

DIN EN 15199-4

ICS 75.080

**Mineralölerzeugnisse –
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –
Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls;
Deutsche Fassung EN 15199-4:2015**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –
Part 4: Light fractions of crude oil;
German version EN 15199-4:2015

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse –
Partie 4 : Lumière fractions du pétrole brut;
Version allemande EN 15199-4:2015

Gesamtumfang 24 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-4:2015) 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 Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ des Fachausschusses für Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

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

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

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes —
Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls

Petroleum products —
Determination of boiling range distribution by gas
chromatography method —
Part 4: Light fractions of crude oil

Produits pétroliers —
Détermination de la répartition dans l'intervalle
de distillation par méthode de chromatographie
en phase gazeuse —
Partie 4: Lumière fractions du pétrole brut

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 1. August 2015 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-CENELEC 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, 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: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Chemikalien und Materialien	5
6 Geräte	5
6.1 Analysenwaage	5
6.2 Gaschromatograph	5
6.3 Detektor	5
6.4 Vorsäulenkonfigurationen	5
6.4.1 Beheizte Ventilschaltkammer (siehe Bild B.1)	5
6.4.2 Einspritzblock (siehe Bilder B.2 und B.3)	6
6.5 Trennsäule	6
6.5.1 Allgemeines	6
6.5.2 Auflösung	7
6.6 Asymmetrie	7
6.7 Datenerfassung	8
7 Probenahme und Probenhandhabung	8
8 Berechnung von Responsefaktoren	8
9 Durchführung	9
9.1 Probenvorbereitung	9
9.2 Bestimmung der Rückspülzeit	9
9.2.1 Erste Arbeitsschritte	9
9.2.2 Trennsäule	9
9.2.3 Schnelltrennsäule	9
9.3 Probenanalyse	10
9.3.1 Erste Arbeitsschritte	10
9.3.2 Berechnung der Ergebnisse für die einzelnen Komponenten	10
9.3.3 Siedeverlauf der Fraktion bis einschließlich Nonan	11
10 Prüfbericht	11
11 Präzision	11
11.1 Allgemeines	11
11.2 Wiederholbarkeit, r	11
11.3 Vergleichbarkeit, R	11
12 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Hilfestellung für die Analyse	13
Anhang B (informativ) Gerätekonfiguration	20
Literaturhinweise	22

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-4:2015) 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 März 2016, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2016 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente 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
- Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls

Der vorliegende Teil der Norm basiert auf IP 601 [1] und beschreibt die Bestimmung des Siedeverlaufes von Kohlenwasserstoffen bis zu *n*-Nonan in Rohöl. Die Ergebnisse dieses Prüfverfahrens können mit den Ergebnissen aus EN 15199-3 kombiniert werden, um einen vollständigen Siedeverlauf von Rohöl zu erhalten.

Teil 4 ist harmonisiert ASTM D 7900 [2].

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, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes von Mineralöl-erzeugnissen durch Kapillar-Gaschromatographie unter Anwendung der Flammenionisationsdetektion. Diese Europäische Norm ist anwendbar auf stabilisierte Rohöle und gilt für den Siedeverlauf und die Ausbeute bis einschließlich *n*-Nonan. Ein stabilisiertes Rohöl ist definiert, einen Reid-Dampfdruck von gleich oder kleiner als 82,7 kPa zu haben, bestimmt nach IP 481 [3].

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

WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Europäische 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, 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).

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.

3.1

Ausbeute

kombinierte Massenanteile in Prozent aller Peaks von leichten Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme des Peaks des internen Standards) in der Probe bis einschließlich *n*-Nonan

4 Kurzbeschreibung

Eine Menge eines internen Standards wird quantitativ zu einem aliquoten Anteil des stabilisierten Rohöls hinzugefügt. Ein Teil dieser Mischung wird in eine Vorsäule injiziert, die über einen Splitter in Reihe mit einer Kapillartrennsäule geschaltet ist. Wenn das *n*-Nonan quantitativ durch die Trennsäule hindurchgegangen ist, wird die Vorsäule rückgespült, um die höhersiedenden Komponenten abzulassen. Die einzelnen Komponenten werden durch Vergleich mit Referenzchromatogrammen und einer Datenbank für Kohlenwasserstoffverbindungen (siehe Anhang A) identifiziert. Der Siedeverlauf und die Ausbeute bis einschließlich *n*-Nonan (*n*-C9) werden berechnet.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Stationäre Phase für Säulen, mit einer gebundenen stationären Phase aus Polydimethylsiloxan (PDMS) sowohl für die Vorsäule als auch für die Kapillartrennsäule.

5.2 Druckgase

5.2.1 Trägergas, Helium oder Wasserstoff mit einer Reinheit von mindestens 99,995 % (V/V) oder höher ist erforderlich. Gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff ist mit einem geeigneten chemischen Filter zu entfernen.

ACHTUNG — Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas sind die Sicherheitshinweise des Herstellers des GC-Gerätes zu befolgen.

