

DIN EN 16997



ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2016-06-22

Entwurf**Flüssige Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Schwefelgehalts in ethanolhaltigem Mineralöl E85 –
Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz Spektrometrie-Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16997:2016**

Liquid petroleum products –
Determination of the sulfur content in ethanol containing petrol E85 –
Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method;
German and English version prEN 16997:2016

Détermination de la teneur en sulfur –
Méthode de fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde;
Version allemande et anglaise prEN 16997:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-04-22 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an stellungnahme@fam-hamburg.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, 22205 Hamburg, Postfach 60 05 49 (Hausanschrift: Überseering 40, 22297 Hamburg).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 29 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16997:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-11 AA „Atomspektrometrie“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 16997 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

**Flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Schwefelgehalts in
ethanolhaltigem Mineralöl E85 — Wellenlängendispersives
Röntgenfluoreszenz Spektrometrie-Verfahren**

Détermination de la teneur en sulfur — Méthode de fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde

*Liquid petroleum products — Determination of the sulfur content in ethanol containing petrol E85 — Wavelength
dispersive X-ray fluorescence spectrometric method*

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Reagenzien und Werkstoffe	4
5 Prüfeinrichtung	5
6 Proben und Probenahme	6
7 Vorbereitung von Kalibrierlösungen	6
7.1 Interferenzen	6
7.1.1 Hintergrund	6
7.1.2 FP-Methode	6
7.1.3 Korrekturtabelle	6
7.2 Blindlösung zur Kalibrierung	6
7.3 Stammlösung	6
7.4 Kalibrierlösungen	7
7.5 Lagerung und Stabilität der Kalibrierlösungen	7
8 Einstellungen	7
8.1 Messparameter	7
8.2 Optimierung	7
8.2.1 Monochromatische Anregung	7
8.2.2 Polychromatische Anregung	7
8.3 Leistungsüberprüfung des Spektrometers	8
9 Kalibrierung	8
9.1 Allgemeines	8
9.2 Kalibrierlösungen	8
9.3 Kalibrierkurven	8
9.3.1 Kalibrierung ohne Matrixkorrektur	8
9.3.2 Kalibrierung mit Matrixkorrektur	9
9.4 Überprüfung	9
10 Verfahrensanweisung	10
11 Angabe der Ergebnisse	11
12 Präzision	11
12.1 Wiederholbarkeit	11
12.2 Vergleichbarkeit	11
13 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Hintergrund der Fundamental-Parameter-Methode	13
Literaturhinweise	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16997:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Die in diesem Dokument beschriebene Methode basiert auf EN ISO 20884 [1] und EN 15485 [2].

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Prüfverfahren (WDXRF) zur Bestimmung des Schwefelgehalts in Ethanolkraftstoff (E85) von 5 mg/kg bis 20 mg/kg unter Verwendung von entweder monochromatischen oder polychromatischen Instrumenten fest.

ANMERKUNG Für die Anwendung dieser Europäischen Norm werden die Begriffe „% (m/m)“ und „% (V/V)“ verwendet, um den Massenanteil (μ) bzw. den Volumenanteil (φ) eines Materials darzustellen.

WARNUNG — Die Anwendung dieser Norm kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieser 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.

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).

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

EN ISO 22854, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Kohlenwasserstoffgruppen und der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Kraftstoffen für Kraftfahrzeugmotoren und in Ethanolkraftstoff (E85) — Multidimensionales gaschromatographisches Verfahren (ISO 22854)*

3 Kurzbeschreibung

Die zu analysierende Probe wird in einer Probenzelle der Primärstrahlung einer Röntgenröhre ausgesetzt. Die Zählraten der S-K α -Röntgenfluoreszenz und die Zählrate der Untergrundstrahlung werden gemessen. Die Korrelation zwischen Impulsrate und Konzentration wird von einer Software berechnet. Die Matrixeffekte werden entweder auf Basis von Fundamentalparametern oder unter Verwendung einer Korrekturtabelle ausgeglichen. Der Schwefelgehalt wird dann mit Hilfe dieser Kalibrierung bestimmt.

4 Reagenzien und Werkstoffe

4.1 Dibutylsulfid, nominaler Schwefelgehalt 21,92 % (m/m), oder

4.2 Dibutyldisulfid, nominaler Schwefelgehalt 35,95 % (m/m), zur Verwendung als Kalibriersubstanz für Schwefel.

4.3. Ethanol absolut, mit einer Reinheit von mindestens 99 %, zur Verwendung als Verbindung der Blindlösung, hoher Reinheitsgrad, mit einem Schwefelgehalt von < 1 mg/kg. Die Blindlösung wird vor Gebrauch mit dem Spektrometer (5.1) überprüft. Dabei darf kein Anzeichen für Schwefel nachweisbar sein.

