

DIN EN ISO 3924



ICS 75.080

Entwurf

Einsprüche bis 2017-08-02
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 3924:2017-01

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Siedeverlaufs –
Gaschromatographisches Verfahren (ISO/DIS 3924:2017);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 3924:2017**

Petroleum products –
Determination of boiling range distribution –
Gas chromatography method (ISO/DIS 3924:2017);
German and English version prEN ISO 3924:2017

Produits pétroliers –
Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 3924:2017);
Version allemande et anglaise prEN ISO 3924:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-06-02 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 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.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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 64 Seiten

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

Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 3924:2017) 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 deutsche Normungsgremium 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 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 3405	siehe DIN EN ISO 3405
ISO 4259	siehe DIN EN ISO 4259

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 3924:2017-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das beschleunigte Verfahren aus Anhang B wurde in den Haupttext verschoben und als Verfahren B festgelegt, welches eine Berechnung der Präzision und systematischen Abweichung im Verhältnis zu Verfahren A (Originalverfahren) umfasst;
- b) ein neuer Anhang wurde hinzugefügt, der die neu festgelegten Siedepunkte für *n*-Alkane enthält, um das Verfahren technisch gleichwertig mit ASTM D2887 und IP 406 zu erhalten;
- c) es wurden mehrere Sicherheitswarnhinweise aufgenommen;
- d) es wurden redaktionelle Anpassungen an die derzeit gültigen Gestaltungsregeln getätigt.

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*

— Leerseite —

Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Siedeverlaufs — Gaschromatographisches Verfahren (ISO/DIS 3924:2017)

Produits pétroliers — Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation — Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 3924:2017)

Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas chromatography method (ISO/DIS 3924:2017)

ICS:

Deskriptoren:

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

STD Version 2.8l

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien und Materialien	6
6 Prüfeinrichtung	9
7 Probenahme	12
8 Vorbereitung der Geräte	12
9 Kalibrierung	15
9.1 Analysenablaufprotokoll	15
9.2 Basislinienkorrektur	16
9.3 Kalibrierung der Retentionszeit gegen den Siedepunkt	16
9.4 Referenzmaterialanalyse	16
10 Durchführung	17
10.1 Probenvorbereitung	17
10.2 Probenanalyse	18
11 Berechnung	18
12 Angabe der Ergebnisse	19
13 Präzision	19
13.1 Allgemeines	19
13.2 Wiederholbarkeit, Verfahren A	19
13.3 Vergleichbarkeit, Verfahren A	20
13.4 Wiederholbarkeit, Verfahren B	20
13.5 Vergleichbarkeit, Verfahren B	20
13.6 Systematische Abweichung	21
14 Prüfbericht	22
Anhang A (informativ) Berechnung von zu ISO 3405 äquivalenten Werten	23
A.1 Allgemeines	23
A.2 Durchführung	23
A.3 Begründung	23
A.4 Berechnung der prozentualen Volumenausbeute bei Temperaturgrenzintervallen	24
A.5 Präzision und systematische Abweichung	25
Anhang B (normativ) Festgelegte Werte und Grenzabweichungen für Referenzmaterialien	26
B.1 Festgelegte Werte	26
B.2 Grenzabweichungen	26
Anhang C (informativ) Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen, die keine <i>n</i> -Alkane sind	27
Anhang D (informativ) Überarbeitung des Siedepunkts	31
Literaturhinweise	32

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 3924:2017) 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 3924:2016-10 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 3924:2017 wurde von CEN als prEN ISO 3924:2017 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees 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 Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen 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. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien 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 empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword - Supplementary information

ISO 3924 wurde vom Europäischen Komitees für Normung (CEN) und dessen Technischem Komitee CEN/TC 19, *Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte aus Erdöl und mit biologischem oder synthetischem Ursprung*, in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 28, *Petroleum and related products, fuels and lubricants from natural or synthetic sources*, in Übereinstimmung mit der Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

Dieses Verfahren beruht ursprünglich auf den kombinierten Verfahren IP 406 [3] und ASTM D2887 [4].

