

Prüfung von Mineralölen und Brennstoffen
**Bestimmung des Schwefelgehaltes
(Gesamtschwefel)**

Mikrocoulometrische Bestimmung, oxidatives Verfahren

DIN
51 400
Teil 7

Testing of mineral oils and fuels;
Determination of sulfur content (total sulfur);
Microcoulometric determination, oxidation method
Essais des huiles minérales et des combustibles;
Détermination du soufre (soufre total);
Détermination microcoulométrique, méthode par oxydation

Ersatz für Ausgabe 12.86

Allgemeine Arbeitsgrundlagen zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wie Anwendungsbereich, Zweck, Begriffe und Probenahme sowie eine Übersicht über die bestehenden bzw. vorgesehenen Prüfverfahren und Erläuterungen enthält DIN 51 400 Teil 1.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für gasförmige und flüssige Mineralöl-Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt bis zu 450 °C, deren Massenanteile an Schwefel im Bereich von 0,5 bis 1000 mg/kg liegt.

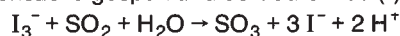
Proben mit höheren Schwefelgehalten können nach Verdünnen mit schwefelfreiem Lösemittel analysiert werden. Bei Massenanteilen an Schwefel unter 0,5 mg/kg kann nach einem Anreicherungsverfahren gearbeitet werden, siehe Anhang A.

Es stören Stickstoffverbindungen mit Massenanteile über 0,1 %, Chlorgehalte, die das Zehnfache des Schwefelgehaltes überschreiten und alle anderen Halogene sowie metallorganische Verbindungen, wie z.B. die des Bleies, Nickels, Vanadiums und Quecksilbers.

Anmerkung: Mit Zusatzeinrichtungen können auch Feststoffe dosiert werden.

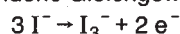
2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die Probe wird nach dem Verdampfen in einem Sauerstoff-Trägergas-Gemisch verbrannt. Das entstehende Schwefeldioxid (SO₂) (neben wenig Schwefeltrioxid (SO₃)) wird in die Titrationszelle gespült und dort durch Iod (I) zu SO₃ oxidiert.



Die Verringerung der I₃⁻ Konzentration wird automatisch durch ein elektrochemisches System (Potentiostat und vier Elektroden) kompensiert.

Der durch die Generatorelektroden fließende Strom, der das ursprünglich in der Zelle vorhandene Gleichgewicht wieder herstellt



wird integriert. Die hier gemessene Strommenge ist ein genaues Maß für die SO₂-Menge im Verbrennungsgas. Diese SO₂-Menge ist der Menge des Gesamtschwefels in der verbrannten Probe proportional.

Das bei der Verbrennung entstehende SO₃ wird nicht detektiert. Daher werden die Bedingungen so gewählt, daß das SO₂-SO₃-Gleichgewicht möglichst weit zum SO₂ hin verschoben ist. Es ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck, der Austrittstemperatur und der Abkühlzeit.

3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens nach dieser Norm (07) zur Bestimmung des Schwefelgehaltes (Gesamtschwefel) durch Endbestimmung mittels Microcoulometrie (MCI)

Prüfung DIN 51 400 — 07 — MCI

Fortsetzung Seite 2 bis 8

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

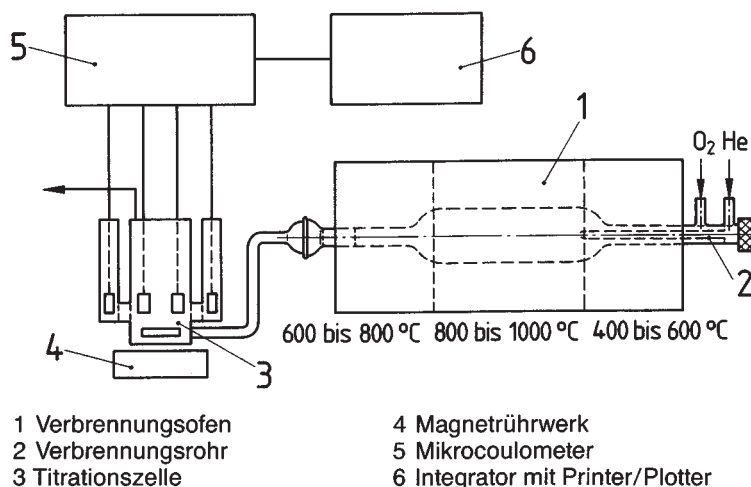


Bild 1. Prüfgerät

4 Geräte¹⁾

Übliches Laboratoriumsgerät sowie zusätzlich:

4.1 Prüfgerät

Der Aufbau des Prüfgerätes ist im Bild 1 schematisch dargestellt.

