

Prüfung von Mineralölerzeugnissen

Bestimmung des Siliciumgehaltes

Teil 4: Direkte Bestimmung durch optische Emissionsspektroanalyse mit induktiv angekoppeltem Plasma (ICP OES)

DIN**51390-4**

ICS 75.160.20

Testing of petroleum products — Determination of silicone content —
Part 4: Direct determination by optical emission spectral analysis with
inductively coupled plasma (ICP OES)

Essais des produits pétroliers — Détermination de la teneur en silicone —
Partie 4: Détermination directe par spectrométrie d'absorption
d'émission optique avec plasma (ICP OES)

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NMP 611 „Atomspektrometrie“ für den Arbeitsausschuss NMP 642 „Prüfung von flüssigen Kraftstoffen und Heizölen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Allgemeine Angaben zur optischen Emissionsspektroanalyse siehe DIN 51008-2.

DIN 51390 „Prüfung von Mineralölerzeugnissen — Bestimmung des Siliciumgehaltes“ besteht aus:

- Teil 1: Indirekte Bestimmung durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach dem Veraschen und dem alkalischen Schmelzaufschluß
- Teil 2: Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)
- Teil 4: Direkte Bestimmung durch optische Emissionsspektroanalyse mit induktiv angekoppeltem Plasma (ICP OES)

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für Mitteldestillate (Dieselkraftstoff, Heizöl), die Silicium in öllöslicher oder in homogen dispergierter Form, z. B. als Additiv, enthalten. Die Prüfung dient zur schnellen Bestimmung des Siliciumgehaltes mit Massenanteilen von 1 mg/kg bis 10 mg/kg in den genannten Erzeugnissen.

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Siliciumgehaltes fest.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 1333

Zahlenangaben

DIN 12036

Laborgeräte aus Glas — Enghals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen

DIN 12331

Laborgeräte aus Glas — Becher

DIN 51008-2

Optische Emissionsspektroanalyse (OES) — Teil 2: Systeme mit Flammen und Plasmen

DIN 51750-1

Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Teil 1: Allgemeines

DIN 51750-2

Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Teil 2: Flüssige Stoffe

DIN EN ISO 4259

Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren (ISO 4259:1992 + Cor 1:1993); Deutsche Fassung EN ISO 4259:1995

DAB 11

Deutsches Arzneibuch, 11. Ausgabe 1996, Bezugsquellen: Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart und Govi-Verlag GmbH, Frankfurt

3 Einheit

mg/kg

Fortsetzung Seite 2 und 3

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN

4 Prinzip

Die Probe wird mit Testbenzin oder einem anderen siliciumfreien organischen Lösemittel im Verhältnis 1:1 verdünnt. Verglichen wird mit Bezugslösungen, die aus einer Stammlösung öllöslicher Silicium-Verbindungen in dem verwendeten Lösemittel bestehen. Die Massenanteile an Silicium, in mg/kg, werden direkt mittels ICP OES bestimmt.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens nach dieser Norm (DIN 51390-4) zur Bestimmung des Siliciumgehaltes (Si) von Mineralölzerzeugnissen durch optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES):

Prüfung DIN 51390-4 - Si - ICP OES

6 Geräte

Alle verwendeten Geräte müssen sorgfältig gereinigt sein. Sie dürfen an den Flächen, die mit den Bestimmungslösungen in Berührung kommen, nicht mit der Hand angefaßt werden. Die verwendeten Geräte sind auf Freiheit von organisch löslichen Siliciumverbindungen zu überprüfen.

- ICP OES-Spektrometer. Geeignet sind ICP OES-Spektrometer (Simultan- oder Sequenz-Spektrometer), ausgerüstet für die Analyse organischer Flüssigkeiten mit einem Hochfrequenzgenerator und einem für organische Lösemittel geeigneten Zerstäuber;
- Laborgeräte;
- 250 ml Enghalsstandflasche mit Kegelschliff und Stopfen aus braunem Glas, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 250-G;
- Flaschen aus Polyethylen, versehen mit Schraubdeckel;
- 150 ml Becher, hohe Form, z. B. Becher DIN 12331 — H 150;
- Analysenwaage, z. B. elektronische Waage mit Tara-Ausgleich, auf 0,1 mg ablesbar.