Diese fünfte Ausgabe ersetzt die vierte Ausgabe (ISO 3924:2016), die wie folgt aktualisiert wurde. Erstens wurde das beschleunigte Verfahren aus Anhang B in den Haupttext verschoben. Es wird als Verfahren B festgelegt und umfasst eine Berechnung der Präzision und systematischen Abweichung im Verhältnis zu Verfahren A (Originalverfahren). Ein neuer Anhang wurde hinzugefügt, der die neu festgelegten Siedepunkte für *n*-Alkane enthält, um das Verfahren technisch gleichwertig mit ASTM D2887 und IP 406 zu erhalten. Darüber hinaus wurden mehrere Sicherheitswarnhinweise und redaktionelle Aktualisierungen aufgenommen.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Internationalen Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Internationale Norm beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser Internationalen Norm, vor ihrer Anwendung geeignete Maßnahmen für die Sicherheit und den Gesundheitsschutz des Personals zu ergreifen und dafür Sorge zu tragen, dass behördliche und gesetzliche Maßnahmen eingehalten werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Siedeverlaufs von Mineralölerzeugnissen fest. Das Verfahren ist anwendbar auf Mineralölerzeugnisse und Fraktionen mit einem nach dieser Internationalen Norm bestimmten atmosphärischen Siedeende von 538 °C oder darunter. Diese Internationale Norm ist nicht anwendbar auf Ottokraftstoff oder Ottokraftstoffkomponenten. 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 ermöglichen.

Dieses Dokument beschreibt zwei Verfahren, die bereits erfolgreich auf Proben mit einem Gehalt von Fettsäuremethylester (en: fatty acid methyl ester, FAME) bis zu 10 % (V/V) und bei einer der Proben sogar bis 20 % (V/V) angewendet wurden.

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*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Siedebeginn

IBP

(en: initial boiling point)

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

3.2

Siedeende

FBP

(en: final boiling point)

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

3.3 Flächenabschnittsrate
(en: slice rate)
Anzahl der erhaltenen Datenabschnitte je Zeiteinheit zur Integration des kontinuierlichen (analogen) chromatographischen Detektorsignals während der Analyse

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Flächenabschnittsrate 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 während der Analyse aufgezeichnet. Siedepunkte werden einer Zeitachse zugeordnet, die auf Basis einer Kalibrierkurve festgelegt wurde, welche unter identischen Bedingungen für ein Gemisch aus bekannten Kohlenwasserstoffen, die den erwarteten Siedebereich abdecken, bestimmt wurde. Aus diesen Daten wird der Siedeverlauf erhalten.

Verfahren A (Tabellen 2 und 3) bietet eine größere Auswahl von Säulen und Analysenbedingungen, wie z. B. gepackte Säulen und Kapillarsäulen, sowie einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor zusätzlich zum Flammenionisationsdetektor (Tabelle 1). Die Analysenzeit beträgt zwischen 14 Minuten und 60 Minuten.

Verfahren B (Tabelle 4) ist auf nur drei Kapillarsäulen begrenzt und erfordert keine Probenverdünnung. Darüber hinaus wird Verfahren B nicht nur für die in Verfahren A festgelegten Probenarten angewendet, sondern auch für die Analyse von Proben mit einem Anteil an Fettsäuremethylester (FAME) von bis zu 20 % (V/V). Die Analysenzeit wird bei Anwendung von Verfahren B auf etwa 8 min verringert, weshalb es als „Beschleunigtes Verfahren ISO 3924“ bezeichnet wird.

Anhang A enthält ein Korrelationsmodell zur Berechnung des Verlaufs der physikalischen Destillation (siehe Literaturhinweise [1], [5] und [6]) äquivalenter Werte aus der gaschromatographischen Bestimmung des Siedeverlaufs nach dieser Internationalen Norm.

5 Chemikalien und Materialien

5.1 Stationäre Phase für Säulen, unpolar, welche die Kohlenwasserstoffe nach der Reihenfolge ihrer Siedepunkte eluiert.

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, üblicherweise bestehend aus zermahlener Schamotte oder chromatographischer Diatomeen-Erde (Kieselgur).

Korngröße und Beladung müssen so gewählt werden, dass sich optimale Auflösung und Analysenzeit ergeben.

