

Titrimetrische Analytik von Biokraftstoffen

R. Schlink, C. Haider, G. Spinner¹



Zusammenfassung

Die Biodieselnorm DIN EN 14214 empfiehlt eine nichtwässrige potentiometrische Säure-Base-Titration zur Bestimmung der Säurezahl und eine Redox Titration mit Natriumthiosulfatlösung zur Ermittlung der Iodzahl. Während die erste Bestimmung mit Hilfe der Solvotrode durchgeführt wird, erfolgt die Endpunkterkennung im zweiten Fall durch die Pt-Titrode. Beide Verfahren sind sehr bedienerfreundlich und zeichnen sich durch eine hervorragende Präzision und Richtigkeit aus. Mit einer Säurezahl von 0.202 mg/g und einer Iodzahl von 114.4 g I₂/100 g Probe unterschreitet die untersuchte Biodieselprobe die in der Norm DIN EN 14214 maximal zulässigen Grenzwerte von 0.5 mg/g bzw. 120 g I₂/100g.

Die potentiometrische Bestimmung des Gesamtsulfatgehaltes in Bioethanol mit Bleinitrat gemäß der Norm ASTM D 4806 kann sowohl mit Hilfe der Double-Junction-Ag/AgCl-Bezugs- als auch der Glassy-Carbon-Stabelektrode durchgeführt werden. Bei vergleichbaren Wiederfindungsraten zeichnet sich die Stabelektrode durch den geringeren Wartungsaufwand aus. Für beide Elektroden liegt der ideale Arbeitsbereich bei Sulfatgehalten zwischen 1 und 20 ppm. Die Wiederfindungsraten in diesem Konzentrationsbereich liegen zwischen 98 und 109%. In kommerziellen Bioethanolproben können durch Variation verschiedener Analysenparameter (wie z.B. Perchlorsäure- oder Sulfatstandardkonzentration) auch Sulfatgehalte im unteren ppm-Bereich mit guter Präzision erfasst werden.

Einleitung

Das Interesse an Biokraftstoffen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Um Schäden im Kraftstoffsystem und am Motor des Fahrzeugs zu vermeiden, entwickelten Biokraftstoff- und Fahrzeughersteller Qualitätsstandards, in denen Prüfverfahren und Qualitätsparameter für Biokraftstoffe festgelegt sind. Die titrimetrische Analyse einiger wichtiger Parameter ist im Folgenden dargestellt. Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer wird in einer separaten Publikation behandelt.

Säurezahl von Biodiesel nach EN 14104

Die Säurezahl ist ein Summenparameter für alle sauren Komponenten und gleichzeitig ein Mass für die Langzeitstabilität und die Aggressivität des Biokraftstoffs. Je geringer ihr Wert, desto höher ist die Qualität. Die Norm EN 14104 schreibt zur Bestimmung der Säurezahl eine nichtwässrige potentiometrische Säure-Base-Titration vor.

Iodzahl von Biodiesel nach EN 14111

Die Iodzahl ist ein Mass für die Anzahl der Doppelbindungen in einer Probe. Sie gibt an, welche Menge Iod (in g/100 g Probe) unter gegebenen Bedingungen an die Probe angelagert werden kann. Die Bestimmung der Iodzahl per Redox-Titration mit Natriumthiosulfatlösung ist in der europäischen Norm EN 14111 geregelt.

Sulfat in Bioethanol

Die potentiometrische Titration mit Bleinitrat ist eine bewährte Methode zur Sulfatbestimmung. Dabei wird das Sulfat mit Bleinitratlösung ausgefällt. Am Äquivalenzpunkt detektiert die Pb-selektive Elektrode den Überschuss an Bleiionen.

Säurezahl in Biodiesel nach EN 14104

Zwischen 14 und 15 g der Biodieselprobe werden in 50 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Ethanol und Diethylether (1:1) gelöst. Die Titration erfolgt mit in Isopropanol gelöster Kalilauge. Nach jeder Titration wird die Solvotrode mit Isopropanol abgespült und die Membran anschließend ca. drei Minuten in Wasser regeneriert.

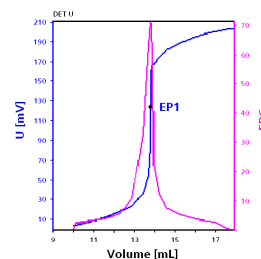
	Titer	Säurezahl
Anzahl Messungen n	3	9
Mittelwert	0.987	0.202 mg/g
Absolute Standardabweichung	0.003	0.002 mg/g
Relative Standardabweichung	0.34%	0.94%

Die für die untersuchte Biodieselprobe bestimmte Säurezahl liegt mit 0.202 mg/g unter dem von der EN 14214 maximal erlaubten Wert von 0.50 mg/g.

Iodzahl in Biodiesel nach EN 14111

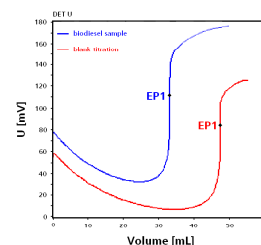
Zur Titerbestimmung werden 50 mg über Nacht getrocknetes Kaliumiodat in 80 mL destilliertem Wasser gelöst. Nach Zugabe von ca. 1 g Kaliumiodid und 10 mL Schwefelsäure (25%, w/w) wird mit Natriumthiosulfatlösung (0.1 mol/L) titriert. Als Sensor wird die Platin-Titrode eingesetzt.

