

Mineralölerzeugnisse und Kohlenwasserstoffe
Bestimmung des Schwefelgehaltes
 Verbrennung nach Wickbold
 (ISO 4260 : 1987) Deutsche Fassung EN 24 260 : 1994

DIN
EN 24 260

Diese Norm enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm **ISO 4260**

ICS 75.060; 75.080

Ersatz für DIN EN 41/10.76

Petroleum products and hydrocarbons; Determination of sulfur content; Wickbold combustion method; (ISO 4260 : 1987); German version EN 24 260 : 1994
 Produits pétroliers et hydrocarbures; Dosage du soufre; Méthode du combustion Wickbold; (ISO 4260 : 1987); Version allemande EN 24 260 : 1994

Die Europäische Norm EN 24 260 : 1994 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm fällt in den Zuständigkeitsbereich des Technischen Komitees CEN/TC 19 „Prüfverfahren und Anforderungen für Mineralölerzeugnisse“ (Sekretariat: NNI, Niederlande). Die ihr zugrundeliegende Internationale Norm ISO 4260 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ (Sekretariat: ANSI, USA) ausgearbeitet.

Zitierte Normen

— in der Deutschen Fassung:
 Siehe Abschnitt 2

Frühere Ausgaben

DIN 51 617: 02.55, 03.56
 DIN 51 771: 03.56x, 12.58
 DIN 51 409: 02.70, 01.71
 DIN EN 41: 10.76

Änderungen

Gegenüber DIN EN 41/10.76 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm-Nummer geändert.
- b) EN 24 260 : 1994 übernommen.

Internationale Patentklassifikation

C 10 M 101/02
 G 01 N 033/22
 G 01 N 033/26
 C 10 L 001/24

Fortsetzung 17 Seiten EN

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

DK 665.7 : 543.845

Deskriptoren: Mineralölerzeugnisse, Erdgas, Kohlenwasserstoffe, Olefin-Kohlenwasserstoffe, Chemische Analyse, Gehaltsbestimmung, Schwefel, Verbrennungsanalyse

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse und Kohlenwasserstoffe

Bestimmung des Schwefelgehaltes

Verbrennung nach Wickbold (ISO 4260 : 1987)

Petroleum products and hydrocarbons —
Determination of sulfur content — Wick-
bold combustion method (ISO 4260 : 1987)

Produits pétroliers et hydrocarbures —
Dosage du soufre — Méthode du combus-
tion Wickbold (ISO 4260 : 1987)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1994-03-16 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde durch das Technische Komitee CEN/TC 19 "Prüfverfahren und Anforderungen für Mineralölzeugnisse" von der Arbeit des Technischen Komitees ISO/TC 28 "Petroleum products and lubricants" der "International Organization for Standardization (ISO)" übernommen.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 1994, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 1994 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind folgende Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 4260 : 1987 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Warnung: Die in dieser Internationalen Norm beschriebene Arbeitsweise beinhaltet die Verbrennung von Wasserstoff in Glas- oder Edelstahl-Apparaturen (im Fall von Olefinen), wobei wegen möglicher Gefährdung sämtliche Vorsichtsmaßnahmen zu beachten sind.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung des Gesamtschwefels in Mineralölzeugnissen, Erdgas und Olefinen. Das Verfahren darf bei Erzeugnissen mit Schwefelgehalten zwischen 1 und 10 000 mg/kg angewandt werden und ist besonders geeignet für Destillate mit Gesamtschwefelgehalten von weniger als 300 mg/kg. Zähflüssige und hocharomatische Proben oder solche mit einem hohen Schwefelgehalt dürfen zuerst mit einem Lösemittel verdünnt werden.

Das Verfahren darf angewandt werden für die Bestimmung des Gehaltes an Gesamtschwefel von Erdgas und Raffineriegasen sowie bei Stoffen, die dem Brenner im flüssigen Zustand zugeführt werden sowie zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels in Stoffen, die dem Brenner gasförmig, d.h. nach Verdampfen aus der Flüssigphase, zugeführt werden. Es ist nicht anwendbar auf die Schwefelbestimmung in HD-Maschinenölen. Zur Schwefelbestimmung in leichten Olefinen siehe Abschnitt 13, Sonderfall.

ANMERKUNG 1: Falls erforderlich, darf der Gesamtchlorgehalt von Mineralöl-Erzeugnissen nach Durchführung der hier beschriebenen Verbrennungs-Methode durch die üblichen volumetrischen, gravimetrischen oder potentiometrischen Verfahren bestimmt werden, indem der Gehalt an Chlorid-Ionen in der Absorptionslösung bestimmt wird.

Anorganisch gebundenes Chlor muß zur Vermeidung von Störungen vor der Verbrennung durch Wasser-Extraktion entfernt werden.

ANMERKUNG 2: Beim Verbrennen zähflüssiger oder fester Stoffe, wie Bitumen oder schwerer Heizöle, in einem Verbrennungsschiffchen kann ein Teil des Schwefels an die im Schiffchen zurückbleibende Asche gebunden werden. Wenn dies der Fall ist, ist der gebundene Schwefel im Rückstand zu bestimmen.

2 Normative Verweisungen

- | | |
|----------|--|
| ISO 641 | Laboratory glassware — Interchangeable spherical ground joints |
| ISO 3170 | Petroleum products — Liquid hydrocarbons — Manual sampling |

- | | |
|----------|---|
| ISO 3171 | Petroleum products — Liquid hydrocarbons — Automatic pipeline sampling |
| ISO 4850 | Personal eye-protectors for welding and related techniques — Filters — Utilisation and transmittance requirements |

3 Prinzip

Gasförmige oder flüssige Proben werden mit einem Saugbrenner in einer Knallgasflamme mit erheblichem Sauerstoffüberschuß verbrannt. Viskose oder feste Proben werden zweckmäßigerweise in einem Leichtbenzin/Toluol-Gemisch gelöst und wie flüssige Proben behandelt, oder sie werden im Sauerstoffstrom in einem Schiffchen verbrannt.

Die gebildeten Schwefeloxide werden durch Absorption in Wasserstoffperoxid-Lösung in Schwefelsäure umgewandelt. Abhängig vom Schwefelgehalt der Probe werden die Sulfat-Ionen in der Absorptionslösung mit den in Tabelle 1 genannten und in Abschnitt 9 festgelegten Analysenmethoden bestimmt.

4 Reagenzien und Prüfmittel

Sofern nichts anderes angegeben ist, sind nur Reagenzien des Reinheitsgrades "zur Analyse" zu benutzen, und es ist ausschließlich destilliertes Wasser, oder solches gleicher Reinheit zu verwenden.

Maßlösungen und andere Reagenzien, wie in Abschnitt 9 bei den einzelnen Analysenmethoden angegeben, sowie

4.1 Wasserstoffperoxid-Lösung, 3% Massenanteil, schwefelfrei

4.2 Ethanol, 96% Volumenanteil, schwefelfrei

4.3 Gemisch aus Leichtbenzin, (Siedebereich 60 bis 80°C) und Toluol, schwefelfrei im Volumenverhältnis 4 : 1, (im folgenden "Leichtbenzin/Toluol-Gemisch" genannt)

4.4 Sauerstoff, in Druckgasflaschen, handelsübliche Qualität, schwefelfrei

4.5 Wasserstoff, in Druckgasflasche, handelsübliche Qualität, schwefelfrei

Tabelle 1: Abhängigkeit zwischen dem erwarteten Schwefelgehalt, der Masse des Probeteils und dem empfohlenen Endbestimmungsverfahren

Erwarteter Schwefelgehalt mg/kg	Masse des Probeteils ¹⁾ g	Schwefel in der Absorptionslösung µg	Aliquoter Teil von 100 ml Absorptionslösung µg	Schwefelkonzentration im aliquoten Teil µg	Empfohlene Endbestimmungsverfahren für verschiedene Schwefelgehalte		
1	100	100	1/2	50	Kondukto- metrische Titration (9.4)		Turbidi- metrische Titration (9.3)
	50	50	1/1	50			
	20	20	1/1	20			
5	20	100	1/2	50		Nephelo- metrische Titration (9.2)	
	50	250	1/5	50			
	50	250	1/1	250			
10	5	50	1/1	50			
	10	100	1/2	50			
	20	200	1/2	100			
	50	500	1/2	250			
30	5	150	1/2	75			
	10	300	1/2	150			
	20	600	1/2	300			
	50	1 500	1/5	300			
50	5	250	1/2	125	Visuelle Titration (9.1)		
	10	500	1/2	250			
	30	1 500	1/5	300			
100	2	200	1/2	100			
	5	500	1/2	250			
	10	1 000	1/5	200			
1 000	1	1 000	1/5	200			
	2	2 000	1/5	400			
10 000	1	10 000	1/10	1 000			

¹⁾ Das Volumen der erforderlichen Gasmenge kann mit ausreichender Genauigkeit aus der Masse und der Dichte des Gases errechnet werden. Die Präzisionsangaben in Abschnitt 12 sind auf Gasproben nicht anwendbar.

4.6 Salzsäure, konzentriert, $\rho_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$ **4.7 Quecksilber****4.8 Dihexyldisulfid- oder Dibenzothiophen-Bezugsgemisch**

Man löst eine bekannte, auf 0,1 g genau gewogene Menge Dihexyldisulfid oder Dibenzothiophen in dem Leichtbenzin/Toluol-Gemisch (4.3). Die Konzentration der Lösung ist entsprechend der angewandten Endbestimmungsmethode aus der Schwefelkonzentration in dem in Tabelle 1, Spalte 1 angegebenen Bereich zu wählen.

Dihexyldisulfid enthält 27,36 % Massenanteil Schwefel, und Dibenzothiophen enthält 14,7 % Massenanteil Schwefel.

Vorsicht: Es wird empfohlen, Druckgasflaschen nicht im Laboratorium zu lagern.

5 Gerät

ANMERKUNG: Um eine eingehende Beschreibung der Arbeitsweise zu ermöglichen, wird in dieser Internationalen Norm von zwei Brenntypen und von einem Typ der Absorptionsvorlage ausgegangen.

Andere Brenntypen, bei denen das Prinzip der Verbrennung der Probe in einer Knallgasflamme mit Sauerstoffüberschuß zur Anwendung kommt, dürfen ebenfalls verwendet werden (siehe Abschnitt 13). Diese sollen gemäß den Herstelleranweisungen eingesetzt und anhand der Verbrennung von Proben der Bezugsgemische mit bekanntem Schwefelgehalt überprüft werden (siehe Abschnitt 10).

Gerät wie in Abschnitt 9 bei den einzelnen Endbestimmungsverfahren beschrieben sowie

5.1 Verbrennungsgerät (siehe Bild 1, schematischer Aufbau des Gerätes zur Verbrennung gasförmiger oder flüssiger Proben, und Bild 2 zur Verbrennung zähflüssiger oder fester Proben), im wesentlichen aus folgenden Teilen bestehend:

5.1.1 Druckminderventil (1) mit Manometer 0 bis 5 bar (0 bis 500 kPa)¹⁾, für Sauerstoff

5.1.2 Druckminderventil (2), mit Manometer 0 bis 2 bar (0 bis 200 kPa) für Wasserstoff

5.1.3 Durchflußmeßgerät (3), nach dem Schwebekörperprinzip mit Feinregelventil, Meßbereich 20 bis 300 l/h, für die Sauerstoff-Sekundärleitung

¹⁾ 1 Pa = 1 N/m² = 10⁻⁵ bar

5.1.4 Durchflußmeßgerät (4), nach dem Schwebekörperprinzip mit Feinregelventil, Meßbereich 20 bis 200 l/h, für die Wasserstoff-Leitung

5.1.5 Durchflußmeßgerät (5), nach dem Schwebekörperprinzip mit Feinregelventil, Meßbereich 200 bis 2 000 l/h, für die Sauerstoff-Primärleitung

5.1.6 Überdruckgefäße (6), z.B. Waschflaschen, die Quecksilber (4.7) und Weißöl (siehe 8.2) enthalten, oder Drucksicherheitsventile aus Metall. Hiervon werden drei benötigt. Die Einlaßventile müssen rückschlaggesicherte Ventile sein.

5.1.7 Flammenrückschlagsicherung (7), mit Metallschlüssen

5.1.8 Strömungsanzeiger (8), aus Glas

5.1.9 Vakuummeter (11), Meßbereich von etwa 0,6 bis 1,1 bar (60 bis 110 kPa) absolut

5.1.10 Vakuumleitung (12), mit Vakuumventil (9) und Ableitung zum Vakuummeter (11) sowie Ableitung mit Durchgangshahn (10) zum Strömungsanzeiger (8)

5.1.11 Enghals-Meßkolben (13), 100 oder 250 ml Volumen, mit Kugelschliff ISO 641-S29/15

5.1.12 Brennkammer²⁾ (20), aus Quarzglas, Kühler (19), Absorptionsturm (17), Fritte, Porenweite 1,6 mm (16), Abtropfkammer (15), Dreiwegehahn (14) und Kugelschliff, ISO 641-S29/15, bilden eine Einheit. Brennkammer, Kühler und Absorptionsturm sind von einem Kühlmantel umschlossen, durch den Kühlwasser fließt.

5.1.13 Brenner²⁾ (21), aus nichtrostendem Stahl oder aus Quarzglas. Es handelt sich dabei um einen Saugbrenner (siehe Bild 1), der für die Verbrennung gasförmiger oder flüssiger Proben verwendet wird. Ein Brenner aus nichtrostendem Stahl darf wahlweise verwendet werden, für die Verbrennung von Leichtolefinen muß er verwendet werden (siehe Bild 3).

