

DIN 51639-1

ICS 75.100

Ersatz für
DIN ISO 3771:1985-04**Prüfung von Schmierstoffen –
Prüfverfahren –
Teil 1: Bestimmung der Gesamtbasenzahl**

Testing of lubricants –
Test methods –
Part 1: Determination of total base number

Éssai des lubrifiants –
Méthodes d'essai –
Partie 1: Détermination de l'indice de base total

Gesamtumfang 20 Seiten

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

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Chemikalien	4
6 Geräte	6
7 Titerbestimmung	7
8 Probenvorbereitung	8
9 Vorbereitung des Elektrodensystems	8
10 Durchführung	9
11 Auswertung	10
12 Angabe der Ergebnisse	11
13 Präzision	11
Anhang A (informativ) Beispiele für Titrationskurven	13

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-06-61 AA „Prüfung von Schmierölen, sonstigen Ölen und Paraffinen“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 3771:1985-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Im Anwendungsbereich wurden Arbeitsbereiche für Frischöle und Additivkonzentrate sowie Gebrauchtöle unter Angabe der entsprechenden Gesamtbasenzahlbereiche aufgenommen;
- b) normative Verweisungen überarbeitet;
- c) Begriffe aktualisiert;
- d) Änderung des Lösemittelgemisches (chlorfreies Lösemittel);
- e) Änderung Elektrodensystem (Verwendung Einstabmesskette);
- f) Streichung der Rücktitration;
- g) Aktualisierung der verwendeten Chemikalien (Lösemittel, Elektrolyt), Streichung von Einstellung und Berechnung;
- h) unter Geräte wurden automatisierte Systeme hinzugefügt, die Beschreibung der Elektrode aktualisiert, die Bürette gestrichen und das Volumen der Titrierbecher geändert;
- i) Titerbestimmung hinzugefügt;
- j) Probenvorbereitung aktualisiert;
- k) Vorbereiten des Elektrodensystems aktualisiert und Überprüfung der Elektrode mit Pufferlösungen hinzugefügt;
- l) manuelle Titration durch automatische Titration ersetzt, Geräteparameter hinzugefügt;
- m) Auswertung aktualisiert;
- n) Angabe des Ergebnisses aktualisiert;
- o) Präzision aktualisiert;
- p) Anhang A mit Beispielen für Titrationskurven hinzugefügt.

Frühere Ausgaben

DIN ISO 3771: 1985-04

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung von basischen Bestandteilen in Mineralölerzeugnissen durch potenziometrische Titrations mit Perchlorsäure in Ethansäure (100 %) fest.

Die zu berücksichtigenden Bestandteile mit basischen Eigenschaften schließen organische und anorganische Basen, wie z. B. Aminoverbindungen, Salze schwacher Säuren, z. B. Seifen, basische Salze mehrsauriger Basen und Salze von Schwermetallen ein.

Die Anwendung dieses Dokuments stützt sich auf fundierte Präzisionsdaten und gibt folgende Arbeitsbereiche vor:

Frischöle und Additivkonzentrate: Gesamtbasenzahl von 5 mg KOH/g bis 45 mg KOH/g

Gebrauchtöle: Gesamtbasenzahl von 3 mg KOH/g bis 30 mg KOH/g

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

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).

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gilt der folgende Begriff.

3.1

Gesamtbasenzahl

TBN

Menge Perchlorsäure, angegeben in äquivalenter Anzahl Milligramm Kaliumhydroxid (oder in Milliäquivalenten Hydroxid je Gramm), die erforderlich ist, alle basischen Bestandteile, die in 1 g Probe enthalten sind, zu neutralisieren, wenn unter den beschriebenen Bedingungen titriert wird

4 Kurzbeschreibung

Ein Probenteil wird in einem praktisch wasserfreien Gemisch von Methylbenzen, 2-Propanon und Ethansäure (100 %) gelöst und mit einer Standardlösung von Perchlorsäure in Ethansäure (100 %) mit Hilfe eines Potenzialmessgerätes titriert. Bevorzugt wird eine Einstabelektrode (siehe 6.2) benutzt. Die Potenzialablesungen werden gegen die entsprechenden Volumina des Titranten aufgetragen, und der Titrationsendpunkt ist der letzte sinnvolle Wendepunkt in der so erhaltenen Titrationskurve.

