

DIN EN 12916



ICS 75.080

Einsprüche bis 2023-08-02
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 12916:2022-10

Entwurf

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen in
Mitteldestillaten –
Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Verfahren mit
Brechzahl-Detektion;
Deutsche und Englische Fassung prEN 12916:2023**

Petroleum products –
Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates –
High performance liquid chromatography method with refractive index detection;
German and English version prEN 12916:2023

Produits pétroliers –
Détermination des familles d'hydrocarbures aromatiques dans les distillats moyens –
Méthode par chromatographie liquide à haute performance avec détection par
réfractométrie différentielle;
Version allemande et anglaise prEN 12916:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-06-02 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an stellungnahme@fam-hamburg.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, Große Elbstr. 131, 22767 Hamburg.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 49 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 12916:2023) wurde vom 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 nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 12916:2022-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Anhang C mit Anweisungen zur Bestimmung von Tri+-Aromaten und zusätzlichen Anforderungen an die Probenahme hinzugefügt;
- b) praktischen Anweisungen in Anhang B verbessert und Beispielchromatogramme eingeführt;
- c) Anweisungen zu Vorsichtsmaßnahmen bei der Lagerung nach der Probenahme auf paraffinische Dieselprodukte beschränkt.

**Mineralölerzeugnisse – Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen in
Mitteldestillaten – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Verfahren mit
Brechzahl-Detektion**

Petroleum products – Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates – High performance liquid chromatography method with refractive index detection

Produits pétroliers – Détermination des familles d'hydrocarbures aromatiques dans les distillats moyens –
Méthode par chromatographie liquide à haute performance avec détection par réfractométrie différentielle

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Chemikalien und Hilfsstoffe	7
6 Prüfeinrichtung	8
7 Probenahme	9
8 Vorbereitung der Geräte	10
9 Kalibrierung	12
10 Durchführung	14
10.1 Verfahren A für Dieselkraftstoffe und Mineralöldestillate	14
10.2 Verfahren B für paraffinische Dieselkraftstoffe	14
10.3 Weiteres Vorgehen für Verfahren A und B	14
11 Berechnung	16
11.1 Retentionszeiten	16
11.2 Auflösung der Trennsäule	17
11.3 Integrationsgrenzen	17
11.4 Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstofftypen	17
11.5 Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen	18
12 Angabe der Ergebnisse	18
13 Präzision	18
13.1 Allgemeines	18
13.2 Wiederholbarkeit, r	18
13.3 Vergleichbarkeit, R	18
14 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Auswahl und Verwendung der Säulen	20
Anhang B (informativ) Praktische Anweisungen für Proben von paraffinischen Dieselkraftstoffen	21
Anhang C (informativ) Identifizierung von Tri+-Aromaten	23
Literaturhinweise	24

Bilder

Bild 1 — Schematische Darstellung eines Flüssigchromatographen	10
Bild 2 — Chromatogramm des Systemkalibrierstandards 1 (SCS1)	12
Bild 3 — Chromatogramm des Kalibrierstandards	13
Bild 4 — Chromatogramm mit den identifizierten Peaks und den Integrationszeiten	15
Bild 5 — Beispiel-Chromatogramm von paraffinischen Dieselkraftstoffen mit den identifizierten Peaks	16
Bild B.1 — Einfluss von Integrationsverfahren von ungleich großen asymmetrischen Peaks . . .	22
Bild C.1 — Chromatogramm eines typischen Dieselkraftstoffs bei Verwendung eines UV-Detektors	23

Tabellen

Tabelle 1 — Konzentrationen der Komponenten der Kalibrierstandards	12
--	----

Tabelle 2 — Präzisionswerte für Dieselkraftstoffe und Mineralöldestillate (Verfahren A)	19
Tabelle 3 — Präzisionswerte für paraffinische Dieselkraftstoffe (Verfahren B)	19

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 12916:2023) wurde vom 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.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 12916:2019+A1:2022 ersetzen.

Die wesentliche Änderung im Vergleich zur Vorgängerausgabe EN 12916:2019+A1:2022 der Ausgabe EN 12916:2019 ist die Ergänzung von Anhang C mit Anweisungen zur Bestimmung von Tri+-Aromaten und zusätzlichen Anforderungen an die Probenahme. Dies sollte die Präzision des Labors bei der Prüfung von paraffinischen Dieselerzeugnissen verbessern. Als Nächstes wurden die praktischen Anweisungen für diese Art von Proben in Anhang B verbessert und Beispielchromatogramme eingeführt. Die Anweisungen zu Vorsichtsmaßnahmen bei der Lagerung nach der Probenahme wurden ausschließlich auf paraffinische Dieselerzeugnisse beschränkt.

