

DIN EN 15199-2

ICS 75.080

Ersatz für
DIN EN 15199-2:2007-01

**Mineralölerzeugnisse –
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –
Teil 2: Schweröle und Rückstandsöle;
Deutsche Fassung EN 15199-2:2020**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –
Part 2: Heavy distillates and residual fuels;
German version EN 15199-2:2020

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse –
Partie 2: Fiouls lourds et fiouls résiduels;
Version allemande EN 15199-2:2020

Gesamtumfang 32 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-2:2020) 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 deutsche 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 15199-2:2007-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Probenvorbereitung erläutert;
- b) Dokument redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 15199-2: 2007-01

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes —
Teil 2: Schweröle und Rückstandsöle

Petroleum products —
Determination of boiling range distribution
by gas chromatography method —
Part 2: Heavy distillates and residual fuels

Produits pétroliers —
Détermination de la répartition
dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse —
Partie 2: Fiouls lourds et fiouls résiduels

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 23. November 2020 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	5
4 Kurzbeschreibung	7
5 Chemikalien und Hilfsmittel	7
6 Prüfgeräte	10
7 Probenahme	12
8 Vorbereitung der Geräte	12
8.1 Vorbereitung des Gaschromatographen	12
8.2 Überprüfen der Geräteleistung	12
9 Vorbereitung der Probe und des Referenzmaterials	12
10 Kalibrierung	13
11 Durchführung	15
12 Sichtprüfung der Chromatogramme	16
13 Berechnung	16
14 Angabe der Ergebnisse	16
15 Präzision	16
15.1 Allgemeines	16
15.2 Wiederholbarkeit	16
15.3 Vergleichbarkeit	17
16 Prüfbericht	18
Anhang A (normativ) Berechnungsverfahren	19
A.1 Anwendung	19
A.2 Startbedingungen	19
A.3 Nullprobe oder Referenzchromatogramm	19
A.4 Gesamtfläche für die Probe	19
A.5 Zeitpunkt für den Beginn der Proben-Elution	20
A.6 Zeitpunkt für das Ende der Proben-Elution	20
A.7 Zeitpunkt für das Ende der Elution des Referenzmaterials	20
A.8 Korrigierte Signalfläche für Probe oder Referenzmaterial	20
A.9 Normierung	20
A.10 Konvertierung von Retentionszeiten zu Prozentangaben	21
A.10.1 IBP	21
A.10.2 Zwischensiedepunkte	21
A.11 Konvertierung von Retentionszeiten zu Siedepunkten	21
Anhang B (normativ) Überprüfen der Geräteleistung	22
B.1 Häufigkeit	22
B.2 Säulenauflösung	22

B.3	Detektor-Charakteristik (gravimetrisch hergestellte Mischung)	22
B.4	Signal-Schiefe	23
Anhang C (normativ) Siedepunkte von n-Alkanen.....		24
Anhang D (informativ) Zusätzliche Anleitung für das Rechenverfahren		26
D.1	Nullabgleich des Chromatogramms des Referenzmaterials	26
D.2	Nullabgleich des Chromatogramms der Probe.....	26
D.3	Subtraktion der Basislinie der Nullprobe vom Chromatogramm der Probe	27
D.4	Quenchkorrektur	27
D.5	Ermittlung des Endzeitpunktes für die Probenelution (t_{FE})	27
D.6	Bestimmung der Probenfläche.....	27
D.7	Responsefaktor	27
D.8	Berechnung der prozentualen Wiederfindung	28
D.9	Bestimmung der Siedepunktverteilung.....	29
D.10	Berechnung von Schnittpunktintervallen.....	29
Literaturhinweise.....		30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-2:2020) 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 Juni 2021, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2021 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 15199-2:2006.

Zu den wesentlichen Änderungen in dieser Ausgabe gehören:

- aktualisierter Text, um den Anwendern eine bessere Prüfanleitung zu geben;
- zusätzliche Klarstellungen im Abschnitt über die Probenvorbereitung.

