

DIN EN 15199-2



ICS 75.080

Entwurf

Einsprüche bis 2020-01-22
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15199-2:2007-01

**Mineralölerzeugnisse –
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –
Teil 2: Schweröle und Rückstandsöle;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15199-2:2019**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –
Part 2: Heavy distillates and residual fuels;
German and English version prEN 15199-2:2019

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse –
Partie 2: Fiouls lourds et fiouls résiduels;
Version allemande et anglaise prEN 15199-2:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-11-22 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,
22205 Hamburg, Postfach 60 05 49, Überseering 40, 22297 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 60 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15199-2:2019) 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 deutsche 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.

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

ISO 3924 siehe DIN EN ISO 3924

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15199-2:2007-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Probenvorbereitung erläutert;
- b) Dokument redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 3924, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Siedeverlaufs — Gaschromatographisches Verfahren*

Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes — Teil 2: Schweröle und Rückstandsöle

Produits pétroliers — Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de chromatographie en phase gazeuse — Partie 2 : Fiouls lourds et fiouls résiduels

Petroleum products — Determination of boiling range distribution by gas chromatography method — Part 2: Heavy distillates and residual fuels

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung.....	7
5 Chemikalien und Hilfsmittel.....	7
6 Prüfgeräte.....	10
7 Probenahmeverfahren	12
8 Vorbereiten der Geräte.....	12
8.1 Vorbereiten des Gaschromatographen	12
8.2 Überprüfen der Geräteleistung.....	12
9 Vorbereitung der Probe und des Referenzmaterials.....	12
10 Kalibrierung	13
11 Durchführung.....	15
12 Sichtprüfung der Chromatogramme.....	15
13 Berechnung.....	16
14 Angabe der Ergebnisse.....	16
15 Präzision	16
15.1 Allgemeines.....	16
15.2 Wiederholbarkeit	16
15.3 Vergleichbarkeit	16
16 Prüfbericht.....	17
Anhang A (normativ) Berechnungsverfahren.....	18
A.1 Anwendung	18
A.2 Startbedingungen	18
A.3 Nullpunkte für die Chromatogramme von Probe oder Referenzmaterial.....	18
A.4 Gesamtfläche für die Probe	18
A.5 Zeitpunkt für den Beginn der Proben-Elution.....	19
A.6 Zeitpunkt für das Ende der Proben-Elution.....	19
A.7 Zeitpunkt für das Ende der Elution des Referenzmaterials.....	19
A.8 Korrigierte Signalfläche für Probe oder Referenzmaterial.....	19
A.9 Normierung.....	19
A.10 Konvertierung von Retentionszeiten zu Prozentangaben	20
A.10.1 Siedebeginn (IBP).....	20
A.10.2 Siedepunkte zwischen IBP und FBP.....	20
A.11 Konvertierung von Retentionszeiten zu Siedepunkten.....	20
Anhang B (normativ) Überprüfen der Geräteleistung.....	21
B.1 Häufigkeit	21
B.2 Säulenauflösung.....	21

B.3	Detektor-Charakteristik (gravimetrisch hergestellte Mischung).....	21
B.4	Signal-Schiefe.....	22
Anhang C (informativ) Siedepunkte von <i>n</i> -Alkanen.....		23
Anhang D (informativ) Zusätzliche Anleitung für das Rechenverfahren		24
D.1	Nullabgleich des Chromatogramms des Referenzmaterials.....	24
D.2	Nullabgleich des Chromatogramms der Probe.....	24
D.3	Subtraktion der Basislinie der Nullprobe vom Chromatogramm der Probe.....	25
D.4	Quenchkorrektur	25
D.5	Ermittlung des Endzeitpunktes für die Probenelution (t_{FE}).....	25
D.6	Bestimmung der Probenfläche.....	25
D.7	Responsefaktor	26
D.8	Berechnung der prozentualen Wiederfindung	26
D.9	Bestimmung der Siedepunktverteilung.....	27
D.10	Berechnung von Schnittpunktintervallen.....	27
Literaturhinweise.....		29

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15199-2:2019) 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.

EN 15199 besteht aus den folgenden Teilen mit dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes*:

- Teil 1: *Mitteldestillate und Grundöle*
- Teil 2: *Schweröle und Rückstandsöle*
- Teil 3: *Rohöle*
- Teil 4: *Leichte Fraktionen des Rohöls*

Dieser Teil der Norm beschreibt die Bestimmung des Siedeverlaufes von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn (IBP) oberhalb von 100 °C und einem Siedeende (FBP) oberhalb von 750 °C. Für die Untersuchung von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn (IBP) oberhalb von 100 °C und einem Siedeende unterhalb von 750 °C darf Teil 1 der Norm verwendet werden. Für die Untersuchung von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn unterhalb von 100 °C und einem Siedeende oberhalb von 750 °C, z. B. Rohöle, gilt Teil 3.