Die Ergänzung eines Kalibrierverfahrens mit Referenzmaterial stellt bessere Ergebnisse für alle Erzeugnisse sicher. Darüber hinaus hat eine 2021 durchgeführte Studie die veröffentlichte Präzision für PAK und DAH für einen Konzentrationsbereich von (6 bis 10) % (m/m) bestätigt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Prüfverfahren zur Bestimmung des Gehaltes an monoaromatischen, diaromatischen und tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffen in Dieselmotoren, paraffinischen Dieselmotoren und Mineralöldestillaten fest.

Dieses Dokument legt zwei Verfahren fest, A und B.

Verfahren A gilt für Dieselmotoren, die bis zu 30 % (V/V) Fettsäuremethylester (FAME; en: fatty acid methyl ester) (wie in [1], [2] und [3]) sowie Mineralöldestillate im Siedebereich von 150 °C bis 400 °C (wie in [4]) enthalten dürfen.

Verfahren B gilt für paraffinische Dieselmotoren mit bis zu 7 % (V/V) FAME. Dieses Verfahren beinhaltet keine Verdünnung von Proben, damit die geringen Konzentrationen aromatischer Komponenten in diesen Kraftstoffen bestimmt werden können.

Der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird als Summe der Gehalte an diaromatischen und tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffen berechnet; der Gesamtgehalt an aromatischen Verbindungen errechnet sich aus der Summe der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstofftypen.

Verbindungen, die Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, können die Bestimmung stören; Monoalkene stören nicht, während sich vorhandene konjugierte Diene und Polyene störend auswirken können. Die für dieses Verfahren geltenden Messbereiche sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegeben.

ANMERKUNG 1 Für die Zwecke dieses Dokuments wird zur Angabe des Massenanteils, μ , einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil, φ , einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

ANMERKUNG 2 Vereinbarungsgemäß werden die aromatischen Kohlenwasserstofftypen auf Basis ihrer charakteristischen Elution von der angegebenen Säule für Flüssigchromatographie relativ zu aromatischen Modellverbindungen festgelegt. Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung mit einer einzelnen aromatischen Verbindung für jeden Typ, die für die Aromaten in der Probe repräsentativ sein kann. Andere Techniken und Prüfverfahren können die verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstofftypen anders klassifizieren und quantifizieren.

ANMERKUNG 3 Rückspülung ist Teil der laborinternen Wartung.

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 der Anwendung der Norm geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz des Personals zu ergreifen und dafür Sorge zu tragen, dass behördliche und gesetzliche Maßnahmen eingehalten werden.

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).

EN 14214, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl — Anforderungen und Prüfverfahren*

EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042)*

EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme (ISO 3170)*

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

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 <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1

nichtaromatischer Kohlenwasserstoff

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine kürzere Retentionszeit aufweist als die Mehrzahl der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe

3.2

monoaromatischer Kohlenwasserstoff

MAH, en: mono-aromatic hydrocarbon

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine längere Retentionszeit als die Mehrzahl der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe, jedoch eine kürzere Retentionszeit als die Mehrzahl der diaromatischen Kohlenwasserstoffe, aufweist

3.3

diaromatischer Kohlenwasserstoff

DAH, en: di-aromatic hydrocarbon

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine längere Retentionszeit als die Mehrzahl der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe, jedoch eine kürzere Retentionszeit als die Mehrzahl der tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffe, aufweist

3.4

tri+-aromatischer Kohlenwasserstoff

T+AH, en: tri+-aromatic hydrocarbon

Verbindung, die auf der festgelegten polaren Trennsäule eine längere Retentionszeit aufweist als die Mehrzahl der diaromatischen Kohlenwasserstoffe, einschließlich Chrysen

3.5

polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff

POLY-AH, en: polycyclic aromatic hydrocarbon

Summe der diaromatischen und der tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffe

3.6

Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen

Summe aller monoaromatischen, diaromatischen und tri+-aromatischen Kohlenwasserstoffe

Anmerkung 1 zum Begriff: Veröffentlichte und unveröffentlichte Daten deuten darauf hin, dass jeder Kohlenwasserstofftyp folgende Hauptbestandteile enthält:

- a) nichtaromatische Kohlenwasserstoffe: cyclische und nicht cyclische Alkane (Paraffine und Naphthene), Monoalkene (falls vorhanden);
- b) MAH: Benzene, Tetraline, Indane und höhere Phenyl-naphthene (z. B. Octahydrophenanthren), Thiophene, Styrene und konjugierte Polyene;
- c) DAH: Naphthaline, Biphenyle, Indene, Fluorene, Acenaphthene, Benzothiophene und Dibenzothiophene;
- d) T+AH: Phenanthrene, Pyrene, Fluoranthene, Chrysene, Triphenyle, Benzanthracene.

