

**DIN EN ISO 16591**

ICS 75.080

**Mineralölerzeugnisse –  
Bestimmung des Schwefelgehaltes –  
Oxidatives mikrocoulometrisches Verfahren (ISO 16591:2010);  
Deutsche Fassung EN ISO 16591:2010**

Petroleum products –  
Determination of sulfur content –  
Oxidative microcoulometry method (ISO 16591:2010);  
German version EN ISO 16591:2010

Produits pétroliers –  
Dosage du soufre –  
Méthode par microcoulométrie oxydante (ISO 16591:2010);  
Version allemande EN ISO 16591:2010

Gesamtumfang 22 Seiten

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

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung des internationalen Dokuments ISO 16591:2010, das vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and lubricants“, dessen Sekretariat von ANSI gehalten wird, in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet wurde.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 062-06-70 AA, Spiegelausschuss zu ISO/TC 28 „Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe“ im Fachausschusses Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

|           |       |                  |
|-----------|-------|------------------|
| ISO 91-1  | siehe | DIN ISO 91-1     |
| ISO 3170  | siehe | DIN EN ISO 3170  |
| ISO 3171  | siehe | DIN EN ISO 3171  |
| ISO 3675  | siehe | DIN EN ISO 3675  |
| ISO 3696  | siehe | DIN ISO 3696     |
| ISO 4259  | siehe | DIN EN ISO 4259  |
| ISO 4260  | siehe | DIN EN 24260     |
| ISO 12185 | siehe | DIN EN ISO 12185 |

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN ISO 91-1, *Mineralölmesstafeln — Auf Bezugstemperaturen von 15 °C und 60 °F basierende Tafeln*

DIN EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme*

DIN EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen*

DIN EN ISO 3675, *Rohöl und flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte im Labor — Aräometer-Verfahren*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

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

DIN EN 24260, *Mineralölerzeugnisse und Kohlenwasserstoffe — Bestimmung des Schwefelgehaltes — Verbrennung nach Wickbold*

DIN EN ISO 12185, *Rohöl und Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Dichte — U-Rohr-Oszillationsverfahren*

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse —  
Bestimmung des Schwefelgehaltes —  
Oxidatives mikrocoulometrisches Verfahren  
(ISO 16591:2010)

Petroleum products —  
Determination of sulfur content —  
Oxidative microcoulometry method  
(ISO 16591:2010)

Produits pétroliers —  
Dosage du soufre —  
Méthode par microcoulométrie oxydante  
(ISO 16591:2010)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. Dezember 2010 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 Management-Zentrum des CEN-CENELEC 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 Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

## Inhalt

|                                                                                                               | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Vorwort .....                                                                                                 | 3     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                                                     | 4     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                                                | 4     |
| 3 Kurzbeschreibung .....                                                                                      | 5     |
| 4 Chemikalien und Prüfmittel .....                                                                            | 5     |
| 4.1 Elektrolyt .....                                                                                          | 5     |
| 4.2 Sauerstoff .....                                                                                          | 5     |
| 4.3 Trägergas .....                                                                                           | 5     |
| 4.4 Iod, sublimiert .....                                                                                     | 5     |
| 4.5 Schwefelfreies Lösemittel .....                                                                           | 5     |
| 4.6 Schwefel-Bezugslösung .....                                                                               | 6     |
| 4.7 Schwefel-Kalibrierlösungen .....                                                                          | 6     |
| 5 Geräte .....                                                                                                | 6     |
| 5.1 Mikrocoulometer .....                                                                                     | 6     |
| 5.2 (Mikro)Spritzen für die Probenahme .....                                                                  | 9     |
| 5.3 Gasregelung .....                                                                                         | 9     |
| 5.4 Analysenwaage .....                                                                                       | 9     |
| 5.5 Messkolben .....                                                                                          | 9     |
| 6 Proben und Probenahme .....                                                                                 | 9     |
| 7 Gerätevorbereitung .....                                                                                    | 10    |
| 7.1 Titrationszelle .....                                                                                     | 10    |
| 7.2 Mikrocoulometer und Registriergerät .....                                                                 | 10    |
| 7.3 Heizband .....                                                                                            | 10    |
| 7.4 Typische Betriebsbedingungen .....                                                                        | 10    |
| 8 Geräteüberprüfung und Erstellung einer Kalibrierkurve .....                                                 | 10    |
| 9 Durchführung .....                                                                                          | 12    |
| 10 Berechnung .....                                                                                           | 12    |
| 11 Angabe der Ergebnisse .....                                                                                | 13    |
| 12 Präzision .....                                                                                            | 13    |
| 12.1 Allgemeines .....                                                                                        | 13    |
| 12.2 Wiederholbarkeit, $r$ .....                                                                              | 13    |
| 12.3 Vergleichbarkeit, $R$ .....                                                                              | 13    |
| 13 Prüfbericht .....                                                                                          | 14    |
| Anhang A (informativ) Bestimmung von Schwefelgehalten unterhalb von 1 mg/kg — Verfahren mit Verzögerung ..... | 15    |
| Anhang B (informativ) Fehlersuche .....                                                                       | 16    |
| Anhang C (informativ) Berechnung des Schwefelgehaltes aus elektrochemischen Daten .....                       | 18    |
| Literaturhinweise .....                                                                                       | 20    |

## **Vorwort**

Dieses Dokument (EN ISO 16591:2010) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 28 „Petroleum products and lubricants“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2011 und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2011 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

### **Anerkennungsnotiz**

Der Text von ISO 16591:2010 wurde vom CEN als EN ISO 16591:2010 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

