

DIN EN 18015



ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2023-11-15

Entwurf

**Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge –
Bestimmung von Kohlenwasserstoffgruppentypen und Auswahl von
Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffverbindungen –
Gaschromatographie mit Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie
(GC-VUV);
Deutsche und Englische Fassung prEN 18015:2023**

Automotive fuels –

Determination of hydrocarbon group types and select hydrocarbon and oxygenate compounds –

Gas chromatography with vacuum ultraviolet absorption spectroscopy (GC-VUV) method;
German and English version prEN 18015:2023

Carburants pour automobiles –

Détermination des types de groupes d'hydrocarbures et sélection des composés
d'hydrocarbures et d'oxygénation –Chromatographie gazeuse avec spectroscopie d'absorption ultraviolette sous vide (GC-VUV)
méthode;

Version allemande et anglaise prEN 18015:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-09-15 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, Große Elbstr. 131, 22767 Hamburg.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 49 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 18015:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige 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.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Bestimmung von Kohlenwasserstoffgruppentypen und Auswahl von Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffverbindungen – Gaschromatographie mit Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie (GC-VUV)

Automotive fuels – Determination of hydrocarbon group types and select hydrocarbon and oxygenate compounds – Gas chromatography with vacuum ultraviolet absorption spectroscopy (GC-VUV) method

Carburants pour automobiles – Détermination des types de groupes d'hydrocarbures et sélection des composés d'hydrocarbures et d'oxygénation – Chromatographie gazeuse avec spectroscopie d'absorption ultraviolette sous vide (GC-VUV) méthode

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
3.1 Begriffe	6
3.2 Abkürzungen	7
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien und Materialien	8
6 Prüfeinrichtung	10
7 Probenahme	11
8 Vorbereitung der Prüfeinrichtung	11
9 Kalibrierung	11
10 Validierung vor der Messung	13
11 Durchführung	14
12 Berechnung	15
13 Prüfbericht	20
14 Präzision und Bias	20
14.1 Allgemeines	20
14.2 Wiederholbarkeit	20
14.3 Vergleichbarkeit	20
Anhang A (normativ) Erstellung von Absorbanzspektren mittels Intensitätsabtastdaten	22
A.1 Erstellung von VUV-Absorbanzspektren aus Abtastintensitätsdaten	22
A.2 Modellierung von Absorbanzdaten	22
Literaturhinweise	24

Tabellen

Tabelle 1 — Bereiche der Anwendbarkeit des Verfahrens	5
Tabelle 2 — Systemvalidierungsgemisch	8
Tabelle 3 — Oxygenatgemisch	9
Tabelle 4 — RRFs für Gesamtkohlenwasserstoffklassen	12
Tabelle 5 — RRFs für spezifische Einzelverbindungen	13
Tabelle 6 — Typische Einstellungen von Messgeräten für die GC-VUV-Messung von unverbleitem Ottokraftstoff	14
Tabelle 7 — Bei der Analyse der GC-VUV-Abtastdaten verwendete Parameter	18
Tabelle 8 — Relative Dichten für verschiedene Kohlenwasserstoffklassen und einzelne Verbindungen	19
Tabelle 9 — Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit	21

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 18015:2023) 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.

Einleitung

Dieses Dokument wird hauptsächlich für die Bestimmung gesättigter (paraffinischer, isoparaffinischer und naphthenischer), olefinischer, aromatischer und sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe in Ottokraftstoffen entsprechend den Europäischen Kraftstoffspezifikationen wie EN 228 [1] angewendet.

Das in diesem Dokument beschriebene Prüfverfahren beruht auf ASTM D8071 [2] mit Modifikationen des Ofentemperaturprofils des Gaschromatographen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Prüfverfahren ist ein genormtes Verfahren zur Bestimmung von gesättigten, olefinischen, aromatischen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen in unverbleitem Ottokraftstoff mittels Gaschromatographie und Vakuum-Ultraviolett-Detektion (GC-VUV).

