

DIN EN 15199-4



ICS 75.080

Entwurf

Einsprüche bis 2020-09-03
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15199-4:2015-12

**Mineralölerzeugnisse –
Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes –
Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15199-4:2020**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution by gas chromatography method –
Part 4: Light fractions of crude oil;
German and English version prEN 15199-4:2020

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de
chromatographie en phase gazeuse –
Partie 4: Fractions légères du pétrole brut;
Version allemande et anglaise prEN 15199-4:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-07-03 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 oder 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 66 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15199-4:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Chromatographische Prüfverfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

DIN EN 15199 besteht unter dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse - Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes* aus den folgenden Teilen:

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

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 15199-4:2015-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Algorithmus zum Zusammenführen der Ergebnisse der Lichtendanalyse und der Simdis-Analyse als informativer Anhang hinzugefügt;
- b) Dokument redaktionell überarbeitet.

<i>Titel de:</i>	Mineralölerzeugnisse — Gaschromatographische Bestimmung des Siedeverlaufes — Teil 4: Leichte Fraktionen des Rohöls
<i>Titel en:</i>	Petroleum products — Determination of boiling range distribution by gas chromatography method — Part 4: Light fractions of crude oil
<i>Titel fr:</i>	Produits pétroliers — Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation par méthode de chromatographie en phase gazeuse — Partie 4: Fractions légères du pétrole brut

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien und Materialien	6
6 Prüfeinrichtung	6
6.1 Analysenwaage	6
6.2 Gaschromatograph	6
6.3 Detektor	7
6.4 Vorsäulenkonfigurationen	7
6.4.1 Beheizte Ventilschaltkammer (siehe Bild B.1)	7
6.4.2 Einspritzblock (siehe Bilder B.2 und B.3)	8
6.5 Trennsäule	8
6.5.1 Allgemeines	8
6.5.2 Auflösung	8
6.6 Asymmetrie	9
6.7 Datenerfassung	9
7 Probenahme und Probenhandhabung	10
8 Berechnung von Responsefaktoren	10
9 Durchführung	11
9.1 Probenvorbereitung	11
9.2 Bestimmung der Rückspülzeit	11
9.2.1 Erste Arbeitsschritte	11
9.2.2 Trennsäule	11
9.2.3 Schnelltrennsäule	11
9.3 Probenanalyse	12
9.3.1 Erste Arbeitsschritte	12
9.3.2 Berechnung der Ergebnisse für die einzelnen Komponenten	12
9.3.3 Siedeverlauf der Fraktion bis einschließlich Nonan	13
10 Prüfbericht	13
11 Präzision	13
11.1 Allgemeines	13
11.2 Wiederholbarkeit, r	13
11.3 Vergleichbarkeit, R	13
12 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Hilfestellung für die Analyse	15
Anhang B (informativ) Gerätekonfiguration	22
Anhang C (normativ) Algorithmus zur Zusammenführung der Ergebnisse der Siedepunktverteilung von EN 15199-3 und EN 15199-4	24
C.1 Einleitung	24

C.2	Zusammenfassung des Verfahrens	24
	Bestimmung der Genauigkeit der Daten von EN 15199-3 und EN 15199-4	24
C.3	Erforderliche Elemente für die Durchführung einer Zusammenführung von EN 15199-4 und EN 15199-3 am Zusammenführungspunkt	25
C.3.1	Allgemeines	25
C.3.2	(Massenanteil in Prozent)-mal-BP-Wertematrix für EN 15199-4, N Elemente	25
C.3.3	(Massenanteil in Prozent)-mal-BP-Datenmatrix für EN 15199-3, N Elemente	27
C.4	Verfahren der Datenzusammenführung	28
C.5	Angabe der zusammengeführten Ergebnisse im Bericht	29
C.6	Normieren von Ergebnissen bei Ausbeuten von mehr als 100 % Massenanteil nach dem Zusammenführen	32
	Literaturhinweise	33

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15199-4:2020) 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 15199-4:2015 ersetzen.

EN 15199 besteht unter dem allgemeinen Titel *Mineralölerzeugnisse — Gaschromatische Bestimmung des Siedeverlaufs* aus den folgenden Teilen:

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

Der vorliegende Teil der Norm basiert auf IP 601 [1] und beschreibt die Bestimmung des Siedeverlaufes von Kohlenwasserstoffen bis zu *n*-Nonan in Rohöl. Die Ergebnisse dieses Prüfverfahrens können mit den Ergebnissen aus EN 15199-3 kombiniert werden, um einen vollständigen Siedeverlauf von Rohöl zu erhalten.

Teil 4 ist harmonisiert mit IP 601 [1] und ASTM D7900 [2].