4.1.1 Verbrennungsofen

Der Verbrennungsofen (1), liegend oder stehend, besteht aus zwei oder drei separat elektrisch beheizten Zonen. Im Verbrennungsofen (1) befindet sich das Verbrennungsrohr (2) aus Kieselglas²⁾. Der Einspritzteil dient zur Verdampfung der Probe. Im Ofenzentrum wird die Probe im Sauerstoff-Trägergasstrom verbrannt. Die Temperatur muß zur vollständigen Verbrennung der organischen Anteile und zur Einstellung des SO_2 - SO_3 -Gleichgewichtes ausreichen.

4.1.2 Verbrennungsrohr

Das Verbrennungsrohr (2) ist so konstruiert, daß die Probe in einer Inertgasatmosphäre verdampft bzw. pyrolysiert und anschließend in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre zur Verbrennung gespült wird. Der Rohreingang ist mit einem Septum verschlossen. Am Rohrausgang befindet sich ein Kieselwattestopfen³⁾ von etwa 2 cm Länge (siehe Bild 2).

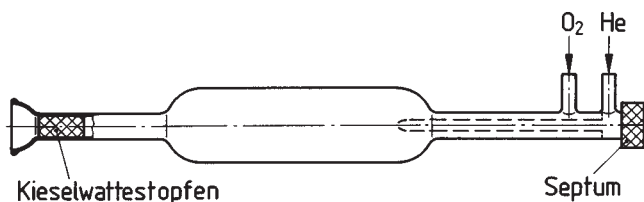


Bild 2. Verbrennungsrohr

Anmerkung: Um die bei einer unvollständigen Verbrennung auftretenden Rußpartikel zu verbrennen, wird je nach Gerätetyp in die Mitte des Verbrennungsrohres ein Kieselwattestopfen gegeben.

4.1.3 Titrationszelle

Die Titrationszelle (3) enthält ein Sensor-Referenz-Elektrodenpaar zur Anzeige der Titrantenkonzentration und ein Generator-Elektrodenpaar zur Aufrechterhaltung der Titrantenkonzentration in der Elektrolytlösung.

Die Zelle hat einen Gaseingang zum Anschluß an das Verbrennungsrohr (2) und steht auf einem Magnetrührwerk (4). Zur Abschirmung von elektromagnetischen Störungen kann die Titrationszelle (3) und das Magnetrührwerk (4) mit einem Faraday'schen Käfig abgeschirmt werden. Der Zelleingang sollte eine Temperatur von 90 °C haben, um Kondensation von Wasser zu vermeiden. Zu diesem Zweck kann das Eingangsrohr der Zelle mit einem elektrischen Heizband umwickelt werden. Ein Zurücksteigen der Elektrolytlösung ist unbedingt zu vermeiden, da dieses zu einem falschen Analyseergebnis führt.

Anmerkung: Zum Trocknen der Verbrennungsgase sowie zum Entfernen von Metallen und Metallverbindungen empfiehlt es sich, eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure, Massenanteil $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 75\%$, oder Phosphorsäure, Massenanteil $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 75\%$, vor die Titrationszelle (3) zu schalten.

Durch Vorschalten eines Absorptionsrohres mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-6-hydrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, können Stickstoffoxide bzw. durch Silberwollefüllung Halogene entfernt werden.

4.1.4 Mikrocoulometer

Das Mikrocoulometer (5) mißt die Potentialdifferenz der Sensor-Referenz-Elektroden (Konzentrationskette) zur vorgegebenen Bezugsspannung. Diese wird verstärkt und bewirkt, daß an der Generatoranode Iod proportional der Abweichung vom Sollwert entsteht.

Das Mikrocoulometer-(Schreiber)-Ausgangssignal ist die Spannungsdifferenz, die der Generatorstrom an variablen Widerständen erzeugt, also ein direktes Maß des Stromflusses.

4.1.5 Integrator

4.2 Spritzen

Für Gase sind gasdichte Spritzen mit einem Nennvolumen von 0,01 bis 10 ml zu verwenden.

Für Flüssigkeiten sind Mikroliterspritzen mit einem Nennvolumen von 1 bis 200 µl zu verwenden.

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft:

DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN, Deutsches Institut für Normung e.V., Burggrafenstraße 6, 1000 Berlin 30.

²⁾ Kieselglas wurde bisher Quarzglas genannt.

³⁾ Kieselwatte wurde bisher Quarzwatte genannt.

Die Nadellänge ist ausreichend, wenn bei der Dosierung die Nadelspitze in die heiße Verdampferzone reicht.

Anmerkung: Zur Dosierung von Flüssigkeiten wird eine Spritze mit Dosiervorrichtung empfohlen.

4.3 Gassammelgefäße

5 Chemikalien

Sofern nichts anderes vorgeschrieben, sind Chemikalien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ zu verwenden. Als Wasser ist nur destilliertes Wasser, kein über Ionenaustauscher vollentsalztes Wasser, zu verwenden. Lösungen ohne Angaben des Lösemittels sind wäßrige Lösungen.

