

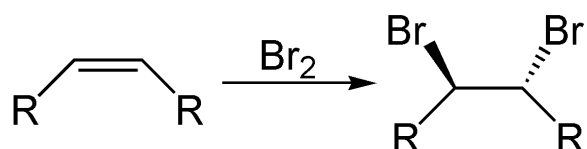
Bestimmung des Brom-Indexes mit dem coulometrischen KF-Titrator TitroLine® 7500 KF trace

Beschreibung

Der Bromindex ist eine Kennzahl für den Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffe in verschiedensten Mineralölen. Erfasst werden hauptsächlich C=C Doppelbindungen und reaktive Verbindungen, welche eine schnelle Reaktion mit Brom eingehen. Aus dem Grund wird der Bromindex durch die direkte Titration bestimmt.

Der Bromindex ist definiert als mg Brom / 100g Probe und wird in Proben mit niedrigem Gehalten titriert. Diese Applikationsvorschrift beschreibt die coulometrische Bestimmung des Bromindex in Petroleumprodukten in Anlehnung an die ASTM D 1492-08 [4].

Der zu untersuchenden Probe wird eine definierte Mengen Brom zugegeben, dabei wird das Halogen an die C=C Doppelbindungen addiert:



Bei der coulometrischen Bromindex-Bestimmung wird das Brom an einer Generatorelektrode elektrochemisch aus Bromid erzeugt. Das im Reagenz enthaltende Bromid wird an der Anode zu Brom oxidiert, äquivalent werden an der Kathode H⁺ Ionen zu Wasserstoff reduziert. Der Endpunkt der Titration wird mit einer Doppelplatin-Indikatorelektrode detektiert. Sobald kein Brom mehr von der Probe verbraucht wird entsteht ein reversibles Brom-Bromid Redoxsystem, welches an der polarisierten Indikatorelektrode einen deutlichen Stromanstieg erzeugt. Bei der Titration misst das Coulometer den Strom, der für die Bromgenerierung verbraucht wurde und die Zeit und berechnet hieraus die erzeugt Menge Brom.

Geräte

Titratör	TL 7500 KF trace M 1 oder M 2
Elektroden	KF 1150, generator electrode without diaphragm (both electrodes are included in TL 7500 KF trace M 1 or M 2)
Kabel	LB 04 NN
Rührer	Magnetic stirrer TM 235 (M1) or TM 235 KF (M2)
Titrationsgefäß	TZ 1751 (M1) or TZ 1754 (M2)
Weiteres	Trocknungsmittel (Molekularsieb 4 nm). 100 g sind im Lieferumfang des Zubehörs TZ 1789 (Lieferumfang von M1 und M2) enthalten sowie 1 g Glaswolle und Spritzen mit Kanüle.

Reagenzien

1	Anolyte/Katholyt: 600 ml Eisessig + 260 ml Methanol + 140 ml 1 mol/L Kaliumbromidlösung
2	Cyclohexen
3	Toluol

Standardherstellung

1000 mg/100g Standard:

Ein Glasgefäß wird mit Deckel auf die Waage gestellt und tariert. Dann werden annähernd 38,52 g Toluol eingewogen. Der Deckel wird verschraubt und die genaue Einwaage notiert. Mittels einer Spritze mit Kanüle werden ohne die Tara Taste zu drücken, ungefähr 0,2 g Cyclohexen dazu gewogen. Der Deckel wird wieder verschraubt und die genaue Einwaage notiert. Die gewogene Menge an Cyclohexen wird aus der Differenz aus eingewogener Menge Toluol und der Gesamtmenge berechnet.

Der genaue Bromindex wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$BI [mg/100 g] = \frac{Einwaage_{Cyclohexen} [g] \cdot 194531,95}{Einwaage_{Gesamt} [g]}$$

100 mg/100g Standard:

Ein Glasgefäß wird mit Deckel auf die Waage gestellt und tariert. Dann werden ungefähr 18 g Toluol eingewogen. Der Deckel wird verschraubt und die genaue Einwaage notiert. Mittels einer Spritze mit Kanüle werden, ohne die Tara Taste zu drücken, ungefähr 2 g des 1000 mg/100g Standard dazu gewogen. Der Deckel wird wieder verschraubt und die genaue Einwaage notiert. Da es sich um eine 1 zu 10 Verdünnung handelt, kann der Bromindex mit dem Dreisatz berechnet werden. Der rechnerisch ermittelte Bromindex des 1000 mg/100 g Standards wird entsprechend berücksichtigt.

