

Handelsübliches Propan und Butan
Gaschromatographische Analyse

(ISO 7941 : 1988)

Deutsche Fassung EN 27 941 : 1993

DIN
EN 27 941

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm **ISO 7941**

Commercial propane and butane; Analysis by gas chromatography; (ISO 7941 : 1988);
 German version EN 27 941 : 1993

Propanes et butanes commerciaux; Analyse par chromatographie en phase gazeuse;
 (ISO 7941 : 1988); Version allemande EN 27 941 : 1993

Die Europäische Norm EN 27 941 : 1993 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm fällt in den Zuständigkeitsbereich des Technischen Komitees CEN/TC 19 „Prüfverfahren und Anforderungen für Mineralölerzeugnisse“ (Sekretariat: NNI, Niederlande). Die ihr zugrundeliegende Internationale Norm ISO 7941 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ (Sekretariat: ANSI, USA) ausgearbeitet.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 565 siehe DIN 4188 Teil 1 und DIN 17 599

ISO 4257 siehe DIN 51 610

Zitierte Normen

— in der Deutschen Fassung:

Siehe Abschnitt 2

— in nationalen Zusätzen:

DIN 4188 Teil 1 Siebböden; Drahtsiebböden für Analysensiebe; Maße

DIN 17 599 Ferrolegerungen; Korngrößen

DIN 51 610 Prüfung von Flüssiggasen; Probenahme

Internationale Patentklassifikation

C 07 C 009/08

C 07 C 009/10

C 10 L 003/12

G 01 N 033/22

Fortsetzung Seite 2
 und 13 Seiten EN-Norm

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Nationaler Anhang NA (informativ)

Validierung der gaschromatographischen Analysen von handelsüblichem Propan und Butan

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analysen dürfen verwendet werden, um verschiedene physikalische Eigenschaften zu berechnen: Dichte, Dampfdruck, Octanzahl, Heizwert.

Die erhaltenen Ergebnisse dürfen nicht zur Mengenermittlung im geschäftlichen Verkehr benutzt werden, jedoch ist die Verwendung gestattet, um Übereinstimmung mit Anforderungswerten zu ermitteln. Für diesen Fall wird empfohlen, die Analysen, auf denen alle Berechnungen beruhen, auf systematische Fehler oder Abweichungen zu überprüfen. Die Bestätigung, daß alle Komponenten der Mischung gut getrennt, identifiziert und gemessen wurden, ist erforderlich.

NA.1 Prinzip

Die Zuverlässigkeit der analytischen Ausrüstung wird durch die in Übereinstimmung mit dieser Norm durchgeführte Analyse von Referenzmischungen bekannter Zusammensetzung überprüft.

- nach einer längeren Betriebspause des Gaschromatographen (länger als 1 Woche);
- nach der Analyse eines mit freiem Wasser oder höheren Kohlenwasserstoffen ($>C^5$) verunreinigten Produktes;
- einmal im Monat bei normalem Gebrauch.

NA.2 Referenzmischungen (siehe Tabelle)

Zwei Mischungen sind zu verwenden:

- Eine propanreiche Mischung, die Propan als Hauptbestandteil enthalten muß und außerdem wenigstens die folgenden Komponenten: Ethan, Propen, Isobutan und *n*-Butan.
- Eine butanreiche Mischung, die Isobutan und *n*-Butan als Hauptbestandteile enthalten muß und außerdem wenigstens die folgenden Komponenten: Propan, 1-Buten, 2-cis- oder 2-trans-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien und *n*-Pentan.

NA.3 Probenahme

Die Probenahme ist ausschließlich in flüssiger Phase durchzuführen. Es ist darauf zu achten, daß keine Probe aus der Gasphase genommen wird, da sich sonst die Zusammensetzung der Referenzmischung ändert.

