

DIN 51777**DIN**

ICS 75.080

Ersatz für
DIN 51777-1:1983-03 und
DIN 51777-2:1974-09**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Wassergehaltes durch Titration nach Karl Fischer**Petroleum products –
Determination of water content using titration according to Karl FischerProduits pétroliers –
Détermination de la teneur en eau par méthode de titrage Karl Fischer

Gesamtumfang 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	8
4.1 Allgemeines	8
4.2 Direktes Verfahren	8
4.3 Indirektes Verfahren	8
5 Chemikalien und Hilfsmittel	9
5.1 Trocknungsmittel	9
5.2 Hilfsmittel	9
5.3 Karl-Fischer-Reagenzien (KF-Reagenz)	9
5.4 Referenzstandards	10
5.5 Reinigungsmittel	11
6 Geräte	11
7 Prüfaufbau	12
7.1 Volumetrisches Endpunkt-Titrationsgerät (Verfahren A)	12
7.2 Coulometrisches Endpunkt-Titrationsgerät (Verfahren B)	13
7.3 Karl-Fischer-Ofen (für indirektes Verfahren, Verfahren C)	13
7.3.1 Allgemeines	13
7.3.2 Ofen mit Vialtechnik	14
7.3.3 Ölkammerofen	15
8 Titerstellung der Maßlösung für die volumetrische Titration	15
8.1 Allgemeines	15
8.2 Titerstellung mit kommerziell erhältlichen flüssigen Referenzmaterialien	15
8.3 Titerstellung mit Wasser	16
8.4 Titerstellung mit Wasser-Propan-2-ol-Gemisch	16
8.5 Titerstellung mit festem Referenzstandard (di-Natriumtartrat-Dihydrat)	16
8.6 Empfohlene Einwaagen für die Titerstellung	16
9 Probenahme und Probevorbereitung	17
9.1 Probenahme	17
9.2 Probenvorbereitung	17
10 Durchführung	18
10.1 Allgemeines	18
10.2 Systemüberprüfung	18
10.3 Verfahren A: direkte volumetrische Titration	18
10.4 Verfahren B: direkte coulometrische Titration	21
10.5 Verfahren C: indirektes Verfahren mit coulometrischer Titration	22
11 Auswertung	25
11.1 Allgemeines	25
11.2 Titerstellung	25
11.3 Auswertung für Verfahren A (direkte volumetrische Titration)	25

11.4	Auswertung für Verfahren B (direkte coulometrische Titration).....	25
11.5	Auswertung für Verfahren C (indirektes Verfahren mit coulometrischer Titration).....	26
12	Angabe der Ergebnisse	26
13	Präzision	27
13.1	Allgemeines	27
13.2	Wiederholbarkeit, r	27
13.3	Vergleichbarkeit, R	27
13.4	BIAS.....	28
14	Prüfbericht.....	28
	Anhang A (informativ) Berechnung der Driftkorrektur	29
	Literaturhinweise.....	30

Vorwort

Dieses Dokument wurde im Arbeitsausschuss NA 062-06-84 AA „Gemeinschaftsausschuss NA 062-06-42 AA/NA 062-06-61 AA“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP) ausgearbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN 51777-1:1983-03 und DIN 51777-2:1974-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) DIN 51777-1 und DIN 51777-2 wurden zusammengefasst, wodurch eine verbesserte Gegenüberstellung des direkten und des indirekten Verfahrens erreicht wird;
- b) die Prüfvorschrift wurde an den aktuellen Stand der Messgerätekonfigurationen angepasst;
- c) die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den volumetrischen und coulometrischen Verfahrensvarianten werden im Detail beschrieben;
- d) der Arbeitsbereich einiger Verfahrensvarianten wurde deutlich erweitert.

Frühere Ausgaben

DIN 51777: 1956-04
DIN 51777-1: 1966-10, 1974-09, 1983-03
DIN 51777-2: 1966-10, 1974-09

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument gilt für die unten genannten Mineralölerzeugnisse, sowie für Mischungen dieser Stoffe. Sofern diese unter den Prüfbedingungen im Titrationsmedium löslich oder dispergierbar sind und keine undefinierten Reaktionen mit dem Karl-Fischer-Reagenz eingehen, können alle drei Verfahren verwendet werden; andernfalls ist ausschließlich Verfahren C anzuwenden. Dieses Dokument gilt nicht für gebrauchte Schmierstoffe.

