

DIN EN 15199-4

ICS 75.080

Ersatz für
DIN EN 15199-4:2015-12

**Mineralölerzeugnisse –
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –
Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls;
Deutsche Fassung EN 15199-4:2021**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –
Part 4: Light fractions of crude oil;
German version EN 15199-4:2021

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse –
Partie 4: Fractions légères du pétrole brut;
Version allemande EN 15199-4:2021

Gesamtumfang 36 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-4:2021) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Chromatographische Prüfverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) 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).

DIN EN 15199 besteht unter dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse - Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes* aus den folgenden Teilen:

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

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 15199-4:2015-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Algorithmus zum Zusammenführen der Ergebnisse der Lichtendanalyse und der Simdis-Analyse als informativer Anhang C hinzugefügt;
- b) Dokument redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 15199-4: 2015-12

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: Fractions légères du pétrole brut

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 14. Juni 2021 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.....	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung.....	5
5 Chemikalien und Materialien.....	5
6 Prüfeinrichtung	5
6.1 Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg	5
6.2 Gaschromatograph	5
6.3 Detektor	6
6.4 Vorsäulenkonfigurationen.....	7
6.4.1 Beheizte Ventilschaltkammer (siehe Bild B.1)	7
6.4.2 Einspritzblock (siehe Bild B.2 und Bild B.3).....	7
6.5 Trennsäule	7
6.5.1 Allgemeines.....	7
6.5.2 Auflösung.....	7
6.6 Asymmetrie.....	8
6.7 Datenerfassung.....	8
7 Probenahme und Probenhandhabung.....	9
8 Berechnung von Responsefaktoren	9
9 Durchführung.....	10
9.1 Probenvorbereitung.....	10
9.2 Bestimmung der Rückspülzeit.....	10
9.2.1 Erste Arbeitsschritte	10
9.2.2 Trennsäule	10
9.2.3 Schnelltrennsäule	10
9.3 Probenanalyse.....	11
9.3.1 Erste Arbeitsschritte	11
9.3.2 Berechnung der Ergebnisse für die einzelnen Komponenten.....	11
9.3.3 Siedeverlauf der Fraktion bis einschließlich Nonan	12
10 Prüfbericht	12
11 Präzision	12
11.1 Allgemeines.....	12
11.2 Wiederholbarkeit, r	12
11.3 Vergleichbarkeit, R	13
12 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Hilfestellung für die Analyse	14
Anhang B (informativ) Gerätekonfiguration	21
Anhang C (normativ) Algorithmus zur Zusammenführung der Ergebnisse der Siedepunktverteilung von EN 15199-3 und EN 15199-4.....	24
Literaturhinweise	34

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15199-4:2021) 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 März 2022, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2022 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 15199-4:2015.

Im Vergleich zur vorhergehenden Ausgabe wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

Das Dokument wird häufig in Kombination mit einer Analyse der Siedepunktverteilung (Simdis) von Rohöl verwendet. Es wurde ein Konsens über den Algorithmus für die Zusammenführung der Ergebnisse der Light-End-Analyse und der Simdis-Analyse erzielt. Dieser Algorithmus ist als normativer Anhang C ergänzt worden.

EN 15199 besteht unter dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse — Gaschromatische Bestimmung des Siedeverlaufs* aus den folgenden Teilen:

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

Teil 4 ist harmonisiert mit IP 601 [1] und ASTM D7900 [2].

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 Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes von Mineralölerzeugnissen durch Kapillar-Gaschromatographie unter Anwendung der Flammenionisationsdetektion fest. Dieses Dokument ist anwendbar auf stabilisierte Rohöle und gilt für den Siedeverlauf und die Ausbeute bis einschließlich *n*-Nonan. Ein stabilisiertes Rohöl hat per Definition einen Reid-Dampfdruck von 82,7 kPa oder weniger, bestimmt nach IP 481 [3].

Anhang C legt einen Algorithmus zur Zusammenführung der mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse zur Siedepunktverteilung mit den Ergebnissen nach EN 15199-3 fest. Dies führt zu einem Siedeverlauf und einer Ausbeute für Kohlenwasserstoffe bis C120.

ANMERKUNG 1 Es gibt keine spezielle Präzisionsangabe für die nach EN 15199-3 und EN 15199-4 erhaltenen kombinierten Ergebnisse. Für die Präzision des Siedeverlaufs bis zu *n*-Nonan gelten die Präzisionsangaben von EN 15199-4. Für die Präzision des Siedeverlaufs von *n*-Nonan durch C120 gilt die Präzision von EN 15199-3.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieses Dokuments wird zur Angabe des Massenanteils ω einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil φ einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

WARNHINWEIS — 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 seiner 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 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

Ausbeute

kombinierte Massenanteile aller im Chromatogramm identifizierten leichten Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme des internen Standards) 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 muss mit einem geeigneten chemischen Filter entfernt werden.

ACHTUNG — Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas werden die Sicherheitshinweise des Herstellers des GC-Gerätes befolgt.

5.2.2 Verbrennungsgase, Wasserstoff und reine Luft für den Flammenionisationsdetektor; zur Sicherstellung eines angemessenen Reinheitsgrades der Gase müssen geeignete Filter verwendet werden.

5.3 Interner Standard, mit einer Basislinienauflösung aller benachbarten Elutionspeaks (Hexen-1 oder 3,3-Dimethyl-1-buten (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).

WARNHINWEIS — Leichtentzündlich und giftig beim Einatmen.

6 Prüfeinrichtung

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 (siehe Anhang B).

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

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 vorsichtig an die Säule angeschlossen werden, um kalte Stellen zu vermeiden. Der Detektor muss für den Betrieb bei der höchsten verwendeten Säulentemperatur geeignet sein.

