

DIN EN 15199-3



ICS 75.080

Einsprüche bis 2019-12-04
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15199-3:2008-09

Entwurf

**Mineralölerzeugnisse –
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –
Teil 3: Rohöle;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15199-3:2019**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –
Part 3: Crude oil;
German and English version prEN 15199-3:2019

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse –
Partie 3: Pétrole brut;
Version allemande et anglaise prEN 15199-3:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-10-04 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 in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser
Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der
DKE unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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 82 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15199-3:2019) 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 NBN (Belgien) 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.

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

ISO 3924:2019 siehe DIN EN ISO 3924:2019-11 (voraussichtliches Erscheinungsdatum)

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15199-3:2008-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Algorithmus zum Zusammenführen der Ergebnisse der Light-End-Analyse und der Simdis-Analyse als informativer Anhang hinzugefügt;
- b) zusätzliche Informationen zur Bestimmung des IBP und des FBP hinzugefügt.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 3924:2019-11, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Siedeverlaufs — Gaschromatographisches Verfahren (ISO/FDIS 3924:2019); Deutsche Fassung FprEN ISO 3924:2019*

Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes — Teil 3: Rohöle

Produits pétroliers — Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de chromatographie en phase gazeuse — Partie 3 : Pétrole brut

Petroleum products — Determination of boiling range distribution by gas chromatography method — Part 3: Crude oil

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	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Chemikalien und Hilfsmittel	8
6 Prüfgerät	11
7 Probenahme	13
8 Vorbereitung der Geräte	13
8.1 Vorbereiten des Gaschromatographen	13
8.2 Überprüfen der Geräteleistung	13
9 Vorbereitung der korrigierten Probe und des Referenzmaterials	13
10 Kalibrierung	14
11 Durchführung	16
12 Sichtprüfung der Chromatogramme	16
12.1 Blindlauf	16
12.2 Referenzmaterial	17
12.3 Probenlauf	17
13 Berechnung	17
14 Angabe der Ergebnisse	18
15 Präzision	18
15.1 Allgemeines	18
15.2 Wiederholbarkeit	18
15.3 Vergleichbarkeit	18
16 Prüfbericht	18
Anhang A (normativ) Berechnungsverfahren	20
A.1 Anwendung	20
A.2 Startbedingungen	20
A.3 Nullpunkte für die Chromatogramme von Probe oder Referenzmaterial	20
A.4 Gesamtsignalfäche für die Probe	20
A.5 Zeitpunkt für den Beginn der Proben-Elution	21
A.6 Zeitpunkt für das Ende der Proben-Elution	21
A.7 Zeitpunkt für das Ende der Elution des Referenzmaterials	21
A.8 Korrigierte Proben-Signalfäche	21
A.9 Normierung	21
A.10 Konvertierung von Retentionszeiten zur Prozentangaben	22
A.10.1 Siedebeginn (IBP)	22
A.10.2 Siedepunkte zwischen IBP und FBP	22
A.10.3 Siedende (FBP)	22
A.11 Konvertierung von Retentionszeiten zu Siedepunkten	22

Anhang B (informativ) Zusätzliche Anleitung für das Rechenverfahren.....	23
B.1 Nullabgleich im Chromatogramm des Referenzmaterials	23
B.2 Nullabgleich im Chromatogramm der Probe	24
B.3 Abzug der Basislinie der Nullprobe vom Chromatogramm der Probe	24
B.4 Quenchkorrektur	24
B.5 Ermittlung des Endzeitpunktes für die Probenelution (FE_t)	24
B.6 Bestimmung der Probenfläche.....	25
B.7 Responsefaktor	25
B.8 Berechnung der prozentualen Wiederfindung	25
B.9 Bestimmung der Siedepunktverteilung.....	26
B.10 Berechnung von Schnittpunktintervallen.....	26
Anhang C (normativ) Geräte- und Funktionsüberprüfung	28
C.1 Häufigkeit.....	28
C.2 Säulenauflösung.....	28
C.3 Detektor-Charakteristik (gravimetrisch hergestellte Mischung)	28
C.4 Signal-Schiefe	29
C.5 Quenchkompensation.....	29
Anhang D (normativ) Algorithmus zur Zusammenführung der Ergebnisse der Siedepunktverteilung von EN 15199-3 und EN 15199-4	30
D.1 Einleitung	30
D.2 Zusammenfassung des Verfahrens	30
D.3 Erforderliche Elemente für die Durchführung einer Zusammenführung von EN 15199-4 und EN 15199-3 am Zusammenführungspunkt.....	31
D.3.1 Allgemeines	31
D.4 Verfahren der Datenzusammenführung.....	34
D.5 Angabe der zusammengeführten Ergebnisse im Bericht	35
D.6 Normieren von Ergebnissen bei Wiederfindungen von mehr als 100 % Massenanteil nach dem Zusammenführen.....	39
Anhang E (informativ) Siedepunkte von n-Alkanen.....	40
Literaturhinweise.....	42

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15199-3:2019) 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.

Dieses Dokument wird EN 15199-3:2008 ersetzen.

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.

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

Dieses Dokument ist technisch gleichwertig zu IP 545 [1] und ASTM D 7169 [2].

Diese zweite Ausgabe ersetzt EN 15199-3:2008. Dieses Dokument wird häufig in Kombination mit einer Analyse leichtflüchtiger Bestandteile angewendet, um das Prüfverfahren zu verbessern. Über den Algorithmus zur Zusammenführung der Ergebnisse der Analyse leichtflüchtiger Bestandteile und der SimDis-Analyse wurde ein Konsens erzielt. Dieser Algorithmus ist als ein informativer Anhang hinzugefügt. Außerdem werden zusätzliche Informationen zur Bestimmung des Siedebeginns und des Siedeendes hinzugefügt, um den Anwender bei der Verbesserung der Prüfergebnisse zu unterstützen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes in Mineralölerzeugnissen mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Diese Norm ist anwendbar auf Rohöle. Die Bestimmung von Siedeverlauf und Wiederfindung kann bis zu C₁₀₀ oder bis zu C₁₂₀ vorgenommen werden.

Es werden zwei Verfahrensvarianten für die Analyse beschrieben, ein Einfachmodus und ein Dualmodus. Für beide gilt das in Anhang A beschriebene Rechenverfahren.

