

DIN EN 12916



ICS 75.080

Ersatz für
DIN EN 12916:2016-06

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen in
Mitteldestillaten –
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Verfahren mit
Brechzahl-Detektion;
Deutsche Fassung EN 12916:2019**

Petroleum products –

Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates –

High performance liquid chromatography method with refractive index detection;

German version EN 12916:2019

Produits pétroliers –

Détermination des familles d'hydrocarbures aromatiques dans les distillats moyens –

Méthode par chromatographie liquide à haute performance avec détection par réfractométrie différentielle;

Version allemande EN 12916:2019

Gesamtumfang 24 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 12916:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Änderungen

Gegenüber DIN EN 12916:2016-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Ergänzung eines Verfahrens zur Analyse sehr geringer Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen;
- b) Erhöhung der erforderlichen Genauigkeit der Wägung der Systemkalibrierstandards 1 und 2 von 0,001 g auf 0,000 1 g;
- c) Aufnahme des informativen Anhangs B „Praktische Handlungsanleitungen für Proben von paraffinischen Dieselmotoren“.

Frühere Ausgaben

DIN EN 12916: 2001-08, 2001-11, 2006-8, 2016-06

Deutsche Fassung

**Mineralölerzeugnisse - Bestimmung von aromatischen
Kohlenwasserstoffgruppen in Mitteldestillaten -
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Verfahren mit
Brechzahl-Detektion**

Petroleum products - Determination of aromatic
hydrocarbon types in middle distillates - High
performance liquid chromatography method with
refractive index detection

Produits pétroliers - Détermination des familles
d'hydrocarbures aromatiques dans les distillats moyens
- Méthode par chromatographie liquide à haute
performance avec détection par réfractométrie
différentielle

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 15. April 2019 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien und Hilfsstoffe	6
6 Prüfeinrichtung	7
7 Probenahme	8
8 Vorbereitung der Geräte	9
9 Kalibrierung	11
10 Durchführung	13
10.1 Verfahren A für Dieselkraftstoffe und Mineralöldestillate	13
10.2 Verfahren B für paraffinische Dieselkraftstoffe	13
10.3 Weiteres Vorgehen für Verfahren A und B	14
11 Berechnung	17
11.1 Retentionszeiten	17
11.2 Auflösung der Trennsäule	17
11.3 Integrationsgrenzen	17
11.4 Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstofftypen	18
11.5 Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	18
12 Angabe der Ergebnisse	18
13 Präzision	18
13.1 Allgemeines	18
13.2 Wiederholbarkeit, r	19
13.3 Vergleichbarkeit, R	19
14 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Auswahl und Verwendung der Säulen	20
Anhang B (informativ) Praktische Handlungsanleitungen für Proben von paraffinischen Dieselkraftstoffen	21
Literaturhinweise	22

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 12916:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2019, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2019 zurückgezogen werden.

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

Dieses Dokument ersetzt EN 12916:2016.

Die wichtigste Änderung im Vergleich zur vorherigen Ausgabe ist die Ergänzung eines Verfahrens zur Analyse sehr geringer Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen in paraffinischen Dieselmotorkraftstoffen. Das Prüfverfahren beinhaltet nun zwei Verfahren, A und B. Verfahren A deckt Dieselmotorkraftstoffe und andere Destillate ab. Verfahren B ist für paraffinische Dieselmotorkraftstoffe ausgelegt, die keinen Verdünnungsschritt erfordern. Beide Verfahren haben eine eigene Präzisionsangabe. Zusätzlich wurde die erforderliche Genauigkeit der Wägung der Systemkalibrierstandards 1 und 2 von 0,001 g auf 0,000 1 g erhöht.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Prüfverfahren zur Bestimmung des Gehaltes an monoaromatischen, diaromatischen und tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffen in Dieselmotorenkraftstoffen, paraffinischen Dieselmotorenkraftstoffen und Mineralöldestillaten fest.