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

5.3 Trägergas, mit einer Mindestreinheit von 99,995 %, bestehend aus

- a) Helium oder Wasserstoff für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren; oder
- b) Stickstoff, Helium, Wasserstoff oder Argon für Flammenionisationsdetektoren.

ACHTUNG — Helium, Argon und Stickstoff sind verdichtete Gase unter hohem Druck. Wasserstoff ist ein sehr leicht entflammbares Gas unter hohem Druck.

5.4 Wasserstoff, Reinheit geeignet für Flammenionisationsdetektoren.

ACHTUNG — Wasserstoff ist ein sehr leicht entflammbares Gas unter hohem Druck.

5.5 Druckluft, frei von Öl und Wasser, festgelegt für Flammenionisationsdetektoren.

ACHTUNG — Druckluft ist ein Gas unter hohem Druck und fördert die Verbrennung.

5.6 Kalibriergemisch, bestehend aus einem genau eingewogenen Gemisch von *n*-Alkanen, das den Bereich von C₅ bis C₄₄ abdeckt und in Kohlenstoffdisulfid (5.8) gelöst ist.

Für gepackte Säulen sollte die Endkonzentration etwa 10 Teile Gemisch von Alkanen auf 100 Teile Kohlenstoffdisulfid betragen. Für Kapillarsäulen sollte die Endkonzentration etwa 1 Teil Gemisch von Alkanen auf 100 Teile Kohlenstoffdisulfid betragen.

Das folgende Gemisch von Alkanen hat sich für die meisten Proben als zufriedenstellend 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 der Alkane sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Wenn die zu untersuchende Probe signifikante Mengen an *n*-Alkanen enthält, die auf dem Chromatogramm identifiziert werden können, 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 Mengenangabe zugefügt werden, falls nach 5.6 erforderlich. 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 erfolgen.

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

5.7 Referenzmaterial, als primäres Referenzmaterial ist „ASTM Reference Gas Oil“ Nr. 1 oder Nr. 2 zu verwenden. (Siehe Anhang B.)

5.8 Kohlenstoffdisulfid, zur Analyse (CAS-Nr. 75-15-0).

ACHTUNG — Kohlenstoffdisulfid ist sehr flüchtig, entflammbar und giftig.

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 [5] die ursprünglichen Siedepunktwerte der *n*-Alkane für die früheren Ausgaben dieser Internationalen Norm geliefert hat. Allerdings haben sich über die Jahre hinweg einige Werte, die sowohl im API-Projekt 44 (Thermodynamics Research Center Hydrocarbon Project) als auch in den Prüfverfahren enthalten sind, geändert und sind nicht länger gleichwertig. Diese Tabelle stellt die derzeitigen Siedepunktwerte von *n*-Paraffin dar, wie sie von ISO, ASTM und dem Energy Institute anerkannt werden. Anhang D enthält Angaben zu überarbeiteten Siedepunkten.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Chromatograph, jeder Gaschromatograph, der die folgenden Leistungsmerkmale aufweist, darf verwendet werden.

6.1.1 Detektor, entweder vom Flammenionisations- oder Wärmeleitfähigkeitstyp.

Der Detektor muss empfindlich genug sein, um unter den in dieser Internationalen Norm festgelegten Bedingungen einen Massenanteil von 1,0 % Dodecan mit einer Peakhöhe von mindestens 10 % der vollen Skala des Aufzeichnungsgerätes zu erkennen, und zwar ohne Verlust der in 8.3 definierten Auflösung. 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 höchstmöglichen Säulentemperatur entspricht, durchgehend 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 höchstmögliche Säulentemperatur sind. Betrieb bei höheren Temperaturen verkürzt nur die 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 ausreichend ist, um eine Retentionszeit von mindestens 1 min für den Siedebeginn zu erhalten und die gesamte Probe innerhalb der Temperaturreampe zu eluieren.

Die Programmierrate muss ausreichend reproduzierbar sein, um eine Wiederholbarkeit der Retentionszeit von 6 s für jede Komponente des Kalibriergemischs (5.6) 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.