Durchführung der Titration

Probenmessung

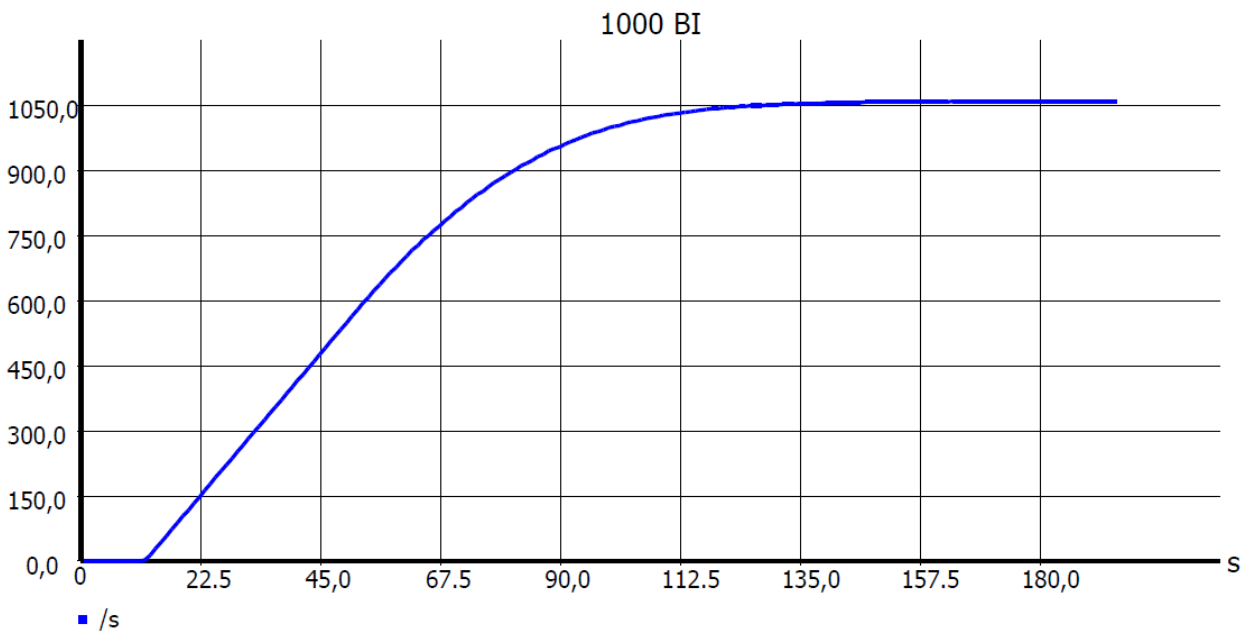
Die Titrierzelle wird bis zur Hälfte mit Anolyt/Katolyt Reagenz gefüllt (ca. 140 ml) und das Coulometer eingeschaltet. Das Reagenz wird mit ein paar Tropfen Standard-Lösung initialisiert, bis ein Drifтанstieg zu beobachten ist. Sobald die Drift wider auf einen konstanten Wert abgesunken ist, kann mit einer Spritze mit Kanüle die Probe zudosiert werden. Mittels Differenzwägung wird die genaue Menge Probe ermittelt. Die Einwaage richtet sich nach dem zu erwartenden Bromindex und der Reaktivität, damit die resultierende Titrationsdauer im Bereich von 3 bis 15 min. liegt. Bei Proben mit einem sehr niedrigen Gehalt unter 10 BI können 5 bis 10 g eingewogen werden. Nach Zugabe von insgesamt 10 bis 20 ml Probe sollte das Reagenz erneuert werden.

Hinweis zum Arbeitspunkt

Bei der Standardeinstellung *Arbeitspunkt: 300 mV* kann es vorkommen dass die Titration geringfügig zu früh beendet wird. Ursache dafür können träge rangierende Proben, niedrige oder sehr hohe Bromindex Gehalte oder eine hohe Probenfracht in der Titrierzelle sein. In diesem Fall kann der Arbeitspunkt auf 400 mV eingestellt werden, das erhöht den Endpunkt der Titration, wodurch der Titrator später die Messung beendet.

Titrationsparameter

Probentitration



Default method	Bromine index (coul.)
Start drift	20.0 µg/min
Interval	30 seconds
Stability:	0.5 µg/min
Stop drift (delta):	2.0 µg/min
Stop drift tolerance:	0.02 µg/min²
Stirrer control	free
Min. titration time:	60 seconds
Max. titration time:	1500 seconds
Working point:	300 m
Control factor	4

Berechnung

$$Result [ppm] = \mu g \cdot M \cdot F1 / (F2 \cdot W)$$

μg		Titrated water amount absolute
M	0.88783	Molecular weight to convert μg water into Bromine
W	man	sample weight in g
F1	1	Conversion factor
F2	1	Conversion factor

$$Result [\%] = \mu g * M * F1 / (F2 * W)$$

μg		Titrated water amount absolute
M	0.88783	Molecular weight to convert μg water into Bromine
W	man	sample weight in g
F1	1	Conversion factor
F2	1	Conversion factor