

DIN EN 15470



ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2016-02-04
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15470:2008-02

Entwurf

**Flüssiggas –
Bestimmung der gelösten Rückstände –
Hochtemperatur-Gaschromatographie-Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15470:2015**

Liquefied petroleum gases –
Determination of dissolved residues –
High temperature Gas chromatographic method;
German and English version prEN 15470:2015

Gaz de pétrole liquéfié –
Détermination des résidus dissous –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse, à haute température;
Version allemande et anglaise prEN 15470:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-12-04 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, 22205 Hamburg, Postfach 60 05 49 (Hausanschrift: 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 32 Seiten

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

Nationales Vorwort

Das Dokument (prEN 15470:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-31 AA „Anforderungen an Flüssiggase“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Diese Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit „Zoll“, die im Deutschen Normenwerk nicht zugelassen ist. Es wird jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist. Die Angabe dieser Einheit dient lediglich als Hilfe im amtlichen und geschäftlichen Verkehr (z. B. bei Einfuhr und Ausfuhr) mit solchen Staaten, die diese Einheiten anwenden.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 15470 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15470:2008-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Erweiterung des Bereich für die Bestimmung der gelösten Rückstände in LPG auf 20 mg/kg bis 100 mg/kg;
- b) kleine Änderungen in der Entlüftungsleitung (6.6) und Glaskolben (6.7) um die technische Sicherheit des Verfahrens zu verbessern.

Flüssiggas — Bestimmung der gelösten Rückstände — Hochtemperatur-Gaschromatographie-Verfahren

Gaz de pétrole liquéfié — Détermination des résidus dissous — Méthode par chromatographie en phase gazeuse, à haute température

Liquefied petroleum gases — Determination of dissolved residues — High temperature Gas chromatographic method

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Chemikalien	5
6 Prüfgeräte	5
7 Durchführung der Prüfung	6
7.1 Sicherheit	6
7.2 Zusammenfassung des Verfahrens	6
7.3 Überführung des Probenteils	6
7.4 Verdampfung	7
7.5 Gaschromatographische Analyse des Abdampfrückstandes	7
8 Berechnung	9
9 Angabe der Ergebnisse	9
10 Präzision	10
10.1 Allgemeines	10
10.2 Wiederholbarkeit, r	10
10.3 Vergleichbarkeit, R	10
Anhang A (normativ) Vorrichtung für die Überführungsleitung und Verdampfung	11
A.1 Probenahme-Set	11
A.2 Entlüftungsleitungen	11
Anhang B (informativ) Für das Prüfverfahren geeignete, im Handel erhältliche Geräte	13
B.1 Allgemeines	13
B.2 Rohr aus nichtrostendem Stahl (Typ 304), ref. 30203	13
B.3 Nadelventil, Typ SS-SS 2	13
B.4 Gaschromatograph Hewlett Packard 5890	13
B.5 Kolben A 1036337	13
B.6 GC-Trennsäule	13
Anhang C (informativ) Beispiele von Gaschromatogrammen	14
Literaturhinweise	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15470:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15470:2007 ersetzen.

Diese Norm unterscheidet sich von EN 15470:2007 wie folgt:

- a) der Bereich für die Bestimmung der gelösten Rückstände in LPG wurde auf 20 mg/kg bis 100 mg/kg geändert;
- b) kleine Änderungen in der Entlüftungsleitung (6.6) und Glaskolben (6.7) um die technische Sicherheit des Verfahrens zu verbessern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der gelösten Rückstände in Flüssiggas (LPG) im Bereich 20 mg/kg bis 100 mg/kg fest. Höhere Konzentrationen können durch Anpassung der Probenmenge bestimmt werden.

Der gelöste Rückstand ist die Menge organischer Verbindungen, die mittels Gaschromatographie nachweisbar sind, und zwar nach Verdampfung der Probe bei Umgebungstemperatur und anschließend bei 105 °C in einem Trockenschrank.

Das Verfahren ist nicht geeignet zur Nachweisbarkeit fester Stoffe oder möglicherweise vorhandener Polymere hohen Molekulargewichts (> 1 000 g/mol).

Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, dass eine geringe LPG-Menge (50 g bis 75 g) erforderlich ist und dass verfügbare qualitative Angaben einen Hinweis auf die Herkunft der Rückstände (Gasöl, Schmierstoffe, Weichmacher usw.) geben können.

Die Präzisionsangaben des Verfahrens wurden für den Bereich 20 mg/kg bis 100 mg/kg bestimmt. Für höhere Gehalte an Rückständen wurde die Präzision nicht untersucht; sie ist auch von geringerem Interesse, da übliche Spezifikationen im Bereich von 20 mg/kg bis 100 mg/kg liegen.

ANMERKUNG Als Alternative legt die Europäische Norm EN 15471 [1] ein gravimetrisches Verfahren fest. Dieses besitzt den gleichen Anwendungsbereich, jedoch geringfügig schlechtere Daten für die Genauigkeit.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Norm, vor ihrer 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, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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 4257, *Flüssiggase — Probenahme (ISO 4257)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Flüssiggas LPG

(en: liquefied petroleum gas)

mineralölbasisches Gas, das unter moderaten Druckbedingungen und bei Umgebungstemperatur in flüssiger Phase gelagert bzw. verarbeitet werden kann und das vorwiegend aus Propan und Butanen besteht, mit geringen Anteilen von Propen, Butenen und Pentanen/Penten

4 Kurzbeschreibung

Ein LPG-Probenteil bekannter Masse, zwischen 50 g und 75 g, wird in einem üblichen kleinen Glaskolben verdampft. Der Rückstand wird in einem Trockenschrank 1 h bei 105 °C erhitzt. Dann wird er unter Zusatz eines inneren Standards mit einem Lösemittel verdünnt. Das Gemisch wird dann mittels Kapillargaschromatographie analysiert und nach dem Verfahren mit internem Standard quantitativ bestimmt.

5 Chemikalien

5.1 Isopropanol (IPA), zur Analyse.

5.2 Kohlenstoffdioxid, fest (Trockeneis), zur Kühlung.

5.3 Kohlenstoffdisulfid, zur Analyse (min. 99,9 %).

5.4 n-Octan, zur Analyse (min. 99,9 %).

5.5 Pentan, zur Analyse (min. 99,5 %).

6 Prüfgeräte

6.1 Probenbehälter, vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl, ausgestattet mit zwei Ventilen aus nichtrostendem Stahl, ölfrei, nach EN ISO 4257, und mit einer zur verwendeten Waage passenden Gesamtmasse.

6.2 Kühlbad, bestehend aus einem Dewargefäß (0,5 dl bis 2 dl), gefüllt mit einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. IPA, gekühlt mit Trockeneis, um eine Temperatur von etwa – 60 °C zu erhalten.

6.3 Probenahme-Set, nach Anhang A.

6.4 Waage, mit einem von der Masse des Probenbehälters abhängigen maximalen Wägebereich (z. B. 16 kg oder 30 kg), mit Fehlergrenzen von 1 g oder besser.

6.5 Analysenwaage, geeignet, mit Fehlergrenzen von 0,1 mg oder besser.

6.6 Entlüftungsleitung (optional), nach Anhang A. Falls die Entlüftungsleitung verwendet wird, muss der Innendurchmesser so gewählt werden, dass die ausreichende Verdampfung des LPG nicht behindert wird. Leitungen mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll haben sich als geeignet erwiesen.

6.7 Glaskolben, (100 ml bis 150 ml), die versiegelt oder verschlossen werden können. Glaskolben mit Schraubverschluss (z. B. wie in B.5, oder andere) haben sich in Kombination mit einem Septum (siehe 6.8) als geeignet erwiesen.

6.8 Septum, an den Kolben angepasst, PTFE/Silicon (z. B. wie in B.5 oder andere).

6.9 Laborhandschuhe, aus dünnem PVC, frei von Talkum.

6.10 Gaschromatograph, mit Integrator und automatischer Einspritzung (als Beispiel siehe B.4).

6.11 Kapillarsäule (als Beispiel siehe B.6).

7 Durchführung der Prüfung

7.1 Sicherheit

ACHTUNG — Es ist erforderlich, in einem ex-geschützten Abzug zu arbeiten. Bei der Entsorgung der LPG- und Kohlenstoffdisulfid-Dämpfen sind alle notwendigen Sicherheitsmaßnahmen zu beachten, insbesondere sind die Geräte zu erden, um das mit statischer Aufladung verbundene Risiko zu vermeiden.

