

DIN EN 17057



ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2016-12-28

Entwurf

**Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge und Erzeugnisse aus Fetten und Ölen –
Bestimmung des Gehaltes an gesättigten Monoglyceriden in
Fettsäure-Methylester (FAME) –
Verfahren mit GC-FID;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17057:2016**

Automotive fuels and fat and oil derivatives –
Determination of saturated monoglycerides content in Fatty Acid methyl Esters (FAME) –
Method by GC-FID;
German and English version prEN 17057:2016

Combustibles et produits dérivés des corps gras –
Détermination de la teneur des monoglycerides saturés en esters méthyliques d'acides
gras (EMAG) –
Méthode par GC-FID;
Version allemande et anglaise prEN 17057:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-10-28 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 des 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 33 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17057:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl, mit synthetischem und biologischem Ursprung“ dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird, erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 062-06-32-01 UA „Prüfung von FAME“ des Arbeitsausschusses NA 062-06-32 AA „Anforderungen an flüssige Kraftstoffe“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 17057 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge und Erzeugnisse aus Fetten und Ölen — Bestimmung des Gehaltes an gesättigten Monoglyceriden in Fettsäure- Methylester (FAME) — Verfahren mit GC-FID

Combustibles et produits dérivés des corps gras — Détermination de la teneur des monoglycerides saturés en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) — Méthode par GC-FID

Automotive fuels and fat and oil derivatives — Determination of saturated monoglycerides content in Fatty Acid methyl Esters (FAME) — Method by GC-FID

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Chemikalien und Hilfsmittel.....	4
5 Prüfeinrichtung.....	5
6 Aufbereitung von Lösungen.....	5
6.1 Standard-Glyceridstammlösung, 2,5 mg/ml.....	5
6.2 Bezugslösung.....	6
7 Probenahme	6
8 Durchführung.....	6
8.1 Betriebsbedingungen.....	6
8.2 Beurteilung von Säulen	6
8.3 Analyse der Bezugslösung.....	7
8.4 Vorbereitung und Analyse der Proben.....	8
8.5 Bestimmung.....	8
8.6 Kalibrierung	8
9 Bestimmung der Ergebnisse.....	8
9.1 Integration der Peaks.....	8
9.2 Berechnung.....	8
10 Angabe der Ergebnisse	9
11 Präzision	9
11.1 Allgemeines	9
11.2 Wiederholbarkeit, r	9
11.3 Vergleichbarkeit, R	9
12 Prüfbericht.....	10
Anhang A (informativ) Gesättigte Monoglycerid-Standardlösungen	11
Anhang B (informativ) Berechnung der Leistungsfähigkeit von Säulen.....	12
Anhang C (informativ) Beispielhafte Chromatogramme	14
Literaturhinweise.....	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17057:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl, mit synthetischem und biologischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an gesättigtem Monoglycerid in Fettsäure-Methylestern (FAME) fest. Mit diesem Verfahren werden ausschließlich die folgenden gesättigten Monoglyceride bestimmt und quantifiziert: 1-C16:0, 2-C16:0 und 1-C18:0. Der Gesamtgehalt an gesättigten Monoglyceriden wird durch Summieren der Einzelgehalte der drei vorstehend genannten gesättigten Monoglyceride berechnet. Die Präzision gilt für Fettsäure-Methylester mit einem Gehalt an gesättigten Monoglyceriden im Bereich von (200 bis 1 500) mg/kg.

Das Verfahren ist nicht geeignet für Fettsäure-Methylester, die auf der Basis von Kokosnuss- oder Palmkernölderivaten gewonnen wurden, da sich diverse Peaks überschneiden.

ANMERKUNG 1 Anhand dieser Norm werden ausschließlich drei gesättigte Monoglyceride bestimmt, d. h. 1-C16:0, 2-C16:0 und 1-C18:0. Fettsäure-Methylester können auch andere gesättigte Monoglyceride wie 1-C17:0 enthalten. Allerdings sind diese in der Regel in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden als die drei vorgenannten gesättigten Monoglyceride und wurden somit nicht in den Anwendungsbereich dieser Norm aufgenommen.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieses Dokuments wird zur Angabe des Massenanteils (μ) der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil (φ) der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

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

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

3 Kurzbeschreibung

Die gesättigten Monoglyceride werden unter Verwendung von Pyridin und N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) in flüchtigere Silylderivate umgewandelt.

