

DIN EN 18051



ICS 75.160.20; 75.160.40

Einsprüche bis 2024-02-08

Entwurf

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung von Gehalt von Butoxybenzene in Mitteldestillaten –
Gaschromatographisches Verfahren mit Flammenionisationsdetektor
(GC-FID);
Deutsche und Englische Fassung prEN 18051:2023**

Automotive fuels –
Determination of content of butoxybenzene in middle distillates –
Gas chromatographic method using a flame ionization detector (GC-FID);
German and English version prEN 18051:2023

Produits pétroliers –
Détermination de la teneur de butoxybenzene dans les distillats moyens –
Méthode par chromatographie gazeuse avec détecteur d'ionisation de flamme;
Version allemande et anglaise prEN 18051:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-12-08 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument 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 35 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 18051:2023) 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 deutsche 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.

**Mineralölerzeugnisse – Bestimmung von Gehalt von Butoxybenzene in
Mitteldestillaten – Gaschromatographisches Verfahren mit
Flammenionisationsdetektor (GC-FID)**

Automotive fuels – Determination of content of butoxybenzene in middle distillates – Gas chromatographic method using a flame ionization detector (GC-FID)

Produits pétroliers – Détermination de la teneur de butoxybenzene dans les distillats moyens – Méthode par chromatographie gazeuse avec détecteur d'ionisation de flamme

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe und Abkürzungen	6
3.1 Begriffe	6
3.2 Abkürzungen	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Chemikalien und Hilfsmittel	7
6 Prüfeinrichtung	7
7 Probenahme	8
8 Herstellung und Handhabung der Arbeitslösungen	9
8.1 Herstellung der Kalibrierstammlösung	9
8.2 Herstellung der Kalibrierarbeitslösung (WCS)	9
8.3 Herstellung der Arbeitslösung zur Bestimmung der Linearität (LWS)	9
8.4 Aufbewahrung der Arbeitslösungen	10
9 Vorbereitung der Prüfgeräte	10
9.1 Vorbereitung des Gaschromatographen	10
9.2 Überprüfen der Systemleistung	10
9.2.1 Bestimmung der Heart-Cut-Zeit	10
9.2.2 Überprüfen der Peakschiefe	10
9.2.3 Bestimmung des Responsefaktors	11
10 Durchführung	11
10.1 Erster Schritt	11
10.2 Linearitätsprüfung	11
10.3 Validierungsanalyse	12
10.4 Probenanalyse	12
11 Berechnung	12
12 Angabe der Ergebnisse	13
13 Präzision	13
13.1 Allgemeines	13
13.2 Wiederholbarkeit	13
13.3 Vergleichbarkeit	13
14 Prüfbericht	13
Anhang A (normativ) Typische GC-Einstellungen	15
A.1 Empfohlene GC-Einstellung	15
A.2 Beispielchromatogramme	16
Literaturhinweise	17

Bilder

Bild 1 — Schematische Übersicht der Konfiguration	8
Bild 2 — Berechnung der Peakschiefe	11
Bild A.1 — Bestimmung der Schnittzeit	15
Bild A.2 — Typisches Chromatogramm eines markierten Dieseldieselkraftstoffs	16

Tabellen

Tabelle 1 — Arbeitslösungen zur Bestimmung der Linearität 10

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 18051:2023) 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 unterstützt die Umsetzung des Beschlusses der Europäischen Kommission [1] in Bezug auf die gemeinsame Kennzeichnung von Destillat-Heizöl auf dem Markt.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Um das reibungslose Funktionieren des Binnenmarkts sicherzustellen, hat die Europäische Kommission Richtlinien für ein gemeinsames Kennzeichnungssystem zur Identifizierung von Gasölen und Kerosin festgelegt, die in den verbrauchsteuerfreien Verkehr überführt wurden oder einem ermäßigten Verbrauchsteuersatz unterliegen. Im Rahmen einer Überprüfung im Jahr 2019 wurde in der Bewertung der Kommission aufgezeigt, welche Schwachstellen der derzeitige Marker (Solvent Yellow 124) angesichts seiner mangelnden Widerstandsfähigkeit gegenüber gängigen Entfernungungsverfahren aufweist.

