

DIN EN ISO 3924

ICS 75.080

Einsprüche bis 2015-08-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 3924:2010-06

Entwurf

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung der Siedebereichsverteilung –
Gaschromatographisches Verfahren (ISO/DIS 3924:2015);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 3924:2015**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution –
Gas chromatography method (ISO/DIS 3924:2015);
German and English version prEN ISO 3924:2015

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 3924:2015);
Version allemande et anglaise prEN ISO 3924:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-06-26 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 57 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 3924:2015) 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 Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-42 AA „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 3924 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 3405	siehe DIN EN ISO 3405
ISO 4259	siehe DIN EN ISO 4259

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 3924:2010-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Einführung eines beschleunigten Analyseverfahrens;
- b) Aufnahme von wiedergewonnenen Volumenprozentwerten in Anhang A;
- c) redaktionelle Änderungen;

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 3405, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck*

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

Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Siedebereichsverteilung — Gaschromatographisches Verfahren (ISO/DIS 3924:2015)

Produits pétroliers — Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation — Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 3924:2015)

Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas chromatography method (ISO/DIS 3924:2015)

ICS:

Deskriptoren:

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

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Chemikalien und Materialien	5
6 Geräte	7
6.1 Gaschromatograph	7
6.2 Säule	7
6.3 Schreiber/Drucker	8
6.4 Integrator/Computer	8
6.5 Gasfluss-/Druckregler	9
6.6 Mikroliterspritze	9
7 Probenahme	9
8 Vorbereiten der Geräte	9
8.1 Vorbereiten der Säule	9
8.1.1 Gepackte Säulen	9
8.1.2 Kapillarsäulen	9
8.2 Gaschromatograph	10
8.3 Säulenauflösung	10
8.4 Detektorkontrolle	11
8.5 Peakschiefe	12
9 Kalibrierung	12
9.1 Analysenablaufprotokoll	12
9.2 Basislinienkorrektur	13
9.3 Kalibrierung Retentionszeit gegen Siedepunkt	13
9.4 Referenzmaterialanalyse	14
10 Durchführung	15
10.1 Probenvorbereitung	15
10.2 Probenanalyse	16
11 Berechnung	16
12 Angabe der Ergebnisse	17
13 Präzision	17
13.1 Allgemeines	17
13.2 Wiederholbarkeit	17
13.3 Vergleichbarkeit	18
14 Prüfbericht	18
Anhang A (informativ) Berechnung äquivalenter Werte zu ISO 3405	19
Anhang B (informativ) Beschleunigtes Analysenverfahren	22
Anhang C (informativ) Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen, die keine <i>n</i>-Alkane sind	24
Literaturhinweise	28

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 3924:2015) 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 Verfahren wurde mit den verbundenen Verfahren IP 406 [3] und ASTM D2887 [4] harmonisiert.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 3924:2010 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 3924:2015 wurde vom CEN als prEN ISO 3924:2015 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Internationalen Norm kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Norm ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen im Hinblick auf den Arbeitsschutz einzuleiten und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufes von Mineralölerzeugnissen fest. Das Verfahren ist anwendbar auf Mineralölerzeugnisse und Fraktionen mit einem Siedeendpunkt von 538 °C oder niedriger bei Atmosphärendruck, wie nach dieser Internationalen Norm bestimmt. Diese Internationale Norm ist nicht anwendbar auf Ottokraftstoff oder dessen Komponenten. Das Verfahren ist beschränkt auf Erzeugnisse mit einem Siedebereich größer als 55 °C und mit einem Dampfdruck, der niedrig genug ist, um eine Probenahme bei Umgebungstemperatur zu erlauben.

Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich auf Proben angewendet, die einen Biodiesel-Gehalt bis zu B10 aufweisen.

ANMERKUNG Für die Zwecke dieser Internationalen Norm wird zur Angabe des Massenanteils (μ) einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil (φ) einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

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, *Petroleum liquids — Manual sampling*

ISO 3171, *Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling*

ISO 3405, *Petroleum products — Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure*

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.

3.1

Siedebeginn

IBP (en: initial boiling point)

der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 0,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

3.2

Siedeende

FBP (en: final boiling point)

der Retentionszeit entsprechende Temperatur, bei welcher die Netto-Flächensumme 99,5 % der erhaltenen Gesamtfläche des Chromatogramms beträgt

3.3

Flächenrate

Anzahl der erhaltenen Datenflächen je Zeiteinheit zur Integration des kontinuierlichen (analogen) Detektorsignals während der Analyse

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Flächenrate wird in Hz angegeben (z. B. Flächenabschnitte je Sekunde).

4 Kurzbeschreibung

Eine Probe wird auf eine gaschromatographische Säule aufgegeben, welche die Kohlenwasserstoffe in der Reihenfolge aufsteigender Siedepunkte auftrennt. Die Säulentemperatur wird mit reproduzierbarer Geschwindigkeit erhöht, und die Fläche unter dem Chromatogramm wird im Analysenverlauf aufgezeichnet. Siedepunkte werden einer Zeitachse zugeordnet, welche auf Basis einer Kalibrierkurve festgelegt wurde. Die Kalibrierkurve wurde unter identischen Bedingungen aus einem Gemisch mit bekannten Kohlenwasserstoffen, die den erwarteten Siedebereich abdecken, bestimmt. Aus diesen Daten wird der Siedeverlauf erhalten.