Bei Verfahrensvariante A (oder Einfachmodus) wird der Siedebereich durchgehend bis C₁₀₀ oder C₁₂₀ mittels einer einzigen Analyse ermittelt.

Verfahrensvariante B (oder Dualmodus) kombiniert Verfahrensweise A mit der Siedepunktverteilung von C₁ bis zu C₉ unter Anwendung der ausführlichen Kohlenwasserstoffanalyse (en: Detailed Hydrocarbon Analysis, DHA) nach EN 15199-4. Die Ergebnisse beider Analysen werden in einer Siedepunktverteilung zusammengeführt.

ANMERKUNG 1 Es gibt keine spezielle Präzisionsangabe für die durch Verfahrensvariante B erhaltenen kombinierten Ergebnisse. Für die Präzision des Siedeverlaufs nach Verfahrensvariante B gelten die Präzisionsangaben von Verfahrensvariante A und EN 15199-4. Für die Ergebnisse nach dem Zusammenführen wurde keine Präzision bestimmt.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieser Europäischen Norm wird zur Angabe des Massenanteils, μ , einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil, φ , einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

Dieses Dokument beschreibt die Bestimmung des Siedeverlaufes von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn (en: initial boiling point, IBP) unterhalb von 100 °C und einem Siedeende (en: final boiling point, FBP) oberhalb von 750 °C. Für die Prüfung 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 Prüfung von Erzeugnissen mit einem Siedebeginn oberhalb von 100 °C und einem Siedeende oberhalb von 750 °C darf Teil 2 der Norm verwendet werden. Teil 4 wird zur Bestimmung des Siedeverlaufs von Kohlenwasserstoffen bis zu *n*-Nonan in Rohöl angewendet.

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 im 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 15199-4, *Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes — Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls*

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

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

3 Begriffe

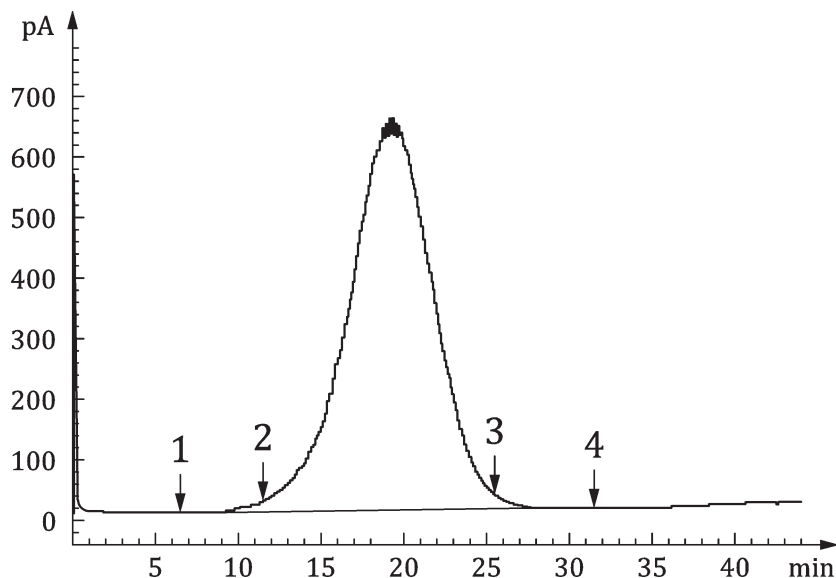
Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

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

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-Flächensumme 0,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt



Legende

- 1 Elutionsbeginn
- 2 Siedebeginn (IBP), 3.1
- 3 Siedeende (FBP), 3.2
- 4 Elutionsende

Bild 1 — Typisches Chromatogramm

3.2
Siedeende
(en: Final Boiling Point)
FBP
der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 99,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

Anmerkung 1 zum Begriff: Falls die Wiederfindung weniger als 99,5 % beträgt, wird das Siedeende für die ermittelte Wiederfindung mit > 720 °C oder > 750 °C angegeben.

3.3

Flächenabschnitt

(en: area slice)

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 Detektorsignal wird als eine Folge von Flächenabschnitten fester Zeitintervalle aufgezeichnet.

3.4

korrigierter Flächenabschnitt

Flächenabschnitt um den Versatz der Basislinie korrigiert durch Subtraktion der zugehörigen Flächenabschnitte aus der zuvor aufgenommenen Analyse der Nullprobe (keine Probe)

3.5

kumulierte korrigierte Fläche

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

3.6

Flächenabschnittsrate

Zeitintervall zur Integration des kontinuierlichen (analogen) chromatographischen Detektorsignals während der Analyse

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

3.7

Abschnittszeit

Analysenzeit für jeden Flächenabschnitt während der chromatographischen Analyse

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Abschnittszeit ist die Zeit am Ende jedes zusammenhängenden Flächenabschnitts.

3.8

Gesamtfläche der Probe

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

3.9

Nettofläche

Gesamtfläche für die Probe abzüglich der Gesamtfläche für die Nullprobe

3.10

Wiederfindung

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

4 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung des Siedeverlaufes durch Destillation wird durch die Anwendung der Gaschromatographie simuliert. Dies geschieht mit Hilfe einer unpolaren GC-Kapillarsäule, auf der die Kohlenwasserstoff-Komponenten in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte getrennt und eluiert werden.

Ein Probenteil wird zunächst mit einem geeigneten Lösemittel zur Herabsetzung der Viskosität verdünnt und auf eine gaschromatographische Säule aufgegeben. Die Verdampfung der Probe wird entweder durch getrenntes Aufheizen des Injektorblocks oder gemeinsam in Verbindung mit dem Aufheizen des Säulenofens erreicht.

Die Säulenofentemperatur wird mit vorgegebener Geschwindigkeit linear erhöht, um die gewünschte Auftrennung der Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte zu erreichen. Die eluierenden Kohlenwasserstoffe werden mit einem Flammenionisationsdetektor quantitativ bestimmt. Das Detektorsignal wird in Form von Flächenabschnitten für aufeinander folgende Retentionszeitintervalle über den Analysenverlauf aufgezeichnet.

Die Retentionszeiten von bekannten n-Paraffin-Kohlenwasserstoffen, die den Anwendungsbereich dieses Prüfverfahrens abdecken, werden bestimmt und mit ihren Siedepunkttemperaturen verknüpft. Hierzu werden die normierten kumulierten korrigierten Flächen der Probe der direkt aufeinander folgenden Zeitabschnitte zur Berechnung des Siedeverlaufes herangezogen. Die Siedepunkte für jeden inkrementell aufgefangenen Massenanteil in Prozent der Probe werden anhand der Retentionszeit-Kalibrierung nach Anhang A jeweils für die Wiederfindung bei 720 °C (C₁₀₀) oder bei 750 °C (C₁₂₀) ermittelt.