Konzentrationen von Verbindungsgruppen und bestimmten Einzelverbindungen werden anhand des Massenanteils in % (m/m) oder des Volumenanteils in % (V/V) bestimmt. Die Konzentrationsbereiche, für welche die Präzision bestimmt wurde, entsprechen den Angaben in Tabelle 1.

ANMERKUNG Für die Anwendung dieses Dokuments werden die Bezeichnungen „% (m/m)“ und „% (V/V)“ für den Massenanteil bzw. den Volumenanteil verwendet.

Das Verfahren hat sich als anwendbar für andere sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe, einschließlich Isopropanol, Isobutanol, tert-Butanol, n-Propanol, Aceton, tert-Pentanol und Diisopropylether (DIPE) erwiesen, die Präzision wurde jedoch nicht bestimmt.

Tabelle 1 — Bereiche der Anwendbarkeit des Verfahrens

Eigenschaft	Einheiten	Anwendbarer Bereich
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	% (V/V)	21,48 bis 80,87
Olefine	% (V/V)	0,22 bis 41,90
Aromaten	% (V/V)	2,35 bis 64,55
Benzol	% (V/V)	0,20 bis 2,54
Toluol	% (V/V)	0,87 bis 30,97
Ethylbenzol	% (V/V)	0,20 bis 3,45
Xylole	% (V/V)	0,49 bis 18,59
Methanol	% (V/V)	0,07 bis 15,30
Ethanol	% (V/V)	0,08 bis 24,96
MTBE	% (V/V)	0,22 bis 22,21
ETBE	% (V/V)	0,13 bis 23,44
TAME	% (V/V)	0,24 bis 21,96
TAAE	% (V/V)	0,24 bis 8,60
Sauerstoff	% (m/m)	0,52 bis 12,19

Einzelne Kohlenwasserstoffbestandteile werden bei der Durchführung dieses Prüfverfahrens typischerweise nicht an der Grundlinie getrennt. Die Co-Eluierungen werden am Detektor unter Verwendung von VUV-Absorbanzspektren (Anhang A) und Entfaltungsalgorithmen aufgelöst.

Dieses Prüfverfahren liefert zwar den Massenanteil in % (m/m) oder Volumenanteil in % (V/V) für mehrere spezifische Bestandteile, die in unverbleitem Ottokraftstoff vorliegen können, versucht aber nicht, alle möglichen Bestandteile, die in unverbleitem Ottokraftstoff vorliegen können, festzustellen. Insbesondere ist dieses Prüfverfahren nicht als eine Art detaillierter Kohlenwasserstoffanalyse (DHA) vorgesehen.

Dieses Prüfverfahren wurde für unverbleiten Ottokraftstoff nach EN 228 [1] geprüft; es kann für Ottokraftstoffmischungsströme gelten, wurde aber für solche Anwendungen nicht umfassend geprüft.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann gefährliche Stoffe, Arbeiten und Ausrüstung einschließen. Dieses Dokument erhebt nicht den Anspruch, alle Sicherheitsprobleme in Zusammenhang mit seiner Anwendung zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments,

angemessene Sicherheits- und Gesundheitspraktiken einzuführen und die Anwendbarkeit der gesetzlichen Beschränkungen vor der Verwendung festzustellen.

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

3.1 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 <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

3.1.1

Integrationsfilter

mathematische Operation, die an einem Absorbanzspektrum durchgeführt wird, um das Spektrum in eine einwertige Antwort umzuwandeln, die zur Darstellung in einem zweidimensionalen Chromatogramm geeignet ist

3.1.2

Bibliothek-Referenzspektrum

Darstellung des Absorbanzspektrums einer molekularen Spezies, die in einer Bibliotheksdatenbank gespeichert ist und zur Identifizierung einer Verbindung/Verbindungsklasse oder zur Entfaltung mehrerer co-eluierender Verbindungen verwendet wird

3.1.3

Antwortbereich

über ein bestimmtes Zeitintervall summierte Antwort mit Absorbanzeinheiten

Anmerkung 1 zum Begriff: Der für die Umwandlung eines Antwortbereichs in einen tatsächlichen mathematischen Bereich erforderliche Zeitfaktor hebt sich bei allen kritischen Berechnungen auf und entfällt.

