

# Application Bulletin

Von Interesse für:  
Allgemein  
Laboratorien der Erdölindustrie

Nr. 50/2 d

## Inversvoltammetrische Bestimmung von Blei in Mineralölprodukten

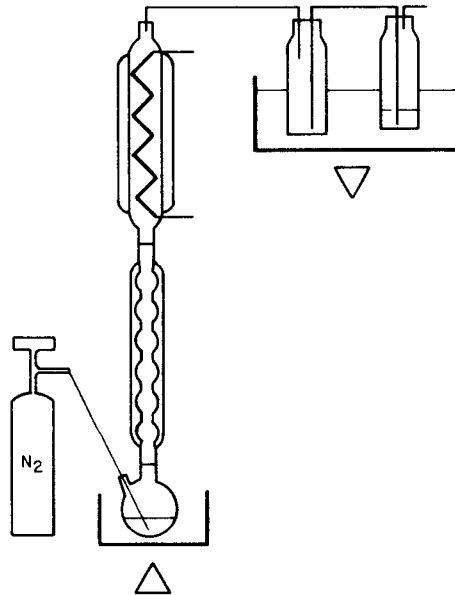
### Zusammenfassung

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 N<sub>2</sub> 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 <sub>P(DP)</sub> 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;		12 ØMEAS ;STIR ;	
5 NOP ;	10 s	13 REP) 1;	
6 (REP ;		14 PURGE ;BEEP ;	
7 HMDE ;		15 ADD132;	
8 MEAS ;	60 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		

*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

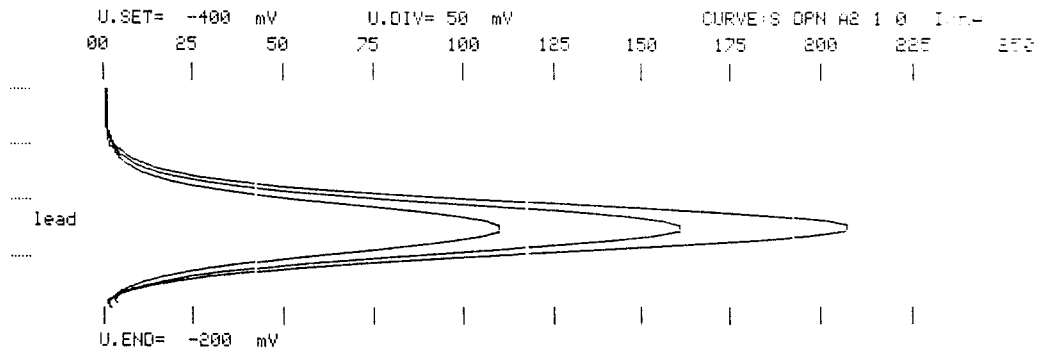
rho (Pb) = 149.9 mg/l

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	ØADDL ;				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	ADD102 ;		
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

