

DIN EN ISO 22854



ICS 75.080

Entwurf

Einsprüche bis 2020-04-28
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 22854:2016-08

**Flüssige Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen und der sauerstoffhaltigen
Verbindungen in Ottokraftstoffen und in Ethanolkraftstoff (E85) –
Multidimensionales gaschromatographisches Verfahren
(ISO/DIS 22854:2020);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 22854:2020**

Liquid petroleum products –

Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel –

Multidimensional gas chromatography method (ISO/DIS 22854:2020);

German and English version prEN ISO 22854:2020

Produits pétroliers liquides –

Détermination des groupes d'hydrocarbures et des composés oxygénés de l'essence pour moteurs automobiles et du carburant pour automobiles éthanol (E85) –

Méthode par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse (ISO/DIS 22854:2020);

Version allemande et anglaise prEN ISO 22854:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-02-28 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 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, 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 54 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 22854:2020) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem 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 Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses 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.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente 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 22854:2016-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) neue Beispiele für Chromatogramme in Anhang B ergänzt;
- b) Anhang B inhaltlich überarbeitet;
- c) redaktionelle Überarbeitung.

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 Ottokraftstoffen und in Ethanolkraftstoff (E85) — Multidimensionales gaschromatographisches Verfahren (ISO/DIS 22854:2020)

Produits pétroliers liquides — Détermination des groupes d'hydrocarbures et des composés oxygénés de l'essence pour moteurs automobiles et du carburant pour automobiles éthanol (E85) — Méthode par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse (ISO/DIS 22854:2020)

Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel — Multidimensional gas chromatography method (ISO/DIS 22854:2020)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung	9
5 Chemikalien und Hilfsmittel	10
6 Prüfgeräte	10
7 Probenahme	11
8 Durchführung	11
8.1 Vorbereitung	11
8.2 Herstellung der Probe	11
8.2.1 Nur Verfahren B — Verdünnung der Probe	11
8.2.2 Verfahren A und Verfahren B — Kühlung der Probe	12
8.3 Einspritzvolumen der zu prüfenden Probe	12
8.4 Überprüfung des Gerätes und der Prüfbedingungen	12
8.5 Validierung	12
8.6 Vorbereitung der zu prüfenden Probe	12
8.7 Vorbereitung des Gerätes und Prüfbedingungen	12
9 Berechnung	13
9.1 Allgemeines	13
9.2 Berechnung als % (m/m)	13
9.3 Berechnung als % (V/V)	15
9.4 Berechnung des Gesamtsauerstoffgehaltes als % (m/m)	16
9.5 Angabe der Ergebnisse nach Kraftstoffspezifikation	17
10 Angabe der Ergebnisse	17
10.1 Verfahren A	17
10.2 Verfahren B	17
11 Präzision	17
11.1 Allgemeines	17
11.2 Wiederholbarkeit, r	18
11.3 Vergleichbarkeit, R	18
12 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Geräteanforderungen	20
Anhang B (informativ) Beispiele für typische Chromatogramme	22
B.1 Konventioneller Kraftstoff oder BOB	22
B.2 Ein Kraftstoff mit ein oder zwei bekannten sauerstoffhaltigen Verbindungen	23
B.3 Ein Kraftstoff mit einem Gemisch aus (unbekannten) sauerstoffhaltigen Verbindungen	24
B.4 Kraftstoff mit bis zu 85 % Ethanol (E85)	26

B.5	Allgemeine gute Analysepraktiken.....	26
	Literaturhinweise.....	28

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 22854:2020) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources“ in Zusammenarbeit mit dem 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 parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 22854:2016 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 22854:2020 wurde von CEN als prEN ISO 22854:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28, *Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources*, erarbeitet.

Diese vierte Ausgabe ersetzt die dritte Ausgabe (ISO 22854:2016), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

— neue Beispiele für typische Chromatogramme in Anhang B.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Dieses Dokument ist eine geringfügige Aktualisierung der zweiten Ausgabe (ISO 22854:2014), die wiederum eine Überarbeitung zur Erweiterung des Anwendungsbereiches der erste Ausgabe war. Ursprünglich wurde ISO 22854:2008 (und deren Vorgänger EN 14517:2004) zur Bestimmung von gesättigten, olefinischen, aromatischen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen in Ottokraftstoffen, die den Europäischen Kraftstoffspezifikationen entsprechen, eingesetzt. Kürzlich durchgeführte Ringversuche haben gezeigt, dass der Anwendungsbereich des Verfahrens ohne Änderung auf Ottokraftstoffe mit höheren Sauerstoffgehalten als in der ersten Ausgabe angegeben aktualisiert werden kann, wodurch das Verfahren auch auf Ottokraftstoffe bis einschließlich E10 anwendbar ist.