3.1.4

relativer Responsfaktor

RRF

bei der Vakuum-Ultraviolett-Spektroskopie wird der relative Responsfaktor für eine gegebene Verbindung aus deren Absorptionsquerschnitt (in cm^2 je Molekül) und dem Methanquerschnitt berechnet

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Absorptionsquerschnitt wird über den Wellenlängenbereich von 125 nm bis 240 nm gemittelt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der relative Responsfaktor einer Verbindung ist eine Funktion von Art und Anzahl der chemischen Bindungen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Der relative Responsfaktor einer Verbindung bezieht sich auf die Methanantwort, wofür ein relativer Responsfaktor von 1 angenommen wird.

3.2 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen.

AU	Absorbanzeinheiten (en: absorbance units)
DHA	detaillierte Kohlenwasserstoffanalyse (en: detailed hydrocarbon analysis)
GC	Gaschromatograph (en: gas chromatograph)
GC-VUV	Gaschromatographie mit Vakuum-Ultraviolett-Spektroskopiedetektion (en: gas chromatography with vacuum ultraviolet spectroscopy detection)
RI	Retentionsindex (en: retention index)
RRF	relativer Responsfaktor (en: relative response factor)
MTBE	Methyl-tert-butylether (en: methyl tertiary butyl ether)
ETBE	Ethyl-tert-butylether (en: ethyl tertiary butyl ether)
TAME	tert-Amylmethylether (en: tertiary amyl methyl ether)
TAEF	tert-Amylethylether (en: tertiary amyl ethyl ether)
DIPE	Diisopropylether (en: Diisopropyl ether)

4 Kurzbeschreibung

Eine Probe wird in ein Gaschromatographiesystem (GC-System) eingebracht. Nach der Verflüchtigung wird der Abfluss zur Trennung auf eine GC-Säule geleitet und anschließend mit einem Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie-Detektor nachgewiesen¹. Die Trennung erfolgt unter Verwendung einer 30 m langen Kapillarsäule mit unpolarer Phase und einer mäßig schnellen Temperaturrampe (typische Betriebsparameter dieses Prüfverfahrens sind in Abschnitt 11 angegeben). Co-Eluierungen werden durch den Detektor mittels Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektren und Entfaltung aufgelöst.

Die Antwortbereiche für jedes der aufeinanderfolgenden Zeitintervalle über das gesamte Chromatogramm wird bestimmt. Die Berechnung der Ergebnisse beruht auf den entfalteten Antwortbereichen der gesättigten, olefinischen, aromatischen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe sowie einiger einzelner Spezieskomponenten. Die Massenkonzentrationen in Prozent werden aus den Antwortbereichen anhand von klassenbasierten oder verbindungsspezifischen relativen Responsfaktoren (RRFs) berechnet. Die Volumenkonzentrationen in Prozent werden aus den Massenkonzentrationen unter Verwendung spezifischer Dichtewerte berechnet, welche auf dem Bestandteil oder der Klasse oder der Kohlenstoffzahl beruhen. Die Berechnungen der Massen- und Volumenanteile in Prozent erfolgen automatisch mittels Software, wobei die RRFs und Dichtewerte eine Funktion der Elutionszeit in einer statischen Datenbankbibliothek¹ sind.