**WARNUNG** — Die Anwendung dieser Internationalen Norm kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Norm ist dafür verantwortlich, bereits vor der Anwendung geeignete Vorkehrungen bezüglich Sicherheit und Gesundheit zu treffen und die anzuwendenden Einschränkungen festzulegen.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren fest, um mit Hilfe der oxidativen Mikrocoulometrie den Schwefelgehalt in mineralölstämmigen leichten und mittleren Siedeschnitten mit einem Siedeendpunkt nicht höher als 400 °C zu bestimmen. Das Verfahren kann für Materialien mit Schwefelgehalten im Bereich von 1 mg/kg bis 100 mg/kg eingesetzt werden. Erzeugnisse mit Schwefelgehalten oberhalb von 100 mg/kg können nach Verdünnen mit einem geeigneten schwefelfreien Lösemittel ebenfalls untersucht werden. Erzeugnisse mit Schwefelgehalten unterhalb von 1 mg/kg können ebenfalls mit einer in Anhang A beschriebenen, modifizierten Technik untersucht werden, jedoch sind die in dieser Norm angegebenen Präzisionsangaben nur für den Bereich von 1 mg/kg bis 100 mg/kg gültig. Stickstoffgehalte oberhalb von 0,1 % (*m/m*) sowie Chlorgehalte oberhalb von 1,0 % (*m/m*) stören die Bestimmung. Diese Störungen können jedoch durch Zugabe von Natriumazid zum Zell-Elektrolyten abgestellt werden. Brom und organometallische Verbindungen stören bei Gehalten oberhalb von etwa 500 mg/kg die Bestimmung ebenfalls.

ANMERKUNG 1 Mit diesem mikrocoulometrischen Verfahren können leichte flüssige Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 26 °C bis 274 °C (also z. B. Naphtha und MS-Proben) untersucht werden. auch wenn sie im Temperaturbereich von 900 °C bis 1 200 °C Pyrolyse erfahren. Die Verbrennung von schwersiedenden Anteilen (z. B. Diesel) kann im Aufgabebereich des Verbrennungsrohrs zu koksartigen Ablagerungen führen, die regelmäßig entfernt werden müssen.

ANMERKUNG 2 Bei Anwendung dieser Internationalen Norm auf leichte und mittlere Siedeschnitte sind die Ergebnisse im Allgemeinen ähnlich zu denen, die mit ISO 4260 erhalten werden.

ANMERKUNG 3 Für die Zwecke dieser Internationalen Norm wird der Ausdruck „% (*m/m*)“ verwendet, um den Massenanteil in Prozent auszudrücken.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

ISO 3170, *Petroleum liquids — Manual sampling*

ISO 3171, *Petroleum liquids — automatic pipeline sampling*

ISO 3675, *Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method*

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 12185, *Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method*

### 3 Kurzbeschreibung

Ein Probeteil wird in einem Verbrennungsrohr in einem Gasstrom aus Sauerstoff und einem Inertgas verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden in eine Titrationszelle überführt, in der das Schwefeldioxid mit im Elektrolyt vorliegenden Tri-Iodid-Ionen reagiert. Die verbrauchten Tri-Iodid-Ionen werden coulometrisch ersetzt, wobei der für das Ersetzen benötigte Strom ein direktes Maß für den Schwefelgehalt in der Probe darstellt. Die Reaktionen sind:



### 4 Chemikalien und Prüfmittel

Alle verwendeten Chemikalien müssen dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ entsprechen und Wasser muss den Anforderungen der Qualität 3 von ISO 3696 entsprechen.

#### 4.1 Elektrolyt

In einem Kolben von 1 000 ml Fassungsvermögen werden  $(0,5 \pm 0,01)$  g Kaliumiodid (KI) und  $(0,6 \pm 0,01)$  g Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) in etwa 500 ml Wasser gelöst. Anschließend werden 5 ml Eisessig ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) zugegeben und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist in einer dunklen Glasflasche oder an einem dunklen Platz aufzubewahren.

**WARNUNG — Natriumazid ist beim Kontakt mit der Haut stark toxisch. Beim Hantieren mit Natriumazid ist immer Schutzkleidung zu tragen. Natriumazid in kristalliner Form zersetzt sich explosionsartig bei Einwirkung von Wärme, Stoß, Erschütterung oder Reibung. Es sind daher entsprechende Maßnahmen zu ergreifen, um das Auftreten dieser Einflussfaktoren zu vermeiden.**

ANMERKUNG Für die angesetzte Elektrolytlösung hat sich in der Praxis eine Lagerzeit von etwa drei Monaten bewährt.

#### 4.2 Sauerstoff

Hochrein, mit einer Mindestreinheit von 99,995 %.

#### 4.3 Trägergas

Hochreines Argon, hochreines Helium oder hochreiner Stickstoff mit Mindestreinheiten von 99,995 %. Falls Stickstoff eingesetzt wird, sollte in der Apparatur die Basislinienstabilität überprüft werden,

#### 4.4 Iod, sublimiert.

#### 4.5 Schwefelfreies Lösemittel

Vorzugsweise ein schwefelfreies Lösemittel ( $< 0,5$  mg/kg) oder ein Lösemittel mit niedrigem, genau bekanntem Schwefelgehalt ( $< 5$  mg/kg), mit ähnlichen Eigenschaften wie bei der zu untersuchenden Probe. Alternativ kann auch bei Bedarf hochreines Cyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Toluol, oder Hexadecan eingesetzt werden.