Dieses Dokument legt zwei Verfahren fest, A und B.

Verfahren A gilt für Dieselmotorenkraftstoffe, die bis zu 30 % (V/V) Fettsäuremethylester (FAME; en: fatty acid methyl ester) (wie in [1], [2] und [3]) sowie Mineralöldestillate im Siedebereich von 150 °C bis 400 °C (wie in [4]) enthalten dürfen.

Verfahren B gilt für paraffinische Dieselmotorenkraftstoffe mit bis zu 7 % (V/V) FAME. Dieses Verfahren beinhaltet keine Verdünnung von Proben, damit die geringen Konzentrationen aromatischer Komponenten in diesen Kraftstoffen bestimmt werden können.

Der Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird als Summe der Gehalte an diaromatischen und tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffen berechnet; der Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen errechnet sich aus der Summe der individuellen aromatischen Kohlenwasserstofftypen.

Verbindungen, die Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, können die Bestimmung stören; Monoalkene stören nicht, während sich vorhandene konjugierte Diene und Polyene störend auswirken können.

ANMERKUNG 1 Für die Zwecke dieser Europäischen Norm wird zur Angabe des Massenanteils, μ , einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil, φ , einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

ANMERKUNG 2 Vereinbarungsgemäß werden die aromatischen Kohlenwasserstofftypen auf Basis ihrer charakteristischen Elution von der angegebenen Säule für Flüssigchromatographie relativ zu aromatischen Modellverbindungen festgelegt. Die Quantifizierung jeder aromatischen Verbindungsklasse erfolgt durch externe Kalibrierung mit einer einzelnen aromatischen Verbindung für jeden Typ, die für die Aromaten in der Probe repräsentativ sein kann oder nicht. Andere Techniken und Prüfverfahren können die verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffklassen anders klassifizieren und quantifizieren.

ANMERKUNG 3 Rückspülung ist Teil der laborinternen Wartung.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, vor ihrer Anwendung geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz des Personals zu ergreifen und dafür Sorge zu tragen, dass behördliche und gesetzliche Maßnahmen eingehalten werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

EN 14214, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl — Anforderungen und Prüfverfahren*

EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Meßkolben (ISO 1042)*

EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme (ISO 3170)*

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

nichtaromatischer Kohlenwasserstoff

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine kürzere Retentionszeit aufweist als die Mehrzahl der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe

3.2

monoaromatischer Kohlenwasserstoff

MAH (en: mono-aromatic hydrocarbon)

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine längere Retentionszeit als die Mehrzahl der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe, jedoch eine kürzere Retentionszeit als die Mehrzahl der diaromatischen Kohlenwasserstoffe, aufweist

3.3

diaromatischer Kohlenwasserstoff

DAH (en: di-aromatic hydrocarbon)

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine längere Retentionszeit als die Mehrzahl der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe, jedoch eine kürzere Retentionszeit als die Mehrzahl der tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffe, aufweist

3.4

tri+-aromatischer Kohlenwasserstoff

T+AH (en: tri+-aromatic hydrocarbon)

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine längere Retentionszeit aufweist als die Mehrzahl der diaromatischen Kohlenwasserstoffe, einschließlich Chrysen

3.5

polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff

POLY-AH (en: polycyclic aromatic hydrocarbon)

Summe der diaromatischen und der tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffe

3.6

Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen

Summe aller monoaromatischen, diaromatischen und tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffe

Anmerkung 1 zum Begriff: Veröffentlichte und unveröffentlichte Daten deuten darauf hin, dass jede Kohlenwasserstoffgruppe folgende Hauptbestandteile enthält:

- nichtaromatische Kohlenwasserstoffe: zyklische und nicht zyklische Alkane (Paraffine und Naphthene), Monoalkene (falls vorhanden);
- MAH: Benzene, Tetraline, Indane und höhere Phenyl-naphthene (z. B. Octahydrophenanthren), Thiophene, Styrene und konjugierte Polyene;
- DAH: Naphthaline, Biphenyle, Indene, Fluorene, Acenaphthene, Benzothiophene und Dibenzothiophene;

d) T+AH: Phenanthrene, Pyrene, Fluoranthene, Chrysene, Triphenyle, Benzanthracene.