Im Anschluss an die Silylierung wird die Probe per Gaschromatographie mit beschichteter Kapillarsäule, einem On-Column-Injektor oder einer gleichwertigen Vorrichtung (z. B. Kaltaufgabesystem) sowie mit einem Flammenionisationsdetektor analysiert.

Die Quantifizierung der gesättigten Monoglyceride erfolgt durch Abgleich mit dem internen Standard Mononadecanoin (Mono C19) und unter Verwendung eines relativen Responsefaktors von 1,00.

4 Chemikalien und Hilfsmittel

Es sind ausschließlich anerkannte und nachweislich für Analysen geeignete Chemikalien zu verwenden. Die Chemikalien sollten keine Komponenten enthalten, die mit den Zielkomponenten, d. h. 1-C16:0, 2-C16:0 und 1-C18:0, chromatographisch koelutieren.

ANMERKUNG Anhang A enthält eine Liste mit Anbietern von gesättigten Monoglycerid-Standards.

- 4.1 N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) [CAS: 24589-78-4],** p. a.
- 4.2 Pyridin, [CAS: 110-86-1],** max. 0,1 % Wasser, auf Molekularsieb gelagert
- 4.3 n-Heptan, [CAS: 142-82-5],** p. a.
- 4.4 2-Hexadecanoyl-glycerol (2 – C_{16:0}), [CAS: 23470-00-0],** Reinheit > 99,0 %
- 4.5 1-Hexadecanoyl-rac-glycerol (1 – C_{16:0}), [CAS: 542-44-9],** Reinheit > 99,0 %
- 4.6 1-Octadecanoyl-rac-glycerol (1 – C_{18:0}), [CAS: 123-94-4],** Reinheit > 99,0 %
- 4.7 1-Nonadecanoyl-rac-glycerol (1 – C_{19:0}), [CAS: 112340-30-4],** Reinheit > 99,0 %
- 4.8 Squalen [CAS: 111-02-4] ((6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracos-2,6,10,14,18,22-hexaen),** Reinheit > 99,0 %
- 4.9 n-Hexacosan [CAS: 630-01-3] (n-C₂₆),** Reinheit > 99,0 %
- 4.10 n-Octacosan [CAS: 630-02-4] (n-C₂₈),** Reinheit > 99,0 %
- 4.11 Trägergas,** Wasserstoff oder Helium, Mindestreinheit 99,999 %
- 4.12 Hilfsgase,** wie Luft, Wasserstoff und Stickstoff, Mindestreinheit 99,995 %

5 Prüfeinrichtung

Übliche Laboreinrichtung und Glaswaren einschließlich Folgendem:

- 5.1 Gaschromatograph,** mit On-Column-Injektor oder einer gleichwertigen Vorrichtung (z. B. Kaltaufgabesystem), einem temperierbaren Ofen und einem Flammenionisationsdetektor.
- 5.2 Kapillarsäule,** temperierbar auf bis zu 400 °C („Hochtemperaturausführung“), z. B. 5.2.1 oder 5.2.2. Es dürfen auch andere Trennsäulen mit ähnlicher Leistungsfähigkeit verwendet werden. Derartige Trennsäulen sollten zunächst getestet werden, da Koelution auftreten kann.
 - 5.2.1 DB 5HT (5 % Phenyl, 95 % Methylpolysiloxan), 30 m × 0,25 mm, Schichtdicke 0,1 µm**
 - 5.2.2 CP9078, 15 m × 0,32 mm, Schichtdicke 0,1 µm**
- 5.3 Messkolben,** Kapazität 10, 20 und 50 ml
- 5.4 Fläschchen mit Schraubverschluss und PTFE-beschichteten Septen,** Kapazität 10 ml
- 5.5 Präzisionspipette,** Kapazität 1 ml
- 5.6 Mikrospritzen,** Kapazität 100 µl und 500 µl
- 5.7 Messzylinder,** Kapazität 10 ml
- 5.8 Analysenwaage,** mit einer Fehlergrenze von ± 0,1 mg

6 Aufbereitung von Lösungen

6.1 Standard-Glyceridstammlösung, 2,5 mg/ml

(50,0 ± 0,1) mg Monononadecanoin (1-C_{19:0}, 4.7) werden in einem 20-ml-Messkolben (5.3) abgewogen und bis zur Markierung mit Pyridin (4.2) aufgefüllt.

Die Lösung muss bei Raumtemperatur vollkommen klar sein. Nach Lagerung im Kühlschrank bei 4 °C weist die Lösung möglicherweise Ausfällungen auf, die sich bei Raumtemperatur sofort und ohne Wärmezufuhr von außen wieder auflösen müssen.