6.1.1 Probenaufgabesystem, Eingänge mit Temperaturprogrammierung (PTV) oder Verdampfung auf der Säule (en: Cool on-column) sind für dieses Verfahren zu verwenden.

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 und jede Prüfbedingung darf verwendet werden, sofern unter den gewählten Prüfbedingungen Trennungen in der Reihenfolge der Siedepunkte nach Tabelle 1 und eine Säulenauflösung *CR* von mindestens 3 (8.3) erhalten werden. Typische Betriebsbedingungen für die Säulen sind in den Tabellen 2, 3 und 4 angegeben.

Tabelle 2 — Typische Betriebsbedingungen für Verfahren A für gepackte Säulen

Gepackte Säulen	1	2
Säulenlänge (m)	0,7	0,5
Außendurchmesser der Säule (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 der Säule (°C)	–40	–30
Endtemperatur der Säule (°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), unverdünnt	0,5	1
^a Chromosorb® G (AW-DMS). ^b Chromosorb® P (AW).		

Tabelle 3 — Typische Betriebsbedingungen für Verfahren A für Kapillarsäulen

Kapillarsäulen	3	4	5
Säulenlänge (m)	7,5	5	10
Innendurchmesser der Säule (mm)	0,53	0,53	0,53
Säule	DB-1	HP-1	HP-1
Dicke der stationären Phase (µm)	1,5	0,88	2,65
Trärgas	Stickstoff	Helium	Helium
Trärgasfluss (ml/min)	30	12	20
Anfangstemperatur der Säule (°C)	40	35	40
Endtemperatur der Säule (°C)	340	350	350
Programmierrate (°C/min)	10	10	15
Endzeitpunkt bei Endtemperatur der Säule (min)	4	4	4
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

Tabelle 4 — Typische Betriebsbedingungen für die beschleunigte Analyse, Verfahren B

	Säule 1	Säule 2	Säule 3
Säulenlänge (m)	10	5	7,5
Innendurchmesser der Säule (mm)	0,53	0,53	0,53
Stationäre Phase	PDMS ^a	PDMS ^a	PDMS ^a
Dicke der stationären Phase (µm)A	0,88	2,65	1,5
Trägergas	Helium	Helium	Helium
Trägergasfluss (ml/min)	26	35	37
Anfangstemperatur der Säule (°C)	60	40	40 (0,5 min)
Endtemperatur der Säule (°C)	360	350	360
Programmierrate des Ofens (°C/min)	35	35	35
Endzeitpunkt bei Endtemperatur der Säule (min)	4	4	4
Detektor	FID	FID	FID
Detektortemperatur (°C)	360	360	365
Injektor	PTV	PTV	Verdampfung auf der Säule
Anfangstemperatur des Injektors (°C)	100	100	100 (0,5 min)
Programmierrate des Injektors (°C/min)	35	35	35
Endtemperatur des Injektors (°C)	360	350	350
Probenvolumen (µl)	0,1	0,1	0,1
Verdünnungskonzentration	unverdünnt	unverdünnt	unverdünnt
Analysenzeit (Minuten)	8	7,8	8
^a PDMS = Polydimethylsiloxan			

6.3 Schreiber/Drucker, dieses Gerät wird verwendet, um das Chromatogramm aufzuzeichnen. Dies darf 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 erfolgen. Alternativ darf ein Computer oder anderes Gerät verwendet werden, sofern 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 gesammelten 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 mit festen Zeitintervallen umzuwandeln. Diese benachbarten Flächenabschnitte, die für die gesamte Analyse erfasst werden, 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 in der Lage 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 bei nachfolgender Probenanalyse automatisch vom Detektorsignal abgezogen werden, um eine Basislinienabweichung auszugleichen. 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 konstanten Gasflussregler ausgestattet sein, der geeignet ist, für den gesamten angewendeten Temperaturbereich einen auf ± 1 % konstanten Trägergas-Strom aufrecht zu erhalten.

6.5.2 Bei Verwendung einer weiten Kapillarsäule (Wide-Bore-Kapillare) muss der Chromatograph mit einem Regler für Trägergasfluss oder -druck ausgestattet sein, der für das verwendete Probenaufgabesystem 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. Aufgrund der höheren Präzision für die Retentionszeit ist die automatische Probenzuführung vorzuziehen.

