

DIN EN ISO 22854

ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2015-11-25
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 22854:2014-07

Entwurf

**Flüssige Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen und der sauerstoffhaltigen
Verbindungen in Kraftstoffen für Kraftfahrzeugmotoren und in
Ethanolkraftstoff (E85) –
Multidimensionales gaschromatographisches Verfahren
(ISO/FDIS 22854:2015);
Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 22854:2015**

Liquid petroleum products –
Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in
ethanol (E85) automotive fuel –
Multidimensional gas chromatography method (ISO/FDIS 22854:2015);
German and English version FprEN ISO 22854:2015

Produits pétroliers liquides –
Détermination des groupes d'hydrocarbures et de la teneur en composés oxygénés de
l'essence automobile pour moteurs et du carburant à l'éthanol (E85) –
Méthode par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse
(ISO/FDIS 22854:2015);
Version allemande et anglaise FprEN ISO 22854:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-09-25 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 46 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 22854:2015) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and related products of synthetic or biological origin“ in Zusammenarbeit mit dem 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 nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN ISO 22854 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3170	siehe	DIN EN ISO 3170
ISO 3171	siehe	DIN EN ISO 3171
ISO 4259	siehe	DIN EN ISO 4259

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 22854:2014-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Fehler im Anwendungsbereich bezüglich des Gesamtanteils an Sauerstoff korrigiert.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme*

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

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*

Flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen und der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Kraftstoffen für Kraftfahrzeugmotoren und in Ethanolkraftstoff (E85) — Multidimensionales gaschromatographisches Verfahren (ISO/FDIS 22854:2015)

Produits pétroliers liquides — Détermination des groupes d'hydrocarbures et de la teneur en composés oxygénés de l'essence automobile pour moteurs et du carburant à l'éthanol (E85) — Méthode par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse (ISO/FDIS 22854:2015)

Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel — Multidimensional gas chromatography method (ISO/FDIS 22854:2015)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokumentstufe: parallele formelle Abstimmung vorgelegt

Dokumentsprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien und Materialien	7
6 Prüfeinrichtung	8
7 Probenahme	8
8 Durchführung	9
8.1 Vorbereiten der Geräte	9
8.2 Herstellung der Probe	9
8.3 Probenmenge	9
8.4 Überprüfung des Gerätes und der Prüfbedingungen	9
8.5 Validierung	9
8.6 Vorbereitung der Probe	10
8.7 Vorbereitung des Gerätes und Prüfbedingungen	10
9 Berechnung	10
9.1 Allgemeines	10
9.2 Berechnung als % (m/m)	10
9.3 Berechnung als % (V/V)	12
9.4 Berechnung des Gesamtsauerstoffgehaltes als % (m/m)	13
9.5 Angabe der Ergebnisse nach Kraftstoffspezifikation	13
10 Angabe der Ergebnisse	14
10.1 Verfahren A	14
10.2 Verfahren B	14
11 Präzision	14
11.1 Allgemeines	14
11.2 Wiederholbarkeit, r	14
11.3 Vergleichbarkeit, R	14
12 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Geräteanforderungen	16
Anhang B (informativ) Beispiele für typische Chromatogramme	18
Literaturhinweise	23

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 22854:2015) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and related products of synthetic or biological origin“ in Zusammenarbeit mit dem 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 zum parallelen einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 22854:2014 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/FDIS 22854:2015 wurde vom CEN als FprEN ISO 22854:2015 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Diese Ausgabe der ISO 22854 ist die Revision der ersten Ausgabe von 2008. Ursprünglich wurde ISO 22854:2008 (und dessen Vorgänger EN 14517:2004) zur Bestimmung von gesättigten, olefinischen, aromatischen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen in Kraftstoffen für Kraftfahrzeugmotoren, welche den Europäischen Kraftstoffspezifikationen entsprechen, eingesetzt. Jüngst durchgeführte Ringversuche haben gezeigt, dass der Anwendungsbereich des Verfahrens ohne Änderung auf Ottokraftstoff, der höhere Sauerstoffgehalte enthält, als in der ersten Ausgabe angegeben, erweitert werden kann, wodurch das Verfahren auch auf Ottokraftstoff bis einschließlich E10 anwendbar ist.

