

Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen
Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffmonoxid
 Saltzman-Verfahren

DIN
51 864

Testing of gaseous fuels and other gases; determination of nitrogen monoxide content; Saltzman method
 Essais des combustibles gazeux; détermination du taux de monoxyde d'azote; méthode Saltzman

1 Anwendungsbereich

Das in dieser Norm festgelegte photometrische Verfahren mit Saltzman-Lösung dient der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffmonoxid (NO) in Gasen.

Diese Norm gilt für Gase mit einer Volumenkonzentration an NO von 0,1 bis 5 ml/m³.

2 Zweck

Der Gehalt an Stickstoffmonoxid wird bestimmt als Volumenkonzentration in ml/m³ zur

- Kontrolle der Gasbeschaffenheit
- Beurteilung der Gefahr der Harzbildung in Gasen und
- Beurteilung der Korrosionsgefahr durch Reaktionsprodukte des NO

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Für die Bestimmung wird das zu untersuchende Gas durch Gas-Waschflaschen mit Kaliumhydroxid-Lösung, in der Stickstoffdioxid (NO₂) und Schwefelwasserstoff (Dihydrogensulfid) (H₂S) absorbiert werden, und schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung geleitet, in der NO zu NO₂ oxidiert wird. Anschließend wird das Gas durch eine Gas-Waschflasche geführt, die die essigsäure Saltzman-Lösung enthält. NO₂ setzt sich hierbei unter Disproportionierung zu Salpetersäure (HNO₃) und salpetriger Säure (HNO₂) um, wobei nach



aus 2 mol NO₂ je 1 mol HNO₃ und 1 mol HNO₂ entstehen. HNO₂ bildet mit der Saltzman-Lösung einen verhältnismäßig stabilen, roten Azofarbstoff, dessen Farbintensität der Konzentration an NO proportional ist und photometrisch gemessen wird. Unter den Prüfbedingungen dieser Norm ist der Umsatz nur in Gasen mit Volumenkonzentrationen an NO bis 1 ml/m³ quantitativ. Oberhalb dieser Volumenkonzentration können Minderbefunde auftreten [1].

Die Kalibrierkurve wird unter Verwendung von Natriumnitrit-Lösungen mit bekannten Gehalten an NaNO₂ erstellt.

4 Bezeichnung

Bezeichnung des photometrischen Verfahrens nach Saltzman zur Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffmonoxid (NO) in Gasen:

Prüfung DIN 51 864 – NO

5 Geräte und Chemikalien

5.1 Geräte

- Probenahmeapparat (siehe Bild) bestehend aus:
 - Schraubquetschhahn (2)
 - T-Stück (3)
 - Strömungsmeßgerät (1) (Kapillar- oder Schwebekörper-Strömungsmesser)

- Gas-Waschflasche, Form nach Drechsel, mit Waschflaschen-Einsatz ohne Glasfilter und einem Nennvolumen von 250 ml (4), z. B. Waschflasche DIN 12 596-A 250
- Gas-Waschflasche, Form nach Drechsel, mit Waschflaschen-Einsatz mit Glasfilter G 1 (Porenweite: 100 bis 160 µm) und einem Nennvolumen von 250 ml (5), z. B. Waschflasche DIN 12 596-B 250
- Dreiweg-Kegelhahn mit T-Bohrung (6), z. B. Dreiweg-Hahn DIN 12 554 – THB 3
- 2 Gas-Waschflaschen mit Waschflaschen-Einsatz mit Glasfilter G 2 (Porenweite: 40 bis 100 µm), einem Nennvolumen von 50 ml, einer Höhe von 205 mm und einem Innendurchmesser von 23 mm¹⁾ (7) und (8),
- Gasmeßgerät, nasse Bauart (9)
- Verbindungsschlauch aus Fluorelastomeren
- Thermometer zur Messung der Umgebungstemperatur
- 25-ml- und 1-l-Meßkolben, z. B. nach DIN 12 664 Teil 1
- 2-ml-, 5-ml-, 10-ml-, 15-ml- und 100-ml-Vollpipetten, z. B. nach DIN 12 691
- Barometer, z. B. nach DIN 8896
- Spektral- oder Filterphotometer – geeignet für Messungen bei 550 nm – und Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm

5.2 Chemikalien

Für die Prüfung sind Chemikalien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit zu verwenden.

