

DIN EN 16423

ICS 75.160.20

**Flüssiggas –
Bestimmung gelöster Rückstände –
Gaschromatographisches Prüfverfahren durch Direkteinspritzung von
Flüssigkeit auf die Säule;
Deutsche Fassung EN 16423:2013**

Liquefied petroleum gases –
Determination of dissolved residue –
Gas chromatographic method using liquid, on-column injection;
German version EN 16423:2013

Gaz de pétrole liquéfié –
Détermination des résidus dissous –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec injection liquide on-column;
Version allemande EN 16423:2013

Gesamtumfang 27 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16423:2013) 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 nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-31 AA „Anforderungen an Flüssig-gase“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN.

Flüssiggas — Bestimmung gelöster Rückstände — Gaschromatographisches Prüfverfahren durch Direkteinspritzung von Flüssigkeit auf die Säule

Gaz de pétrole liquéfié — Détermination des résidus dissous — Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec injection liquide on-column

Liquefied petroleum gases — Determination of dissolved residue — Gas chromatographic method using liquid, on-column injection

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: Annahme
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Chemikalien und Hilfsmittel.....	6
6 Geräte.....	6
7 Probenahme	10
8 Vorbereitung der Geräte	10
9 Prüfverfahren	11
9.1 Sicherheit und Gefahren	11
9.2 Zusammenfassung des Verfahrens	11
9.3 Kalibrierung	11
9.4 Prüfung	12
10 Berechnungen.....	13
11 Qualitätskontrolle	14
12 Angabe der Ergebnisse.....	14
13 Präzision	15
13.1 Allgemeines	15
13.2 Wiederholbarkeit.....	15
13.3 Vergleichbarkeit.....	15
14 Prüfbericht.....	16
Anhang A (normativ) Dichteberechnung des Flüssiggases und Ergebniskorrektur	17
A.1 Allgemeines	17
A.2 Umrechnung auf LPG-Massenanteile nach EN ISO 8973	17
A.3 Dichteberechnung nach EN ISO 8973.....	18
A.4 Beispiel einer Berechnung	19
Anhang B (informativ) Überwachung der Qualitätskontrolle.....	20
Anhang C (informativ) Analyse von Benzol, Toluol und der Kohlenwasserstoffe C ₇ bis C ₁₀	21
Anhang D (informativ) Analyse von Di-Iso-Propanolamin	23
Anhang E (informativ) Linearitätsprüfung des FID	24
Literaturhinweise	25

Vorwort

Dieses Dokument (EN 16423:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstammiger, 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 April 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2014 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.

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.

Einleitung

Die Kontrolle des nach EN 589 spezifizierten Gehalts an Rückständen ist für die Endverbraucher von Flüssiggas (LPG) von erheblicher Bedeutung. Gelöste Rückstände, auch als Abdampfrückstand bekannt, im Flüssiggas sind Verunreinigungen, die während der Produktion, des Transports oder der Lagerung auftreten können.

Diese Norm wurde als möglicher Ersatz der üblicherweise angewendeten Verfahren entwickelt, da dies Bestimmungsverfahren folgende Vorteile bietet:

- sie ist schneller und empfindlicher als manuelle Verfahren wie ASTM D2158 [1] oder EN 15471 [2], die auf der Verdampfung großer Probenvolumina beruhen, gefolgt von visueller oder gravimetrischer Abschätzung des Rückstandsgehaltes;
- sie bietet erhöhte Empfindlichkeit bei der Messung schwerer (Abdampf-)Rückstände im Vergleich zu EN 15470 [3] mit einem Bestimmungsgrenzwert von 10 mg/kg Gesamtrückstand;
- sie gibt sowohl quantitative Ergebnisse als auch Informationen über die Zusammensetzung der Verunreinigungen wie Siedebereich und Komponenten, was zur Ermittlung der Quelle bestimmter Verunreinigungen sehr von Nutzen sein kann.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Bestimmungsverfahren für gelöste Rückstände, auch Abdampfrückstand genannt, in Flüssiggas (LPG) fest, und zwar durch Gaschromatographie im Bereich von (10 bis 600) mg/kg (ppm Masse).

Dieses Prüfverfahren bestimmt quantitativ lösliche organische Verbindungen (Kohlenwasserstoffe), manchmal „Abdampfrückstand“ genannt, die in Flüssiggas vorhanden sein können und erheblich weniger flüchtig sind als das LPG-Produkt, d. h. mit einem Siedepunkt zwischen 174 °C und 522 °C (C₁₀ bis C₄₀). Noch höher siedende Verbindungen oder Stoffe, die permanent auf der chromatographischen Säule haften bleiben, werden nicht erfasst.

WARNUNG — Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Europäischen 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 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 589, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge — Flüssiggas — Anforderungen und Prüfverfahren*

EN ISO 4257, *Flüssiggase — Probenahme (ISO 4257)*

EN ISO 8973:1999, *Flüssiggase — Berechnungsverfahren für die Dichte und den Dampfdruck (ISO 8973:1997)*

ISO 1998-1, *Petroleum industry — Terminology — Part 1: Raw materials and products*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 589, ISO 1998-1 und die folgenden Begriffe.