Im Vergleich zur vorhergehenden Ausgabe wurden folgende technische Änderungen vorgenommen. Dieses Dokument wird häufig in Kombination mit einer Analyse der Siedepunktverteilung (Simdis) von Rohöl verwendet. Es wurde ein Konsens über den Algorithmus für die Zusammenführung der Ergebnisse der Light-End-Analyse und der Simdis-Analyse erzielt. Dieser Algorithmus ist als informativer Anhang C ergänzt worden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes von Mineralölerzeugnissen durch Kapillar-Gaschromatographie unter Anwendung der Flammenionisationsdetektion. Dieses Dokument ist anwendbar auf stabilisierte Rohöle und gilt für den Siedeverlauf und die Ausbeute bis einschließlich *n*-Nonan. Ein stabilisiertes Rohöl ist definiert, einen Reid-Dampfdruck von gleich oder kleiner als 82,7 kPa zu haben, bestimmt nach IP 481 [3].

Anhang C beschreibt einen Algorithmus zur Zusammenführung der mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse zur Siedepunktverteilung mit den Ergebnissen nach EN 15199-3. Dies führt zu einem Siedeverlauf und einer Ausbeute bis zu C120.

ANMERKUNG 1 Es gibt keine spezielle Präzisionsangabe für die nach EN 15199-3 und EN 15199-4 erhaltenen kombinierten Ergebnisse. Für die Präzision des Siedeverlaufs bis zu *n*-Nonan gelten die Präzisionsangaben von EN 15199-4. Für die Präzision des Siedeverlaufs von *n*-Nonan durch C120 gilt die Präzision von EN 15199-3.

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

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Dieses Dokument beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, vor seiner Anwendung geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz des Personals zu ergreifen, 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 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 <https://www.iso.org/obp>

3.1

Ausbeute

kombinierte Massenanteile in Prozent aller Peaks von leichten Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme des Peaks des internen Standards) in der Probe bis einschließlich *n*-Nonan

4 Kurzbeschreibung

Eine Menge eines internen Standards wird quantitativ zu einem aliquoten Anteil des stabilisierten Rohöls hinzugefügt. Ein Teil dieser Mischung wird in eine Vorsäule injiziert, die über einen Splitter in Reihe mit einer Kapillartrennsäule geschaltet ist. Wenn das *n*-Nonan quantitativ durch die Trennsäule hindurchgegangen ist, wird die Vorsäule rückgespült, um die höhersiedenden Komponenten abzulassen. Die einzelnen Komponenten werden durch Vergleich mit Referenzchromatogrammen und einer Datenbank für Kohlenwasserstoffverbindungen (siehe Anhang A) identifiziert. Der Siedeverlauf und die Ausbeute bis einschließlich *n*-Nonan (*n*-C9) werden berechnet.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Stationäre Phase für Säulen, mit einer gebundenen stationären Phase aus Polydimethylsiloxan (PDMS) sowohl für die Vorsäule als auch für die Kapillartrennsäule.

5.2 Druckgase

5.2.1 Trägergas, Helium oder Wasserstoff mit einer Reinheit von mindestens 99,995 % (V/V) oder höher ist erforderlich. Gegebenenfalls vorhandener Sauerstoff ist mit einem geeigneten chemischen Filter zu entfernen.

ACHTUNG — Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas sind die Sicherheitshinweise des Herstellers des GC-Gerätes zu befolgen.

5.2.2 Verbrennungsgase, Wasserstoff und reine Luft für den Flammenionisationsdetektor; zur Sicherstellung eines angemessenen Reinheitsgrades der Gase sind geeignete Filter zu verwenden.

5.3 Interner Standard, mit einer Basislinienauflösung aller benachbarten Elutionspeaks (Hexen-1 oder 3,3-Dimethylbuten-1 (Reinheit 99 %) haben sich als geeignet erwiesen).

5.4 Mischung für die Ventilschaltung, eine qualitative Mischung mit etwa 1 % (m/m) von jedem normalen Alkan von Pentan bis Decan.

5.5 Kohlenstoffdisulfid (CS₂), mit einer Reinheit von mindestens 99,7 % (V/V).

WARNUNG — Leichtentzündlich und giftig beim Einatmen.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Analysenwaage

Mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

6.2 Gaschromatograph

Die typischen Betriebskennwerte des Gaschromatographen sind in Tabelle 1 beschrieben.

Es sind zwei verschiedene Konfigurationen der Vorsäule möglich:

Die erste Konfiguration (A) verwendet eine 1-m-Säule, die in einer mit separater Temperaturregelung versehenen Ventilkammer enthalten ist. Die Ventilkammer ist in dieser Konfiguration isotherm.

Die zweite Konfiguration (B) besteht aus einer kurzen Vorsäule (einem gepackten Einspritzblock-Liner), die in den Einspritzblock passt. Der Einspritzblock ist temperaturprogrammiert.

6.3 Detektor

Flammenionisationsdetektor mit einer hinreichenden Empfindlichkeit, um unter den im Verfahren angegebenen Bedingungen einen Massenanteil von 1 % *n*-Heptan mit einer Peakhöhe von mindestens 10 % des Vollausschlages nachzuweisen. Wenn der Detektor bei dieser Empfindlichkeitsstufe betrieben wird, muss er eine Stabilität aufweisen, bei der die Basisliniendrift nicht mehr als 1 % je Stunde beträgt. Der Detektor muss sorgfältig an die Säule angeschlossen werden, um kalte Stellen zu vermeiden. Der Detektor muss für den Betrieb bei der in diesem Prüfverfahren maximal verwendeten Säulentemperatur geeignet sein.

