeben. Das Fenstermaterial und die Küvetten sind im Exsikkator über Trocknungsmaterial oder in einer geheizten Trockenbox bei etwa 40 °C aufzubewahren.

Für weitere Hinweise bezüglich Pflege, Reinigung und Auswahl wird auf die einschlägige Literatur, auf die Herstellerangaben und auf die Angaben in den einzelnen Prüfnormen verwiesen.

ANMERKUNG Zur optischen Kompensation von Lösemittel-Absorptionen in einem Doppelstrahl-Spektrometer eignen sich besonders Küvetten mit einstellbarer Schichtdicke.