Anhang A enthält ein Korrelationsmodell zur Berechnung des Destillationsverlaufes (ISO 3405, IP 123 [6] oder ASTM D 86 [5]) äquivalenten Daten aus der gaschromatographischen Bestimmung des Siedeverlaufes nach dieser Norm.

Anhang B beschreibt ein alternatives, beschleunigtes Analysenverfahren, das angewendet werden darf.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Stationäre Phase für Säulen, unpolar, welches die Kohlenwasserstoffe nach Siedepunkten trennt.

ANMERKUNG Die folgenden Materialien wurden erfolgreich als flüssige Phasen eingesetzt.

Für gepackte Säulen:

- Silikon UC-W98;
- Silikon GE-SE-30;
- Silikon OV-1;
- Silikon OV-101.

Für Kapillarsäulen:

- Polydimethylsiloxan.

5.2 Trägermaterial für gepackte Säulen, besteht gewöhnlich aus zermahlener Schamotte oder chromatographischer Diatomeen-Erde.

Korngröße und Beladung müssen so gewählt werden, dass sich eine optimale Auflösung und Analysendauer ergibt.

ANMERKUNG Im Allgemeinen hat sich eine Beladung von 3 % bis 10 % als sehr zufrieden stellend erwiesen.

5.3 Trägergas, bestehend aus Helium oder Wasserstoff für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, oder Stickstoff, Helium oder Argon für Flammenionisationsdetektoren.

5.4 Kalibriergemisch, bestehend aus einem genau eingewogenem Kohlenwasserstoffgemisch, das den Bereich von C₅ bis C₄₄ abdeckt und in Kohlenstoffdisulfid (5.6) gelöst ist.

Das folgende Gemisch von *n*-Alkanen hat sich für die meisten Proben als zufrieden stellend erwiesen: C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₄₄. Mindestens eine Komponente des Gemischs muss einen Siedepunkt unter dem Siedebeginn der Probe haben, und mindestens eine Komponente muss einen Siedepunkt über dem Siedeende der Probe haben. Die Siedepunkte von Alkanen sind in der Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1 — Siedepunkte von *n*-Alkanen

C-Zahl	Siedepunkt °C	C-Zahl	Siedepunkt °C
2	−89	24	391
3	−42	25	402
4	0	26	412
5	36	27	422
6	69	28	431
7	98	29	440
8	126	30	449
9	151	31	458
10	174	32	466
11	196	33	474
12	216	34	481
13	235	35	489
14	254	36	496
15	271	37	503
16	287	38	509
17	302	39	516
18	316	40	522
19	330	41	528
20	344	42	534
21	356	43	540
22	369	44	545
23	380	—	—

ANMERKUNG Es wird angenommen, dass das API-Projekt 44 vom 31. Oktober 1972 [1] die ursprünglichen Siedepunktswerte der *n*-Alkane für die früheren Ausgaben dieser Norm geliefert hat. Jedoch haben sich über die Jahre hinweg einige Werte, die sowohl im API-Projekt 44 (Thermodynamics Research Center Hydrocarbon Project) als auch in dem Prüfverfahren enthalten sind, geändert. Somit sind die Werte nicht länger gleichwertig. Diese Tabelle stellt die derzeitigen Siedepunktswerte von *n*-Paraffin dar, wie sie von ISO, ASTM und dem Energy Institute anerkannt werden.

Für gepackten Säulen sollte die Endkonzentration etwa 10 Teile Kohlenwasserstoffgemisch auf 100 Teile Kohlenstoffdisulfid betragen. Für Kapillarsäulen sollte die Endkonzentration etwa 1 Teil Kohlenwasserstoffgemisch auf 100 Teile Kohlenstoffdisulfid betragen.

Wenn die zu untersuchende Probe signifikante Mengen an *n*-Alkanen enthält, die auf dem Chromatogramm zu identifizieren sind, dürfen diese Peaks als interne Siedepunktkalibrierung verwendet werden. Es ist jedoch ratsam, zur sicheren Peakidentifizierung das Kalibriergemisch zu verwenden.

Propan und Butan dürfen dem Kalibriergemisch ohne genaue Mengenbestimmung zugefügt werden, falls dies nach 5.4 erforderlich sein sollte. Dies darf durch Einbringen einer kleinen Menge des Kohlenwasserstoffgases in das Kalibriergemisch, das sich in einem mit Septum verschlossenen Fläschchen befindet, mit Hilfe einer Gasspritze geschehen.

Falls andere stationäre Phasen als die in der Anmerkung zu 5.1 angegebenen verwendet werden, sind außerdem die Retentionszeiten einiger Alkylbenzole über den Siedebereich zu überprüfen, um sicherzustellen, dass die Säule nach Siedepunkten trennt (siehe Anhang C), und zwar Alkylbenzole wie *o*-Xylol, *n*-Butylbenzol, 1,3,5-Triisopropylbenzol, *n*-Decylbenzol und *n*-Tetradecylbenzol.