7 Probenahme

Sofern nicht anders festgelegt, sind die Proben nach den in ISO 3170 oder ISO 3171 festgelegten Verfahren zu nehmen.

8 Vorbereitung der Geräte

8.1 Säulenvorbereitung, jedes geeignete Verfahren, das eine Säule ergibt, die die Anforderungen nach 6.2 erfüllt, darf angewendet werden. Die Säule muss bei der höchstmöglichen Betriebstemperatur konditioniert werden, um eine Basislinienverschiebung auf Grund des Ausblutens des Säulensubstrats zu reduzieren.

8.1.1 Gepackte Säulen, ein annehmbares 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 Durchflussrate, wobei die Säule für 12 h bis 16 h bei der höchstmöglichen Betriebstemperatur gehalten wird.

8.1.2 Kapillarsäulen, Kapillarsäulen dürfen nach dem folgenden Verfahren konditioniert werden.

- a) Die Säule wird entsprechend der Bedienungsanleitung des Herstellers installiert. Der Gasfluss für Säule und Detektor wird festgelegt. Es ist sicherzustellen, dass das System kein Leck aufweist.
- b) 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 endgültigen Betriebstemperatur erhöht und dort etwa 30 min gehalten.
- c) Das Temperaturprogramm des Chromatographen wird mehrfach durchlaufen, bis eine stabile Basislinie erhalten wird.

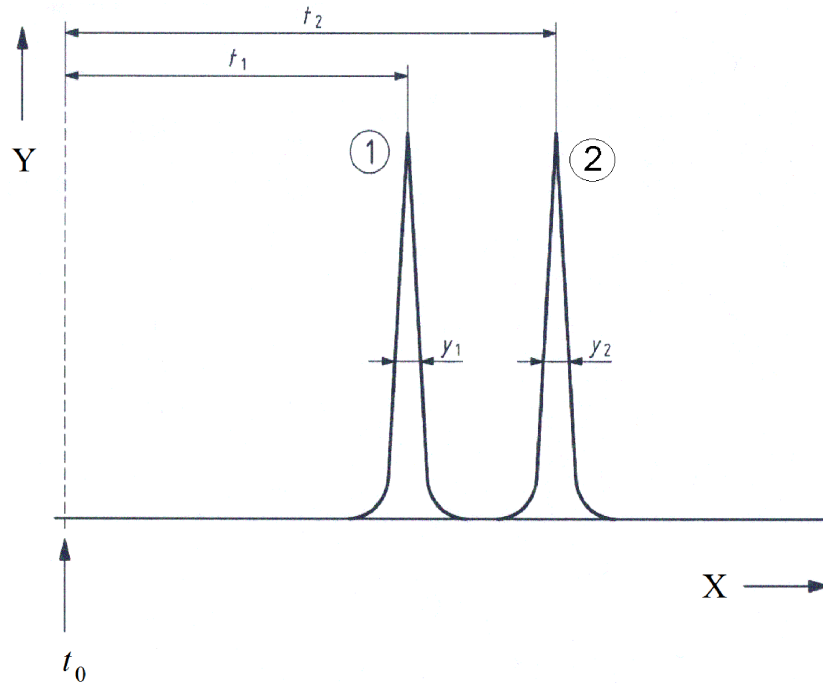
ANMERKUNG 1 Kapillarsäulen mit vernetzten Phasen und Verbundphasen sind von vielen Herstellern erhältlich und gewöhnlich vorkonditioniert. Diese Säulen bluten weit weniger als gepackte Säulen.

ANMERKUNG 2 Wenn die erste Konditionierung der Säule vorgenommen wird, ist diese nicht immer mit dem FID verbunden, um zu verhindern, dass das anfängliche Ausbluten der Säule die Detektorempfindlichkeit beeinflusst.

8.2 Chromatograph, der Chromatograph ist entsprechend der Bedienungsanleitung des Herstellers in Betrieb zu nehmen. Typische Betriebsbedingungen sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

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

8.3 Säulenauflösung, das Kalibriergemisch ist unter den gleichen Bedingungen zu analysieren wie die Proben. Nach dem in Bild 1 dargestellten Verfahren ist die Auflösung CR aus der Zeit zwischen den Hexadecan- und Octadecan-Peaks bei den Peakmaxima t_1 und t_2 und den Breiten y_1 und y_2 der Peaks auf halber Höhe nach Gleichung (1) zu berechnen.



