

	Flüssige Mineralölerzeugnisse Unverbleite Ottokraftstoffe Bestimmung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen und des Gesamtgehalts an organisch gebundenem Sauerstoff mittels Gaschromatographie (O-FID) Deutsche Fassung EN 1601 : 1997	DIN EN 1601
ICS 75.160.20 Deskriptoren: Mineralölerzeugnis, Ottokraftstoff, unverbleit, Sauerstoff, Gaschromatographie Liquid Petroleum Products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID); German version EN 1601 : 1997 Produit pétroliers liquides — Essence sans plomb — Détermination des composés oxygénés organiques et de la teneur totale en oxygène par chromatographie en phase gazeuse (O-FID); Version allemande EN 1601 : 1997	Die Europäische Norm EN 1601:1997 hat den Status einer Deutschen Norm. Nationales Vorwort Diese Europäische Norm wurde im Komitee CEN/TC 19 "Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte" unter intensiver deutscher Mitarbeit ausgearbeitet. Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuß NMP 614 "Chromatographische Analyse" in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuß NMP 642 "Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen" im Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) verantwortlich. Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen: ISO 3170 siehe DIN 51750-1 und DIN 51750-2 EN ISO 3675 siehe DIN EN ISO 3675 EN ISO 3838 siehe DIN EN ISO 3838 EN ISO 12185 siehe DIN EN ISO 12185 Änderungen Gegenüber DIN 51413-7 : 1990-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen: — Inhalt redaktionell überarbeitet. Frühere Ausgaben DIN 51413-7: 1990-05 Fortsetzung Seite 2 und 12 Seiten EN Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN	Ersatz für DIN 51413-7 : 1990-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 51750-1

Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Teil 1: Allgemeines

DIN 51750-2

Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Teil 2: Flüssige Stoffe

DIN 51757

Prüfung von Mineralölen und verwandten Stoffen — Bestimmung der Dichte

DIN EN ISO 3675

Rohöl und flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte im Labor — Aräometerverfahren (ISO 3675 : 1993); Deutsche Fassung EN ISO 3675 : 1995

DIN EN ISO 3838

Rohöl und flüssige oder feste Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte — Verfahren mittels Pyknometer mit Kapillarstopfen und Bikapillar-Pyknometer mit Skale (ISO 3838 : 1983); Deutsche Fassung EN ISO 3838 : 1995

DIN EN ISO 12185

Rohöl- und Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte — U-Rohr-Oszillationsverfahren (ISO 12185 : 1996); Deutsche Fassung EN ISO 12185 : 1996

ICS 75.160

Deskriptoren: Mineralölerzeugnis, Flüssiger Brennstoff, Ottokraftstoff, Gehaltsbestimmung, organische Verbindung, Sauerstoff, Gaschromatographie

Deutsche Fassung

Flüssige Mineralölerzeugnisse

Unverbleite Ottokraftstoffe

Bestimmung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen
und des Gesamtgehalts an organisch gebundenem Sauerstoff
mittels Gaschromatographie (O-FID)

Liquid Petroleum Products — Unleaded petrol — Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (O-FID)

Produits pétroliers liquides — Essence sans plomb — Détermination des composés oxygénés organiques et de la teneur totale en oxygène par chromatographie en phase gazeuse (O-FID)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1997-02-28 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 Zentralsekretariat 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 Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, Tschechische Republik und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite		Seite
Vorwort	2	9 Angabe der Ergebnisse	5
1 Anwendungsbereich	2	10 Präzision	6
2 Normative Verweisungen	2	11 Prüfbericht	6
3 Prinzip	2	Anhang A (normativ) Dichte bei 15 °C von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen	6
4 Chemikalien und Werkstoffe	3	Anhang B (informativ) Erläuterung der sauerstoffselektiven Meßtechnik (O-FID)	11
5 Geräte	3		
6 Probenahme	3		
7 Durchführung	3		
8 Berechnung	4		

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 "Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte" ausgearbeitet, dessen Sekretariat vom Niederländischen Normungsinstitut NNI betreut wird.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 1997 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

In dieser Norm ist Anhang A normativ und Anhang B informativ.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein gaschromatographisches Analysenverfahren fest zur quantitativen Bestimmung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen im Bereich 0,17 % Massenanteil bis 15 % Massenanteil und des Gesamtgehaltes an organisch gebundenem Sauerstoff bis 3,7 % Massenanteil in unverbleiten Ottokraftstoffen mit einem Siedende nicht über 220 °C.

