

	DIN EN 12916	
ICS 75.080	Ersatz für DIN EN 12916:2022-10	
Mineralölerzeugnisse – Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen in Mitteldestillaten – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Verfahren mit Brechungsindex-Detektion; Deutsche Fassung EN 12916:2024 Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection; German version EN 12916:2024 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 12916:2024		
Gesamtumfang 27 Seiten		
DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP		

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 12916:2024) 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-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 12916:2022-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Anhang C mit Anweisungen zur Bestimmung von Tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffen und zusätzlichen Anforderungen an die Probenahme hinzugefügt;
- b) praktische Anweisungen in Anhang B verbessert und Beispielchromatogramme eingeführt;
- c) Anweisungen zu Vorsichtsmaßnahmen bei der Lagerung nach der Probenahme auf paraffinische Dieselprodukte beschränkt.

Frühere Ausgaben

DIN EN 12916: 2001-08, 2001-11, 2006-08, 2016-06, 2019-08, 2022-10

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —
Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen in
Mitteldestillaten —
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Verfahren mit
Brechungsindex-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 14. Dezember 2023 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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, 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	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Chemikalien und Hilfsstoffe	7
6 Geräte	8
7 Probenahme	9
8 Vorbereitung der Geräte	10
9 Kalibrierung	12
10 Durchführung	14
10.1 Verfahren A für Dieselkraftstoffe und Mineralöldestillate	14
10.2 Verfahren B für paraffinische Dieselkraftstoffe	14
10.3 Weiteres Vorgehen für Verfahren A und B	15
11 Berechnung	17
11.1 Retentionszeiten	17
11.2 Auflösung der Trennsäule	18
11.3 Integrationsgrenzen	18
11.4 Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstofftypen	18
11.5 Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	18
12 Angabe der Ergebnisse	19
13 Präzision	19
13.1 Allgemeines	19
13.2 Wiederholbarkeit, <i>r</i>	19
13.3 Vergleichbarkeit, <i>R</i>	19
14 Prüfbericht	20
Anhang A (informativ) Auswahl und Verwendung der Säulen	21
Anhang B (informativ) Praktische Anweisungen für Proben von paraffinischen Dieselkraftstoffen	22
Anhang C (informativ) Identifizierung von Tri+-aromatische Kohlenwasserstoffe	24
Literaturhinweise	25

Bilder

Bild 1 — Schematische Darstellung eines Flüssigchromatographen	10
Bild 2 — Chromatogramm des Systemkalibrierstandards 1 (SCS1)	12
Bild 3 — Chromatogramm des Kalibrierstandards	14
Bild 4 — Chromatogramm mit den identifizierten Peaks und den Integrationszeiten	16
Bild 5 — Beispiel-Chromatogramm von paraffinischen Dieselkraftstoffen mit den identifizierten Peaks	17
Bild B.1 — Einfluss von Integrationsverfahren von ungleich großen asymmetrischen Peaks	23
Bild C.1 — Chromatogramm eines typischen Dieselkraftstoffs bei Verwendung eines UV-Detektors	24

Tabellen

Tabelle 1 — Konzentrationen der Komponenten der Kalibrierstandards	13
--	----

Tabelle 2 — Präzisionswerte für Dieselkraftstoffe und Mineralöldestillate (Verfahren A) 20

Tabelle 3 — Präzisionswerte für paraffinische Dieselkraftstoffe (Verfahren B) 20

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 12916:2024) 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 September 2024, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2024 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 12916:2019+A1:2022.

Die wesentliche Änderung im Vergleich zu EN 12916:2019+A1:2022 ist die Einführung von Anhang C mit Anweisungen zur Bestimmung von Tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffen und zusätzlichen Anforderungen an die Probenahme. Dies sollte die Präzision des Labors bei der Prüfung von paraffinischen Dieselerzeugnissen verbessern. Weiterhin wurden die praktischen Anweisungen für diese Art von Proben in Anhang B verbessert und Beispielchromatogramme eingeführt. Die Anweisungen zu Vorsichtsmaßnahmen bei der Lagerung nach der Probenahme wurden ausschließlich auf paraffinische Dieselerzeugnisse beschränkt.