Ein von CEN organisierter Ringversuch hat ergeben, dass das Verfahren auch auf Ottokraftstoff mit sehr hohem Ethanolgehalt (auch Ethanolkraftstoff (E85) genannt) angewendet werden kann, vorausgesetzt, dass die Probe mit einer Komponente verdünnt wird, die keine der zu analysierenden Komponenten oder Gruppen von Komponenten störend beeinflusst. Detaillierte Angaben zur Analyse finden sich in 8.2.

Die für Methanol ermittelten Präzisionsangaben stimmen nicht mit der in dieser Internationalen Norm dargestellten Präzisionsberechnung überein. Aufgrund der fehlenden Notwendigkeit wurde auf Präzisionsangaben für Methanol verzichtet. Falls Methanol in der untersuchten Probe von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren vorkommt, wird empfohlen, dessen Gehalt mit einem anderen geeigneten Prüfverfahren zu überprüfen, z. B. mit einem der in EN 228 [1] angegebenen Prüfverfahren.

Das in dieser Internationalen Norm beschriebene Prüfverfahren ist mit ASTM D 6839 [2] harmonisiert.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur gaschromatographischen Bestimmung (GC) der Gehalte an gesättigten, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Kraftstoffen für Kraftfahrzeugmotoren und Ethanolkraftstoff (E85) fest. Zusätzlich können die Gehalte an Benzol und sauerstoffhaltigen Verbindungen sowie der Gesamtsauerstoffgehalt bestimmt werden.

ANMERKUNG 1 Für die Zwecke dieses Dokuments werden die Ausdrücke „% (m/m)“ und „% (V/V)“ verwendet, um den Massenanteil, μ , und den Volumenanteil, φ , auszudrücken.

Dieses Dokument legt zwei Verfahren, A und B, fest.

Verfahren A ist anwendbar für Kraftstoffe für Kraftfahrzeugmotoren mit einem Gesamtanteil bis 50 % (V/V) Aromaten, einem Gesamtanteil an Olefinen von etwa 1,5 % (V/V) bis 30 % (V/V), einem Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen von 0,8 % (V/V) bis 15 % (V/V), einem Gesamtanteil an Sauerstoff von etwa 1,5 % (m/m) bis etwa 3,7 % (m/m) und einem Anteil an Benzol bis zu 2 % (V/V). Das Verfahren kann auch zur Bestimmung von Ethern mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen bis zu Gehalten von 22 % (V/V) eingesetzt werden, jedoch wurden bis zu diesem Gehalt keine Präzisionsdaten ermittelt.

Obwohl dieses Verfahren zur Bestimmung höherer Olefingehalte bis zu 50 % (V/V) angewendet werden kann, wurde die Präzision für Olefine nur im Bereich von etwa 1,5 % (V/V) bis etwa 30 % (V/V) ermittelt.

Obwohl dieses Verfahren speziell für die Analyse von Ottokraftstoffen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen entwickelt wurde, darf es auch auf andere Kohlenwasserstoffe mit ähnlichen Siedebereichen, wie z. B. Naphthas und Reformate, angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Für Verfahren A wurden Präzisionsdaten für sauerstoffhaltige Verbindungen für Proben aus Kraftstoff (für Kraftfahrzeuge) ermittelt, die Ethyl-*tert*-butylether (ETBE), Methyl-*tert*-butylether (MTBE), *tert*-Amyl-methylether (TAME), *iso*-Propanol, *iso*-Butanol, *tert*-Butanol, Methanol und Ethanol enthielten. Für Methanol ermittelte Präzisionsangaben erfüllten nicht die in dieser Internationalen Norm dargestellten Anforderungen. Diese Internationale Norm ist auch für die Bestimmung von *n*-Propanol, Aceton und Diisopropylether (DIPE) geeignet. Jedoch liegen für diese Verbindungen keine Präzisionsdaten vor.

Verfahren B beschreibt das Verfahren zur Analyse von sauerstoffhaltigen Verbindungen (Ethanol, Methanol, Ether, C3 – C5 Alkohole) in ethanolhaltigen Ottokraftstoffen mit einem Ethanolgehalt zwischen 50 % (V/V) und 85 % (V/V). Dieser Kraftstoff wird mit einer sauerstofffreien Komponente verdünnt, um den Ethanolgehalt vor der GC-Analyse auf einen Wert unter 20 % (V/V) zu senken. Wenn der Ethanolgehalt unbekannt ist, wird empfohlen, eine Verdünnung von 4 : 1 bei der Analyse zu verwenden.