3.7

Fettsäuremethylester

FAME, en: fatty acid methyl ester

Mischung aus Fettsäuremethylestern aus Pflanzenöl oder tierischen Fetten, die der Spezifikation nach EN 14214 entsprechen

4 Kurzbeschreibung

Eine Probe bekannter Masse wird entnommen und ein festgelegtes Volumen dieser Probe wird in einen Hochleistungs-Flüssigchromatographen injiziert, der mit einer polaren Trennsäule ausgestattet ist. Dieseldieselkraftstoffe mit einer FAME-Konzentration von bis zu 30 % (V/V) sowie Mineralöldestillate müssen mit Heptan verdünnt werden (Verfahren A). Paraffinische Dieseldieselkraftstoffe werden in reiner Form injiziert (Verfahren B).

Diese Trennsäule besitzt eine geringe Affinität für nichtaromatische Kohlenwasserstoffe, während sie eine ausgeprägte Selektivität für aromatische Kohlenwasserstoffe aufweist. Diese Selektivität hat zur Folge, dass aromatische Kohlenwasserstoffe von den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen getrennt werden und entsprechend ihrer Ringstruktur, d. h. MAH, DAH und T+AH-Verbindungen, deutliche Banden bilden.

Die Trennsäule ist mit einem Brechzahl-Detektor verbunden, der die Komponenten bei ihrer Elution von der Trennsäule anzeigt. Das elektronische Signal des Detektors wird kontinuierlich von einem Rechner erfasst. Die Amplituden der von den aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Probe ausgehenden Signale werden mit den Signalen von Kalibrierstandards verglichen, um so die Massenanteile an MAH, DAH und T+AH in der Probe zu errechnen. Die Summe der Massenanteile von DAH und T+AH wird als Massenanteil von POLY-AH ausgewiesen und die Summe der Massenanteile von MAH, DAH und T+AH wird als Gesamtgehalt an aromatischen Verbindungen als Massenanteil im Prüfbericht angegeben.

Bei der Durchführung von Verfahren A darf die Säule rückgespült werden, nachdem die aromatischen Kohlenwasserstoffe von der Säule eluiert sind, um auf der Säule verbliebene Komponenten, wie z. B. FAME, in einem Rückspül-Peak zu eluieren. Dies ermöglicht eine bessere Reinigung der Säule; es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Lebensdauer der Säule beeinträchtigt werden kann.

5 Chemikalien und Hilfsstoffe

WARNUNG — Aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen können flüchtig und entflammbar sein; ihre Dämpfe können mit Luft explosive Gemische bilden und sie können im Fall des Einatmens oder bei Hautkontakt akute oder chronische Schädigungen verursachen. Ferner können sie wassergefährdend sein.

5.1 Allgemeines

Es sollten Reagenzien und Materialien von höchstmöglichem Reinheitsgrad verwendet werden; Reagenzien mit dem erforderlichen Reinheitsgrad „HPLC“ (en: high performance liquid chromatography) sind bei allen größeren Händlern erhältlich.

5.2 Cyclohexan, mit 99 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 110-82-7).

ANMERKUNG Cyclohexan kann als Verunreinigung Benzen enthalten.

5.3 Heptan, mit Reinheitsgrad „HPLC“, als mobile Phase (CAS-Registriernummer 142-82-5).

Schwankungen der Lösemittelqualität von Charge zu Charge, insbesondere im Wassergehalt, der Viskosität, der Brechzahl und Reinheit können zu unvorhersehbarem Trennverhalten der Säule führen. Trocknen (z. B. durch Stehen über aktiviertem Molekularsieb 5A) und Filtern der mobilen Phase können helfen, Störeffekte durch Spuren von Verunreinigungen im Lösemittel zu minimieren.

Es wird empfohlen, die mobile Phase vor Gebrauch zu entgasen; dies kann in geeigneter Weise während der Betriebsphase oder außerhalb der Betriebsphase mittels Heliumdurchperlung, Vakuum oder in einem Ultraschallbad geschehen. Fehlerhaftes Entgasen der mobilen Phase kann zu negativen Peaks führen.

- 5.4 **1-Phenyldodecan**, mit 98 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 123-01-3).
- 5.5 **1,2-Dimethylbenzen (o-Xylen)**, mit 98 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 95-47-6).
- 5.6 **Hexamethylbenzen**, mit 98 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 87-85-4).
- 5.7 **Naphthalin**, mit 98 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 91-20-3).
- 5.8 **Fluoren**, mit 98 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 86-73-7).
- 5.9 **Phenanthren**, mit 98 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 85-01-8).
- 5.10 **Dibenzothiophen**, mit 95 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 132-65-0).
- 5.11 **9-Methylanthracen**, mit 95 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 779-02-2).
- 5.12 **Chrysen**, mit 95 % (m/m) Mindestreinheit (CAS-Registriernummer 218-01-9).
- 5.13 **FAME**, nach EN 14214.
- 5.14 **Referenzmaterial (RM)**, Proben, die als Referenz verwendet werden und die aromatische Kohlenwasserstoffe in Konzentrationen enthalten, die mit denen der zu prüfenden Probe vergleichbar sind.

