

DIN EN 17178



ICS 75.160.20

Einsprüche bis 2018-11-28
Ersatz für
E DIN EN 17178:2017-11

Entwurf

**Flüssige Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Gesamtgehaltes an flüchtigem Schwefel in verflüssigten
Kohlenwasserstoffgasen durch Ultraviolettfluoreszenz-Spektroskopie;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17178:2018**

Liquid petroleum products –
Determination of the total volatile sulfur content in liquefied petroleum gases by ultraviolet
fluorescence spectroscopy;
German and English version prEN 17178:2018

Produits pétroliers liquides –
Détermination de la teneur en soufre volatil dans les gaz pétrole liquéfiés par fluorescence
ultraviolette;
Version allemande et anglaise prEN 17178:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-09-28 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 29 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17178:2018) 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.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-31 AA „Flüssiggase: Anforderungen und Prüfung“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

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.

Flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Gesamtgehaltes an flüchtigem Schwefel in verflüssigten Kohlenwasserstoffgasen durch Ultraviolettfluoreszenz-Spektroskopie

Produits pétroliers liquides — Détermination de la teneur en soufre volatil dans les gaz pétrole liquéfiés par fluorescence ultraviolette

Liquid petroleum products — Determination of the total volatile sulfur content in liquefied petroleum gases by ultraviolet fluorescence spectroscopy

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung.....	5
5 Chemikalien und Hilfsmittel	6
6 Prüfeinrichtung	6
7 Probenahme.....	7
8 Kalibrierung.....	8
8.1 Kalibrierbereich	8
8.2 Zulässige Kalibrierverfahren	8
8.2.1 Mehrpunktkalibrierung	8
8.2.2 Einpunktkalibrierung	8
9 Qualitätskontrolle.....	9
10 Vorbereitung des Prüfgeräts	9
11 Durchführung	9
12 Berechnung	10
13 Angabe der Ergebnisse	11
14 Präzision	11
14.1 Allgemeines	11
14.2 Wiederholbarkeit.....	11
14.3 Vergleichbarkeit	12
15 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Überwachung der Qualitätskontrolle	13
Literaturhinweise	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17178:2018) 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 zweiten CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Der Schwefelgehalt von als Kraftstoff genutztem LPG verursacht SO_x -Emissionen und kann zu Korrosion im Motor- und Abgassystem führen. Schwefel wirkt darüber hinaus auch als Katalysatorgift, indem es Katalysatoren wie Katalysatoren in Fahrzeugen und Prozesskatalysatoren in der chemischen Industrie, wo LPG als Ausgangssubstanz eingesetzt wird, blockiert und beschädigt.

Aufgrund der Notwendigkeit niedrigerer Schwefelgrenzwerte wurde dieses Dokument erarbeitet, um Präzisionsprobleme mit bestehenden Prüfverfahren zu lösen [3], [4].

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Ultraviolettfluoreszenz-Prüfverfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Flüssiggasen (en: liquefied petroleum gases, LPG) fest, die bis zu 0,35 % (m/m) Halogene enthalten und einen Schwefelgehalt im Bereich von 2 mg/kg bis 50 mg/kg aufweisen.

Dieses Prüfverfahren detektiert keine Schwefelverbindungen, die unter den Prüfbedingungen nicht verdampfen.

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

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 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 4257, *Flüssiggase — Probenahme (ISO 4257)*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

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

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Dieses Prüfverfahren wird zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Ausgangssubstanzen und fertigen Erzeugnissen verwendet. Es kann auch zur Kontrolle der Regelkonformität verwendet werden, wenn dies für eine Aufsichtsbehörde vertretbar ist.

Eine geeignete Probe wird aus dem Probenbehälter entnommen und in das Analysegerät eingeleitet. Die gasförmige Probe tritt dann ein Verbrennungsrohr mit hoher Temperatur (900 °C bis 1 100 °C) ein, in dem Schwefel in einer sauerstoffreichen Atmosphäre zu Schwefeldioxid (SO₂) oxidiert wird.