Für die Probe kann auch eine Vollanalyse einschließlich der Kohlenwasserstoffe erfolgen, jedoch sind Präzisionsdaten für die verdünnte Probe nur für die Gruppe der Sauerstoffverbindungen vorhanden.

ANMERKUNG 3 Für Verfahren B kann die Präzision für einen Ethanolanteil von etwa 50 % (V/V) bis zu 85 % (V/V) verwendet werden. Für den Ethergehalt können die Präzisionsangaben in Tabelle 6 verwendet werden, wenn der Gehalt bei mindestens 11 % (V/V) liegt. Für höhere Alkoholgehalte gab es keine ausreichenden Präzisionswerte für die Angabe einer vollgültigen Präzisionsangabe. In diesem Fall sind die Werte in Tabelle 6 lediglich als informativ anzusehen.

ANMERKUNG 4 Bei der Entwicklung dieses Verfahrens wurde der Siedeendpunkt auf 215 °C begrenzt.

ANMERKUNG 5 Es kann eine Überlappung zwischen C9- und C10-Aromaten auftreten. Das Ergebnis ist jedoch korrekt. Isopropylbenzol wird von C8-Aromaten gelöst und mit den anderen C9-Aromaten erfasst.

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).

ISO 3170:2004, *Petroleum liquids — Manual sampling*

ISO 3171:1998, *Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Kohlenwasserstoffgruppe

Kohlenwasserstoff-Familie, wie z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe, olefinische Kohlenwasserstoffe usw.

3.1.1

gesättigter Kohlenwasserstoff

Gesättigte

Art von Kohlenwasserstoffen, die keine Doppelanbindungen bei einer Kohlenstoffzahl von 3 bis 12 aufweisen

BEISPIEL *n*-Paraffine, *iso*-Paraffine, Naphthene und *poly*-Naphthene.

3.1.2

olefinischer Kohlenwasserstoff

Olefin

Art von Kohlenwasserstoffen, die mit einer Kohlenstoffzahl von 3 bis 10 2fach- oder 3fach-Bindungen aufweisen

BEISPIEL *n*-Olefine, *iso*-Olefine, und cyclische Olefine.

3.1.3

aromatischer Kohlenwasserstoff

Aromat

zyklische Kohlenwasserstofffamilie mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen im Ringsystem

BEISPIEL Benzol, Toluol und höhere homologe Reihen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und Naphthaline mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen.

3.2

sauerstoffhaltige Verbindung

Art von Kohlenwasserstoffen, die eine Sauerstoffgruppe aufweisen, deren Zugabe nach dem derzeitigen Kraftstoffspezifikationen gestattet ist

BEISPIEL Alkohole und Ether.

Anmerkung 1 zum Begriff: Siehe Abschnitt 1, Anmerkung 2.

3.3

Teilgruppe

TG

eine Kohlenstoffzahl in einer individuellen Gruppe, z. B. eine einzelne Verbindung wie Toluol oder ein Isomerengemisch

BEISPIEL *n*-Butan und *iso*-Butan.

4 Kurzbeschreibung

4.1 Verfahren A und Verfahren B verwenden die gleiche Trenn- und Analystechnik, der Unterschied zwischen den beiden Teilen besteht in der Verdünnung der Probe bei Verfahren B. Das zur Verdünnung eingesetzte Lösemittel wird im Rahmen der Integration nicht berücksichtigt, dieses erlaubt eine Ergebnisangabe für die unverdünnte Probe nach Normierung auf 100 %.

4.2 Die zu untersuchende Probe von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren wird durch gaschromatische Analyse mithilfe spezieller, nacheinander geschalteter Trennsäulen und Säulenschaltungs-Verfahren in Kohlenwasserstoffgruppen aufgetrennt.

Die Probe von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren wird in den Gaschromatographen eingespritzt und nach Verdampfen in die verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen aufgetrennt. Die Detektion erfolgt immer durch einen Flammenionisationsdetektor (FID).