Dieses Dokument legt direkte und indirekte Verfahren für die Bestimmung des Wassergehaltes in den in Tabelle 1 festgelegten Bereichen fest; die Anwendung auf Proben mit höheren oder niedrigeren Wassergehalten ist möglich, die in Abschnitt 13 angegebenen Präzisionswerte sind für solche Proben jedoch nicht anwendbar.

Die beschriebenen Verfahren unterscheiden sich dadurch, dass die Probe entweder direkt ohne Vorbehandlung oder indirekt durch Austreiben des Wassers und Bestimmung der ausgetriebenen Wassermenge gemessen werden. Die eigentliche Messung erfolgt dabei entweder volumetrisch oder coulometrisch.

Tabelle 1 — Anwendungsbereiche

Verfahren	Anwendungsbereich Wassergehalt
	mg/kg
Verfahren A	100 bis 2 000
Verfahren B	55 bis 2 000
Verfahren C	noch festzulegen

Mit dem indirekten Verfahren ist es möglich, den Einfluss eines Großteils störender Substanzen zu eliminieren, soweit diese nicht flüchtig sind.

Das Verfahren A und das Verfahren B sind bevorzugt anwendbar auf:

- alkohol- und etherhaltige Ottokraftstoffe (E5 bis E85) und ihre Komponenten, auch bei hohen Olefin-Gehalten;
- Mitteldestillate [Dieselkraftstoffe (B5 bis B30)], Heizöl EL und deren Komponenten (auch bei hohen Olefin-Gehalten);
- Raffinerie-Produkte und Zwischenprodukte;
- Aromaten sowie aromatenreiche und paraffinische Gemische;
- Fettsäuremethylester und Pflanzenöle;
- Rohöle.

Die Anwendung auf weitere Produktgruppen ist nach Prüfung möglich.

Verfahren C ist anwendbar auf Schmieröle und andere hochviskose Produkte. Der Anwendungsbereich wird in einem noch durchzuführenden Ringversuch ermittelt.

Freies Alkali, stark oxidierende und reduzierende oder mit freiem Iod reagierende Verbindungen sowie Ketone oder stark ungesättigte Verbindungen stören die Bestimmung.

ANMERKUNG 1 Die in Mineralölerzeugnissen am häufigsten störenden Bestandteile sind Schwefelwasserstoff und Mercaptane. Andere organische Schwefelverbindungen wie Sulfide, Disulfide und Thiophene stören nicht. Störreaktionen können bis zu einem bestimmten Grad durch Titration bei abgesenkter Temperatur oder für Präzisionsanalysen besser rechnerisch kompensiert werden (z. B. 1 mg Schwefel aus Mercaptan oder Schwefelwasserstoff entspricht 0,28 mg Wasser).

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieses Dokuments wird zur Angabe des Massenanteils einer Substanz der Ausdruck „% (m/m)“ und für den Volumenanteil einer Substanz der Ausdruck „% (V/V)“ verwendet.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Dieses Dokument gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieses Dokuments ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen in Hinblick auf Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme*

DIN EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>
- DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

3.1 Karl-Fischer-Titration KFT

quantitative Bestimmung von Wasser durch Titration nach einem von dem Petrochemiker Karl Fischer 1935 entwickelten Verfahren

3.2 direktes Verfahren

direkte Titration der Probe in der Karl-Fischer-Zelle

3.3 indirektes Verfahren

Ofenmethode

Abtrennung des Wassers durch einen Trägergasstrom und anschließende Titration des Wassers in einer Karl-Fischer-Zelle

3.4**volumetrische Titration**

Titration, bei der die Probe in einem alkoholischen Titrationsmedium (auch „Vorlage“ genannt) gelöst wird, und der Wassergehalt mit einer iodhaltigen Maßlösung als Titriermittel bestimmt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Wassergehalt wird über den Verbrauch an Titriermittel ermittelt.

3.5**coulometrische Titration**

Titration, bei der kein Titriermittel aus der Bürette zugegeben, sondern das für die Karl-Fischer-Reaktion benötigte Iod direkt im Titriergefäß aus einem iodidhaltigen Elektrolyten auf elektrochemischem Wege erzeugt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Die coulometrische Wasserbestimmung wird vor allem für die Bestimmung kleiner Wassermengen eingesetzt.