5 Chemikalien

5.1 Allgemeines

Zur Analyse sind nur analysenreine Chemikalien zu verwenden. Alle Arbeiten, die den Gebrauch der aufgelisteten Chemikalien erfordern, sind in einem gut belüfteten Raum, vorzugsweise unter einem Abzug durchzuführen. Grundsätzlich muss sich der Anwender vor Aufnahme der Arbeiten über die jeweils aktuellen

Sicherheitshinweise zum Umgang mit allen hier beschriebenen Chemikalien informieren. Hierzu dienen z. B. die Sicherheitsdatenblätter der Hersteller. Gleiches gilt auch für die Entsorgung der Substanzen.

5.2 Ethansäure 100 %, $C_2H_4O_2$

ACHTUNG — Ethansäure (100 %) ist toxisch und führt zu Reizungen.

5.3 Ethansäureanhydrid, $C_4H_6O_3$

ACHTUNG — Ethansäureanhydrid ist toxisch und führt zu Reizungen.

5.4 Methylbenzen

5.5 2-Propanol

5.6 2-Propanon

5.7 Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), $C_4H_{11}NO_3$

5.8 Kaliumhydrogenphthalat (KHP), $C_8H_5KO_4$

5.9 Tetraethylammoniumbromidlösung, 0,4 mol/l, Elektrolyt

Es muss ein für die Elektrode geeigneter nichtwässriger Bezugselektrolyt verwendet werden. Ein solcher geeigneter Elektrolyt ist z. B. Tetraethylammoniumbromid (TEABr in Ethylenglykol, 0,4 mol/l). Im Einzelnen sind die Angaben des Herstellers zu beachten.

Die Lösung ist gebrauchsfertig kommerziell erhältlich. Alternativ kann sie durch Lösen von TEABr p. a. in Ethylenglykol p. a. hergestellt werden.

5.10 Lithiumchlorid (LiCl), 3 mol/l, Elektrolyt

Als Elektrolyt empfehlen Elektrodenhersteller alternativ eine 3 molare Lösung von LiCl p. a. in Ethanol p. a. (96 %, vergällt). Die Lösung ist gebrauchsfertig kommerziell erhältlich. Alternativ kann sie durch Lösen von beispielsweise 64 g LiCl p. a. bei Raumtemperatur unter Rühren (mindestens drei Stunden) in 500 ml Ethanol p. a. (vergällt) hergestellt werden.

5.11 Lösungsmittelgemisch

6 Volumenteile (VT) Methylbenzen (5.4) werden mit 3 Volumenanteilen Ethansäure (100 %) (5.2) und 1 Volumenanteil 2-Propanon (5.6) vermischt.

5.12 Perchlorsäure, $HClO_4$, 0,1 mol/l ethansäure Standardlösung

Eine 0,1 mol/l ethansäure Perchlorsäure ist im Handel erhältlich. Bei Bedarf lässt sie sich auch aus konzentrierter Perchlorsäure ($HClO_4$), Ethansäure (100 %) (5.2) und Ethansäureanhydrid (5.3) herstellen. Im Handel ist Perchlorsäure in verschiedenen Konzentrationen verfügbar, je nach Konzentration ist die benötigte Menge an Ethansäureanhydrid unterschiedlich. In Tabelle 1 sind drei übliche Möglichkeiten berücksichtigt. Zur Herstellung wird zunächst die entsprechende Menge konzentrierte Perchlorsäure in 500 ml Ethansäure (100 %) vorgelöst, die zugehörige Menge an Ethansäureanhydrid zugegeben und dann auf 1 l mit Ethansäure (100 %) aufgefüllt.