ANMERKUNG Wenn die Lösung bei 4 °C gelagert wird, ist sie für mindestens 3 Monate beständig.

6.2 Bezugslösung

Eine Stammlösung aus 1-C16:0 (4.5), 2-C16:0 (4.4), 1-C18:0 (4.6), Squalen (4.8), n-C26 (4.9) und n-C28 (4.10) wird hergestellt, indem von jedem Bestandteil jeweils etwa 50 mg in einem 50-ml-Messkolben (5.3) gewogen werden und bis zur Markierung mit Pyridin (4.2) aufgefüllt wird.

7 Probenahme

Sofern in der Produktspezifikation nicht anders festgelegt, muss die Probenahme nach EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 und/oder in Übereinstimmung mit den Festlegungen in den nationalen Vorschriften für die Probenahme des zu prüfenden Produktes erfolgen.

8 Durchführung

8.1 Betriebsbedingungen

Die Bedingungen für die chromatographische Analyse müssen unter Berücksichtigung der Säuleneigenschaften und des verwendeten Trägergases (Wasserstoff oder Helium) gewählt werden. Es wird jedoch empfohlen, eine Analysezeit von etwa 30 min bis 35 min einzuhalten. Es ist sicherzustellen, dass die Triglyceride vollständig eluiert sind, um die Bildung von Schwersiedern in der Säule zu verhindern.

Als Hinweis ist in Tabelle 1 ein Beispiel für Analysebedingungen aufgeführt.

Tabelle 1 — Beispiel für Analysebedingungen

Temperaturprogramm für Säule: DB 5HT (5 % Phenyl, 95 % Methylpolysiloxan), 30 m × 0,25 mm, Schichtdicke 0,1 µm	60 °C, 1 min lang halten; 60 °C bis 200 °C bei 20 °C/min; 200 °C bis 250 °C bei 2 °C/min; 250 °C bis 370 °C bei 20 °C/min; 370 °C, 10 min lang halten;
Temperaturprogramm für Säule: CP9078, 15 m × 0,32 mm, Schichtdicke 0,1 µm	60 °C, 1 min lang halten; 60 °C bis 230 °C bei 20 °C/min; 230 °C bis 370 °C bei 10 °C/min; 370 °C, 10 min lang halten;
Detektortemperatur:	375 °C
Trägergas Wasserstoff oder Helium	1,5 ml/min (ist je nach verwendetem Gas anzupassen)
Injektion Art: injiziertes Volumen:	On-Column oder Kaltaufgabesystem 1 µl

8.2 Beurteilung von Säulen

Um sicherzustellen, dass eine Säule die Anforderungen erfüllt, müssen bei der Beurteilung von neuen Säulen die folgenden Spezifikationen bestimmen werden, die auch bei der späteren regelmäßigen Beurteilung von Säulen nützlich sind.

Bei Robustheitsuntersuchungen wurde festgestellt, dass n-C26, n-C28 und Squalen mit den Zielkomponenten 1-C16:0 und 1-C18:0 chromatographisch koeluieren können. Daher gelten für diese Komponenten die in Tabelle 2 aufgeführten Auflösungsanforderungen.

Tabelle 2 — Auflösungsanforderungen

Paarung	Erforderliche Auflösung für diese Paarung
n-C26 und 1-C16:0	$\geq 1,0$
Squalen und 1-C18:0	$\geq 1,0$
n-C28 und 1-C18:0	$\geq 1,0$

Es ist zu beachten, dass trotz der Einhaltung dieser Anforderungen weiterhin andere Komponenten mit den Zielkomponenten koeluieren können, d. h. 1-C16:0, 2-C16:0 und 1-C18:0. In diesem Fall sollte die gaschromatographische Konfiguration nicht für dieses Prüfverfahren verwendet werden.

Das Säulentemperaturprogramm ist abhängig von den jeweiligen Säuleneigenschaften. Das Temperaturprofil ist so anzupassen, dass eine zufriedenstellende Trennung der in 6.2 aufgeführten Komponenten erreicht wird.

Die Bezugslösung wird nach der Beschreibung in 8.3 analysiert.

Die Auflösung R wird anhand der folgenden Gleichung berechnet:

$$R = \frac{1,18 (t_2 - t_1)}{(W_{h_1} + W_{h_2})} \quad (1)$$

Dabei ist

t_2 Retentionszeit von Peak 2

t_1 Retentionszeit von Peak 1

W_{h_1} Halbwertsbreite des ersten Peaks

W_{h_2} Halbwertsbreite des zweiten Peaks

Es ist sicherzustellen, dass die Werte für die Retentionszeit und die Peakbreite dieselbe Einheit aufweisen.