Dieser Teil der Norm ist ein Ergebnis der Zusammenarbeit von EI [1], ASTM [2] und CEN.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (EN 15199-2:2006), die redaktionell aktualisiert wurde und eine ergänzende Erläuterung im Abschnitt zur Probenvorbereitung enthält.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes in Mineralölerzeugnissen mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) fest. Dieses Dokument ist anwendbar auf Mineralölerzeugnisse mit einem für die Probenahme bei Umgebungstemperatur ausreichend niedrigen Dampfdruck und mit einem Siedebereich von mindestens 100 °C. Dieses Dokument ist anwendbar auf Mineralölerzeugnisse mit einem Siedebeginn (IBP, „Initial Boiling Point“) oberhalb von 100 °C und mit einem Siedeende (FBP, „Final Boiling Point“) oberhalb von 750 °C, wie z. B. Schweröle und Rückstandsöle. Für bituminöse Proben ist dieses Prüfverfahren nicht geeignet.

Das Prüfverfahren ist nicht einsetzbar für die Analyse von Mineralöl oder Mineralölerzeugnissen mit niedermolekularen Anteilen (z. B. Naphtha, Reformat, Ottokraftstoff, Dieselloststoff). Ebenso sind Komponenten, die Heteroatome enthalten (z. B. Alkohole, Ether, Säuren oder Ester) oder Rückstände mit diesem Prüfverfahren nicht zu untersuchen.

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

WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Europäische Norm beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, vor der Anwendung angemessene Maßnahmen in Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

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 ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme (ISO 3170:2004)*

EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen (ISO 3171:1988)*

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/>

Anmerkung 1 zum Begriff: Erklärungen für einige der Begriffe sind in Bild 1 dargestellt.

3.1

Siedebeginn (en: Initial Boiling Point)

IBP

der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Fläche (3.7) genau 0,5 % der erhaltenen Gesamtfläche der Probe (3.6) des Chromatogramms beträgt

3.2

Siedeende (en: Final Boiling Point)

FBP

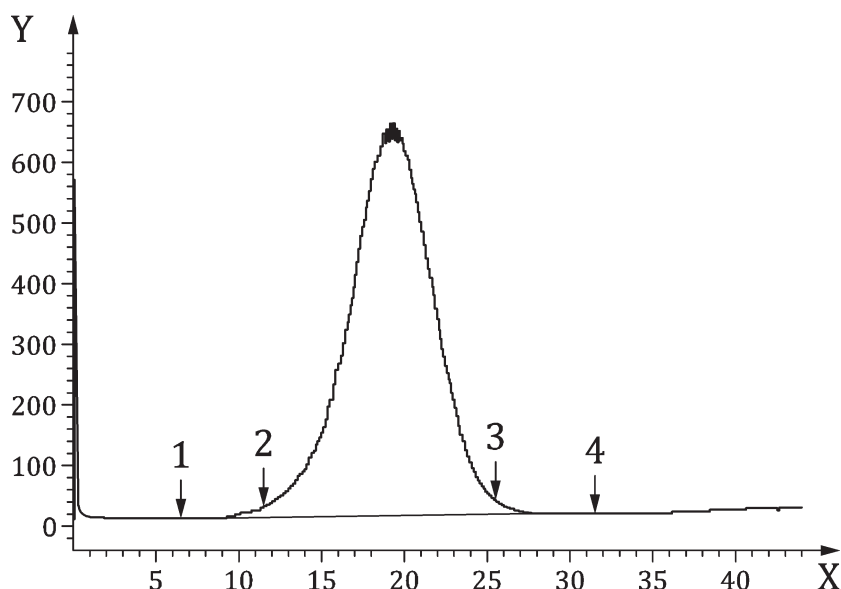
der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Fläche (3.7) genau 99,5 % der erhaltenen Gesamtfläche der Probe (3.6) des Chromatogramms beträgt

3.3

Flächenabschnitt

Fläche, die durch Integration des chromatographischen Detektorsignals innerhalb eines bestimmten Retentionszeitabschnittes erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei Erfassung der Flächenabschnitte werden die Parameter zur Peakerkennung umgangen und das Integral des Detektorsignals wird als eine Folge von Flächenabschnitten fester Zeitintervalle aufgezeichnet.



Legende

- 1 Elutionsbeginn
- 2 Siedebeginn (IBP) (3.1)
- 3 Siedeende (FBP)
- 4 Elutionsende
- X min
- Y pA

Bild 1 — Typisches Chromatogramm

3.4

korrigierter Flächenabschnitt

Flächenabschnitt (3.3) um den Versatz der Basislinie korrigiert, durch Subtraktion genau zugehöriger Flächenabschnitte (3.3) der zuvor aufgenommenen Analyse der Nullprobe (keine Probe)

3.5

kumulierte korrigierte Fläche

kumulierte Summe der korrigierten Flächenabschnitte (3.4) vom Analysenbeginn bis zu einer vorgegebenen Retentionszeit, unter Vernachlässigung aller Flächen, die nicht zur Probe gehören (z. B. Lösemittel)

3.6

Gesamtfläche der Probe

kumulierte, korrigierte Fläche (3.5) vom Anfangspunkt der Fläche bis zum Endpunkt der Fläche, an dem das chromatographische Signal die Basislinie nach Ende der vollständigen Elution der Probe erreicht hat

