

**DIN EN 15199-3**

ICS 75.080

**Mineralölerzeugnisse –  
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –  
Teil 3: Rohöle;  
Deutsche Fassung EN 15199-3:2008**

Petroleum products –  
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –  
Part 3: Crude oil;  
German version EN 15199-3:2008

Produits pétroliers –  
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de  
chromatographie en phase gazeuse –  
Partie 3: Pétrol brut;  
Version allemande EN 15199-3:2008

Gesamtumfang 30 Seiten

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

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-3:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 062-06-81 AA, Spiegelausschuss zu CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ des Fachausschusses für Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP.

DIN EN 15199 *Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes* besteht aus:

- *Teil 1: Mitteldestillate und Grundöle*
- *Teil 2: Schweröle und Rückstandsöle*
- *Teil 3: Rohöle*

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —  
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes —  
Teil 3: Rohöle

Petroleum products —  
Determination of boiling range distribution by  
gas chromatography method —  
Part 3: Crude oil

Produits pétroliers —  
Détermination de la répartition dans l'intervalle  
de distillation par méthode de chromatographie en  
phase gazeuse —  
Partie 3: Pétrole brut

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 18. April 2008 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 Management-Zentrum des CEN 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, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B- 1050 Brüssel

## Inhalt

|                                                                                   | Seite     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Vorwort</b> .....                                                              | <b>3</b>  |
| <b>1 Anwendungsbereich</b> .....                                                  | <b>4</b>  |
| <b>2 Normative Verweisungen</b> .....                                             | <b>4</b>  |
| <b>3 Begriffe</b> .....                                                           | <b>4</b>  |
| <b>4 Kurzbeschreibung</b> .....                                                   | <b>6</b>  |
| <b>5 Chemikalien und Materialien</b> .....                                        | <b>7</b>  |
| <b>6 Geräte</b> .....                                                             | <b>9</b>  |
| <b>7 Probenahme</b> .....                                                         | <b>11</b> |
| <b>8 Vorbereitung der Geräte</b> .....                                            | <b>11</b> |
| 8.1 Vorbereiten des Gaschromatographen .....                                      | 11        |
| 8.2 Überprüfen der Geräteleistung .....                                           | 11        |
| <b>9 Vorbereitung der Probe</b> .....                                             | <b>11</b> |
| <b>10 Kalibrierung</b> .....                                                      | <b>12</b> |
| <b>11 Durchführung</b> .....                                                      | <b>14</b> |
| <b>12 Sichtprüfung der Chromatogramme</b> .....                                   | <b>15</b> |
| <b>13 Auswertung</b> .....                                                        | <b>15</b> |
| <b>14 Angabe der Ergebnisse</b> .....                                             | <b>15</b> |
| <b>15 Präzision</b> .....                                                         | <b>15</b> |
| 15.1 Allgemeines .....                                                            | 15        |
| 15.2 Wiederholbarkeit .....                                                       | 15        |
| 15.3 Vergleichbarkeit .....                                                       | 16        |
| <b>16 Prüfbericht</b> .....                                                       | <b>16</b> |
| <b>Anhang A (normativ) Auswerteverfahren</b> .....                                | <b>17</b> |
| <b>Anhang B (informativ) Zusätzliche Anleitung für das Rechenverfahren</b> .....  | <b>20</b> |
| <b>Anhang C (normativ) Geräte- und Funktionsüberprüfung</b> .....                 | <b>24</b> |
| <b>Anhang D (informativ) Berechnungsschritte für die aufgefangene Menge</b> ..... | <b>26</b> |
| <b>Anhang E (informativ) Siedepunkte von n-Alkanen</b> .....                      | <b>27</b> |
| <b>Literaturhinweise</b> .....                                                    | <b>28</b> |

## Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-3:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2008, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2008 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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: *Rohöle*

Ein vierter Teil über leichte Fraktionen ist in Bearbeitung.

