

DIN EN ISO 3924



ICS 75.080

Ersatz für
DIN EN ISO 3924:2017-01

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Siedeverlaufs –
Gaschromatographisches Verfahren (ISO 3924:2019);
Deutsche Fassung EN ISO 3924:2019**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution –
Gas chromatography method (ISO 3924:2019);
German version EN ISO 3924:2019

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO 3924:2019);
Version allemande EN ISO 3924:2019

Gesamtumfang 54 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 3924:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem 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 (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-42 AA „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen 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*

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 3924:2017-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das beschleunigte Verfahren wurde aus Anhang B in den Haupttext verschoben. Es wird als Verfahren B beschrieben und umfasst eine Berechnung der Präzision und systematischen Abweichung im Verhältnis zu Verfahren A (Originalverfahren);
- b) ein neuer Anhang wurde hinzugefügt, der die neu festgelegten Siedepunkte für *n*-Alkane enthält, um das Verfahren technisch gleichwertig mit IP 406 und ASTM D2887 zu erhalten;
- c) Anhang E und Anhang F mit Angaben zur Verwendung von alternativen Trägergasen wurden hinzugefügt;
- d) mehrere Sicherheitswarnhinweise wurden aufgenommen und redaktionelle Aktualisierungen vorgenommen.

Frühere Ausgaben

DIN EN ISO 3924: 2010-06, 2017-01

* Zurückgezogene Norm. Ersetzt durch DIN EN ISO 4259-1:2018-04 und DIN EN ISO 4259-2:2018-04.

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 und verwandte Produkte mit natürlichem oder synthetischem Ursprung — Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck*

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

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —
Bestimmung des Siedeverlaufs —
Gaschromatographisches Verfahren (ISO 3924:2019)

Petroleum products —
Determination of boiling range distribution —
Gas chromatography method (ISO 3924:2019)

Produits pétroliers —
Détermination de la répartition dans l'intervalle de
distillation —
Méthode par chromatographie en phase gazeuse
(ISO 3924:2019)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 30. Juni 2019 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	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Chemikalien und Materialien	7
6 Prüfgerät	10
7 Probenahme	13
8 Vorbereitung der Geräte	13
8.1 Säulenvorbereitung	13
8.1.1 Allgemeines	13
8.1.2 Gepackte Säulen	13
8.1.3 Kapillarsäulen	13
8.2 Chromatograph	14
8.3 Säulenauflösung	14
8.4 Detektorkontrolle	15
8.5 Peakschiefe	15
9 Kalibrierung	16
9.1 Analysenablaufprotokoll	16
9.2 Basislinienkorrektur	17
9.3 Kalibrierung der Retentionszeit gegen den Siedepunkt	17
9.4 Referenzmaterialanalyse	18
10 Durchführung	19
10.1 Probenvorbereitung	19
10.2 Probenanalyse	20
11 Berechnung	20
12 Angabe der Ergebnisse	20
13 Präzision	21
13.1 Allgemeines	21
13.2 Wiederholbarkeit, Verfahren A	21
13.3 Vergleichbarkeit, Verfahren A	22
13.4 Wiederholbarkeit, Verfahren B	22
13.5 Vergleichbarkeit, Verfahren B	22
13.6 Systematische Abweichung	23
14 Prüfbericht	24
Anhang A (informativ) Berechnung von zu ISO 3405 äquivalenten Werten	25
A.1 Allgemeines	25
A.2 Durchführung	25
A.3 Begründung	25

