

Application Bulletin

Von Interesse für:
Allgemein
Laboratorien der Erdölindustrie

Nr. 50/2 d

Inversvoltammetrische Bestimmung von Blei in Mineralölprodukten

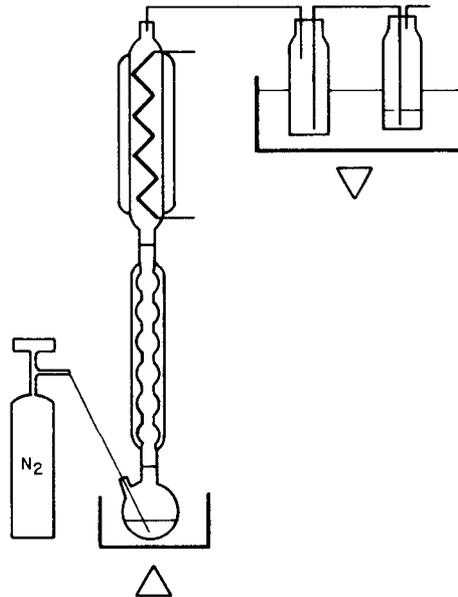
Zusammenfassung

Die Bestimmung des Bleigehaltes in Kraftstoffen der Fahrzeugindustrie hat seit der Einführung der Katalysatortechnik erheblich an Bedeutung zugenommen. Auch kleine Bleigehalte beeinträchtigen die Wirksamkeit der Katalysatoren oder schalten diese gar aus. Andererseits sind noch viele Fahrzeuge auf dem Markt, die mit verbleitem Benzin (Zusätze von Tetraalkylblei) betrieben werden. Auch hier ist die Kenntnis des Bleigehaltes von Interesse.

In Anlehnung an DIN 51769 und ASTM D-1269 wird ein vereinfachtes Verfahren zur Bleibestimmung in Mineralölprodukten beschrieben. Die Produkte werden mit HCl aufgeschlossen und die Bleiverbindungen in Blei(II)chlorid überführt. Nach Extraktion mit Wasser wird die inversvoltammetrische Pb-Bestimmung durchgeführt.

Geräte

- ▶ Polarecord 2.506.0010 oder Polarecord 2.626.0010 mit VA-Stand 2.663.002X und VA-Controller 2.608.0010 oder VA-Processor 2.646.003X mit VA-Stand 2.647.0020
- ▶ Rückflussapparatur



Reagenzien

- ▶ Salzsäure: $w(\text{HCl}) = 0.36$ puriss p.a. oder "Suprapur" (36%)
- ▶ Schwerbenzin: Siedebereich 200...240 °C
- ▶ Stickstoff: aus Stahlflasche mit Reduzierventil
- ▶ Pb-Standard: $\rho(\text{Pb}) = 1 \text{ g/L}$.
1.599 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ werden in Reinstwasser gelöst und mit 1 mL konz. Salpetersäure versetzt. Mit Reinstwasser wird auf 1 L verdünnt. Durch Verdünnen mit Reinstwasser werden Standards niedrigerer Konzentration hergestellt.
- ▶ Reinstwasser

Inversvoltammetrische Bestimmung von Blei in Mineralölprodukten

Probenvorbereitung/ Extraktion

- ▶ Die Apparatur wird gemäss der Abbildung auf Seite 1 aufgebaut. In den Zweihalsrundkolben werden 10 mL Schwerbenzin, 10 mL HCl und 10 mL Probe pipettiert. Man perlt N₂ durch die Mischung und kocht unter Rückfluss für 45 min (bei 15 min werden nur 90% des Bleis extrahiert).
- ▶ Nach kurzem Abkühlen saugt man die untere wässrige Phase mit einer Messpipette fast vollständig ab und gibt sie in einen 50 mL Messkolben. In den Rundkolben werden weitere 10 mL Reinstwasser gegeben und dort nochmals 5 min gekocht.
- ▶ Nach dem Abkühlen überführt man das Gemisch in einen Scheidetrichter, lässt das wässrige Extrakt ebenfalls in den Messkolben fließen, füllt diesen mit Reinstwasser zur Marke auf und mischt.

