

# Zur Frage der Anwendung verschiedener Methoden der Kennzeichnung von Heizöl Extraleicht, insbesondere im Falle von Leckverlusten

Autor(en): Ruf, H. / Rüetschi, W. / Zimmermann, P.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **54 (1963)**

Heft 2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982727>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Zur Frage der Anwendung verschiedener Methoden der Kennzeichnung von Heizöl Extraleicht, insbesondere im Falle von Leckverlusten

H. Ruf

(Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich-Dübendorf)\*

W. Rüetschi (Kantonsschule Aarau)

P. Zimmermann und C. Mosca (Chemisches Laboratorium des Kantons Aargau)

## Einleitung

Bei der großen Verbreitung der Ölfeuerung kommt es leider zufolge gewisser technischer Mängel, Korrosionsschäden oder – am häufigsten – menschlichen Versagens immer wieder vor, daß Heizöl ausläuft und (vor allem) das Wasser gefährdet. Während manche Fälle eindeutig sind, muß *die Herkunft des angetroffenen Lecköls* in andern erst mühsam eruiert werden. Dabei spielt der Vergleich des Lecköls mit den Beständen verdächtiger Lager eine wichtige Rolle. Der getroffene Entscheid kann unter Umständen von sehr großer finanzieller Konsequenz sein. Man sollte ihn deshalb auch möglichst gut fundieren.

Während es im allgemeinen nicht so schwer halten dürfte, Schmieröle von Industrieheizölen oder beide von den viel dünnflüssigeren Destillatheizölen (sog. Gasöl, unter welchen Begriff auch der Treibstoff für schnellaufende Dieselmotoren fällt) zu unterscheiden, bereitet die Differenzierung der letzteren unter sich schon erheblich größere Schwierigkeiten. Solches in der Schweiz heute als «Heizöl Extraleicht» genormtes Destillatheizöl wird in Mengen von etwa 1,7 Millionen Jahrestonnen, der ihm qualitativ nahestehende Dieseltreibstoff in einer Menge von rund 400 000 Jahrestonnen verwendet. Insgesamt rund 2,1 Millionen Jahrestonnen an «Gasöl» stehen etwa 750 000 Jahrestonnen an schweren Ölen («Heizöl Mittel», «Heizöl Schwer» und noch zähflüssigeren Industrieheizölen) gegenüber, deren Verbrauch sich zudem noch auf eine relativ viel kleinere Zahl von Großanlagen konzentriert. Deshalb führen die besagten Gasöle (Hausbrandöle und Dieseltreibstoff) relativ am häufigsten zu Leckageschäden.

Die EMPA bestimmt in solchen Fällen die normalen in der Branche üblichen physikalisch-chemischen Daten der betreffenden Öle, wie Farbe, spezifisches Gewicht, Kälteverhalten (Trübungspunkt), Viskosität, Siedeanalyse, Flammpunkt, Verkokungszahl, Anilinpunkt/Dieselindex und Schwefelgehalt. Dieses Vorgehen hat außer dem Zeit- und Kostenaufwand – die aber hier kaum entscheidend ins Gewicht fallen – den Nachteil, daß es relativ große Proben von mindestens  $\frac{1}{2}$  Liter benötigt.

Andere Laboratorien dagegen glauben mit Erfolg chromatographische Verfahren, die sich bei vielen Trennaufgaben als nützlich erwiesen haben, auch für

---

\* Siehe auch EMPA-Bericht Nr. 86 045 vom August 1962.

die Identifizierung von Kohlenwasserstoffgemischen, wie Gasölen, anwenden zu können und haben damit in gewissen Fällen auch unbestreitbar Erfolge erzielt. Sie haben die Vorteile, daß sie sich bereits mit sehr kleinen Substanzmengen durchführen lassen und daß sie relativ geringen Arbeitsaufwand bedingen. Zwei derartige, in der Praxis angewandte Methoden sind in Anhang I und II kurz beschrieben.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, ein möglichst breites Spektrum heute handelsüblicher Heizöle Extraleicht nach den verschiedenen Arbeitsweisen zu charakterisieren und die Resultate zu vergleichen. Weiter war vor allem zu entscheiden, ob die bisher an der EMPA angewandte elabourierte physikalisch-chemische Kennzeichnung mit genügender Sicherheit durch die einfacheren chromatographischen Methoden zu ersetzen wäre.