A.4	Berechnung der prozentualen Volumenausbeute bei Temperaturgrenzintervallen	26
A.5	Präzision und systematische Abweichung	27
Anhang B (normativ) Festgelegte Werte und Grenزابweichungen für Referenzmaterialien		28
B.1	Festgelegte Werte	28
B.2	Grenزابweichungen	29
Anhang C (informativ) Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen, die keine normalen <i>n</i> -Alkane sind		30
Anhang D (informativ) Überarbeitung des Siedepunkts		34
Anhang E (informativ) Wasserstoff und Stickstoff als alternative Trägergase bei Anwendung von Verfahren B		35
E.1	Allgemeines	35
E.2	Trägergas Wasserstoff	35
E.2.1	Allgemeines	35
E.2.2	Präzision und systematische Abweichung für Verfahren B bei der Verwendung von H ₂ als Trägergas	37
E.3	Trägergas Stickstoff	39
E.3.1	Allgemeines	39
E.3.2	Präzision und systematische Abweichung für Verfahren B bei der Verwendung von N ₂ als Trägergas	41
Anhang F (informativ) Wasserstoff und Stickstoff als Trägergase bei Anwendung von Verfahren A		44
F.1	Allgemeines	44
F.2	Trägergas Wasserstoff	44
F.3	Trägergas Stickstoff	48
F.3.1	Allgemeines	48
Literaturhinweise		50

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 3924:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem 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 2020, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2020 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 ISO 3924:2016.

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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 3924:2019 wurde von CEN als EN ISO 3924:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28, *Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources* erarbeitet.

Dieses Verfahren beruhte ursprünglich auf den kombinierten Verfahren IP 406 [3] und ASTM D2887 [4].

Diese fünfte Ausgabe ersetzt die vierte Ausgabe (ISO 3924:2016), die technisch überarbeitet wurde. Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- Das beschleunigte Verfahren wurde aus Anhang B in den Haupttext verschoben. Es wird als Verfahren B beschrieben und umfasst eine Berechnung der Präzision und systematischen Abweichung im Verhältnis zu Verfahren A (Originalverfahren).
- Ein neuer Anhang wurde hinzugefügt, der die neu festgelegten Siedepunkte für *n*-Alkane enthält, um das Verfahren technisch gleichwertig mit IP 406 und ASTM D2887 zu erhalten.
- Anhang E und Anhang F mit Angaben zur Verwendung von alternativen Trägergasen wurden hinzugefügt.
- Mehrere Sicherheitswarnhinweise wurden aufgenommen und redaktionelle Aktualisierungen vorgenommen.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

WARNUNG — 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.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufs von Mineralölerzeugnissen fest. Das Verfahren ist anwendbar auf Mineralölerzeugnisse und Fraktionen mit einem nach diesem Dokument bestimmten atmosphärischen Siedeende von 538 °C oder darunter. Dieses Dokument gilt nicht für Ottokraftstoffproben oder Ottokraftstoffkomponenten. Das Verfahren ist beschränkt auf Erzeugnisse mit einem Siedebereich größer als 55 °C und mit einem Dampfdruck, der niedrig genug ist, um eine Probenahme bei Umgebungstemperatur zu ermöglichen.

Dieses Dokument beschreibt zwei Verfahren.

- a) Verfahren A bietet eine größere Auswahl von Säulen und Analysenbedingungen, wie z. B. gepackte Säulen und Kapillarsäulen, sowie einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor zusätzlich zum Flammenionisationsdetektor. Die Analysenzeit liegt zwischen 14 min und 60 min.
- b) Verfahren B ist auf nur drei Kapillarsäulen begrenzt und erfordert keine Probenverdünnung. Die Analysenzeit wird auf etwa 8 min verringert.

Beide Verfahren wurden erfolgreich auf Proben mit einem Gehalt von Fettsäuremethylestern (FAME, en: fatty acid methyl ester) bis zu 20 % (Volumenanteil) angewendet

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

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).

ISO 3170, *Petroleum liquids — Manual sampling*

ISO 3171, *Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling*

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 <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1

Siedebeginn

IBP

(en: initial boiling point)

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

3.2

T10, T30, T50, T70, T90

Temperatur (T), die der Retentionszeit entspricht, bei der die Netto-Flächensumme 10 %, 30 %, 50 %, 70 % oder 90 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

3.3

Siedeende

FBP

(en: final boiling point)

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

3.4

Flächenabschnittsrate

Anzahl der erhaltenen Datenabschnitte je Zeiteinheit zur Integration des kontinuierlichen (analogen) chromatographischen Detektorsignals während der Analyse

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Flächenabschnittsrate wird in Hz angegeben (z. B. Flächenabschnitte je Sekunde).