6 Prüfeinrichtung

6.1 **Flüssigchromatograph**, bestehend aus einem Hochleistungsinstrument, das in der Lage ist, unter den in Abschnitt 8 beschriebenen Prüfbedingungen die mobile Phase mit Durchflussraten von 0,5 ml/min bis 1,5 ml/min zu fördern, mit einer Präzision besser als 0,5 % und einer Pulsation von < 1 % der Gesamtauslenkung. Es ist sicherzustellen, dass die zur Handhabung oder Prüfung der Probe eingesetzte Ausrüstung gegenüber FAME nicht empfindlich ist. Empfohlene Materialien sind Polytetrafluorethylen, Viton^{®1} und Nylon.

6.2 **Probeninjektionssystem**, das in der Lage ist, 10 µl (nominal) Probenlösung mit einer Wiederholbarkeit von besser als 1 % zu injizieren.

Gleiche und konstante Volumina der Kalibrier- und Probenlösungen werden in den Chromatographen injiziert. Sowohl manuelle als auch automatische Probeninjektionssysteme (bei Verwendung entweder einer vollständigen oder partiellen Füllung der Probenschleife) können bei korrekter Handhabung diese Anforderungen an die Wiederholbarkeit erfüllen. Wird das Verfahren der partiellen Füllung angewendet, so wird empfohlen, das Injektionsvolumen kleiner als die Hälfte des Gesamtvolumens der Schleife zu wählen. Bei vollständiger Füllung der Schleife werden die besten Ergebnisse durch mindestens sechsmaliges Überfüllen der Schleife erzielt.

Die Wiederholbarkeit des Injektionssystems kann durch Vergleich der Peakflächen von mindestens vier Injektionen des Systemkalibrierstandards (siehe 8.4) überprüft werden.

Von 10 µl abweichende Proben- und Kalibrierinjektionsvolumina (üblicherweise im Bereich von 3 µl bis 20 µl) dürfen verwendet werden, sofern sie die Anforderungen an die Injektionswiederholbarkeit, Brechzahl-Empfindlichkeit, Linearität (siehe 9.4) sowie Auflösung der Säule (siehe 8.10) erfüllen.

1 Viton[®] ist das Warenzeichen von Fluorelastomer geliefert von Chemours Company, Wilmington, Delaware 19899 (USA). Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu gleichen Ergebnissen führen.

6.3 Probenfilter, sofern erforderlich (siehe 10.1 und 10.2), bestehend aus einem Mikrofilter von einer Porosität von 0,45 µm oder weniger, chemisch inert gegenüber Kohlenwasserstoff-Lösemitteln, zur Entfernung fester Anteile aus den Probenlösungen.

ANMERKUNG Polytetrafluorethylen(PTFE)-Filter haben sich als geeignet erwiesen.

6.4 Säulensystem, bestehend aus einer Edelstahl-HPLC-Säule (oder -Säulen), gefüllt mit einer handelsüblichen stationären Silicagel-Phase von 3 µm, 5 µm oder 10 µm mit gebundenen Amino- oder Amino-/Cyano-Gruppen, welche die unter 8.7, 8.8, 8.10 und 8.12 aufgeführten Anforderungen an die Auflösung erfüllt. Hinweise für die Auswahl und Anwendung geeigneter Säulensysteme sind in Anhang A angegeben.

6.5 Temperaturregelung, für verschiedene Teile des Geräts (Säule, Probeninjektionssystem, Lösemittel, Brechzahl-Detektor). Das Probeninjektionssystem wird auf der gleichen Temperatur wie die Probenlösung gehalten; für die Säule darf ein Heizblock oder ein HPLC-Umluftsäulenofen verwendet werden. Auch ein klimatisiertes Labor, in dem eine konstante Temperatur im Bereich von $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ bis $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ aufrechterhalten werden kann, darf verwendet werden.

Der Brechzahl-Detektor ist empfindlich sowohl gegen plötzliche als auch gegen allmähliche Schwankungen in der Temperatur des Eluenten. Es sollten alle notwendigen Maßnahmen ergriffen werden, um konstante Temperaturbedingungen im gesamten Flüssigchromatographie-System zu schaffen. Die Temperatureinstellungen sollten der jeweiligen stationären Phase angepasst sein.