Analyse

Im Polarographiergefäss werden 15 mL Reinstwasser vorgelegt. Je nach Bleigehalt werden nun unterschiedliche Mengen an Extraktionslösung und unterschiedliche Anreicherungszeiten verwendet:

Bleigehalt mg/L: 100 µL Extraktionslösung

Bleigehalt µg/L: 5 mL Extraktionslösung

Als Grundelektrolyt dient die HCl der Extraktionslösung. Da sie bei den verschiedenen Einmassen ebenfalls in unterschiedlichen Mengen vorliegt, verschieben sich die Peakpotentiale des Bleis entsprechend.

	<u>100 µL Einmass</u>	<u>5 mL Einmass</u>
Methode/Amplitude	DP / +30 mV	DP / +30 mV
U set	-0.7 V	-0.7 V
Anreicherungszeit	60 s	180 s
U stop	-0.2 V	-0.3 V
sweep rate	10 mV/s	10 mV/s
E _{P(DP)} Pb	ca. -0.27 V	ca. -0.43 V

Die Gehaltsermittlung erfolgt nach der Standard-Additions-Methode. Ein Blindwert ist (inkl. Extraktionsschritt mit Schwerbenzin, jedoch ohne Probe) zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Bemerkungen

- ▶ Die Bestimmungsgrenze richtet sich nach dem Blindwert, der bei Einhaltung der obigen Vorschrift etwa bei 10...20 µg/L Pb liegt.
- ▶ Die Nachweisgrenze liegt unter 1 µg/L Pb.
- ▶ Um die Apparatur bleifrei zu erhalten, wird sie mit warmer, verdünnter Salpetersäure (ca. 10%) gespült. Mit kalter Salpetersäure der gleichen Konzentration kann die Polarographiemesszelle gereinigt werden.

Literatur

- ▶ DIN 51769 Teil 1 und Teil 4
- ▶ ASTM D-1269
- ▶ Roschig M., Matschinger H.
Determination of Pb-traces in technical hydrocarbon mixtures by inverse-voltammetry.
Chem. Technol. 19, (1967) 103-104
- ▶ Marti M.
Determinazione polarografica del piombo in microquantita nei distillati leggeri.
La Rivista dei Combustibili 15/6, (1971) 252-255
- ▶ Guinon J.L., Grima R.
Influence of surfactants on the gasoline-water emulsion. Polarography of lead and the determination of lead in gasoline.
Analyst 113, (1988) 613-615

Inversvoltammetrische Bestimmung von Blei in Mineralölprodukten

Beispiel

Bleibestimmung in "rotem" Benzin: Programm VA-Processor 646

```

Determination of lead in petrol                                METHOD 14 PAGE 3
MPL 1      EL.TYPE MME                                       OPERATION SEQUENCE

OPERATIONS/PARAMETERS                                       OPERATIONS/PARAMETERS
1 STIR ;PURGE ;      300 s      11a U.END      -200 mV
2 ØPURGE;            11b U.STEP      4 mV
3 CADDL ;           SM.RATE      10.0 mV/ s
4 ØPURGE;
5 NOP ;            10 s      12 ØMEAS ;STIR ;
6 (REP ;          13 REP) 1;
7 HMDE ;          14 PURGE ;BEEP ;
8 MEAS ;           60 s      15 ADD132;
8a M.MODE      DPN  30 mV
8b T.STEP      400 ms
8c U.SET       -700 mV
9 ØSTIR ;
10 MEAS ;        4 s
10a M.MODE     DPN  30 mV
10b T.STEP     400 ms
10c U.SET      -400 mV
11 SWP Ø ;     20 s
    
```