4 Kurzbeschreibung

Eine Probe 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 während der Analyse aufgezeichnet. Siedepunkte werden einer Zeitachse zugeordnet, die auf Basis einer Kalibrierkurve festgelegt wurde, welche unter identischen Bedingungen für ein Gemisch aus bekannten Kohlenwasserstoffen, die den erwarteten Siedebereich abdecken, bestimmt wurde. Aus diesen Daten wird der Siedeverlauf erhalten.

Anhang A enthält ein Korrelationsmodell zur Berechnung der äquivalenten Daten der physikalischen Destillation [1], [5], [6] aus der Analyse des Siedeverlaufs durch gaschromatographische Bestimmung nach diesem Dokument.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Stationäre Phase für Säulen, unpolar, welche die Kohlenwasserstoffe nach der Reihenfolge ihrer Siedepunkte eluiert.

ANMERKUNG Die folgenden Materialien wurden erfolgreich als flüssige Phasen eingesetzt, andere stationäre Phasen können verwendet werden, siehe 6.2.

Für gepackte Säulen:

- Silikonkautschuk UC-W98;
- Silikonkautschuk GE-SE-30;
- Silikonkautschuk OV-1;
- Silikonkautschuk OV-101.

Für Kapillarsäulen:

- Polydimethylsiloxan.

5.2 Trägermaterial für gepackte Säulen, üblicherweise bestehend aus zermahlener Schamotte oder chromatographischer Diatomeen-Erde (Kieselgur).

Korngröße und Beladung müssen so gewählt werden, dass sich optimale Auflösung und Analysenzeit ergeben.

ANMERKUNG Im Allgemeinen hat sich eine Beladung von 3 % bis 10 % als sehr zufriedenstellend erwiesen.

5.3 Trägergas, mit einer Mindestreinheit von 99,995 %, bestehend aus:

- a) Helium für Flammenionisationsdetektoren (FID) oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren;
- b) zur Verwendung von Stickstoff oder Wasserstoff als Trägergas siehe Anhang E und Anhang F.

ACHTUNG — Helium und Stickstoff sind verdichtete Gase unter hohem Druck. Wasserstoff ist ein sehr leicht entflammbares Gas unter hohem Druck.

5.4 Wasserstoff, Reinheit geeignet für FID.

ACHTUNG — Wasserstoff ist ein sehr leicht entflammbares Gas unter hohem Druck.

5.5 Druckluft, frei von Öl und Wasser, festgelegt für FID.

ACHTUNG — Druckluft ist ein Gas unter hohem Druck und fördert die Verbrennung.

5.6 Kalibriergemisch, bestehend aus einem genau eingewogenen Gemisch von *n*-Alkanen, das den Bereich von C₅ bis C₄₄ abdeckt und in Kohlenstoffdisulfid (5.8) gelöst ist.

Für gepackte Säulen sollte die Endkonzentration in Masse etwa 10 Teile Gemisch von *n*-Alkanen auf 100 Teile Kohlenstoffdisulfid betragen. Für Kapillarsäulen sollte die Endkonzentration in Masse etwa 1 Teil Gemisch von *n*-Alkanen auf 100 Teile Kohlenstoffdisulfid betragen.

Das folgende Gemisch von *n*-Alkanen hat sich für die meisten Proben als zufriedenstellend erwiesen: C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₄₄. Mindestens eine Komponente des Gemischs muss einen Siedepunkt unter dem Siedebeginn (IBP) der Probe haben, und mindestens eine Komponente muss einen Siedepunkt über dem Siedeende (FBP) der Probe haben. Die Siedepunkte der *n*-Alkane sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Wenn die zu untersuchende Probe signifikante Mengen an *n*-Alkanen enthält, die auf dem Chromatogramm identifiziert werden können, können diese Peaks als interne Siedepunktkalibrierung verwendet werden. Es ist jedoch ratsam, zur sicheren Peakidentifizierung das Kalibriergemisch zu verwenden.

Propan und Butan können, falls erforderlich, dem Kalibriergemisch ohne genaue Mengenangabe zugefügt werden, um 5.6 zu entsprechen. Dies kann durch Einbringen einer kleinen Menge des Kohlenwasserstoffgases in das Kalibriergemisch, das sich in einem mit Septum verschlossenen Fläschchen befindet, mit Hilfe einer Gasspritze erfolgen.

