

Deutsche Fassung

**Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente
in Ottokraftstoff —
Bestimmung des Gehaltes an anorganischem
Chlor und Sulfat —
Ionenchromatographie**

Ethanol as a blending component for petrol —
Determination of inorganic chloride and sulfate content —
Ion chromatographic method

Ethanol comme base de mélange à l'essence —
Détermination de la teneur en chlorures
minéraux et en sulfates —
Méthode par chromatographie ionique

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 4. August 2008 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Chemikalien	4
5 Geräte	5
6 Probenahme	6
7 Herstellung von Kalibrierlösungen	6
8 Vorbereitung der Geräte	7
8.1 Einstellungen	7
8.2 Kalibrierung	7
9 Durchführung	7
9.1 Probenvorbereitung	7
9.2 Durchführung der Messung	8
10 Auswertung	8
11 Angabe der Ergebnisse	8
12 Präzision	8
12.1 Allgemeines	8
12.2 Wiederholbarkeit r	9
12.3 Vergleichbarkeit R	9
13 Prüfbericht	9
Literaturhinweise	10

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15492:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstammiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis März 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren liegt ein Prüfverfahren für Wein aus einer Verordnung der Europäischen Kommission [1] zu Grunde. Dieses Prüfverfahren wurde zur Anpassung der Anforderungen der Ethanol-Spezifikation [2] entwickelt und wieder durch CEN/TC 19 als Entwurf verfasst.

Dieses Dokument ersetzt EN 15492:2007.

Die Präzision und der Anwendungsbereich für anorganisches Chlor und Sulfat wurde auf Basis der vom CEN/TC 19/WG 27 durchgeführten Ringversuche mittels Elementaranalyse aktualisiert. Außerdem wurde die erforderliche Qualität des analytischen Wassers nach üblicher Laborpraxis aktualisiert.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein ionenchromatographisches Verfahren für die Bestimmung des anorganischen Chlorgehaltes (Chlorid) in Ethanol im Bereich von 2,0 mg/l bis 25,0 mg/l und des Gehaltes an Sulfat in Ethanol im Bereich von 0,9 mg/l bis 15,0 mg/l fest.

ANMERKUNG Anorganische Chlorgehalte können von 0,8 mg/l bis 2,0 mg/l und Sulfatgehalte können von 0,4 mg/l bis 0,9 mg/l bestimmt werden. Trotzdem kann die Präzision dafür nicht angegeben werden, da entsprechende Proben mit Chlor- und Sulfatgehalten aus diesen Bereichen nicht Teil des Ringversuchs waren.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Europäischen 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 zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042:1998)*

EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme (ISO 3170:2004)*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

3 Kurzbeschreibung

Ein gewogener Probenteil der Ethanolprobe wird auf dem Wasserbad verdampft. Der trockene Eindampfrückstand wird in Wasser gelöst. Der Gehalt an Chlorid- und Sulfationen wird durch Vergleich der Peakflächen im Chromatogramm des Probenteils mit einer Kalibrierkurve ermittelt.

Die Kalibrierlösungen werden mit geeigneten Verbindungen als wässrige Lösung hergestellt.

4 Chemikalien

Falls nicht anders angegeben, dürfen nur Chemikalien mit anerkannter analytischer Reinheit verwendet werden.

4.1 Natriumchlorid (NaCl), molare Masse 58,44 g/mol.

4.2 Schwefelsäure (H₂SO₄), 0,1 mol/l, mit genau bekannter Konzentration nachzuweisen, entweder durch ein Lieferanten-Zertifikat zertifiziert oder durch Titration.

4.3 Wasser, für analytische Laborzwecke, entsprechend Qualität 2 von EN ISO 3696.

4.4 Bestandteile des Laufmittels

4.4.1 Natriumcarbonat (Na₂CO₃), molare Masse 105,99 g/mol.

4.4.2 Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃), molare Masse 84,01 g/mol.