6.6 Brechzahl-Detektor, welcher mit linearem Ansprechverhalten innerhalb der Kalibrierbereiche im Brechzahlbereich von 1,3 bis 1,6 betrieben werden kann und ein geeignetes Ausgangssignal für das Datensystem bereitstellt.

Besitzt der Detektor eine Vorrichtung zur unabhängigen Temperaturregelung, so empfiehlt es sich, diese auf die gleiche Temperatur wie den Säulenofen einzustellen.

6.7 Computer oder Integrator, der mit dem Brechzahl-Detektor kompatibel ist, eine Mindestabtastrate von 1 Hz besitzt und in der Lage ist, Peakflächen sowie Retentionszeiten zu messen. Er muss ebenfalls über eine Mindestausstattung zur Datenauswertung nach der Analyse, wie z. B. Basislinienkorrektur und Reintegration, verfügen.

Die Fähigkeit zur automatischen Peakdetektion und -identifikation und zur Berechnung von Probenkonzentrationen aus Peakflächenmessungen ist empfehlenswert, jedoch nicht unbedingt notwendig.

6.8 Messkolben, mit einem Fassungsvermögen von 10 ml und 100 ml, die den Anforderungen aus EN ISO 1042, Klasse A entsprechen.

6.9 Analysenwaage, die in der Lage ist, auf 0,1 mg zu wägen.

7 Probenahme

7.1 Sofern in der Produktspezifikation nicht anders festgelegt, müssen die Proben wie in EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 beschrieben und/oder in Übereinstimmung mit den Anforderungen nationaler Normen oder Vorschriften für die Probenahme des zu prüfenden Produkts entnommen werden.

7.2 Proben von paraffinischen Dieselkraftstoffen, die nach Verfahren B analysiert werden, erfordern folgende zusätzliche Lagerungsbedingungen.

Eine Lagerungstemperatur von $(19 \pm 5)^\circ\text{C}$ muss aufrechterhalten werden. Wenn die Proben aus irgendeinem Grund während Lagerung oder Aufbewahrung für einen langen Zeitraum Temperaturen von mehr als 25°C ausgesetzt waren (soweit dies bekannt ist), muss dies im Prüfbericht angegeben werden.

Mindestens 24 h vor einer Prüfung muss die Mischung auf Umgebungstemperatur gebracht werden.

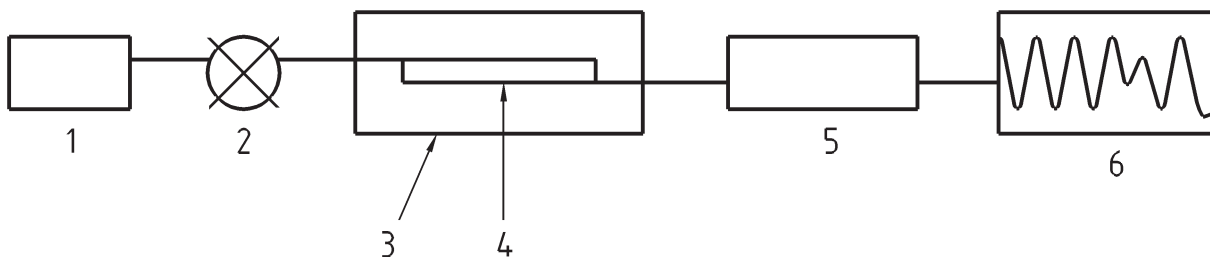
Nach vollständigem Abschluss der Prüfungen wird die Luft durch Stickstoff oder ein beliebiges Edelgas ersetzt, bevor der Behälter dicht verschlossen wird.

8 Vorbereitung der Geräte

8.1 Es ist sicherzustellen, dass die Ausrüstung und jede Form von Probenverteilungssystem vor der Verwendung sauber und trocken sind.

8.2 Der Flüssigchromatograph (6.1), das Probeninjektionssystem (6.2), die Trennsäule (6.4), der Brechzahl-Detektor (6.6) und der Integrator (6.7) werden wie in Bild 1 und gemäß den Anweisungen des Herstellers aufgebaut und eingerichtet. Wird ein Säulenofen (6.5) benutzt, so wird die HPLC-Trennsäule im Inneren des Säulenofens installiert. Das Probeninjektionssystem wird auf der gleichen Temperatur wie die Probenlösung gehalten; in den meisten Fällen sollte dies die Raumtemperatur sein.

Regelmäßige Wartung des Flüssigchromatographen und der Komponenten ist wichtig und wird daher empfohlen, um eine gleichbleibende Leistung sicherzustellen. Lecks und partielle Blockade von Filtern, Fritten, Einspritznadeln und Ventilrotoren können Schwankungen der Durchflussrate und schlechte Wiederholbarkeit des Injektors bewirken.



Legende

- | | |
|------------|-------------------------|
| 1 Pumpe | 4 Säule |
| 2 Injektor | 5 Brechzahl-Detektor |
| 3 Ofen | 6 Datenerfassungssystem |

Bild 1 — Schematische Darstellung eines Flüssigchromatographen

8.3 Die Durchflussrate für die mobile Phase wird auf einen konstanten Wert zwischen 0,8 ml/min und 1,2 ml/min eingestellt. Sofern der Brechzahl-Detektor mit einer Temperaturregelung ausgestattet ist, muss ausreichend Zeit für die Stabilisierung der Temperatur der Säule und des Detektors eingeräumt werden.

Zur Minimierung der Instrumentendrift sollte die Referenzzelle des Detektors mit der mobilen Phase gefüllt werden, entweder durch Spülen der Referenzzelle mit der mobilen Phase unmittelbar vor der Analyse und anschließendem Isolieren der Referenzzelle zur Verhinderung von Verdunstung, oder durch Kompensation der Verdunstung durch einen ständigen Durchfluss der mobilen Phase durch die Referenzzelle. Der Durchfluss sollte dahingehend optimiert werden, dass Ungleichgewicht in der Zelle aufgrund von Austrocknung (Referenzzelle) oder Temperatur- oder Druckgradienten (Referenzzelle oder Probenzelle, abhängig von der Art des Detektors) minimiert werden; bei einigen Detektoren kann dies erreicht werden, wenn der Durchfluss der mobilen Phase durch die Referenzzelle ein Zehntel des Durchflusses durch die Probenzelle beträgt.

8.4 Ein Systemkalibrierstandard 1 (SCS1, en: system calibration standard 1) wird hergestellt, indem in einen 100-ml-Messkolben (6.8) die folgenden Kalibriersubstanzen in den angegebenen Mengen auf 0,000 1 g eingewogen werden:

- $(1,0 \pm 0,1)$ g Cyclohexan (5.2);
- $(0,1 \pm 0,01)$ g 1-Phenyldodecan (5.4);

- $(0,5 \pm 0,05)$ g 1,2-Dimethylbenzen (5.5);
- $(0,1 \pm 0,01)$ g Hexamethylbenzen (5.6);
- $(0,1 \pm 0,01)$ g Naphthalin (5.7);
- $(0,05 \pm 0,005)$ g Dibenzothiophen (5.10); und
- $(0,05 \pm 0,005)$ g 9-Methylantracen (5.11).

Der Messkolben wird mitsamt Inhalt in ein Ultraschallbad gestellt, bis durch visuelle Begutachtung sichergestellt ist, dass sich alle Komponenten in der Mischung aus 1,2-Dimethylbenzen und Cyclohexan gelöst haben. Nach Entfernen aus dem Ultraschallbad wird mit Heptan bis zur Marke aufgefüllt.

Der SCS1 darf mindestens ein Jahr aufbewahrt werden, wenn er in einer fest verschlossenen Flasche kühl und dunkel gelagert wird (z. B. in einem Kühlschrank).

8.5 Ein Systemkalibrierstandard 2 (SCS2) wird hergestellt, indem in einen 100-ml-Messkolben $(0,4 \pm 0,1)$ g FAME (5.13) und $(0,04 \pm 0,01)$ g Chrysen (5.12) auf 0,000 1 g eingewogen werden und mit Heptan (5.3) bis zur Marke aufgefüllt wird. Der Messkolben wird in ein Ultraschallbad mit 35 °C gestellt und die Lösung wird geschüttelt, bis sich das Chrysen gelöst hat.

ANMERKUNG Eine Zeitspanne von 25 min hat sich als ausreichend erwiesen, um alle Komponenten zu lösen.

Der SCS2 darf mindestens ein Jahr aufbewahrt werden, wenn er in einer fest verschlossenen Flasche kühl und dunkel gelagert wird (z. B. in einem Kühlschrank).

8.6 Wenn die Betriebsbedingungen stabil sind, was durch eine gleichmäßige horizontale Basislinie angezeigt wird, werden 10 µl des SCS1 (8.4) injiziert. Dabei ist sicherzustellen, dass die Basisliniendrift für die Dauer der HPLC-Analyse weniger als 1 % der Peakhöhe für Cyclohexan beträgt.

ANMERKUNG Eine größere als diese angegebene Basisliniendrift deutet auf Probleme bei der Temperaturregelung der Säule, des Brechzahl-Detektors bzw. auf von der Säule eluierende Substanzen hin.

8.7 Es ist sicherzustellen, dass alle Komponenten des SCS1 in der Reihenfolge Cyclohexan, Phenyldecane, 1,2-Dimethylbenzen, Hexamethylbenzen, Naphthalin, Dibenzothiophen und 9-Methylantracen eluiert werden.