Daher wurde ein neuer, farbloser chemischer Marker, Butoxybenzol (CAS-Registernummer 1126-79-0), ausgewählt, um Solvent Yellow 124 ab dem 18. Januar 2024 zu ersetzen. Dieses Produkt ist im Handel als ACCUTRACE™ PLUS von DOW erhältlich.

Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des Beschlusses [1] wurde von DOW ein Gaschromatographieverfahren mit einem Massenspektrometer (GC-MS) als Detektor unterstützt. Dieses Verfahren wies nicht die volle Präzision auf. Bei den ersten Kontakten im Jahr 2022 mit der Europäischen Kommission und den Zolllaboren der EU kam das CEN zu dem Schluss, dass das GC-MS-Verfahren nicht weiter genormt wird.

Das vorliegende Dokument wurde erarbeitet, um dem Markt eine einfachere Alternative zum GC-MS-Verfahren vorzulegen. Der Anwendungsbereich des Verfahrens und die Präzisionsangabe werden nach einem von CEN organisierten Ringversuch aktualisiert.

Das in diesem Dokument beschriebene Prüfverfahren beruht auf einer Norm [2], die zuvor für einen früheren Brennstoffmarker, ACCUTRACE™ S10 ((3-(sec-Butyl)-4-(decyloxy)phenyl)methantriyl)tribenzen), erstellt wurde, der in einigen europäischen Ländern verwendet wird.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Prüfverfahren für die Bestimmung des Gehalts an n-Butylphenylether (BPE, auch bekannt als Butoxybenzol) in Gasölen, Kerosin, Dieselmotortreibstoff und Biodieselmischungen fest. Bei dem Verfahren wird ein Zweisäulen-Gaschromatograph mit einem FID-Detektor verwendet. Der Anwendungsbereich reicht von 0,1 mg/l bis 21,25 mg/l BPE, mit einer Nachweisgrenze von 0,05 mg/l.

ANMERKUNG Das entspricht 1 % bis 150 % des vom Durchführungsbeschluss (EU) 2022/197 der Kommission [1] vom 17. Januar 2022 zur Bestimmung eines gemeinsamen Stoffes zur steuerlichen Kennzeichnung von Gasölen und Kerosin geforderten mittleren Gehalts an dem Kennzeichnungsstoff ACCUTRACE™ PLUS.

Das Verfahren hat sich als anwendbar für Bestimmungen erwiesen, die über diesen Bereich hinausgehen, oder für bestimmte andere chemische Marker, die in den Destillationstemperaturbereich von Mitteldestillaten fallen, für die jedoch keine Präzision ermittelt wurde.

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 der Person, die das Dokument anwendet, vor der Anwendung geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz zu ergreifen, und die Geltung einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

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

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

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

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

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

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe:

3.2 Abkürzungen

BPE	n-Butylphenylether
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
LWS	Arbeitslösung zur Bestimmung der Linearität
MS	Massenspektrometrie
RF	absoluter Responsefaktor
SCS	Kalibrierstammlösung (en: stock calibration solution)
WCS	Kalibrierarbeitslösung (en: working calibration solution)

4 Kurzbeschreibung

Ein Probenanteil wird unverdünnt auf ein multidimensionales gaschromatographisches System gegeben. Auf einer unpolaren Vorsäule findet eine Vortrennung statt. Der Mitteldestillatanteil mit der ACCUTRACE™-PLUS-Komponente wird mit Hilfe einer Heart-Cut-Technik auf eine polare Trennsäule überführt. Der GC wird auf die optimale Durchfluss- und Temperatureinstellung für die Trennsäule eingestellt.