Das bei der Verbrennung der Probe gebildete Wasser wird abgetrennt und die restlichen Verbrennungsgase der Probe werden mit UV-Licht bestrahlt. Das SO₂ nimmt die Energie aus dem UV-Licht auf und wird in angeregtes Schwefeldioxid (SO₂^{*}) umgewandelt. Die von dem angeregten SO₂^{*} bei seiner Rückkehr in den stabilen Zustand des SO₂ emittierte Fluoreszenz wird von einer Photomultiplerröhre detektiert. Das hierdurch entstehende Signal ist ein Maß für den in der Probe enthaltenen Schwefel.

5 Chemikalien und Hilfsmittel

5.1 Inertgas, Argon oder Helium, hochrein, mit einer Mindestreinheit von 99,9 % (V/V).

5.2 Sauerstoff, hochrein, mit einer Mindestreinheit von 99,75 % (V/V) und einem maximalen Feuchtegehalt von 5 mg/kg, vorzugsweise über einem zusätzlichen Molekularsieb getrocknet.

ACHTUNG — Sauerstoff beschleunigt die Verbrennung in hohem Maße.

5.3 Kalibrierstandards

Es werden kommerziell erhältliche, zertifizierte LPG-Kalibrierstandards oder mit zertifizierten Permeationsröhrchen hergestellte Kalibriergase empfohlen. In Tabelle 1 sind die Schwefel-Ausgangssubstanz und die Verdünnungsmatrix aufgeführt, die nachweislich gute Ergebnisse hervorbringen.

Auch andere Schwefelquellen und Verdünnungssubstanzen dürfen genutzt werden, wenn sie die Präzision und Genauigkeit nicht beeinträchtigen.

ANMERKUNG Kalibrierstandards werden in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Verwendung und des Alters üblicherweise regelmäßig neu gemischt und zertifiziert. Diese Kalibrierstandards haben eine Haltbarkeit von etwa 6 bis 12 Monaten.

Aufgrund des reaktiven Charakters der Schwefelbestandteile wird empfohlen, „frische“ Mischungen herzustellen und diese in einen mit Sulfinert beschichteten LPG-Probenahmezylinder einzufüllen.

Tabelle 1 — Standardsubstanzen

Schwefelquelle	Verdünner
Dimethylsulfid	Mischung aus n-Butan, Isobutan, Propen, Propan

5.4 Qualitätskontrollproben, vorzugsweise Mengen aus einer oder mehreren Gas- oder LPG-Substanz(en), die stabil und repräsentativ für die betreffenden Proben sind.

6 Prüfeinrichtung

In Bild 1 sind die grundlegenden Bestandteile eines Ultraviolettfluoreszenz-Analysegerätes dargestellt.

6.1 Ofen mit einer elektrischen Vorrichtung, die eine zur Pyrolyse der gesamten Probe und zur Oxidation des Schwefels zu Schwefeldioxid ausreichende Temperatur aufrechterhalten kann.

6.2 Verbrennungsrohr, das so konstruiert ist, dass die direkte Einspritzung der Probe in die erhitzte Oxidationszone des Ofens (6.1) möglich ist. Besondere Anforderungen an das Verbrennungsrohr sind beim Hersteller des Gerätes zu erfragen.

Das Verbrennungsrohr muss Seitenarme zur Einleitung von Sauerstoff und Trägergas aufweisen. Die Oxidationseinheit muss so groß sein, dass die vollständige Verbrennung der Probe sichergestellt ist. Sie kann sowohl horizontal als auch vertikal angeordnet sein.

6.3 Durchflussregler, mit denen eine konstante Zufuhr von Sauerstoff und Trägergas aufrechterhalten werden kann.

6.4 Dampftrockner, mit dem bei der Verbrennung gebildeter Wasserdampf vor der Messung durch den Detektor (6.5) entfernt werden kann.