In einem Rundschreiben wurden die Importeure deshalb ersucht, repräsentative Muster der von ihnen vertriebenen «Heizöl Extraleicht»-Sorten zur Verfügung zu stellen. Es sind hierauf, vor allem von den größeren Firmen, insgesamt 17 Muster eingegangen. Sie entstammen den Firmen:

BP, Caltex, Esso, Gulf, A. H. Meyer, Shell und Total,  
denen hiermit für ihre Mitarbeit gedankt sei.

### **Physikalisch-chemische Charakterisierung der Proben nach den in der Branche üblichen Methoden**

Die Proben wurden zuerst einer normalen physikalisch-chemischen Charakterisierung nach den für solche Zwecke in der Branche üblichen und international genormten IP- und ASTM- (resp. SNV-) Methoden unterworfen. Zusätzlich wurden auch noch der Brechungsindex und vom Destillat bis 300 °C der Gehalt an Olefinen und Aromaten nach der FIA-Methode bestimmt.

Die erhaltenen Resultate der mit den Code-Bezeichnungen A – R versehenen Proben sind *Tabelle I* zu entnehmen. Die Siedeanalysen werden zu Vergleichszwecken zweckmäßig graphisch ausgewertet.\*

Man sieht, daß sich zur Identifizierung verschiedener Gasölposten vor allem spezifisches Gewicht, Kälteverhalten (Trübungspunkt), Viskosität, Siedeanalyse, Flammpunkt, Schwefelgehalt, Anilinpunkt/Dieselindex und Brechungsindex eignen, während sich beim handelsüblichen Heizöl Extraleicht bezüglich Verkokungszahl und Olefin/Aromatengehalt nur kleine Unterschiede ergeben, die praktisch fast in die Fehlergrenzen fallen. Auch der Farbe darf man bei einer in diesem Zusammenhang häufig dem Boden entnommenen Probe keine zu große Bedeutung beimessen, weil sie schon durch Spuren dunkler Öle verdorben wird. In *Tabelle II* wurden die verschiedenen Öle jeweils nach steigenden Werten folgender Bestimmungen: Spezif. Gewicht, Trübungspunkt, Viskosität, Siedeanalyse (10, 50 und 90 Vol. % Destillat – Temperatur), Flammpunkt, Schwefelgehalt, Anilinpunkt

\* Das Kurvenblatt aus EMPA-Bericht Nr. 86 045 kann von Interessenten bei der Eidg. Materialprüfungsanstalt Dübendorf bezogen werden.

und Brechungsindex eingereiht. Am Fuße jeder Kolonne ist ferner die Analysen-Toleranz angegeben. (Sog. Reproduzierbarkeit, d. h. maximale Abweichungen die sich beim gleichen Laboranten, bei Verwendung derselben Apparatur ergeben dürfen – Angaben nach den IP-Methoden.)

Eine solche komplette physikalisch-chemische Charakterisierung ist gewiß etwas umtrieblig und verlangt Proben von mindestens etwa  $\frac{1}{2}$  Liter. Sie hat aber den großen Vorteil, daß alle Eigenschaften zahlenmäßig und unabhängig vom Ermessen des Ausführenden nach bekannten Standardmethoden mit guter Genauigkeit bestimmt werden können. Auch basiert das Urteil in diesem Fall nicht nur auf dem Vergleich einer einzigen (auch bei sonst deutlich verschiedenen Ölen u. U. ähnlichen) Eigenschaft, sondern der Kombination von 8 verschiedenen Kriterien.

### Chromatographische Untersuchung

Diese geschah, wie erwähnt, nach den in den Beilagen I und II skizzierten Methoden durch die Abwasserabteilung des Chemischen Laboratoriums des Kantons Aargau (*Dr. P. Zimmermann* und *Dr. C. Mosca*) einerseits und *Prof. Dr. W. Rüetschi* der Kantonsschule Aarau andererseits.

#### a) Die Kapillaranalyse

(ausgeführt im chemischen Laboratorium des Kantons Aargau)

Die 17 Proben wurden zweimal, von verschiedenen Laboranten, einmal ohne und das zweite Mal mit Kenntnis der Identität der Proben untersucht. Dabei ergaben sich relativ stark voneinander abweichende und sich teilweise widersprechende Resultate. Im Folgenden sollen nur die zweiten, von einem besonders routinierten Laboranten und unter Kenntnis der Identität der Proben erhaltenen Resultate zum Vergleich herangezogen werden:

#### *Kapillaranalyse von Ölproben (Leichtöl)*

Durchführung: Zeitschrift *analyt. Chemie* 1954, 141, Seite 377, mit dem Unterschied, daß von jedem Öl 5 Tropfen /  $50 \text{ cm}^3$  Äther verwendet wurden.

*Methode:* Frontalentwicklung, aufsteigend, offen

*Papier:* Whatman Nr. 1,  $2 \times 30 \text{ cm}$  mit Äther gewaschen

*Eintauchtiefe:* 1 cm

*Dauer:* über Nacht (vor Luftzug geschützt)

*Vorbereitung der Proben:* 5 Normaltropfen Öl (Ph. H. V.) + 50 ml Äther

*Auswertung:* im UV-Licht

*Resultat der Untersuchung:* Die 20 Öle (die Proben A = S, L = U und B = T waren identisch) konnten in 12 Gruppen und Einzelöle differenziert werden:

Tabelle I

## Physikalisch-chemische Routineuntersuchung

| Probenbezeichnung                                   | A (= S)        | B (= T)             | C              | D               | E               | F                   |
|---|----------------|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| Aussehen  | gelb, klar     | grünlich-gelb, klar | gelblich, klar | gelb, klar      | gelb, klar      | grünlich-gelb, klar |
| Farbe NPA   | 2 <sup>-</sup> | 1                   | 1 <sup>-</sup> | 1½ <sup>-</sup> | 1½ <sup>-</sup> | 1                   |
| spezifisches Gewicht/15 °C                          | 0,840          | 0,820               | 0,834          | 0,828           | 0,824           | 0,820               |
| Trübungspunkt °C                                    | -12            | -13                 | -10            | -11             | -12             | -14                 |
| Viskosität / 20 °C cSt                              | 4,08           | 3,39                | 4,69           | 3,86            | 3,62            | 3,57                |
| Siedeanalyse  |                |                     |                |                 |                 |                     |
| Beginn °C   | 177            | 168                 | 174            | 168             | 178             | 176                 |
| 10 Vol. % Destillat °C                              | 213            | 199                 | 220            | 206             | 209             | 210                 |
| 20 Vol. % Destillat °C                              | 227            | 211                 | 238            | 223             | 221             | 222                 |
| 30 Vol. % Destillat °C                              | 241            | 223                 | 253            | 237             | 233             | 232                 |
| 40 Vol. % Destillat °C                              | 255            | 238                 | 265½           | 251             | 244             | 244                 |
| 50 Vol. % Destillat °C                              | 267            | 253                 | 277            | 264             | 256             | 256                 |
| 60 Vol. % Destillat °C                              | 281            | 267                 | 289            | 276             | 269             | 268                 |
| 70 Vol. % Destillat °C                              | 294            | 281                 | 300            | 289             | 283             | 281                 |
| 80 Vol. % Destillat °C                              | 310            | 295                 | 312            | 303             | 298             | 295                 |
| 90 Vol. % Destillat °C                              | 330            | 314                 | 326            | 321             | 318             | 315                 |
| Siedende °C   | 365            | 345                 | 350            | 353             | 361             | 349                 |
| bis 300 °C Vol. %                                   | 74             | 83                  | 70             | 78              | 81½             | 83                  |
| Kennziffer °C                                       | 269½           | 254½                | 275            | 263½            | 260             | 258                 |
| Flammpunkt PM °C                                    | 71             | 58                  | 73             | 63              | 67              | 65                  |
| Schwefel Gew. %                                     | 0,73           | 0,34                | 0,92           | 0,76            | 0,68            | 0,26                |
| Aromaten Vol. %*                                    | 22½            | 20                  | 22½            | 19½             | 19½             | 20½                 |
| Olefine Vol. %*                                     | ½              | ½                   | ½              | ½               | ½               | ½                   |
| Anilinpunkt °C                                      | 67,0           | 69,4                | 71,0           | 69,8            | 69,2            | 70,2                |
| API Diesel-Index                                    | 56½            | 64                  | 61             | 62              | 63              | 65                  |
| Verkokungszahl Gew. %<br>(auf 10 % Dest. Rückstand) | 0,04           | 0,02                | 0,03           | 0,03            | 0,03            | 0,01                |
| Brchungsindex <sup>n</sup> D/20                     | 1,4675         | 1,4575              | 1,4655         | 1,4619          | 1,4598          | 1,4576              |