ANMERKUNG Weitere Anleitungen für die durchzuführenden Berechnungsschritte sind in Anhang B angegeben.

In diesem Dokument werden zwei Verfahrensvarianten beschrieben:

- Verfahrensvariante A, Einfachmodus: Hierbei kann der Siedebereich mittels einer einzigen Analyse ermittelt werden, allerdings mit einem modifizierten (quenchkorrigierten) Detektorsignal für diejenigen Komponenten, die zusammen mit dem zur Verdünnung der Probe verwendeten Lösemittel eluieren. Die Berechnung der Quenchkompensation ist in C.5 beschrieben.
- Verfahrensvariante B, Dualmodus: Dies ist eine Erweiterung der Verfahrensvariante A, bei welcher die Variante A dazu benutzt wird, die Siedepunktverteilung von C₉ bis C₁₀₀ oder C₁₂₀ zu ermitteln. Die Analyse des chromatographischen Startbereiches einer Probe (einschließlich des Bereiches mit der gequenchten Ko-elution) wird mit einer zweiten Analyse durchgeführt. Hierbei wird eine ausführliche so genannte Kohlenwasserstoffkomponentenanalyse (en: Detailed Hydrocarbon Analysis, DHA) vorgenommen, um die Siedepunktverteilung von C₁ bis C₉ zu bestimmen. Die Ergebnisse aus Verfahrensvariante A und der DHA-Bestimmung werden nach den Vorgaben von Anhang D zusammengeführt. Bei Verfahrensvariante B wird das in C.5 beschriebene Verfahren der Kompensationsrechnung nicht verwendet.

Für Verfahrensvariante A (Einfachmodus) wird bevorzugt eine abgekühlte Anfangs-Säulentemperatur (siehe Tabelle 2) verwendet, um die chromatographische Auflösung niedrig siedender Komponenten zu verbessern.

Für Verfahrensvariante B (Dualmodus) dagegen ist die Anfangs-Säulentemperatur am Analysator gleich der Umgebungstemperatur, weil die niedrig siedenden Komponenten (C₁ bis C₉) auf dem DHA-System bestimmt werden.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

Sofern nicht anders festgelegt, sind ausschließlich Chemikalien mit anerkannter analytischer Reinheit zu verwenden.

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

5.2 Trägergase, Helium, Stickstoff oder Wasserstoff mit einer Reinheit von nicht weniger als 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 (5.6).

ANMERKUNG Die Kalibriermischung 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 beim Einatmen.

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



Bild 2 — Beispiel einer Signalform eines guten (A) und eines schlechten (B) Schwefelkohlenstofflösemittels, erhalten unter kryogenen Bedingungen

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 ist, an der die Wiederfindung bestimmt 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 C₂₀-Signals, und zum Aufstellen der Kalibrierkurve (Retentionszeit in Abhängigkeit von den Siedepunkten).

ANMERKUNG 3 Für die ausführliche Kohlenwasserstoffkomponentenanalyse (DHA) des chromatographischen Startbereiches werden die Kalibrierpunkte der Probe oder einer anderen Kalibriermischung entnommen.

5.9 Referenzmaterial (RM)

5.9.1 Ein Referenzmaterial dient zwei Aufgaben:

- Externer Standard: Zur Bestimmung der Wiederfindung einer Probe durch Vergleich der Gesamtprobenfläche (3.8) des Referenzmaterials mit der Gesamtprobenfläche der unbekannten Probe (A.9.3).
- Standard zur Siedepunktverteilung: zur regelmäßigen Überprüfung der ordnungsgemäßen Funktion des Systems durch Vergleich der Ergebnisse mit einer bekannten Siedepunktverteilung. Ein typisches Beispiel ist in 5.9.2 beschrieben.

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

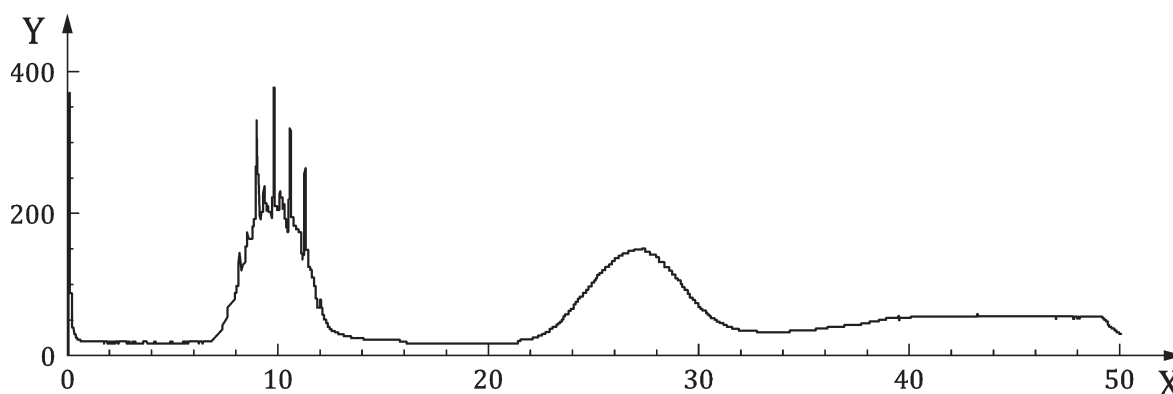
ANMERKUNG Konsenswerte von neueren Chargen können sich von denen in Tabelle 1 unterscheiden; in diesen Fällen wird auf das Probenzertifikat verwiesen.

Tabelle 1 — Referenzmaterial 5010

Aufgefangen %	Siedetemperatur (Mittelwert) °C	zulässige Abweichung ± °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
80	585	4
85	593	4
90	602	4
95	616	4
FBP	655	18

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 Siedebereichen, 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 Bild 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

X Retentionszeit (min)

Y Signal

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

6 Prüfgerät

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

6.1.2 Programmierbare Säulentemperierung, die den Betrieb über einen linear programmierbaren Temperaturbereich wie in Tabelle 2 angegeben ermöglicht.

6.2 Säule

Es ist eine Metallsäule mit 0,53 µm Innendurchmesser, belegt mit Methylsilicon (5.1), zu verwenden.

ANMERKUNG Handelsüblich Säulen mit einer Filmdicke (d_f) = 0,09 µm (für Analysen bis C_{120}) oder (d_f) = 0,17 µm (für Analysen bis C_{100}) 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). 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 der Probe 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 Trägergas-Regelung

Der Chromatograph muss in der Lage sein, für den gesamten in der Analyse benutzten Temperaturbereich einen konstanten Trägergasstrom bereitzustellen.

6.4 Mikroliter-Spritze, mit geeignetem Volumen, wie z. B. 10 µl, für die Aufgabe von 1 µl Kalibrier Mischung oder Probenanteil.

Es darf sowohl eine manuell zu bedienende als auch eine automatische Mikroliter-Spritze verwendet werden.

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

Tabelle 2 — Typische gaschromatographische Betriebsbedingungen

	PTV-Injektor	COC-Injektor
Säulenlänge, m	5	5
Säulen-Innendurchmesser, mm	0,53	0,53
Säulenmaterial	nichtrostender Stahl	nichtrostender Stahl
Stationäre Phase	Methylsilicon	Methylsilicon
Filmdicke, µm	0,09 oder 0,17	0,09 oder 0,17
Anfangs-Säulentemperatur – Verfahren A, °C	–20	–20
Anfangs-Säulentemperatur – Verfahren B, °C	40	40
End-Säulentemperatur, °C	430	430
Temperaturprogramm, °C/min	10	10
Haltezeit, min	5	5
Anfangs-Injektortemperatur, °C	100	Umgebungstemperatur
End-Injektortemperatur, °C	430	kein Sollwert
Temperaturprogramm, °C/min	15	15
Detektortemperatur, °C	430	430
Trägergas	Helium	Helium
Trägergas-Flussrate, ml/min	19	19
Probenmenge, µl	1,0	1,0
Probenkonzentration, % (m/m)	2 % ^a	2 % ^a
^a siehe Abschnitt 9.		

6.5 Messkolben, 10 ml Fassungsvermögen.

6.6 Kühlschrank, empfohlen wird eine explosionsgeschützte Ausführung.

6.7 Analysenwaage, mit der auf 0,1 mg gewogen werden kann.

7 Probenahme

Die Probenahme ist nach den Verfahren nach EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 vorzunehmen (hinsichtlich weiterführender Informationen siehe die Anforderungen nationaler Normen oder Vorschriften für die Probenahme von Mineralölerzeugnissen). 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 Vorbereitung der Geräte

8.1 Vorbereiten des Gaschromatographen

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

Typische Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2 angegeben. Für Verfahrensvariante B, bei welcher der Anfangsbereich des Chromatogramms mit einer zweiten Analyse ermittelt wird, ist die Anfangs-Säulentemperatur höher als bei der Verfahrensvariante A, für die eine niedrigere Anfangs-Säulentemperatur empfohlen wird, um die Auflösung im Anfangsbereich des Chromatogramms zu verbessern und um Ko-Elution von Probenbestandteilen mit dem Lösemittel zu minimieren.

8.1.2 Durch die Verbrennung von Zersetzungsprodukten aus der stationären Phase können sich an der Düse Ablagerungen bilden. Da diese die Detektor-Charakteristik beeinflussen können, sollten solche Ablagerungen regelmäßig entfernt werden. Wenn weiterhin ungenügende Ergebnisse erhalten werden, sollte die Düse ausgetauscht 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 Düse wird empfohlen, ein Ultraschallbad mit einem geeigneten Lösemittel und einem Reinigungsdraht zu benutzen.

8.2 Überprüfen der Geräteleistung

Die Geräteleistung ist regelmäßig in den Intervallen und nach den in Anhang C festgelegten Verfahren zu überprüfen.

9 Vorbereitung der korrigierten 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 werden zugegeben.

ACHTUNG — Es wird empfohlen, alle mit Schwefelkohlenstoff verbundenen Hantierungen in einem explosionsgeschützten Abzug vorzunehmen.

Die Mischung wird gut geschüttelt, bis der Probenteil vollständig gelöst ist, anschließend wird mit Schwefelkohlenstoff 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 und mit der folgenden Korrektur hergestellt werden.

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

Dabei ist

m_1 die Masse des Probenteils, angegeben in g;

m_2 die Masse an Schwefelkohlenstoff, angegeben in g;

σ_1 die Dichte des Probenteils bei 20 °C, angegeben in kg/l;

σ_2 die Dichte von Schwefelkohlenstoff 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 Laboratoriumstemperatur nicht im Bereich 20 °C $\pm$ 5 °C liegt, sollten entsprechende Anpassungen vorgenommen werden.

Die Probenvorbereitung ist wichtig für die Berechnung der Wiederfindung der Probe. Die Probe darf durch Einwiegen 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 Einwiegen und Korrektur um die Dichte vorbereitet.

ANMERKUNG 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 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, keine Referenzmaterial (5.9) und keine Probe, aber es darf die Kalibriermischung (5.8) eingesetzt werden.