4.4 n-Heptan absolut, mit einer Reinheit von mindestens 99 %, zur Verwendung als Verbindung der Blindlösung, hoher Reinheitsgrad, mit einem Schwefelgehalt von < 1 mg/kg. Die Blindlösung wird vor Gebrauch mit dem Spektrometer (5.1) überprüft. Dabei darf kein Anzeichen für Schwefel nachweisbar sein.

5 Prüfeinrichtung

5.1 Software zur Einstellung einer Kalibrierung sowie zur Anwendung der Fundamental-Parameter-Methode zur Berechnung des entsprechenden Korrekturfaktors für den variierenden Ethanolgehalt in der Probe bei der Kalibrierung und der Verwendung derartiger Kalibrierung während der Auswertung der Proben. Die Software kann Teil der Gerätesoftware sein; eine separate Software ist ebenfalls möglich. Ist eine Software zur Anwendung der Fundamental-Parameter-Methode nicht vorhanden, darf die Korrekturtabelle (siehe Tabelle 3) angewendet werden. Die Korrekturfaktoren in Tabelle 3 gelten nur für monochromatische Anregung.

5.2 Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, das die Zählraten von S K-L_{2,3}-Röntgenfluoreszenzstrahlung und Untergrundstrahlung messen kann. Aufgrund der grundsätzlich niedrigen Untergrundstrahlung, die von Instrumenten, die eine monochromatische Strahlung zur Anregung verwenden, erzeugt wird, ist es nicht verpflichtend, die Untergrundstrahlung zu messen, wenn diese Art von Instrument verwendet wird. Die Mindestanforderungen an das Spektrometer sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 — Spektrometeranforderungen

Komponente	Polychromatische Anregung	Monochromatische Anregung
Anode	Rhodium, Scandium oder Chrom	Rhodium, Scandium, Chrom oder Titan
Spannung ^a	Mindestens 30 kV (S) Mindestens 50 kV (Compton)	Mindestens 30 kV
Strom ^a	Mindestens 33 mA (S) Mindestens 20 mA (Compton)	Mindestens 0,1 mA
Kollimator oder Optik	Grober Kollimator	Monochromator
Analysatorkristall	Germanium, Pentaerythrit oder Graphit LIF200 für Rh (Compton)	Germanium, Pentaerythrit oder Graphit
Strahlengang ^b	Vakuum oder Helium	Vakuum oder Helium
Probenbecherfenster ^c	Polyesterfolie, maximal 4 µm	Polyesterfolie, maximal 4 µm
Detektor	Proportionalzähler mit Impulshöhenanalysator (S) Szintillationszähler mit Impulshöhenanalysator (Compton)	Proportionalzähler mit Einkanalanalysator
Wellenlängen	S K-L _{2,3} bei 0,537 3 nm Untergrundstrahlung bei 0,545 nm Compton-Signal des Elements der Röhrenanode ^d	S K-L _{2,3} bei 0,537 3 nm

^a Energiesparende Systeme dürfen verwendet werden, unter der Voraussetzung, dass sie die in Abschnitt 12 festgelegten Präzisionsanforderungen erfüllen.

^b Bei Instrumenten, die Vakuum verwenden, wird die Probe nicht direkt dem Vakuum des Strahlengangs ausgesetzt; stattdessen wird sie durch ein sekundäres Fenster getrennt.

^c Polyesterfolie wird bevorzugt verwendet, da Proben von sehr hohem Aromatengehalt die Polycarbonatfolie auflösen können. Manche Folientypen enthalten möglicherweise Spuren von Silizium, Calcium und Schwefel. Die Effekte sollten sich jedoch ausgleichen, wenn Proben und Standards bei der Analyse denselben Satz Folie verwenden. Zur Vermeidung von Verzerrungen, ist es von Bedeutung, dass Proben, Standards und Blindproben mit demselben Satz Folie gemessen werden. Es können auch andere Materialien der Probenfenster mit derselben oder einer besseren Absorptionsfähigkeit, Reinheit und Stabilität verwendet werden.

^d Da die Linienposition des Compton-Peaks der Röhrenlinie auch von der Geometrie des Spektrometers abhängt, ist es nicht möglich, die absolute Position/Wellenlänge darzustellen. Die Linienposition kann mit dem 0-Standard (Blank) eingestellt werden. Der Compton-Peak ist ein breiter Peak am energieschwachen/hohen 2-theta-Winkel des normalen (Rayleigh) Signals der Röhrenanode.

5.3 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.

6 Proben und Probenahme

Sofern nicht anders festgelegt, müssen Laborproben durch die in EN ISO 3170 beschriebenen Verfahren gewonnen werden.

Es müssen Polyethylenbehälter mit hoher Dichte verwendet werden. Die Behälter sollten sorgfältig gereinigt und mit reinem Wasser gespült werden, um eine Kontamination zu vermeiden.

Proben sollten nach Entnahme aus der Hauptmenge so schnell wie möglich analysiert werden, um einen Verlust von Schwefel zu verhindern.

Unmittelbar vor Entnahme der Prüfmengen werden die Proben in ihren Behältern gut vermischt.