5.5 Referenzmaterial

Als primäres Referenzmaterial ist „ASTM Reference Gas Oil No. 1“ zu verwenden.

5.6 Kohlenstoffdisulfid, Reinheitsgrad zur Analyse.

6 Geräte

6.1 Gaschromatograph

Jeder Gaschromatograph, der die folgenden Leistungsmerkmale aufweist, darf verwendet werden.

6.1.1 Detektor, entweder vom Typ Flammenionisation oder Wärmeleitfähigkeit.

Der Detektor muss empfindlich genug sein, um einen Massenanteil von 1,0 % Dodecan mit einer Peakhöhe von mindestens 10 % der vollen Skala des Aufzeichnungsgerätes unter den Bedingungen dieser Internationalen Norm zu erkennen, und zwar ohne Verlust an Auflösung wie in 8.3 definiert. Bei diesem Empfindlichkeitsniveau muss der Detektor so stabil sein, dass die Basislinienverschiebung nicht mehr als 1 % der vollen Skala je Stunde beträgt. Der Detektor muss bei einer Temperatur, die der verwendeten maximalen Säulentemperatur entspricht, kontinuierlich betriebsfähig sein. Der Detektor muss so an die Säule angeschlossen sein, dass jegliche Kältebrücken zwischen Detektor und Säule vermieden werden.

ANMERKUNG Es ist nicht sinnvoll, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bei Temperaturen einzusetzen, die höher als die maximale Säulentemperatur sind. Betrieb bei höheren Temperaturen dient nur einer Verkürzung der Detektorlebensdauer und führt im Allgemeinen zu höherem Rauschen und größerer Verschiebung.

6.1.2 Programmierbare Säulentemperierung, die den Betrieb über einen programmierbaren Temperaturbereich ermöglicht, der groß genug ist, um eine Retentionszeit von mindestens 1 min für den Siedebeginn zu erhalten und die gesamte Probe innerhalb der Temperaturrampe zu eluieren.

Die Programmierrate muss genügend reproduzierbar sein, um eine Wiederholbarkeit der Retentionszeit von 6 s für jede Komponente des Kalibriergemischs (5.4) zu erhalten.

Wenn der Siedebeginn weniger als etwa 93 °C beträgt, kann eine anfängliche Säulentemperatur unterhalb der Raumtemperatur erforderlich sein. Sehr niedrige Anfangssäulentemperaturen müssen jedoch vermieden werden, um sicherzustellen, dass die stationäre Phase flüssig bleibt. Die Anfangstemperatur der Säule muss nur niedrig genug sein, um eine Kalibrierkurve nach den Anforderungen dieser Internationalen Norm zu erhalten.

6.1.3 Probenaufgabesystem, entweder fähig, einen kontinuierlichen Betrieb bei einer der maximalen Säulentemperatur äquivalenten Temperatur sicherzustellen, oder bestehend aus einem Ein-Säulen-Injektionsmodul mit Temperaturprogrammierung der gesamten Säule, einschließlich der Probenaufgabe, bis zur maximal erforderlichen Temperatur.

Das Probenaufgabesystem muss so an die chromatographische Säule angeschlossen sein, dass jegliche Kältebrücken zwischen Aufgabesystem und der Säule vermieden werden.

6.2 Säule

Jede Säule, die unter den Prüfbedingungen Trennungen in der Reihenfolge der Siedepunkte nach Tabelle 1 ergibt und eine Säulenauflösung *R* von mindestens 3 besitzt, darf verwendet werden. Übliche Bedingungen für die Säulen im Betrieb sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2 — Typische Betriebsbedingungen für gepackte Säulen

Gepackte Säulen	1	2
Säulenlänge (m)	0,7	0,5
Außendurchmesser (mm)	3,2	3,2
Stationäre Phase	OV-101	UC-W98
Beladung in %	5	10
Trägermaterial	G ^a	P ^b
Korngröße des Trägermaterials (µm)	80/100	80/100
Anfangstemperatur (°C)	–40	–30
Endtemperatur (°C)	350	360
Programmierrate (°C/min)	10	10
Trärgas	Helium	Stickstoff
Trärgasfluss (ml/min)	30	25
Detektor	FID	FID
Detektortemperatur (°C)	370	360
Injektoreingangstemperatur (°C)	370	350
Probenvolumen (µl)	0,5	1
^a Chromosorb® G (AW-DMS). ^b Chromosorb® P (AW)		

6.3 Schreiber/Drucker

Dieses Gerät wird verwendet, um das Chromatogramm aufzuzeichnen. Dies kann mittels eines von 0 mV bis 1 mV registrierenden Potentiometers mit einer Ansprechzeit von 2 s oder weniger bei Vollausschlag und einer Mindestbreite des Diagramms von etwa 120 mm geschehen. Alternativ darf ein Computer oder anderes Gerät verwendet werden, vorausgesetzt, dass die graphische Darstellung von gleicher oder besserer Qualität ist, als die des Schreibers des Potentiometers.

