

Prüfung von flüssigen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen

Bestimmung des Gehaltes an Mercaptanschwefel

Potentiometrisches und amperometrisches Verfahren

DIN**51 796**

Testing of liquid mineral hydrocarbons; determination of mercaptan sulfur content; potentiometric and amperometric methods

Essais des hydrocarbures minéraux liquides; détermination de la teneur en soufre mercaptan; méthodes potentiométrique et ampérométrique

Zusammenhang mit dem vom Comité Européen de Coordination des Normes (CEN) aufgestellten CEN-Koordinierungsdokument CEN 19/U 13-1970 sowie mit der von der American Society for Testing and Materials (ASTM) herausgegebenen ASTM D 1323-62 siehe Erläuterungen.

1 Anwendungsbereich

Flüssige Mineralöl-Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von Otto- und Dieselmotoren mit einem Gehalt an Mercaptanschwefel von 3 mg/kg bis 100 mg/kg

Organische Schwefelverbindungen, z. B. Sulfide, Disulfide und Thiophene, stören nicht. Ein Gehalt an Elementarschwefel unter 5 mg/kg stört ebenfalls nicht. Schwefelwasserstoff muß vor der Bestimmung entfernt werden.

Anmerkung: Gehalte an Mercaptanschwefel unter 3 mg/kg können nach dem von Th. Hammerich und H. Gondermann in „Potentiometrische Bestimmung von Mercaptanschwefel in Kohlenwasserstoffen“ in Erdöl und Kohle · Erdgas · Petrochemie (1964) Nr. 1 S. 20-22 beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

2 Zweck

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung des Gehaltes an Mercaptanschwefel der im Abschnitt 1 genannten Mineralöl-Kohlenwasserstoffe.

Die Kenntnis des Gehaltes an Mercaptanschwefel ist in vielen Fällen wichtig, weil Mercaptane den Geruch verschlechtern, in höheren Konzentrationen korrosiv sind und die Wirksamkeit von Bleizusätzen in Ottokraftstoffen herabsetzen.

3 Einheit

mg/kg ¹⁾

4 Probenahme

Nach DIN 51 750 Teil 1 und Teil 2.

Alle Gefäße und Leitungen, die mit der Probe in Berührung kommen, müssen vor der Probenahme mit Stickstoff gespült werden.

5 Potentiometrisches Verfahren (Verfahren A)**5.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens**

Die schwefelwasserstofffreie Probe wird in einem alkoholischen, sauren, natriumacetathaltigen Titriermedium mit alkoholischer Silbernitratlösung unter Verwendung einer Glaselektrode und einer mit Ammoniumsulfidlösung präparierten Silber-Silbersulfid-Elektrode potentiometrisch titriert. Die Mercaptane werden als Silbermercaptide gefällt, wobei der Titrationsendpunkt an dem größten Spannungssprung erkannt wird. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Mercaptane führt die Titration nur zu gut reproduzierbaren Werten, wenn unter Schutzgas gearbeitet wird.

5.2 Geräte und Prüfmittel

Spannungsmesser mit hohem Innenwiderstand und mit einem Meßbereich von 1 V, der gestattet, die Spannung auf 2 mV abzulesen. Der Spannungsmesser muß gegen elektrostatische Aufladung geschützt sein.

Glaselektrode und Silber-Silbersulfid-Elektrode zum jeweiligen Spannungsmesser passend. Die Silber-Silbersulfid-Elektrode wird durch Behandlung einer Silberelektrode nach Abschnitt 5.4.1.2 hergestellt. Gebrauchte Silber-Silbersulfid-Elektroden sind täglich neu nach Abschnitt 5.4.1.2 zu behandeln.

Geschlossenes Titiergefäß mit einem Volumen von etwa 250 ml und mit Möglichkeiten zum gasdichten Anschluß der beiden Elektroden, der Bürette und der Schutzgaszuleitung. Die Schutzgaszuleitung soll in das untere Drittel des Titiergefäßes hineinragen.

¹⁾ Statt der Einheit mg/kg wird vielfach „parts per million“ (Abkürzung: ppm) verwendet.

Fortsetzung Seite 2 bis 5
Erläuterungen Seite 6

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

**Documents**

Magnetrührer oder Rührer mit abgedichteter Laufwelle
Bürette SGA 10 — 005 DIN 12 700 mit Schellbachstreifen
Eichfähige Vollpipetten nach DIN 12 690 mit Nenninhalten von 10, 20, 25, 50 und 100 ml

Tropftrichter A 500 DIN 12 566 (z. Z. noch Entwurf, Ausgabe Juni 1974)

Schleifpapier der Körnung P 400 ²⁾

5.3 Chemikalien

Schutzgas, sauerstofffrei. Als Schutzgas hat sich Stickstoff bewährt. Es dürfen aber auch andere Schutzgase verwendet werden. Im weiteren Verlauf dieser Norm wird an Stelle von Schutzgas jeweils Stickstoff angegeben.

Das Wasser und die Chemikalien, die für die Durchführung der Prüfung und/oder für die Herstellung der nachfolgend beschriebenen Lösungen verwendet werden, müssen den folgenden Bedingungen entsprechen:

Als Wasser ist destilliertes Wasser oder vollentsalztes Wasser zu verwenden, durch das zum Entfernen des Sauerstoffs eine Stunde lang Stickstoff durchgeleitet worden ist.