ANMERKUNG In Anhang B ist ein Beispiel für die Berechnung der Auflösung gezeigt.

8.3 Analyse der Bezugslösung

Mit Mikrospritzen (5.6) werden 200 µl Bezugslösung (6.2) und 150 µl MSTFA (4.1) in ein 10-ml-Fläschchen (5.4) gegeben. Kontakt mit Feuchtigkeit ist zu vermeiden.

Das Fläschchen wird hermetisch verschlossen und kräftig geschüttelt.

Das Fläschchen wird 15 min bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend etwa 8 ml n-Heptan (4.3) hinzugeben.

1 µl des Reaktionsgemischs werden injiziert und das Gemisch per Gaschromatographie unter Einhaltung der in 8.1 beschriebenen Bedingungen analysiert.

8.4 Vorbereitung und Analyse der Proben

Proben sind bei Raumtemperatur aufzubewahren. Vor der Analyse werden die Proben je nach Probenmenge für etwa 60 min in einem Ofen bei 40 bis 50 °C erwärmt, um sicherzustellen, dass alle Bestandteile aufgelöst sind.

(100,0 ± 0,1) mg der homogenisierten Probe werden in einem 10-ml-Fläschchen (5.4) abgewogen.

Mit Mikrospritzen (5.6) werden 200 µl interne Standardlösung (6.1), 200 µl Pyridin (4.2) und 200 µl MSTFA (4.1) hinzugeben. Kontakt mit Feuchtigkeit ist zu vermeiden.

Das Fläschchen wird hermetisch verschlossen und kräftig geschüttelt. Das Fläschchen wird 15 min bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend 8 ml n-Heptan (4.3) hinzugeben. 1 µl des Reaktionsgemischs werden injiziert und das Gemisch per Gaschromatographie unter Einhaltung der in 8.1 beschriebenen Bedingungen analysiert.

8.5 Bestimmung

Die Elutionsreihenfolge der Komponenten kann je nach Säulentyp variieren. Daher ist die Bestimmung der Peaks ausschließlich basierend auf den Retentionszeiten unter Umständen nicht ausreichend. Wenn Zweifel bestehen, können unterschiedliche Gemische der Bezugslösung (6.2) hergestellt und analysiert werden.

ANMERKUNG Anhang C zeigt ein Chromatogramm einer Rapsöl-Methylester-Probe, die mit n-C26, n-C28 und Squalen dotiert wurde, und die unter den in 8.4 beschriebenen Betriebsbedingungen und nach der entsprechenden Vorbereitung hergestellt wurde.

8.6 Kalibrierung

Es wird davon ausgegangen, dass das relative Ansprechverhalten der in diesem Verfahren beschriebenen Monoglyceride dem Ansprechverhalten des internen Standards entspricht. Es wird auch davon ausgegangen, dass das Ansprechverhalten des Detektors innerhalb des berücksichtigten Konzentrationsbereichs linear ist.

9 Bestimmung der Ergebnisse

9.1 Integration der Peaks

Bei diesem Verfahren wird der Gesamtgehalt an gesättigten Monoglyceriden durch Summieren der Peakflächen der folgenden Monoglyceride berechnet: 1-C16:0, 2-C16:0 und 1-C18:0.

Eine ordnungsgemäße Integration der Peaks ist sicherzustellen. Die Peaks von 1-C16:0, 2-C16:0 und 1-C18:0 werden mit dem Tal-zu-Tal-Verfahren integriert, wenn sie ausreichend voneinander getrennt sind. Andernfalls ist das Lotverfahren zu verwenden. Anhang C zeigt Beispiele dazu.

9.2 Berechnung

Anhand der folgenden Gleichungen werden die Einzelgehalte an gesättigten Monoglyceriden in mg/kg berechnen:

$$1 - C16:0 = (A_{1-C16:0}/A_{MonoC19}) \times (M_{MonoC19}/m) \times 10^6 \quad (2a)$$

$$2 - C16:0 = (A_{2-C16:0}/A_{MonoC19}) \times (M_{MonoC19}/m) \times 10^6 \quad (2b)$$

$$1 - C18:0 = (A_{1-C18:0}/A_{MonoC19}) \times (M_{MonoC19}/m) \times 10^6 \quad (2c)$$

Dabei ist