Die Ergänzung eines Kalibrierverfahrens mit Referenzmaterial stellt bessere Ergebnisse für alle Erzeugnisse sicher. Darüber hinaus hat eine 2021 durchgeführte Studie die veröffentlichte Präzision für PAK und DAH für einen Konzentrationsbereich von (6 bis 10) % (m/m) bestätigt.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, 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 Dieselmotoren, paraffinischen Dieselmotoren und Mineralöldestillaten fest.

Dieses Dokument legt zwei Verfahren fest, A und B.

Verfahren A ist anwendbar für Dieselmotoren, 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 ist anwendbar für paraffinische Dieselmotoren mit bis zu 7 % (V/V) FAME. Dieses Verfahren arbeitet ohne Verdünnung der Proben, damit die geringen Konzentrationen aromatischer Komponenten in diesen Kraftstoffen bestimmt werden können.

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

Verbindungen, die Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, können die Bestimmung stören; Monoalkene stören nicht, während sich vorhandene konjugierte Dialkene und Polyalkene störend auswirken können. Die für dieses Verfahren geltenden Messbereiche sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

ANMERKUNG 1 Für die Zwecke dieses Dokuments 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 erfolgt durch externe Kalibrierung mit einer einzelnen aromatischen Verbindung für jeden Typ, die für die Aromaten in der Probe repräsentativ sein kann. Andere Techniken und Prüfverfahren können die verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstofftypen anders klassifizieren und quantifizieren.

ANMERKUNG 3 Rückspülung ist Teil der laborinternen Wartung.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Dieses Dokument beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, vor der Anwendung der Norm 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 <https://www.electropedia.org>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/ob>

3.1

nichtaromatische Kohlenwasserstoffe

Verbindungen, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine kürzere Retentionszeit aufweisen als die Mehrzahl der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe

3.2

monoaromatische Kohlenwasserstoffe

MAH, en: mono-aromatic hydrocarbon

Verbindungen, 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, aufweisen

3.3

diaromatische Kohlenwasserstoffe

DAH, en: di-aromatic hydrocarbon

Verbindungen, 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, aufweisen

3.4

tri+-aromatische Kohlenwasserstoffe

T+AH, en: tri+-aromatic hydrocarbon

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

3.5

polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

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 jeder Kohlenwasserstofftyp folgende Hauptbestandteile enthält:

- nichtaromatische Kohlenwasserstoffe: cyclische und nicht cyclische Alkane (Paraffine und Naphthene), Monoalkene (falls vorhanden);
- MAH: Benzole, Tetraline, Indane und höhere Phenyl-naphthene (z. B. Octahydrophenanthren), Thiophene, Styrene und konjugierte Polyalkene;
- DAH: Naphthaline, Biphenyle, Indene, Fluorene, Acenaphthene, Benzothiophene und Dibenzothiophene;
- 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 muss entnommen und ein festgelegtes Volumen dieser Probe muss in einen Hochleistungs-Flüssigchromatographen injiziert werden, der mit einer polaren Trennsäule ausgestattet ist. Dieselkraftstoffe mit einer FAME-Konzentration von bis zu 30 % (V/V) sowie Mineralöldestillate müssen mit Heptan verdünnt werden (Verfahren A). Paraffinische Dieselkraftstoffe 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 Brechungsindex-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. Diese Rückspülung ermöglicht eine bessere Reinigung der Säule, sollte jedoch vorsichtig durchgeführt werden, da der Vorgang die Lebensdauer der Säule beeinträchtigen 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 wichtigen Anbietern erhältlich.

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

ANMERKUNG Cyclohexan kann als Verunreinigung Benzol 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, des Brechungsindex und der Reinheit können zu unvorhersehbarem Trennverhalten der Säule führen. Trocknen (z. B. durch Stehen über aktiviertem Molekularsieb 5A) und Filtern der mobilen Phase können helfen, Störeffekte durch Spuren von Verunreinigungen im Lösemittel zu minimieren.