

Prüfung von Kunststoffen

Bestimmung des Wassergehaltes durch Titration nach Karl Fischer

DIN
53 715

Testing of plastics; determination of water content by titration according to Karl Fischer

Ersatz für Ausgabe 01.73

In dieser Norm bedeutet %, soweit nicht anders angegeben, Massenanteile in Prozent.

Als Reagenzien sind Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und als Wasser destilliertes Wasser oder Wasser gleicher Reinheit zu verwenden. Die eingesetzten Lösemittel sollen möglichst wasserfrei sein.

1 Anwendungsbereich und Zweck

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer von Kunststoffen und daraus hergestellten Erzeugnissen.

Die Bestimmung des Wassergehaltes wird unter anderem zur Überwachung der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen durchgeführt, da der Wassergehalt die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Verarbeitung von Kunststoffen stark beeinflussen kann.

Da Kunststoffe das Wasser oft sehr fest binden, muß bei der Durchführung des Verfahrens sichergestellt sein, daß außer dem an der Oberfläche anhaftenden Wasser auch das im Innern der Probe eingeschlossene Wasser miterfaßt wird.

Das Verfahren darf nicht angewendet werden, wenn der zu untersuchende Kunststoff oder die in ihm eventuell enthaltenen Stabilisatoren mit der Karl-Fischer-Lösung reagieren, d. h. das Verfahren kann gestört werden durch stark reduzierende oder oxidierende, mit Iod oder schwefliger Säure reagierende Substanzen.

2 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Das in dem zu untersuchenden Kunststoff enthaltene Wasser wird in einem vorher mit Karl-Fischer-Lösung getrockneten Titriermedium unter Ausschluß der Luftfeuchte durch volumetrische Karl-Fischer-Titration ermittelt.

Aus dem zur Titration verbrauchten Volumen an Karl-Fischer-Lösung und ihrem Titer wird der Wassergehalt der Probe berechnet. Wasserbestimmungen nach Karl Fischer sind zum Beispiel in DIN 51777 Teil 1 und Teil 2, ISO 760 : 1978 und ISO 960 : 1988 beschrieben.

3 Probenahme

Aus dem zu prüfenden Kunststoff wird eine Durchschnittsprobe entnommen. Die Probe ist gegebenenfalls durch Zerkleinern nach DIN 53733 in einen derartigen Zustand zu bringen, daß sie ihr Wasser in einer angemessenen Zeit abgibt. Empfohlen wird eine mittlere Teilchengröße unter 0,2 mm.

4 Anzahl der Bestimmungen

Es sind je Probe mindestens zwei Bestimmungen durchzuführen.

5 Prüfgeräte¹⁾

Allgemeine Laboratoriumsgeräte und Geräte nach den Abschnitten 5.1 bis 5.3

5.1 Handelsübliches automatisches Karl-Fischer-Titriergerät oder, falls ein solches nicht zur Verfügung steht, eine Prüfanordnung nach DIN 51777 Teil 1.

Anmerkung: Es darf auch jedes andere Gerät zur Bestimmung des Wassergehaltes verwendet werden, mit dem gleiche Ergebnisse erhalten werden, wie zum Beispiel coulometrische Titratoren, speziell geeignet für die quantitative Ermittlung kleiner Wassermengen (Mikroverfahren).

5.2 Trockenofen (Röhrenofen) in Kombination mit einem Karl-Fischer-Titriergerät, elektrisch beheizbar bis etwa 250 °C.

5.3 Waage mit einem Skalenteilungswert von 0,1 mg.

6 Prüfmittel¹⁾

6.1 Karl-Fischer-Lösung [1], [2], [3], [4]

– Einkomponenten-Reagenz
(Lösung von Iod, Schwefeldioxid und einer Puffersubstanz in einem geeigneten Alkohol)

oder

– Zweikomponenten-Reagenz
(Lösung A: Schwefeldioxid und eine Base in Methanol)
(Lösung B: Iod in Methanol)

Anmerkung: Von Vorteil sind handelsübliche pyridinfreie Karl-Fischer-Lösungen, da sie keine Geruchsbelästigung verursachen und eine große Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasser aufweisen.

6.2 Titriermedium

Das Titriermedium bzw. ein geeignetes Lösemittelgemisch für die Durchführung der Titration hängt von der Art des Kunststoffes ab und stellt oft ein Problem dar. Als Beispiele für Titriermedien aus der Literatur werden genannt [2], [3], [4]:

- Methanol
- 1-Propanol
- 2-Methoxyethanol
- Trifluorethanol
- Trichlorethen
- Formamid
- Trichlormethan
- 3-Methylphenol/Toluol

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Burggrafenstraße 6, 1000 Berlin 30.

Fortsetzung Seite 2 und 3

Normenausschuß Kunststoffe (FNK) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN

AVA Documents
Document Sharing Hub

Mit Ausnahme von Methanol können bei der Verwendung der angeführten Lösemittel in reiner Form Probleme durch Abweichungen von der Stöchiometrie der Karl-Fischer-Reaktion auftreten. Diese Lösemittel sollten deshalb stets im Gemisch mit Methanol eingesetzt werden.

6.3 Kalibriersubstanzen für die Titerherstellung

- Natriumtartrat-2-hydrat, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
(Wasseranteil von 15,66 %)
- Wasser
- Wasser-Methanol-Gemisch
(Wasseranteil etwa 1 bis 5 mg/ml)

7 Vorbereitung

7.1 Blindtitration des Titriermediums und Ermittlung des Wasseräquivalents der Karl-Fischer-Lösung

7.1.1 Die Blindtitration bzw. die Vortitration des Titriermediums ist deshalb wichtig, da sie nicht nur das Wasser des in der Titrierzelle vorgelegten Lösemittels beseitigt, sondern auch die Feuchtigkeit, die in der Zelle, an den Zellwänden und den Elektroden haftet. Auch die in der Zelle enthaltene Luft wird weitgehend getrocknet. Alle störenden Faktoren lassen sich durch eine sorgfältige Blindtitration (Vortitration) ausschalten.

Nachdem die Karl-Fischer-Apparatur zur Titration vorbereitet worden ist, wird zur Blindtitration (Vortitration) in das gut getrocknete Titriergefäß etwa 20 bis 150 ml Titriermedium gegeben. Die Menge des Titriervolumens ist gerätebedingt. Die Platinelektrode muß mit ihren metallischen Teilen hierin voll eintauchen. Nach Einschalten des Magnetrührers wird tropfenweise Karl-Fischer-Lösung zugegeben, bis der Titrationsendpunkt festgestellt wird. Die Rührgeschwindigkeit muß während der Titration gleichmäßig gehalten werden (luftblasenfrei). Der Endpunkt ist erreicht, wenn bei Zugabe eines Tropfens ein bestimmtes Potential in einer bestimmten Zeitspanne (üblich 20 bis 60 s) nicht mehr unter- oder überschritten wird. Diese Endpunkt-Einstellung ist abhängig vom Endpunkt-Titrationsgerät und vom Titrationsmedium.

Dieses so austitrierte Medium dient als Lösemittel für die nachfolgende Titerstellung der Karl-Fischer-Lösung.

7.1.2 Da das Wasseräquivalent der Karl-Fischer-Lösung sich z.B. durch Luftfeuchte ändern kann, empfiehlt sich mindestens einmal täglich eine Titerstellung. Hierbei werden nicht nur die Reagenzien, sondern auch die Dichtigkeit und Funktionsfähigkeit des gesamten Karl-Fischer-Titriergerätes gleichzeitig mitgeprüft.

Zur Ermittlung des Wasseräquivalents wird eine der in Abschnitt 6.3 angegebenen Kalibriersubstanzen verwendet. Die Kalibriersubstanz wird auf 0,1 mg eingewogen, wobei die Einwaage so gewählt wird, daß für die Titration eine Wassermenge von etwa 20 bis 100 mg zur Verfügung steht. Nachdem die Substanz in das Titriergefäß überführt worden ist, wird die Titration wie oben angegeben durchgeführt. Das Wasseräquivalent E der Karl-Fischer-Lösung in mg Wasser je ml Reagenz berechnet sich nach Gleichung (1):

$$E = \frac{m_0}{V_0} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

m_0 Wassermenge der verwendeten Kalibriersubstanz in mg

V_0 Volumen der zur Titration der Kalibriersubstanz verbrauchten Karl-Fischer-Lösung in ml

Zur Ermittlung des Wasseräquivalents ist mindestens eine Doppelbestimmung durchzuführen.