Bleibestimmung in "rotem" Benzin: Resultatblock VA-Processor 646

```

METROHM 646 VA-PROCESSOR (5.646.5041)
Determination of lead in petrol                                METHOD 14
MPL 1      EL.TYPE MME

SUPP.ELEC   HCl of digestion
V.MEAS      15.000 mL
ALIQUOT     2.000 E- 3

REMARK      digestion DIN 51769 : 10ml petrol + 10ml HCl p.a
            + 10ml sample
NAME        fra
RUN#        13

ANALYTE     L R S      U.SUBST   EV.VALUE   DELTA      m.ANALYTE
lead        A0 0 0      -274 mV    101.7 nA
            A0 1 0      -274 mV    105.5 nA
            A1 0 0      -274 mV    152.5 nA
            A1 1 0      -274 mV    155.6 nA   50.47 nA
            A2 0 0      -274 mV    200.4 nA
            A2 1 0      -274 mV    202.4 nA   47.32 nA
            m.STD      1.500 ug   SLOPE     30.67 ug/uA   2.999 ug

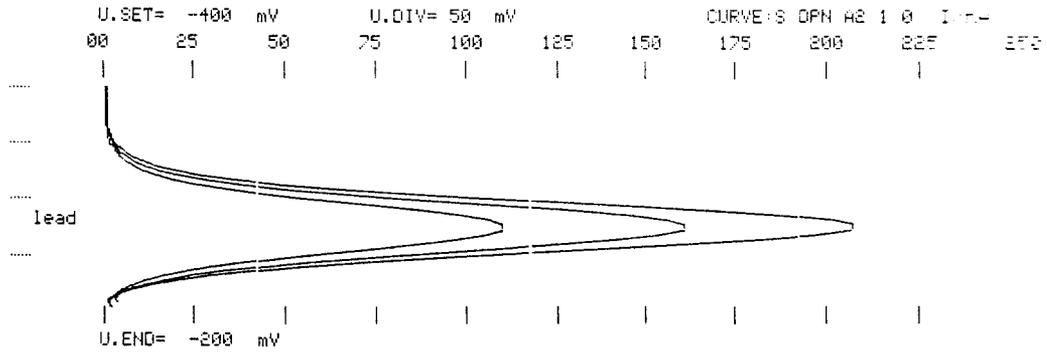
rho (Pb)    =      149.9      mg/l

SMPL.V,m    10.0000 mL      IDENT red petrol
DATE 89-08-10 TIME 17:30
    
```

Inversvoltammetrische Bestimmung von Blei in Mineralölprodukten

Beispiel

Bleibestimmung in "rotem" Benzin: Kurvenbeispiel VA-Processor 646



Bleibestimmung in "rotem" Benzin:
 Programm VA-Processor 646 für die Blindwertbestimmung in µg/L
 (oder für "grünes" Benzin)

```

Determination of lead in petrol                                METHOD 14 PAGE 3
MPL 1                  EL.TYPE MME                            OPERATION SEQUENCE

OPERATIONS/PARAMETERS                                       OPERATIONS/PARAMETERS
1 STIR ;PURGE ;                300 s                        11a U.END                -200 mV
2 ØPURGE ;                                                              11b U.STEP                4 mV
3 CADDL ;                                                              SW.RATE                10.0 mV/ s
4 ØPURGE ;                                                              12 ØMEAS ;STIR ;
5 NOP ;                10 s                                    13 REP) 1 ;
6 (REP ;                                                              14 PURGE ;BEEP ;
7 HMDE ;                                                              15 ADD132 ;
8 MEAS ;                100 s                                    16 END ;
8a M.MODE                DPN 30 mV
8b T.STEP                400 ms
8c U.SET                -700 mV
9 ØSTIR ;
10 MEAS ;                4 s
10a M.MODE                DPN 30 mV
10b T.STEP                400 ms
10c U.SET                -400 mV
11 SWP Ø ;                20 s
    
```

Blindwertbestimmung: Kurvenbeispiel VA-Processor 646