Dieser Teil der Norm beschreibt die Bestimmung des Siedeverlaufes von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn (en: initial boiling point, IBP) unterhalb von 100 °C und einem Siedeende (en: final boiling point, FBP) oberhalb von 750 °C. Für die Prüfung von Erzeugnissen mit einem Siedeanfang (IBP) oberhalb von 100 °C und einem Siedeende unterhalb von 750 °C darf Teil 1 der Norm verwendet werden. Für die Prüfung von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn oberhalb von 100 °C und einem Siedeende oberhalb von 750 °C darf Teil 2 der Norm verwendet werden.

Dieser Teil der Norm ist technisch gleichwertig zu IP 545 [1] und ASTM D 7169 [2].

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

## 1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren fest zur Bestimmung des Siedeverlaufes in Mineralölerzeugnissen mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Diese Norm ist anwendbar auf Rohöle. Die Bestimmung von Siedeverteilung und Wiederfindung kann bis zu C<sub>100</sub> oder bis zu C<sub>120</sub> vorgenommen werden.

Es werden zwei Verfahren für die Analyse festgelegt, d. h. ein Einfachmodus und ein Dualmodus. Für beide gilt die in Anhang A beschriebene Rechenverfahren.

**ANMERKUNG 1** Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Norm ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen im Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

**ANMERKUNG 2** Für den Anwendungsbereich dieser Norm werden die Bezeichnungen „% (m/m)“ und „% (V/V)“ für die Kennzeichnung des Massenanteils in Prozent und des Volumenanteils in Prozent verwendet.

**WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen Norm kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Norm ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen im Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.**

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme (ISO 3170:2004)*

EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen (ISO 3171:1988)*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

**ANMERKUNG** Erklärungen für einige Begriffe sind in Bild 1 dargestellt.

**3.1**  
**Siedebeginn**  
en: Initial Boiling Point  
**IBP**  
der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 0,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

**3.2**  
**Siedeende**  
en: Final Boiling Point  
**FBP**  
der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 99,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

**ANMERKUNG** Falls die Wiederfindung weniger als 100 % beträgt, wird das Siedeende für die ermittelte Wiederfindung mit > 720 °C oder > 750 °C angegeben.

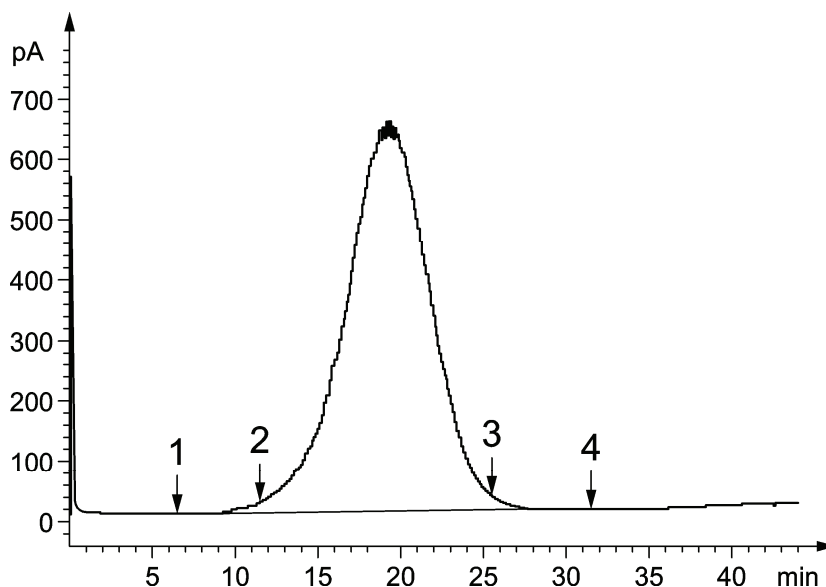
### 3.3

#### Flächenabschnitt

en: area slice

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

ANMERKUNG Bei Erfassung der Flächenabschnitte werden die Parameter zur Peakerkennung umgangen und das Detektorsignal wird als eine Folge von Flächenabschnitten fester Zeitintervalle aufgezeichnet.



