

Bestimmung Mercaptan-Schwefel nach ASTM D 3227

Beschreibung

Diese Applikation beschreibt die Bestimmung von Mercaptan-Schwefel in Benzin, Kerosin, Fluggturbinen- und Destillatkraftstoffen nach ASTM D 3227. Dieses Verfahren ist anwendbar für einen Mercaptangehalt von 3 - 100ppm. Geringfügig niedrigere Gehalte können ebenfalls noch bestimmt werden.

Organische Sulfide, Disulfide, Thiophen und elementarer Schwefel (weniger als 5 ppm) stören nicht. Schwefelwasserstoff (H₂S) muss mit CdSO₄ entfernt werden.

Normalerweise wird wegen der höheren Titrationsgeschwindigkeit ein saures Lösemittel verwendet. Für niedermolekulare Mercaptane, wie sie in Benzin vorkommen können, ist es besser, ein alkalisches Lösemittel zu verwenden, da die flüchtigen niedermolekularen Mercaptane in saurem Lösemittel verloren gehen.

Geräte

Titratoren	TL 7000, TL 7750, TL 7800
Elektrode	Ag 1100 (sulfidiert)
Bezugselektrode	A 1180
Kabel	L 1 A + L 1 N
Rührer	Magnetrührer TM 235 oder ähnliche
Laborgeräte	Bechergläser 150mL
	Scheidetrichter
	Magnetrührstab 30 mm

Reagenzien

1	Silbernitrat oder Titrisol – AgNO ₃ Konzentrat für 0,1 mol/L
2	Salpetersäure konz. (65%)
3	Schwefelsäure konz. (96%)
4	Cadmiumsulfat (CdSO ₄ x 8H ₂ O)
5	Kaliumiodid
6	Natriumsulfid or Natriumsulfid nonahydrate
7	Isopropanol
8	Natriumacetat trihydrat oder Natriumacetat wasserfrei
9	Eisessig
10	Destilliertes Wasser
Alle Reagenzien sollten mindestens analysenrein sein	

Durchführung der Titration

Reagenzien

KI – Lösung 0,1 mol/L

17,0 g KI werden in dest. Wasser gelöst und auf 1L aufgefüllt. Die genaue Konzentration wird berechnet. Wird nur benötigt, wenn die Titerbestimmung nach ASTM D 3227 durchgeführt werden soll.

AgNO₃ – Lösung 0,1 mol/L (alkoholisch)

17,0 g AgNO₃ werden in 100 ml dest. Wasser gelöst. Nach dem Auflösen wird die Mischung mit Isopropanol auf 1L aufgefüllt.

Bei Verwendung von Titrisol-AgNO₃-Konzentrat wird der Inhalt einer Ampulle mit Isopropanol auf 1 l aufgefüllt.

Nach ASTM D 3227 wird der Titer mit KI-Lösung bestimmt: Sechs Tropfen konzentrierte HNO₃ werden zu 100 mL dest. Wasser gegeben. Eventuell vorhandene Stickoxide werden durch 5-minütiges kochen entfernt. Nach dem Abkühlen werden 5 ml der 0,1 mol/L KI-Lösung zugegeben und die Lösung mit AgNO₃ 0,1 mol/L auf einen Äquivalenzpunkt (EQ) titriert.

Der Titer dieser Lösung kann auch wie in unserer Applikationsschrift "Titerbestimmung von AgNO₃" beschrieben bestimmt werden. Wir bevorzugen dies, da in dieser Applikation NaCl als Referenzmaterial verwendet wird, das als zertifiziertes Referenzmaterial (CRM) für argentometrische Titrationsen erhältlich ist.

AgNO₃ – Lösung 0,1 mol/L (alkoholisch)

100ml der 0,1 mol/L alkoholischen AgNO₃-Lösung werden mit Isopropanol auf 1L aufgefüllt. Diese 0,01 mol/L AgNO₃ – Lösung sollte täglich frisch hergestellt werden. Die genaue Konzentration wird berechnet.