3.6**Karl-Fischer-Reagenz**

alkoholisches Medium, das Iod (als Oxidationsmittel), Schwefeldioxid (als Reduktionsmittel) im Überschuss und eine geeignete Base zur Pufferung in einem geeigneten wasserfreien Lösemittel, z. B. Methanol oder Ethanol, enthält

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei Coulometriereagenzien liegt das Iod in seiner reduzierten Form als Iodid vor.

3.7**Bivoltametrie****IPol**

Bipotentiometrie

Verfahren für die Indikation des Endpunktes, indem die erforderliche Spannung an die Doppelplatin-elektrode so angelegt wird, dass ein konstanter Strom fließt

Anmerkung 1 zum Begriff: Solange freies Wasser vorhanden ist, ist die Spannung hoch; sie sinkt nach Erreichen des Endpunktes bei Iodüberschuss ab.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Endpunkt wird durch den großen Spannungsabfall angezeigt.

3.8**Biamperometrie****UPol**

Verfahren für die Indikation des Endpunktes, indem eine konstante Spannung an die Doppelplatin-Elektrode angelegt und zeitgleich der resultierende Strom erfasst wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Solange freies Wasser vorhanden ist, ist der Strom klein.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Strom steigt nach Erreichen des Endpunktes bei Iodüberschuss an.

3.9**Dead-Stop-Titration**

spezielles Verfahren zur Auswertung des Endpunktes der Karl-Fischer-Titration, bei welchem die sprungförmige Änderung des Indikationssignals am Endpunkt mittels Biamperometrie oder Bipotentiometrie messtechnisch erfasst wird

3.10

Drift

permanenter Mehrverbrauch an Iod, welcher nicht durch Wasser aus der Probe, sondern durch Luftfeuchte oder eventuellen Nebenreaktionen verursacht wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Drift gibt an, wie viel KF-Reagenz je Zeiteinheit verbraucht wird, um die Titrierzelle stabil am Endpunkt zu halten. Sie wird in der Volumetrie in Volumen je Zeit ($\mu\text{l}/\text{min}$) und in der Coulometrie in Wasser je Zeit ($\mu\text{g}/\text{min}$) angegeben und ist bei der Berechnung als Driftkorrektur zu berücksichtigen. Die Driftkorrektur kann durch die entsprechenden Geräteeinstellungen erfolgen oder ist manuell durchzuführen (siehe Anhang A).

4 Kurzbeschreibung

4.1 Allgemeines

Bei der Karl-Fischer-Reaktion wird Iod in Gegenwart von Wasser und Schwefeldioxid, gelöst in einem alkoholischen Medium (z. B. Methanol), selektiv und stöchiometrisch zu Iodid reduziert. Die Reaktion ist abhängig vom pH-Wert und wird mit geeigneten Aminbasen gepuffert. Zu weiteren Detailangaben bezüglich der Reaktionsmechanismen wird auf die Fachliteratur verwiesen.

Die Einbringung des zur Reaktion erforderlichen Iodanteils in die Reaktion kann volumetrisch oder elektrochemisch erfolgen.

a) Volumetrische Titration

Bei der volumetrischen Titration wird die Probe mit Karl-Fischer-Reagenz bis zum Endpunkt titriert und der Verbrauch an Reagenz erfasst. Die Endpunktserkennung erfolgt dabei entweder biamperometrisch oder bipotentiometrisch/bivoltametrisch. Der bis zum Erreichen des konstanten Endpunktes bei der Titration ermittelte Verbrauch an Reagenz ist ein Maß für den Wassergehalt der Probe.

Höhere Wassergehalte werden bevorzugt volumetrisch titriert.

b) Coulometrische Titration

Die Titration mittels elektrochemischer Einbringung des Iods (coulometrisches Verfahren) erfolgt durch anodische Oxidation im Titrationsmedium selbst. Der erste bei der Titration auftretende Iodüberschuss und damit der Endpunkt der Titration wird an einer polarisierten Doppel-Platin-Elektrode mittels Biamperometrie (Stromanstieg) oder Bivoltametrie (Potentialabfall) erfasst. Entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion reagiert 1 Mol Iod mit 1 Mol Wasser, so dass die Ladungsmenge nach dem Faraday'schen Gesetz proportional zur vorhandenen Wassermenge ist. Die bis zum Erreichen des konstanten Endpunktes bei der Titration transportierte elektrische Ladung ist ein Maß für den Wassergehalt der Probe.