Bestimmungen n	Titer
1	1.0155
2	1.0188
3	1.0210
Mittelwert	1.0184
Absolute Standardabweichung	0.0027
Relative Standardabweichung	0.27%



0.15 g der Biodieselprobe werden in 20 mL Eisessig gelöst und nach Zugabe von 25 mL Wijs-Reagenz nach einer Standzeit von fünf Minuten mit 15 mL Kaliumiodidlösung versetzt. Anschließend titriert man mit Natriumthiosulfatlösung (0.1 mol/L) bis zum ersten Endpunkt.

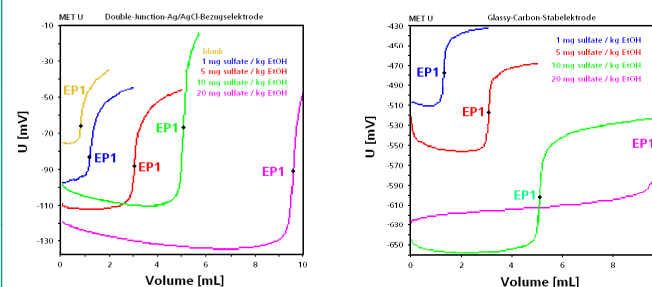
	Blindprobe	Biodiesel
Anzahl der Bestimmungen n	3	7
Mittelwert Thiosulfatverbrauch [mL]	47.71	33.79
Iodzahl [g Iod/100 g Probe]	—	114.40
Absolute Standardabweichung	—	0.50
Relative Standardabweichung [%]	—	0.44



Die untersuchte Biodieselprobe liegt mit einer Iodzahl von 114.4 unter dem in der EN 14111 maximal zulässigen Wert von 120 g Iod pro 100 g Probe.

Sulfatgehalt in Bioethanol nach ASTM D 7318

Jeweils 100 g der Bioethanolprobe werden mit bekannten Mengen an Sulfatstandard versetzt. Nach Zugabe von 1 mL Perchlorsäure (0.1 mol/L) wird mit Bleinitratlösung bis zum ersten Äquivalenzpunkt titriert. Als Referenzelektrode wird die Double-Junction-Ag/AgCl-Bezugslektrode oder die Glassy-Carbon-Stabelektrode verwendet.



Konz. [ppm]	Double-Junction-Ag/AgCl-Bezugslektrode				Glassy Carbon Stabelektrode			
	Konz. _{TITRATION} [ppm]	RSA ^a [%]	n ^c	Wiederfindungsrate [%]	Konz. _{TITRATION} [ppm]	RSA ^a [%]	n ^c	Wiederfindungsrate [%]
0.998	0.978	0.81	3	98.0	1.063	1.46	3	106.5
4.989	5.229	0.41	4	104.8	5.268	0.23	3	105.6
9.978	10.047	0.52	4	100.7	10.063	0.24	3	100.9
19.965	21.627	1.08	5	108.3	21.735	0.75	4	108.9

^amittels potentiometrischer Titration bestimmte Sulfatkonzentration, ^brelative Standardabweichung, ^cAnzahl der durchgeführten Bestimmungen

Während bei Sulfatkonzentrationen zwischen 5 und 10 ppm Wiederfindungsraten zwischen 100.7 und 105.6% erhalten wurden, lagen die Wiederfindungsraten bei 1 und 20 ppm Sulfat/kg Ethanol zwischen 98.0...106.5% bzw. 108.3...108.9%.

Sulfatgehalt in einer Bioethanol E85-Probe

Der teilweise niedrige Sulfatgehalt in kommerziellen Gemischen aus Bioethanol (85%) und Ottokraftstoff (15%) bedingt einen sehr geringen Bleinitratverbrauch. Weitere Fehlerquellen sind die mögliche Carbonatbildung und der Wägefehler durch Verdampfung. Um die Richtigkeit und Präzision der Messungen zu verbessern, erhöht man die Säure- und Standardzugabe vor der Titration.

Bioethanolprobe E 85	n ^c	Konzentration [mg Sulfat/kg Probe]	RSA [%]
+ 0.2 mL Sulfatstandard (Blindwert)	3	0.348	4.81
+ 1.0 mL Perchlorsäure (0.1 mol/L)			
+ 0.4 mL Sulfatstandard (Blindwert)			
+ 2.0 mL Perchlorsäure (0.1 mol/L)	3	2.087	0.27

^cAnzahl der durchgeführten titrimetrischen Bestimmungen

Die Präzision der Bestimmungen konnte durch eine Verdopplung des Anteils an Perchlorsäure und Sulfatstandard deutlich verbessert werden.

Die untersuchte Bioethanolprobe liegt mit einer Sulfatkonzentration von 2.087 ppm unter dem in der ASTM D 4806 vorgeschriebenen Maximalwert von 4 ppm.