Ein von CEN organisierter Ringversuch hat ergeben, dass das Verfahren auch auf Kraftstoff 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.

Für Methanol abgeleitete Präzisionsangaben entsprechen nicht den in diesem Dokument dargestellten Präzisionsberechnungen. Aufgrund der fehlenden Notwendigkeit wurde auf Präzisionsberechnungen für Methanol verzichtet. Falls Methanol in der untersuchten Probe von Ottokraftstoff vorkommt, wird empfohlen, dessen Gehalt mit einem geeigneten Prüfverfahren zu überprüfen, z. B. mit einem der in EN 228 [1] angegebenen Prüfverfahren.

Das in diesem Dokument beschriebene Prüfverfahren ist mit ASTM D6839 [2] harmonisiert.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur gaschromatographischen Bestimmung (GC) von gesättigten, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Ottokraftstoffen 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 wird zur Angabe des Massenanteils, μ , einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil, φ , einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

Dieses Dokument definiert zwei Verfahren, A und B.

Verfahren A ist anwendbar für Ottokraftstoffe mit einem Gesamtaromatenanteil bis zu 50 % (V/V), einem Gesamtolefinanteil von etwa 1,5 % (V/V) bis zu 30 % (V/V), einem Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen von 0,8 % (V/V) bis zu 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 System kann auch für Ether mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen mit Anteilen bis zu 22 % (V/V) eingesetzt werden, jedoch wurden bis zu diesem Niveau keine Präzisionsdaten ermittelt.

Obwohl dieses Prüfverfahren 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, kann 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 Ottokraftstoffen ermittelt, die Ethyl-*tert*-butylether (ETBE), Methyl-*tert*-butylether (MTBE), *tert*-Amylmethylether (TAME), *iso*-Propanol, *iso*-Butanol, *tert*-Butanol, Methanol und Ethanol enthalten. Für Methanol abgeleitete Präzisionsangaben entsprechen nicht den in diesem Dokument dargestellten Präzisionsberechnungen. Die Anwendbarkeit dieses Dokuments für die Bestimmung von *n*-Propanol, Aceton und Diisopropylether (DIPE) wurde ebenfalls überprüft. Es wurden jedoch für diese Verbindungen keine Präzisionsdaten bestimmt.

Verfahren B beschreibt das Verfahren zur Analyse von sauerstoffhaltigen Verbindungen (Ethanol, Methanol, Ether, C3- bis C5-Alkohole) in Ethanolkraftstoffen (E85) mit einem Ethanolgehalt zwischen 50 % (V/V) und 85 % (V/V). Das Benzin 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 der Probe zu verwenden.

Die Probe kann einschließlich der Kohlenwasserstoffe vollständig analysiert werden. Präzisionsdaten für die verdünnte Probe sind 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 für Proben verwendet werden, deren Ethergehalt bei mindestens 11 % (V/V) liegt. Für höhere Alkoholgehalte wurden zu wenige Daten erhalten, um eine vollständige Präzisionsangabe abzuleiten; in diesem Fall sind die Werte in Tabelle 6 nur als informativ anzusehen.

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

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

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).

ISO 3170, *Petroleum liquids — Manual sampling*

ISO 3171, *Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling*

ISO 4259, *Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test*

3 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:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

3.1

Kohlenwasserstoffgruppe

Familie von Kohlenwasserstoffen, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, olefinische Kohlenwasserstoffe usw.

3.1.1

gesättigter Kohlenwasserstoff

Gesättigte

Art von Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, die keine Doppelbindungen aufweisen

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

3.1.2

olefinischer Kohlenwasserstoff

Olefin

Art von Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, die Doppel- oder Dreifachbindungen aufweisen

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

3.1.3

aromatischer Kohlenwasserstoff

Aromat

Art von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 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 enthalten und deren Zugabe nach den aktuellen 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 Analysentechnik. Der Unterschied zwischen den Teilen besteht in der Verdünnung der Probe bei Verfahren B. Das zur Verdünnung eingesetzte Lösemittel wird bei der Integration nicht berücksichtigt. Dies ermöglicht nach Normierung auf 100 % die Ergebnisangabe für die unverdünnte Probe.

4.2 Die zu untersuchende Ottokraftstoff-Probe wird durch GC-Analyse mithilfe spezieller, nacheinander geschalteter Trennsäulen und Säulenschaltungs-Verfahren in Kohlenwasserstoffgruppen aufgetrennt.

Die Ottokraftstoff-Probe wird in das GC-System eingespritzt und nach Verdampfen in die verschiedenen Gruppen aufgetrennt. Die Detektion erfolgt immer durch einen Flammenionisationsdetektor (FID).