Schwefelsäure, zur Analyse, verdünnt, hergestellt durch vorsichtiges Vermischen von 1 Volumenteil konzentrierter Schwefelsäure ($\rho_{15} = 1,84 \text{ g/ml}$) mit 5 Volumenanteilen Wasser

Salpetersäure, zur Analyse, konzentriert ($\rho_{15} = 1,42 \text{ g/ml}$)

Eisessig, zur Analyse

Propanol-(2) (iso-Propanol), zur Analyse, frei von Peroxiden

Kaliumjodidlösung, 0,1 N. Zur Herstellung werden $16,60 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ Kaliumjodid in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt.

5.3.1 Ammoniumsulfidlösungen

- etwa 20 gew.-%ige Ammoniumsulfidlösung, zur Analyse
- etwa 2 gew.-%ige Ammoniumsulfidlösung, hergestellt durch Verdünnen der unter a) genannten Ammoniumsulfidlösung mit Wasser

5.3.2 Cadmiumsulfatlösung

150 g Cadmiumsulfat ($3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$) werden in Wasser gelöst, 10 ml der verdünnten Schwefelsäure hinzugegeben und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Zum Entfernen des Sauerstoffs wird durch diese Lösung eine Stunde lang Stickstoff durchgeleitet. Danach wird die Lösung unter Stickstoff aufbewahrt.

5.3.3 Titrierlösungen

- Silbernitratlösung, alkoholisch, 0,1 N
17 g Silbernitrat werden in 100 ml Wasser gelöst und mit Propanol-(2) auf 1 l aufgefüllt. Die 0,1 N Silbernitratlösung wird in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Einmal wöchentlich wird der Faktor dieser Lösung bestimmt. Zum Einstellen des Faktors werden in einen Becher 100 ml Wasser und 6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure gegeben. Der Inhalt des Bechers wird zum Entfernen von Stickoxiden 5 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen werden 5 ml 0,1 N Kaliumjodidlösung in den Becher einpipettiert. Unter Verwendung einer Glaselektrode und einer Silberelektrode wird mit 0,1 N Silbernitratlösung bis zum Äquivalenzpunkt titriert.
- Silbernitratlösung, alkoholisch, 0,01 N
Sie wird aus der 0,1 N Silbernitratlösung durch Verdünnen mit Propanol-(2) hergestellt.

Als Titrierlösung ist für Proben mit einem Gehalt an Mercaptanschwefel bis 100 mg/kg die 0,01 N Silbernitratlösung und für Proben mit einem Gehalt an Mercaptanschwefel über 100 mg/kg die 0,1 N Silbernitratlösung zu verwenden.

5.3.4 Titriermedium

2,7 g Natriumacetat $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Wasser gelöst, 4,6 ml Eisessig zugesetzt und mit Propanol-(2) auf 1 l aufgefüllt. Zum Entfernen des Sauerstoffs wird durch diese Lösung eine Stunde lang Stickstoff durchgeleitet. Danach wird die Lösung unter Stickstoff aufbewahrt.

5.3.5 Lösung zum Aufbewahren der Silber-Silbersulfid-Elektrode

13,7 g Natriumacetat werden in 75 ml Wasser gelöst und mit Propanol-(2) unter Zugabe von 5 ml 0,1 N alkoholischer Silbernitratlösung auf 1 l aufgefüllt.

5.3.6 Chrom-Schwefelsäure

Die Chrom-Schwefelsäure wird durch Auflösen von 50 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 1 l Schwefelsäure ($\rho_{15} = 1,84 \text{ g/ml}$) hergestellt.

Die Lösung ist in Schliffflaschen mit eingeschliffenem Stopfen verschlossen aufzubewahren.

5.4 Vorbereitung der Bestimmung

5.4.1 Vorbereitung der Elektroden

5.4.1.1 Glaselektrode

Vor und nach jeder Titration ist die Glaselektrode mit Wasser abzuspülen und mit einem weichen Tuch abzuwischen. Die Glaselektrode ist bei täglichem Gebrauch einmal wöchentlich durch kurzes Eintauchen in Chrom-Schwefelsäure zu reinigen. Bei Nichtgebrauch der Glaselektrode soll ihre untere Hälfte sich in Wasser befinden.

5.4.1.2 Silber-Silbersulfid-Elektrode

Der metallische Teil einer Silberelektrode wird mit Schleifpapier geschliffen, bis eine glatte Silberoberfläche erhalten wird. Diese Oberfläche wird zum Entfernen jeglichen Schleifmittelrückstandes mit sauberem Filterpapier abgerieben.

Anschließend wird die Silberelektrode in die etwa 2 gew.-%ige Ammoniumsulfidlösung getaucht und leicht darin bewegt, bis sich ein gleichmäßiger bräunlicher Sulfidbelag auf der gesamten Silberoberfläche gebildet hat. Danach taucht man diese kurzfristig in die etwa 20 gew.-%ige Ammoniumsulfidlösung. Hierin bildet sich ein tief-schwarz aussehender Sulfidbelag. Anschließend wird die so präparierte Silber-Silbersulfid-Elektrode mit Wasser abgespült und in der dafür vorgesehenen Lösung aufbewahrt.

5.4.2 Vorbereitung der Probe

Enthält die Probe Schwefelwasserstoff, so wird dieser auf folgende Art entfernt:

200 ml der Probe werden in den mit Stickstoff gespülten Tropftrichter zu 100 ml Cadmiumsulfatlösung gegeben

²⁾ Siehe FEPA-Mikrokorngößen-Standard für Schleifmittelkorn der Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs (FEPA), 1. Ausgabe Deutschland 1965, herausgegeben vom Fachverband Elektrokorund und Siliziumkarbid-Hersteller e. V., Karlstraße 21, 6000 Frankfurt. Die Körnung P 400 wird im genannten FEPA-Mikrokorngößen-Standard mit „D 400“ bezeichnet.