

Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen technischen Gasen
Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen
Teil 6: Gehalt an Schwefelwasserstoff, Mercaptan-Schwefel und
Kohlenstoffoxidsulfid-Schwefel
Potentiometrisches Verfahren

DIN
51855-6

ICS 75.160.30

Testing of gaseous fuels and other technical gases —
Determination of sulfur compounds content —
Part 6: Content of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and
carbonylsulfide sulfur — Potentiometric method

Essai des combustibles gazeux et d'autres gaz industrielles —
Détermination de la teneur en composées du soufre —
Partie 6: Dosage du sulfure d'hydrogène, du soufre
mercaptan et de l'oxysulfure de carbone — Méthode
potentiométrique

Mit
DIN EN ISO 6326-3:1998-04
Ersatz für
DIN 51855-6:1989-03

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuss NMP 571/FABERG „Anforderungen an und Prüfung von Brenngasen“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP und den Normenausschüssen Bergbau (FABERG) und Gastechnik (NAGas) im DIN ausgearbeitet.

DIN 51855 Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen technischen Gasen — Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen besteht aus:

Teil 1: Anwendungsbereich, Begriffe

Teil 4: Gehalt an Schwefelwasserstoff, Zinkacetat-Verfahren

Teil 6: Gehalt an Schwefelwasserstoff, Mercaptan-Schwefel und Kohlenstoffoxidsulfid-Schwefel; Potentiometrisches Verfahren

Teil 7: Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an schwefelhaltigen Odoriermitteln mit einem elektrochemischen Detektor

Teil 8: Gaschromatographische Bestimmung von Dihydrogensulfid, Kohlenstoffoxidsulfid und anderen Schwefelverbindungen mit spezifischen Detektoren

Änderungen

Gegenüber DIN 51855-6:1989-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Festlegungen durch Verweis auf DIN EN ISO 6326-3 ersetzt.
- b) Norm redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 51615: 1956-03

DIN 51855-6: 1972-02, 1977-01, 1989-03

Fortsetzung Seite 2 bis 7

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

1 Anwendungsbereich

Nach diesem Verfahren können Massenkonzentrationen (Begriff siehe DIN 1310) an Schwefelwasserstoff (Dihydrogensulfid), Mercaptan-Schwefel und Kohlenstoffoxidsulfid-Schwefel bis herab zu etwa 1 mg/m^3 ¹⁾ bestimmt werden, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das Gas frei von Staub und Nebel ist; auch Cyanwasserstoff (Hydrogencyanid) und Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffdisulfid) stören die Bestimmung, sodass eine Anwendung z. B. auf Koksofengas und verwandte Gase im Allgemeinen nicht möglich ist. Ebenso stört Sauerstoff. Das Verhältnis der Gehalte an Schwefelwasserstoff zu Mercaptan-Schwefel und auch das Verhältnis der Gehalte an Mercaptan-Schwefel zu Schwefelwasserstoff darf nicht mehr als 50 : 1 betragen.

Bei Flüssiggas nach DIN 51622 können nach diesem Verfahren Massenanteile an Schwefelwasserstoff, Mercaptan-Schwefel und Kohlenstoffoxidsulfid-Schwefel bis herab zu 1 mg/kg bestimmt werden.

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 1310, *Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle) — Begriffe, Formelzeichen.*

DIN 1333, *Zahlenangaben.*

DIN 12331, *Laborgeräte aus Glas — Becher.*

DIN 12956, *Laborgeräte aus Glas — Waschflaschen-Form nach Drechsel.*

DIN 12664-1, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben mit einer Marke — Messkolben mit Bördelrand, Kegelhülse und Kegelschliffverbindung.*

DIN 12691, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS.*

DIN 51610, *Prüfung von Flüssiggasen — Probenahme.*

DIN 51622, *Flüssiggase — Propan, Propen, Butan, Buten und deren Gemische — Anforderungen.*

DIN 51851, *Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen — Berechnung des reduzierten Gasvolumens.*

DIN 51853, *Prüfung von Brenngasen — Probenahme.*

DIN EN ISO 6326-3, *Erdgas — Bestimmung von Schwefelverbindungen — Teil 3: Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Mercaptanschwefel und Kohlenstoffoxidsulfidschwefel durch Potentiometrie (ISO 6326-3:1989); Deutsche Fassung EN ISO 6326-3:1997.*

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Schwefelwasserstoff und Mercaptane werden in Kalilauge, Kohlenstoffoxidsulfid in nachgeschalteter ethanolischer Ethanolaminlösung absorbiert und potentiometrisch bestimmt.

4 Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen technischen Gasen

4.1 Geräte

DIN EN ISO 6326-3 und folgende

- 50-ml-Vollpipette, z. B. Pipette DIN 12691-VPAS 50
- 150 ml-Becher, hohe Form, z. B. Becher DIN 12331-H 150

¹⁾ Massenkonzentrationen in mg/m^3 sind auf das Normvolumen (0°C , 1,013 25 bar) bezogen.

- c) 100 ml-Messkolben, z. B. Messkolben DIN 12664-MSA 100
- d) 250 ml-Messkolben, z. B. Messkolben DIN 12664-MSA 250

4.2 Reagenzien

Nach DIN EN ISO 6326-3.

4.3 Probenahme

Nach DIN 51853.

Dabei ist die direkte Probenahme der indirekten vorzuziehen.

Ist die indirekte Probenahme nicht zu umgehen, so sind Gefäße ohne Sperrflüssigkeit zu verwenden. Die Gefäße sollten aus einem Werkstoff sein, der gegenüber Schwefelverbindungen indifferent ist. Bewährt haben sich Gefäße aus nicht rostendem Stahl und Aluminium sowie Gefäße, deren innere Oberfläche zur Minimierung der Absorption behandelt wurde.

4.4 Vorbereitung

Nach DIN EN ISO 6326-3.

4.5 Durchführung

4.5.1 Absorption

Nach DIN EN ISO 6326-3.

4.5.2 Potentiometrische Titration

4.5.2.1 Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Mercaptan-Schwefel

Der 250-ml-Messkolben ist mit Stickstoff zu spülen. Dann wird die Kalilauge aus der ersten Gas-Waschflasche quantitativ in den 250-ml-Messkolben gegeben und mit ausgekochtem, auf 20 °C abgekühltem, entionisiertem Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung werden möglichst schnell 50 ml oder ein anderer aliquoter Teil abpipettiert, in den Becher gegeben und mit 2 ml Ammoniaklösung versetzt.

ANMERKUNG Ammoniak darf nicht zugesetzt werden, wenn mit der Titration begonnen wurde, da sich sonst explosive Verbindungen bilden können.

In die so hergestellte Bestimmungslösung werden die Elektroden getaucht. Auf die Oberfläche der Bestimmungslösung wird bis zum Schluss der Titration ein mäßiger Stickstoffstrom geleitet. Die Bestimmungslösung wird mit dem Magnetrührer gerührt. Mit der Titration wird begonnen, sobald sich eine konstante Spannung eingestellt hat (Anfangs-Spannung). Diese Bedingung gilt als erfüllt, wenn die Spannungsänderung weniger als 5 mV/min beträgt.

Mit der Silbernitratlösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$, wird zunächst in Schritten von 0,5 ml titriert. Die Büretten spitze muss bei der Titration etwa 20 mm in die Titrierlösung eintauchen. Nach jeder Zugabe von Silbernitratlösung wird die Spannung gemessen und vor jedem weiteren Zufügen von Silbernitratlösung die endgültige Spannungseinstellung abgewartet. Wenn die Spannungsänderung je zugegebener Silbernitratlösung größer als 10 mV wird, werden die Zugabevolumen von 0,5 ml auf 0,1 ml bzw. von 0,1 ml auf 0,05 ml verringert. Die Titration wird so lange fortgesetzt, bis die Spannungsänderung je 0,1 ml zugegebener Silbernitratlösung weniger als 5 mV beträgt.

Die Zwischenspannungen stellen sich langsam ein, sodass vor allem am Ende der Titration mit Wartezeiten von mehreren Minuten nach jeder Zugabe an Silbernitrat gerechnet werden muss.

4.5.2.2 Bestimmung von Kohlenstoffoxidsulfid-Schwefel

Die Ethanolaminlösung der beiden anderen Gas-Waschflaschen wird quantitativ in einen Becher gegeben und mit 50 ml Elektrolytlösung versetzt.

Die Titration wird, wie in 4.5.2.1 beschrieben, durchgeführt.