3.7

Nettofläche

Gesamtfläche für die Probe abzüglich der Gesamtfläche für die Nullprobe

3.8

Wiederfindung

Verhältnis der kumulierten Signalflächen zwischen Probe und Referenzmaterial (externer Standard), und korrigiert, falls notwendig, um Verdünnung und Materialgewichte in Verbindung mit dem Anteil leichtflüchtiger Bestandteile

4 Kurzbeschreibung

Ein Probenanteil wird auf eine gaschromatographische Säule aufgegeben, welche die Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte auftrennt. Die Säulentemperatur wird mit reproduzierbarer Geschwindigkeit linear erhöht und im Analysenverlauf wird die Fläche unter dem Chromatogramm aufgezeichnet. Auf der Zeitachse werden aus einer unter identischen chromatographischen Bedingungen ermittelten Kalibrierkurve einer Mischung mit bekannten *n*-Alkanen, die den gesamten Siedebereich des Probenanteils abdecken, Siedepunkte zugeordnet. Aus diesen Daten wird der Siedeverlauf berechnet. Die Wiederfindung (3.8) für eine bestimmte Temperatur wird ermittelt, indem die Fläche unter dem Chromatogramm mit der Fläche eines Referenzstandards, der vollständig eluiert wurde, verglichen wird. Es wird dabei jene Temperatur aufgezeichnet, bei welcher diese Wiederfindung (3.8) ermittelt wurde.

ANMERKUNG Wenn die ermittelte Wiederfindung geringer ist als 100 %, wird das Siedeende (3.2) für die ermittelte Wiederfindung mit 720 °C oder 750 °C angegeben.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

Sofern nicht anders festgelegt, müssen ausschließlich Chemikalien anerkannter analytischer Reinheit verwendet werden.

5.1 Stationäre Flüssigphase, eine Phase aus Methylsilicon für die Säule.

5.2 Trägergas, Helium, Stickstoff oder Wasserstoff mit mindestens 99,999 % (V/V) Reinheit. Gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff ist mit einem chemischen Harz-Filter zu entfernen.

WARNUNG — Die Sicherheitshinweise des Filterherstellers sind zu befolgen.

5.3 Wasserstoff, mit einer für Flammenionisationsdetektoren geeigneten Reinheit.

5.4 Druckluft, mit einer für Flammenionisationsdetektoren geeigneten Regelung.

5.5 Alkane, *n*-Alkane mit einer Reinheit von mindestens 98 % (m/m), von C₅ bis C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄ und C₂₈ zur Verwendung mit Polywax 655 oder 1000 (5.6).

ANMERKUNG Die Kalibrier Mischung aus ISO 3924 [3] ist ebenfalls geeignet.

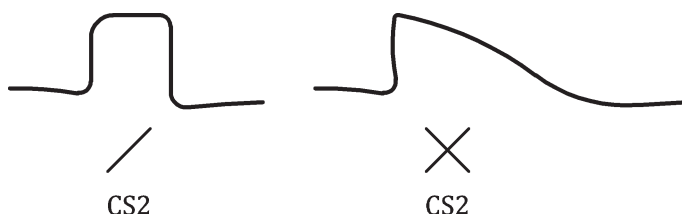
5.6 Polywax 655 oder 1000

5.7 Schwefelkohlenstoff, Reinheit mindestens 99,7 % (V/V).

WARNUNG — Hochentzündlich und giftig.

ACHTUNG Es wird empfohlen, alle mit Schwefelkohlenstoff verbundenen Arbeiten in einem explosionsgeschützten Abzug durchzuführen.

Zur Bestätigung der Eignung des Schwefelkohlenstoffs (5.7) als Lösemittel wird empfohlen, dessen Elutionsprofil zu überprüfen (siehe Bild 2).



Legende

- / gut
- × schlecht

Bild 2 — Signalformen für das Lösemittel

5.8 Kalibriermischung

Die Kalibriermischung muss mindestens ein *n*-Alkan, dessen Siedepunkt niedriger ist als der Siedebeginn (IBP) der zu untersuchenden Probe, sowie mindestens ein *n*-Alkan, dessen Siedepunkt nahe der Temperatur liegt, bei der die Wiederfindung (3.8) gemessen wird, enthalten.

Es werden 0,1 g Polywax (5.6) in 7 ml Schwefelkohlenstoff (5.7) gelöst, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen. Eine Mischung mit gleichen Volumenanteilen der Alkane (5.5) wird angesetzt und davon werden 10 µl zu der Polywax-Lösung zugegeben.

ANMERKUNG 1 Für die Überprüfung der Säulencharakteristik sind handelsübliche Alkan-Standards geeignet.

ANMERKUNG 2 Die Kalibriermischung wird eingesetzt zur Bestimmung der Säulenauflösung, der Schiefe des C_{20} -Signals, und zum Aufstellen der Kalibrierkurve (Retentionszeit in Abhängigkeit von den Siedepunkten).