Alkalisches Lösemittel

2,7g Natriumacetat-trihydrat (oder 1,6g Natriumacetat wasserfrei) werden in 25 ml dest. Wasser gelöst. Nach dem Auflösen wird die Mischung mit Isopropanol auf 1L aufgefüllt. Gelöster Sauerstoff kann durch 10-minütiges Spülen der Lösung mit einem schnellen Stickstoffstrom entfernt werden.

Saures Lösemittel

2,7g Natriumacetat-trihydrat (oder 1,6g Natriumacetat wasserfrei) werden in 25 ml dest. Wasser gelöst. 4,6 mL Eisessig werden zugesetzt. Nach dem Auflösen wird die Mischung mit Isopropanol auf 1L aufgefüllt. Gelöster Sauerstoff kann durch 10-minütiges Spülen der Lösung mit einem schnellen Stickstoffstrom entfernt werden.

Verdünnte H₂SO₄

100ml konz. H₂SO₄ werden portionsweise in 500ml dest. Wasser gegeben.

CdSO₄ – Lösung

150g CdSO₄ x 8H₂O werden in dest. Wasser gelöst. 10ml verd. H₂SO₄ werden zugegeben und die Mischung auf 1L aufgefüllt.

Na₂S – Lösung

10g of Na₂S oder 30.6g of Na₂S x 9 H₂O warden in dest. Wasser gelöst und auf 1L aufgefüllt.

Reinigung der Elektrode

Die Elektroden werden mit Isopropanol und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt. Die sulfidierte Ag 1100-Elektrode kann wie geliefert verwendet werden. Die Ag 1100 Elektrode kann wie in ASTM D 3227 beschrieben mit der Na₂S - Lösung sulfidiert werden.

Die Bezugselektrode A 1180 wird in Wasser aufbewahrt.

Probenvorbereitung

Test auf freies H₂S

5 mL der Probe werden mit 5 mL der sauren CdSO₄-Lösung gemischt.

Die Probe kann direkt titriert werden, wenn kein Niederschlag erscheint.

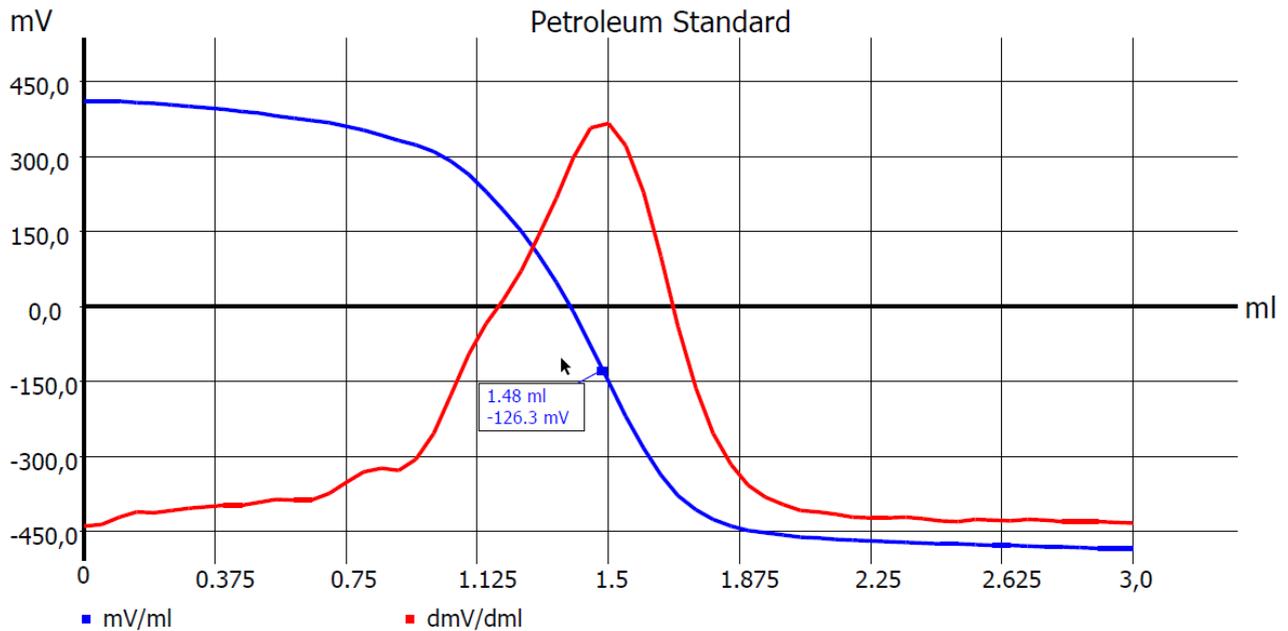
Tritt ein gelber Niederschlag auf, so ist das H₂S wie folgt zu entfernen: Man gibt einen Teil der Probe (etwa das 3 – 4-fache der für die Titration benötigten Menge) in einen Scheidetrichter, in dem die sauren CdSO₄-Lösung vorgelegt wird. Die vorgelegte Menge sollte ca. dem halben Probenvolumen entsprechen. Die Mischung wird kräftig geschüttelt. Die wässrige Phase wird abgezogen und verworfen. Die Probe wird dreimal mit 25-30 mL Wasser gewaschen, die wässrige Phase wird verworfen. Die Extraktion mit CdSO₄ ist zu wiederholen, bis das gesamte H₂S entfernt ist.