\* vom Destillat bis 300 °C

Tabelle 1 (Fortsetzung)

## Physikalisch-chemische Routineuntersuchung

| Probenbezeichnung                                   | G                     | H               | I               | K          | L (= U)         | M          |
|---|-----------------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| Aussehen  | fast farblos,<br>klar | gelb, klar      | gelb, klar      | gelb, klar | gelb, klar      | gelb, klar |
| Farbe NPA   | 1 <sup>-</sup>        | 1½ <sup>-</sup> | 1½ <sup>-</sup> | 1          | 1½ <sup>-</sup> | 1          |
| spezifisches Gewicht/15 °C                          | 0,831                 | 0,826           | 0,825           | 0,822      | 0,831           | 0,826      |
| Trübungspunkt °C                                    | -16                   | -14             | -13             | -13        | -9              | -14        |
| Viskosität / 20 °C cSt                              | 4,19                  | 3,60            | 3,50            | 3,44       | 3,96            | 3,36       |
| Siedeanalyse  |                       |                 |                 |            |                 |            |
| Beginn °C   | 200                   | 173             | 172             | 173        | 176             | 165        |
| 10 Vol. % Destillat °C                              | 231                   | 208             | 207             | 205        | 211             | 203        |
| 20 Vol. % Destillat °C                              | 240                   | 218             | 219             | 216        | 225             | 215        |
| 30 Vol. % Destillat °C                              | 248                   | 229             | 230½            | 228        | 239             | 227        |
| 40 Vol. % Destillat °C                              | 256                   | 241             | 242             | 240        | 251             | 239        |
| 50 Vol. % Destillat °C                              | 264                   | 253             | 254             | 253        | 263             | 251        |
| 60 Vol. % Destillat °C                              | 272                   | 265             | 266             | 267        | 275             | 264        |
| 70 Vol. % Destillat °C                              | 282                   | 279             | 280             | 281        | 289             | 278        |
| 80 Vol. % Destillat °C                              | 293                   | 295             | 295             | 297        | 305             | 293        |
| 90 Vol. % Destillat °C                              | 309                   | 314             | 315             | 318        | 325             | 313        |
| Siedende °C   | 341                   | 350             | 353             | 353        | 363             | 346        |
| bis 300 °C Vol. %                                   | 85                    | 83              | 82½             | 81½        | 77              | 84         |
| Kennziffer °C                                       | 267                   | 257             | 257½            | 257        | 266             | 254        |
| Flammpunkt PM °C                                    | 86                    | 65              | 63              | 65         | 68              | 61         |
| Schwefel Gew. %                                     | 0,85                  | 0,61            | 0,59            | 0,65       | 0,72            | 0,42       |
| Aromaten Vol. %*                                    | 22                    | 20              | 20              | 20         | 21½             | 21½        |
| Olefine Vol. %*                                     | ½                     | ½               | ½               | ½          | ½               | ½          |
| Anilinpunkt °C                                      | 69,4                  | 68,6            | 68,4            | 68,8       | 68,6            | 67,0       |
| API Diesel-Index                                    | 60½                   | 62              | 62              | 63         | 60              | 60½        |
| Verkokungszahl Gew. %<br>(auf 10 % Dest. Rückstand) | 0,02                  | 0,03            | 0,03            | 0,03       | 0,05            | 0,04       |
| Brechungsindex <sup>n</sup> D <sup>20</sup>         | 1,4634                | 1,4603          | 1,4600          | 1,4583     | 1,4636          | 1,4603     |