4.4.3 Kaliumhydroxid (KOH), molare Masse 56,11 g/mol.

4.5 Salpetersäure (HNO_3), $c(\text{HNO}_3) \approx 0,75 \text{ mol/l}$.

Es sind vorsichtig $(50 \pm 2) \text{ ml}$ Salpetersäure ($\rho = 1,40 \text{ g/ml}$) mit $(500 \pm 10) \text{ ml}$ Wasser (4.3) zu mischen und auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen. Dann ist bis auf $1\,000 \text{ ml}$ mit Wasser (4.3) aufzufüllen.

5 Geräte

5.1 Ionenchromatograph, ausgerüstet mit den folgenden Komponenten:

5.1.1 Injektionssystem mit einer Probenschleife, geeignet zur Aufgabe von $25 \mu\text{l}$.

5.1.2 Pumpensystem, geeignet für die Förderung einer flüssigen mobilen Phase zwischen $0,5 \text{ ml/min}$ und $1,5 \text{ ml/min}$ mit einer Präzision von besser als 5% .

5.1.3 Chromatographische Säule, für die sich die folgenden Bedingungen als geeignet erwiesen haben:

Säule:	Typ:	Anionenaustauscherharz
	Maße:	$4,0 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$
	Porengröße (mesh size):	$9,0 \mu\text{m}$
Laufmittel:	Zusammensetzung:	$1 \text{ mmol/l Na}_2\text{CO}_3 + 4 \text{ mmol/l NaHCO}_3$
	Durchfluss:	$1,0 \text{ ml/min}$

ANMERKUNG Als Laufmittel darf auch KOH (25 mmol/l) anstelle des Carbonatlaufmittels verwendet werden.

Es ist auch möglich, eine Vorsäule ($4,0 \text{ mm} \times 50,0 \text{ mm}$) mit dem gleichen Anionenaustauscherharz einzusetzen, ggf. mit einem chemischen Druckminderer, um das Laufmittel frei von Querempfindlichkeiten zu halten. Wenn sich die Säulentemperatur im Bereich von 15°C bis 30°C bewegt, ist eine Temperaturregelung nicht erforderlich.

5.1.4 Leitfähigkeitsdetektor, ggf. mit einem Druckminderer ausgestattet.

5.1.5 Integrator oder Computer, geeignet für das Bestimmen der Peakflächen und Retentionszeiten und mit der Möglichkeit zur Korrektur der Messwerte hinsichtlich der Basislinie des Chromatogramms.

5.2 Waage, mit der auf $0,1 \text{ mg}$ gewogen werden kann.

5.3 Glasgeräte, Messkolben, nach EN ISO 1042, Fassungsvermögen 25 ml , 50 ml , 100 ml und ein 25-ml -Messzylinder.

Vor dem Gebrauch sind alle Glasgeräte mit Salpetersäure (4.5) zu waschen und gründlich mit Wasser (4.3) zu spülen.

5.4 Pipetten mit Mensur, mit 1 ml und 5 ml Fassungsvermögen oder automatische Pipetten mit variablem Volumen mit Einwegspitzen aus Polypropylen.

5.5 Wasserbad

ANMERKUNG Um mögliche externe Kontaminationen zu vermeiden, sollte das Wasserbad frei von Chlorid und Sulfat sein, da während des Verdampfungsprozesses das Wasser möglicherweise in einer bestimmten Menge mit der Ethanolprobe gemischt werden kann.

5.6 Abdampfschale, Fassungsvermögen 100 ml bis 250 ml .

5.7 Exsikkator mit frisch aktiviertem Kieselgel (oder gleichwertigem Trockenmittel) mit Feuchtigkeitsanzeige.

5.8 Trockenschrank mit Thermostat-Regelung, eingestellt auf $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6 Probenahme

Sofern nicht anders festgelegt, erfolgt die Probenahme entsprechend den in EN ISO 3170 angegebenen Verfahren und/oder in Übereinstimmung mit den Anforderungen nationaler Normen oder Vorschriften zur Probennahme unter Prüfbedingungen.

Es müssen Behälter aus Polyethylen hoher Dichte verwendet werden. Die Behälter müssen sorgfältig gereinigt und mit Wasser (4.3) ausgespült werden, um Verunreinigungen zu vermeiden.

Zur Vermeidung von Ethanolverlusten sollten aus Bulkproben gezogene Laborproben so bald als möglich untersucht werden.