5.1.14 Einwegehahn (18), in der Leitung zwischen dem Vorratsgefäß für die Absorptionlösung und dem Absorptionsturm (17).

5.1.15 Probebehälter (22). Beim Aufbau des Verbrennungsgerätes nach Bild 1 findet ein Probebehälter, z.B. ein Erlenmeyerkolben von etwa 100 ml Inhalt (siehe auch 8.6.1 bis 8.6.4) Verwendung. Zur Prüfung leichtflüchtiger Proben sollte der Erlenmeyerkolben von einem Vakuummantelgefäß oder einer ähnlichen Vorrichtung umgeben sein. Als Halterung für den Kolben dient eine verstellbare Auflage.

Die in Bild 2 gezeigte Anordnung verwendet ein Verbrennungsschiffchen als Probebehälter.

5.1.16 Gasproben-Meßgerät. Zur Mengenmessung von Gasproben ist ein Trockengaszähler in Verbindung mit einem Feinregelventil zu verwenden, es sei denn, die Bestimmung erfolgt gravimetrisch. Der Meßbereich des Gerätes muß der zu verbrennenden Probemenge angepaßt sein, und das Gerät muß neu kalibriert sein.

5.1.17 Verbindungen. Für die Verbindung der Wasserstoff- und Sauerstoff-Druckgasflaschen mit den Durchflußmeßgeräten (3), (4) und (5) sind Hochdruckleitungen aus Metall zu verwenden. Alle weiteren Verbindungsleitungen dürfen aus Kunststoff, wie z.B. Siliconkautschuk, hergestellt sein.

5.1.18 Bunsenbrenner

5.1.19 Analysenwaage

5.2 Sicherheitsvorrichtungen

5.2.1 Ein Schutzschirm, z.B. aus Sicherheitsglas, feinmaschigem Drahtgeflecht oder geeignetem durchsichtigem Kunststoff oder gleichwertigem Material, um Brenner, Brennkammer und Absorptionsvorlage abzuschirmen.

5.2.2 Glasfilter-Schutzbrillen, die geeignet sind, die Augen des Beobachters vor der bei der Verbrennung entstehenden schädlichen Strahlung zu schützen. Geeignet sind Schutzbrillen für Sauerstoff-Acetylen-Schweißarbeiten (siehe ISO 4850).

5.2.3 Sicherheits-Elektroventile, die geeignet sind, die Wasserstoffzufuhr zu unterbrechen, und zwar ein Ventil im Kühlwasserkreislauf, welches nur bei Ausfall der Wasserkühlung anspricht, während das andere Ventil in der Vakuumleitung (12) nur bei Änderung des Unterdruckes in der Brennkammer anspricht.

6 Probenahme

Die Proben für die Prüfung sind in Übereinstimmung mit den entsprechenden üblichen Verfahren für die Probenahme von Mineralölerzeugnissen zu nehmen. Geeignete Verfahren zur Probenahme aus Lagergut sind in ISO 3170 angegeben, und die automatische Probenahme aus Rohrleitungen ist in ISO 3171 beschrieben. Für gasförmige Erzeugnisse wird die direkte Probenahme und Prüfung (on-line-Verfahren) empfohlen.

7 Größe des Probeteiles

Die Größe des erforderlichen Probeteils hängt vom Schwefelgehalt der Probe und dem zur Bestimmung des Schwefelgehaltes angewandten Endbestimmungsverfahren ab. Die für verschiedene Kombinationen von Schwefelgehalt und Endbestimmungsverfahren erforderlichen Probemengen sind in Tabelle 1 festgelegt.

8 Verbrennungsverfahren

8.1 Reinigung des Gerätes

Probebehälter und Apparatur müssen peinlichst sauber gehalten werden. Die für Gas- und Flüssigkeitsproben eingesetzten Probebehälter, Leitungen, Ventile und Verbindungen sind mit dem Leichtbenzin/Toluol-Gemisch (4.3) so lange zu waschen, bis der gemäß dem Verfahren für flüssige Proben festgestellte Schwefelgehalt der Waschflüssigkeiten vernachlässigbar gering ist. Es ist sicherzustellen, daß die Behälter vor der Probenahme frei von Lösemitteln sind. Glas- und Quarzgeräte können mit konzentriertem Reinigungsmittel gesäubert werden, müssen jedoch anschließend noch gründlich mit Wasser gewaschen werden, um Schwefelverbindungen zu entfernen. Eine gründlichere Reinigung läßt sich mit Dichromat/Salpetersäure-Reinigungsmittel erzielen. Quarzgeräte können durch Erhitzen in einem Muffelofen gesäubert werden.

²⁾ Brenner und Brennkammer laut Abbildung sollen in einigen Ländern Gegenstand von Patenten sein. Auskunft hinsichtlich der Patentsituation ist von örtlichen Herstellern einzuholen. Die meisten dieser Patente dürften jedoch abgelaufen sein.