4.3 Die Massenkonzentration jeder erkannten Komponente oder Kohlenwasserstoffgruppe wird aus den relativen Responsefaktoren (siehe 9.2) und den Flächen der detektierten Peaks bestimmt, gefolgt von der Normierung auf 100 %. Für Ottokraftstoff-Proben, die sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten, welche nicht mit diesem Prüfverfahren bestimmt werden können, werden die Kohlenwasserstoffergebnisse auf 100 % abzüglich des entsprechenden, mit einem anderen Verfahren bestimmten Werts an sauerstoffhaltigen Verbindungen normiert. Die Flüssigvolumenkonzentration jeder ermittelten Verbindung oder Kohlenwasserstoffgruppe wird über die Dichtewerte (siehe 9.3) der berechneten Massenkonzentrationen der ermittelten Peaks und anschließender Normierung auf 100 % bestimmt.

WICHTIG — Es ist wesentlich für die korrekte Durchführung des Verfahrens, dass mit größter Vorsicht verfahren wird, um sicherzustellen, dass alle Verbindungen richtig identifiziert werden. Aufgrund des großen Bereichs an Responsefaktoren gilt dies besonders für die Identifikation von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Daher wird für eine korrekte Identifikation besonders empfohlen, mögliche unbekannte sauerstoffhaltige Verbindungen mittels einer Referenzmischung, welche diese reinen Verbindungen enthält, zu bestimmen.

4.4 Nach dieser Analyse wird der Ottokraftstoff zunächst nach Kohlenwasserstoffgruppen und anschließend nach Anzahl der Kohlenstoffatome aufgetrennt. Durch Anwenden der entsprechenden relativen Responsefaktoren kann die Massenverteilung der Gruppen in der Ottokraftstoff-Probe berechnet werden.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

5.1 Gase

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

5.1.1 Wasserstoff, Reinheit 99,995 %.

GEFAHR — Wasserstoff ist in Mischungen mit Luft bei Konzentrationen von 4 % (V/V) bis 75 % (V/V) explosiv. Siehe die Bedienungsanleitung des Herstellers bezüglich Leckagen.

5.1.2 Helium oder Stickstoff, Reinheit 99,995 %.

Die Betriebsparameter des Systems wie Temperaturen der Säule und der Falle, die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases 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 Anweisungen zu kontaktieren.

5.1.3 Pressluft.

5.2 Probengefäße, luftdicht und inert, z. B. mit Gummimembran-Verschluss mit selbstdichtendem Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet.

5.3 Standardlösungen, handelsübliche(r) Ottokraftstoff(e) verwendet als Referenz, der/die mit der zu untersuchenden Probe vergleichbare Komponenten in ähnlichen Konzentrationen enthält/enthalten.

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

GEFAHR — Entflammbar. Gefährlich bei Einatmung.

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

6 Prüfgeräte

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

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

Sie müssen chemisch inerte Oberflächen und ein kleines Totvolumen aufweisen.

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

Die Absorption der zurückgehaltenen Verbindungen muss reversibel sein.

BEISPIEL Eine typische Sequenz verläuft wie folgt:

- Die Alkohole und hochsiedenden Aromaten werden in einer Falle absorbiert (Sulfatsäule I). Die verbleibenden Aromaten werden von den anderen Komponenten mittels 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 Verbindungen durch die Olefinfalle (z. B. Silbersalz) in zwei Schritten getrennt. Dies ist aufgrund der begrenzten Kapazität solcher Fallen, höhere Gehalte an Buten oder Gesamtolefinen zurückzuhalten, erforderlich. Ist die Kapazität der Falle für den Olefingehalt ausreichend, darf die Trennung auch in einem Schritt erfolgen.
- Mittels einer 13X-Molekularsieb-Säule werden die zurückgehaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe entsprechend ihrer Kohlenstoffzahl in Paraffine und Naphthene getrennt.
- Die Ether werden dann von der Falle (Sulfatsäule II) eluiert und nach Siedepunkten getrennt und detektiert.
- Die Olefine werden von der Olefinfalle desorbiert und in der Pt-Säule hydriert. Durch ein 13X-Molekularsieb werden sie als korrespondierende gesättigte Verbindungen getrennt und detektiert.
- Die Alkohole und höher siedenden Aromaten werden von der polaren Säule und der Falle (Sulfatsäule I) eluiert, 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 für diese Elutionsreihenfolge der Kohlenwasserstofffraktionen dargestellt. Speziell für Verfahren B ist in Bild B.6 ein typisches Chromatogramm abgebildet.

WICHTIG — Verbindungen, die Schwefel enthalten, werden irreversibel von der Olefinfalle adsorbiert und können deren Rückhaltekapazität für Olefine verringern. Schwefel kann auch von den Alkohol- und Ether-Alkohol-Aromaten-Fallen adsorbiert werden. Obwohl die Auswirkung geringer Schwefelmengen auf die verschiedenen Fallen oder Säulen sehr gering ist, ist es wichtig, bei Ottokraftstoff-Proben mit hohen Schwefelgehalten Sorgfalt walten zu lassen.