Die Response-Bereiche für das BPE-spezifische sequentielle Zeitintervall über das gesamte Chromatogramm werden in einem Schritt der Vorkalibrierung und Linearitätsprüfung bestimmt. Es wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung durch Vergleich mit einem externen Standard unter Verwendung eines BPE-freien Dieseldieselkraftstoffs verwendet.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

5.1 Reinheit der Chemikalien

In allen Prüfungen müssen analysenreine Chemikalien verwendet werden.

In den verwendeten Gasen enthaltene Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff oder Wasser müssen durch Anwendung eines geeigneten Filters entfernt werden.

5.2 Trägergas, Reinheit mindestens 99,995 % (V/V).

ANMERKUNG Helium hat sich als geeignet erwiesen, um die erforderliche Nachweisgrenze zu erreichen, aber auch Wasserstoff oder Stickstoff sind Möglichkeiten.

5.3 Wasserstoffgas, Reinheit mindestens 99,995 % (V/V), zur Verwendung als FID-Verbrennungsgas.

5.4 Stickstoffgas, Reinheit mindestens 99,995 % (V/V), zur Verwendung als FID-Zusatzgas.

5.5 Steuerluft, zur Verwendung als FID-Verbrennungsgas.

5.6 Dieseldieselkraftstoff, frei von BPE.

5.7 m-Xylen, Reinheit $\geq 99\%$

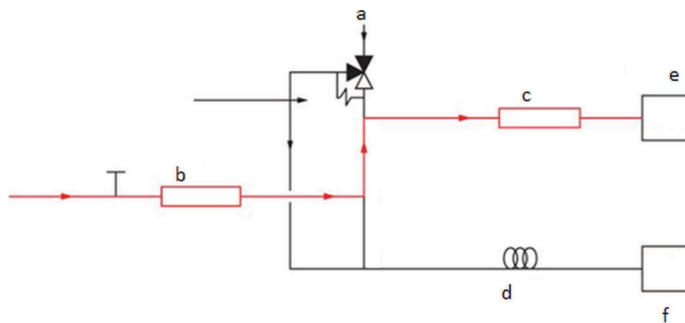
5.8 Brennstoffmarker, in Form von ACCUTRACE™¹ PLUS

6 Prüfeinrichtung

6.1 Gaschromatograph (GC) mit zwei Kapillarsäulen und mindestens einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Split-Einlass sowie Deans-Schalttechnik, der unter den in Anhang A angegebenen typischen Bedingungen betrieben werden kann (siehe auch Bild 1).

Andere Heart-Cut-Techniken als Deans-Schalter sind zulässig. Werden diese außerhalb des Ofens angeordnet, muss auf die Bildung von Kondenswasser geachtet werden.

1 ®TM Warenzeichen von The Dow Chemical Company.



Legende

a Hilfsdruckquelle	d Überwachungssäule
b Vorsäule	e hinterer FID-Detektor
c Trennsäule	f vorderer FID-Detektor

Bild 1 — Schematische Übersicht der Konfiguration

6.1.1 Probeneinlasssystem, das aus einem Split-Einlass besteht, der in der Lage ist, unter den typischen, in Anhang A angeführten Bedingungen betrieben zu werden.

6.1.2 Programmiereinrichtung für die Säulentemperatur, die in der Lage ist, unter den typischen, in Anhang A angeführten Bedingungen betrieben zu werden.

ANMERKUNG Die Säulen werden im selben Ofenraum oder in getrennten Ofenräumen erhitzt.

6.1.3 Flammenionisationsdetektor(en), der (die) in der Lage ist (sind), unter den typischen, in Anhang A angeführten Bedingungen betrieben zu werden.

ANMERKUNG Ein zweiter, mit der Überwachungssäule verbundener FID (sogenannter vorderer Detektor) erleichtert dem Analytiker die Vorbereitung und Einstellung.