1 Die derzeit einzige dem Komitee bekannte Bezugsquelle für die Prüfeinrichtung ist VUV-Analytics, Cedar Park, Texas.

5 Reagenzien und Materialien

5.1 Reinheit der Reagenzien

In allen Prüfungen müssen analysenreine Chemikalien verwendet werden. Sofern nicht anders angegeben, ist es vorgesehen, dass alle Reagenzien den Spezifikationen des Committee on Analytical Reagents der American Chemical Society entsprechen, sofern diese Spezifikationen verfügbar sind². Andere Reinheitsgrade dürfen verwendet werden, sofern zuvor sichergestellt wird, dass das Reagenz von ausreichend hoher Reinheit ist, um seine Verwendung ohne Beeinträchtigung der Bestimmungsgenauigkeit zu ermöglichen.

5.2 Helium-Tränergas für Gaschromatographie, Reinheit 99,999 %.

ANMERKUNG Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurde nicht für andere Tränergase, wie z. B. Wasserstoff oder Stickstoff, untersucht.

5.3 Spül- oder Zusatzgas, Stickstoff, Helium oder Argon, für den Vakuum-Ultraviolett-Detektor, Reinheit 99,999 %.

5.4 Methylenchlorid oder Kohlenstoffdisulfid, analysenrein, zur Verwendung als Lösemittel für Versuchsproben und GC-Spülung. (**Warnung** — Toxische Materialien können bei hohen Temperaturen brennbar sein.)

5.4.1 Alternative analysenreine Lösemittel dürfen verwendet werden, sofern die Verschleppung mit der Spritze des Autosamplers die Probenanalyse nicht beeinträchtigt und eine geeignete Grundlinie (8.6) erreicht wird.

5.5 Retentionszeitstandard, bestehend aus linearen Alkanen Isobutan (iC4), Butan (C4), Isopentan (iC5) und Pentan bis Pentadecan mit jeweils annähernd 1 % (Massenanteil) in geeignetem Lösemittel, wie z. B. Methylenchlorid, verwendet als Retentionszeitmarker.

5.6 Systemvalidierungsgemisch, das nach Verfahren D4307 hergestellt wird und die in Tabelle 2 angegebenen Bestandteile und annähernden Konzentrationen aufweist. Die tatsächlichen Konzentrationen des hergestellten Systemvalidierungsgemisches nach Tabelle 2 sind nicht entscheidend, müssen aber genau bekannt sein.

5.6.1 Die Bestandteile des Systemvalidierungsgemisches dürfen modifiziert werden, um lineare Alkane oder andere Verbindungen zu enthalten, die für die Bestimmung einer Liste von Retentionszeitmarkern (9.1 und 9.2) erforderlich sind.

5.6.2 Die Konzentrationen nach Tabelle 2 dürfen in geeigneter Weise modifiziert werden, um zusätzliche oder ersetzte Bestandteile aufzunehmen. Die Konzentrationen müssen ansonsten genau bekannt sein.

Tabelle 2 — Systemvalidierungsgemisch

Bestandteil	Konzentration % (m/m)	Bestandteil	Konzentration % (m/m)
Cyclopentan	1,1	Benzol	2,2
n-Pentan	1,1	Toluol	2,2
Cyclohexan	2,1	trans-Decahydronaphthalen	4

² *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. Zu Vorschlägen bezüglich der Prüfung von Reagenzien, die nicht in der Liste der American Chemical Society aufgeführt sind, siehe *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd, Poole, Dorset, U.K., sowie *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Bestandteil	Konzentration % (m/m)	Bestandteil	Konzentration % (m/m)
2,3-Dimethylbutan	2,1	n-Tetradecan	4,5
n-Hexan	2,1	Ethylbenzol	4,5
1-Hexen	1,5	o-Xylol	4
Methylcyclohexan	4	n-Propylbenzol	5
4-Methyl-1-hexen	1,6	1,2,4-Trimethylbenzol	4,5
n-Heptan	3,5	1,2,3-Trimethylbenzol	5
1,2-Dimethylcyclohexan	5	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	5
Isooctan	5	Pentamethylbenzol	5
n-Octan	5	Gesamt-Parraffingehalt	32,2
1,2,4-Trimethylcyclohexan	4	Gesamt-Isoparaffingehalt	7,1
n-Nonan	4,5	Gesamt-Olefingehalt	3,1
n-Decan	4,5	Gesamt-Naphthengehalt	20,2
n-Undecan	3,5	Gesamt-Aromatengehalt	37,4
n-Dodecan	3,5	Gesamt-Xylolgehalt	4,0

5.7 Oxygenatgemisch, das aus Verbindungen nach Tabelle 3 besteht. Die tatsächlichen Konzentrationen des Oxygenatgemisches nach Tabelle 3 sind nicht entscheidend, müssen aber genau bekannt sein.

Tabelle 3 — Oxygenatgemisch

Bestandteil	Konzentration % (V/V)
Methanol	0,5
Ethanol	5
MTBE	7
ETBE	7
TAME	7
TAAE	7
Isopropanol	1
Isobutanol	1
tert-Butanol	1
Propanol	1
Aceton	1
tert-Pentanol	1
DIPE	1
Toluol	Ausgleich

6 Prüfeinrichtung

6.1 Gaschromatograph (GC), ausgestattet mit automatischer Ofentemperaturregelung und Split-/splitlosem Einlass.

6.1.1 Durchflussregler

Der GC muss mit Massendurchflussreglern ausgestattet sein, die den Trägergasstrom über den gesamten Betriebstemperaturbereich der Säule auf $\pm 1\%$ konstant halten können. Der Eingangsdruck des dem Gaschromatographen zugeführten Trägergases muss mindestens 485 kPa betragen. Dadurch wird sichergestellt, dass der erforderliche Mindestdruck für den Ausgleich des mit der Säulentemperatur ansteigenden Säulengegendrucks beibehalten wird.

6.1.2 Autosampler

Es wird dringend empfohlen, dass der Gaschromatograph mit einem Autosampler ausgestattet ist. Alle statistischen Daten wurden unter Verwendung eines GC mit Autosampler ermittelt.

6.1.3 Regeleinrichtung für die Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur

Eine Kryo-Armatur oder andere Einrichtung ist für den Betrieb des GC-Ofens bei einer Temperatur unterhalb der Umgebungstemperatur von mindestens 5 °C erforderlich.

6.2 Filter für Sauerstoff, Feuchte oder Arten von Kohlenwasserstoffen zur weiteren Reinigung des GC-Trägergases und des Spül-/Zusatzgases des Detektors.

6.3 Kapillartrennsäule, unpolare Phase (z. B. Dimethylpolysiloxan), mit den Maßen von 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Schichtdicke.

6.4 Vakuum-Ultraviolett-Absorptionsspektroskopie-Detektor, der in der Lage ist, Absorbanzspektren im Bereich von 125 nm bis 240 nm mit einer Wellenlängenauflösung von 1 nm oder besser zu messen.

6.4.1 Der Detektor muss in der Lage sein, eine Schnittstelle zu einem GC-System zu bilden und ein Elutionsmittel mit einer Abtastfrequenz von mindestens 5 Hz zu messen mit einer Rauschbreite zwischen Grundlinienspitzen von höchstens 0,002 AU über ein Zeitintervall von 10 s bei Mittelung über die folgenden Wellenlängenbereiche: 125 nm bis 240 nm, 170 nm bis 200 nm, 125 nm bis 160 nm, sowie von höchstens 0,001 AU bei Mittelung über den Wellenlängenbereich von 140 nm bis 160 nm.

6.4.2 Der Detektor muss mit einem Verschluss oder einem gleichwertigen Mechanismus ausgestattet sein, der es ermöglicht, das Detektorarray von der Lichtquelle abzuschirmen, um eine „Dunkelmessung“ des elektronischen Rauschpegels durchzuführen.

6.4.3 Der Detektor muss mit einer Durchflusszelle ausgestattet sein, die auf mindestens 275 °C erwärmt werden kann.

6.4.4 Der Detektor muss über eine unabhängig gesteuerte Zusatzgasfunktion verfügen, die in der Lage ist, der Durchflusszelle einen zusätzlichen Durchfluss von bis zu 5 ml/min Stickstoff, Helium oder Argon zuzuführen.