3.7

Fettsäuremethylester

FAME (en: fatty acid methyl ester)

Mischung aus Fettsäuremethylestern aus Pflanzenöl oder tierischen Fetten, die der Spezifikation nach EN 14214 entsprechen

4 Kurzbeschreibung

Eine Probe bekannter Masse wird entnommen und ein festgelegtes Volumen dieser Probe wird in einen Hochleistungs-Flüssigchromatographen injiziert, der mit einer polaren Trennsäule ausgestattet ist. Dieseldieselkraftstoffe mit einer FAME-Konzentration von bis zu 30 % (V/V) sowie Mineralöldestillate müssen mit Heptan verdünnt werden (Verfahren A). Paraffinische Dieseldieselkraftstoffe werden in reiner Form injiziert (Verfahren B).

Diese Trennsäule besitzt eine geringe Affinität für nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, während sie eine ausgeprägte Selektivität für aromatische Kohlenwasserstoffe aufweist. Diese Selektivität hat zur Folge, dass aromatische Kohlenwasserstoffe von den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen getrennt werden und entsprechend ihrer Ringstruktur, d. h. MAH, DAH und T+AH-Verbindungen, deutliche Banden bilden.

Die Trennsäule ist mit einem Brechzahl-Detektor verbunden, der die Komponenten bei ihrer Elution von der Trennsäule anzeigt. Das elektronische Signal des Detektors wird kontinuierlich von einem Rechner erfasst. Die Amplituden der von den aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Probe ausgehenden Signale werden mit den Signalen von Kalibrierstandards verglichen, um so die Massenanteile an MAH, DAH und T+AH in der Probe zu errechnen. Die Summe der Massenanteile von DAH und T+AH wird als Massenanteil von POLY-AH ausgewiesen und die Summe der Massenanteile von MAH, DAH und T+AH wird als Gesamtgehalt an aromatischen Verbindungen als Massenanteil im Prüfbericht angegeben.

Bei der Durchführung von Verfahren A darf die Säule rückgespült werden, nachdem die aromatischen Kohlenwasserstoffe von der Säule eluiert sind, um auf der Säule verbliebene Komponenten, wie z. B. FAME, in einem Rückspül-Peak zu eluieren. Dies ermöglicht eine bessere Reinigung der Säule; es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Lebensdauer der Säule beeinträchtigt werden kann.

5 Chemikalien und Hilfsstoffe

WARNUNG — Aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen können flüchtig und entflammbar sein; ihre Dämpfe können mit Luft explosive Gemische bilden und sie können im Fall des Einatmens oder bei Hautkontakt akute oder chronische Schädigungen verursachen. Ferner können sie wassergefährdend sein.

5.1 Allgemeines

Es sollten Reagenzien und Materialien von höchstmöglichem Reinheitsgrad verwendet werden; Reagenzien mit dem erforderlichen Reinheitsgrad „HPLC“ (en: high performance liquid chromatography) sind bei allen größeren Händlern erhältlich.

5.2 Cyclohexan, mit 99 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 110-82-7).

ANMERKUNG Cyclohexan kann als Verunreinigung Benzen enthalten.

5.3 Heptan, mit Reinheitsgrad „HPLC“, als mobile Phase (CAS-Registriernummer 142-82-5).

Schwankungen der Lösemittelqualität von Charge zu Charge, insbesondere im Wassergehalt, der Viskosität, der Brechzahl und Reinheit können zu unvorhersehbarem Trennverhalten der Säule führen. Trocknen (z. B.