Diese Europäische Norm ist anwendbar zur Bestimmung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen und des Gesamtgehaltes an organisch gebundenem Sauerstoff in unverbleiten Ottokraftstoffen in Übereinstimmung mit der entsprechenden EU-Richtlinie.¹⁾

Warnung:

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

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

ISO 3170

Petroleum liquids — Manual sampling

ISO 3171

Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling

EN ISO 3675

Rohöl und flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte im Labor — Aräometerverfahren (ISO 3675)

EN ISO 3838

Rohöl und flüssige oder feste Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte — Verfahren mittels Pyknometer mit Kapillarsstopfen und Bikapillar-Pyknometer mit Skale (ISO 3838)

EN ISO 12185

Rohöl- und Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte — U-Rohr-Oszillationsverfahren (ISO 12185)

3 Prinzip

Nach Auftrennung der Probe durch eine Kapillarsäule werden die sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen durch einen thermisch arbeitenden Crack-Reaktor selektiv in Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Kohlenstoff umgewandelt. In einem Hydrierreaktor wird anschließend das Kohlenstoffmonoxid zu Methan konvertiert, welches dann in einem Flammenionisationsdetektor ein Meßsignal erzeugt (O-FID).

ANMERKUNG: Eine Erläuterung der sauerstoffselektiven Meßtechnik (O-FID) ist im Anhang B gegeben.

¹⁾ EU-Richtlinie 85/536/EWG, Richtlinie zur Einsparung von Rohöl durch Verwendung von Ersatzkraftstoffkomponenten in Benzin.

4 Chemikalien und Werkstoffe

Es dürfen nur Chemikalien bekannter analytischer Reinheit benutzt werden.

4.1 Gase

4.1.1 Trägergas

Helium oder Stickstoff, frei von Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser als Verunreinigungen.

Wasserstoff darf nicht als Trägergas benutzt werden, weil es mit der Crack-Reaktion interferiert.

4.1.2 Reaktor- und Detektorgase

Wasserstoff und Luft oder Sauerstoff

Warnung:

Wasserstoff ist explosiv, wenn es mit Luft bei einer Volumenkonzentration von etwa 4 bis 75 % gemischt wird. Alle Verbindungen und Leitungen mit Wasserstoff müssen gasdicht sein, um ein Ausströmen von Wasserstoff in einen geschlossenen Raum zu verhindern.

4.2 Chemikalien für die Herstellung von Kalibriermischungen

Der Reinheitsgrad der Chemikalien muß $\geq 99\%$ Massenanteil sein.

Kalibriermischungen dürfen aus folgenden Chemikalien zusammengestellt werden:

- Methanol [CH_3OH] [Methylalkohol; MeOH];
- Ethanol [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$] [Ethylalkohol; EtOH];
- Propan-1-ol [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] [Propylalkohol; NPA];
- Propan-2-ol [$(\text{CH}_3)_2\text{CH OH}$] [iso-Propylalkohol; IPA];
- Butan-1-ol [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$] [Butylalkohol; NBA];
- Butan-2-ol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$] [sec-Butylalkohol; SBA];
- 2-Methylpropan-2-ol [$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$] [tert-Butylalkohol; TBA];
- 2-Methylpropan-1-ol [$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$] [iso-Butylalkohol; IBA];
- Pentan-2-ol [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] [sec-Amylalkohol; SAA];
- tert-Butylmethylether [$(\text{CH}_3)_3\text{CO CH}_3$] [Methyl-tert-butylether; MTBE];
- Methyl-tert-pentylether [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$] [tert-Amylmethylether; TAME];
- Ethyl-tert-pentylether [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$] [Ethyl-tert-Amylether; ETAE];
- Aceton [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$];
- Butanon [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO CH}_3$] [Methylethylketon; MEK];
- tert-Ethylbutylether [$(\text{CH}_3)_3\text{CO CH}_2\text{CH}_3$] [Ethyl-tert-Butylether; ETBE].