Legende

X	Zeit (s)	y_1	die Halbhöhenbreite des Hexadecan-Peaks, in s
Y	Detektorsignal	y_2	die Halbhöhenbreite des Octadecan-Peaks, in s
t_0	Startzeit der Analyse	1	Hexadecan
t_1	Retentionszeit Hexadecan, in s	2	Octadecan
t_2	Retentionszeit Octadecan, in s		

Bild 1 — Parameter der Säulenauflösung

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

Dabei ist

- t_1 die Retentionszeit für das Hexadecan-Peakmaximum, in Sekunden;
- t_2 die Retentionszeit für das Octadecan-Peakmaximum, in Sekunden;
- y_1 die Halbhöhenbreite des Hexadecan-Peaks, in Sekunden;
- y_2 die Halbhöhenbreite des Octadecan-Peaks, in Sekunden.

Die nach Gleichung (1) erhaltene Auflösung CR muss mindestens drei betragen.

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 wenn Änderungen am System oder an Betriebsparametern vorgenommen werden. Das Kalibriergemisch (5.6) muss unter den gleichen Bedingungen analysiert werden wie die Proben. Der Ansprechfaktor F_n 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;

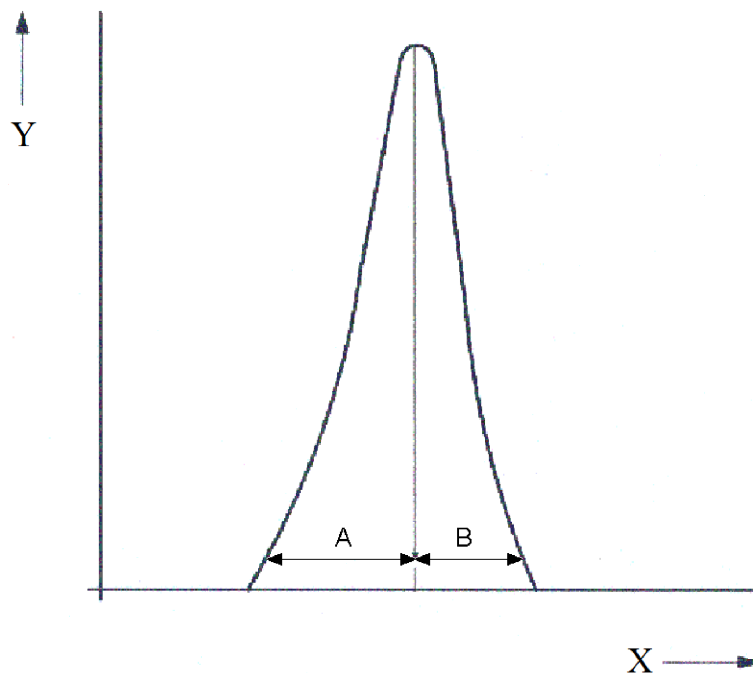
A_{10} die Peakfläche des Decans.

Der relative Ansprechfaktor F_n , jedes Alkans darf um höchstens $\pm 0,1$ von 1,0 abweichen.

8.5 Peakschiefe, die Peakschiefe (das Verhältnis A/B) des größten Peaks im Kalibriergemisch (5.6) ist wie in Bild 2 gezeigt zu bestimmen.

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 Säule, die zu einer Verschiebung der Peakspitze relativ zu Peaks bei nicht überladenen Säulen führt. Bei Säulenüberladung würden Verzerrungen bei der Messung der Retentionszeiten und somit Fehler in der Siedepunktbestimmung auftreten. Die Säulenbeladung mit der Flüssigphase beeinflusst direkt das annehmbare Probenvolumen.