Tabelle 1 – 0,1 mol/l ethansäure Perchlorsäure

Perchlorsäure Konzentration % (m/m)	Perchlorsäure Zugabe ml	Ethansäureanhydrid ml
70 bis 72	8,5	30
60 bis 62	10,2	35
57	11,8	40

Vor der Verwendung muss die Lösung 24 h bei Raumtemperatur stehen.

ACHTUNG — Diese Perchlorsäurelösung ist unter den Versuchsbedingungen nicht gefährlich. Konzentrierte Perchlorsäure ist jedoch bei Erwärmung ein starkes Oxidationsmittel und bildet explosionsgefährliche Gemische, wenn sie zusammen mit organischen Stoffen erhitzt wird. Kontakt mit organischen Stoffen unter Bedingungen, die Trocknen oder Erhitzen zur Folge haben, muss unbedingt vermieden werden. Verschüttete Mengen müssen sofort gründlich mit Wasser abgewaschen werden.

HINWEIS — Es wird dringend empfohlen, einen Überschuss an Ethansäureanhydrid zu vermeiden. Dadurch wird möglicherweise eine Acetylierung von in der zu untersuchenden Probe vorhandenen primären oder sekundären Aminen vermieden.

6 Geräte

6.1 Potentialmessgerät/Titriergerät

Für die rasche und zuverlässige Ausführung von Titrationen im Routinebetrieb stehen heute ausreichend kommerzielle, mikroprozessorgesteuerte Titriersysteme mit motorgetriebenen Kolbenbüretten zur Verfügung. Die Dosierung des Titriermittels, die Registrierung und Auswertung der Titrationskurven erfolgt dabei vollautomatisch. Um hinreichende Genauigkeiten zu erreichen, sollte die Auflösung der verwendeten Motorkolbenbürette dabei mindestens 1/5000 des verwendeten Zylindervolumens betragen.

Die Dosierung der 0,1 mol/l Perchlorsäure durch die Motorkolbenbürette kann in äquidistanten Volumenschritten (monoton) oder in Abhängigkeit vom Kurvenverlauf in variablen Volumenschritten (dynamisch) erfolgen. Beide Dosierprinzipien sind zulässig, eine optimale Verteilung der Messpunktdichte wird jedoch erhalten, wenn die Volumenzugabe dynamisiert durchgeführt wird. Die Möglichkeiten der Parametrierung der Titration (Titriergeschwindigkeit, Messwertübernahme, Auswerteparameter) sind in der Regel herstellerabhängig. Für die Einstellung der jeweiligen Titrationsparameter sollten daher die Empfehlungen des jeweiligen Herstellers (für nichtwässrige Säure/Base-Titrationen) beachtet werden.

6.2 Kombinierte pH-Glaselektrode für den Einsatz in nichtwässrigen Medien

Elektrostatistische Einflüsse stellen den Anwender beim Einsatz von pH-Elektroden im nichtwässrigen Medium häufig vor Messprobleme (Rauschen, schwankende Signale, träges Einstellverhalten). Um diese Einflüsse zu minimieren und damit gleichzeitig die Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit zu vergrößern, sollten die folgenden Punkte von der für die Bestimmung verwendeten pH-Glaselektrode erfüllt werden:

- Die pH-Elektrode sollte eine kombinierte Bauform besitzen und einen niedrigen Membranglaswiderstand haben (Größenordnung 100 MΩ bis 200 MΩ).
- Die zugehörige, integrierte Referenzelektrode sollte über ein flexibles Schliffdiaphragma verfügen, um eine einfache Reinigung des Diaphragmas zu ermöglichen. Dadurch wird zusätzlich der Widerstand am Referenzelektroden diaphragma gering gehalten und eine ausreichende Abschirmung der ganzen Elektrode sichergestellt.