NA.4 Bewertung

Für jede Komponente darf der Unterschied zwischen dem Analysenergebnis und dem vom Hersteller angegebenen Wert den Wert für die Vergleichbarkeit des gaschromatographischen Analysenverfahrens nicht überschreiten.

NA.5 Häufigkeit der Überprüfung

Eine Überprüfung mittels der beiden Referenzmischungen ist wie folgt vorzunehmen:

- bei jedem Wechsel einer Trennsäule;

Tabelle NA.1:
Beispiel geeigneter Referenzmischungen

Komponente	Butanreiche Mischung % Massenanteile		Propanreiche Mischung % Massenanteile
Ethan	—	—	3
Propen	0,5	0,5	35
Propan	0,5	1,0	57
Isobutan	40,0	36,5	3
Isobuten	17,0	12,0	—
1-Buten	15,0	21,0	—
1,3-Butadien	0,5	1,0	—
<i>n</i> -Butan	10,0	13,0	1
2-trans-Buten	8,0	7,0	—
2-cis-Buten	7,5	6,0	—
Isopentan	0,5	1,5	1
<i>n</i> -Pentan	0,5	0,5	—
Hexane und höher	—	—	—

DK 665.725.3/4 : 543.544

Deskriptoren: Mineralölerzeugnis, Kohlenwasserstoff, Flüssiggas, Handelsübliches Propan, Handelsübliches Butan, Analyse, Gaschromatographie

Deutsche Fassung

Handelsübliches Propan und Butan

Gaschromatographische Analyse
(ISO 7941 : 1988)

Commercial propane and butane — Propanes et butanes commerciaux —
Analysis by gas chromatography — Analyse par chromatographie en phase
(ISO 7941 : 1988) gazeuse — (ISO 7941 : 1988)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1993-10-20 angenommen. Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die Forderungen der 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 den 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 Normenorganisationen von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien 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

Vorwort

Diese Europäische Norm ist die Anerkennung von ISO 7941 : 1988. Die Anerkennung von ISO 7941 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 "Prüfverfahren und Anforderungen für Mineralölerzeugnisse" empfohlen, unter dessen Zuständigkeit diese Europäische Norm künftig fällt.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 1994, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 1994 zurückgezogen werden.

Die Norm wurde angenommen, und entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind folgende Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

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

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 7941 : 1988 wurde vom CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

WARNUNG:

Sicherheitsmaßnahmen — Bei der Prüfung von Flüssiggas sind die entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen und sonstigen Vorschriften, die sich auf Installationen, Geräte und Lagerung beziehen, unbedingt zu beachten. Besondere Aufmerksamkeit ist auf folgende Punkte zu richten:

- Flüssiggas kann schwere Verbrennungen durch Kälte verursachen, und Hautkontakt mit der Flüssigkeit ist unbedingt zu vermeiden. Bei der Probeentnahme von Flüssiggas müssen Schutzbrille und Handschuhe getragen werden.
- Beim Ausströmen von Flüssiggas kann es zu elektrostatischen Aufladungen kommen, und die Gasflaschen müssen deshalb vor und während der Entnahme geerdet werden.

Wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, sind besondere Sicherheitsmaßnahmen einzuhalten. Vor allem muß die Wasserstoffleitung auf Lecks geprüft werden, insbesondere im Ofen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein gaschromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Flüssiggas (LPG) mit Ausnahme der Komponenten, deren Massenanteile kleiner als 0,1 % sind. Sie ist anwendbar auf die Analyse von Propan, Butan und deren handelsüblichen Gemischen, die gesättigte und ungesättigte C_2 -, C_3 -, C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe enthalten können. Sie ist nicht anwendbar auf "on-line" Chromatographie.