8.8 Es ist sicherzustellen, dass bei der Elution zwischen allen Komponenten des SCS1 Basislinientrennung erreicht wird (siehe Bild 2).

8.9 Die Retentionszeiten für die Peaks von Cyclohexan, Phenyldecane, 1,2-Dimethylbenzen, Hexamethylbenzen, Dibenzothiophen und 9-Methylantracen werden mit Hilfe des Datensystems ermittelt.

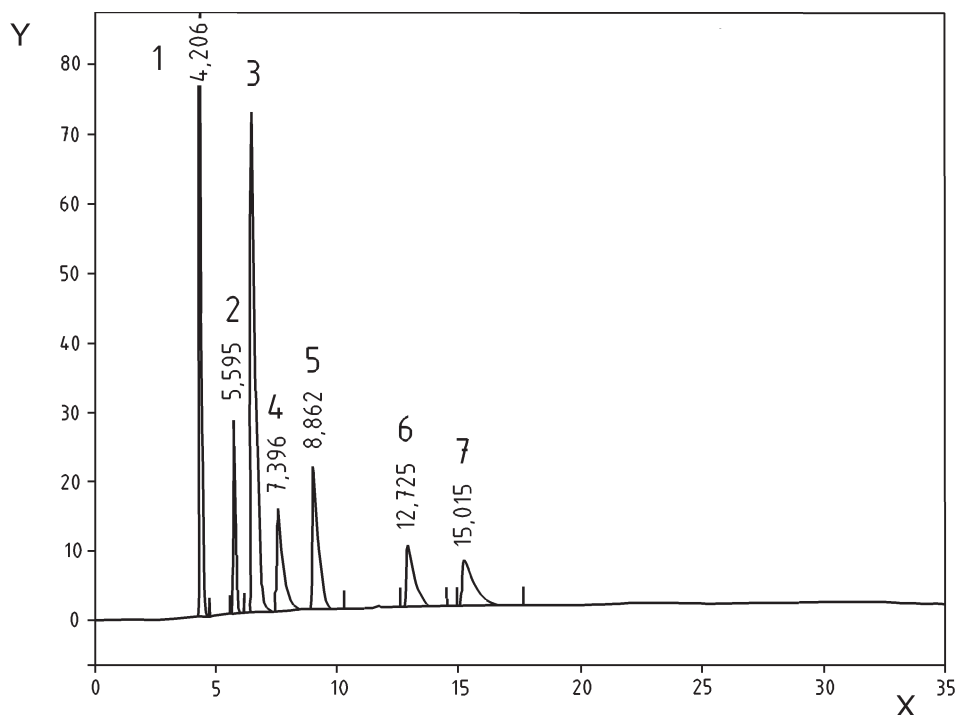
8.10 Es ist sicherzustellen, dass die Peakauflösung zwischen Cyclohexan und 1,2-Dimethylbenzen zwischen 5,7 und 10 liegt (siehe 11.2).

8.11 Mit Hilfe der in 11.3 angegebenen Gleichungen werden die Integrationsgrenzen berechnet.

8.12 Es ist sicherzustellen, dass SCS2 homogen ist (8.5); nach Injektion von 10 µl des SCS2 wird geprüft, ob der Chrysen-Peak unmittelbar vor FAME oder gemeinsam mit dem ersten FAME-Peak eluiert.

Es ist sicherzustellen, dass die Retentionszeit des Chrysen-Peaks höher ist als die des 9-Methylantracen-Peaks.

Wenn das Verfahren mit einer neuen Säule begonnen wird, nach längerer Stillstandszeit oder wenn FAME enthaltende Proben untersucht werden sollten, ist die Trennleistung der Säule mit SCS2 zu überprüfen.



Legende

1	Cyclohexan	5	Naphthalin
2	Phenyldodecan	6	Dibenzothiophen
3	1,2-Dimethylbenzen	7	9-Methylantracen
4	Hexamethylbenzen	y-Achse	Signal (mV)
x-Achse	Zeit (min)		

Bild 2 — Chromatogramm des Systemkalibrierstandards 1 (SCS1)

9 Kalibrierung

9.1 Es werden vier mit A, B, C und D bezeichnete Kalibrierstandards hergestellt, deren Konzentrationen ungefähr den in Tabelle 1 dargestellten Werten entsprechen (aber exakt bekannt sind), indem die entsprechende Substanz auf 0,000 1 g in einen 100-ml-Messkolben (6.8) eingewogen und dieser bis zur Marke mit Heptan (5.3) aufgefüllt wird.

ANMERKUNG Die Kalibrierstandards sind für mindestens 6 Monate verwendbar, wenn sie in fest verschlossenen Behältern (z. B. 100-ml-Messkolben) an einem kühlen und dunklen Ort (z. B. in einem Kühlschrank) aufbewahrt werden.