Tabelle 1 — Typische chromatographische Bedingungen

	Vorsäule A	Vorsäule B	Trennsäule	Schnelltrennsäule
Säulenlänge – m	1,0	0,075	50 oder 100	40
Säulen-Innendurchmesser – mm	2	2,5	0,25	0,10
Säulenmaterial	Polydimethylsiloxan			
Belegung der Phase – %	5	10		
Film-Schichtdicke – µm			0,5	
Injektionsvolumen – µl			0,1	0,1
Split-Verhältnis des Injektors			100:1	600:1
Injektortemperatur – °C	300	100		
Vorsäulentemperatur – °C	200	100		
Injektortemperaturprogramm – °C/min		50		
Endtemperatur des Injektors – °C		300		
Anfangstemperatur des Ofens – °C			35	35
Haltezeit – min			30	2,6
Ofentemperaturprogramm – °C/min			2	50 → 45 °C (Haltezeit 3 min)
				5 → 60 °C (Haltezeit 3 min)
				9,5 → 200 °C
Endtemperatur des Ofens – °C			200 (Haltezeit 20 min)	200 (Haltezeit 1 min)
Flammenionisationsdetektor – °C			300	300

6.4 Vorsäulenkonfigurationen

6.4.1 Beheizte Ventilschaltkammer (siehe Bild B.1)

Für die isotherme 1-Meter-Vorsäule wird eine beheizte Ventilkammer mit eigener Temperaturregelung benötigt. Die Kammer enthält ein automatisches 6-Wege-Ventil, das zum Rückspülen der Vorsäule verwendet wird.

Das 6-Wege-Ventil sollte aus einem Material bestehen, das nicht von der Probe angegriffen wird (einige Rohöle enthalten große Mengen an schwefelhaltigen Komponenten). Das Ventil muss in einem beheizten

isothermen Ofen angeordnet und an den Injektor, die Vorsäule, den Splitter, die Trennsäule und den Detektor ohne kalte Stellen angeschlossen sein.

6.4.2 Einspritzblock (siehe Bilder B.2 und B.3)

Ein temperaturprogrammierbarer Einspritzblock, der geeignet ist, eine 7,5-cm-Vorsäule zu enthalten; dieser Einspritzblock muss über eine Rückspülfunktion verfügen. Dieser Injektor darf direkt an die Kapillarsäule (Bild B.2) oder über einen Splitter (Bild B.3) angeschlossen werden.

6.5 Trennsäule

6.5.1 Allgemeines

Die Kohlenwasserstoffe werden in der Reihenfolge der Siedepunkte von der Säule eluiert. Das Eluat aus dem Injektor passiert die Vorsäule, bevor es auf die Trennsäule aufgebracht wird.

6.5.2 Auflösung

Die Auflösung zwischen dem internen Standard und dem nächstgelegenen *n*-Paraffin-Peak wird nach Gleichung (1) ermittelt.

$$P = \frac{2(t_2 - t_1)}{1,699(w_1 + w_2)} \quad (1)$$

Dabei ist

- P die Auflösung der Säule;
- t_1 die Retentionszeit des ersten Peaks (Peak 1, siehe Bild 1);
- t_2 die Retentionszeit des zweiten Peaks (Peak 2, siehe Bild 1);
- w_1 die Peakbreite bei halber Höhe von Peak 1;
- w_2 die Peakbreite bei halber Höhe von Peak 2.

Mit Hexen-1 als internem Standard wird die Auflösung zwischen dem internen Standard und *n*-Hexan bestimmt. Die Auflösung muss mindestens 2,0 betragen.

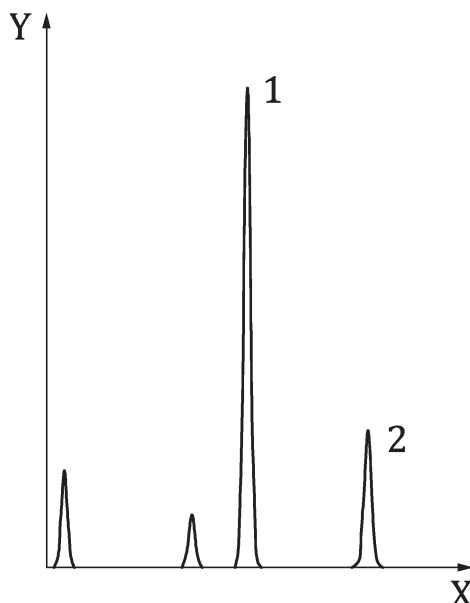


Bild 1 — Bestimmung der Auflösung

6.6 Asymmetrie

Die Asymmetrie des *n*-Hexan-Peaks ist durch Messung der Breite der Peakvorderseite bei einer Peakhöhe von 5 % (A) und der Breite der Peakrückseite bei einer Peakhöhe von 5 % (B) zu bestimmen. Das Verhältnis (B)/(A) darf nicht kleiner als 1 oder größer als 4 sein. Zur weiterführenden Klarstellung siehe Bild 2.

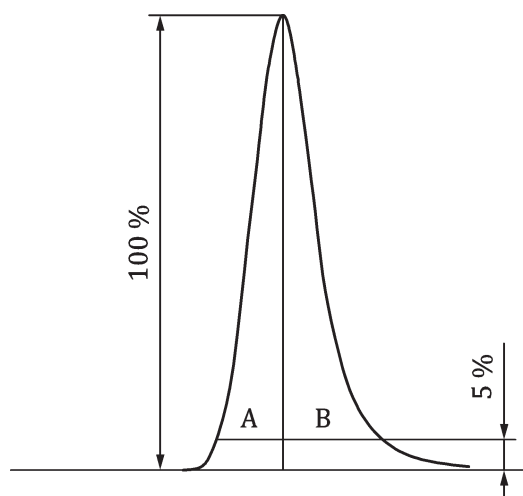


Bild 2 — Berechnung der Peakasymmetrie

6.7 Datenerfassung

Es darf ein PC-gestütztes Chromatographie-Datensystem oder ein Integrator mit geeigneter Software eingesetzt werden. Bei Systemen mit Trennsäule ist eine Datenerfassungsrate von 5 Hz das empfohlene Minimum.

Bei Systemen, in denen eine Schnelltrennsäule angewendet wird, ist eine Datenerfassungsrate von 20 Hz erforderlich.

7 Probenahme und Probenhandhabung

Die Probenahme ist entweder nach EN ISO 3170 oder nach EN ISO 3171 vorzunehmen.

8 Berechnung von Responsefaktoren

Der Responsefaktor des Flammenionisationsdetektors wird für jede Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl bezogen auf Methan, für das ein Responsefaktor von eins (= 1) angenommen wird, nach Gleichung (2) berechnet.

$$R_f = \frac{[(C_{aw} \times C_n) + (H_{aw} \times H_n)] \times 0,748\,7}{(C_{aw} \times C_n)} \quad (2)$$

Dabei ist

R_f der relative Responsefaktor für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl;

C_{aw} die atomare Masse von Kohlenstoff, 12,011;

C_n die Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl;

H_{aw} die atomare Masse von Wasserstoff, 1,008;

H_n die Anzahl von Wasserstoffatomen in der Kohlenwasserstoffgruppe mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl, und 0,748 7 der Faktor zur Normierung des Ergebnisses auf ein Methansignal von eins (= 1).

In Tabelle 2 sind einige bereits berechnete Responsefaktoren angegeben.

Tabelle 2 — Berechnete Responsefaktoren für Kohlenwasserstoffe

Anzahl von Kohlenstoffatomen	Naphthene	Paraffine	Cyclische Olefine	Mono-Olefine	Aromatische Verbindungen
3		0,916		0,874	
4		0,906		0,874	
5	0,874	0,899	0,849	0,874	
6	0,874	0,895	0,853	0,874	0,811
7	0,874	0,892	0,856	0,874	0,820
8	0,874	0,890	0,859	0,874	0,827
9	0,874	0,888	0,860	0,874	0,832

9 Durchführung

9.1 Probenvorbereitung

Etwa $(5 \pm 0,2)$ g Probe werden in ein tariertes Fläschchen mit Schraubverschluss auf 0,1 mg genau eingewogen.

Etwa $(0,15 \pm 0,02)$ g interner Standard werden hinzugefügt und es wird erneut auf 0,1 mg genau gewogen. Wenn die Masse der verfügbaren Probe geringer ist als 10 g, muss interner Standard hinzugefügt werden, um eine äquivalente Konzentration von 3 % zu erhalten.

Die beiden Flüssigkeiten werden vorsichtig gemischt, ohne dabei ein Entgasen der Probe zu verursachen. Zur Verbesserung der Viskosität der Probe darf Kohlenstoffdisulfid (5.5) hinzugefügt werden.

Die Probe wird mit minimalem Dampfraum in GC-Fläschchen gefüllt. Diese Fläschchen werden bis zum Gebrauch gekühlt in einem Abzug aufbewahrt.

ANMERKUNG Die verwendete Menge an Probe und internem Standard kann sich in Abhängigkeit von der Konzentration der leicht(flüchtig)en Bestandteile in der Probe und von der zur Verfügung stehenden Probenmenge unterscheiden.

9.2 Bestimmung der Rückspülzeit

9.2.1 Erste Arbeitsschritte

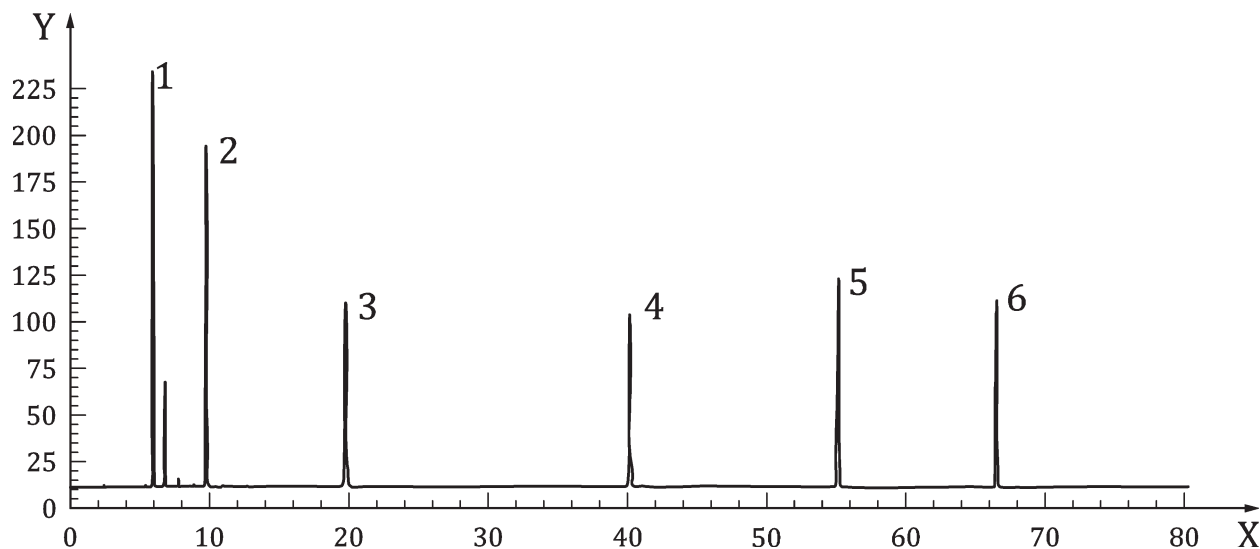
Bei in Serie geschalteter Vor- und Trennsäule wird ein aliquoter Anteil der Prüfmischung für die Umschaltung der Vorsäule (5.4) injiziert und das Verhältnis der Alkane bestimmt.

9.2.2 Trennsäule

Die Schaltzeit wird auf 1 min eingestellt und die Analyse wiederholt. Die Ventilschaltzeit wird so erhöht oder verringert, dass die vollständige Ausbeute des höchsten geforderten Alkans (z. B. Nonan) und die teilweise Ausbeute des nächsten Alkans (z. B. Decan) sichergestellt sind. (Siehe 9.3.1 und das Beispielchromatogramm in Bild 3.)

9.2.3 Schnelltrennsäule

Die Schaltzeit wird auf 30 s eingestellt und die Analyse wiederholt. Die Ventilschaltzeit wird so erhöht oder verringert, dass die Ausbeute des höchsten geforderten Alkans (z. B. Nonan) und die teilweise Ausbeute des nächsten Alkans (z. B. Decan) sichergestellt sind. (Zur Unterstützung der Identifizierung einzelner Komponenten siehe [1] und [2] sowie das Beispielchromatogramm (Bild 3).)



Legende

1	<i>n</i> -Pentan	3	<i>n</i> -Heptan	5	<i>n</i> -Nonan
2	<i>n</i> -Hexan	4	<i>n</i> -Octan	6	<i>n</i> -Decan

Bild 3 — Beispielchromatogramm, das die Elution zur Bestimmung der Rückspülzeit aufzeigt

9.3 Probenanalyse

9.3.1 Erste Arbeitsschritte

Ein geeigneter aliquoter Anteil der Probe und des internen Standards wird auf das Einlasssystem der Vorsäule injiziert, die mit der Trennsäule in Reihe geschaltet ist. Zu dem vorstehend bestimmten Zeitpunkt (9.2) wird das Ventil umgeschaltet und es erfolgt eine Rückspülung, um höhersiedende Komponenten abzulassen.

Die Ventilzeit bezieht sich auf die höchste geforderte Kohlenstoffzahl. Als allgemeine Regel gilt, wenn zC gefordert ist, sollte $(z + 1)C$ eluiert werden.

9.3.2 Berechnung der Ergebnisse für die einzelnen Komponenten

Für jeden einzelnen Kohlenwasserstoff bis einschließlich *n*-Nonan wird der Massenanteil ω_Q nach Gleichung (3) berechnet:

$$\omega_Q = \frac{A_Q \cdot Rf_Q}{A_{IS} \cdot Rf_{IS}} \times \omega_{IS} \quad (3)$$

Dabei ist

Rf_Q und Rf_{IS}	die auf Methan bezogenen relativen Responsefaktoren für die Komponente Q und den internen Standard IS , berechnet nach Abschnitt 8;
A_Q und A_{IS}	die Flächen, die sich aus der Integration des Detektorsignals der chromatographischen Messung innerhalb des festgelegten Retentionszeitabschnittes für die Komponente Q bzw. den internen Standard IS ergeben;
ω_{IS}	der Massenanteil (in %) des internen Standards.