7 Herstellung von Kalibrierlösungen

7.1 Stammlösungen für die Kalibrierung

7.1.1 Etwa 50 mg/l Chlorid-Lösung. Natriumchlorid (4.1) für mindestens 1 h bei 110 °C im Trockenschrank (5.8) zu trocknen und anschließend im Exsikkator (5.7) zu lagern. Anschließend werden 82,4 mg getrocknetes Natriumchlorid (4.1) in einen 100-ml-Messkolben (5.3) gegeben und dieser mit Wasser (4.3) bis zur Marke aufgefüllt und homogenisiert. Die Lösung ist anschließend mit Wasser (4.3) auf 1:10 zu verdünnen und zu homogenisieren.

7.1.2 Etwa 150 mg/l Sulfat-Lösung. 1,5 ml Schwefelsäure (4.2) werden in einen 100-ml-Messkolben (5.3) gegeben. Anschließend wird mit Wasser (4.3) bis zur Marke aufgefüllt und homogenisiert.

Es müssen die genauen Gehalte an Sulfat und Chlorid bekannt sein, um die Konzentration für jedes Ion in den Lösungen genau berechnen zu können. Die zuvor genannten 50 mg/l und 150 mg/l dienen lediglich als Richtwerte.

Alternativ können auch kommerziell erhältliche Stammlösungen verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Lösungen auf primäre Stammlösungen oder auf zertifizierte Referenzmaterialien rückgeführt werden können. Weiterhin dürfen im Fall des Einsatzes von Ein-Element-Stammlösungen keine anderen Analyten enthalten sein.

7.2 Kalibrierlösungen. Die Stammlösungen (7.1) werden so in fünf Messkolben gegeben und mit Wasser (4.3) verdünnt, dass sich fünf Kalibrierlösungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Ionenkonzentrationen ergeben.

Die Kalibrierlösungen sind täglich neu anzusetzen.

Tabelle 1 — Ionenkonzentrationen für die Kalibrierlösungen

Lösung	Sulfat mg/l	Chlorid mg/l
1 (Null-Lösung)	0	0
2	1,0	2,0
3	2,0	5,0
4	5,0	10,0
5	10,0	20,0

8 Vorbereitung der Geräte

8.1 Einstellungen

Weil Geräte von unterschiedlichen Herstellern auch unterschiedlich konfiguriert und eingestellt werden müssen, ist es schwierig, ein genaues Vorgehen vorzuschreiben. Es sind daher die Angaben des Herstellers für Aufbau und Einstellung der Geräte mit wässrigen Lösungen zu befolgen.