- Schwefelsäure Kaliumpermanganat-Lösung
 Herstellung:
 14,2 ml Schwefelsäure (ρ = 1,84 g/ml) werden vorsichtig in 1 l Wasser eingetragen und gemischt. In dieser Lösung werden 25 g Kaliumpermanganat (KMnO₄) gelöst.
- Saltzman-Lösung
 Herstellung:
 In einem 1-l-Meßkolben werden in Wasser 5 g Sulfanilsäure (C₆H₇NO₃S), 0,050 g N-(Naphthyl-1)ethylendiammoniumchlorid (C₁₂H₁₆Cl₂N₂) und
 50 ml Essigsäure, mit einem Massenanteil ω (CH₃COOH) von 96 % (Eisessig), gelöst. Anschließend wird der 1-l-Meßkolben bis zur Meßmarke mit Wasser gefüllt und geschüttelt.
 Die Lösung ist bei Aufbewahrung in einer Flasche aus braunem Glas im Dunkeln höchstens zwei Wochen beständig.

- 1) Über Bezugsquellen gibt Auskunft:
 DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Burggrafenstraße 6, 1000 Berlin 30.

Fortsetzung Seite 2 und 3

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

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

Kaliumhydroxid-Lösung

Herstellung:

250 g Kaliumhydroxid (KOH) werden in einem 1-l-Meßkolben in Wasser gelöst. Anschließend wird der 1-l-Meßkolben bis zur Meßmarke mit Wasser gefüllt und geschüttelt.

Natriumnitrit-Lösung zum Aufstellen der Kalibrierkurve

Herstellung:

0,3080 g Natriumnitrit (NaNO_2) werden in einem 1-l-Meßkolben in Wasser gelöst. Anschließend wird der 1-l-Meßkolben bis zur Meßmarke mit Wasser gefüllt und geschüttelt. 100 ml dieser Lösung ($\hat{=}$ 30,8 mg NaNO_2) werden in einen 1-l-Meßkolben pipettiert, der danach bis zur Meßmarke mit Wasser gefüllt und geschüttelt wird. 10 ml dieser Lösung ($\hat{=}$ 0,308 mg NaNO_2) werden in einen 1-l-Meßkolben pipettiert, der danach ebenfalls bis zur Meßmarke mit Wasser gefüllt und geschüttelt wird.

Die Massenkonzentration β der Natriumnitrit-Lösung $\beta(\text{NaNO}_2) = 0,308 \text{ mg/l}$ ($\hat{=}$ 0,308 $\mu\text{g/ml}$) entspricht einer Massenkonzentration $\beta(\text{NO}_2) = 0,205 \mu\text{g/ml}$.

$\beta(\text{NO}_2) = 0,205 \mu\text{g/ml}$ ist der Volumenkonzentration $\sigma(\text{NO}_2) = 0,10 \mu\text{l/ml}$ äquivalent.

6 Probenahme

Probenahmeapparatur siehe Bild.

Die Probenahmeapparatur besteht aus dem Strömungsmeßgerät (1), dessen Eintrittsstutzen mit dem Schlauch und Schraubquetschhahn (2) versehenen T-Stück (3) verbunden ist, der mit 50 ml Kaliumhydroxid-Lösung gefüllten Gas-Waschflasche (4), der mit 50 ml schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung gefüllten Gas-Waschflasche (5), dem Dreiweg-Kegelhahn (6) und zwei parallelgeschalteten Gas-Waschflaschen (7) und (8), die je 15 ml Salzmann-Lösung enthalten. Am Ausgang der Apparatur befindet sich das Gasmeßgerät (9), mit dem das Probenahmenvolumen bestimmt wird.

Sofern der Widerstand in der Probenahmeapparatur groß ist, empfiehlt es sich, z. B. bei geringem Druck an der Probenahmestelle eine Saugpumpe oder Niveauflaschen einzubauen (siehe auch DIN 51 853).

7 Durchführung

7.1 Aufstellen der Kalibrierkurve

In 25-ml-Meßkolben werden jeweils 2, 5, 10 und 15 ml Natriumnitrit-Lösung (entsprechend 0,2 μl , 0,5 μl , 1,0 μl und 1,5 μl NO_2 ; siehe Abschnitt 5.2) pipettiert. Anschließend werden jeweils 10 ml der Salzmann-Lösung hinzugegeben und die 25-ml-Meßkolben bis zur Meßmarke mit Wasser gefüllt und geschüttelt.

Beim Ansatz der Vergleichslösung mit 15 ml Natriumnitrit-Lösung wird entsprechend weniger Salzmann-Lösung hinzugefügt.

Die Extinktionen E der Vergleichslösungen und E_0 einer Blindprobe, die nur aus Salzmann-Lösung und Wasser besteht, werden – nach einer Standzeit im Dunkeln von mindestens 15 min – mit einem Photometer bei einer Wellenlänge von 550 nm gemessen. Von den Extinktionen E der Vergleichslösungen wird die Extinktion E_0 der Blindprobe subtrahiert. Die Differenzen der Extinktionen $E - E_0$ werden gegen die vorgegebenen NO_2 -Volumina in μl in ein Koordinatensystem eingetragen. Durch die Punkteschar wird eine Ausgleichsgerade (Kalibrierkurve) gezeichnet.