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

5.7 Referenzmaterial, als primäres Referenzmaterial ist ASTM-Referenzgasöl Nr. 1 oder Nr. 2 (wie in Anhang B festgelegt) zu verwenden.

5.8 Kohlenstoffdisulfid, zur Analyse oder besser (CAS-Nr. 75-15-0).

ACHTUNG — Kohlenstoffdisulfid ist sehr flüchtig, entflammbar und giftig.

Tabelle 1 — Siedepunkte von normalen *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 [5] die ursprünglichen Siedepunktswerte der *n*-Alkane für die früheren Ausgaben dieses Dokuments geliefert hat. Allerdings haben sich über die Jahre hinweg einige Werte, die sowohl im API-Projekt 44 (Thermodynamics Research Center Hydrocarbon Project) als auch in den Prüfverfahren enthalten sind, geändert und sind nicht länger gleichwertig. Diese Tabelle stellt die derzeitigen Siedepunktswerte von normalem Paraffin dar, wie sie von ISO, ASTM und dem Energy Institute anerkannt werden. Anhang D enthält Angaben zu überarbeiteten Siedepunkten.

6 Prüfgerät

6.1 Chromatograph, jeder Gaschromatograph, der die folgenden Leistungsmerkmale aufweist, kann verwendet werden.

6.1.1 Detektor, entweder vom Flammenionisations- oder Wärmeleitfähigkeitstyp.

Der Detektor muss empfindlich genug sein, um unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen einen Massenanteil von 1,0 % Dodecan mit einer Peakhöhe von mindestens 10 % der vollen Skala zu erkennen, und zwar ohne Verlust der in 8.3 definierten Auflösung. Bei diesem Empfindlichkeitsniveau muss der Detektor so stabil sein, dass die Basislinienverschiebung nicht mehr als 1 % der vollen Skala je Stunde beträgt. Der Detektor muss bei einer Temperatur, die der verwendeten höchstmöglichen Säulentemperatur entspricht, durchgehend betriebsfähig sein. Der Detektor muss so an die Säule angeschlossen sein, dass jegliche Kältebrücken zwischen Detektor und Säule vermieden werden.

ANMERKUNG Es ist nicht sinnvoll, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bei Temperaturen einzusetzen, die höher als die höchstmögliche Säulentemperatur sind. Betrieb bei höheren Temperaturen verkürzt nur die Detektorlebensdauer und führt im Allgemeinen zu höherem Rauschen und größerer Verschiebung.

6.1.2 Programmierbare Säulentemperierung, die den Betrieb über einen programmierbaren Temperaturbereich ermöglicht, der ausreichend ist, um eine Retentionszeit von mindestens 1 min für den IBP zu erhalten und die gesamte Probe innerhalb der Temperaturrampe zu eluieren.

Die Programmierrate muss ausreichend reproduzierbar sein, um eine Wiederholbarkeit der Retentionszeit von 6 s für jede Komponente des Kalibriergemischs (5.6) zu erhalten.

6.1.3 Kryogene Säulenkühlung. Wenn Proben mit IBP von weniger als 93 zu analysieren sind, sind Anfangstemperaturen der Säule unterhalb der Umgebungstemperatur erforderlich. Dies wird üblicherweise durch Hinzufügen einer Quelle für entweder flüssiges Kohlenstoffdioxid oder flüssigen Stickstoff erreicht, gesteuert über den Schaltkreis für die Ofentemperatur.

Sehr niedrige Anfangssäulentemperaturen müssen jedoch vermieden werden, um sicherzustellen, dass die stationäre Phase flüssig bleibt. Die Anfangstemperatur der Säule muss nur niedrig genug sein, um eine Kalibrierkurve nach den Anforderungen dieses Dokuments zu erhalten.

6.1.4 Probenaufgabesystem. Einlassteile mit temperaturprogrammierbarer Verdampfung (PTV, en: programmed temperature vaporization) oder Verdampfung auf der Säule (en: Cool on-column) sind für dieses Verfahren zu verwenden.