6.5 Datenverarbeitungssystem, das in der Lage ist, Absorbanzabtastungsdaten und die entsprechende Zeit zu speichern und zu verarbeiten.

6.5.1 Das Datenverarbeitungssystem muss eine Datenbankbibliothek mit Vakuum-Ultraviolett-Referenzspektren, Angaben zu Verbindungsklasse, Kohlenstoffzahl, Dichte und annähernden Retentionsindexwerten einschließen. Das Datenverarbeitungssystem muss zusätzlich zu den RRFs für einzeln erfasste Verbindungen auch RRFs für jede Kohlenwasserstoffklasse speichern.

6.5.2 Das Datenverarbeitungssystem muss in der Lage sein, Gleichungen und Anpassungsverfahren anzuwenden, die zu einer Entfaltung von Absorbanzspektren führen, welche Beiträge mehrerer Spezies enthalten.

6.5.3 Das Datenverarbeitungssystem muss zum Binning und zur Speicherung der Antwortbeiträge von jeder Entfaltungsanalyse in der Lage sein und am Ende der Analyse eine kombinierte Gesamtantwort melden können.

6.5.4 Das Datenverarbeitungssystem muss in der Lage sein, Gleichungen zur Umrechnung von Antwortbereichen in Massenanteil in % (m/m) und zur weiteren Umrechnung von Massenanteil in % (m/m) in Volumenanteil in % (V/V) anzuwenden.

7 Probenahme

Sofern in der Verbrauchsstoffspezifikation nicht anders festgelegt, muss die Probenahme nach EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 erfolgen, wobei die Anforderungen nationaler Vorschriften für die Probenahme des zu prüfenden Produkts berücksichtigt werden sollten.

Proben sollten bei etwa 4 °C gekühlt aufbewahrt werden, bis sie bereit zur Analyse sind.

8 Vorbereitung der Prüfeinrichtung

8.1 Die ordnungsgemäße Ausführung aller Gasanschlüsse ohne Undichtigkeiten muss sichergestellt werden.

8.2 Sauerstoff-, Feuchte- und Kohlenwasserstofffilter (6.2) müssen in Gasleitungen zuströmseitig vor dem GC und dem Detektor eingebaut werden. Gasfilter müssen entsprechend den Herstelleranweisungen gewartet werden.

8.3 Die 30-m-Säule muss in den GC-Einlass eingebaut werden. Die Säule muss vor dem Anschluss an die Überführungsleitung des Detektors entsprechend den Empfehlungen des Säulenherstellers konditioniert werden.

8.4 Der GC muss entsprechend den Herstellerangaben gewartet werden, wie z. B. durch Austausch von Septum und Auskleidung.

8.5 Die Konfiguration von Injektor, Trägergas (5.2) und anderen GC-Parametern muss nach Tabelle 6 erfolgen.

8.5.1 Es muss sichergestellt werden, dass die Deuteriumlampe eingeschaltet und eine Aufwärmzeit von mindestens 30 min vor der Datenerfassung belassen wurde. Diese Aufwärmzeit kann statt der ersten Lösemittelversuchsprobe nach 8.6 verwendet werden. Ein Blindlauf zu Beginn jeder Prüfreihe ermöglicht eine angemessene Aufwärmzeit der Lampe.

8.6 Die Lösemittelversuchsprobe nach 5.4 muss injiziert werden und die GC-VUV-Prüfeinrichtung muss einen vollständigen Zyklus von Ofenrampe und Abkühlung durchlaufen. Der Schritt muss wiederholt werden. Zweck dieses Schrittes ist die erneute Konditionierung der Säule durch Elution vorhandener Wasseransammlungen. Wasseransammlung darf auch minimiert werden, indem die GC-Ofentemperatur während Leerlaufzeiten über 100 °C gehalten wird.