#### Legende

- 1 Elutionsbeginn
- 2 Siedebeginn (IBP)
- 3 Siedeende (FBP)
- 4 Elutionsende

Bild 1 — Typisches Chromatogramm

### 3.4

#### korrigierte Flächenabschnitte

Flächenabschnitt um den Versatz der Basislinie korrigiert, durch Subtraktion der zugehörigen Abschnitte aus der zuvor aufgenommenen Blank-Analyse (keine Probe)

### 3.5

#### kumulierte korrigierte Fläche

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

### 3.6

#### Flächenrate

Zeitintervall zur Integration des kontinuierlichen (analogen) Detektorsignals während der Analyse

ANMERKUNG Die Flächenrate wird in Hz angegeben (z. B. Integrationen je Sekunde oder Fläche je Sekunde)

### 3.7

#### Abschnittszeit

Analysenzeit für jeden Flächenabschnitt während der chromatographischen Analyse

ANMERKUNG Die Abschnittszeit ist die Zeit am Ende jedes zusammenhängenden Flächenabschnitts.

### 3.8

#### **Gesamtfläche der Probe**

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

### 3.9

#### **Nettofläche**

Gesamtfläche für die Probe abzüglich der Gesamtfläche für die Nullprobe

### 3.10

#### **Wiederfindung**

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

## 4 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung der Siedeverteilung durch Destillation wird mit der Gaschromatographie modelliert. Dies geschieht mit Hilfe einer unpolaren GC-Kapillarsäule, auf der die Kohlenwasserstoff-Komponenten in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte getrennt und eluiert werden.

Ein Probenanteil wird zunächst mit einem geeigneten Lösemittel zur Herabsetzung der Viskosität verdünnt und auf eine gaschromatographische Säule aufgegeben. Die Verdampfung der Probe wird entweder durch getrenntes Aufheizen des Injektorblocks oder gemeinsam in Verbindung mit dem Aufheizen des Säulenofens erreicht.

Die Säulentemperatur wird mit vorgegebener Geschwindigkeit linear erhöht, um die gewünschte Auftrennung der Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte zu erreichen. Die eluierenden Kohlenwasserstoffe werden mit einem Flammenionisationsdetektor quantitativ bestimmt und aufgezeichnet, wobei das Detektorsignal in Form von kleinen, aufeinander folgenden Zeitscheiben über den Analysenverlauf aufgezeichnet werden.

Die Retentionszeiten von bekannten n-Paraffin-Kohlenwasserstoffen, die den Anwendungsbereich dieses Prüfverfahrens abdecken, werden bestimmt und mit ihren Siedepunkttemperaturen verknüpft. Hierzu werden die normierten kumulierten korrigierten Flächen der direkt aufeinander folgenden Zeitabschnitte zur Berechnung der Siedeverteilung herangezogen. Die Siedepunkte für jeden inkrementell aufgefangenen Massenanteil in Prozent der Probe werden anhand der Retentionszeit-Kalibrierung nach Anhang A jeweils für die Wiederfindung bei 720 °C ( $C_{100}$ ) oder bei 750 °C ( $C_{120}$ ) ermittelt.

**ANMERKUNG** Weitere Anleitungen für die durchzuführenden Berechnungsschritte sind in Anhang B angegeben.

In dieser Norm werden zwei Verfahrensvarianten beschrieben:

- Verfahrensvariante A, Einfachmodus: Hierbei wird der Siedebereich mittels einer einzigen Analyse ermittelt, allerdings mit einem modifizierten (Quenchkorrigierten) Detektorsignal für diejenigen Komponenten, die zusammen mit dem zur Verdünnung verwendeten Lösemittel eluieren. Die Berechnung der Quenchkompensation ist in C.5 beschrieben.
- Verfahrensvariante B, Dualmodus: Dies ist eine Erweiterung der Verfahrensvariante A, bei welcher die Variante A dazu benutzt wird, die Siedepunktverteilung von  $C_9$  bis  $C_{100}$  oder  $C_{120}$  zu ermitteln. Die Analyse des chromatographischen Startbereiches einer Probe (einschließlich des Bereiches mit der gequenchten Ko-elution) wird mit einer zweiten Analyse durchgeführt. Hierbei wird eine ausführliche so genannte Kohlenwasserstoffkomponentenanalyse (en: Detailed Hydrocarbon Analysis, DHA) vorgenommen, um die Siedepunktverteilung von  $C_1$  bis  $C_9$  zu bestimmen. Die Ergebnisse aus Verfahrensvariante A und der DHA-Bestimmung werden nach den Vorgaben von Anhang D zusammengeführt. Für Verfahrensvariante B wird die in C.5 beschriebene Kompensationsrechnung nicht verwendet.

Für Verfahrensvariante A (Einfachmodus) wird bevorzugt eine abgekühlte Anfangs-Säulentemperatur (siehe Tabelle 2) verwendet, um die chromatographische Auflösung niedrig siedender Komponenten zu verbessern.

Für Verfahrensvariante B (Dualmodus) dagegen ist die Anfangs-Säulentemperatur gleich der Umgebungstemperatur, weil die niedrig siedenden Komponenten ( $C_1$  bis  $C_9$ ) auf dem DHA-System bestimmt werden.

## 5 Chemikalien und Materialien

Sofern nicht anders festgelegt, sind ausschließlich Chemikalien mit anerkannter Reinheit zu verwenden.

**5.1 Stationäre Flüssigphase**, eine Phase aus Methylsilikon für die Säule.

**5.2 Trägergase**, Helium, Stickstoff oder Wasserstoff mit einer Reinheit von nicht weniger als 99,999 % (VII) Reinheit. Gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff ist mit einem chemischen Filter zu entfernen.

**WARNUNG — Die Sicherheitshinweise des Filterherstellers sind zu befolgen.**

**5.3 Wasserstoff**, mit einer für Flammenionisationsdetektoren geeigneten Reinheit.

**5.4 Druckluft**, mit einer für Flammenionisationsdetektoren geeigneten Regelung.

**5.5 Alkane**, n-Alkane mit einer Reinheit von mindestens 98 % (m/m), von  $C_5$  bis  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{24}$  und  $C_{28}$  zur Verwendung mit Polywax (5.6).

ANMERKUNG Die Kalibriermischung aus ISO 3924 [3] ist ebenfalls geeignet.

**5.6 Polywax 655 oder 1000**

**5.7 Schwefelkohlenstoff**, Reinheit mindestens 99,7 % (VII).

**WARNUNG — Sehr leicht entflammbar und toxisch beim Einatmen.**

ANMERKUNG Zur Bestätigung der Eignung des Schwefelkohlenstoffs als Lösemittel wird empfohlen, dessen Elutionsprofil zu überprüfen (siehe Bild 2).



**Bild 2 — Beispiel einer Signalform eines guten (A) und eines schlechten (B) Schwefelkohlenstofflösemittels<sup>1)</sup>**

## 5.8 Kalibriermischung

Die Kalibriermischung muss mindestens ein n-Alkan, dessen Siedepunkt niedriger ist als der Siedebeginn (IBP) der zu untersuchenden Probe, sowie mindestens ein n-Alkan, dessen Siedepunkt nahe der Temperatur ist, an der die Wiederfindung bestimmt wird, enthalten.

Es werden 0,1 g Polywax (5.6) in 7 ml Schwefelkohlenstoff (5.7) gelöst. Dabei wird, falls erforderlich, vorsichtig leicht erwärmt. Eine Mischung mit gleichen Volumenanteilen der Alkane (5.5) wird angesetzt und davon 10 µl zu der Polywax-Lösung zugegeben.

<sup>1)</sup> Diese Signalformen sind unter kryogenen Bedingungen anwendbar.