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

6.2 Säule. Jede Säule und jede Prüfbedingung kann verwendet werden, sofern unter den Prüfbedingungen Trennungen in der Reihenfolge der Siedepunkte nach Tabelle 1 und eine Säulenauflösung, R_c , von mindestens drei (siehe 8.3) erhalten werden. Typische Betriebsbedingungen für die Säulen sind in Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 2 — Typische Betriebsbedingungen für gepackte Säulen — Verfahren A

Parameter	Säule 1
Säulenlänge (m)	0,7
Außendurchmesser der Säule (mm)	3,2
Stationäre Phase	OV-101
Beladung in %	5
Trägermaterial	G ^a
Korngröße des Trägermaterials (µm)	80/100
Anfangstemperatur der Säule (°C)	−40
Endtemperatur der Säule (°C)	350
Programmierrate (°C/min)	10
Trägergas	Helium
Trägergasfluss (ml/min)	30
Einlass	Gepacktsäuleneinlass
Detektor	FID
Detektortemperatur (°C)	370
Injektoreingangstemperatur (°C)	370
Probenvolumen (µl), unverdünnt	0,5
^a Dioxosilan.	

Tabelle 3 — Typische Betriebsbedingungen für Kapillarsäulen — Verfahren A

Parameter	Säule 2	Säule 3
Säulenlänge (m)	5	10
Innendurchmesser der Säule (mm)	0,53	0,53
Säule	PDMS	PDMS
Dicke der stationären Phase (µm)	0,88	2,65
Trägergas	Helium	Helium
Trägergasfluss (ml/min)	12	20
Anfangstemperatur der Säule (°C)	35	40
Endtemperatur der Säule (°C)	350	350
Programmierrate (°C/min)	10	15
Endzeitpunkt bei Endtemperatur der Säule (min)	4	4
Detektor	FID	FID
Detektortemperatur (°C)	380	350
Injektortemperatur (°C)	Verdampfung auf der Säule (en: Cool on-column)	Verdampfung nach Temperaturprogramm
Probenvolumen (µl)	1	0,2
Probenkonzentration [% (Massenanteil)]	10	unverdünnt
Legende PDMS = Polydimethylsiloxan.		

Tabelle 4 — Typische Betriebsbedingungen für die beschleunigte Analyse — Verfahren B

Parameter	Säule 1	Säule 2	Säule 3
Säulenlänge (m)	10	5	7,5
Innendurchmesser der Säule (mm)	0,53	0,53	0,53
Stationäre Phase	PDMS ^a	PDMS ^a	PDMS ^a
Dicke der stationären Phase (µm)	0,88	2,65	1,5
Trägergas	Helium	Helium	Helium
Trägergasfluss (ml/min)	26	35	37
Anfangstemperatur der Säule (°C)	60	40	40 (0,5 min)
Endtemperatur der Säule (°C)	360	350	360
Programmierrate des Ofens (°C/min)	35	35	35
Endzeitpunkt bei Endtemperatur der Säule (min)	4	4	4
Detektor	FID	FID	FID
Detektortemperatur (°C)	360	360	365
Injektor	PTV	PTV	Verdampfung auf der Säule
Anfangstemperatur des Injektors (°C)	100	100	100 (0,5 min)
Programmierrate des Injektors (°C/min)	35	35	35
Endtemperatur des Injektors (°C)	360	350	350
Probenvolumen (µl)	0,1	0,1	0,1
Verdünnungskonzentration	unverdünnt	unverdünnt	unverdünnt
Analysenzeit (min)	8	7,8	8
Legende PDMS = Polydimethylsiloxan.			

6.3 Integrator/Computer, wird verwendet, um die gesammelten Flächen unter dem Chromatogramm zu bestimmen. Dies kann mit Hilfe eines computergestützten chromatographischen Datensystems oder mit einem elektronischen Integrator geschehen. Das Integrator/Computer-System muss übliche chromatographische Software besitzen, um die Retentionszeiten und Flächen der eluierenden Peaks zu messen. Zusätzlich muss das System in der Lage sein, die kontinuierlich integrierten Detektorsignale in Flächenabschnitte mit festen Zeitintervallen umzuwandeln. Diese benachbarten Flächenabschnitte, die für die gesamte Analyse erfasst werden, müssen zur späteren Verarbeitung gespeichert werden. Der elektronische Bereich des Integrators/Computers (z. B. 1 V) muss im linearen Bereich des verwendeten Detektor/Elektrometer-Systems liegen. Das System muss in der Lage sein, den Flächenabschnitt eines Blindlaufs von dem entsprechenden Flächenabschnitt eines Probenlaufs abzuziehen.