7 Chemikalien

- Siliciumfreies Testbenzin mit einem Aromatenanteil um 20 % oder ein anderes siliciumfreies organisches Lösemittel;
- Weißöl mit einer kinematischen Viskosität von etwa $33 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C , z. B. Paraffinum subliquidum DAB 11¹⁾;
- Silicium-Standard, öllöslich¹⁾;
- Stabilisator¹⁾;
- Argon in Druckgasflasche mit einem Massenanteil $w(\text{Ar}) > 99,998 \%$.

8 Aufstellen der Silicium-Bezugskurve

Die Kalibrierung muß, dem jeweiligen Gerät entsprechend angepaßt, durchgeführt werden. Die dafür erforderlichen Kalibrierproben werden wie folgt angesetzt:

- Null-Lösung

Als Null-Lösung dient siliciumfreies Testbenzin oder ein anderes siliciumfreies organisches Lösemittel.

- Silicium-Stammlösung mit einem Massenanteil an Silicium $w(\text{Si}) = 500 \text{ mg/kg}$

Aus dem Silicium-Standard wird durch Verdünnen mit Weißöl und Zusatz des Stabilisators eine Stammlösung

mit einem Massenanteil an Silicium von 500 mg/kg hergestellt. Die Herstellung erfolgt in einem Becher mit einem Nennvolumen von 150 ml aus $(10 \pm 0,001) \text{ g}$ Silicium-Standard, $(0,6 \pm 0,001) \text{ g}$ Stabilisator und $(89,4 \pm 0,001) \text{ g}$ Weißöl. Die Probe ist in einer Enghalsstandflasche (siehe Abschnitt 5) aus braunem Glas im Dunkeln aufzubewahren. Sie ist etwa ein halbes Jahr haltbar.

- Silicium-Bezugslösungen

Aus der Silicium-Stammlösung werden durch Verdünnen mit Testbenzin folgende Bezugslösungen hergestellt:

- 1) Bezugslösung $0,5 \text{ mg/kg} = 0,0500 \text{ g}$ Stammlösung auf 50 g auffüllen.
- 2) Bezugslösung $1 \text{ mg/kg} = 0,1000 \text{ g}$ Stammlösung auf 50 g auffüllen.
- 3) Bezugslösung $5 \text{ mg/kg} = 0,5000 \text{ g}$ Stammlösung auf 50 g auffüllen.

Im ICP OES-Spektrometer werden diese Bezugslösungen direkt bei der angegebenen Wellenlänge vermessen und eine Bezugskurve ermittelt.

9 Probenvorbereitung

Die Probenahme erfolgt nach DIN 51750-1 und DIN 51750-2. Die Probe und das Verdünnungsmittel werden im Verhältnis 1:1 in ein geeignetes Gefäß, z. B. eine Flasche aus Polyethylen mit Schraubdeckel, eingewogen und gut durchmischt. Die Proben müssen in saubere Gefäße eingefüllt werden.

10 Durchführung

Die Bezugs- und Probenlösungen müssen gleichzeitig angesetzt und am selben Tag gemessen werden. Die Messung wird nach der jeweiligen Gerätebeschreibung durchgeführt. Zur Verbesserung der Wiederholbarkeit hat sich die Verwendung einer Schlauchpumpe für die Probandosierung zum Zerstäuben bewährt. Die Emission wird bei einer Wellenlänge von z. B. $288,16 \text{ nm}$ gemessen. Je Bestimmung sind mindestens drei Messungen durchzuführen. Aus den Einzelwerten ist das arithmetische Mittel zu bilden.

Die Verdünnung im Verhältnis 1:1 ist erforderlich, um die Matrices von Proben und Bezugslösungen anzugleichen. Bei unverdünnter Arbeitsweise wurde im Ringversuch eine schlechtere Präzision ermittelt.

11 Auswertung

Erfolgt die Berechnung des Siliciumgehaltes nicht per Online-Rechner des Spektrometers, wird der Massenanteil der Probe an Silicium $w(\text{Si})$ in mg/kg nach Gleichung (1) berechnet:

$$w(\text{Si}) = \frac{E \cdot w_B \cdot 2}{E_1} \quad (1)$$

Dabei ist:

E die Emission der Probenlösung;

E_1 die Emission der Bezugslösung, deren Emission der Probenlösung am nächsten liegt;

w_B der Massenanteil an Silicium, in mg/kg der Bezugslösung, deren Emission der Probenlösung am nächsten liegt.

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN, Kapstadtring 2, 22297 Hamburg