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

6.4 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 Werkstoff 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 ohne kalte Stellen an den Injektor, die Vorsäule, den Splitter, die Trennsäule und den Detektor angeschlossen sein.

6.4.2 Einspritzblock (siehe Bild B.2 und Bild 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.

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.

6.5.2 Auflösung

Die Auflösung zwischen dem internen Standard und dem nächstgelegenen *n*-Paraffin-Peak wird nach Gleichung (1) ermittelt.

$$P = \frac{2(t_2 - t_1)}{1,699(w_1 + w_2)} \quad (1)$$

Dabei ist

- P die Auflösung der Säule;
- t_1 die Retentionszeit des ersten Peaks (Peak 1, siehe Bild 1);
- t_2 die Retentionszeit des zweiten Peaks (Peak 2, siehe Bild 1);
- w_1 die Peakbreite bei halber Höhe von Peak 1;
- w_2 die Peakbreite bei halber Höhe von Peak 2.

Mit Hexen-1 als internem Standard wird die Auflösung zwischen dem internen Standard und *n*-Hexan bestimmt. Die Auflösung muss mindestens 2,0 betragen.

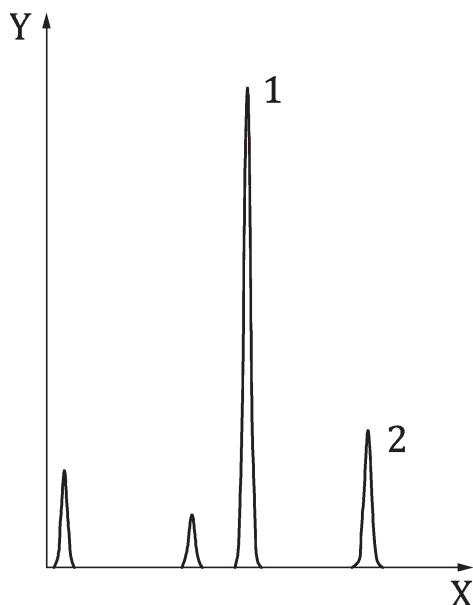


Bild 1 — Bestimmung der Auflösung

6.6 Asymmetrie

Die Asymmetrie des *n*-Hexan-Peaks wird durch Messung der Breite der Peakvorderseite bei einer Peakhöhe von 5 % (A) und der Breite der Peakrückseite bei einer Peakhöhe von 5 % (B) bestimmt. Das Verhältnis (B)/(A) darf nicht kleiner als 1 oder größer als 4 sein. Zur weiterführenden Klarstellung siehe Bild 2.

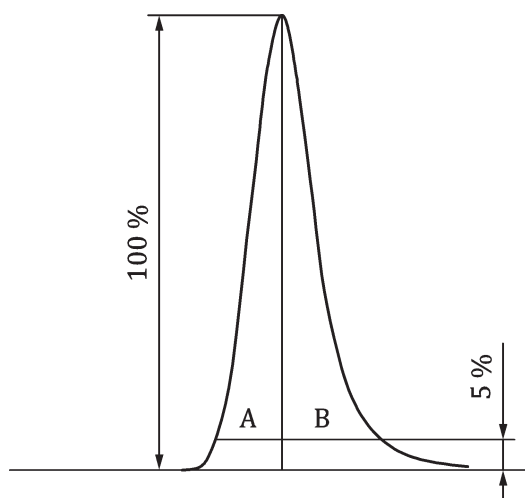


Bild 2 — Berechnung der Peakasymmetrie

6.7 Datenerfassung

Es kann ein PC-gestütztes Chromatographie-Datensystem oder ein Integrator mit geeigneter Software eingesetzt werden. Bei Systemen mit Trennsäule ist eine Datenerfassungsrate von 5 Hz das empfohlene Minimum.

Bei Systemen, in denen eine Schnelltrennsäule angewendet wird, ist eine Datenerfassungsrate von 20 Hz erforderlich.

7 Probenahme und Probenhandhabung

Die Probenahme wird entweder nach EN ISO 3170 oder nach EN ISO 3171 vorgenommen.

8 Berechnung von Responsefaktoren

Der Responsefaktor des Flammenionisationsdetektors wird für jede Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl bezogen auf Methan, für das ein Responsefaktor von eins (= 1) angenommen wird, nach Gleichung (2) berechnet.

$$RRf = \frac{[(C_{aw} \times C_n) + (H_{aw} \times H_n)] \times 0,748\,7}{(C_{aw} \times C_n)} \quad (2)$$

Dabei ist

RRf der relative Responsefaktor für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl;

C_{aw} die atomare Masse von Kohlenstoff, 12,011;

C_n die Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl;

H_{aw} die atomare Masse von Wasserstoff, 1,008;

H_n die Anzahl von Wasserstoffatomen in der Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl, und 0,748 7 der Faktor zur Normierung des Ergebnisses auf ein Methansignal von eins (= 1).

In Tabelle 2 sind einige bereits berechnete Responsefaktoren angegeben.

Tabelle 2 — Berechnete Responsefaktoren für Kohlenwasserstoffe

Anzahl von Kohlenstoffatomen	Naphthene	Paraffine	Cyclische Olefine	Mono-Olefine	Aromatische Verbindungen
3		0,916		0,874	
4		0,906		0,874	
5	0,874	0,899	0,849	0,874	
6	0,874	0,895	0,853	0,874	0,811
7	0,874	0,892	0,856	0,874	0,820
8	0,874	0,890	0,859	0,874	0,827
9	0,874	0,888	0,860	0,874	0,832