8 Durchführung

8.1 Bei der Bestimmung des Wassergehaltes von Kunststoffen können unterschiedliche Techniken benutzt werden. Die nachstehend beschriebenen Verfahren setzen voraus, daß die Probe keine Nebenreaktion mit dem Karl-Fischer-Reagenz eingeht. Bei einer Titrationsdauer von mehr als 5 min ist eine interne oder externe Driftkompensation erforderlich.

– Titration in Lösung

Dies ist nur möglich, wenn der Kunststoff in einem geeigneten Lösemittel vollständig löslich ist und bei der Titration keine Störungen hervorgerufen werden (z.B. Trübungen oder Ausfällungen, Nebenreaktionen mit Karl-Fischer-Reagenz). Die Probe wird in der Meßzelle selbst oder in einem geeigneten Gefäß gelöst.

Leicht- bzw. schnelllösliche Kunststoffe können im austitrierten Medium in der Meßzelle selbst unter Rühren mit einem Magnetrührer gelöst werden.

Bei schwer- bzw. langsamlöslichen Kunststoffen wird die Probe in einem verschlossenen Meßkolben unter Rühren mit einem Magnetrührer gelöst. Währenddessen bestimmt man den Wassergehalt des verwendeten Lösemittels und berücksichtigt diesen Wert anteilig bei der späteren Titration eines aliquoten Teils der gelösten Probe.

– Kontinuierliche Titration in Suspension

Dieses Verfahren kann nur eingesetzt werden, wenn sichergestellt ist, daß die Probe das Wasser während der Titration vollständig und deutlich schneller abgibt, als Wasser aus der Umgebung aufgenommen wird; zur Absicherung empfiehlt sich ein anschließender Blindversuch, bei dem die Drift über den Analysenzeitraum ermittelt wird.

Dieses Verfahren ist den beiden nachfolgenden möglichst vorzuziehen, weil das Entfernen des Wassers durch die Titration den Ungleichgewichtszustand aufrechterhält und somit die vollständige Erfassung des Wassers begünstigt.

– Diskontinuierliche Titration in Suspension

Die Probe wird im austitrierten Medium in der geschlossenen Meßzelle bis zu 2 h mit einem Magnetrührer gerührt und anschließend titriert. Gegenüber der externen Extraktion ist dieses Verfahren einfacher zu handhaben.

– Externe Extraktion des Wassers

Die Probe wird mit einem geeigneten Lösemittel, meist Methanol, in einem geschlossenen Gefäß bis zu mehrere Stunden gerührt (Magnetrührer) und anschließend ein aliquoter Teil titriert. Auch hier ist der anteilige Wassergehalt des Lösemittels zu berücksichtigen. Die Extraktion kann durch Erwärmen oder Kochen am Rückfluß beschleunigt werden; der typische Anwendungsfall dieses Verfahrens ist jedoch die Azeotropdestillation. In allen Fällen sind entsprechende Maßnahmen gegen Luftfeuchtigkeit zu treffen.

– Thermische Verdampfung des Wassers mit anschließender Karl-Fischer-Titration

Diese Technik wird bei Kunststoffen in zunehmendem Umfang genutzt, wobei das Wasser der Probe bei etwa 120 bis 200 °C in einem Trockenofen verdampft und mit einem trockenen inerten Trägergas, meist Stickstoff, in die Titrierzelle überführt wird. Dieses Verfahren ist besonders für Kunststoffe geeignet, deren Feuchte nicht oder nur unvollständig durch ein geeignetes Lösemittel extrahiert wird. Wegen der im allgemeinen langen Reaktionszeiten ist unbedingt eine interne oder externe Driftkompensation erforderlich. Es ist auf möglichst kurze, eventuell auch geheizte Schlauchverbindungen zu achten. Auf diese Art sind Wasserbestimmungen sowohl durch Volumetrie als auch durch Coulometrie möglich.