7 Probenahme

Die Probenahme muss, wenn nicht anders durch nationale Kraftstoffanforderungsnormen oder Vorschriften für die Probenahme von Ottokraftstoff festgelegt, bei manueller Probenahme nach ISO 3170 oder bei automatischer Probenahme aus Rohrleitungen nach ISO 3171 vorgenommen werden.

8 Durchführung

8.1 Vorbereitung

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 Unterabschnitt beschriebene Verfahren dient zur Analyse von Kraftstoffproben mit höheren Anteilen an Ethanol, wie Ethanolkraftstoff (E85) für Kraftfahrzeuge mit Ethanolanteilen zwischen 50 % (V/V) und 85 % (V/V).

Da die Falle 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 abschließende 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 prüfende Probe ist zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten zu kühlen. Ein ausreichender Probenteil der zu prüfenden Probe wird in ein Probengefäß (5.2) überführt, das unverzüglich mit einem selbstdichtenden PTFE-Verschluss dicht verschlossen wird (siehe 5.2). Es wird empfohlen, die zu prüfende Probe auf eine Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C zu kühlen.

8.3 Einspritzvolumen der zu prüfenden Probe

Das Einspritzvolumen der zu prüfenden Probe ist so zu bemessen, dass die Kapazität der Säulen 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 eingespritzt, und anhand dieses Laufs wird auf korrekte Geräteparameter, Schnittzeiten und Gruppenzeiten geprüft. Wenn sie nicht korrekt sind, ist das Gerät entsprechend den Herstellerempfehlungen erneut zu justieren und die Analyse mit der Standardlösung zu wiederholen.

Auf Komponenten wie Benzol, Olefine und sauerstoffhaltige Verbindungen, die nahe der Trenngrenze der gruppenselektiven Säulen liegen, sollte geachtet werden. Auf die genaue Bestimmung der sauerstoffhaltigen Verbindungen sollte geachtet werden. Es wird empfohlen, die Identität der möglichen sauerstoffhaltigen Verbindungen mittels eines Referenzmaterials zu überprüfen, das die relevante Verbindung in reiner Form enthält. In Anhang B werden mehrere Chromatogramme, insbesondere für sauerstoffhaltige Verbindungen, mit Angaben zu Retentionszeiten und denkbaren Störungen gezeigt.

8.5 Validierung

Die validierte Standardlösung ist erneut zu analysieren und die erhaltenen Ergebnisse mit den erwarteten 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 Validierung mit der Standardlösung wöchentlich durchzuführen, um die einwandfreie Funktion der Geräte zu überprüfen.

Die validierte(n) Standardlösung(en) sollte(n) die Komponenten in möglichst ähnlichen Mengen wie die zu prüfende Probe aufweisen. Vor der Analyse neuer sauerstoffhaltiger Verbindungen sollte eine Validierung des Gerätes erfolgen.

8.6 Vorbereitung der zu prüfenden Probe

Die zu prüfende 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 (siehe Herstelleranweisungen).

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 relativen Responsefaktoren für die Teilgruppen und für die sauerstoffhaltigen Verbindungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegeben. Nach Korrektur mit den Responsefaktoren werden die Massenanteile aller Teilgruppen berechnet und auf 100 % (m/m) normiert. Die Teilgruppen werden anschließend entsprechend ihrer Kohlenwasserstoffgruppe und Kohlenstoffzahl klassifiziert.

Tabelle 1 — FID-relative Responsefaktoren für Teilgruppen

Kohlenstoff- zahl	Relativer Responsefaktor				
	$F_{RR,TG}$				
	Paraffine, <i>n-</i> und <i>iso-</i>	Naphthene	Olefine, <i>n-</i> und <i>iso-</i>	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.	

Werden einzelne Komponenten, z. B. sauerstoffhaltige Verbindungen, durch andere zulässige Verfahren, z. B. nach EN 1601 [3], ASTM D4815 [4], EN 13132 [5] oder ASTM D5599 [6] bestimmt, müssen sie 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 bestimmten Kohlenstoffzahl für eine Art von Kohlenwasserstoffgruppe (der Responsefaktor von Methan wird gleich 1 gesetzt) nach Gleichung (1) zu berechnen (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2):

$$F_{RR,TG} = \frac{[(M_C \cdot n_C) + (M_H \cdot n_H)] \cdot 0,748\,7}{M_C \cdot n_C} \quad (1)$$

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;
- 0,748 7 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, angegeben in Kilogramm je 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

Kohlenstoff- zahl	Dichte ρ_{TG} kg/m ³				
	Paraffine, n- und iso-	Naphthene	Olefine, n- und iso-	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