6.4 Integrator/Computer

Dieses Gerät wird verwendet, um die angesammelten Flächen unter dem Chromatogramm zu bestimmen. Dies darf mit Hilfe eines computergestützten chromatographischen Datensystems oder mit einem elektronischen Integrator geschehen. Das Integrator/Computer-System muss übliche chromatographische Software besitzen, um die Retentionszeiten und Flächen der eluierenden Peaks zu messen. Zusätzlich muss das System in der Lage sein, die kontinuierlich integrierten Detektorsignale in Flächenabschnitte fester Zeitintervalle umzuwandeln. Diese benachbarten Flächenabschnitte, gesammelt für die gesamte Analyse, müssen zur späteren Verarbeitung gespeichert werden. Der elektronische Bereich des Integrators/Computers (z. B. 1 V) muss im linearen Bereich des verwendeten Detektor/Elektrometer-Systems liegen. Das System muss fähig sein, den Flächenabschnitt eines Blindlaufs von dem entsprechenden Flächenabschnitt eines Probenlaufs abzuziehen.

ANMERKUNG Einige Gaschromatographen haben in ihrer Betriebssoftware einen Algorithmus, der es ermöglicht, ein mathematisches Modell des Basislinienprofils in den Speicher aufzunehmen. Dieses Profil kann automatisch vom Detektorsignal bei anschließender Probenanalyse abgezogen werden, um eine Basislinienabweichung zu kompensieren. Auch einige Integratorsysteme speichern und subtrahieren automatisch Blindwerte von anschließenden Probenwerten.

6.5 Gasfluss-/Druckregler

6.5.1 Bei Verwendung einer gepackten Säule muss der Chromatograph mit einem Gasflussregler ausgestattet sein, der für den gesamten angewendeten Temperaturbereich einen auf $\pm 1\%$ konstanten Trägergas-Strom aufrechterhält.

6.5.2 Bei Verwendung einer weiten Kapillarsäule (Wide-bore-Kapillare) muss der Chromatograph mit einem Regler für den Trägergas-Strom oder Druck ausgestattet sein, der für die Probenaufgabe-Einheit geeignet ist.

6.6 Mikroliterspritze

Dieses Gerät wird verwendet, um die Probe in den Chromatographen einzubringen.

Die Proben dürfen entweder manuell oder automatisch eingespritzt werden. Auf Grund der höheren Präzision für die Retentionszeit ist die automatische Probenzuführung vorzuziehen.

7 Probenahme

Falls nicht anders angegeben, sind die Proben nach den in ISO 3170 oder ISO 3171 beschriebenen Verfahren zu nehmen.

8 Vorbereiten der Geräte

8.1 Vorbereiten der Säule

Jedes geeignete Verfahren, das eine Säule ergibt, die die Anforderungen nach 6.2 erfüllt, darf verwendet werden. Die Säule muss bei der maximalen Betriebstemperatur konditioniert werden, um eine Basislinienverschiebung auf Grund des Ausblutens des Säulensubstrats zu reduzieren.

8.1.1 Gepackte Säulen

Ein akzeptables Verfahren zur Säulenkonditionierung, das sich als geeignet für Säulen mit einer Anfangsbeladung von 10 % flüssiger Phase erwiesen hat, besteht im Spülen der Säule mit Trägergas bei üblicher Flussrate, wobei die Säule 12 h bis 16 h bei der maximalen Betriebstemperatur gehalten wird.

8.1.2 Kapillarsäulen

Kapillarsäulen dürfen nach dem folgenden Verfahren konditioniert werden.

- Die Säule wird nach den Angaben des Herstellers installiert. Der Gasfluss für Säule und Detektor wird festgelegt. Es wird überprüft, dass das System keine Lecks hat.
- Das System ist mindestens 30 min bei Raumtemperatur mit dem Trägergas zu spülen. Dann wird die Ofentemperatur um etwa 5 °C/min bis 10 °C/min bis zur Betriebsendtemperatur erhöht und etwa 30 min gehalten.
- Der Chromatograph durchläuft mehrfach das Temperaturprogramm bis eine stabile Basislinie erhalten wird.

ANMERKUNG Kapillarsäulen mit vernetzten Phasen und Verbundphasen sind von vielen Herstellern erhältlich und sind im Allgemeinen vorkonditioniert. Diese Säulen bluten weit weniger aus als gepackte Säulen.

8.2 Gaschromatograph

Der Gaschromatograph ist nach den Angaben des Herstellers in Betrieb zu nehmen. Typische Betriebsbedingungen finden sich in den Tabellen 2 und 3.

Falls ein Flammenionisationsdetektor verwendet wird, müssen die Rückstände im Detektor aus der Verbrennung von Silikonersatzprodukten regelmäßig entfernt werden, da sie die Ansprechigenschaften des Detektors ändern.

ANMERKUNG Es ist möglich, die Analysendauer ohne jegliche Geräteanpassung zu verringern. Anhang B beschreibt eine derartige beschleunigte Analyse.