Diese allgemeinen Responsefaktoren dürfen unter Verwendung eines internen Standards (in diesem Fall ein C₆-Olefin, bei dem der Response relativ zu Methan 0,874 beträgt) in spezifische Faktoren umgewandelt werden, die zu diesem internen Standard gehören, indem alle allgemeinen Faktoren durch 0,874 dividiert werden.

Der Massenanteil dieser Fraktion in Prozent ist durch Addition aller prozentualen Massenanteile je Peak bis einschließlich Nonan zu berechnen.

ANMERKUNG Zur Zusammenführung der Ergebnisse in eine vollständige Rohölanalyse siehe EN 15199-3 [4].

9.3.3 Siedeverlauf der Fraktion bis einschließlich Nonan

Für alle Peaks (beginnend mit dem niedrigsten Siedepunkt) wird der kumulierte Massenanteil in Prozent gegen den Siedepunkt bis zum letzten interessierenden Peak, z. B. *n*-Nonan, aufgetragen.

10 Prüfbericht

Die Ergebnisse für den kumulierten Massenanteil in Prozent gegen den Siedepunkt bis zum letzten interessierenden Peak, z. B. *n*-Nonan, sind gerundet auf 0,01 % (*m/m*) bzw. 0,5 °C anzugeben.

11 Präzision

11.1 Allgemeines

Die Präzision dieses Prüfverfahrens wurde durch statistische Auswertung der Ergebnisse eines Ringversuchs bestimmt, an dem 14 Laboratorien (10 aus Europa und 4 aus den USA) teilnahmen, die 8 Rohölproben in einer Doppelbestimmung analysierten. Die Wiederholbarkeit und die Vergleichbarkeit wurden nach den Verfahren in EN ISO 4259 [5] berechnet. Sämtliche Einzelheiten des Ringversuchs sind in [6] angegeben.

11.2 Wiederholbarkeit, *r*

Der Unterschied zwischen zwei Ergebnissen, die von demselben Beobachter mit demselben Gerät unter konstanten Arbeitsbedingungen an derselben Probe ermittelt werden, würde auf die Dauer bei üblicher und korrekter Anwendung des Verfahrens nur in einem von zwanzig Fällen den folgenden Wert als Absolutwert überschreiten:

$$r = 0,019\,82(X + 8) \quad (4)$$

Dabei ist

X der Mittelwert der beiden zu vergleichenden Ergebnisse, in % (*m/m*).

11.3 Vergleichbarkeit, *R*

Der Unterschied zwischen zwei einzelnen und unabhängigen Ergebnissen, die von verschiedenen Beobachtern in verschiedenen Laboratorien an gleichen Proben ermittelt werden, würde auf die Dauer bei üblicher und korrekter Anwendung des Verfahrens nur in einem von zwanzig Fällen den folgenden Wert überschreiten.

$$R = 0,126\,7(X + 8) \quad (5)$$

Dabei ist

X der Mittelwert der beiden zu vergleichenden Ergebnisse, in % (*m/m*).

12 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf dieses Dokument, d. h. EN 15199-4;
- b) die Art und vollständige Identifizierung des geprüften Materials;
- c) das Ergebnis der Prüfung (siehe Abschnitt 10);
- d) jede vereinbarte oder sonstige Abweichung von der festgelegten genormten Vorgehensweise;
- e) das Prüfdatum.

Anhang A (informativ)

Hilfestellung für die Analyse

Im vorliegenden Anhang sind Beispiele für Daten zum Retentionsindex und Chromatogramme zur Identifizierung einzelner Komponenten dargestellt. Tabelle A.1 umfasst die gesamte Analyse, d. h. die detaillierte Analyse der Kohlenwasserstoffe bis *n*-Nonan.