5.9 Referenzmaterialien (RM)

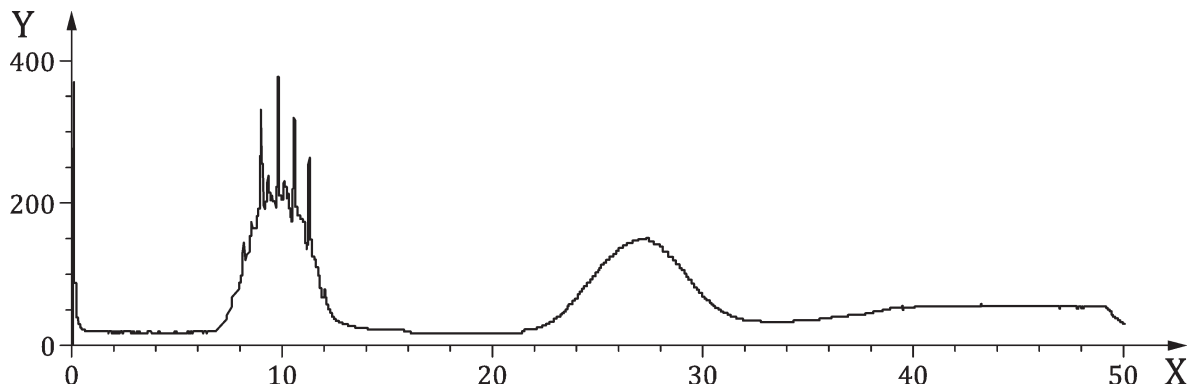
5.9.1 Ein Referenzmaterial dient zwei Aufgaben:

- Externer Standard: Zur Bestimmung der Wiederfindung (3.8) einer Probe durch Vergleich der Gesamtprobenfläche (3.6) des Referenzmaterials mit der Gesamtprobenfläche (3.6) der unbekannten Probe;
- Standard zur Siedepunktverteilung: zur regelmäßigen Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktion des Systems durch Vergleich der Ergebnisse mit einer bekannten Siedepunktverteilung. Ein typisches Beispiel siehe 5.9.2.

5.9.2 Referenzmaterial 5010, eine Referenzprobe, die von den Laboratorien, die an der Studie zur Erstellung des Prüfverfahrens mitwirkten, analysiert wurde. Konsenswerte für den Siedeverlauf dieser Probe sind in Tabelle 1 angegeben.

5.9.3 Cyclohexan (C_6H_{12})—(99+ % rein) darf an Stelle von CS_2 zur Herstellung der Kalibriermischung verwendet werden.

5.9.4 Binäre gravimetrisch hergestellte Mischung, eine aus zwei Destillat-Fractionen hergestellte Mischung mit Siedepunktbereichen, die ein Stück Basislinie am Beginn des Chromatogramms, ein Stück Basislinie zwischen den beiden Peaks enthält und ein Siedeende aufweist, das möglichst nahe am Ende des aktuell zu messenden Chromatogramms liegt (siehe Bild 3 und B.3). Diese Mischung wird verwendet, um die Signale der zwei Destillat-Fractionen relativ zueinander sowie die Basislinie am Beginn, in der Mitte und am Ende des Chromatogramms zu überprüfen.



Legende

Y Signal
X Retentionszeit (min)

Bild 3 — Typisches Chromatogramm einer binären, aus Destillat-Fractionen gravimetrisch hergestellten Mischung

Tabelle 1 — Referenzmaterial 5010

Aufgefangen %	Siedetemperatur °C	Zulässige Abweichung (95,5 %-Vertrauensbereich) °C
IBP	428	9
5	477	3
10	493	3
15	502	3
20	510	3
25	518	4
30	524	4
35	531	4
40	537	4
45	543	4
50	548	5
55	554	4
60	560	4
65	566	4
70	572	4
75	578	5

Aufgefangen %	Siedetemperatur °C	Zulässige Abweichung (95,5 %-Vertrauensbereich) °C
80	585	4
85	593	4
90	602	4
95	616	4
FBP	655	18

6 Prüfgeräte

6.1 Gaschromatograph, mit den folgenden Leistungsmerkmalen.

6.1.1 Flammenionisationsdetektor (FID), an die Säule so angeschlossen, dass Kältebrücken vermieden werden. Der Detektor muss für den Betrieb bei den in diesem Prüfverfahren maximal verwendeten Säulentemperaturen geeignet sein.

6.1.2 Programmierbare Säulentemperierung, die den Betrieb über einen linear programmierbaren Temperaturbereich von 10 °C oberhalb Umgebungstemperatur bis hin zu 450 °C ermöglicht.

6.1.3 Probenaufgabe-Einheit, bestehend aus einem temperaturprogrammierbaren Verdampfungsmodul (PTV) oder aus einem Modul für die kalte On-Column-Injektion (COC). Die maximale Temperatur für die Probenaufgabe-Einheit muss mindestens so hoch sein wie die Endtemperatur des Säulenofens. Die Mindesttemperatur muss niedrig genug sein, um ein Rückschlagen von Probe oder Lösemittel zu verhindern, aber hoch genug, um eine Probenfokussierung am Anfang der Säule zu ermöglichen. Tabelle 2 enthält die typischen Betriebsbedingungen.