ANMERKUNG Einige Gaschromatographen haben in ihrer Betriebssoftware einen Algorithmus, der es ermöglicht, ein mathematisches Modell des Basislinienprofils in den Speicher aufzunehmen. Dieses Profil kann bei nachfolgender Probenanalyse automatisch vom Detektorsignal abgezogen werden, um eine Basislinienabweichung auszugleichen. Auch einige Integratorsysteme speichern und subtrahieren automatisch Blindwerte von anschließenden Probenwerten.

6.4 Gasfluss-/Druckregler

6.4.1 Bei Verwendung einer gepackten Säule muss der Chromatograph mit einem konstanten Gasflussregler ausgestattet sein, der geeignet ist, für den gesamten angewendeten Temperaturbereich einen konstanten Trägergas-Strom aufrechtzuerhalten.

6.4.2 Bei Verwendung einer weiten Kapillarsäule (Wide-Bore-Kapillare) muss der Chromatograph mit einem Regler für Trägergasfluss oder -druck ausgestattet sein, der für das verwendete Probenaufgabesystem geeignet ist.

6.5 Mikroliterspritze, wird verwendet, um die Probe in den Chromatographen einzubringen. Die Proben können entweder manuell oder automatisch eingespritzt werden. Aufgrund der höheren Präzision für die Retentionszeit ist die automatische Probenzuführung vorzuziehen.

7 Probenahme

Sofern nicht anders festgelegt, sind die Proben nach den in ISO 3170 oder ISO 3171 festgelegten Verfahren zu nehmen.

8 Vorbereitung der Geräte

8.1 Säulenvorbereitung

8.1.1 Allgemeines

Jedes geeignete Verfahren, das eine Säule ergibt, die die Anforderungen nach 6.2 erfüllt, kann angewendet werden. Die Säule muss bei der höchstmöglichen Betriebstemperatur konditioniert werden, um eine Basislinienverschiebung auf Grund des Ausblutens des Säulensubstrats zu reduzieren.

8.1.2 Gepackte Säulen

Ein annehmbares Verfahren zur Säulenkonditionierung, das sich als geeignet für Säulen mit einer Anfangsbeladung von 10 % flüssiger Phase erwiesen hat, besteht im Spülen der Säule mit Trägergas bei üblicher Durchflussrate, wobei die Säule für 12 h bis 16 h bei der höchstmöglichen Betriebstemperatur gehalten wird.

8.1.3 Kapillarsäulen

Kapillarsäulen müssen nach dem folgenden Verfahren konditioniert werden.

- Die Säule wird entsprechend der Bedienungsanleitung des Herstellers installiert. Der Gasfluss für Säule und Detektor wird festgelegt. Es ist sicherzustellen, dass das System kein Leck aufweist.
- Das System ist mindestens 30 min bei Raumtemperatur mit dem Trägergas zu spülen. Dann wird die Ofentemperatur um etwa 5 °C/min bis 10 °C/min bis zur endgültigen Betriebstemperatur erhöht und dort etwa 30 min gehalten.
- Das Temperaturprogramm des Chromatographen wird mehrfach durchlaufen, bis eine stabile Basislinie erhalten wird.

ANMERKUNG 1 Kapillarsäulen mit vernetzten Phasen und Verbundphasen sind von vielen Herstellern erhältlich und gewöhnlich vorkonditioniert. Diese Säulen bluten weit weniger als gepackte Säulen.

ANMERKUNG 2 Wenn die erste Konditionierung der Säule vorgenommen wird, ist diese nicht immer mit dem FID verbunden, um zu verhindern, dass das anfängliche Ausbluten der Säule die Detektorempfindlichkeit beeinflusst.