\* vom Destillat bis 300 °C

## Physikalisch-chemische Routineuntersuchung

| Probenbezeichnung                                   | N                   | O              | P               | Q                  | R               |
|---|---------------------|----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| Aussehen  | grünlich-gelb, klar | gelb, klar     | gelb, klar      | fast farblos, klar | gelb, klar      |
| Farbe NPA   | 1 <sup>-</sup>      | 1 <sup>-</sup> | 1½ <sup>-</sup> | 1 <sup>-</sup>     | 1½ <sup>-</sup> |
| spezifisches Gewicht/15 °C                          | 0,288               | 0,821          | 0,829           | 0,825              | 0,830           |
| Trübungspunkt °C                                    | -12                 | -18            | -11             | -12                | -8              |
| Viskosität / 20 °C cSt                              | 3,81                | 3,27           | 3,79            | 3,82               | 4,05            |
| Siedeanalyse  |                     |                |                 |                    |                 |
| Beginn °C   | 178                 | 173            | 173             | 176                | 165             |
| 10 Vol. % Destillat °C                              | 207                 | 200            | 208             | 211                | 210             |
| 20 Vol. % Destillat °C                              | 221                 | 215            | 221             | 223                | 224             |
| 30 Vol. % Destillat °C                              | 233                 | 225            | 233             | 233                | 240             |
| 40 Vol. % Destillat °C                              | 246                 | 235            | 245             | 246                | 254             |
| 50 Vol. % Destillat °C                              | 258                 | 249            | 258             | 260                | 267             |
| 60 Vol. % Destillat °C                              | 272                 | 263            | 271             | 273                | 280             |
| 70 Vol. % Destillat °C                              | 286                 | 277            | 285             | 287                | 294             |
| 80 Vol. % Destillat °C                              | 300                 | 293            | 300             | 303                | 310             |
| 90 Vol. % Destillat °C                              | 318                 | 310            | 319             | 322                | 332             |
| Siedende °C   | 354                 | 341            | 358             | 362                | 370             |
| bis 300 °C Vol. %                                   | 80                  | 84½            | 80              | 78½                | 74              |
| Kennziffer °C                                       | 260½                | 252½           | 261             | 263                | 269             |
| Flammpunkt PM °C                                    | 69                  | 65             | 66              | 67                 | 65              |
| Schwefel Gew. %                                     | 0,58                | 0,74           | 0,64            | 0,63               | 0,81            |
| Aromaten Vol. %*                                    | 19                  | 20             | 20              | 20                 | 22              |
| Olefine Vol. %*                                     | ½                   | ½              | ½               | ½                  | ½               |
| Anilinpunkt °C                                      | 71,6                | 67,8           | 68,6            | 70,4               | 69,2            |
| API Diesel-Index                                    | 65½                 | 62½            | 61              | 63½                | 61              |
| Verkokungszahl Gew. %<br>(auf 10 % Dest. Rückstand) | 0,02                | 0,03           | 0,03            | 0,02               | 0,04            |
| Brechungsindex n <sub>D</sub> <sup>20</sup>         | 1,4582              | 1,4586         | 1,4622          | 1,4602             | 1,4638          |

\* vom Destillat bis 300 °C

| Spezifisches Gewicht |         | Trübungspunkt °C |     | Viskosität 20 °C, cSt |        | Siedeanalyse 10 % |     | Siedeanalyse 50 % |     |
|----------------------|---------|------------------|-----|-----------------------|--------|-------------------|-----|-------------------|-----|
| F                    | 0,820   | O                | -18 | O                     | 3,27   | B                 | 199 | O                 | 249 |
| B = T                | 0,820   | G                | -16 | M                     | 3,36   | O                 | 200 | M                 | 251 |
| O                    | 0,821   | F                | -14 | B                     | 3,39   | M                 | 203 | B                 | 253 |
| N                    | 0,822   | M                | -14 | K                     | 3,44   | K                 | 205 | H                 | 253 |
| K                    | 0,822   | H                | -14 | I                     | 3,50   | D                 | 206 | K                 | 253 |
| E                    | 0,824   | I                | -13 | F                     | 3,57   | I                 | 207 | I                 | 254 |
| I                    | 0,825   | K                | -13 | H                     | 3,60   | N                 | 207 | E                 | 256 |
| Q                    | 0,825   | B                | -13 | E                     | 3,62   | H                 | 208 | F                 | 256 |
| H                    | 0,826   | E                | -12 | P                     | 3,79   | P                 | 208 | N                 | 258 |
| M                    | 0,826   | N                | -12 | N                     | 3,81   | E                 | 209 | P                 | 258 |
| D                    | 0,828   | Q                | -12 | Q                     | 3,82   | F                 | 210 | Q                 | 260 |
| P                    | 0,829   | A                | -12 | D                     | 3,86   | R                 | 210 | L                 | 263 |
| R                    | 0,830   | D                | -11 | L                     | 3,96   | L                 | 211 | D                 | 264 |
| L = U                | 0,830   | P                | -11 | R                     | 4,05   | Q                 | 211 | G                 | 264 |
| G                    | 0,831   | C                | -10 | A                     | 4,08   | A                 | 213 | A                 | 267 |
| C                    | 0,834   | L                | -9  | G                     | 4,19   | C                 | 220 | R                 | 267 |
| A                    | 0,840   | R                | -8  | C                     | 4,69   | G                 | 231 | C                 | 277 |
|                      | ± 0,001 |                  | ± 1 |                       | ± 0,10 |                   | ± 3 |                   | ± 3 |