Tabelle 2 — Typische gaschromatographische Betriebsbedingungen

	Einheit	Spezifikation
Säulenlänge	m	5
Säulen-Innendurchmesser	mm	0,53
Säulenmaterial	—	Ultimetall
Stationäre Phase	—	Methylsilicon
Filmdicke	µm	0,09 oder 0,17
Anfangs-Säulentemperatur	°C	35
End-Säulentemperatur	°C	430
Temperaturprogramm	°C/min	10
Anfangs-Injektortemperatur	°C	100
End-Injektortemperatur	°C	430
Temperaturprogramm	°C/min	15
Haltezeit	min	5
Detektortemperatur	°C	450

	Einheit	Spezifikation
Detektor-Wasserstoffstrom (5.3)	ml/min	35
Detektor-Luftstrom (5.4)	ml/min	350
Trärgas	—	He
Trärgas-Flussrate	ml/min	19
Probenmenge	µl	1,0
Probenkonzentration	% (m/m)	2
Injektor	—	PTV oder COC

6.2 Säule

6.2.1 Die Kapillarsäule sollte gerade unterhalb der Flammenspitze angeordnet sein, und es wird empfohlen, dass die Öffnung mindestens 0,6 mm weit ist, um häufiges von Silikonen verursachtes Verstopfen zu vermeiden.

6.2.2 Es ist eine Metallsäule mit 0,53 mm Innendurchmesser, belegt mit Methylsilicon (5.1), zu verwenden. Handelsübliche Säulen mit einer Filmdicke (d_f) = 0,09 µm (für die Analyse bis C₁₂₀) und (d_f) = 0,17 µm (für die Analyse bis C₁₀₀) haben sich als geeignet erwiesen.

Es wird empfohlen, Säulen mit einer Auflösung, R , von mindestens 2, jedoch nicht mehr als 4 zu verwenden (siehe B.2).

6.2.3 Zum Erhalt einer stabilen Basislinie ist für die Säule eine geeignete Ausblutungskompensation zu verwenden.

Diese Ausblutungskompensation kann durchgeführt werden, indem ein Ausblutungsprofil, welches vorher unter identischen chromatographischen Bedingungen wie für die Analyse erstellt worden ist, subtrahiert wird; dabei ist das gleiche Probenvolumen, Lösemittel für den Blindlauf, und eine Probenverdünnung möglichst aus einer Charge zu nehmen, um durch Verunreinigungen gegebenenfalls entstehende Unterschiede zu vermeiden.

6.3 Trärgas-Regelung

Der Chromatograph muss in der Lage sein, für den gesamten in der Analyse benutzten Temperaturbereich einen konstanten Trärgasstrom (5.2) bereitzustellen.

6.4 Mikroliter-Spritze, mit geeignetem Volumen, z. B. 10 µl, für die Aufgabe von 1 µl Kalibriermischung und Probenanteil.

Kolben-Spritzen mit Nadeln werden nicht empfohlen, da sie bei nachfolgenden Analysen einen übermäßigen Übertrag schwerer siedender Probenanteile verursachen.

6.5 Messkolben, 10 ml Fassungsvermögen.

6.6 Kühltisch, muss eine explosionsgeschützte Ausführung sein.

6.7 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

7 Probenahmeverfahren

Die Probenahme muss nach den Verfahren nach EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 vorgenommen werden. Die Proben sind in Glas- oder Metallbehältern aufzubewahren. Kunststoffbehälter dürfen für die Probenlagerung nicht verwendet werden, da längerer Kontakt mit der Probe durch Auswaschen von Weichmachern in die Probe Verunreinigungen verursachen kann.

8 Vorbereiten der Geräte

8.1 Vorbereiten des Gaschromatographen

8.1.1 Einrichtung und Betrieb des Gaschromatographen (6.1) erfolgen nach der Bedienungsanleitung des Herstellers.

Typische Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 angegeben.

8.1.2 Durch die Verbrennung von Zersetzungsprodukten aus der stationären Flüssigphase (5.1) können sich an der Düse Ablagerungen bilden. Da diese die Detektor-Charakteristik beeinflussen, müssen solche Ablagerungen entfernt werden.

ANMERKUNG Die folgenden Betriebsparameter werden durch Ablagerungen an der Düse beeinflusst: Druckzunahme im Einlassbereich; FID schwer zu zünden; Zunahme des Signals für CS₂ (Schwefelkohlenstoff) sowie ein nicht spezifikationsgerechtes Referenzmaterial. Für die Reinigung der Detektordüse können ein Ultraschallbad mit einem geeigneten Lösemittel und ein Reinigungsdraht verwendet werden.

8.2 Überprüfen der Geräteleistung

Die Geräteleistung ist in den angeführten Intervallen und nach den in Anhang B festgelegten Verfahren zu überprüfen.

9 Vorbereitung der Probe und des Referenzmaterials

9.1 Die Probe wird durch Schütteln, und, falls notwendig, durch vorausgehendes leichtes Erwärmen, gut durchmischt.

9.2 Von der Probe wird ein Probenteil von 0,1 g bis 0,3 g der Probe auf 0,1 mg in einen sauberen 10 ml-Messkolben (6.5) eingewogen und 5 ml bis 7 ml Schwefelkohlenstoff (5.7) werden zugegeben.

Die Mischung wird gut geschüttelt, bis der Probenteil vollständig gelöst ist; anschließend wird mit Schwefelkohlenstoff (5.7) bis zur Marke aufgefüllt. Sofort danach wird die so hergestellte Lösung in Probengläschen für den Auto-Sampler überführt und diese werden gut verschlossen; die Aufbewahrung bis zur Analyse erfolgt in einem Kühlschrank.