6.2 GC-Säulen

6.2.1 Vorsäule, mit einer unpolaren Phase.

6.2.2 Trennsäule, mit einer polaren Phase.

6.3 Mikrospritze, von geeignetem Volumen, z.B. 5 µl, zum Einbringen der Kalibrier-/Validierungsmischungen und Proben.

6.4 Analysenwaage, in der Lage, mit einer Fehlergrenze von 0,000 1 (g) zu wägen.

6.5 Automatische Pipetten, mit einem Fassungsvermögen von 1 ml, 5 ml oder 10 ml.

6.6 Messkolben, mit einem Fassungsvermögen von 50 ml und 100 ml, mit Stopfen

6.7 Tropfpipette und Gummibälle

6.8 Glasfläschchen für GC-Autosampler, (1,5 ml bis 2 ml) mit Bördel- oder Schraubverschluss

7 Probenahme

Sofern in der Warenspezifikation nicht anders festgelegt, müssen die Proben wie in EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 beschrieben entnommen werden, wobei die Anforderungen der nationalen Vorschriften für die Probenahme des zu prüfenden Produkts berücksichtigt werden sollten.

Die Proben sollten bis zur Analyse gekühlt bei etwa 4 °C aufbewahrt werden.

8 Herstellung und Handhabung der Arbeitslösungen

8.1 Herstellung der Kalibrierstammlösung

8.1.1 Es muss eine Kalibrierstammlösung (SCS) des Brennstoffmarkers in m-Xylen hergestellt werden, die etwa 1 g/l des wirksamen Bestandteils enthält.

8.1.2 131,6 mg ± 1 mg des Brennstoffmarkers (5.8) müssen in einen 100-mL-Messkolben (6.6) eingewogen werden. Die Masse muss auf 0,1 mg aufgezeichnet werden. Der Inhalt des Messkolbens muss mit m-Xylen (5.7) bis zur Marke aufgefüllt werden. Der Kolben muss verschlossen und die Lösung gut gemischt werden. Diese Lösung enthält etwa 1 000 mg/l BPE.

8.1.3 Die Konzentration der Stammlösung für BPE muss unter Verwendung der nachstehend angeführten Gleichung (1) berechnet werden.

$$C_{SCS} = M_{BPE} \times 10 \times C_{BPE} \quad (1)$$

Dabei ist

C_{SCS} die Konzentration von BPE in SCS (mg/l);

C_{BPE} die Konzentration von BPE als Wirkstoff, die auf der Flasche des Brennstoffmarkers angegeben ist (mg/l);

M_{BPE} die gewogene Masse des Markers (mg).

8.2 Herstellung der Kalibrierarbeitslösung (WCS)

8.2.1 Eine Kalibrierarbeitslösung (WCS) in Diesel, die etwa 100 mg/l des wirksamen Bestandteils (BPE), wie er im Brennstoffmarker vorhanden ist, enthält, muss wie folgt hergestellt werden.

8.2.2 10 ml der Kalibrierstammlösung (8.1) müssen mit einer 10-ml-Vollpipette aus Glas in einen 100-ml-Messkolben überführt werden. Der Inhalt des Messkolbens muss mit BPE-freiem Diesel (5.6) bis zur Marke aufgefüllt werden. Der Kolben muss verschlossen und die Lösung gut gemischt werden. Diese Lösung enthält etwa 100 mg/l BPE.

8.2.3 Die tatsächliche Konzentration des Markers in der WCS muss unter Verwendung von Gleichung (2) berechnet werden.

$$C_{WCS} = C_{SCS} \times 10/100 \quad (2)$$

Dabei ist

C_{WCS} die Konzentration von BPE in WCS (mg/l);

C_{SCS} die Konzentration von BPE in SCS (mg/l).

8.3 Herstellung der Arbeitslösung zur Bestimmung der Linearität (LWS)

8.3.1 Zur Überprüfung der Linearität müssen unter Verwendung von Vollpipetten (6.5) und Messkolben (6.6) aus Glas sieben Arbeitslösungen nach Tabelle 1 hergestellt werden. Zum Auffüllen der Lösungen bis zum Endvolumen muss Dieselkraftstoff (5.6) verwendet werden.