7.2 Zusammenfassung des Verfahrens

Eine kleine LPG-Menge (üblicherweise etwa 75 g) wird in flüssiger Phase von dem Probenbehälter in einen verschlossenen Glaskolben überführt, der in einem IPA/Trockeneisgemisch gekühlt wird. Die Überführungsleitung darf nicht gekühlt werden, um ein Ausfrieren von Probenteilen zu vermeiden. Das Zweiphasengemisch wird nach der Überführung in den gekühlten Glaskolben kondensieren. Der Probendurchfluss wird durch das in der Überführungsleitung eingebaute Nadelventil reguliert. Die Masse der Probe wird durch Wägen des Probenbehälters bestimmt.

Nach der Überführung wird das LPG bei Umgebungstemperatur zur Verdampfung gebracht. Der Glaskolben mit dem Rückstand wird dazu geöffnet und anschließend für 1 h bei 105 °C in einen Trockenschrank gestellt.

Der so erhaltene Rückstand wird in Kohlenstoffdisulfid (CS₂) gelöst und mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines internen Standards analysiert.

7.3 Überführung des Probenteils

- a) Der Probenbehälter (6.1) wird auf die Waage (6.4) gestellt;
- b) Die Prüfvorrichtung wird unter Verwendung des im Anhang A gezeigten Gerätesatzes nach Bild A.1 aufgebaut, und zwar durch Anschluss des Flüssigphasenventils des Probenbehälters an die Überführungsleitung, bestehend aus:
 - PTFE-Schlauch;
 - Spindelnadelventil;
 - 1/16"-Einspritzrohr aus nichtrostendem Stahl.
- c) Der PTFE-Schlauch wird an einer Halterung befestigt, um beim Verfahren der Probenahme die Waage nicht zu beeinflussen;
- d) Das Kühlbad (6.2) wird vorbereitet, indem ein Becher oder kleines Dewargefäß mit Trockeneis und IPA gefüllt wird;
- e) Ein Glaskolben (6.7) wird mit Pentan (p. a.) gereinigt;
- f) Der saubere Glaskolben wird mindestens 1 min vor Beginn der Überführung in das Kühlbad gestellt;

ANMERKUNG Das erlaubt eine bessere Einleitung des Probenteils in den Glaskolben.

Bild A.1 zeigt ein Beispiel einer Anordnung zur Überführung einer Probenmenge aus dem Probenbehälter in den Glaskolben. Diese Anordnung enthält einen Schraubverschluss (6.7) und ein Septum (6.8) mit 2 kleinen Löchern für das Probenzuleitungsrohr und die Entlüftungsleitung (A.2). Andere Anordnungen mit der Möglichkeit der sicheren Überführung eines Probenteils aus dem Probenbehälter in den Glaskolben und Entlüftung der LPG-Dämpfe ohne Einschränkungen, dürfen ebenfalls verwendet werden.

- g) Das Nadelventil wird geschlossen;
- h) Der Probenbehälter wird vorsichtig geöffnet, und die Überführungsleitung wird durch leichtes und fortschreitendes Öffnen des Nadelventils gefüllt/gespült;
- i) Wenn das LPG stetig fließt, wird das Nadelventil geschlossen;
- j) Das Einspritzende wird in den Glaskolben eingeführt;
- k) Die Masse, m_1 , des Probenbehälters wird notiert;
- l) Das LPG wird langsam durch Öffnen des Nadelventils überführt;
- m) Wenn etwa 100 ml überführt worden sind, wird das Nadelventil geschlossen;
- n) Die Masse, m_2 , des Probenbehälters wird notiert;
- o) Die Masse m der LPG-Probe in Gramm wird wie folgt berechnet:

$$m = m_2 - m_1 \quad (1)$$

- p) Das Verfahren wird bis zum Erreichen der verlangten Anzahl von Proben wiederholt.