Wenn die Dichte der zu untersuchenden Probe bekannt ist, darf der Probenteil als Massenanteil in Prozent hergestellt und die folgende Korrektur angewendet werden.

$$\% \left(\frac{m}{V} \right) = \frac{100m_1}{\left(\frac{m_2}{\sigma_1} \right) + \left(\frac{m_2}{\sigma_2} \right)} \quad (1)$$

Dabei ist

- m_1 die Masse des Probenteils, angegeben in g;
- m_2 die Masse an Schwefelkohlenstoff (5.7), angegeben in g;
- σ_1 die Dichte des Probenteils bei 20 °C, angegeben in kg/l;
- σ_2 die Dichte von Schwefelkohlenstoff (5.7) bei 20 °C, angegeben in kg/l, (= 1,26).

Die Dichten werden bei 20 °C angegeben, weil dies in etwa der Umgebungstemperatur in den meisten Laboratorien entspricht. Wenn die Labortemperatur nicht im Bereich (20 ± 5) °C liegt, dürfen entsprechende Anpassungen vorgenommen werden.

Die Probenvorbereitung ist wichtig für die Berechnung der Wiederfindung (3.8) der Probe. Die Probe kann durch Einwägen in einen 10-ml-Kolben wie beschrieben vorbereitet werden. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist es nicht erforderlich, die Dichte der Probe zu kennen oder zu messen. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes und der gesundheitsbedingten Beschränkungen von CS₂ wird die Probe vorzugsweise durch Einwägen und Korrektur um die Dichte vorbereitet.

Wenn die Dichte nicht bekannt ist und deshalb keine Korrektur vorgenommen werden kann, ist der Fehler in der Berechnung der Wiederfindung geringfügig. Eine fehlende Korrektur um die Dichte kann für den Bereich der Dichte von 700 kg/m³ bis 1 000 kg/m³ zu einer Abweichung von höchstens 1 % der Wiederfindung (3.8) führen.

10 Kalibrierung

10.1 Die in 10.2 bis 10.4 angegebenen Arbeitsschritte sind täglich vor Analysenbeginn durchzuführen. Für die erste Analyse des Tages darf keine Nullprobe, kein Referenzstandard (5.9) bzw. kein Probenteil, sondern nur die Kalibriermischung (5.8) eingesetzt werden.

10.2 Nach dem in Abschnitt 11 festgelegten Verfahren wird ein Lauf mit der Kalibriermischung (5.8) durchgeführt.

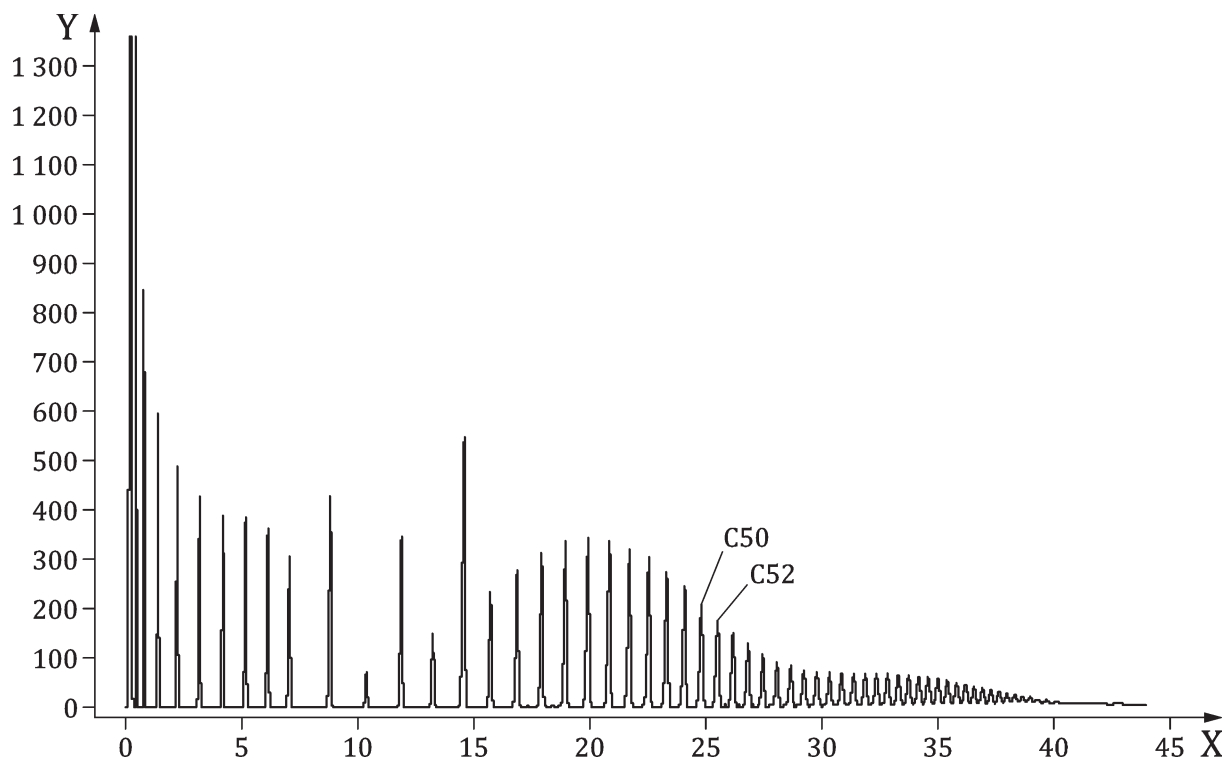
Es ist darauf zu achten sicherzustellen, dass bei dem gewählten Volumen des aufgegebenen Probenteils kein Signal außerhalb des linearen Detektorbereiches auftreten kann und dass die Säule nicht überladen wird. Eine Schiefe größer als 3 zeigt eine zu hohe Probenkonzentration an und eine Schiefe kleiner als 1 weist auf eine gealterte Säule oder auf einen verschmutzten Liner hin. Als Anhaltspunkt hat sich die Aufgabe von 1 µl Kalibriermischung (5.8) für Säulen mit einer Filmdicke von weniger als 0,17 µm als geeignet erwiesen.