- Elektrolytlösungen entsprechend der Gerätevorschrift.
- Helium oder Argon mit einem Volumenanteil von mindestens 99,996 % in Druckgasflaschen
- Sauerstoff mit einem Volumenanteil von 99,995 % in Druckgasflasche
- Bezugslösung für flüssige Proben aus stabilen Schwefel-Verbindungen, wie z.B. Dihexyldisulfid, Dimethyldisulfid oder Thiophen in schwefelfreien Lösemitteln.
- Referenzgase aus Schwefel-Verbindungen in schwefelfreiem Mischgas. Sie sollen kurz vor der Prüfung hergestellt werden.

Anmerkung: Die Bezugsschwefelkomponenten in den Referenzgasen sollten ähnliche Parameter wie die Schwefelkomponenten der Proben aufweisen (Siedepunkt, Dichte usw.). Das Mischgas sollte eine dem Probengas ähnliche Matrix aufweisen.

6 Vorbereitung

6.1 Vorbereitung der Titrationszelle

Die Titrationszelle (3) wird mit sauren Oxidationsmitteln gereinigt. Sofern die üblichen Reinigungsmittel nicht genügen, kann Chromschwefelsäure verwendet werden. Die Platinelektroden werden durch schwaches Glühen über einem Gasbrenner von anhaftenden Verunreinigungen befreit.

Die Referenzelektrode und alle anderen Elektroden werden entsprechend der jeweiligen Gerätebeschreibung vorbereitet.

Die Zelle wird mehrmals mit Elektrolytlösung gespült. Die Menge des Elektrolyten in der Zelle soll so bemessen sein, daß die Elektroden 5 bis 10 mm in der Elektrolytlösung untertauchen.

6.2 Vorbereitung des Verbrennungsofens

Das Einstellen der Arbeitsbedingungen erfolgt nach der jeweiligen Gerätevorschrift.

6.3 Mikrocoulometereinstellung

Die Einstellung erfolgt nach der jeweiligen Gerätevorschrift entsprechend des Schwefelgehaltes und der Probenart.

6.4 Probemenge

Das Dosiervolumen wird abhängig vom Schwefelgehalt der jeweiligen Probe und des benutzten Gerätetyps gewählt.

Tabelle 1. **Empfohlene Probemenge in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt**

Probe	Volumen	Massenanteil an Schwefel
flüssig	5 µl	1 bis 100 mg/kg
gasförmig	5 ml	

7 Kalibrierung

Der Schwefelgehalt in der Bezugslösung ist so zu wählen, daß er etwa der der Probe entspricht. Die Kalibrierung sollte bei jeder Probenserie erfolgen.

7.1 Peakformoptimierung

Es ist wichtig, durch richtige Kombination von Bezugsspannung, Verstärkung und Meßwiderstand die Peakform zu optimieren, so daß weder Tailing (siehe b in Bild 3) noch Überspringen (siehe c in Bild 3) auftritt. Anzustreben ist die Peakform a in Bild 3.

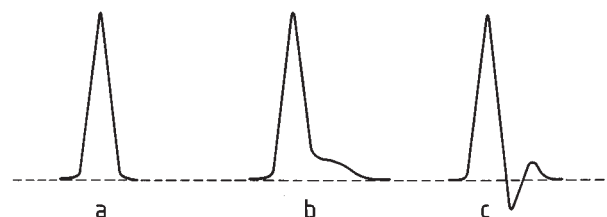


Bild 3. Peakformen

Anmerkung: Eine Änderung der Bezugsspannung darf nur in kleinen Schritten vorgenommen werden, da es sonst durch Iod-Ausscheidung an der Generator-Kathode zu größeren Störungen kommen kann.

8 Durchführung

Die Probendosierung erfolgt bei Gasen mit gasdichten Spritzen, bei Flüssigkeiten mit Mikroliterspritzen.

8.1 Dosierungsgeschwindigkeit

Bei flüssigen Proben beträgt die Dosierungsgeschwindigkeit 0,1 bis 1 µl/s, bei Gasen 0,1 bis 1 ml/s, abhängig jeweils von dem Gerätetyp und der Probendichte. Die Verwendung eines Dosierautomaten ist bei größeren Probenmengen, z.B. > 10 µl Flüssigkeit bzw. > 10 ml Gas, angebracht.

Anmerkung: Bei höherer Dosierungsgeschwindigkeit reicht die Zeit zur Verbrennung der Probe nicht aus, es entstehen Rußprodukte am Ausgang des Verbrennungsrohres. Diese müssen durch Abbrennen entfernt werden, da sie SO₂ adsorbieren. Siehe dazu auch Anmerkung in Abschnitt 4.1.2.

9 Auswertung

9.1 Der Schwefelgehalt wird als Massenanteil $w(S)$ in mg/kg durch direkten Vergleich der Integratoreinheiten nach folgender Gleichung berechnet:

$$w(S) = \frac{w_B(S) \cdot A \cdot Q_B \cdot V_P}{E \cdot Q_P \cdot V_B}$$