4.3 Die Massenkonzentration einer jeden ermittelten Komponente oder Kohlenwasserstoffgruppe wird aus den relativen Responsefaktoren (siehe 9.2) und den Flächen der detektierten Peaks, gefolgt von der Normierung auf 100 %, errechnet. Für Proben von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren, die sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, welche nicht mit dieser Methode bestimmt werden können, werden die Kohlenwasserstoffergebnisse auf 100 % minus dem entsprechenden, mit einem anderen Prüfverfahren bestimmten Massenanteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen, normiert. Die Flüssigvolumenkonzentration jeder ermittelten Verbindung oder Kohlenwasserstoffgruppe wird über die Dichtewerte (9.3) der berechneten Massenkonzentrationen der ermittelten Peaks und Normierung auf 100 % bestimmt.

WICHTIG — Es ist wesentlich für die korrekte Durchführung des Verfahrens, dass mit größter Vorsicht verfahren wird, damit alle Verbindungen richtig identifiziert werden. Aufgrund des großen Bereichs an Responsefaktoren gilt dies besonders für die Identifikation von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Daher wird für eine richtige Identifikation besonders empfohlen, mögliche unbekannte sauerstoffhaltige Verbindungen mittels einer Referenzmischung aus der reinen Verbindung auszuschließen.

4.4 Nach dieser Analyse ist der Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren nach Kohlenwasserstoffgruppen und Kohlenstoffzahl aufgetrennt. Durch Anwenden der entsprechenden relativen Responsefaktoren kann die Massenverteilung der Gruppen in der Probe von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren berechnet werden.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Gase

ANMERKUNG Für die Helium-, Wasserstoff- und Stickstoff-Versorgung wird die Installation von Feuchtigkeitsfiltern empfohlen.

5.1.1 Wasserstoff, Reinheit 99,995 %.

GEFAHR — Wasserstoff ist in Mischungen mit Luft im Konzentrationsbereich von 4 % (V/V) bis 75 % (V/V) explosiv. Die Bedienungsanleitung des Herstellers bezüglich Leckagen ist zu beachten.

5.1.2 Helium oder Stickstoff, Reinheit 99,995 %.

Die einzustellenden Betriebsparameter wie Temperaturen, Strömungsgeschwindigkeit und Ventil-Schaltzeiten sind abhängig vom eingesetzten Trägergas. Der Einsatz von Stickstoff als Trägergas ist nicht für alle Konfigurationen möglich. Beim Einsatz von Stickstoff ist der Gerätehersteller bezüglich spezifischer Informationen oder Empfehlungen zu kontaktieren.

5.1.3 Pressluft.

5.2 Probengefäß, dichte und inerte Probengefäße, z. B. mit Gummimembran-Verschluss, selbstdichtend, mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet.

5.3 Standardlösung, handelsüblicher Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren als Referenz, der Verbindungen und Konzentrationsmaße, vergleichbar mit der Probe, enthält.

Die Zusammensetzung der Standardlösung sollte mittels Ringversuch oder in anderen Verfahren bestimmt worden sein.

GEFAHR — Entflammbar. Gefährlich bei Einatmung.

5.4 Lösemittel, in Verfahren B verwendet, darf andere Verbindungen im zu analysierenden Kraftstoff nicht stören. Empfohlene Lösemittel sind Dodecan ($C_{12}H_{26}$) oder Tridecan ($C_{13}H_{28}$).

6 Prüfeinrichtung

6.1 Gaschromatograph, computergesteuerte, mehrdimensionale GC-Ausstattung, Injektor, FID, geeignete Säulen, Fallen und Wasserstoffkatalysatoren, von denen ein Beispiel in Anhang A beschrieben wird.

6.2 Schaltventile, geeignete Schaltventile, die im Gaschromatographen für die Überführung von Komponenten von einer Trennsäule zur anderen benutzt werden.

Diese müssen chemisch inert sein und ein kleines Totvolumen besitzen.

6.3 Fallen, geeignete kurze Säulen (siehe Beispiel in Anhang A) zum Zurückhalten von ausgewählten chemischen Gruppen im Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren durch Temperaturprofile.

Die Absorption der zurückgehaltenen Verbindungen muss reversibel sein.