|     |      |   | <i>Farbe des Öles</i> |
|-----|------|---|-----------------------|
| G   | Q    | C | dunkel                |
| KN  | BFOT |   | ↓                     |
| DHI |      |   | ↓                     |
| R   | P    | M | ↓                     |
| E   | LU   |   | ↓                     |
| SA  |      |   | hell                  |

Die Öle auf derselben horizontalen Linie weisen ein ähnliches aber doch noch deutlich unterscheidbares Verhalten im UV-Licht auf.

Vergleichbare Streifen wurden nur bei genau gleicher Methodik erhalten. Es scheint, daß die erhaltenen Resultate die Verwendbarkeit der Zeitschr. analyt. Chemie-Methode bestätigen. Selbstverständlich genügt die UV-Licht-Untersuchung nicht, um die gleiche Zusammensetzung zweier Öle zu beweisen.»



## Daten nach ansteigenden Analysenwerten

| Siedeanalyse<br>90 ‰ | Flamm-<br>punkt ° C | Schwefel<br>Gew. ‰ | Anilin-<br>punkt ° C | Brechungs-<br>index |
|----------------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| G 309                | B 58                | F 0,26             | A 67,0               | B 1,4575            |
| O 310                | M 61                | B 0,34             | M 67,0               | F 1,4576            |
| M 313                | D 63                | M 0,42             | O 67,8               | N 1,4582            |
| B 314                | I 63                | N 0,58             | I 68,4               | K 1,4583            |
| H 314                | F 65                | I 0,59             | H 68,6               | O 1,4586            |
| F 315                | H 65                | H 0,61             | L 68,6               | E 1,4598            |
| I 315                | K 65                | Q 0,63             | P 68,6               | I 1,4600            |
| E 318                | O 65                | P 0,64             | K 68,8               | Q 1,4602            |
| K 318                | R 65                | K 0,65             | E 69,2               | M 1,4603            |
| N 318                | P 66                | E 0,68             | R 69,2               | H 1,4603            |
| P 319                | Q 67                | L 0,72             | B 69,4               | D 1,4619            |
| D 321                | E 67                | A 0,73             | G 69,4               | P 1,4622            |
| Q 322                | L 68                | O 0,74             | D 69,8               | G 1,4634            |
| L 325                | N 69                | D 0,76             | F 70,2               | L 1,4636            |
| C 326                | A 71                | R 0,81             | Q 70,4               | R 1,4638            |
| A 330                | C 73                | G 0,85             | C 71,0               | C 1,4655            |
| R 332                | G 86                | C 0,92             | N 71,6               | A 1,4675            |
| ± 5                  | ± 1                 | ± 0,10             | ± 0,2                | ± 0,0005            |

### b) Die dünnschichtchromatographische Untersuchung (ausgeführt von Prof. Rüetschi, Kantonsschule Aarau)

Die Versuche nach Schema a Beilage II (Tageslicht) ergaben praktisch keine oder keine auffälligen Unterschiede und fallen deshalb aus.

Die Versuche nach *Schema b* ergaben:

«der gelbgrüne Fleck ist bei folgenden Proben intensiver als bei den andern und als der bläuliche:

A, D, E, I, L, R, S und U;

der dunkle (blauviolette) Streifen ist bei den folgenden Proben schwächer als bei den andern:

F, G, N, O und T.»

Als dritte zu unterscheidende Gruppe verbleibt somit der Rest, nämlich:

B, C, H, K, M, P, und Q.

Die Versuchsserie nach *Schema d* ergab:

«merkliche Unterschiede nur beim gelben Fleck:

R nur wenig gelb,

G gelb sehr hell,

B, F und T unmittelbar über dem normalen gelb ein zweiter gelber Fleck mit Stich ins gelbgrüne.»