8.6.1 Die Grundlinie muss bewertet werden. Der Mittelwert der Absorbanz (125 nm bis 240 nm) des letzten Grundlinienabschnitts von 1,0 min am Ende der Ofenrampe sollte nicht mehr als $\pm 0,003$ 5 AU des Mittelwertes (125 nm bis 240 nm) des ersten Abschnitts von 1,0 min bis 2,0 min betragen.

9 Kalibrierung

9.1 Nach der Installation einer GC-VUV-Prüfeinrichtung, nach einer wesentlichen Wartung der GC-VUV-Prüfeinrichtung oder nach einer wesentlichen Änderung des Verfahrens muss eine Retentionsindexdatei

erstellt werden. Ein Lauf mit dem Retentionszeitstandard (5.5) muss unter denselben Durchflussbedingungen und mit demselben Ofenrampenprofil wie bei den gemessenen Proben durchgeführt werden (zu empfohlenen Versuchsbedingungen siehe Tabelle 7). Die Retentionszeiten der linearen Alkane iC4, C4, iC5 sowie C5 bis C15 müssen aufgezeichnet werden. Diese dienen als Retentionszeitmarker.

Wesentliche Änderungen des Verfahrens umfassen die Änderung der GC-Säulenart, des Zusatzgasdrucks oder des Ofenrampenprofils. Wesentliche Wartungsmaßnahmen der GC-VUV-Prüfeinrichtung umfassen Änderung oder Kürzung der Analysensäule.

9.2 Eine Liste von Retentionszeiten und Retentionsindizes für die verzweigten und linearen Alkane wird verwendet, um die Elutionszeiten anderer Verbindungen in der VUV-Bibliothek entsprechend einem Interpolationsschema abzuschätzen. Das Retentionsindexschema setzt die Retentionsindizes der linearen Alkane auf Vielfache von 100 entsprechend der Kohlenstoffzahl: Butan-RI = 400, Pentan-RI = 500 usw.

Für jeden Eintrag einer Verbindung in der VUV-Bibliothek muss ein zugehöriger Retentionsindex nach demselben RI-Schema erstellt werden. Ansonsten brauchen die zugehörigen Retentionsindizes nicht besonders genau zu sein. Die RI-Werte für unpolare Kapillarchromatographie, die der Literatur oder anderen ASTM-Verfahren, wie ASTM D6730 [3], entnommen wurden, dürfen verwendet werden.

Sobald die Aktualisierung erfolgt ist, wird dieselbe Liste von Retentionszeitmarkern für alle nachfolgenden Messungen von Kraftstoff mit Selbstzündung bis zur nächsten Änderung oder Wartung der GC-VUV-Messgeräte verwendet.

9.3 Für die Umrechnung von Antwortbereichen in Prozent (Massenanteil) werden klassenbasierte oder verbindungspezifische RRFs verwendet. Die RRFs berücksichtigen die unterschiedliche flächenbezogene Antwort je Masseneinheit für die verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen.

9.4 Zum Zweck dieser Berechnung bezieht sich die Antwort zu einer gegebenen Elutionszeit auf die über den Wellenlängenbereich von 125 nm bis 240 nm gemittelte Absorbanz. Der Antwortbereich bezieht sich auf die Summe der Antworten über alle Detektorabtastungen innerhalb eines gegebenen Zeitraums. Ein tatsächlicher Bereich kann erzeugt werden, indem diese Größe mit dem Zeitintervall zwischen Abtastungen multipliziert wird. Allerdings ist dieser Schritt nicht erforderlich, wenn die Abtastrate während einer gegebenen Messung durchgehend konstant gehalten wird. Für die Anwendung dieses Prüfverfahrens wird der Antwortbereich als Summe mit Einheiten von Absorbanzeinheiten angesetzt.