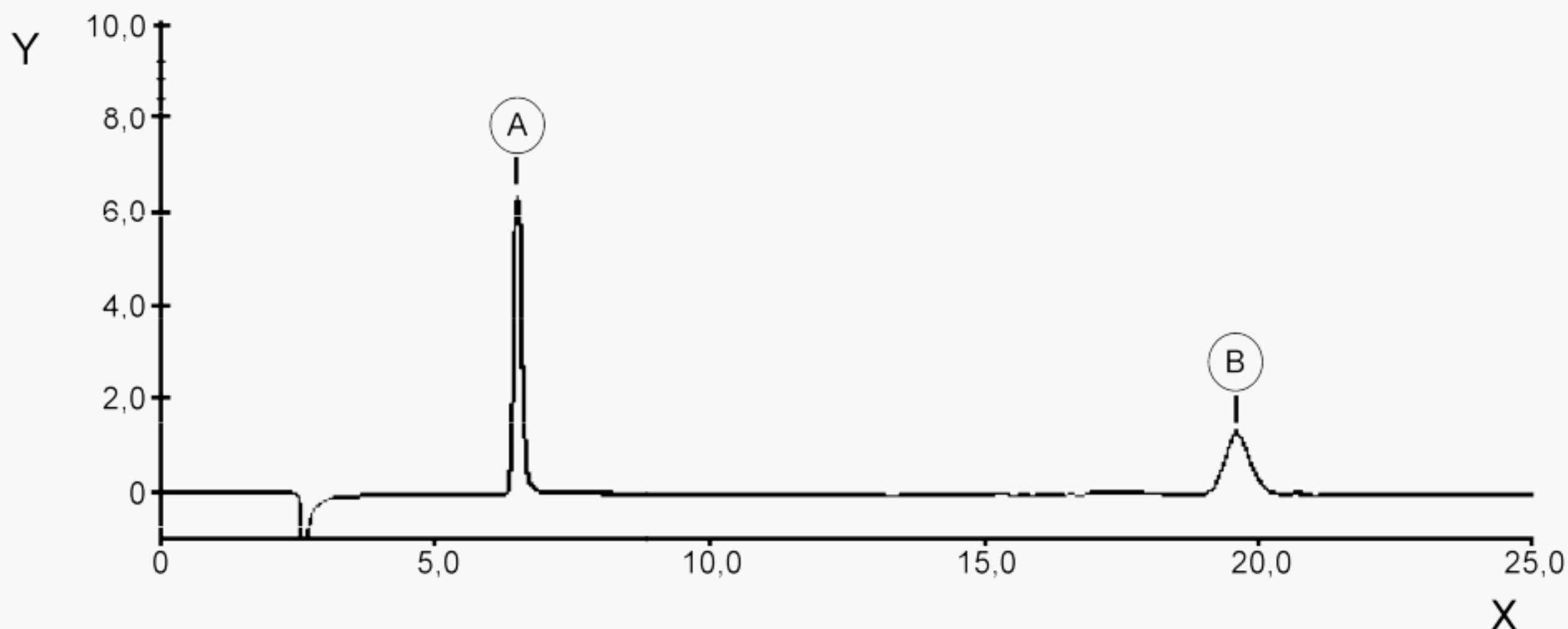
8.2 Kalibrierung

Es werden von jeder Kalibrierlösung (7.2) jeweils 25 µl (5.1.1) in den Chromatographen injiziert und in den erhaltenen Chromatogrammen die Peakflächen für Chlorid und Sulfat ermittelt. Dabei sind für jede Lösung zwei Messungen durchzuführen, deren mittlere Peakfläche dann dem entsprechenden Ion zugeordnet wird.

Anschließend werden mit linearer Regression aus diesen Messungen die Kalibrierkurven für Chlorid und Sulfat erstellt, wobei die Peakflächen gegen die zu erwartende Ionenkonzentration aufgetragen werden.

Ein Chromatogramm für eine Kalibrierlösung von jeweils 5 mg/l Chlorid und Sulfat ist in Bild 1 gezeigt (zeigt das Detektorsignal gegen die Zeit).

ANMERKUNG Falls die Graphik für die Kalibrierlösungen nicht lineare Kalibrierkurven ausweist (gemeint ist ein Korrelationskoeffizient (r) von weniger als 0,99), sollte das Vorgehen auf Fehler untersucht werden. Falls erforderlich, sollte die Kalibrierung, beginnend mit Abschnitt 7, wiederholt werden.



Legende

- A Chlorid
- B Sulfat
- x Zeit (min)
- y Detektorsignal (µS)

Bild 1 — Beispiel für ein Chromatogramm für eine Kalibrierlösung

9 Durchführung

9.1 Probenvorbereitung

Zur Vermeidung von Verunreinigungen müssen alle Probenahmeschritte mit Pipetten aus Polypropylen oder automatischen Pipetten mit Einweg-Spitzen durchgeführt werden.

Vor der Probenahme aus dem Probenahmebehälter ist dieser manuell zu schütteln.

Mithilfe des Messzylinders (5.3) sind 25 ml (V_E) der Probenlösung in eine Abdampfschale (5.6) zu überführen. Der Probenteil in der Abdampfschale wird anschließend auf einem kochendem Wasserbad (5.5) bis zur Trockne eingedampft. Die Abdampfschale wird anschließend 30 min im Trockenschrank (5.8) bei 105 °C getrocknet und dann zum Abkühlen für 30 min in einen Exsikkator (5.7) gestellt.

Um den Trockenrückstand zu lösen, sind 5 ml Wasser (4.3) in die Schale zu geben und diese langsam zu erwärmen. Dieses Behandlungswasser ist dann in einen 25-ml-(V_S)-Messkolben zu überführen. Diese Behandlung mit Wasser (4.3) ist dreimal zu wiederholen. Der Messkolben wird dann bis zur Marke mit Wasser (4.3) aufgefüllt.