10.3 Für jede Komponente wird die Retentionszeit ermittelt und gegen den der Komponente unter atmosphärischen Bedingungen zuzuordnenden Siedepunkt aufgetragen, um die Kalibrierkurve zu erhalten.

ANMERKUNG Die Siedepunkte für die hier verwendeten Alkane (5.5) unter atmosphärischen Bedingungen sind in Anhang C aufgeführt.

Ein für die Kalibriermischung (5.8) typisches Chromatogramm ist in Bild 4 dargestellt, und Bild 5 zeigt eine typische Kalibrierkurve.

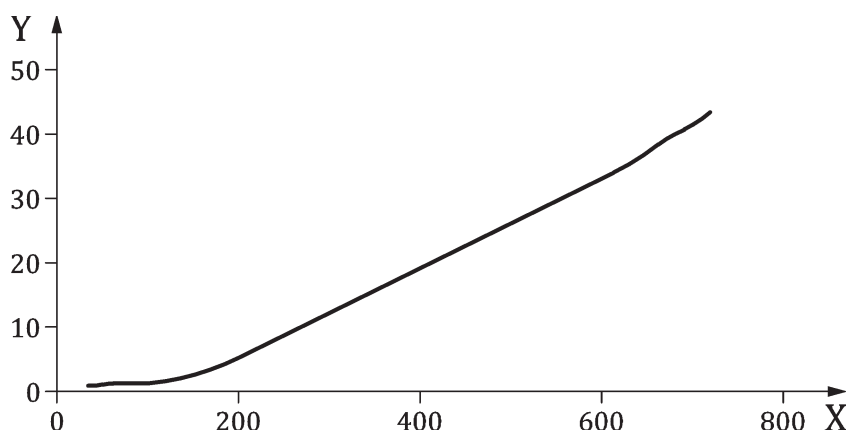
10.4 Das Referenzmaterial (5.9) wird nach dem in Abschnitt 11 festgelegten Verfahren analysiert. Danach ist mit dem in Anhang A beschriebenen Berechnungsverfahren für das Referenzmaterial der Siedeverlauf zu berechnen und mit den Konsenswerten für das verwendete Referenzmaterial zu vergleichen. Wenn die Ergebnisse nicht im festgelegten Bereich sind, wird empfohlen, genau den Anweisungen des Herstellers bezüglich der chromatographischen Problemlösung und den zugehörigen Diagnoseschritten zu folgen.



Legende

Y Signal
X Retentionszeit

Bild 4 — Typisches Chromatogramm für eine Kalibriermischung



Legende

Y Retentionszeit
X Temperatur °C

Bild 5 — Typische Kalibrierkurve

11 Durchführung

11.1 Mit dem Lösemittel (Nullprobe) ist vor der ersten Proben-Analyse und anschließend nach jeweils fünf Proben-Analysen die Basislinie aufzunehmen. Die Basislinie der Nullprobe ist bei nachfolgenden Analysen von dem Chromatogramm zu subtrahieren (siehe Bild 6).

ANMERKUNG Es hat sich bewährt, nach jeder Analyse eines Probesteils einen Lauf mit der Nullprobe in Form von Schwefelkohlenstoff (5.7) durchzuführen, um die Verschleppung von schweren nicht-flüchtigen Anteilen in die folgende Analyse zu verhindern.

