

DIN 51637**DIN**

ICS 75.160.20

**Flüssige Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Gehaltes an biostämmigen Kohlenwasserstoffen in
Dieselkraftstoffen und Mitteldestillaten mittels
Flüssigszintillationsmessung**

Liquid petroleum products –

Determination of the bio-based hydrocarbon content in diesel fuels and middle distillates using liquid scintillation method

Produits pétroliers liquides –

Détermination de la teneur en composantes bio hydrocarbonées d'un gazole, fuel domestique et distillats moyens par méthode de scintillation liquide

Gesamtumfang 19 Seiten

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Symbole, Abkürzungen, Einheiten	4
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien	6
6 Geräte	7
7 Probenahme	7
8 Kalibrierung	8
9 Messung	10
10 Auswertung mittels Berechnung des HVO-Gehalts in Volumenprozent (% (V/V))	11
11 Angabe der Ergebnisse	13
12 Präzision	13
13 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Grundlagen der Flüssigszintillationstechnik	15
Literaturhinweise	19

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-06-42 AA „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN erarbeitet.

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

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur direkten Bestimmung des biostämmigen (en: Hydrogenated Vegetable Oil, HVO) Kohlenwasserstoffanteils in marktüblichen Dieselmotorkraftstoffen über den ^{14}C -Gehalt mit Hilfe der Flüssigszintillationsmessung fest. Da der ^{14}C -Gehalt als Summe sowohl aus dem biostämmigen Anteil von HVO, als auch von in Dieselmotorkraftstoff enthaltenem Biodiesel (en: Fatty Acid Methyl Ester, FAME) stammen kann, wird der FAME-Gehalt über eine infrarotspektroskopische Bestimmung nach DIN EN 14078 separat ermittelt, so dass anschließend durch Differenzbildung/Bilanzierung auch der biostämmige HVO-Gehalt ermittelt werden kann.

ANMERKUNG 1 Die ggf. erforderlichen Besonderheiten für die ebenfalls mit dieser Messtechnik mögliche Untersuchung von Ottokraftstoffen (mit Ethanol, Ethyl-tert-butylether (ETBE) und anderen biostämmigen sauerstoffhaltigen Komponenten) werden bei Bedarf später in einer eigenen Norm beschrieben.

ANMERKUNG 2 Zur Bestimmung des Anteils an biostämmigen Produkten gibt es eine Reihe weiterer Prüfverfahren wie z. B. ASTM D 6866; diese benutzen aber meist andere Verfahrensschritte. Die ursprüngliche Verbrennung des organischen Probenmaterials zu Kohlenstoffdioxid mit anschließender Bestimmung über Carbonat wurde wegen unzureichender Präzision aus der Norm gestrichen und durch einen Hinweis auf einen Benzolsyntheseschritt und Endbestimmung mit Flüssigszintillationsmessung ersetzt. Diese alternativen Verfahren sind jedoch wesentlich aufwendiger als die hier dargestellte direkte Flüssigszintillationsmessung in der flüssigen Kraftstoffprobe.

ANMERKUNG 3 Für die Zwecke dieses Dokuments wird zur Angabe des Massenanteils einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51750-1, *Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Allgemeines*

DIN 51750-2, *Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Flüssige Stoffe*

DIN EN 14078, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Gehaltes an Fettsäuremethylester (FAME) in Mitteldestillaten — Infrarotspektrometrisches Verfahren*

DIN EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme*

DIN EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen*

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*

3 Symbole, Abkürzungen, Einheiten

Die in diesem Dokument verwendeten Symbole und Abkürzungen nach ISO 80000-10 und ISO 11929 sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 — Symbole, Abkürzungen, Einheiten

Abkürzung	Bedeutung
FAME	Fettsäure-Methylester/Bio-Diesel (en: Fatty Acid Methyl Ester)
FOM	Qualitätskennzahl (en: Figure of Merit)
HVO	Hydriertes Pflanzenöl (en: Hydrogenated Vegetable Oil)
IR	Infrarotspektrometrie
LSC	Flüssigszintillationsverfahren (en: Liquid Scintillation Counting)
NIST	National Institute of Standards and Technology
PMT	Sekundärelektronenvervielfacherröhre (en: Photomultiplier Tube)
PTB	Physikalisch Technische Bundesanstalt
SQP (E)	Quenchparameter auf Basis des Spektrums des externen Standards (en: spectral quench parameter of the external standard)
TR-LSC	zeitaufgelöstes Flüssigszintillationsverfahren (en: time resolved liquid scintillation counting)
Quench	jede Art von Energieverlust des beta-Teilchens vor der Detektion durch die PMT
tSIE-Wert	Quench Parameter auf der Basis des transformierten Spektrums des externen Standards (en: transformed spectral index of the external standards)
Einheit	Bedeutung
dpm	Einheit der Aktivität/(radioaktive) Zerfälle je Minute (en: disintegration per minute), 60 dpm = 1 Bq
cpm	vom Messgerät registrierte Zählrate (Impulse je Minute) (en: counts per minute)
Symbol	Bedeutung
ρ	Dichte (einer Kraftstoffprobe), in kg/m ³
x_{carbon}	Gehalt an Kohlenstoff, in % (m/m)
A	spezifische Aktivität, in dpm/ml
A_{B0}	spezifische Aktivität von mineralischem Diesel, in dpm/ml
A_{FAME}	spezifische Aktivität von FAME, in dpm/ml
A_{HVO}	spezifische Aktivität von HVO, in dpm/ml
B	Hintergrundrauschen (en: background), in cpm
E	Zählausbeute (en: Efficiency), in %
l_{av}	durchschnittliche Kettenlänge eines FAME-Moleküls (dimensionslos)
a_{carbon}	massenspezifische Aktivität je Gramm Kohlenstoff, in dpm/g C
V	Volumen der Probe, in ml
Y_{FAME}	Gehalt an FAME, in % (V/V)
Y_{HVO}	Gehalt an HVO, in % (V/V)