4.3 Innere Standards

Als Innerer Standard ist eine der in 4.2 aufgelisteten Chemikalien zu benutzen. Sind alle genannten Chemikalien in der zu analysierenden Probe enthalten, so ist eine andere sauerstoffhaltige organische Verbindung mit gleicher Reinheit und ähnlichem Siedepunkt zu wählen.

4.4 Ottokraftstoff ohne sauerstoffhaltige organische Verbindungen

Es ist zu prüfen, daß der Ottokraftstoff keine mit diesem Analysenverfahren nachweisbaren Anteile sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen enthält.

5 Geräte

Übliche Labor- und Glasgeräte sowie die folgenden Geräte.

5.1 Gaschromatographische Prüfeinrichtungen

5.1.1 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem sauerstoffselektiven Flammenionisationsdetektor (O-FID).

5.1.2 Trennsäulen

Die Trennsäule ist eine mit einer für die Erzielung der notwendigen Trenneigenschaften geeigneten Phase belegte Kapillarsäule.

ANMERKUNG: Als geeignete Trennphasen haben sich Polyethylenglycol und Methylsilicone erwiesen.

Die Auflösung R der zu bestimmenden Verbindungen untereinander und zwischen Wasser und Sauerstoff muß mindestens 1 sein.

Die Auflösung R zwischen den Peaks A und B (siehe Bild 1) wird wie folgt berechnet:

$$R = 1,18 \frac{t'_B - t'_A}{w_A + w_B} \quad (1)$$

Dabei ist:

- t'_A die Retentionszeit der Komponente A;
- t'_B die Retentionszeit der Komponente B;
- w_A die Peakbreite der Komponente A in halber Höhe;
- w_B die Peakbreite der Komponente B in halber Höhe.

5.1.3 Vorrichtungen für die Kontrolle der Gasflüsse für Trägergas, Reaktor- und Detektorgase

5.1.4 Schreiber und/oder Integrator

Ein Meßsignalverstärker und ein Kompensationsschreiber bzw. ein Integrator oder ein Rechnersystem, deren Meßsignale mit den Peakflächen in mm^2 korrelieren.

5.2 Injektionsvorrichtung

5.3 Probenbehälter

Ein mit einer Septumkappe aus mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtetem Gummi verschlossenes Gefäß. Das Gefäßvolumen beträgt üblicherweise 10 bis 100 ml.

6 Probenahme

Die Probenahme hat nach ISO 3170 oder ISO 3171 zu erfolgen und/oder in Übereinstimmung mit nationalen Normen oder Vorschriften für die Probenahme von Ottokraftstoffen, es sei denn, in der Produktspezifikation ist etwas anderes festgelegt.

7 Durchführung

7.1 Vorbereitung des Prüfgerätes

7.1.1 Allgemeines

Die Prüfgeräteparameter sind entsprechend den Herstellerangaben einzurichten.

7.1.2 Trägergas

Vordruck und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases sind so einzustellen, daß die Trennleistung in Übereinstimmung mit den in 5.1.2 genannten Erfordernissen ist. Es ist wichtig, den Sauerstoffgehalt des Trägergases zu minimieren. Zur Erhöhung der Selektivität und zur Verringerung des durch Sauerstoff erzeugten Untergrundes (Nullstromes) ist die Anwendung von Filtern zur Entfernung von Wasser und Sauerstoff notwendig.