9.5 Die Responsfaktoren stehen in Zusammenhang mit der Methanantwort, wofür ein RRF von 1 000 angenommen wird.

9.6 Die zur Ermittlung der statistischen Daten in diesem Prüfverfahren verwendeten RRFs sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 angegeben und für die Verwendung mit diesem Prüfverfahren geeignet. Der/die in jedem Zeitintervall verwendete(n) RRF(s) ist/sind fest und unveränderlich und wird/werden durch die festgelegten Software-Algorithmen bestimmt.

Tabelle 4 — RRFs für Gesamtkohlenwasserstoffklassen

Kohlenwasserstoffklasse	RRF-Bereich
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	0,653 bis 1,000
Olefine	0,330 bis 0,501
C9+-Aromaten	0,204 bis 0,360

Tabelle 5 — RRFs für spezifische Einzelverbindungen

Verbindung	RRF
Methanol	1,221
Ethanol	0,957
Benzol	0,244
Toluol	0,252
Ethylbenzol	0,270
Xylol	0,270
MTBE	0,852
ETBE	0,830
TAME	0,917
TAAE	0,853

10 Validierung vor der Messung

10.1 Vor dem Fortfahren mit Messungen oder nach einer wesentlichen Änderung oder Wartung des GC-VUV-Systems müssen die Verfahren nach Abschnitt 9 abgeschlossen und eine Retentionsindexdatei entsprechend dem Verfahren nach 9.1 und 9.2 erstellt oder nachgewiesen worden sein.

10.2 Das Systemvalidierungsgemisch (5.6) muss analysiert werden und es muss nachgewiesen werden, dass die Gesamtantwort für Benzol $3,5 \pm 0,25$ ist.

10.2.1 Andernfalls muss der Zusatzgasdruck des Detektors eingestellt und das Systemvalidierungsgemisch erneut analysiert werden, wobei die Benzolantwort überprüft wird, bis sie im festgelegten Bereich liegt. Die Erhöhung des Zusatzgasdrucks des Detektors wird zur Verringerung der Benzolantwort führen. Der Zusatzgasdruck des Detektors darf nicht auf weniger als 1,0 kPa oder mehr als 4,1 kPa eingestellt werden.

10.2.2 Wenn der Zusatzgasdruck des Detektors geändert worden ist, muss die Retentionsindexprobe (9.1 und 9.2) erneut analysiert und eine neue Retentionsindexdatei erstellt werden. Die Einstellung des Zusatzgasdrucks des Detektors wird zur Änderung von Retentionszeiten führen. Das Systemvalidierungsgemisch (5.6) muss analysiert werden und die Gesamt-Benzolantwort muss nachgewiesen werden (10.2).

10.3 Die Gesamtwerte der Systemvalidierungsgemische für Paraffine, Isoparaffine, Olefine, Naphthene und Aromaten müssen innerhalb von $\pm 1,0$ % (Massenanteil) der bekannten Gesamtwerte liegen, und Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Gesamt-Xylol und Isooctan müssen innerhalb von $\pm 0,5$ % (Massenanteil) ihrer bekannten Werte liegen.

10.3.1 Das endgültige Systemvalidierungsgemisch muss auch eine Grundlinienbewertung bestehen. Der Mittelwert der Absorbanz (125 nm bis 240 nm) des letzten Grundlinienabschnitts von 1,0 min am Ende der Ofenrampe darf nicht mehr als $\pm 0,0035$ AU des Mittelwertes (125 nm bis 240 nm) des ersten Abschnitts von 1,0 min bis 2,0 min betragen.

10.4 Das Oxygenatgemisch (5.7) muss analysiert werden und eine Datei der zu erfassenden Analyten muss erstellt werden.

10.4.1 Die Datei der zu erfassenden Analyten legt Retentionszeitfenster für bei der automatischen Analyse verwendete Zieloxxygenate fest.

10.5 Bei Nichteinhaltung der Festlegungen nach 10.3 müssen die Funktionalität aller GC-VUV-Bestandteile, die Gültigkeit der Retentionszeitmarkerliste und die Gültigkeit/Qualität der Kontrollprobe und/oder des Sys-