Tabelle A.1 — Beispiel eines Analysenberichts

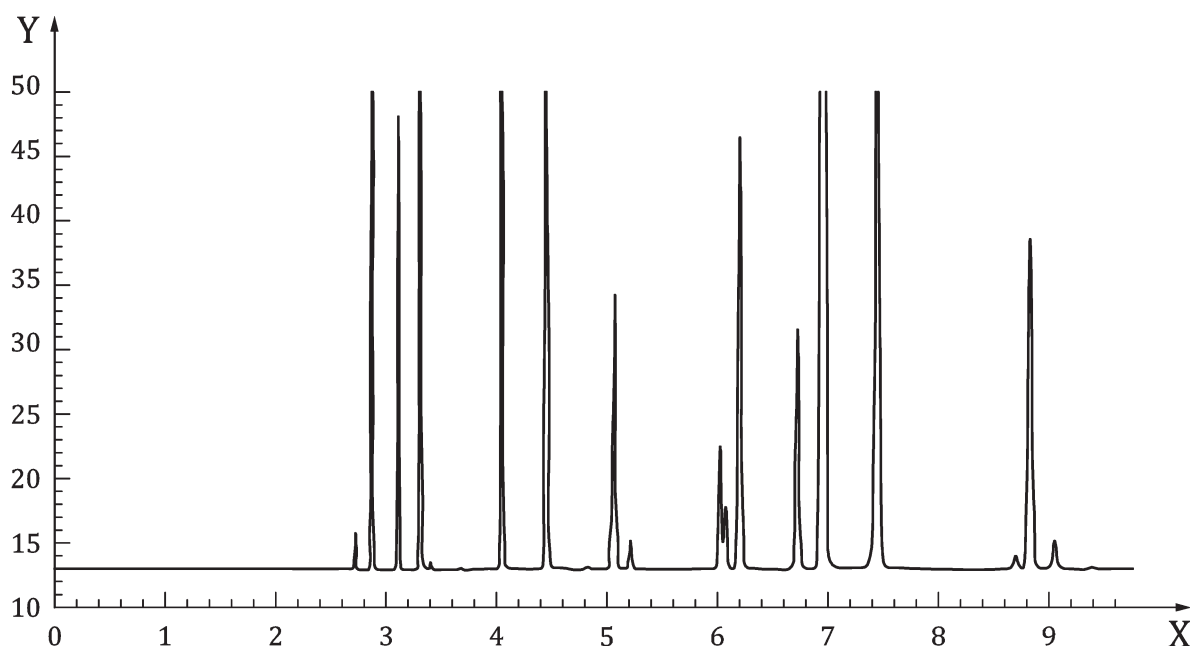
Zeit (min)	Retentionsindex	Bezeichnung der Komponente	Massenanteil in %	Peakfläche (pA · s)
2,729	200	Ethan	0,018 5	2,097
2,878	300	Propan	0,311 1	36,079
3,111	355,5	<i>i</i> -Butan	0,246 4	28,907
3,312	400	<i>n</i> -Butan	0,848 4	99,544
3,413	410,2	2,2-Dimethylpropan	0,005 7	0,678
3,475	416,3	—	0,000 9	0,107
3,680	435,7	—	0,001 5	0,179
4,051	468,1	<i>i</i> -Pentan	0,762 2	90,048
4,452	500	<i>n</i> -Pentan	1,060 4	125,278
4,832	516	—	0,001 3	0,154
5,080	525,7	CS ₂	0	42,838
5,219	531	2,2-Dimethylbutan	0,029 3	3,474
5,824	552,3	—	0,001 0	0,121
6,021	558,8	Cyclopentan	0,143 6	17,454
6,068	560,3	2,3-Dimethylbutan	0,078 6	9,328
6,198	564,5	2-Methylpentan	0,546 3	64,793
6,720	580,2	3-Methylpentan	0,336 1	39,861
6,945	586,6	Hexen-1	0	603,992
7,333	597,2	—	0,002 4	0,282
7,439	600	<i>n</i> -Hexan	1,015 6	120,461
7,652	604	—	0,002 7	0,317
7,930	609	—	0,002 5	0,301
8,448	617,8	—	0,002 0	0,237
8,695	621,9	2,2-Dimethylpentan	0,024 1	2,872
8,824	623,9	Methylcyclopentan	0,593 8	72,154
9,057	627,6	2,4-Dimethylpentan	0,054 5	6,496

Zeit (min)	Retentionsindex	Bezeichnung der Komponente	Massenanteil in %	Peakfläche (pA · s)
9,390	632,7	2,2,3-Trimethylbutan	0,005 0	0,595
10,313	645,8	Benzol	0,252 2	33,01
10,764	651,8	3,3-Dimethylpentan	0,015 3	1,82
11,021	655,1	Cyclohexan	0,832 3	101,143
11,809	664,8	2-Methylhexan	0,330 5	39,357
11,940	666,4	2,3-Dimethylpentan	0,127 8	15,217
12,157	668,9	1,1-Dimethylcyclopentan	0,088 7	10,774
12,584	673,7	3-Methylhexan	0,376 9	448,89
13,146	679,9	1(cis)-3-Dimethylcyclopentan	0,158 4	19,243
13,418	682,7	1(trans)-3-Dimethylcyclopentan	0,146 2	17,771
13,581	684,4	3-Ethylpentan	0,034 1	4,056
13,689	685,6	1(trans)-2-Dimethylcyclopentan	0,263 3	31,989
15,165	699,9	n-Heptan	1,005 6	119,756
17,487	717,5	Methylcyclohexan + 1(cis)-2-Dimethylcyclopentan	1,568 5	190,596
17,992	721	2,2-Dimethylhexan + 1,1,3-Trimethylcyclopentan	0,094 3	11,257
19,214	729	2,2,3-Trimethylpentan	0,114 2	13,632
19,614	731,6	2,5-Dimethylhexan + 2,2,3-Trimethylpentan	0,051 9	6,189
19,889	733,3	2,4-Dimethylhexan	0,069 7	8,323
20,653	737,9	1(trans)-2(cis)-4-Trimethylcyclopentan	0,095 6	11,62
20,942	739,6	3,3-Dimethylhexan	0,017 9	2,139
21,893	745,1	1(trans)-2(cis)-3-Trimethylcyclopentan	0,105 1	12,771
22,433	748,1	2,3,4-Trimethylpentan	0,017 3	2,069
22,928	750,8	Toluol + 2,3,3-Trimethylpentan	0,828 4	107,225
24,481	758,9	3-Methyl-3-ethylpentan	0,033 1	4,02
24,690	759,9	2,3-Dimethylhexan	0,059 5	7,095
24,867	760,8	2-Methyl-3-ethylpentan	0,020 3	2,421
26,103	766,8	1,1,2-Trimethylcyclopentan	0,370 4	45,005
26,410	768,2	4-Methylheptan + 3-Methyl-3-ethylpentan	0,138 3	16,508
27,544	773,4	3,4-Dimethylhexan	0,320 3	38,216
27,761	774,3	3-Methylheptan	0,274 1	32,704
27,973	775,3	1(trans)-4-Dimethylcyclohexan	0,187 2	22,743
29,153	780,4	1,1-Dimethylcyclohexan	0,055 5	6,746
30,321	785,2	1-Methyl-3(trans)-ethylcyclopentan	0,048 7	5,913
30,802	787,1	1(cis)-3-Dimethylcyclohexan	0,055 3	6,725
31,110	788,3	1-Methyl-2(trans)-ethylcyclopentan	0,098 5	11,972
31,472	789,8	2,2,4-Trimethylhexan	0,014 6	1,751