Legende

- X Zeit (s)
- Y Detektorsignal
- A Breite der vorderen Peakhälfte bei 5 % der Peakhöhe, in s
- B Breite der hinteren Peakhälfte bei 5 % der Peakhöhe, in s

Bild 2 — Peakschiefe

9 Kalibrierung

9.1 Analysenablaufprotokoll

9.1.1 Für alle Probenläufe ist ein Ablaufplan der Analysenschritte vorher zu definieren und durchzuführen, um höchstmögliche Vergleichbarkeit 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 umfassen.

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 gewählte 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 Peakerkennung angewendet werden. Für die Bestimmung von Proben und Basislinienkorrektur ist das Verfahren der Flächenabschnittsintegration anzuwenden. Die empfohlene Flächenabschnittsrate für dieses Verfahren ist 1 Hz (ein Flächenabschnitt je Sekunde).

9.1.4 Genau zu der im Plan festgelegten Zeit ist entweder das Kalibriergemisch (5.6) oder die Probe in den Chromatographen einzuspritzen; oder es erfolgt keine Einspritzung (Basislinienblindlauf). Zum Zeitpunkt der Einspritzung und/oder zum Startpunkt des Basislinien-Blindlaufs, 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 ein Basislinien-Blindlauf, muss mindestens einmal an jedem Tag, an dem diese Prüfung durchgeführt wird, vorgenommen werden, wobei die gleiche Technik wie für den Probenlauf anzuwenden ist, jedoch ohne Einspritzung.

ANMERKUNG Der Blindlauf ist wegen des üblichen Auftretens eines chromatographischen Basislinienanstiegs nahe der höchstmöglichen Säulentemperatur erforderlich. Faktoren, welche die Basislinienstabilität beeinflussen, sind Säulen- und Septumbluten, 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 von der Probe stammenden Flächenabschnitte aus den chromatographischen Daten zu entfernen.

Der Blindlauf wird üblicherweise vor dem Probenlauf durchgeführt, es kann jedoch von Nutzen sein, wenn er zwischen Probenläufen oder am Ende einer Probensequenz vorgenommen wird, um zusätzliche Daten zum Betriebsverhalten oder zum 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 der Retentionszeit gegen den Siedepunkt

9.3.1 Eine Kalibrierung der Retentionszeit gegen den Siedepunkt muss mindestens einmal an jedem Tag, an dem die Prüfung durchgeführt wird, vorgenommen werden. Eine geeignetes Aliquot (0,2 µl bis 2,0 µl) des Kalibriergemischs (5.6) ist entsprechend dem Analysenablaufprotokoll in den Chromatographen einzuspritzen.

9.3.2 Aus den Analysenergebnissen des Kalibriergemischs (5.6) ist eine Kalibriertabelle zu erstellen, in der für jede Komponente des Gemischs die Retentionszeit und die Siedetemperatur aufgenommen werden. Die Siedetemperaturen von Alkanen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

9.3.3 Die Retentionszeit jedes Peaks ist graphisch gegen die entsprechende Siedetemperatur 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 Auftragung der Retentionszeit gegen die Siedetemperatur bei der Kalibrierung linear verlaufen; es ist jedoch unzuweckmäßig, den Chromatographen so zu betreiben, dass eine Krümmung völlig ausgeschlossen wird.

ANMERKUNG Das größte Potential für Abweichungen von der Linearität liegt in der Anwesenheit der niedrig siedenden Alkane, die relativ schnell von der Säule eluiert werden und die größten Unterschiede in den Siedetemperaturen aufweisen. Im Allgemeinen: je niedriger der Siedebeginn der Probe ist, desto niedriger wird auch der Startpunkt der Analyse sein.

9.4 Referenzmaterialanalyse

9.4.1 Das Referenzmaterial (5.7) wird verwendet, um sowohl die chromatographischen Verfahren als auch die Berechnungen, die mit diesem Verfahren verbunden sind, zu überprüfen.

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

- a) es ist in Art und Siedebereich den zu untersuchenden Proben ähnlich;
- b) die dem Sekundärreferenzmaterial zugeordneten Werte des Siedeverlaufs wurden durch Mittelwertbildung aus Mehrfachanalysen erhalten, und zwar mit einem System, das zuvor ordnungsgemäß mit dem primären Referenzmaterial (5.7) betrieben wurde.