Tabelle 1 — Konzentrationen der Komponenten der Kalibrierstandards

Kalibrierstandard	1,2-Dimethylbenzen g/100 ml	Fluoren g/100 ml	Phenanthren g/100 ml
A	4,0	2,0	0,4
B	1,0	1,0	0,2
C	0,25	0,25	0,05
D	0,05	0,02	0,01

9.2 Wenn die Betriebsbedingungen stabil sind (siehe 8.6), werden 10 µl des Kalibrierstandards A injiziert. Das Chromatogramm wird aufgezeichnet und die Peakfläche für jeden aromatischen Standard (siehe Bild 3) bestimmt.

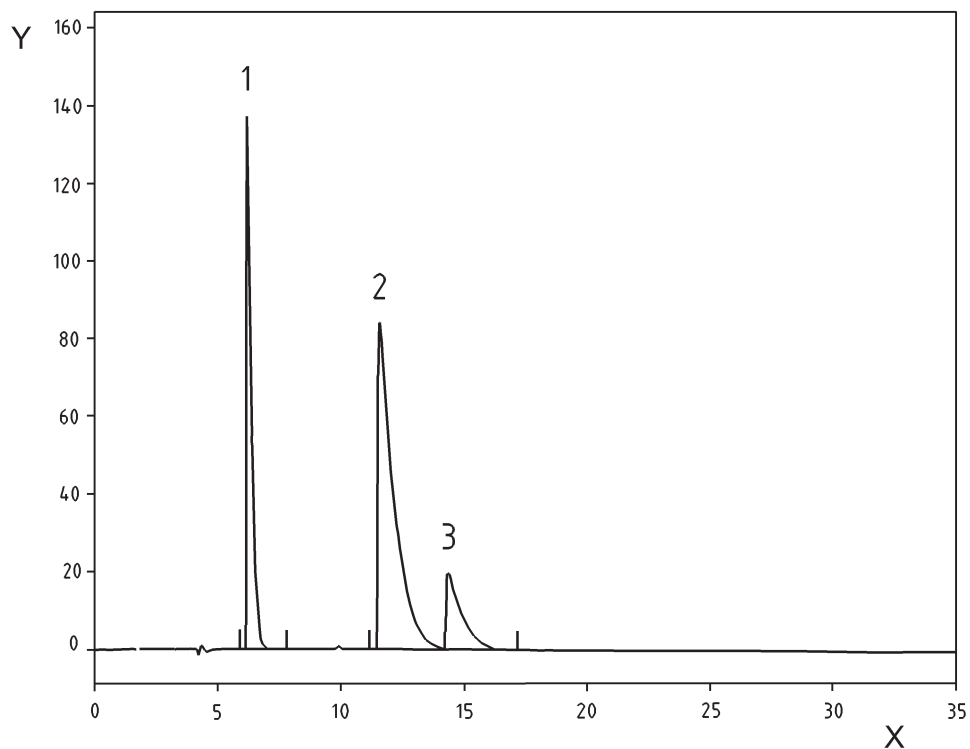
9.3 Schritt 9.2 wird für jeden der anderen Kalibrierstandards B, C und D wiederholt.

Ist die Peakfläche für Phenanthren in Kalibrierstandard D zu klein für eine korrekte Messung, wird ein neuer Kalibrierstandard, D+, mit einer höheren Phenanthren-Konzentration, z. B. 0,02 g/100 ml, hergestellt und Schritt 9.2 nochmals wiederholt.

9.4 Die Konzentrationen in g/100 ml werden für jeden aromatischen Standard, d. h. für 1,2-Dimethylbenzol, Fluoren und Phenanthren, gegen die jeweiligen integrierten Peakflächen aufgetragen.

Die linearen Kalibrierfunktionen dürfen nur dann als korrekt betrachtet werden, wenn der Korrelationskoeffizient größer als 0,999 ist. Zur Durchführung dieser Kalibrierungen darf ein Computer oder Datensystem benutzt werden.

9.5 Das RM wird (5.14) unter Anwendung des Verfahrens in Abschnitt 10 analysiert, die Ergebnisse werden nach Abschnitt 11 berechnet und mit den anerkannten Bezugswerten des RM verglichen. Die Prüfergebnisse müssen mit den anerkannten Bezugswerten mit einer statistischen Sicherheit von 95 % oder der Vergleichbarkeit geteilt durch die Quadratwurzel aus 2 übereinstimmen.



Legende

- 1 1,2-Dimethylbenzen
- 2 Fluoren
- 3 Phenanthren

x-Achse Zeit (min)
y-Achse Signal (mV)

Bild 3 — Chromatogramm des Kalibrierstandards