Tabelle 3 — Typische Betriebsbedingungen für Kapillarsäulen

Kapillarsäulen	3	4	5
Säulenlänge (m)	7,5	5	10
Innendurchmesser (mm)	0,53	0,53	0,53
Stationäre Phase	DB-1	HP-1	HP-1
Dicke der stationären Phase (µm)	1,5	0,88	2,65
Trägergas	Stickstoff	Helium	Helium
Trägergasflussrate (ml/min)	30	12	20
Anfangstemperatur (°C)	40	35	40
Endtemperatur (°C)	340	350	350
Programmierrate (°C/min)	10	10	15
Detektor	FID	FID	FID
Detektortemperatur (°C)	350	380	350
Injektortemperatur (°C)	340	Verdampfung auf der Säule (en: Cool on-column)	Verdampfung nach Temperaturprogramm
Probenvolumen (µl)	0,5	1	0,2
Probenkonzentration [% (m/m)]	25	10	unverdünnt

8.3 Säulenauflösung

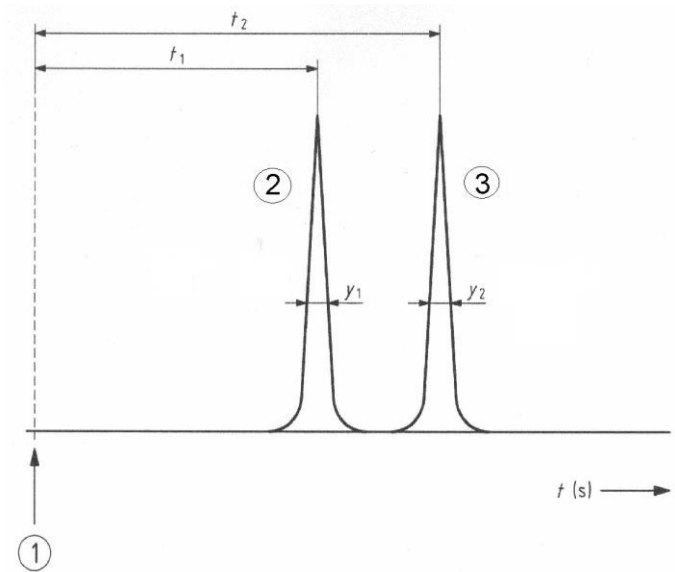
Das Kalibriegemisch ist unter den gleichen Bedingungen zu analysieren wie die Proben. Nach dem in Bild 1 gezeigten Verfahren ist die Auflösung R aus der Zeit zwischen den C_{16} - und C_{18} -Alkanpeaks bei den Peakmaxima t_1 und t_2 und den Breiten y_1 und y_2 der Peaks bei halber Höhe nach Gleichung (1) zu berechnen:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{1,699(y_1 + y_2)} \quad (1)$$

Dabei ist

- t_1 die Retentionszeit für das C_{16} -Peakmaximum, in Sekunden;
- t_2 die Retentionszeit für das C_{18} -Peakmaximum, in Sekunden;
- y_1 die Halbhöhenbreite des C_{16} -Peaks, in Sekunden;
- y_2 die Halbhöhenbreite des C_{18} -Peaks, in Sekunden.

Die nach obiger Gleichung erhaltene Auflösung R muss mindestens 3 sein.



Legende

- 1 Probenzuführung
- 2 Hexadecan
- 3 Octadecan

Bild 1 — Parameter der Säulenauflösung

8.4 Detektorkontrolle

Dieses Verfahren setzt voraus, dass das Ansprechen des Detektors auf Mineralölkohlenwasserstoffe proportional zur Masse der einzelnen Bestandteile ist. Dies muss überprüft werden, wenn das System in Betrieb genommen wird und jedes Mal, wenn Änderungen am System oder an Betriebsparametern vorgenommen werden. Das Kalibrierungsgemisch muss unter den gleichen Bedingungen analysiert werden wie die Proben. Der Ansprechfaktor für jedes Alkan relativ zu Decan ist nach Gleichung (2) zu berechnen:

$$F_n = \frac{m_n/A_n}{m_{10}/A_{10}} \quad (2)$$

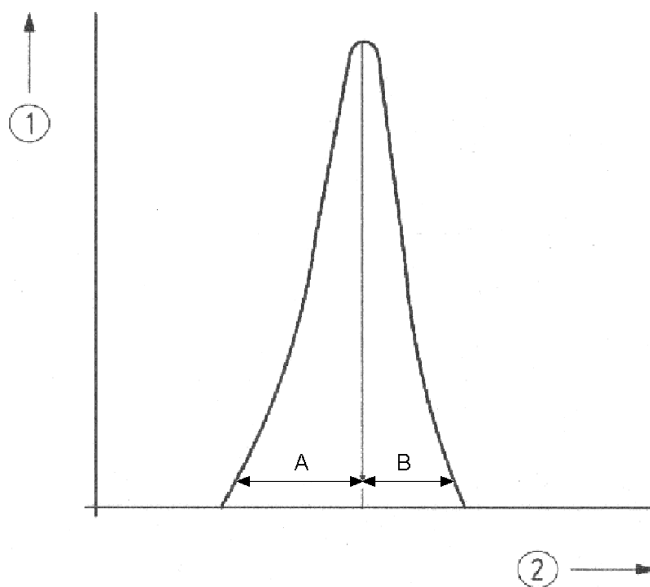
Dabei ist

- F_n der relative Ansprechfaktor;
- m_n die Masse des Alkans im Gemisch;
- A_n die Peakfläche des Alkans;
- m_{10} die Masse des Decans im Gemisch;
- A_{10} die Peakfläche des Decans.