5.2.2 Verbrennungsgase, Wasserstoff und reine Luft für den Flammenionisationsdetektor; zur Sicherstellung eines angemessenen Reinheitsgrades der Gase sind geeignete Filter zu verwenden.

5.3 Interner Standard, mit einer Basislinienauflösung aller benachbarten Elutionspeaks (Hexen-1 oder 3,3-Dimethylbuten-1 (Reinheit 99 %) haben sich als geeignet erwiesen).

5.4 Mischung für die Ventilschaltung, eine qualitative Mischung mit etwa 1 % (m/m) von jedem normalen Alkan von Pentan bis Decan.

5.5 Kohlenstoffdisulfid (CS₂), mit einer Reinheit von mindestens 99,7 % (V/V).

WARNUNG — Leichtentzündlich und giftig beim Einatmen.

6 Geräte

6.1 Analysenwaage

Mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

6.2 Gaschromatograph

Die typischen Betriebskennwerte des Gaschromatographen sind in Tabelle 1 beschrieben.

Es sind zwei verschiedene Konfigurationen der Vorsäule möglich:

Die erste Konfiguration (A) verwendet eine 1-Meter-Säule, die in einer mit separater Temperaturregelung versehenen Ventilkammer enthalten ist. Die Ventilkammer ist in dieser Konfiguration isotherm.

Die zweite Konfiguration (B) besteht aus einer kurzen Vorsäule (einem gepackten Einspritzblock-Liner), die in den Einspritzblock passt. Der Einspritzblock ist temperaturprogrammiert.

6.3 Detektor

Flammenionisationsdetektor mit einer hinreichenden Empfindlichkeit, um unter den im Verfahren angegebenen Bedingungen einen Massenanteil von 1 % *n*-Heptan mit einer Peakhöhe von mindestens 10 % des Vollausschlages nachzuweisen. Wenn der Detektor bei dieser Empfindlichkeitsstufe betrieben wird, muss er eine Stabilität aufweisen, bei der die Basisliniendrift nicht mehr als 1 % je Stunde beträgt. Der Detektor muss sorgfältig an die Säule angeschlossen werden, um kalte Stellen zu vermeiden. Der Detektor muss für den Betrieb bei der in diesem Prüfverfahren maximal verwendeten Säulentemperatur geeignet sein.

6.4 Vorsäulenkonfigurationen

6.4.1 Beheizte Ventilschaltkammer (siehe Bild B.1)

Für die isotherme 1-Meter-Vorsäule wird eine beheizte Ventilkammer mit eigener Temperaturregelung benötigt. Die Kammer enthält ein automatisches 6-Wege-Ventil, das zum Rückspülen der Vorsäule verwendet wird.

Das 6-Wege-Ventil sollte aus einem Material bestehen, das nicht von der Probe angegriffen wird (einige Rohöle enthalten große Mengen an schwefelhaltigen Komponenten). Das Ventil muss in einem beheizten isothermen Ofen angeordnet und an den Injektor, die Vorsäule, den Splitter, die Trennsäule und den Detektor ohne kalte Stellen angeschlossen sein.

6.4.2 Einspritzblock (siehe Bilder B.2 und B.3)

Ein temperaturprogrammierbarer Einspritzblock, der geeignet ist, eine 7,5-cm-Vorsäule zu enthalten; dieser Einspritzblock muss über eine Rückspülfunktion verfügen. Dieser Injektor kann direkt an die Kapillarsäule (Bild B.2) oder über einen Splitter (Bild B.3) angeschlossen werden.

Tabelle 1 — Typische chromatographische Bedingungen

	Vorsäule A	Vorsäule B	Trennsäule	Schnelltrennsäule
Säulenlänge – m	1,0	0,075	50 oder 100	40
Säulen-Innendurchmesser – mm	2	2,5	0,25	0,10
Säulenmaterial	Polydimethylsiloxan			
Belegung der Phase – %	5	10		
Film-Schichtdicke – µm			0,5	
Injektionsvolumen – µl			0,1	0,1
Split-Verhältnis des Injektors			100:1	600:1
Injektortemperatur – °C	300	100		
Vorsäulentemperatur – °C	200	100		
Injektortemperaturprogramm – °C/min		50		
Endtemperatur des Injektors – °C		300		
Anfangstemperatur des Ofens – °C			35	35
Haltezeit – min			30	2,6
Ofentemperaturprogramm – °C/min			2	50 → 45 °C (Haltezeit 3 min)
				5 → 60 °C (Haltezeit 3 min)
				9,5 → 200 °C
Endtemperatur des Ofens – °C			200 (Haltezeit 20 min)	200 (Haltezeit 1 min)
Flammenionisationsdetektor – °C			300	300

6.5 Trennsäule

6.5.1 Allgemeines

Die Kohlenwasserstoffe werden in der Reihenfolge der Siedepunkte von der Säule eluiert. Das Eluat aus dem Injektor passiert die Vorsäule, bevor es auf die Trennsäule aufgebracht wird.