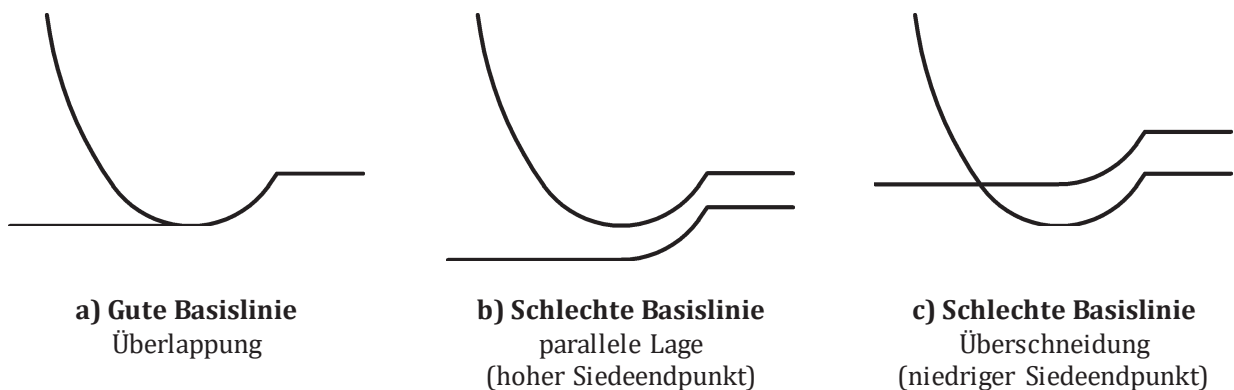


Bild 6 — Basislinien

Das Vorliegen einer konstanten Basislinie am Ende des Laufs ist für die Analyse außerordentlich wichtig. Es muss daher dauerhaft allen Faktoren, welche die Stabilität der Basislinie beeinflussen, zum Beispiel Ausbluten der Säule, Undichtigkeit des Septums, Regelung der Detektortemperatur, konstanter Trägergasstrom (5.2), Leckagen und Gerätedrift, Aufmerksamkeit geschenkt werden. Am Ende jeder Analyse muss die Basislinie des Chromatogramms mit der Basislinie der zugehörigen Nullprobe übereinstimmen. Weiterhin müssen beide Signale gut überlappen, um die Integrität zu bestätigen; wenn das nicht der Fall ist, muss die Analyse wiederholt werden.

11.2 Die Kalibrierung und die Analyse der Referenzprobe werden nach Abschnitt 10 unter den gleichen Analysebedingungen durchgeführt, siehe Tabelle 2.

11.3 Die Überprüfung der Geräteleistung wird wie in Anhang B beschrieben verifiziert und wenn die Kriterien bestanden wurden, ist das System bereit für die Probenanalyse.

11.4 Es wird empfohlen, die Kalibrierung und/oder Analyse der Referenzprobe am Ende der Probenanalysesequenz zu wiederholen, um die Geräteleistung während der Sequenz zu überwachen.

12 Sichtprüfung der Chromatogramme

Mit dem Datensystem werden die Chromatogramme des sekundären Gebrauchsnormals bzw. des Probesteils um den Faktor 5 vergrößert. Die Basislinie der Nullprobe wird darüber gelegt und die folgenden Punkte sind zu beachten:

Der Startpunkt für den interessierenden chromatographischen Bereich wird an einem Punkt der Basislinie ausgewählt, an dem die Basislinien für die Nullprobe und für den Probesteil gut überlappen. Dieser Punkt muss vor dem Beginn der Signale für den Probesteil und hinter dem Signal für das Lösemittel liegen.

Der Endpunkt im interessierenden chromatographischen Bereich für den Probesteil wird bei der Retentionszeit festgelegt, die der geforderten Temperatur entspricht, bei der die Wiederfindung (3.8) ermittelt wird.

Der Endpunkt des interessierenden chromatographischen Bereichs für das sekundäre Gebrauchsnormale wird an einem Punkt der Basislinie ausgewählt, an dem die Basislinien für die Nullprobe und das Normal gut überlappen. Dieser Punkt liegt vor dem Ende des Temperaturprogramms.

Der Punkt für den Beginn des Probenteils wird wie in A.5 beschrieben bestimmt.

Der Punkt für das Ende des Probenteils wird wie in A.6 beschrieben bestimmt.

13 Berechnung

Für die Erstellung der Ergebnisse wird das in Anhang A enthaltene Berechnungsprotokoll verwendet.

14 Angabe der Ergebnisse

Die tabellarischen Ergebnisse sind wie folgt anzugeben:

- a) alle Temperaturen werden auf 1 °C angegeben;
- b) alle Gehaltsangaben erfolgen auf 1 % (m/m);
- c) als Siedebeginn (3.1) wird der Punkt mit 0,5 % (m/m) angegeben, und die Wiederfindung (3.8) bei der gewählten Endelutionstemperatur (720 °C oder 750 °C);
- d) alle dazwischen liegenden Gehaltsangaben erfolgen bei Bedarf in Abständen von mindestens 1 % (m/m).

15 Präzision

15.1 Allgemeines

Die Präzision wurde durch statistische Untersuchungen von Ringversuchsergebnissen nach EN ISO 4259 [4] ermittelt.

15.2 Wiederholbarkeit

Die Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen, die bei üblicher und korrekter Durchführung desselben Prüfverfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial in kurzen Zeitintervallen unter den gleichen Prüfbedingungen erhalten wurden und für die erwartet wird, dass sie aufgrund von zufälligen Schwankungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % überschritten wird, entspricht dem in Tabelle 3 angeführten Wert.

15.3 Vergleichbarkeit

Die Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen, die bei üblicher und korrekter Durchführung desselben Prüfverfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial unter unterschiedlichen Prüfbedingungen erhalten wurden und für die erwartet wird, dass sie aufgrund von zufälligen Schwankungen mit einer Wahrscheinlichkeit von 5 % überschritten wird, entspricht dem in Tabelle 3 angeführten Wert.