Der relative Ansprechfaktor F_n jedes Alkans darf von 1,0 nicht mehr als $\pm 0,1$ abweichen.

8.5 Peakschiefe

Die Peakschiefe (das Verhältnis A/B) des größten Peaks im Kalibriergemisch ist, wie in Bild 2 gezeigt, zu bestimmen.



Legende

- 1 Detektorsignal (Response)
- 2 Zeit
- A Breite der ersten Peakhälfte bei 5 % der Peakhöhe
- B Breite der zweiten Peakhälfte bei 5 % der Peakhöhe

Bild 2 — Peakschiefe

Die Peakschiefe darf nicht kleiner als 0,5 und nicht größer als 2,0 sein. Wenn die Peakschiefe außerhalb dieser Parameter ist, muss das Kalibriergemisch unter Verwendung eines kleineren Probenvolumens oder, falls erforderlich, einer Lösung geringerer Konzentration erneut analysiert werden, um Peakverzerrung zu vermeiden.

ANMERKUNG Schiefe ist oft ein Anzeichen für eine Überladung der Probenkapazität der Säule, die zu einer Verschiebung der Peakspitze relativ zu nicht überladenen Peaks führt. Bei Säulenüberladung könnten Verzerrungen bei der Messung der Retentionszeiten und somit Fehler in der Siedepunktbestimmung auftreten. Die Säulenbeladung mit der Flüssigphase beeinflusst direkt das annehmbare Probenvolumen.

9 Kalibrierung

9.1 Analysenablaufprotokoll

9.1.1 Für alle Probenläufe ist vorher ein Plan der Analysenschritte zu definieren und durchzuführen, um maximale Reproduzierbarkeit zu erhalten. Der Plan muss die Kühlung des Ofens auf die Anfangstemperatur, die Ausgleichszeit, die Probenezuführung und den Systemstart, die Probenanalyse sowie die Haltezeit der Endtemperatur beinhalten.

9.1.2 Nach der Einstellung der chromatographischen Bedingungen zur Erfüllung der Anforderungen ist die Säulentemperatur auf die anzuwendende Höchsttemperatur zu programmieren und auf dieser Temperatur für die Dauer der gewählten Zeit zu halten. Anschließend ist die Säule entsprechend dem Analysenablaufprotokoll auf die Anfangstemperatur zu kühlen.

9.1.3 Während der Abkühlung und Ausgleichszeit ist das Integrator-/Computersystem zur Datenerfassung vorzubereiten. Falls eine Kalibrierung der Retentionszeit oder des Detektoransprechens durchgeführt wird, muss das Verfahren der Peakfassung angewendet werden. Für die Bestimmung von Proben und Basislinienkorrektur ist das Verfahren der Flächenabschnittsintegration anzuwenden. Die empfohlene Flächenrate für dieses Verfahren ist 1 Hz (ein Flächenabschnitt je Sekunde).

9.1.4 Genau zu der im Plan festgelegten Zeit ist entweder das Kalibriergemisch oder die Probe in den Chromatographen einzuspritzen; oder es erfolgt keine Einspritzung (Basislinienblindlauf). Zum Zeitpunkt der Einspritzung ist der Zeitzyklus des Chromatographen und die Integrator-/Computerdatenerfassung zu starten. Dieses Analysenablaufprotokoll ist für alle folgenden Analysen, Blindläufe oder Kalibrierungen zu befolgen.

9.2 Basislinienkorrektur

9.2.1 Eine Basislinienkorrektur, oder Basislinien-Blindlauf, muss mindestens einmal an jedem Tag, an dem der Versuch ausgeführt wird, durchgeführt werden, wobei die gleiche Technik wie für den Probenlauf anzuwenden ist, jedoch ohne Einspritzung.

ANMERKUNG Der Blindlauf ist wegen des üblichen Auftretens eines Basislinienanstiegs nahe der maximalen Säulentemperatur erforderlich. Faktoren, welche die Basislinienstabilität beeinflussen, sind Ausbluten von Säule und Septum, Temperaturkontrolle des Detektors, Konstanz von Träger- und Detektor-Gasfluss, Leckagen, Instrumentenverschiebung usw.

9.2.2 Die Blindanalyse ist von der Probenanalyse abzuziehen, um jegliche Nicht-Probenflächenabschnitte aus den chromatographischen Daten zu entfernen.

Der Blindlauf wird üblicherweise vor dem Probenlauf durchgeführt, es kann jedoch von Nutzen sein, wenn er auch zwischen Probenläufen oder am Ende einer Probensequenz vorgenommen wird, um zusätzliche Daten zum Betriebsverhalten oder Übertrag von Probenresten aus vorangegangenen Analysen zu erhalten.