7.2 Umsetzung von Stickstoffdioxid mit Salzmann-Lösung

Zur Durchführung der Messung wird nach Öffnen des Hahnes der Probenahmestelle der Schraubquetschhahn (2) gedrosselt, bis das Strömungsmeßgerät (1) einen Volumenstrom von etwa 25 l/h anzeigt. Hierbei läßt man das Gas über den

Dreiweg-Kegelhahn (6) und die Gas-Waschflasche (8) solange abströmen, bis die Probenahmeapparatur mit 1 bis 2 l Gas gespült ist. Danach schaltet man den Gasstrom mittels des Dreiweg-Kegelhahnes auf die Gas-Waschflasche (7) um und läßt das Gas solange durchströmen, bis eine gut meßbare Färbung der Salzmann-Lösung vorliegt.

Anmerkung: Bei Vorliegen leicht oxidierbarer Gasbestandteile wird die schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung in der Gas-Waschflasche (5) verbraucht. Das Gasvolumen sollte deshalb bei Koksofengas 15 l nicht übersteigen.

Temperatur und Probenahme-Volumen werden am Gasmeßgerät (9) abgelesen und der Luftdruck gemessen.

7.3 Photometrische Bestimmung des Gehaltes an Stickstoffmonoxid

Aus der Gas-Waschflasche (7) werden 10 ml der gefärbten Reagenzlösung in einen 25-ml-Meßkolben pipettiert und der Meßkolben mit Wasser bis zur Meßmarke aufgefüllt und anschließend geschüttelt. Von dieser Probenlösung wird die Extinktion in einem Spektral- oder Filterphotometer bei einer Wellenlänge von 550 nm gemessen. Verwendet werden Küvetten mit Schichtdicken von 1 cm.

8 Auswertung

Aus der Ausgleichsgeraden wird das Volumen an NO_2 $V(\text{NO}_2)$ in μl für die Differenz der gemessenen Extinktion $E - E_0$ abgelesen.

Der Gehalt an Stickstoffmonoxid wird als Volumenkonzentration $\sigma(\text{NO})$ in ml/m^3 nach folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma(\text{NO}) = \frac{V(\text{NO}_2) \cdot 3 \cdot T(\text{G}) \cdot 1013,25}{V(\text{G}) \cdot (p(\text{G}) - p(\text{H}_2\text{O})) \cdot 273,15}$$

$V(\text{NO}_2)$ Volumen des NO_2 in μl für die ermittelte Differenz der Extinktionen $E - E_0$, abgelesen von der Ausgleichsgeraden

$V(\text{G})$ Volumen der Gasprobe in l, korrigiert um den Volumenanteil des in der Kaliumhydroxid-Lösung absorbierten Kohlenstoffdioxids

$p(\text{G})$ Druck in mbar der Gasprobe

$p(\text{H}_2\text{O})$ Wasserdampfpartialdruck in mbar der Gasprobe im nassen Gasmeßgerät bei der Temperatur $T(\text{G})$

$T(\text{G})$ Temperatur in K der Gasprobe

9 Angabe des Ergebnisses

Als Ergebnis wird unter Hinweis auf diese Norm der Gehalt an Stickstoffmonoxid als Volumenkonzentration $\sigma(\text{NO})$ in ml/m^3 auf 0,1 ml/m^3 gerundet angegeben.

Beim Runden auf die letzte anzugebende Stelle ist DIN 1333 Teil 2 zu berücksichtigen.

10 Präzision des Verfahrens

(nach DIN 51 848 Teil 1)

Zum Beurteilen von Ergebnissen werden folgende Merkmale benutzt:

Wiederholbarkeit r

(ein Beobachter, ein Gerät)

Werden von einem Beobachter zwei Ergebnisse unter Wiederholbedingungen ermittelt, so werden beide Ergebnisse als annehmbar und normgerecht betrachtet, wenn sie sich vor dem Runden um nicht mehr als 0,02 ml/m^3 unterscheiden.

Vergleichbarkeit R

(verschiedene Beobachter, verschiedene Geräte)

Wird in zwei verschiedenen Laboratorien je ein Ergebnis unter Vergleichbedingungen ermittelt, so werden beide Ergebnisse als annehmbar und normgerecht betrachtet, wenn sie sich vor dem Runden um nicht mehr als 0,04 ml/m^3 unterscheiden.