

DIN EN 16997



ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2024-09-05
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 16997:2017-10

Entwurf

**Flüssige Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Schwefelgehalts in Ethanolkraftstoff (E85) –
Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie-Verfahren;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16997:2024**

Liquid petroleum products –
Determination of the sulfur content in Ethanol (E85) automotive fuel –
Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method;
German and English version prEN 16997:2024

Produits pétroliers liquides –
Détermination de la teneur en soufre dans des carburant automobile Ethanol (E85) –
Méthode de fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde;
Version allemande et anglaise prEN 16997:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-07-05 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument 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 möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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, Große Elbstr. 131, 22767 Hamburg.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 30 Seiten

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

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN 16997:2024 wurde vom 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 nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-12 AA „Röntgenfluoreszenz-Analyse“ im DIN-Normenausschuss 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

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 16997:2017-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Ergänzung von Abschnitt 3 „Begriffe“ und Anpassung der Nummerierung der folgenden Abschnitte;
- b) Korrektur der Gleichung (3) in 10.3.1.

Juli 2024

prEN 16997

**Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Schwefelgehalts in
Ethanolkraftstoff (E85) – Wellenlängendispersives
Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie-Verfahren**

Liquid petroleum products – Determination of the sulfur content in Ethanol (E85) automotive fuel –
Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method

Produits pétroliers liquides – Détermination de la teneur en soufre dans des carburant automobile Ethanol
(E85) – Méthode de fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Reagenzien und Werkstoffe	4
6 Prüfeinrichtung	5
7 Proben und Probenahme	5
8 Vorbereitung von Kalibrierlösungen	6
8.1 Interferenzen	6
8.1.1 Hintergrund	6
8.1.2 FP-Methode	7
8.1.3 Korrekturtabelle	7
8.2 Blindlösung zur Kalibrierung	7
8.3 Stammlösung	7
8.4 Kalibrierlösungen	7
8.5 Lagerung und Stabilität der Kalibrierlösungen	7
9 Einstellungen	8
9.1 Messparameter	8
9.2 Optimierung	8
9.2.1 Monochromatische Anregung	8
9.2.2 Polychromatische Anregung	8
9.3 Leistungsüberprüfung des Spektrometers	8
10 Kalibrierung	8
10.1 Allgemeines	8
10.2 Kalibrierlösungen	9
10.3 Kalibrierkurven	9
10.3.1 Kalibrierung ohne Matrixkorrektur	9
10.3.2 Kalibrierung mit Matrixkorrektur	9
10.4 Überprüfung	10
11 Durchführung der Messung	10
12 Angabe der Ergebnisse	11
13 Präzision	11
13.1 Allgemeines	11
13.2 Wiederholbarkeit	11
13.3 Vergleichbarkeit	11
14 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Hintergrund der Fundamental-Parameter-Methode	13
Literaturhinweise	14

Tabellen

Tabelle 1 — Spektrometeranforderungen	6
Tabelle 2 — Kalibrierlösungen, Schwefelgehalt (mg/kg)	7
Tabelle 3 — Korrekturfaktoren für Ethanolkraftstoff (E85)	11

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16997:2024) wurde vom 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 CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 16997:2017 ersetzen.

Dieses Dokument beinhaltet die folgenden wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe EN 16997:2017:

- Hinzufügung von Abschnitt 3 „Begriffe“ und entsprechende Umnummerierung der anderen Abschnitte;
- Berichtigung von Gleichung (3) in 10.3.1.

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

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Prüfverfahren (en: wavelength-dispersive X-ray fluorescence, WDXRF) zur Bestimmung des Schwefelgehalts von 5 mg/kg bis 20 mg/kg in Ethanolkraftstoff (E85) [3] mit einem Ethanolgehalt von 50 % (V/V) bis 85 % (V/V) fest, unter Verwendung von Instrumenten mit entweder monochromatischen oder mit polychromatischen Anregungsbedingungen.

ANMERKUNG 1 Schwefelgehalte über 20 mg/kg können nach Probenverdünnung mit einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt werden. Die Präzision wurde allerdings nicht für verdünnte Proben nachgewiesen.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieses Dokuments wird zur Angabe des Massenanteils (μ) einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil (φ) einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann die Anwendung gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Dieses Dokument beansprucht nicht, alle damit verbundenen Sicherheitsprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Dokuments, geeignete Sicherheits- und Gesundheitsschutzmaßnahmen vorzusehen und im Vorfeld die Anwendbarkeit von einschränkenden Vorschriften zu klären.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen (ISO 3171)*

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

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

4 Kurzbeschreibung

Die zu analysierende Probe wird in einer Probenzelle der Primärstrahlung einer Röntgenröhre ausgesetzt. Die Zählraten der SK-L_{2,3}-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.

5 Reagenzien und Werkstoffe

5.1 Allgemeines

Verbindungen mit einer Reinheit von mindestens 99 % (m/m), wie in 5.2 bis 5.4 angegeben, sind zu verwenden. Wenn die Reinheit dieser Verbindungen weniger als 99 % (m/m) beträgt, müssen die Konzentrationen und die Art aller Verunreinigungen bekannt sein.

Eine Korrektur für die chemische Verunreinigung darf erfolgen, wenn der Schwefelgehalt genau bekannt ist.

Zertifizierte Referenzmaterialien (CRM, en: certified reference material) von akkreditierten Herstellern sind geeignete Alternativen zu den in 5.2 bis 5.4 angegebenen Verbindungen.

5.2 Dibutylsulfid, nominaler Schwefelgehalt 21,92 % (m/m), oder **Dibutyldisulfid**, nominaler Schwefelgehalt 35,95 % (m/m), zur Verwendung als Kalibriersubstanz für Schwefel.