9.2.3 Blindläufe sind regelmäßig durchzuführen, und zwar in Übereinstimmung mit dem Analysenablaufprotokoll, um Aufschluss über die Stabilität der Basislinie zu erhalten.

9.3 Kalibrierung Retentionszeit gegen Siedepunkt

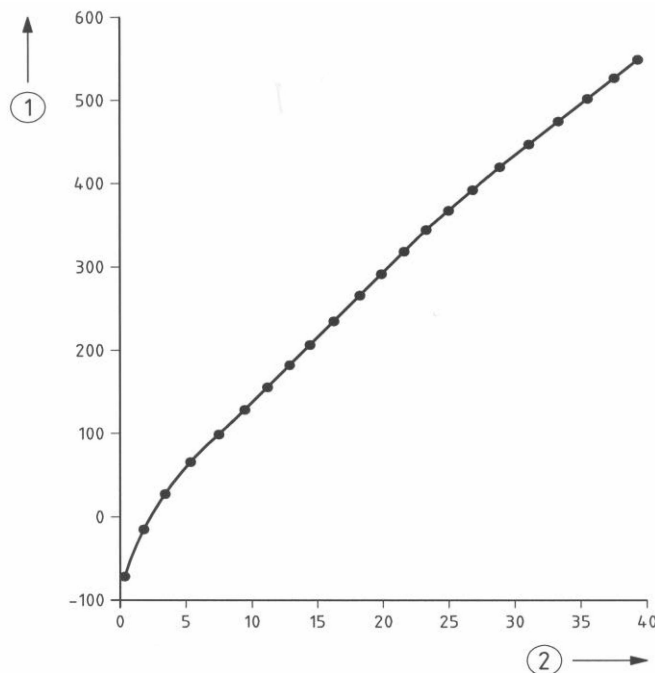
9.3.1 Eine Kalibrierung Retentionszeit gegen Siedepunkt muss mindestens einmal an jedem Tag, an dem der Versuch ausgeführt wird, durchgeführt werden. Eine geeignetes Aliquot (0,2 µl bis 2,0 µl) des Kalibriergemischs ist entsprechend dem Analysenablaufprotokoll in den Chromatographen einzuspritzen.

9.3.2 Aus den Analysenergebnissen des Kalibriergemischs ist eine Kalibriertabelle zu erstellen, in dem für jede Komponente des Gemischs die Retentionszeit und der Siedepunkt aufgezeichnet werden. Tabelle 1 enthält die Siedepunkte von Alkanen.

9.3.3 Die Retentionszeit von jedem Peak ist graphisch gegen den entsprechenden Siedepunkt der jeweiligen Komponente aufzutragen. Bild 3 zeigt eine typische Kalibrierkurve.

9.3.4 Es ist sicherzustellen, dass die Kalibrierpunkte den Siedebereich der Probe sowohl am unteren als auch am oberen Ende umfassen. Im Idealfall sollte die Kalibrierkurve Retentionszeit gegen Siedepunkt linear sein, es ist jedoch praktisch nicht machbar, den Chromatographen so zu betreiben, dass eine Krümmung völlig ausgeschlossen wird.

ANMERKUNG Die größte Gefahr für Abweichungen von der Linearität liegt in den niedrigeren Siedepunkten der Alkane, welche relativ schnell von der Säule eluiert werden und daher die größten Unterschiede zu den Siedetemperaturen aufweisen. Allgemein gilt: je niedriger der Siedepunktbeginn der Probe ist, desto niedriger wird auch der Startpunkt der Analyse sein.



Legende

- 1 Siedepunkt (°C)
- 2 Retentionszeit (min)

Bild 3 — Typische Kalibrierkurve

9.4 Referenzmaterialanalyse

9.4.1 Das Referenzmaterial (5.5) wird verwendet, um sowohl die chromatographischen als auch die Berechnungsverfahren, die mit diesem Verfahren verbunden sind, zu überprüfen.

Ein Sekundärreferenzmaterial darf verwendet werden, wenn es die folgenden Kriterien erfüllt:

- a) es ist in Art und Siedebereich den zu untersuchenden Proben ähnlich;
- b) die dem Siedeverlauf zugeordneten Werte wurden durch Mittelwertbildung aus Mehrfachanalysen des Sekundärreferenzmaterials erhalten, und zwar mit einem System, dass erwiesenermaßen mit dem primären Referenzmaterial (5.5) taugliche Werte ergab.

9.4.2 Das primäre (5.5) oder sekundäre Referenzmaterial ist mindestens einmal an jedem Tag, an dem der Versuch ausgeführt wird, zu analysieren und zwar in Übereinstimmung mit dem Analysenablaufprotokoll (siehe 9.1). Die Flächenabschnittsdaten sind aufzuzeichnen und ein Siedeverlaufsbericht ist in Übereinstimmung mit 12.1 anzufertigen.

9.4.3 Die Analysenergebnisse des Referenzmaterials (entweder Charge Nr. 1 oder Charge Nr. 2 kann verwendet werden) dürfen um nicht mehr, als es die Vergleichbarkeit nach diesem Dokument (siehe 13.3) zulässt, von den Werten in Tabelle 4 abweichen.