Weitere Angaben siehe Tabelle 2.

4.2 Direktes Verfahren

Das direkte Verfahren findet Anwendung auf Produkte, deren Inhaltsstoffe keine Nebenreaktionen mit dem KF-Reagenz eingehen. Beim direkten Verfahren nach Karl Fischer wird die zu messende Probe direkt in die Karl-Fischer-Zelle gegeben und titriert. Die Titration kann dabei sowohl volumetrisch (Verfahren A) als auch coulometrisch (Verfahren B) erfolgen.

4.3 Indirektes Verfahren

Die Probe wird in einem Ofen aufgeheizt und das verdampfte Wasser mit einem Trägergasstrom in eine KF-Zelle überführt, in der der Wassergehalt titriert wird. Die Titration kann sowohl volumetrisch als auch coulometrisch (Verfahren C) erfolgen.

Das indirekte Verfahren eignet sich besonders für Produkte, die mit Bestandteilen des KF-Reagenzes Nebenreaktionen eingehen sowie für hochviskose Flüssigkeiten und Öle und Feststoffe, da die nichtflüchtige Probenmatrix abgetrennt wird.

Das indirekte Verfahren ist nicht anwendbar, wenn die Gasextraktion aufgrund thermischer Zersetzung der Probe oder großer Mengen leichtflüchtiger Anteile nicht möglich ist.

Tabelle 2 — Bestimmungsverfahren

Titration	Direktes Verfahren	Indirektes Verfahren
volumetrisch	Nebenreaktion möglich. Messbereich für den Wassergehalt ist produktabhängig und liegt im Bereich ab etwa 250 mg/kg. Verfahren A	Das volumetrische Verfahren wird bei der indirekten Bestimmung selten eingesetzt. Es wird in diesem Dokument nicht näher beschrieben. Die Präzisionsangaben dieses Dokuments gelten nicht für diese Kombination.
coulometrisch	Nebenreaktion möglich. Wassergehalt von etwa 10 mg/kg bis etwa 10 000 mg/kg. Verfahren B	Nebenreaktion weitgehend eliminiert, flüchtige Verbindungen können stören. Wassergehalt von etwa 10 mg/kg bis etwa 10 000 mg/kg Verfahren C

5 Chemikalien und Hilfsmittel

5.1 Trocknungsmittel

5.1.1 Calciumchlorid, (CaCl_2) zur Analyse für Trockenrohrfüllungen; oder

5.1.2 Molekularsiebgranulat, für Trockenrohrfüllungen, mit vorzugsweise 0,3 nm Porengröße. Das Molsieb ist bei 200 °C bis 300 °C nach Herstellerangaben zu aktivieren und trocken zu lagern.

5.2 Hilfsmittel

5.2.1 Lösemittel, wasserfrei, z. B. Xylol, Toluol, Methanol, Propan-2-ol.

Carbonylverbindungen dürfen nicht eingesetzt werden. Chloroform ist für spezielle Anwendungsbereiche ggf. erforderlich.

5.2.2 Stabilisator, Natriumdioctylsulphosuccinat, zur Analyse.

ANMERKUNG Natriumdioctylsulphosuccinat ist auch unter dem Namen Dioctylester der Natriumsulphobernsteinsäure und Natriumsalz der Dioctylsulphobernsteinsäure erhältlich.

5.3 Karl-Fischer-Reagenzien (KF-Reagenz)

5.3.1 Allgemeines

Im Handel ist eine Vielzahl von diesen Reagenzien für verschiedenste Einsatzzwecke erhältlich, auch speziell für Mineralölprodukte. Für Mineralölprodukte haben sich fertige KF-Titriermittel mit Titer im Bereich von 1 mg/ml bis 5 mg/ml (mg Wasser/ml KF-Titriermittel) bewährt. Das KF-Reagenz muss frei von Bodensatz sein.