EN 15199 besteht aus den folgenden Teilen mit dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes*:

- Teil 1: Mitteldestillate und Grundöle
- Teil 2: Schweröle und Rückstandsöle
- Teil 3: Rohöl
- Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls

Dieses Dokument legt die Bestimmung des Siedeverlaufes von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn (IBP, en: initial boiling point) oberhalb von 100 °C und einem Siedeende (FBP, en: final boiling point) oberhalb von 750 °C fest. Für die Untersuchung von Erzeugnissen mit einem IBP oberhalb von 100 °C und einem FBP unterhalb von 750 °C kann Teil 1 der Norm verwendet werden. Für die Untersuchung von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn unterhalb von 100 °C und einem Siedeende oberhalb von 750 °C, wie z. B. Rohöle, gilt Teil 3. Teil 4 beschreibt die Bestimmung des Siedeverlaufs von Kohlenwasserstoffen bis zu n-Nonan in Rohöl.

Dieses Dokument ist ein Ergebnis der Zusammenarbeit von EI [5], ASTM [4] und CEN.

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 Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes in Mineralölerzeugnissen mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) fest. Die Norm ist anwendbar für Mineralölerzeugnisse mit einem für die Probenahme bei Umgebungstemperatur ausreichend niedrigen Dampfdruck und mit einem Siedebereich von mindestens 100 °C. Die Norm ist anwendbar für Mineralölerzeugnisse mit einem IBP oberhalb von 100 °C und mit einem FBP oberhalb von 750 °C, wie z. B. Schweröle und Rückstandsöle. Für bituminöse Proben ist dieses Verfahren nicht geeignet.

Das Prüfverfahren ist nicht anzuwenden für die Analyse von Mineralöl oder Mineralölerzeugnissen mit niedermolekularen Anteilen (z. B. Naphtha, Reformat, Ottokraftstoff) oder Mitteldestillaten, wie z. B. Diesel- und Flug-(turbinen-)kraftstoff.

Mineralöl oder Mineralölerzeugnisse, die Blendkomponenten mit Heteroatomen enthalten (z. B. Alkohole, Ether, Säuren oder Ester) oder Rückstände sind mit diesem Prüfverfahren nicht zu untersuchen.

ANMERKUNG 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.

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 dieser Norm, vor der Anwendung angemessene Maßnahmen in Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

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 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:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

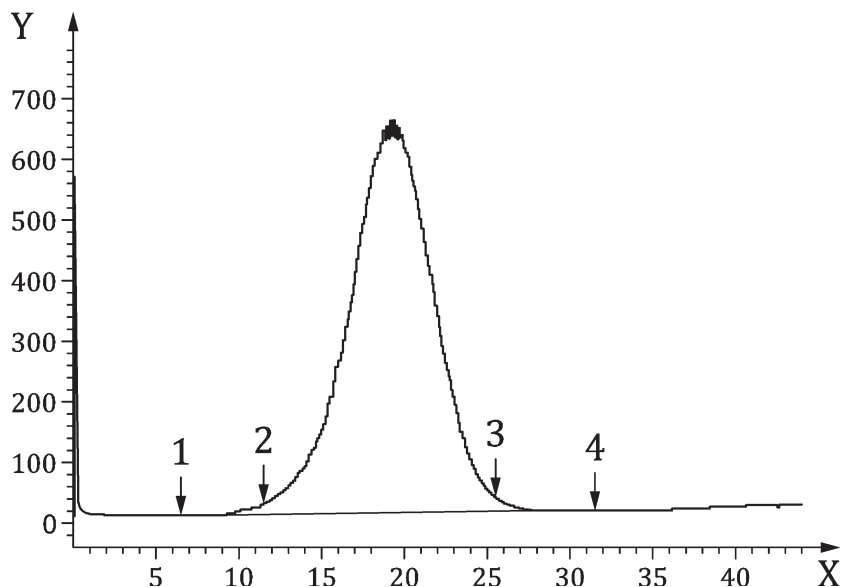
3.1

Siedebeginn

IBP, en: initial boiling point

der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Nettofläche (3.7) genau 0,5 % der erhaltenen Gesamtfläche der Probe (3.6) des Chromatogramms beträgt (siehe Bild 1)