BEISPIEL Eine typische Sequenz verläuft wie folgt:

- Zuerst werden die Alkohole und hochsiedenden Aromaten in einer Falle absorbiert (Sulfatsäule I). Die verbleibenden Aromaten werden von den anderen Komponenten auf einer polaren Säule getrennt (z. B. OV 275).
- Die Ether werden von der verbleibenden Fraktion durch eine andere Falle getrennt (Sulfatsäule II).
- Die Olefine werden von den Gesättigten durch die Olefinfalle (z. B. Silbersalz) in zwei Schritten getrennt. Dies ist aufgrund der begrenzten Aufnahmekapazität solcher Fallen, höhere Gehalte an Buten oder Gesamtolefinen zurückzuhalten, erforderlich. Ist die Aufnahmekapazität der Falle für den Olefingehalt ausreichend, darf die Trennung auch in einem Schritt erfolgen.
- Mithilfe der 13X-Molekularsieb werden anschließend die zurückgehaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe entsprechend ihrer Kohlenstoffzahl in Paraffine und Naphthene getrennt.
- Die dann von der Falle (Sulfatsäule II) eluierten Ether werden nach Siedepunkten getrennt und detektiert.
- Die Olefine werden von der Olefinfalle desorbiert und in der Pt-Säule hydriert. Durch die 13X-Molekularsieb werden sie als korrespondierende gesättigte Verbindungen getrennt und angezeigt.
- Die Alkohole und höher siedenden Aromaten werden von der polaren Säule und der Falle (Sulfatsäule I) eluiert und mit einer unpolaren Säule (z. B. OV 101, Methylsilikon) getrennt und nach Siedepunkten detektiert.

In Bild B.1 und Bild B.2 sind Beispiele für typische Chromatogramme mit für diese Elutions-Reihenfolge der Kohlenwasserstoffgruppe dargestellt. Speziell für Verfahren B wird in Bild B.6 ein typisches Chromatogramm gezeigt.

WICHTIG — Verbindungen, die Schwefel enthalten, werden irreversibel von den Olefinfallen adsorbiert und können dadurch das Rückhaltevermögen für Olefine verringern. Schwefel kann auch durch die Alkohol- und Ether-Alkohol-Aromaten-Fallen adsorbiert werden. Obwohl die Auswirkung von geringen Mengen an Schwefelverbindungen auf die verschiedenen Fallen oder Säulen sehr gering ist, ist es wichtig, bei Proben von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren mit hohen Schwefelgehalten Sorgfalt walten zu lassen.

7 Probenahme

Die Probenahme ist, wenn nicht anders durch nationale Kraftstoffanforderungsnormen und Vorschriften für die Probenahme von Kraftstoff für Kraftfahrzeugmotoren festgelegt, bei manueller Probenahme nach ISO 3170 oder bei automatischer Probenahme nach ISO 3171 vorzunehmen.

8 Durchführung

8.1 Vorbereiten der Geräte

Nach Stillständen erfolgt das Vorbereiten der Geräte nach den Herstelleranweisungen.

8.2 Herstellung der Probe

8.2.1 Nur Verfahren B – Verdünnung der Probe

Das in diesem Abschnitt beschriebene Verfahren dient zur Analyse von Benzinproben mit höheren Anteilen an Ethanol, wie Ethanolottokraftstoff (E85) mit Ethanolanteilen zwischen 50 % (V/V) und 85 % (V/V).

Da die Fülle der Sulfatsäule I (siehe Tabelle A.1) hohe Ethanolanteile nicht zurückhalten kann, muss die Probe verdünnt werden. Das gewählte Lösemittel (5.4) darf die Analyse nicht stören. Der Verdünnungsgrad sollte so gewählt werden, dass der Ethanolgehalt in der verdünnten Probe 20 % (V/V) nicht überschreitet. Wenn der Ethanolgehalt unbekannt ist, wird empfohlen, eine Verdünnung von 4 : 1 bei der Analyse zu verwenden.

8.2.2 Verfahren A und Verfahren B – Kühlung der Probe

Die zu untersuchende Probe wird zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten gekühlt. Ein ausreichender Probenteil wird in ein Probengefäß (5.2) überführt und unverzüglich mit einem selbstdichtenden PTFE-beschichteten Verschluss verschlossen (siehe 5.2). Es wird empfohlen, die Probe auf eine Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C zu kühlen.

8.3 Probenmenge

Das Einspritzvolumen der Probe ist so zu bemessen, dass die Kapazität der Trennsäulen nicht überschritten wird und die Linearität des Detektors sichergestellt ist.

ANMERKUNG Bewährt hat sich ein Einspritzvolumen von 0,1 µl.