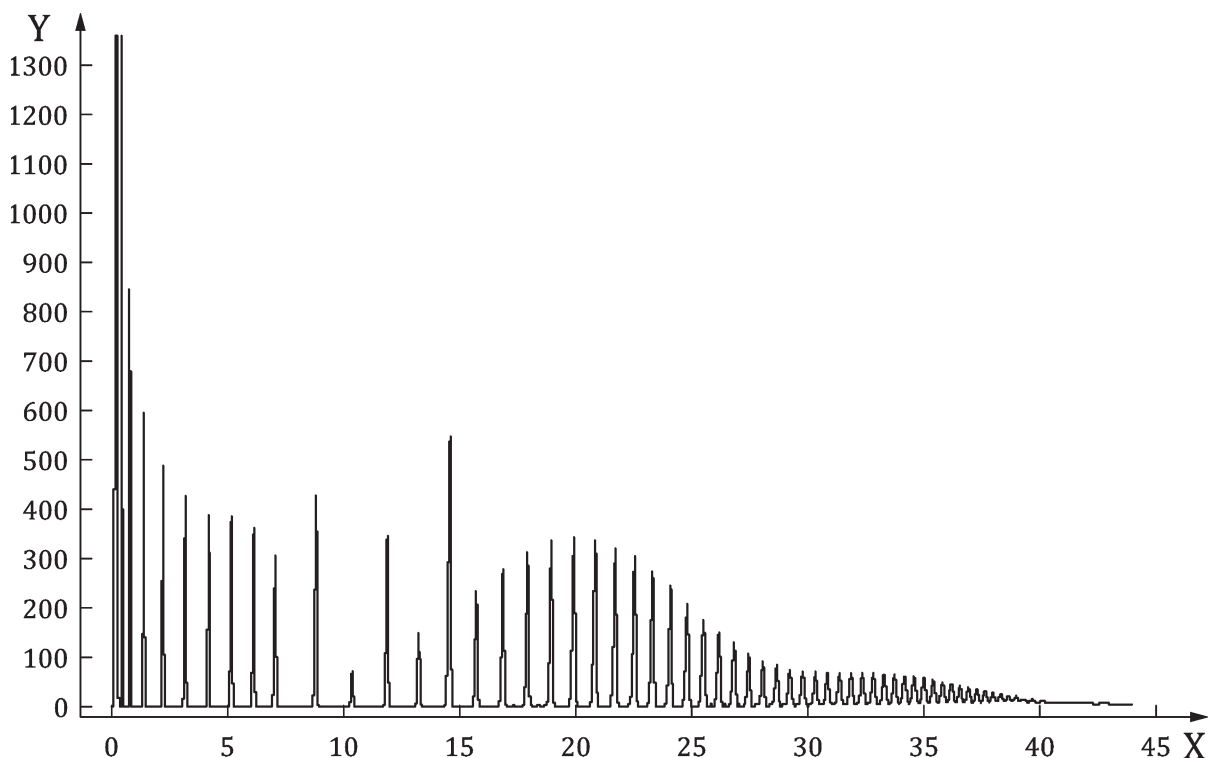
10.2 Die Kalibriermischung (5.8) wird nach den Vorgaben in Abschnitt 11 analysiert.

ANMERKUNG Es sollte große Sorgfalt darauf verwendet werden, 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 0,1 µl bis 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 aufgezeichnet und gegen den der Komponente unter atmosphärischen Bedingungen zuzuordnenden Siedepunkt aufgetragen, um die Kalibrierkurve zu erhalten.

ANMERKUNG Die Siedepunkte für die hier verwendeten Alkane unter atmosphärischen Bedingungen sind in Anhang E aufgeführt.

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

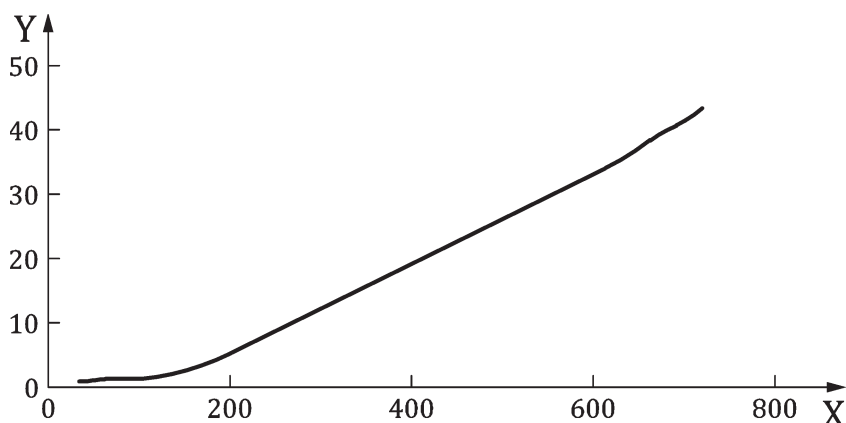


Legende

X Retentionszeit
Y Signal

Bild 4 — Typisches Chromatogramm für eine Kalibrierungsmischung

10.4 Das Referenzmaterial (5.9) wird nach den Vorgaben aus Abschnitt 11 analysiert. Danach ist mit dem in Anhang A festgelegten Berechnungsverfahren für das Referenzmaterial der Siedeverlauf zu berechnen und mit den Konsenswerten für das verwendete Referenzmaterial zu vergleichen.



Legende

X Temperatur (°C)
Y Retentionszeit

Bild 5 — Typische Kalibrierkurve (Retentionszeit gegen Temperatur)

11 Durchführung

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

Es wird empfohlen, nach jeder Analyse eines Probenteils einen Lauf mit der Nullprobe (Schwefelkohlenstoff) durchzuführen, um die Verschleppung von schweren nicht-flüchtigen Anteilen in die folgende Analyse zu verhindern.

11.2 Die Säule wird auf die Anfangs-Temperatur herabgekühlt und das ausgewählte Volumen des Probenteils wird injiziert.

11.3 Das Temperaturprogramm für die Säule wird sofort darauf gestartet; die Temperaturzunahme ist dabei so zu wählen, dass die in Anhang C angegebene Auftrennung erhalten wird.

11.4 Der Analysenlauf wird fortgesetzt, bis die Retentionszeit für die in der Kalibrierung benutzte höchste Komponente überschritten ist.

11.5 Im Fall der Verfahrensvariante B: es wird nun die ausführliche Kohlenwasserstoff-komponentenanalyse (DHA) für den Anfangsbereich durchgeführt.

ANMERKUNG Ein typisches Vorgehen bei einer DHA ist in EN 15199-4 oder IP 601 [4] beschrieben.

12 Sichtprüfung der Chromatogramme

12.1 Blindlauf

Das Vorliegen einer konstanten Basislinie am Ende des Laufs ist für die Analyse des Referenzmaterials außerordentlich wichtig. Es muss daher dauerhaft allen Faktoren, welche die Stabilität der Basislinie beeinflussen könnten, Aufmerksamkeit geschenkt werden. Solche Faktoren sind zum Beispiel Ausbluten der Säule, Undichtigkeit des Septums, Regelung der Detektortemperatur, konstanter Trägergasstrom, Leckagen und Drift des Gaschromatographen. 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 (siehe Bild 6).

ANMERKUNG Die Anwender werden ermutigt, zusätzliche Annahme- oder Zurückweisungskriterien für die Nullprobe, die von den Programmen für die simulierte Destillation bereitgestellt werden, zu nutzen.