Titration der Probe

70 mL der Lösemittelmischung (sauer oder alkalisch, je nach Probe) werden in ein Becherglas gegeben. 20 - 30 mL der Probe werden dazu pipettiert. Die Probe wird sofort mit 0,01 mol/L AgNO₃-Lösung bis zu einem EQ titriert.

Wichtig: Die Indikatorelektrode Ag 1100 muss mit dem Kabel L 1 N an den Referenzanschluss des Titrators angeschlossen werden. Die Referenzelektrode A 1180 muss mit dem Kabel L 1 A an den DIN-Anschluss des Titrators angeschlossen werden.

Titrationparameter



Standardmethode	Mercaptane sulfur		
Methodentyp	Automatische Titration		
Modus	linear		
Messwert	mV		
Messgeschwindigkeit / Drift	Benutzerdefiniert	Min. Wartezeit	5 s
		Max. Wartezeit	15 s
		Messzeit	4 s
		Drift	5 mV/min
Startwartezeit	10 s		
Lineare Schrittweite	0,05 mL		
Dämpfung	stark	Titrationsrichtung	fallend
Vortitration	aus	Wartezeit	0 s
Endwert	Aus		
EQ	An(1)	Steigungswert	250
Max. Titrationsvolumen	10 ml		
Dosiergeschwindigkeit	100%	Füllgeschwindigkeit	30 s

Berechnung:

$$R - SH [ppm] = \frac{(EQ1 - B) * T * M * F1}{V * F2}$$

B	0	Blindwert
EQ1		Verbrauch des Titrationsmittels am ersten EQ
T	WA	Exakte Konzentration des Titriermittels
M	32,06	Molekulargewicht
V	man	Probenvolumen [mL]
F1	1000	Umrechnungsfaktor 1
F2	1	Umrechnungsfaktor 2

Fragen? Bitte kontaktieren Sie unser Applikationsteam:

Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, SI Analytics

Hattenbergstraße 10

D-55122 Mainz, Germany

Telefon: + 49 6131 66 5126

Fax: + 49 6131 66 5101

E-Mail: titration@si-analytics.com

SI Analytics
a xylem brand

Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG · Hattenbergstr. 10 · D-55122 Mainz · Germany
Telefon: +49 6131.66. 5111 · E-Mail: Info.si-analytics@Xyleminc.com · www.si-analytics.com

Alle Namen sind eingetragene Handelsnamen oder Warenzeichen der Xylem Inc. oder eines seiner Tochterunternehmen. Technische Änderungen vorbehalten.
© 2018 Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG.