

DIN EN ISO 3924



ICS 75.080

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung der Siedebereichsverteilung –
Gaschromatographisches Verfahren (ISO 3924:2010);
Deutsche Fassung EN ISO 3924:2010**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution –
Gas chromatography method (ISO 3924:2010);
German version EN ISO 3924:2010

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO 3924:2010);
Version allemande EN ISO 3924:2010

Gesamtumfang 29 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 3924:2010) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and lubricants“ erarbeitet.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-42 AA „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“.

Im Vergleich zu ISO 3924:1999 wurden zwei informative Anhänge aufgenommen sowie Ergänzungen zu den Begriffen eingearbeitet.

Anhang A enthält im Wesentlichen eine Tabelle mit Korrelationsdaten und Ergänzungen zur Durchführung ohne Änderung des Anwendungsbereiches. Mit dieser Information wird die ISO 3924, wie sie 1999 veröffentlicht wurde, zu einem Dokument auf dem neuesten Stand, welches das Verfahren in der aktuellen Praxis beschreibt, wobei das Basisverfahren nicht geändert wurde. Die Daten in diesem Anhang erlauben den Bezug auf moderne, globale Spezifikationen, z. B. für Flugkraftstoffe. Dies unterstreicht die Tatsache, dass Verfügbarkeit dieser chemometrischen Daten in einer ISO-Norm die Anwendung in diesen speziellen Fällen unterstützt.

Zweitens besteht wegen der extensiven Anwendung der ISO 3924 sowie der Bezugnahme in vielen Kraftstoffspezifikationen eine Notwendigkeit für schnellere Analysen — ohne irgendeine Geräteanpassung ist es möglich, die Analysenzeit um den Faktor 5 zu verringern. Der informative Anhang B beschreibt, was hierzu erforderlich ist.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden nationalen Dokumente hingewiesen:

ISO 3170 siehe DIN EN ISO 3170

ISO 3171 siehe DIN EN ISO 3171

ISO 3405 siehe DIN EN ISO 3405

ISO 4259 siehe DIN EN ISO 4259

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme*

DIN EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen*

DIN EN ISO 3405, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck*

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —
Bestimmung der Siedebereichsverteilung —
Gaschromatographisches Verfahren
(ISO 3924:2010)

Petroleum products —
Determination of boiling range distribution —
Gas chromatography method
(ISO 3924:2010)

Produits pétroliers —
Détermination de la répartition dans l'intervalle de
distillation —
Méthode par chromatographie en phase gazeuse
(ISO 3924:2010)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 13. Februar 2010 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 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, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Chemikalien und Materialien	5
6 Geräte	7
7 Probenahme	9
8 Vorbereiten der Geräte	9
9 Kalibrierung	12
10 Durchführung	15
11 Berechnung	16
12 Angabe der Ergebnisse	17
13 Präzision	17
14 Prüfbericht	18
Anhang A (informativ) Berechnung äquivalenter Werte zu ISO 3405	19
Anhang B (informativ) Beschleunigtes Analysenverfahren	21
Anhang C (informativ) Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen, die keine <i>n</i>-Alkane sind	23

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 3924:2010) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird, in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and lubricants“ erarbeitet.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis August 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis August 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte 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, 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, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Internationalen 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 im Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes von Mineralölerzeugnissen fest. Das Verfahren ist anwendbar auf Mineralölprodukte und Fraktionen mit einem Siedepunkt von 538 °C oder niedriger bei Atmosphärendruck, wie nach dieser Internationalen Norm bestimmt. Diese Internationale Norm ist nicht anwendbar auf Ottokraftstoff oder dessen Komponenten. Das Verfahren ist beschränkt auf Produkte mit einem Siedebereich größer als 55 °C und mit einem Dampfdruck, der niedrig genug ist, um eine Probenahme bei Umgebungstemperatur zu erlauben.

Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich auf Proben mit Gehalten an Biodiesel bis zu 10 % (V/V) angewandt.

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

ISO 3170:2004, *Petroleum liquids — Manual sampling*

ISO 3171:1988, *Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling*

ISO 3405:2000, *Petroleum products — Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure*

ISO 4259:2006, *Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Siedebeginn

en: Initial Boiling Point

IBP

der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 0,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

3.2

Siedeende

en: Final Boiling Point

FBP

der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 99,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

3.3

Flächenrate

Anzahl der erhaltenen Datenflächen je Zeiteinheit zur Interpretation des kontinuierlichen (analogen) Detektorsignals während der Analyse

ANMERKUNG Die Flächenrate wird in Hertz angegeben (z. B. Fläche je Sekunde).

4 Kurzbeschreibung

Ein Potential wird auf eine gaschromatographische Säule aufgegeben, welche die Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte auftrennt. Die Säulentemperatur wird mit reproduzierbarer Geschwindigkeit erhöht, und die Fläche unter dem Chromatogramm wird im Analysenverlauf aufgezeichnet. Auf der Zeitachse werden aus einer unter identischen Bedingungen ermittelten Kalibrierkurve einer Mischung mit bekannten Kohlenwasserstoffen, die den erwarteten Siedebereich abdecken, Siedepunkte zugeordnet. Aus diesen Daten wird der Siedeverlauf berechnet.

Anhang A enthält ein Korrelationsmodell zur Berechnung des Destillationsverlaufes (ISO 3405, IP 123 [6] oder ASTM D 86 [5]) äquivalenten Daten aus der gaschromatographischen Bestimmung des Siedeverlaufes nach dieser Norm.

Anhang B beschreibt ein alternatives Schnellverfahren.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Stationäre Phase für Säulen, unpolar, die Kohlenwasserstoffe nach Siedepunkten getrennt

ANMERKUNG Die folgenden Materialien wurden erfolgreich als flüssige Phasen eingesetzt:

- a) Für gepackte Säulen:
 - Silikon UC-W98;
 - Silikon GE-SE-30;
 - Silikon OV-1;
 - Silikon OV-101.
- b) Für Kapillarsäulen:
 - Polydimethylsiloxan.

5.2 Trägermaterial für gepackte Säulen, besteht gewöhnlich aus zermahlener Schamotte oder chromatographischer Diatomeen-Erde.

Korngröße und Belegung müssen so gewählt werden, dass sich optimale Auflösung und Analysenzeit ergibt.

ANMERKUNG Im Allgemeinen hat sich eine Belegung von 3 % bis 10 % als sehr zufrieden stellend erwiesen.

5.3 Trägergas, Helium oder Wasserstoff für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, oder Stickstoff, Helium oder Argon für Flammenionisationsdetektoren.

5.4 Kalibrier Mischung, eine eingewogene Mischung von Kohlenwasserstoffen, die den Bereich von C₅ bis C₄₄ abdecken und in Schwefelkohlenstoff (5.6) gelöst sind.

Die folgende Mischung von *n*-Alkanen hat sich für die meisten Proben als zufrieden stellend erwiesen: C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₄₄. Mindestens eine Komponente der Mischung muss einen Siedepunkt unter dem Siedebeginn der Probe haben, und mindestens eine Komponente muss einen Siedepunkt über dem Siedeende der Probe haben. Die Siedepunkte von Alkanen sind in der Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1 — Siedepunkte von *n*-Alkanen

C-Zahl	Siedepunkt °C	C-Zahl	Siedepunkt °C
2	−89	24	391
3	−42	25	402
4	0	26	412
5	36	27	422
6	69	28	431
7	98	29	440
8	126	30	449
9	151	31	458
10	174	32	466
11	196	33	474
12	216	34	481
13	235	35	489
14	254	36	496
15	271	37	503
16	287	38	509
17	302	39	516
18	316	40	522
19	330	41	528
20	344	42	534
21	356	43	540
22	369	44	545
23	380	—	—

ANMERKUNG Es wird angenommen, dass das API-Projekt 44 [1] die ursprünglichen Siedepunktswerte der *n*-Alkane für die erste und zweite Ausgabe dieser Internationalen Norm geliefert hat. Jedoch haben sich über die Jahre hinweg einige Werte, die sowohl im API-Projekt 44 (Thermodynamics Research Center Hydrocarbon Project) als auch in dem Prüfverfahren enthalten sind, geändert. Somit sind die Werte nicht länger gleichwertig. Diese Tabelle stellt die derzeitigen Siedepunktswerte von *n*-Alkanen dar, wie sie von ISO, ASTM und dem Energy Institute anerkannt werden.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, dass die Endkonzentration für gepackte Säulen etwa 10 Volumenteile Kohlenwasserstoffmischung auf 100 Volumenteile Schwefelkohlenstoff beträgt. Für Kapillarsäulen sollte die Endkonzentration etwa 1 Volumenteil Kohlenwasserstoffmischung auf 100 Volumenteile Schwefelkohlenstoff betragen.

Wenn die zu untersuchende Probe signifikante Mengen an *n*-Alkanen enthält, die auf dem Chromatogramm zu identifizieren sind, dürfen diese Peaks als interne Siedepunktkalibrierung benutzt werden. Es ist jedoch ratsam, zur sicheren Peakidentifizierung die Kalibriermischung zu verwenden.