2 Normative Verweisungen

- ISO 565 Test sieves — Woven metal wire cloth, perforated plate and electroformed sheet — Nominal sizes of openings
- ISO 4257 Liquefied petroleum gases — Method of sampling¹⁾

¹⁾ Noch nicht veröffentlicht

3 Prinzip

Physikalische Trennung durch Gaschromatographie. Die Identifizierung der Komponenten geschieht dadurch, daß entweder eine Referenzmischung bekannter Zusammensetzung oder reine Kohlenwasserstoffe durch eine Trennsäule geschickt werden oder durch Vergleich mit den relativen Retentionsvolumina typischer Chromatogramme. Die Massenanteile der Komponenten werden aus den gemessenen Peakflächen und den jeweiligen Korrekturfaktoren berechnet.

4 Begriffe

4.1 Korrekturfaktor

Ein Faktor, der der Tatsache Rechnung trägt, daß gleiche Mengen verschiedener Komponenten im Detektor ungleiche Signale geben.

4.2 Peak

Der Teil des Chromatogramms, der das Detektorsignal registriert, während eine Komponente von der Trennsäule eluiert wird.

4.2.1 Peakfläche

Die Fläche, die vom Peak und der Basis-Linie begrenzt wird.

4.2.2 Peakhöhe

Der Abstand zwischen Peakspitze und Basislinie.

4.2.3 Peakbreite

Der Abschnitt auf der Basis-Linie, der durch die Tangenten der Wendepunkte auf jeder Seite des Peaks bestimmt wird.

Die **Halbwertsbreite** ist der Abschnitt auf einer parallel zur Basis-Linie auf halber Peakhöhe gezogenen Linie, der von den Seiten des Peaks begrenzt wird.

Falls die Basis-Linie von der Horizontalen abweicht, sind beide Messungen mittels einer Projektion dieser Abschnitte auf die horizontale Achse vorzunehmen.

4.2.4 Auflösungsvermögen

Der Grad, wie weit die Peaks zweier Komponenten sich überlagern, bzw. wie weit sie getrennt sind. Das Auflösungsvermögen wird mit Hilfe der Gleichung in Abschnitt 6.3.3 bestimmt. Werte unter 1 bedeuten Überlagerung, Werte über 1 Trennung der Komponenten.

4.3 Retention

4.3.1 Korrigierte Retentionszeit (bzw. Retentionsvolumen)

Die Zeitspanne (oder das Gasvolumen, das aus der Trennsäule austritt) zwischen dem Zeitpunkt der Elution nicht zurückgehaltenener Komponenten (z.B. Luft oder Methan) und dem Zeitpunkt der Elution der fraglichen Komponente, beide bezogen auf die Peakspitzen (Maxima). Wenn ein Flammenionisationsdetektor benutzt wird, darf die Luftpeakzeit aus den unkorrigierten Retentionszeiten dreier aufeinanderfolgender Normalparaffine wie folgt berechnet werden:

$$t_0 = \frac{t_1 t_3 - t_2^2}{t_1 + t_3 - 2t_2}$$

Dabei gilt:

- t_0 ist die Retentionszeit für die nicht zurückgehaltene Komponente;
- t_1 ist die Retentionszeit für die Komponente 1;
- t_2 ist die Retentionszeit für die Komponente 2;
- t_3 ist die Retentionszeit für die Komponente 3.

4.3.2 Relative Retention

Das Verhältnis der korrigierten Retentionszeit (bzw. des Retentionsvolumens) einer Komponente zu der einer Komponente eines Referenzstandards.

4.4 Innere Standardisierung

Das Verfahren, mit dem der Massenanteil einer Komponente ermittelt wird, indem die korrigierte Peakfläche (das Produkt von gemessener Peakfläche und Korrekturfaktor) mit der Summe der korrigierten Peakflächen aller Komponenten verglichen wird.

5 Chemikalien

5.1 Trägergas

Wasserstoff (siehe **WARNUNG** auf Seite 3), Helium oder Stickstoff, frei von Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Wasser.

5.2 Referenzgase

Reine Gase oder Gasgemischungen bestätigter Zusammensetzung mit Siedepunkten im Siedebereich von Flüssiggas.