8.4 Überprüfung des Gerätes und der Prüfbedingungen

Die Standardlösung (5.3) wird aufgegeben. Dabei ist auf korrekte Geräteparameter, Schnittzeiten und Gruppenzeiten zu achten. Bei Abweichungen ist das Gerät entsprechend den Herstellerempfehlungen erneut zu justieren und die Analyse zu wiederholen.

Auf Komponenten wie Benzol, Olefine und sauerstoffhaltige Verbindungen, die nahe der Trenngrenze der gruppenselektiven Säulen liegen, sollte besonders geachtet werden. Besondere Sorgfalt sollte der genauen Bestimmung der sauerstoffhaltigen Komponenten gewidmet werden. Es wird empfohlen, die Art der möglichen sauerstoffhaltigen Verbindungen mittels Referenzmaterial, welches die reine Verbindung von Interesse enthält, zu ermitteln. In Anhang B sind mehrere Chromatogramme, insbesondere für sauerstoffhaltige Verbindungen, mit Angaben zu Retentionszeiten und denkbaren Störungen, angegeben.

8.5 Validierung

Die Validier-Standardlösung ist erneut zu analysieren und inhaltlich mit den erwarteten Ergebnissen zu vergleichen. Die absolute Abweichung von den erwarteten Werten darf nicht größer als die in Abschnitt 11 für die Parameter angegebene Vergleichbarkeit sein.

Es wird dringend empfohlen, die Überprüfung wöchentlich durchzuführen, um ein einwandfreies Funktionieren der Geräte sicherzustellen.

Die validierte(n) Standardlösung(en) sollte(n) Gehalte der Komponenten möglichst ähnlich zu der zu analysierenden Probe aufweisen. Vor der Analyse neuer sauerstoffhaltiger Verbindungen sollte zuerst eine Validierung des Gerätes erfolgen.

8.6 Vorbereitung der Probe

Die Probe ist wie in 8.2 festgelegt vorzubereiten.

8.7 Vorbereitung des Gerätes und Prüfbedingungen

Das Gerät ist nach 8.1 einzustellen und nach 8.4 zu überprüfen.

9 Berechnung

9.1 Allgemeines

Für Verfahren A ist dieser Abschnitt vollständig zu befolgen.

Für Verfahren B darf in den Schlussberechnungen die Peakfläche des Lösemittels (5.4) nicht integriert werden, so dass im Schlussbericht nach der Normierung auf 100 % die Ergebnisse für alle Gruppen und Komponenten für die unverdünnte Probe angegeben werden.

ANMERKUNG Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Proben mit hohem Ethanolgehalt können spezielle Analysen- und Berichtsverfahren sowie Erfahrungen erforderlich sein. Den speziellen Herstellerangaben für diese Fälle ist Folge zu leisten.

9.2 Berechnung als % (m/m)

Für die Berechnung werden die integrierten Peakflächen verwendet. Die Peakflächen werden nach ihrem Auftreten in die in Abschnitt 3 beschriebenen Gruppen eingeordnet. Die dazu erforderlichen relativen Responsefaktoren für die Teilgruppen und für die sauerstoffhaltigen Verbindungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegeben. Nach Korrektur mit den Responsefaktoren werden aus den Flächen die Massenanteile der Teilgruppen berechnet und anschließend auf 100 % (m/m) normiert. Die Teilgruppen werden anschließend entsprechend ihrer Kohlenwasserstoffgruppe und Kohlenstoffzahl klassifiziert.

Tabelle 1 — FID relative Responsefaktoren für Teilgruppen

Kohlenstoffzahl	Relativer Responsefaktor $F_{RR,TG}$				
	Paraffine, n- und iso-	Naphthene	Olefine, n- und iso-	Olefine cyclisch	Aromaten
3	0,916	—	0,916	—	—
4	0,906	—	0,906	—	—
5	0,899	0,874	0,899	0,874	—
6	0,895	0,874	0,895	0,874	0,811
7	0,892	0,874	0,892	0,874	0,820
8	0,890	0,874	0,890	0,874	0,827
9	0,888	0,874	0,888	0,874	0,832
10	0,887	0,874	0,887	0,874	0,837
11+	0,887	—	—	—	0,840

Tabelle 2 — FID relative Responsefaktoren für sauerstoffhaltige Verbindungen

Sauerstoffhaltige Verbindung	Relativer Responsefaktor $F_{RR,TG}^a$
MTBE	1,33
DIPE	1,32
ETBE	1,24
TAME	1,24
Methanol	3,80
Ethanol	1,87
<i>n</i> -Propanol	1,87
<i>iso</i> -Propanol	1,74
<i>n</i> -Butanol	1,55
<i>iso</i> -Butanol	1,39
<i>sec</i> -Butanol	1,39
<i>tert</i> -Butanol	1,23
2-Methyl-2-butanol	1,40
^a Die relativen Responsefaktoren für sauerstoffhaltige Verbindungen sind experimentell bestimmt worden.	