4 Kurzbeschreibung

Ein Aliquot der zu untersuchenden Probe wird mit einem geeigneten Anteil Szintillationscocktail in einem Szintillationsfläschchen versetzt und in das Flüssigszintillationsspektrometer (siehe 6.5) eingesetzt. Die beim Zerfall der ^{14}C -Atome entstehenden Elektronen (Beta-Strahlung) erzeugen mit Hilfe des Cocktails Photonen, die von Photomultipliern detektiert und mit Hilfe eines Vielkanalanalysators gezählt und als Energieverteilung der Elektronen für die weitere Auswertung der Zählrate dargestellt werden. Nach Bereinigung der Untergrundeffekte und Korrektur um ggf. vorhandene Quencheffekte wird eine spezifische ^{14}C -Aktivität errechnet, die ein Maß für den biogenen Anteil in der Probe ist.

Für eine Differenzierung des biogenen Anteils in FAME und HVO wird zusätzlich der FAME Gehalt in % (V/V) per IR nach DIN EN 14078 ermittelt und verrechnet.

Es wird ausdrücklich empfohlen, das Verhältnis zwischen Probe und Cocktail den Anforderungen der Messung entsprechend mit dem Ziel einer möglichst hohen Zählrate zu optimieren, da die Leistungsfähigkeit der Messung stark von diesem Verhältnis abhängt.

5 Chemikalien

5.1 Allgemeines

Es dürfen nur Chemikalien mit bekanntem hohem Reinheitsgrad verwendet werden, im Besonderen ist darauf zu achten, dass alle verwendeten Chemikalien frei von radioaktiven Kontaminationen sind. Speziell Szintillationscocktails können erhöhten Hintergrund durch ^{40}K und/oder ^{14}C aufweisen und damit die Messung erschweren. Für maximale Empfindlichkeit sollten nur Szintillationscocktails frei von diesen Kontaminationen verwendet werden.

5.2 Szintillationscocktails

Es wird für die Bestimmung der biogenen Komponente in Kraftstoffen ein rein organischer Cocktail empfohlen, der frei von Emulgatoren für maximale Zählausbeute und höchste Aufnahmekapazität für die zu messende Probe ist. Beim Einsatz von Szintillationscocktails ist zu beachten, dass das Mindesthaltbarkeitsdatum des Cocktails nicht überschritten wird. Aus gesundheitlichen Gründen sind sogenannte „Safer-Cocktails“ vorzuziehen, da sie höhere Flammpunkte, geringere Dampfdrücke und eine geringere Toxizität zeigen und biologisch abbaubar sind. Ein geeigneter Cocktail ist z. B. Ultima Gold F¹⁾. Dieser Cocktail ist auch für andere Kraftstoffe, z. B. Ottokraftstoffe, geeignet.

WARNUNG — Lösemittel sind entzündlich und gesundheitsschädlich.

5.3 Standards

5.3.1 Allgemeines

Bei den Standards wird in sogenannte Kalibrierstandards zur Kalibrierung des Messgerätes und in interne Standards oder Quenchstandards zur Bestimmung der spezifischen Aktivität der Messprobe unterschieden.

5.3.2 Kalibrierstandards, zur Kalibrierung von Szintillationszählern verwendete Standards, bestehend aus einer ^3H -, ^{14}C - und Background-Probe in Szintillationsfläschchen. Die Standards sind im Handel erhältlich und dürfen nur verwendet werden, wenn das Mindesthaltbarkeitsdatum eingehalten ist. Die Kalibrierstandards sollten auf Standards der nationalen metrologischen Institute wie PTB, NIST oder andere rückführbar sein.

5.3.3 Interne ^{14}C -Standards sind im Handel sowohl gelöst als auch als Feststoffe erhältlich. Die Zugabe des internen ^{14}C -Standards darf den Quench der Probe nicht verändern. Die Menge des zugegebenen Standards sollte deshalb klein sein und die markierte Probe keinen starken Quencher darstellen. Ein geeigneter ^{14}C -Standard wäre zum Beispiel ^{14}C -Toluol. Die Aktivität dieses Standards sollte wieder auf Standards der PTB oder vergleichbarer Institutionen rückführbar sein.

1) Ultima Gold F ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch das DIN.