WICHTIG — Besonderes Augenmerk sollte darauf gelegt werden, dass eine Kontamination der Probenahmeflaschen durch Phosphor enthaltende Waschmittel vermieden wird.

7 Vorbereitung von Kalibrierlösungen

7.1 Interferenzen

7.1.1 Hintergrund

Unterschiede zwischen der Elementzusammensetzung der Prüfproben und der Kalibrierstandards können zu verzerrten Schwefelergebnissen führen. Für Proben innerhalb des Anwendungsbereiches dieses Prüfverfahrens sind Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff jene Elemente, die durch Unterschiede in den Matrizen der Kalibrierproben und Prüfproben zu einer Verzerrung beitragen. Ethanol enthaltender Ottokraftstoff, z. B. E85, hat einen hohen Sauerstoffgehalt, was zu einer signifikanten Absorption von Schwefel-K α -Strahlung und niedrigen Schwefelergebnissen führt.

7.1.2 FP-Methode

Eine Methode zur Kompensation der Matrix wird gemeinhin als Fundamental-Parameter-Methode (FP-Methode) bezeichnet; in diesem bestimmten Fall wird das Compton-Signal des RFA-Analysators verwendet. Zur Anwendung der Matrixkorrektur durch die FP-Methode sind die Herstelleranweisungen zu befolgen. Für weitere Informationen siehe auch Anhang A.

7.1.3 Korrekturtabelle

Bei Anwendung einer monochromatischen Anregung darf die Kompensation der Matrix unter Verwendung einer Korrekturtabelle (siehe Tabelle 3) erfolgen. Ein Korrekturfaktor aus der Tabelle wird durch Multiplikation der Messergebnisse mit dem Korrekturfaktor angewandt. Die Korrekturtabelle (Tabelle 3) gilt nur für monochromatische Anregung und Kalibrierung mit der in Abschnitt 7 definierten empfohlenen Kalibriermatrix.

7.2 Blindlösung zur Kalibrierung

Als Blindlösung wird eine Mischung aus 75 % (V/V) Ethanol (4.3) und 25 % (V/V) n-Heptan (4.4) verwendet.

7.3 Stammlösung

Die Menge der erforderlichen Kalibriersubstanz (4.1 oder 4.2) wird auf 0,1 mg gewogen und mit einer Blindlösung (7.1) bei Raumtemperatur verdünnt, sodass eine Stammlösung mit einem genau bekannten Schwefelgehalt (auf 1 mg/kg genau) von etwa 1 000 mg/kg erhalten wird.

ACHTUNG — Aufgrund der Flüchtigkeit der Kalibriersubstanz ist Vorsicht geboten.

7.4 Kalibrierlösungen

Die Stammlösung (7.3) wird auf 0,1 mg genau in Flaschen eingewogen und mit der Blindlösung (7.1) verdünnt, sodass Standardlösungen mit Schwefelgehalt nach Tabelle 2 durch Umrühren bei Raumtemperatur bereitgestellt werden. Der Schwefelgehalt in den Kalibrierlösungen wird in Milligramm pro Kilogramm auf 0,1 mg/kg gerundet angegeben.

7.5 Lagerung und Stabilität der Kalibrierlösungen

Kalibrierlösungen, die nach Tabelle 2 vorbereitet werden, haben beschränkte Stabilität und müssen am Tag ihrer Vorbereitung verwendet werden.

Während Stammlösungen für einen längeren Zeitraum stabil sein können, ist dies bei Kalibrierlösungen möglicherweise nicht der Fall.

Tabelle 2 — Kalibrierlösungen

	Polychromatische Anregung	Monochromatische Anregung
Nummer	Schwefelgehalt (mg/kg)	Schwefelgehalt (mg/kg)
0 (Blindlösung)	0,0	0,0
1	2,5	5,0
2	5,0	10,0
3	10,0	20,0
4	15,0	50,0
5	20,0	100,0
6	50,0	

8 Einstellungen

8.1 Messparameter

Für optimale Messparameter siehe Tabelle 1.

8.2 Optimierung

8.2.1 Monochromatische Anregung

Das Spektrometer muss in Übereinstimmung mit den Herstellerspezifikationen optimiert werden, um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Zur Optimierung wird eine Kalibrierlösung mit 100 mg/kg Schwefel empfohlen.

Die Zählzeit muss so eingestellt werden, dass die gesamten Nettocounts einer 100 mg/kg Lösung $\geq 10\,000$ ergeben. Diese optimierte Zählzeit muss sowohl für die Kalibrierung (siehe Abschnitt 9) als auch für die Messung (siehe Abschnitt 10) verwendet werden.

8.2.2 Polychromatische Anregung

Das Spektrometer muss in Übereinstimmung mit den Herstellerspezifikationen optimiert werden, um ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Zur Optimierung wird eine Kalibrierlösung mit 50 mg/kg Schwefel empfohlen.