5.3 Ethanol absolut, mit einer Reinheit von mindestens 99 %, zur Verwendung als Bestandteil der Blindlösung (8.2), hoher Reinheitsgrad, mit einem Schwefelgehalt von < 1 mg/kg.

Die Blindlösung (8.2) wird vor Gebrauch mit dem Spektrometer (6.2) überprüft. Dabei darf kein Signal für Schwefel detektiert werden.

5.4 n-Heptan, mit einer Reinheit von mindestens 99 %, zur Verwendung als Bestandteil der Blindlösung (8.2), hoher Reinheitsgrad, mit einem Schwefelgehalt von < 1 mg/kg.

Die Blindlösung (8.2) wird vor Gebrauch mit dem Spektrometer (6.2) überprüft. Dabei darf kein Signal für Schwefel detektiert werden.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Software zur Erstellung einer Kalibrierung; die Software dient außerdem zur Berechnung des für die Kalibrierung benötigten, dem veränderlichen Ethanolgehalt der Probe entsprechenden Korrekturfaktors nach der Fundamental-Parameter-Methode und für die Verwendung einer solchen Kalibrierung zur 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.

6.2 Wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, das die Zählraten von SK-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, muss die Untergrundstrahlung bei Verwendung dieser Art von Instrument nicht unbedingt gemessen werden. Die Mindestanforderungen an das Spektrometer sind in Tabelle 1 angegeben.

6.3 Analysenwaage, geeignet auf 0,1 mg zu wägen.

6.4 Probenbecher und -folie, entsprechend der Konfiguration des Spektrometers, die mit den Proben kompatibel sind und vorzugsweise so wenig Schwefel wie möglich enthalten. Es wird eine minimale Becherhöhe von 5 cm empfohlen.

7 Proben und Probenahme

Sofern nicht anders festgelegt, muss die Probenahme nach EN ISO 3170 oder EN ISO 3171 durchgeführt werden.

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

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

WICHTIG — Besonderes Augenmerk sollte darauf gelegt werden, eine Kontamination der Probenahme-
flaschen durch Phosphor enthaltende Waschmittel zu vermeiden, um so der Gefahr von Interferenzen
mit Schwefel vorzubeugen.

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, höchstens 4 µm	Polyesterfolie, höchstens 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 13 festgelegten Präzisionsanforderungen erfüllen.

^b Bei Instrumenten, die Vakuum verwenden, wird die Probe nicht direkt dem Vakuum des Strahlengangs ausgesetzt, sondern durch ein sekundäres Fenster davon getrennt. Helium, min. 99,9 % Reinheit.

^c Polyesterfolie wird bevorzugt verwendet, da Proben mit sehr hohem Aromatengehalt die Polycarbonatfolie auflösen können. Manche Folientypen enthalten möglicherweise Spuren von Silizium, Calcium und Schwefel. Die Effekte sollten sich jedoch eliminieren lassen, wenn für Proben und Standards bei der Analyse derselbe Satz Folie verwendet wird. Zur Vermeidung von systematischen Abweichungen ist es wichtig, dass Proben, Standards und Blindproben mit demselben Satz Folie gemessen werden. Es können auch andere Materialien für die Probenfenster verwendet werden, wenn sie die gleiche oder bessere Absorptionsfähigkeit, Reinheit und Stabilität aufweisen.

^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 energiewachen/hohen 2-theta-Winkel des normalen (Rayleigh) Signals der Röhrenanode.

8 Vorbereitung von Kalibrierlösungen

8.1 Interferenzen

8.1.1 Hintergrund

Unterschiede zwischen der Elementzusammensetzung der Prüfproben und der Kalibrierstandards können zu systematisch abweichenden 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 systematischen Abweichung beitragen. Ethanol

enthaltender Ottokraftstoff, z. B. E85, hat einen hohen Sauerstoffgehalt, was zu einer signifikanten Absorption von S K-L_{2,3}-Strahlung und niedrigen Schwefelergebnissen führt.

8.1.2 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.

8.1.3 Korrekturtabelle

Bei Anwendung einer monochromatischen Anregung muss 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 8.4 definierten Kalibriermatrix.

8.2 Blindlösung zur Kalibrierung

Als Blindlösung (8.2) wird eine Mischung aus 75 % (V/V) Ethanol (5.3) und 25 % (V/V) n-Heptan (5.4) verwendet.

8.3 Stammlösung

Die Menge der erforderlichen Kalibriersubstanz (5.1 oder 5.2) wird auf 0,1 mg gewogen und mit der Blindlösung (8.2) bei Raumtemperatur verdünnt, so dass 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 sollte vorsichtig gearbeitet werden.

8.4 Kalibrierlösungen

Die Stammlösung (8.3) wird auf 0,1 mg in geeignete Behälter eingewogen und mit der Blindlösung (8.2) verdünnt, so dass durch Umrühren bei Raumtemperatur Kalibrierlösungen mit Schwefelgehalt nach Tabelle 2 erhalten werden. Behälter aus Glas, Plastik (HDPE, FEP, PFA) und Epoxidharz sind geeignet und dürfen verwendet werden.

Der Schwefelgehalt in den Kalibrierlösungen wird in Milligramm je Kilogramm auf 0,1 mg/kg gerundet angegeben.

8.5 Lagerung und Stabilität der Kalibrierlösungen

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

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

Tabelle 2 — Kalibrierlösungen, Schwefelgehalt (mg/kg)

Nummer	Polychromatische Anregung	Monochromatische Anregung
0 (Blindlösung)	0,0	0,0
1	5,0	5,0
2	10,0	10,0
3	15,0	20,0