Zeit (min)	Retentionsindex	Bezeichnung der Komponente	Massenanteil in %	Peakfläche (pA · s)
32,002	791,8	1(trans)-2-Dimethylcyclohexan	0,190 1	23,095
33,690	798,2	1(cis)-2(cis)-3-Trimethylcyclopentan	0,110 2	13,397
34,165	799,9	<i>n</i> -Octan	0,913 7	109,021
35,285	807,9	2,4,4-Trimethylhexan	0,020 9	2,501
36,452	816,1	N1	0,009 2	1,115
37,244	821,6	N3	0,022 9	2,782
38,170	827,8	2,2-Dimethylheptane	0,053 9	6,446
38,601	830,7	1,1,4-Trimethylcyclohexan	0,017 3	2,099
38,840	832,2	1(cis)-2-Dimethylcyclohexan	0,057 9	7,035
39,216	834,7	Ethylcyclohexan + <i>n</i> -Propylcyclopentan	0,499 1	60,645
40,046	840	N6	0,167 4	20,342
40,171	840,8	1,1,3-Trimethylcyclohexan	0,169 4	20,583
40,562	843,2	2,5-Dimethylheptan	0,024 3	2,9
41,124	846,7	3,3-Dimethylheptan	0,087 6	10,47
41,252	847,5	N8	0,037 0	4,492
41,447	848,7	N7	0,028 0	3,402
41,725	850,4	—	0,015 6	1,869
42,311	853,9	Ethylbenzol	0,196 8	25,28
42,725	856,4	I3	0,123 8	14,801
42,904	857,4	I4	0,034 1	4,082
43,414	860,4	—	0,006 1	0,731
43,733	862,3	<i>m</i> -Xylol	0,519 0	66,672
43,911	863,3	<i>p</i> -Xylol	0,160 7	20,648
44,394	866,1	N13	0,169 5	20,601
44,652	867,5	3,4-Dimethylheptan	0,011 3	1,347
44,796	868,3	N14	0,020 7	2,512
45,015	869,6	N15	0,005 5	0,673
45,202	870,6	4-Ethylheptan	0,018 9	2,26
45,697	873,4	4-Methyloctan	0,147 1	17,583
45,868	874,3	2-Methyloctan	0,178 1	21,297
46,173	876	1(cis)-2(trans)-3-Trimethylcyclohexan	0,026 5	3,218
46,589	878,3	3-Ethylheptan	0,038 5	4,6
46,806	879,5	3-Methyloctan	0,203 6	24,349
47,022	880,6	<i>o</i> -Xylol	0,305 6	39,26
47,265	881,9	1(cis)-2(trans)-4(cis)-Trimethylcyclohexan	0,015 3	1,855
47,714	884,3	I6	0,006 0	0,719

Zeit (min)	Retentionsindex	Bezeichnung der Komponente	Massenanteil in %	Peakfläche (pA · s)
48,155	886,6	N18	0,270 0	32,809
48,467	888,3	N20	0,078 0	9,476
48,909	890,6	N21	0,013 5	1,638
49,146	891,8	<i>i</i> -Butylcyclopentan	0,023 7	2,876
49,613	894,2	N22	0,013 5	1,642
50,061	896,5	N23/ <i>t</i> -Nonen-2	0,009 5	1,156
50,485	898,6	I9	0,026 9	3,222
50,722	899,8	<i>n</i> -Nonan	0,951 7	113,794

In Bild A.1 sind Beispiele von Chromatogrammen für jeden Teil von Tabelle A.1 dargestellt, wobei jedes Mal die Zeit in min auf der x-Achse gegen das FID-Signal (in pA) auf der y-Achse aufgetragen ist.



a) Abschnitt vom Start bis 10 min