3.1

Hochdruck-Flüssiggaseinspritzer

Probeneingabenvorrichtung, die Flüssiggasproben unter Druck und bei Raumtemperatur direkt auf die gaschromatographische Säule einspritzt, wobei während der Einspritzung die Probe in flüssiger Phase bleibt

3.2

Druckstation

Vorrichtung, die Inertgas für einen zweckmäßigen Probenbehälter unter hohem Druck liefert, und dadurch die Probe während der Einspritzung in flüssiger Phase hält

4 Kurzbeschreibung

Eine kleine LPG-Menge wird in flüssiger Phase direkt vom Probenbehälter mit Hilfe des Hochdruck-Flüssiggaseinspritzers direkt auf die GC-Säule überführt. Die Mischung wird dann durch Kapillar-Gaschromatographie analysiert und die gelösten Rückstände werden quantitativ bestimmt nach dem Verfahren mit äußerem Standard.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

WICHTIG — Standards, die in Pentan zubereitet werden, welches bei Raumtemperatur üblicherweise flüssig ist, müssen vor ihrer Verwendung unter Kühlung gelagert und in den Probenbehälter überführt werden. Alternativ können sie in luftdichten Behältern gelagert werden.

5.1 Kalibrier Mischung von Mineralöl in LPG.

Eine der folgenden Kalibrier Mischungen muss für die Kalibrierung verwendet werden:

5.1.1 Kalibrier Mischung von Mineralöl in LPG, zertifizierte Kalibrier Mischung mit etwa 50 mg/kg Mineralöl in LPG.

5.1.2 Kalibrier Mischung von Mineralöl in Pentan.

Eine Kalibrier Mischung von Mineralöl in Pentan ist herzustellen. Die auf 1 mg eingewogene Menge an Mineralöl ist zu notieren und der Gehalt in mg/kg ist zu berechnen. Der Mineralölgehalt muss in der Nähe des erwarteten Gehalts an Verunreinigungen in der LPG-Probe sein.

5.1.3 Mineralöl oder lokale Kohlenwasserstofffraktion mit einem Siedebereich von etwa C₁₀ bis C₄₀.

Alternativ kann eine gut charakterisierte lokale Kohlenwasserstofffraktion im Bereich C₁₀ bis C₄₀ verwendet werden, um einen quantitativen und qualitativen Vergleich mit der Verunreinigung in der Probe zu erhalten. Es sollte darauf geachtet und sichergestellt werden, dass keine signifikante Fraktion den C₁₀ bis C₄₀ Bereich übersteigt.

5.2 Validierungsstandard, Mineralöl in Pentan.

Ein Validierungsstandard aus Mineralöl in Pentan ist herzustellen. Die auf 1 mg eingewogene Menge an Mineralöl ist zu notieren und der Gehalt in mg/kg ist zu berechnen. Der Mineralölgehalt muss in der Nähe des erwarteten Gehalts an Verunreinigungen in der LPG-Probe sein.

5.3 Retentionszeitstandard für die *n*-Alkane, eine Mischung, die mindestens C₁₀ und C₄₀ in einer Konzentration von (nominell) jeweils 5 mg/l enthält, gelöst in Pentan oder Heptan.

5.4 Lösemittel, Pentan für Gaschromatographie.

6 Geräte

ANMERKUNG Erfolgreich verwendete Säulen und Prüfbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben.

6.1 Gaschromatograph, ausgestattet mit einer LVOCI-Einspritzvorrichtung (Large Volume Cold on Column Injektor), einem linear temperaturprogrammierbaren Säulenofen und einem Flammenionisationsdetektor (FID) mit Datenverarbeitungssystem.

Zur Überprüfung der FID-Linearität darf Anhang E angewendet werden.

6.2 Lösemittelabblasventil, zum kontrollierten Abblasen des Hauptmaterials der Matrix.

6.3 Retentionssäule, unbeschichtete Edelstahlkapillare.

6.4 Rückhalte-Vorsäule, eine Säule mit einer stationären Phase aus Polydimethylsiloxan.

6.5 Analytische Säule, eine Säule mit einer stationären Phase aus Polydimethylsiloxan.

6.6 Säulenverbindung, eine geeignete Vorrichtung zur lecksicheren Verbindung der Retentionssäule mit einer Rückhalte-Vorsäule. Siehe Bild 1, das eine schematische Übersicht der Verbindungen im GC-Ofen und den Verbindungen zum Lösemittelabblasventil zeigt.

Tabelle 1 — Typische Säulenordnung

Geräteteile	Übliche Betriebsbedingungen
Ofenprogramm	35 °C für 3 min, 35 °C bis 340 °C bei 25 °C/min, 340 °C für 10 min
Eingabeprogramm	Typ: Kalt-auf-Säule Temp: 55 °C für 3 min, 55 °C bis 340 °C bei 25 °C/min, 340 °C für 9 min
Detektor-Einstellungen	Luftstrom: 400 ml/min Wasserstoffstrom: 40 ml/min Hilfsgasstrom: 20 ml/min Temperatur: 350 °C Datenrate: 20 Hz
Säulen	Retentionssäule: Sulfinert® ¹⁾ Edelstahl-Kapillare mit einem Außendurchmesser von 0,53 mm und einer Länge von 5 m Rückhalte-Vorsäule: 3 m HP-1, 0,53 mm, 2,65 µm Analytische Säule: HP-1, 30 m, 0,32 mm, 0,25 µm
Druckstation	Probenstrom: 2 ml/min Stickstoffdruck: 2 500 kPa Stickstoff-Spüldruck: 500 kPa
Flüssiggaseinspritzer	Einspritzung: 25 ms

1) Sulfinert® ist ein System zur Edelstahlbehandlung von Restek Co., 110 Brenner Circle, Bellefonte, PA 16823, USA. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN. Vergleichbare Produkte dürfen verwendet werden, sofern sichergestellt ist, dass sie zu denselben Ergebnissen führen.