3.2
Siedeende
FBP, en: final boiling point
der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Nettofläche (3.7) genau 99,5 % der erhaltenen Gesamtfläche der Probe (3.6) des Chromatogramms beträgt (siehe Bild 1)



Legende

- | | |
|------------------|----------------------------|
| 1 Elutionsbeginn | 4 Elutionsende |
| 2 IBP (3.1) | X Retentionszeit (Minuten) |
| 3 FBP (3.2) | Y Signal (pA) |

Bild 1 — Typisches Chromatogramm

3.3
Flächenabschnitt

Fläche, die durch Integration des chromatographischen Detektorsignals innerhalb eines bestimmten Retentionszeitabschnittes erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei Erfassung der Flächenabschnitte werden die Parameter zur Peakerkennung umgangen und das Integral des Detektorsignals wird als eine Folge von Flächenabschnitten fester Zeitintervalle aufgezeichnet.

3.4
korrigierter Flächenabschnitt

Flächenabschnitt (3.3), um den Versatz der Basislinie korrigiert durch Subtraktion genau zugehöriger Flächenabschnitte (3.3) der zuvor aufgenommenen Analyse der Nullprobe (keine Probe)

3.5
kumulierte korrigierte Fläche

kumulierte Summe der korrigierten Flächenabschnitte (3.4) vom Analysenbeginn bis zu einer vorgegebenen Retentionszeit, unter Vernachlässigung aller Flächen, die nicht zur Probe gehören, wie z. B. Lösemittel

3.6
Gesamtfläche der Probe

kumulierte, korrigierte Fläche (3.5) vom Anfangspunkt der Fläche bis zum Endpunkt der Fläche, an dem das chromatographische Signal die Basislinie nach Ende der vollständigen Elution der Probe wieder erreicht hat

3.7

Nettofläche

kumulierte Signalfläche für die Probe abzüglich der kumulierten Signalfläche für die Nullprobe

3.8

Wiederfindung

Verhältnis der kumulierten Signalflächen zwischen Probe und Referenzmaterial (externer Standard), und korrigiert, falls notwendig, um Verdünnung und Materialgewichte in Verbindung mit dem Anteil leichtflüchtiger Bestandteile

4 Kurzbeschreibung

Ein Probenanteil wird auf eine gaschromatographische Säule aufgegeben, welche die Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte auftrennt. Die Säulentemperatur wird mit reproduzierbarer Geschwindigkeit linear erhöht und im Analysenverlauf wird die Fläche unter dem Chromatogramm aufgezeichnet. Auf der Zeitachse werden aus einer unter identischen chromatographischen Bedingungen ermittelten Kalibrierkurve einer Mischung mit bekannten n-Alkanen, die den gesamten Siedebereich des Probenanteils abdecken, Siedepunkte zugeordnet. Aus diesen Daten wird der Siedeverlauf erhalten. Die Wiederfindung (3.8) für eine bestimmte Temperatur wird ermittelt, indem die Fläche unter dem Chromatogramm mit der Fläche eines Referenzstandards, der vollständig eluiert wurde, verglichen wird. Es wird dabei jene Temperatur aufgezeichnet, bei welcher diese Wiederfindung ermittelt wurde. Wenn die ermittelte Wiederfindung geringer ist als 100 %, wird das Siedeende (3.2) für die ermittelte Wiederfindung mit 720 °C oder 750 °C angegeben.

Mehrere SimDis-Verfahren sind genormte Prüfverfahren und jedes ist einem bestimmten Siedepunktbereich oder Produkt zugeordnet.

EN ISO 3924 [2] ist beschränkt auf Produkte mit einem Siedebeginn von mehr als 55 °C, einem Siedeende von weniger als 538 °C und mit einem Dampfdruck, der niedrig genug ist, um eine Probenahme bei Umgebungstemperatur zu ermöglichen.

EN 15199-1 [1] ist anwendbar auf Erzeugnisse mit einem Siedebereich von mindestens 100 °C, einem IBP oberhalb von 100 °C und mit einem FBP unterhalb von 750 °C, wie z. B. Mitteldestillate und Grundöle.