Propan und Butan können der Kalibriermischung ohne genaue Mengenbestimmung zugefügt werden, falls dies nach 5.4 erforderlich sein sollte. Dies darf durch Einbringen einer kleinen Menge des Kohlenwasserstoffgases in das Kalibriergemisch, das sich in einem mit Septum verschlossenen Fläschchen befindet, mit Hilfe einer Gasspritze geschehen.

Falls andere stationäre Phasen als die in der Anmerkung zu 5.1 angegebenen benutzt werden, sind einige Alkylbenzole über den Siedebereich zu überprüfen, um sicherzustellen, dass die Säule nach Siedepunkten trennt (siehe Anhang C), und zwar Alkylbenzole wie *o*-Xylol, *n*-Butylbenzol, 1,3,5-Triisopropylbenzol, *n*-Decylbenzol und *n*-Tetradecylbenzol.

5.5 Referenzmaterial

Als primäres Referenzmaterial ist zu verwenden „ASTM Reference Gas Oil No. 1“.

5.6 Kohlenstoffdisulfid, CS₂, Reinheitsgrad „zur Analyse“.

6 Geräte

6.1 Gaschromatograph

Jeder Gaschromatograph, der die folgenden Leistungsmerkmale aufweist, darf verwendet werden.

6.1.1 Detektor, entweder vom Typ Flammenionisation oder Wärmeleitfähigkeit.

Der Detektor muss genügend empfindlich sein, um einen Massenanteil von 1,0 % (*m/m*) Dodecan mit einer Peakhöhe von mindestens 10 % der vollen Skala des Rekorders unter den Bedingungen dieser Internationalen Norm zu erkennen, und zwar ohne Verlust an Auflösung wie in 8.3 definiert. Bei diesem Empfindlichkeitsniveau muss der Detektor so stabil sein, dass die Basisdrift nicht mehr als 1 % der vollen Skala je Stunde beträgt. Der Detektor muss kontinuierlich betriebsfähig sein bei einer Temperatur, die der maximal verwendeten Säulentemperatur entspricht. Der Detektor muss so an die Säule angeschlossen sein, dass Kältebrücken zwischen Detektor und Säule vermieden werden.

ANMERKUNG Es ist nicht sinnvoll, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bei Temperaturen einzusetzen, die höher als die maximale Säulentemperatur sind. Betrieb bei höheren Temperaturen dient nur einer Verkürzung der Detektorlebensdauer und führt im Allgemeinen zu höherem Rauschen und größerer Drift.

6.1.2 Programmierbare Säulentemperierung, die den Betrieb über einen programmierbaren Temperaturbereich ermöglicht, der groß genug ist, um eine Retentionszeit von mindestens 1 min für den Siedebeginn zu erhalten und die gesamte Probe innerhalb des Temperaturanstiegs zu eluieren.

Die Programmierrate muss genügend reproduzierbar sein, um eine Wiederholbarkeit der Retentionszeit von 6 s für jede Komponente der Kalibrier Mischung (5.4) zu erhalten.

Wenn der Siedebeginn weniger als etwa 93 °C beträgt, kann eine Säulentemperatur unterhalb der Raumtemperatur erforderlich sein. Sehr niedrige Anfangssäulentemperaturen müssen jedoch vermieden werden, damit die stationäre Phase flüssig bleibt. Die Anfangstemperatur der Säule muss nur niedrig genug sein, um eine Kalibrierkurve nach den Anforderungen dieser Internationalen Norm zu erhalten.

6.1.3 Probenaufgabesystem, entweder fähig, einen kontinuierlichen Betrieb bei einer der maximalen Säulentemperatur äquivalenten Temperatur sicherzustellen, oder bestehend aus einem On-Column-Injektionsmodul mit Temperaturprogrammierung der gesamten Säule, einschließlich der Probenaufgabe, bis zur maximal erforderlichen Temperatur.

Das Probenaufgabesystem muss so an die chromatographische Säule angeschlossen sein, dass Kältebrücken zwischen Aufgabesystem und der Säule vermieden werden.

6.2 Säule

Jede Säule, die unter den Prüfbedingungen Trennungen in der Reihenfolge der Siedepunkte nach Tabelle 1 ergibt und eine Säulenauflösung, *R*, von mindestens 3 besitzt, darf verwendet werden. Übliche Bedingungen zum Betreiben von Säulen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.