7.4 Verdampfung

Die Überführungsleitung wird abgetrennt und das verdampfte Gas entweicht durch die Entlüftungsleitung.

ACHTUNG — Wenn eine Entlüftungsleitung verwendet wird, wie in Bild A.1 dargestellt, dann darf das untere Ende der Entlüftungsleitung niemals in die siedende Flüssigphase eintauchen. Solch ein Ereignis kann aufgrund des erhöhten Drucks zum Zerschlagen des Glaskolbens führen.

Die Verdampfung der Probe fängt schon bei Beginn der Probenahme an; der Glaskolben wird bei Umgebungstemperatur gelassen oder mit einer geeigneten Vorrichtung schwach erwärmt, und zwar auf eine Temperatur, die 25 °C nicht übersteigen darf.

Das Gas wird über den Abzug abgelassen.

Wenn die selbständige Verdampfung beendet ist, wird der Kolben für die Dauer von 1 h bei 105 °C offen stehen gelassen. Der Kolben wird dann 30 min in einem Exsikkator abgekühlt bevor er mit der Verschlusskappe samt Septum verschlossen wird. Der Prüfkolben enthält nun den gelösten Abdampfrückstand, dessen quantitative Bestimmung durch Gaschromatographie in der zweiten Phase der Analyse erfolgen wird.

ACHTUNG — Der Glaskolben mit seinem Septum wird mit der PTFE-Seite nach unten verschlossen. Der Glaskolben wird in aufrechter Lage gelagert.

7.5 Gaschromatographische Analyse des Abdampfrückstandes

7.5.1 Zusammenfassung des Verfahrens

Der nach 7.4 erhaltene Abdampfrückstand wird verdünnt und gewaschen, und zwar mit einer Lösung von CS₂ (Lösung A), die einen internen Standard (Octan) beinhaltet. Die Lösung wird dann in die GC-Kapillarsäule eingespritzt. Die Rückstandsmasse wird durch das Verfahren mit internem Standard bestimmt. Das Ergebnis sollte mittels einer Blindwertbestimmung korrigiert werden.

7.5.2 Herstellung der Lösung A

Die Lösung A enthält etwa 40 mg Octan, eingewogen auf 0,1 mg, verdünnt in 100 g CS₂.

7.5.3 Betriebsbedingungen

In Tabelle 1 werden empfohlene Versuchsbedingungen angegeben.

7.5.4 Bestimmung des Blindwertes

Das GC-System wird zuerst mit einer genügenden Anzahl von Durchläufen gespült.

Von der Lösung A werden 2 µl in die Trennsäule eingespritzt. Die Peakfläche, die im Gaschromatogramm zwischen n-Octan und dem Analysenende eluiert, wird integriert (siehe als Beispiel Bild C.1).

Die auf diese Art berechnete Peakfläche S_b darf nicht mehr als 2 % der Fläche des n-Octan-Peaks betragen. Dieser Wert wird von dem der Fläche der geprüften Probe abgezogen.

7.5.5 Analyse der Probe

Der verschlossene Glaskolben wird auf 10 mg genau gewogen.

In den geschlossenen Prüfglaskolben, der den Abdampfrückstand enthält, werden etwa 4 ml, auf 10 mg genau gewogen, der Lösung A eingebracht. Die Wände des Glaskolbens werden langsam und sorgfältig mit dem Gemisch gespült. Die so erhaltene Lösung X in dem geschlossenen Glaskolben wird dann für die GC-Einspritzung verwendet.

Wenn die GC-Analyse nicht sofort nach der Verdampfung im Trockenschrank durchgeführt werden kann, sind die Glaskolben im Dunkeln in einem Exsikkator zu lagern. Der Rückstand wird dann mit der Lösung A kurz vor Beginn der GC-Analyse verdünnt.

Die Lösung X wird unter den gleichen Analysenbedingungen wie bei der Bestimmung des Blindwertes in die Trennsäule eingespritzt.

Die Peakfläche S_x des Chromatogramms wird zwischen dem n-Octan-Peak und dem Analysenende unter den gleichen Bedingungen integriert wie bei der Bestimmung des Blindwertes (siehe Bild C.2).