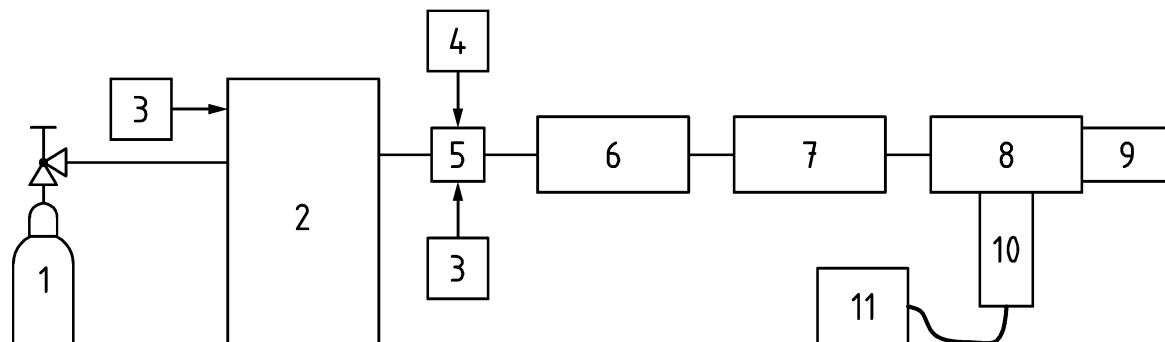
6.5 UV-Fluoreszenz-Detektor, selektiv und quantitativ, mit dem von Schwefeldioxid emittiertes Fluoreszenzlicht gemessen werden kann, das mittels UV-Licht sichtbar gemacht wird.

WARNUNG — Eine übermäßige Einwirkung von UV-Licht ist gesundheitsschädigend. Der Prüfer muss eine Exposition von Körperteilen, insbesondere der Augen, nicht nur gegenüber direktem UV-Licht, sondern auch gegenüber möglicherweise vorhandener Sekundär- oder Streustrahlung vermeiden.

6.6 Probeneinlasssystem

Das System verfügt über ein beheiztes Probenahmeventil für Gas oder Flüssiggas oder beides, mit einem beheizten Ausdehnungsgefäß, das mit der Einlassöffnung der Oxidationszone verbunden ist. Das System muss mit einem inerten Trägergas gespült werden und die quantitative Durchleitung der zu analysierenden Substanz in die Oxidationszone mit einer kontrollierten und wiederholbaren Geschwindigkeit von etwa 30 ml/min ermöglichen.

ANMERKUNG Eine besondere Behandlung des Probeneinlasssystems mit Inertgas könnte erforderlich sein, um bei Proben mit geringem Schwefelgehalt die Präzision sicherzustellen.



Legende

- | | | | |
|---|-----------------------------|----|---|
| 1 | Probenbehälter | 7 | Trockner |
| 2 | Gas-/Flüssiggas-Autosampler | 8 | Schwefeldetektor |
| 3 | Trägergas | 9 | UV-Lichtquelle |
| 4 | O ₂ | 10 | Photomultierröhre (en: photomultiplier tube, PMT) |
| 5 | Mischkammer | 11 | PC |
| 6 | Ofen | | |

Bild 1 — Überblick über den Geräteaufbau

7 Probenahme

7.1 Es ist eine Probe nach EN ISO 4257 zu nehmen.

7.2 Die Proben sollten möglichst bald nach der Probenahme analysiert werden, um eine Abnahme des Schwefelgehaltes oder Kontamination durch Exposition oder Kontakt mit dem Probenbehälter zu verhindern.

7.3 Wird die Probe nicht sofort verwendet, ist sie vor der Entnahme eines Probenteils in ihrem Behälter gründlich zu durchmischen. Die Verwendung getrennter oder besonders behandelter Probenbehälter kann dabei helfen, Kreuzkontaminationen von Proben zu verringern und die Stabilität der Probe zu erhöhen.