Tabelle 4 — Für ASTM Gas Oil No. 1 bestimmte
Temperaturen/Wiedergewinnungswerte

Prozent wiedergewonnen	Charge Nr. 1	Charge Nr. 2
	Temperatur °C	Temperatur °C
IBP	114	115
5	143	151
10	169	176
15	196	201
20	221	224
30	258	259
40	287	289
50	312	312
60	332	332
70	354	354
80	376	378
90	404	407
95	425	428
FBP	475	475

10 Durchführung

10.1 Probenvorbereitung

10.1.1 Das eingespritzte Probenvolumen darf weder zu einer Überladung der Kapazität der stationären Phase der Säule führen noch den linearen Bereich des Detektors überschreiten.

ANMERKUNG Eine Probe mit einem engen Siedebereich wird eine geringere Einspritzmenge erfordern als eine Probe mit einem weiten Siedebereich.

10.1.2 Die Kapazität der stationären Phase der Säule kann aus dem Chromatogramm des Kalibriergemischs (5.4) abgeschätzt werden. Verschiedene Volumina des Kalibriergemischs können eingespritzt werden, um die maximale Menge einer Komponente zu ermitteln, welche die stationäre Phase ohne Überladung toleriert (siehe Anmerkung in 8.5). Die Peakhöhe für diese Probenmenge ist festzuhalten. Die maximale Signalintensität der Probe darf diese Peakhöhe nicht überschreiten.

10.1.3 Proben mit einer hinreichend niedrigen Viskosität, die bei Raumtemperatur mit einer Spritze aufgezogen werden können, sind unverdünnt einzuspritzen. Proben, die zu viskos oder wachsartig sind, um sie mit einer Spritze aufzuziehen, dürfen mit Kohlenstoffdisulfid (5.6) verdünnt werden.

10.1.4 Typische Einspritzvolumina für Proben sind in den Tabellen 5 und 6 angegeben.

Tabelle 5 — Typische Probeneinspritzvolumen für gepackte Säulen

Beladung der stationären Phase %	Unverdünntes Probenvolumen μl
10	1,0
5	0,5

Tabelle 6 — Typische Probeneinspritzvolumen für Kapillarsäulen

Filmdicke μm	Unverdünntes Probenvolumen μl
0,8 bis 1,5	0,1 bis 0,2
1,8 bis 3,0	0,1 bis 0,5
3,0 bis 5,0	0,2 bis 1,0

10.2 Probenanalyse

Unter Anwendung des Analysenablaufprotokolls (siehe 9.1) ist eines Aliquots der Probe in den Gaschromatographen einzuspritzen. Zum Zeitpunkt der Einspritzung muss der Zeitzyklus des Chromatographen und die Integrator/Computerdatenerfassung gestartet werden.

11 Berechnung

11.1 Die Flächenabschnitte der Proben sind bezüglich der Nicht-Proben-Detektorsignale zu korrigieren, indem jeder Blindlauf-Flächenabschnitt von jedem Proben-Flächenabschnitt bei der entsprechenden Abschnittszeit subtrahiert wird. Die korrigierten Flächenabschnitte sind zu addieren, um die Summe der korrigierten Flächen für jedes Zeitintervall eines Versuchsdurchlaufs zu erhalten.

11.2 An dem Punkt des Chromatogramms, an dem die Basislinie des ersten Laufes stabil wird, ist der Betrag der summierten Flächen aufzuzeichnen. Entlang des Chromatogramms wird zurückgegangen bis die Flächen-summe 99,5 % der Gesamtfläche entspricht. Dieser Punkt ist als Siedeendpunkt (en: final boiling point, FBP) zu markieren.

ANMERKUNG Die Bestimmung des Siedeendes kann der schwierigste Teil dieses Verfahrens sein. Einige Proben haben extrem lange Siedeschwänze wegen graduell abnehmender Mengen an schweren Komponenten. Diese Tatsache zusammen mit der natürlichen Tendenz der chromatographischen Basislinie, am Versuchslaufende anzusteigen, entweder durch Ausbluten von Septum oder Säule oder durch Elution von Spuren schwerer Komponenten früherer Proben, kann die Möglichkeit verhindern, dass das Chromatogramm genau zur ursprünglichen Basislinie zurückkehrt, die vor dem Siedebeginn der Probe aufgenommen wurde. Am besten wird deshalb wie folgt verfahren: das Chromatogramm und die Flächensumme eines jeden Intervalls nahe am Versuchslaufende werden untersucht, um den Punkt zu bestimmen, an dem die Änderungsrate des Chromatogrammsignals einen konstanten niedrigen Wert von nicht mehr als 0,000 01 % der Gesamtflächenabschnitte je Sekunde erreicht.

11.3 Die Flächenabschnitte zu Beginn des Versuchsdurchlaufs sind zu beobachten, bis der Punkt erreicht ist, an dem die Flächensumme 0,5 % der Gesamtfläche entspricht. Dieser Punkt ist als Siedepunktbeginn (en: initial boiling point, IBP) der Probe zu markieren. Falls Kohlenstoffdisulfid als Lösemittel verwendet wurde, ist dessen Signal bei den Berechnungen zu ignorieren.