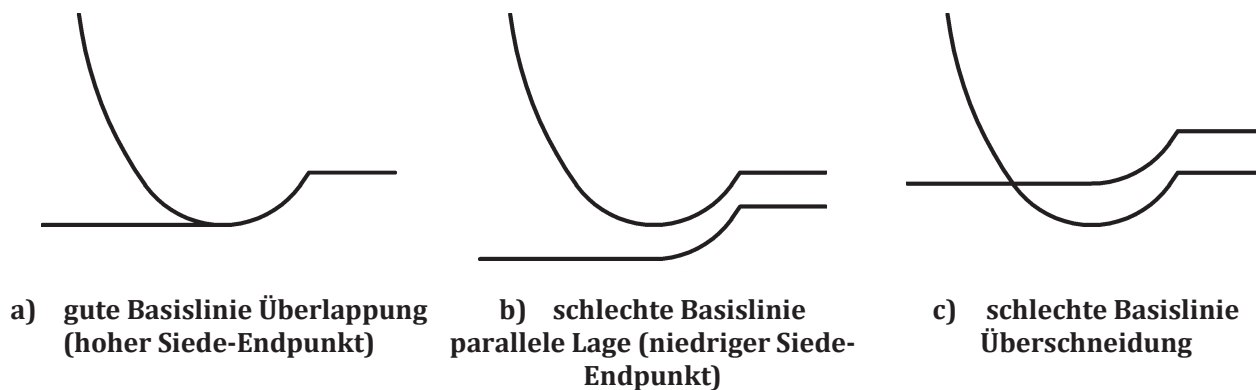


Bild 6 — Basislinien

12.2 Referenzmaterial

Mit dem Datensystem wird das Chromatogramm des Referenzmaterials 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 das Referenzmaterial gut überlappen. Dieser Punkt muss vor dem Beginn der Signale für die Probe und hinter dem Signal für das Lösemittel liegen.
- Der Beginn der Elution der Referenzprobe wird wie in A.5 beschrieben bestimmt.
- Der Endpunkt für den interessierenden chromatographischen Bereich wird an einem Punkt der Basislinie ausgewählt, an dem die Basislinien für die Nullprobe und für das Referenzmaterial gut überlappen. Dieser Punkt muss hinter den Signalen für die Probe und vor dem Ende des Chromatogramms liegen.
- Der Punkt für das Ende der Probe wird wie in A.6 beschrieben bestimmt.
- Das Referenzmaterial (5.9) hat einen IBP von mehr als 100 °C und einen FBP von weniger als 720 °C, und somit muss der Bericht zur Analyse des Referenzmaterials ein Ergebnis zum IBP und FBP enthalten. Wenn das Datensystem nicht in der Lage ist, einen Beginn der Elution (A5), ein Ende der Elution (A6), einen IBP oder ein FBP zu erkennen, ist der Blindlauf zu überprüfen (12.1).

12.3 Probenlauf

Mit dem Datensystem wird das Chromatogramm der Probe 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 die Probe gut überlappen. Dieser Punkt muss vor dem Beginn der Signale für die Probe und hinter dem Signal für das Lösemittel liegen.
- Der Punkt für den Beginn der Probe wird wie in A.5 beschrieben bestimmt.
- Wenn die Basislinien von Nullprobe und Probe am Beginn des Chromatogramms nicht zusammenfallen, kann kein IBP bestimmt werden. Der IBP wird dann wie folgt angegeben: niedriger als der Siedepunkt des ersten kalibrierten Peaks.
- Der Endpunkt für den interessierenden chromatographischen Bereich wird an einem Punkt der Basislinie ausgewählt, an dem die Basislinien für die Nullprobe und für die Probe gut überlappen. Dieser Punkt muss hinter den Signalen für die Probe und vor dem Ende des Chromatogramms liegen.
- Der Punkt für das Ende der Probe wird wie in A.6 beschrieben bestimmt.
- Wenn die Basislinien von Nullprobe und Probe am Ende des Chromatogramms nicht zusammenfallen, kann kein FBP bestimmt werden. Der FBP wird dann wie folgt angegeben: höher als der Siedepunkt des letzten kalibrierten Peaks. In diesem Fall ist die Wiederfindung immer geringer als 100 %.

13 Berechnung

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

Im Fall der Verfahrensvariante B werden diese Ergebnisse unter Anwendung von Anhang D mit den Daten der DHA für den Anfangsbereich zusammengeführt.

14 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Analyse sind wie folgt anzugeben:

- a) alle Temperaturen werden auf 1 °C angegeben;
- b) alle Gehaltsangaben erfolgen auf 1 % (m/m);
- c) als Siedebeginn (IBP) wird der Punkt mit 0,5 % (m/m) angegeben, und als Siedeende (FBP) wird der Punkt mit 99,5 % (m/m) angegeben;
- 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 4259:2006 [5] mit einer Probenmatrix ermittelt, deren Eigenschaften den in Tabelle 3 angegebenen Bereichen entsprochen haben.

ANMERKUNG Eine Neuberechnung auf der Grundlage von aktualisierten statistischen Techniken steht noch aus und ist dem CEN mitzuteilen.

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.

16 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf dieses Dokument, d. h. EN 15199-3;
- b) die Art und die genaue Kennzeichnung des geprüften Materials;
- c) das angewandte Probenahmeverfahren (siehe Abschnitt 7);
- d) das Prüfergebnis (siehe Abschnitt 14);
- e) jede Abweichung, vereinbart oder nicht, von den festgelegten genormten Verfahren;
- f) das Datum der Prüfung.