ANMERKUNG Die Zeit bis zum Erhalt des Trockenrückstandes beträgt gewöhnlich mehr als 2 h.

9.2 Durchführung der Messung

Es werden von jeder Messlösung (9.1) jeweils 25 µl in den Chromatographen injiziert und in den erhaltenen Chromatogrammen die Peakflächen für Chlorid und Sulfat ermittelt. Dabei sind zwei Messungen durchzuführen, deren mittlere Peakfläche dann dem entsprechenden Ion zugeordnet wird.

Falls die Ionenkonzentration höher ist als die höchste Konzentration der Kalibrierlösung, muss die Probe in geeigneter Weise mit entionisiertem Wasser (4.3) verdünnt und erneut analysiert werden. Bei der Gehaltsberechnung für die Ionen in der Ethanolprobe ist der Verdünnungsfaktor (F) zu berücksichtigen.

10 Auswertung

Anhand der jeweiligen Kalibrierkurve von Sulfat und Chlorid wird für die Probenlösung die jeweilige Konzentration E in mg/l (Sulfat und Chlorid) bestimmt.

Für die Ethanolproben werden die Ionenkonzentration C in mg/l von Chlorid und Sulfat anhand der nachfolgenden Gleichung berechnet.

$$C = \frac{E \cdot F \cdot V_S}{V_E} \quad (1)$$

Dabei ist

E die Ionenkonzentration in der Probenlösung, in mg/l;

F der Verdünnungsfaktor;

V_S das Volumen der Probenlösung, in ml;

V_E das Volumen des Probenteils, in ml.

11 Angabe der Ergebnisse

Der Gehalt an Chlorid und Sulfat ist in mg/l, gerundet auf 0,1 mg/l, angegeben.

12 Präzision

12.1 Allgemeines

Die in 12.2 und 12.3 angegebene Präzision beruht auf der statistischen Auswertung [3] von Ringversuchen.

12.2 Wiederholbarkeit r

Der Unterschied zwischen zwei Ergebnissen, die von demselben Beobachter mit demselben Prüfgerät unter konstanten Arbeitsbedingungen an derselben Probe ermittelt werden, würde bei üblicher und korrekter Anwendung des Verfahrens nur in einem von 20 Fällen die nachfolgend angegebenen Werte überschreiten.

Für Chlorid gilt:

$$r = 0,045 X + 0,125$$

Für Sulfat gilt:

$$r = 0,075 X + 0,045$$

Dabei ist

X der Mittelwert aus den beiden zu vergleichenden Ergebnissen, in mg/l.

12.3 Vergleichbarkeit R

Der Unterschied zwischen zwei einzelnen und unabhängigen Ergebnissen, die von verschiedenen Beobachtern in verschiedenen Laboratorien an gleichen Proben ermittelt werden, würde bei üblicher und korrekter Anwendung des Verfahrens nur in einem von 20 Fällen die nachfolgend angegebenen Werte überschreiten.

Für Chlorid gilt:

$$R = 0,111 X + 0,307$$

Für Sulfat gilt:

$$R = 0,206 X + 0,125$$

Dabei ist

X der Mittelwert aus den beiden zu vergleichenden Ergebnissen, in mg/l.

13 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- a) die Art und Identifizierung des geprüften Produkts;
- b) einen Hinweis auf dieses Dokument, d. h. EN 15492;
- c) das Prüfergebnis (siehe Abschnitt 11);
- d) jede Abweichung von den beschriebenen Prüfverfahren;
- e) das Prüfdatum.

Literaturhinweise

- [1] Verfahren 10, *Bestimmung des Abdampfrückstandes in Alkohol*, Anhang I der Verordnung (EG) Nr 625/2003 der Kommission vom 2. April 2003 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1623/2000 mit Durchführungsbestimmungen zur Verordnung (EG) Nr. 1493/1999 des Rates über die gemeinsame Marktorganisation für Wein bezüglich der Marktmechanismen
- [2] EN 15376:2007, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge — Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente in Ottokraftstoff — Anforderungen und Prüfverfahren*
- [3] EN ISO 4259:2006, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren (ISO 4259:2006)*