Alle andern Proben kämen in die gleiche Gruppe, d. h.:

A = S, C, D, E, H, I, K, L = U, M, N, O, P und Q.

## Auswertung

Nachdem sich die physikalisch-chemische Beurteilung auf 8 *verschiedene Kriterien* stützt, die nach Standardmethoden bestimmt und zahlenmäßig festgehalten werden, darf sie wohl als die elaborierteste und zuverlässigste Kennzeichnung angesprochen werden. Die Frage ist vielmehr, ob ihre Nachteile (Arbeitsaufwand, Probengröße) durch Anwendung chromatographischer Methoden mit genügender Sicherheit umgangen werden können.

### a) Vergleich physikalisch-chemische Charakterisierung und Kapillaranalyse

Er ergibt sich durch die Gegenüberstellung der Resultate von Tabelle I oder II und den oben gemachten Angaben. Dabei lassen sich leider viele Abweichungen erkennen. Zur Illustration seien nur folgende Fälle herausgegriffen:

1. *Es geht sicher nicht an*, die Öle G, Q und C als «ähnlich» (da auf gleicher Linie stehend) zu bezeichnen. Ihre physikalisch-chemischen Daten weisen eindeutig zu große Unterschiede auf.
2. Dagegen sind nach der physikalisch-chemischen Untersuchung die Öle E und K *praktisch gleich*, während sie in der Kapillaranalyse auf ganz verschiedenen Ebenen stehen.
3. B = T und F unterscheiden sich sehr wesentlich (z. B. im Schwefelgehalt) von O und dürfen deshalb *nicht als «ähnlich»* bezeichnet werden usw.

*Die Kapillaranalyse in der vorgeschlagenen Form kann daher höchstens als ein wertvolles Indiz, keineswegs jedoch als ein schlüssiger Beweis für die Identität oder umgekehrt Verschiedenheit zweier Heizöl Extraleicht-Proben angesehen werden.*

### b) Vergleich physikalisch-chemische Charakterisierung und Dünnschichtchromatographie

Er ergibt sich durch die Gegenüberstellung der Resultate von Tabelle I oder II und den auf Seite 8 gemachten Angaben.

Die Arbeitsweise nach Schema b erlaubt nur die Differenzierung zwischen drei Gruppen. Zudem sind die ähnlichen Öle B und F, dann E, K, N und Q usw. in verschiedenen Gruppen. Und schließlich entging ihr die Identität von B = T.

Nach Arbeitsweise c würden sich vier verschiedene Gruppen ergeben, wobei allerdings die letzte sehr groß ausfällt und so grundverschiedene Öle wie A und C (Anilinpunkt), M und C (Schwefel), A und K (Brechungsindex) usw. enthält. Eine Isolierung von R erscheint dagegen (da nach den physikalisch-chemischen Daten ähnlich D, L = U und ungefähr auch P) als kaum gerechtfertigt.

*Auch die Dünnschichtchromatographie in der angewandten Form vermöchte deshalb für ein zuverlässiges Urteil die physikalisch-chemische Prüfung nicht zu ersetzen.*

#### *Anhang I*

##### Kurze Beschreibung der kapillaranalytischen Charakterisierungsmethode des Kantonalen Laboratoriums Aarau

Liegt das zu charakterisierende Öl – wie es hier der Fall ist, es wird aber auch z. B. mit Petrolätherextrakten von Wasserproben gearbeitet – in reiner Form vor, so löst man 5 Normaltropfen (Ph. H. 5) desselben in 50 ml Äther. In diese Lösung taucht man einen Streifen ( $2 \times 30$  cm) mit Äther gewaschenes Filterpapier Whatman Nr. 1, 1 cm tief ein, läßt über Nacht (vor Luftzug geschützt) aufsteigen, worauf man das Bild im ultravioletten Licht betrachtet. Es treten im allgemeinen Zonen hellblauer bis violettblauer oder graublauer Fluoreszenz, manchmal auch deutliche mehr oder weniger stark leuchtende gelbe Streifen auf.

Die Bilder verschiedener Öle werden miteinander verglichen.