Tabelle 3 — Präzisionsangaben

Aufgefangen % (m/m)	Wiederholbarkeit <i>r</i> °C	Vergleichbarkeit <i>R</i> °C	Bereiche °C	
			Mindestwert	Höchstwert
IBP	0,2	1,1		153
5	1,3	4,8	176	221
10	1,9	5,2	201	258
20	3,3	8,8	176	312
30	6,1	10	237	361
40	6,8	12	292	410
50	8,3	12	345	455
60	10	14	402	514
70	14	20	463	580
80	20	26	537	664
90	12	31	622	711
95	7,5		667	714
Anteile °C	Wiederholbarkeit (<i>r</i>) %	Vergleichbarkeit (<i>R</i>) %	Bereiche %	
			Mindestwert	Höchstwert
150				
200	0,3	1,5	3	23
250	0,4	2,5	9	31
300	0,5	3,0	18	40
350	0,6	3,4	28	50
400	0,7	3,7	38	58
450	0,9	4,1	49	66
Anteile °C	Wiederholbarkeit (<i>r</i>) %	Vergleichbarkeit (<i>R</i>) %	Bereiche %	
			Mindestwert	Mindestwert
500	1,0	4,3	58	74
550	1,1	4,5	63	80
600	1,2	3,9	66	85
650	1,3	4,1	68	89
700	1,2	4,1	69	92
750	1,3	4,2	87	93

Anhang A (normativ)

Berechnungsverfahren

A.1 Anwendung

Die in diesem Anhang beschriebenen Rechenschritte gelten nur für Abschnitte einer Breite von 0,1 s bis 0,2 s (10 Hz bis 5 Hz). Das Chromatogramm für das Referenzmaterial (5.9), die Probe und die Basislinie müssen auf null gesetzt werden. Das Chromatogramm der Basislinie wird zur Ermittlung der Nettofläche vom Chromatogramm des Referenzmaterials 5010 (5.9.2) sowie vom Chromatogramm der Probe subtrahiert.

ANMERKUNG Eine ausführliche Anleitung dafür ist in Anhang B dargestellt.

A.2 Startbedingungen

Die folgenden Daten werden benötigt, um mit der Berechnung beginnen zu können:

- i) Datenmatrix für die Probe (N Datenpunkte);
- ii) Datenmatrix für das Referenzmaterial (N Datenpunkte);
- iii) Datenmatrix für die Nullprobe (N Datenpunkte);
- iv) Bearbeitete Datei aus der Kalibrierung mit den Retentionszeiten der *n*-Alkane;
- v) Siedepunkte der in der Kalibrierung verwendeten *n*-Alkane;
- vi) Startzeit;
- vii) Endzeit.

Die Datenerfassung für die Probe bzw. für das Referenzmaterial sollte zu den im Lösemittellauf verwendeten Punkten identisch sein.

A.3 Nullpunkte für die Chromatogramme von Probe oder Referenzmaterial

A.3.1 Von jeder Abschnittsfläche der Probe ist die entsprechende Abschnittsfläche der Nullprobe (Basislinie) zu subtrahieren.

A.3.2 Aus den ersten 20 Zeitabschnitten von den subtrahierten Abschnittsflächen wird ein Mittelwert gebildet.

A.3.3 Die mittlere Abschnittsfläche wird von allen subtrahierten Zeitabschnitten subtrahiert, um das Chromatogramm auf null zu setzen. Negative Werte werden auf null gesetzt.

A.4 Gesamtsignalfläche für die Probe

Die Gesamtsignalfläche für die Probe wird als Summe aus den korrigierten Flächenabschnitten berechnet.

A.5 Zeitpunkt für den Beginn der Proben-Elution

Durch Untersuchung des Chromatogramms wird im interessierenden Bereich nach Elution des Lösemittels eine Startzeit an einer Stelle festgelegt, an welcher die Basislinie mit der der Nullprobe überlappt. Der Zeitabschnitt nach diesem Punkt, bei dem die mittlere Flächenzunahme zuerst 0,000 01 %/s der Gesamtfläche beträgt, wird als Startpunkt für die Probe definiert. Dieser Zeitpunkt ist anzugeben und/oder im Chromatogramm zu markieren.

A.6 Zeitpunkt für das Ende der Proben-Elution

Der Zeitpunkt für das Ende der Proben-Elution wird vom Anwender festgelegt. Es ist der Zeitpunkt, welcher der Temperatur entspricht, für welche die Wiederfindung bestimmt werden soll. Dieser Zeitpunkt muss vor dem Ende des Temperaturprogramms liegen.

A.7 Zeitpunkt für das Ende der Elution des Referenzmaterials

Durch Untersuchung des Chromatogramms wird im interessierenden Bereich ein Endzeitpunkt an einer Stelle festgelegt, an welcher die Basislinie mit der der Nullprobe überlappt. Dieser muss vor dem Ende des Temperaturprogramms liegen. Beginnend mit dem letzten Zeitabschnitt ist wie in A.5 beschrieben zum Anfang hin fortschreitend die mittlere Änderungsrate je Sekunde zwischen zwei aufeinander folgenden Zeitabschnitten zu berechnen. Dieser Zeitpunkt ist anzugeben und/oder im Chromatogramm zu markieren. Da Ende der Probenahmezeit kann festgelegt werden.

Die Ermittlung der Zeitpunkte für den Start und das Ende der Proben-Elution wird mit Detektion der Steigung vorgenommen. Da die Steigung je nach Probeneigenschaft variieren kann, ist gegebenenfalls eine Anpassung der Empfindlichkeit erforderlich, die allerdings nicht im Verlauf einer Analyse vorgenommen werden sollte. Wo immer möglich, wird die Verwendung von festgelegten Start- und Endzeiten für die Proben-Elution empfohlen.

A.8 Korrigierte Proben-Signalfläche

Durch Aufsummieren aller Flächenabschnitte vom Startpunkt bis zum Endpunkt der Probe ist die korrigierte Gesamtfläche der Probe zu berechnen.

A.9 Normierung

A.9.1 Zunächst wird das Verhältnis von Fläche zum Gewicht für das Referenzmaterial ermittelt, indem nach Aufsummieren aller Flächenabschnitte die erhaltene Summe durch das verwendete Gewicht des externen Standards in der Lösung mit 10 ml Schwefelkohlenstoff dividiert wird.

A.9.2 In gleicher Weise wird das Verhältnis von Fläche zum Gewicht für den Probenteil ermittelt, indem nach Aufsummieren aller Flächenabschnitte die erhaltene Summe durch das verwendete Gewicht des Probenteils in der Lösung mit 10 ml Schwefelkohlenstoff dividiert wird.

A.9.3 Die prozentuale Wiederfindung wird wie folgt berechnet:

$$(A_s/W_s) \times (A_{es}/W_{es}) \times 100 \quad (A.1)$$

Dabei ist

A_s die Summe der nach A.8 ermittelten Flächenabschnitte für die Probe;

W_s das Gewicht des nach A.9.2 ermittelten Probenteils in 10 ml Schwefelkohlenstoff;

A_{es} die Summe der nach A.8 ermittelten Flächenabschnitte für das Referenzmaterial;

W_{es} das Gewicht des Referenzmaterials in 10 ml Schwefelkohlenstoff nach A.9.1.