EN 15199-3 ist anwendbar auf Rohöle. Die Bestimmung von Siedeverlauf und Wiederfindung kann bis zu C₁₀₀ oder bis zu C₁₂₀ vorgenommen werden.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

Sofern nicht anders festgelegt, müssen ausschließlich Chemikalien anerkannter analytischer Reinheit verwendet werden.

5.1 Trägergas, Helium mit mindestens 99,999 % (V/V) Reinheit. Gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff wird mit einem chemischen Harz-Filter entfernt.

WARNUNG — Die Sicherheitshinweise des Filterherstellers sind zu befolgen.

5.2 Wasserstoff, mit einer für Flammenionisationsdetektoren geeigneten Reinheit.

5.3 Druckluft, geeignet für Flammenionisationsdetektoren.

5.4 Alkane, n-Alkane mit einer Reinheit von mindestens 98 % (m/m), von C₅ bis C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄ und C₂₈.

ANMERKUNG Die Kalibrier Mischung aus EN ISO 3924 [2] ist ebenfalls geeignet.

5.5 Polywax 655 oder 1000.

5.6 Schwefelkohlenstoff (CS₂), Reinheit mindestens 99,7 % (V/V).

WARNUNG — Hochentzündlich und giftig.

ACHTUNG — Es wird empfohlen, alle mit CS₂ verbundenen Arbeiten in einem explosionsgeschützten Abzug durchzuführen.

Cyclohexan (C₆H₁₂) — (> 99 % rein) kann an Stelle von CS₂ zur Herstellung der Kalibriermischung verwendet werden. Die Präzision dieses Verfahrens beruht jedoch auf Kalibriermischungen, Referenzmaterial und Proben, die ausschließlich mit CS₂ hergestellt wurden.

5.7 Kalibriermischung

Es werden 0,1 g Polywax (5.5) in 7 ml CS₂ (5.6) gelöst, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen. Eine Mischung mit gleichen Volumenanteilen der Alkane (5.4) wird angesetzt und davon werden 10 µl zu der Polywax-Lösung zugegeben.

ANMERKUNG 1 Für die Überprüfung der Säulencharakteristik sind handelsübliche Alkan-Standards geeignet.

ANMERKUNG 2 Die Kalibriermischung wird eingesetzt zur Bestimmung der Säulenauflösung, der Schiefe des C₂₀-Signals und zum Erstellen der Kalibrierkurve (Retentionszeit in Abhängigkeit von den Siedepunkten).

5.8 Referenzmaterialien

5.8.1 Ein Referenzmaterial hat zwei Aufgaben:

- Externer Standard: zur Bestimmung der Wiederfindung (3.8) einer Probe durch Vergleich der Gesamtprobenfläche (3.6) des Referenzmaterials mit der Gesamtprobenfläche (3.6) der unbekannten Probe;
- Standard zur Siedepunktverteilung: zur regelmäßigen Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktion des Systems durch Vergleich der Ergebnisse mit einer bekannten Siedepunktverteilung. Ein typisches Beispiel siehe 5.8.2.

5.8.2 Referenzmaterial 5010, eine Referenzprobe, die von den Laboratorien, die an der Studie zur Erstellung des Prüfverfahrens mitwirkten, analysiert wurde. Konsenswerte für den Siedeverlauf dieser Probe sind in Tabelle 1 angegeben.

5.8.3 Binäre gravimetrisch hergestellte Mischung, eine aus zwei Destillat-Fractionen hergestellte Mischung mit Siedepunktbereichen, die eine Basislinie am Beginn des Chromatogramms und eine Basislinie zwischen den beiden Peaks ergibt und die ein Siedeende aufweist, das möglichst nahe am Ende des Chromatogramms liegt (siehe Bild 2 und B.3). Diese Mischung wird verwendet, um die Signale der beiden Destillat-Fractionen relativ zueinander sowie die Basislinie am Beginn, in der Mitte und am Ende des Chromatogramms zu überprüfen.