#### *Anhang II*

##### Kurze Beschreibung der von Prof. Rüetschi angewandten dünnschichtchromatographischen Untersuchung

Auf die mit «Kieselgel G (Merck)» beschichteten Glasplatten wird mit einem dünn ausgezogenen Glasstab so viel vom betreffenden Öl gegeben, daß ein Fleck von 3 – 4 mm  $\phi$  entsteht. Als Fließmittel verwendet man mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigtes und destilliertes Hexan. Die Beurteilung des Chromatogramms geschah:

- a) am Tageslicht,
- b) unter einer UV-Lampe,
- c) nach Besprühen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erhitzen während 20 Minuten bei  $120^\circ \text{C}$  im Trockenschrank,
- d) wie c), aber Beobachtung im UV-Licht.

#### *Zusammenfassung*

Bei Heizöl-Leckagen muß oft die Identität des ausgetretenen Öles mit Lagerbeständen der Umgebung abgeklärt werden. Der Entscheid ist u. U. von großer finanzieller Tragweite und muß deshalb möglichst gut fundiert sein.

Am zuverlässigsten erscheint die möglichst ausführliche physikalisch-chemische Charakterisierung nach den in der Branche üblichen Standardmethoden, gestattet sie doch eine ganze Reihe von Kriterien unabhängig voneinander und mit guter Genauigkeit zahlen-

mäßig festzulegen. Sie hat aber den Nachteil, daß sie relativ umtriebig ist, nur von einem entsprechend eingerichteten Laboratorium durchgeführt werden kann und vor allem relativ große Proben benötigt.

Es war deshalb abzuklären, ob sich diese Methode mit genügender Zuverlässigkeit auch durch eine nur sehr wenig Probe und einen bescheidenen Arbeitsaufwand bedingende chromatographische Methode (Kapillaranalyse, Dünnschichtchromatographie) ersetzen ließe.

Die Versuche haben ergeben, daß die chromatographischen Methoden in der heute vorliegenden Form bei den in diesem Zusammenhang in unserm Land besonders wichtigen Gasölen (Heizöl Extraleicht, Dieseltreibstoff) höchstens ein wertvolles Indiz, keineswegs jedoch (für sich) den Beweis für die Identität oder Unterschiedlichkeit zweier solcher Öle liefern können.

### *Résumé*

Il importe souvent de déterminer si une huile recueillie provenant manifestement de fuites est identique à l'une ou l'autre des huiles stockées dans le voisinage. La réponse à cette question peut avoir une grande portée financière, elle doit donc reposer sur des preuves solides.

La caractérisation physique et chimique aussi complète que possible, selon les modes opératoires normalisés, couramment utilisés dans la branche, paraît être la méthode la plus sûre, étant donné qu'elle permet de fixer numériquement et avec une précision satisfaisante toute une série de critères indépendants les uns des autres. Elle présente cependant l'inconvénient d'une relative complexité, de ne pouvoir s'exécuter que dans des laboratoires équipés en conséquence et surtout d'exiger des échantillons relativement importants.

On s'est dès lors demandé, si cette méthode pourrait être remplacée avantageusement par une méthode chromatographique (analyse capillaire, chromatographie sur couche mince) qui nécessite seulement de faibles quantités de substance et occasionne moins de travail.

Les essais ont malheureusement montré que, dans le cas des gasoils (huiles combustibles extra-légères, carburants Diesel) dont l'importance est, à ce point de vue, considérable dans notre pays, les méthodes chromatographiques sous leur forme d'emploi courante aujourd'hui, peuvent fournir tout au plus des indications précieuses, mais sont incapables, à elles seules, d'apporter la preuve que deux huiles sont ou ne sont pas identiques.

### *Summary*

In the event of oil leakages it often becomes necessary to compare the escaped oil with the contents of surrounding storage facilities. The decision arrived at may prove to be of considerable financial consequences and should, therefore, be wellfounded.

A reliable procedure seems to be an extensive physical-chemical analysis using the wellknown standard methods. One thus obtains a number of criteria determined independently, with suitable accuracy and expressed as figures. The method, however, has the drawback of being somewhat timeconsuming, requiring an experienced laboratory and, last but not least, a rather large oil sample.

It, therefore, was desirable to investigate whether a convenient chromatographic method (capillary analysis, thin layer chromatography) needing but a few drops of oil could also be used with sufficient reliability.

The results of our trials suggest that the chromatographic tests as used, and on their own, can at most serve as a useful indication, but not as proof of identity or otherwise, of gasoil samples of different origin.