A.9.4 Zur Konvertierung der Zeitabschnitte in prozentuale Flächenanteile wird beginnend mit dem Zeitabschnitt für den Startpunkt des Probenteils bis hin zum vom Benutzer gesetzten Ende jeder Zeitabschnitt durch die nach A.9.3 berechnete prozentuale Wiederfindung dividiert.

A.10 Konvertierung von Retentionszeiten zur Prozentangaben

A.10.1 Siedebeginn (IBP)

Beginnend mit dem Zeitabschnitt, der dem Startpunkt entspricht, werden die normierten Flächenprozente aufsummiert, bis die Summe gerade $\geq 0,5 \%$ ist. Durch lineare Interpolation ist der Zeitpunkt für das Erreichen von $0,5 \%$ der korrigierten Gesamtfläche der Probe zu ermitteln.

A.10.2 Siedepunkte zwischen IBP und FBP

In analoger Weise sind für alle kumulierten Prozentpunkte zwischen 1% und 99% die zugehörigen Retentionszeiten zu berechnen. Wenn die kumulierte Summe höher ist als die gerade zu berechnende Prozentangabe, ist lineare Interpolation zu verwenden.

A.10.3 Siedeende (FBP)

Zunächst ist diejenige Retentionszeit zu identifizieren, für welche der kumulierte Flächenanteil $\geq 99,5 \%$ ist. Durch lineare Interpolation ist anschließend der Zeitpunkt zu ermitteln, der $99,5 \%$ der korrigierten Gesamtfläche der Probe entspricht.

Falls die Wiederfindung bei 720°C oder 750°C (abhängig von dem angewandten Verfahren) weniger als $99,5 \%$ beträgt, ist das Siedeende für die ermittelte Wiederfindung mit $> 720^\circ\text{C}$ oder $> 750^\circ\text{C}$ anzugeben.

A.11 Konvertierung von Retentionszeiten zu Siedepunkten

A.11.1 Für jede in A.10.1 bis A.10.3 ermittelte Retentionszeit werden aus den Daten der Kalibrierung diejenigen beiden Retentionszeiten herausgesucht, welche nach oben und nach unten am nächsten liegen.

A.11.2 Aus diesen Angaben werden nach folgender Gleichung die entsprechenden Siedepunkte B_i in $^\circ\text{C}$ berechnet.

$$B_i = \frac{B_2 - B_1}{R_2 - R_1} \times (R_i - R_1) + B_1 \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist

R_i die Retentionszeit für die aufgefangene Menge von 1% ;

R_1 die Retentionszeit für den Kalibrierpunkt direkt unterhalb von R_i ;

R_2 die Retentionszeit für den Kalibrierpunkt direkt oberhalb von R_i ;

B_1 der Siedepunkt für die Verbindung bei Retentionszeit R_1 ;

B_2 der Siedepunkt für die Verbindung bei Retentionszeit R_2 .

Alle Ergebnisse sind nach den Vorgaben von Abschnitt 14 anzugeben.

Anhang B (informativ)

Zusätzliche Anleitung für das Rechenverfahren

B.1 Nullabgleich im Chromatogramm des Referenzmaterials

B.1.1 Das für das Referenzmaterial 5010 (5.9.2) erhaltene Chromatogramm wird im Datensystem untersucht und durch visuelle Begutachtung wird sichergestellt, dass in den ersten fünf Flächenabschnitten weder Probe noch Lösemittel enthalten sind.

B.1.2 In einem Datenfeld werden die für das Referenzmaterial 5010 erhaltenen Flächenabschnitte aus dem Chromatogramm festgehalten. Aus den ersten fünf Flächenabschnitten wird der Mittelwert berechnet. Dieser Mittelwert wird anschließend von den anderen Flächenabschnitten im Chromatogramm für das Referenzmaterial 5010 subtrahiert. Negative Werte werden auf null gesetzt.

B.1.3 Der Nullabgleich für das Basislinienchromatogramm der Nullprobe wird analog zu B.1.2 vorgenommen.

B.1.4 Die Basislinie der Nullprobe wird vom Chromatogramm des Referenzmaterials 5010 abgezogen. Dabei wird jeder nullabgeglichene Flächenabschnitt der Basislinie der Nullprobe vom zugehörigen nullabgegleichen Flächenabschnitt des Referenzmaterials 5010 subtrahiert. Negative Werte von Abschnitten werden auf null gesetzt.

B.1.5 Das Ende der Elutionszeit des Referenzmaterials 5010 ist zu ermitteln.

Um bei einer Probe einen Responsefaktor zu bestimmen, ist es erforderlich, dass die Probe vollständig vor dem Ende der Elutionszeit FE_t eluiert; das Ende der Probenelution für dieses Chromatogramm sollte wie in EN 15199-1 [6] beschrieben ermittelt werden, indem die dort beschriebenen Verfahrensschritte zur Festlegung des Zeitpunktes, bei dem das Signal für die eluierende Probe vollständig bis zur Basislinie zurückgekehrt ist, eingesetzt werden.

B.1.6 Für das Chromatogramm des Referenzmaterials 5010 ist die Fläche zu bestimmen. Hierzu wird zunächst das Ende der Lösemittel-Elution festgestellt. Alle Flächenabschnitte ab dem Ende der Lösemittel-elution bis zum Ende der Probenelution werden aufsummiert. Diese Summe ist die Standardfläche, A_{STD} .

B.1.7 Für das Referenzmaterial 5010 wird die Siedepunktverteilung berechnet. Dazu werden wie in EN 15199-1 [6] beschrieben die für das Referenzmaterial 5010 erhaltenen korrigierten Flächenabschnitte zur Berechnung für die Siedepunktverteilung herangezogen. Anschließend werden die erhaltenen Werte mit den Konsenswerten in Tabelle 1 verglichen, wobei alle Siedepunkte innerhalb der spezifizierten Fenster liegen sollten. Falls diese Anforderung nicht erfüllt wird, müssen alle chromatographischen Probleme beseitigt werden, bevor mit der Analyse einer Probe weiter vorgegangen wird.

Typische Probleme bei diesem Schritt sind: verunreinigtes Lösemittel, Probleme bei der Probenvorbereitung, Probenrückstände im Einspritzsystem oder auf der Säule oder beidem, Qualität der verwendeten Basislinie, eine teilweise verstopfte Detektordüse oder eine Kombination aus diesen Faktoren.