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Jeder Gaschromatograph darf verwendet werden, der die folgenden wesentlichen Bauteile enthält und den in Abschnitt 6.2 bis 6.7 festgelegten Anforderungen genügt:

- a) Vorrichtung zur Durchflußregelung des Trägergases;
- b) Probeneinlaßteil (siehe 6.2);
- c) Ofen mit geeigneter Trennsäule oder Trennsäulen;
- d) Detektor (siehe 6.4);
- e) Kompensationsschreiber und, in der Regel, ein Integrator oder Computer (siehe 6.5).

6.2 Probeneinlaßteil

Eine Vorrichtung, die es ermöglicht, flüssige Probenanteile von 0,5 bis 1 µl einzubringen oder eine solche, die es ermöglicht, gasförmige Probenanteile bis zu 0,5 ml einzubringen.

6.3 Trennsäule

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Trennsäulentypen haben sich als geeignet erwiesen und werden empfohlen. Andere Trennsäulen dürfen verwendet werden, wenn das Auflösungsvermögen die Kriterien nach 6.3.3 erfüllt und die relativen Retentionen anderer Kohlenwasserstoffe genau bekannt sind.

6.3.1 Trennsäulenwerkstoffe

Die Trennsäulenrohre haben aus Glas, Kupfer, rostfreiem Stahl oder Aluminium zu bestehen und folgende Maße und Gestalt zu besitzen.

6.3.1.1 Maße

- a) Für handelsübliches Propan, 8 m belegt mit Di-*n*-butylmaleat + 3 m belegt mit ββ'-Oxydipropionitril.
- b) Für handelsübliches Butan, 8 m belegt mit Di-*n*-butylmaleat
- c) Alternativ zur Anwendung auf beide Erzeugnisse, 6 m belegt mit Sebacitril (1,8-Dicyano-octan)

Für die Trennsäulenrohre wird ein innerer Durchmesser zwischen 2 mm und 5 mm empfohlen. Der äußere Durchmesser der Trennsäulenrohre ist passend zum Gaschromatographen zu wählen.

6.3.1.2 Gestalt

Jede geeignete spiralförmige Wicklung, die ohne scharfe Knicke in den Ofen paßt.

6.3.2 Füllung

6.3.2.1 Trägermaterial

Chromosorb P¹⁾, säuregewaschen und gesiebt, um den Anteil zwischen 180 µm und 250 µm zu erhalten (siehe ISO 565).

6.3.2.2 Stationäre Phase

Chemische Verbindungen:

- Di-*n*-butylmaleat und ββ'-Oxydipropionitril (siehe 6.3.1.1 a) und 6.3.1.1 b))
- Sebacitril (1,8-Dicyano-octan) (siehe 6.3.1.1 c))

Belegungsgrad:

- 25 g der stationären Phase auf 75 g des Trägermaterials für die Trennsäulen nach 6.3.1.1 a) und 6.3.1.1 b)
- 20 g der stationären Phase auf 80 g des Trägermaterials für die Trennsäule nach 6.3.1.1 c)

Lösemittel:

- Pentan für die Trennsäulen nach 6.3.1.1 a) und 6.3.1.1 b)
- Dichlormethan oder Toluol für die Trennsäule nach 6.3.1.1 c)

Verfahren zur Belegung:

- 25 g (oder 20 g für die Trennsäule nach 6.3.1.1 c)) der stationären Phase werden in so viel Lösemittel aufgelöst, daß die 75 g (oder 80 g für die Trennsäule nach 6.3.1.1 c)) des Trägermaterials völlig von der Lösung bedeckt sind.

¹⁾ Chromosorb P ist der Handelsname eines verfügbaren Produktes. Diese Information wird den Anwendern dieser Internationalen Norm als Erleichterung gegeben und bedeutet keine Unterstützung des genannten Produktes durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn nachgewiesen wird, daß diese zu den gleichen Ergebnissen führen.