Sollen einzelne Komponenten, z. B. sauerstoffhaltige Verbindungen, durch andere zulässige Verfahren wie z. B. nach EN 1601 [3], ASTM D 4815 [4], EN 13132 [5] oder ASTM D 5599 [6] bestimmt werden, müssen diese von der Integration ausgeschlossen werden. Die Gesamtfläche wird dann nicht auf 100 % normiert, sondern auf 100 % minus der ausgeschlossenen quantifizierten Komponenten. Die externe Quantifizierung muss im Bericht angegeben werden.

Es sind die theoretischen relativen Responsefaktoren, $F_{RR,TG}$ einer einzelnen Kohlenstoffzahl einer Kohlenwasserstoffteilgruppe (der Responsefaktor von Methan wird gleich 1 gesetzt) nach Gleichung (1) zu berechnen; (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2):

$$F_{RR,TG} = \frac{[(M_C \cdot n_C) + (M_H \cdot n_H)] \cdot 0,7487}{M_C \cdot n_C} \quad (1)$$

Dabei ist

- M_C die Atommasse des Kohlenstoffs, entspricht 12,011, in g/mol;
- n_C die Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb der Gruppe;
- M_H die Atommasse des Wasserstoffs, entspricht 1,008, in g/mol;
- n_H die Anzahl der Wasserstoffatome innerhalb der Gruppe;
- 0,7487 der Korrekturfaktor, um den Wert für Methan gleich 1 zu setzen.

Für jede Teilgruppe, TG, wird der % (*m/m*), w_{TG} , nach Gleichung (2) berechnet.

$$w_{TG} = \frac{100 \cdot A_{TG} \cdot F_{RR,TG}}{\sum_i (A_{TG,i} \cdot F_{RR,TG,i})} \quad (2)$$

Dabei ist

- A_{TG} die korrigierte Gesamtfläche der Signale für die Teilgruppe, TG.

9.3 Berechnung als % (V/V)

Die Umrechnung von % (m/m) in % (V/V) erfolgt mithilfe der Dichten der Teilgruppen. Die Dichtewerte bei 15 °C von Teilgruppen, in Kilogramm per Kubikmeter, sind in Tabelle 3 angegeben, und die der sauerstoffhaltigen Verbindungen bei 15 °C in Tabelle 4.

Tabelle 3 — Dichte der Teilgruppen bei 15 °C

Kohlenstoffzahl	Dichte ρ_{TG} kg/m ³				
	Paraffine, <i>n</i> - und <i>iso</i> -	Naphthene	Olefine, <i>n</i> - und <i>iso</i> -	Olefine cyclisch	Aromaten
3	506,5	—	520,4	—	—
4	577,9	—	613,7	—	—
5	626,9	750,3	656,5	773,3	—
6	662,2	760,6	685,9	785,3	884,3
7	688,8	762,1	704,0	790,5	871,6
8	708,4	780,5	719,3	805,2	871,9
9	728,1	792,5	738,2	812,5	878,0
10	734,0	812,8	748,6	817,6	892,8
11+	759,0	—	—	—	894,4

Tabelle 4 — Dichte für sauerstoffhaltige Verbindungen bei 15 °C

Sauerstoffhaltige Verbindung	Dichte ρ_{TG} kg/m ³
MTBE	745,3
DIPE	729,2
ETBE	745,6
TAME	775,2
Methanol	795,8
Ethanol	794,8
<i>n</i> -Propanol	813,3
<i>iso</i> -Propanol	789,5
<i>n</i> -Butanol	813,3
<i>iso</i> -Butanol	805,8
<i>sec</i> -Butanol	810,6
<i>tert</i> -Butanol	791,0
2-Methyl-butan-2-ol	813,5