

DIN EN ISO 15512



ICS 83.080.01

Entwurf

Einsprüche bis 2016-07-13
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 15512:2014-12

**Kunststoffe –
Bestimmung des Wassergehaltes (ISO/FDIS 15512:2016);
Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 15512:2016**

Plastics –
Determination of water content (ISO/FDIS 15512:2016);
German and English version FprEN ISO 15512:2016

Plastiques –
Dosage de l'eau (ISO/FDIS 15512:2016);
Version allemande et anglaise FprEN ISO 15512:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-05-13 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an fnk@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 69 Seiten

DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 15512:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NBN (Belgien) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 054-01-03 AA „Physikalische, rheologische und analytische Prüfungen“ im DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN ISO 15512 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen.

ISO 62	siehe	DIN EN ISO 62
ISO 307	siehe	DIN EN ISO 307
ISO 1628-1	siehe	DIN EN ISO 1628-1
ISO 1628-2	siehe	DIN EN ISO 1628-2
ISO 1628-3	siehe	DIN EN ISO 1628-3
ISO 1628-5	siehe	DIN EN ISO 1628-5

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 15512:2014-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm wurde redaktionell überarbeitet;
- b) in 6.2.1 wurde der theoretische Wassergehalt des Natriummolybdat-Dihydrats in „14,9 % (Massenanteil)“ korrigiert.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 62, *Kunststoffe — Bestimmung der Wasseraufnahme*

DIN EN ISO 307, *Kunststoffe — Polyamide — Bestimmung der Viskositätszahl*

DIN EN ISO 1628-1, *Kunststoffe — Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter — Teil 1: Allgemeine Grundlagen*

DIN EN ISO 1628-2, *Kunststoffe — Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung unter Verwendung von Kapillarviskosimetern — Teil 2: Vinylchlorid-Polymere*

DIN EN ISO 1628-3, *Kunststoffe — Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter — Teil 3: Polyethylen und Polypropylen*

DIN EN ISO 1628-5, *Kunststoffe — Bestimmung der Viskosität von Polymeren in verdünnter Lösung durch ein Kapillarviskosimeter — Teil 5: Thermoplastische Polyester (TP) Homopolymere und Copolymere*

— Leerseite —

CEN/TC 249

Datum: 2016-06

FprEN ISO 15512:2016

CEN/TC 249

Sekretariat: NBN

Kunststoffe — Bestimmung des Wassergehaltes (ISO/FDIS 15512:2016)

Plastiques — Dosage de l'eau (ISO/FDIS 15512:2016)

Plastics — Determination of water content (ISO/FDIS 15512:2016)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele formelle Abstimmung vorgelegt
Dokumentsprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Verfahren A — Extraktion mit wasserfreiem Methanol	8
3.1 Kurzbeschreibung	8
3.2 Reagenzien	8
3.3 Prüfgeräte	8
3.4 Vorbereitung der Analysenprobe	8
3.4.1 Granulat oder Pulver	8
3.4.2 Fertigerzeugnis	9
3.5 Durchführung	9
3.5.1 Vorsichtsmaßnahmen	9
3.5.2 Vorbereiten der Analysenmengen	9
3.5.3 Bestimmung	9
3.6 Auswertung der Ergebnisse	9
3.7 Präzision	10
4 Verfahren B1 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines Rohrofens zum Aufheizen	10
4.1 Kurzbeschreibung	10
4.2 Reagenzien	10
4.3 Prüfgeräte	11
4.4 Vorbereitung der Analysenprobe	13
4.5 Durchführung	13
4.5.1 Vorsichtsmaßnahmen	13
4.5.2 Vorbereitung der Prüfgeräte	13
4.5.3 Überprüfung der Apparatur	14
4.5.4 Bestimmung	14
4.6 Auswertung der Ergebnisse	15
4.7 Präzision	15
5 Verfahren B2 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines erhitzten Probenfläschchens	15
5.1 Kurzbeschreibung	15
5.2 Reagenzien	15
5.3 Prüfgeräte	16
5.4 Vorbereitung der Analysenprobe	18
5.5 Durchführung	19
5.5.1 Vorbereitung der Prüfapparatur	19
5.5.2 Überprüfung der Prüfapparatur	19
5.5.3 Bestimmung	19
5.6 Auswertung der Ergebnisse	21
5.7 Präzision	22

6	Verfahren C — Manometrisches Verfahren.....	22
6.1	Kurzbeschreibung.....	22
6.2	Reagenzien.....	22
6.3	Prüfgeräte	23
6.4	Vorbereitung der Analysenprobe.....	23
6.5	Durchführung	24
6.5.1	Prüfgeräte	24
6.5.2	Entgasung.....	25
6.5.3	Kalibrierung.....	26
6.5.4	Bestimmung.....	27
6.6	Auswertung der Ergebnisse.....	28
6.7	Präzision.....	29
7	Prüfbericht.....	29
	Anhang A (informativ) Alternative Probenvorbereitungs- und Titrationsverfahren	30
A.1	Allgemeines	30
A.2	Titration in Lösung	30
A.3	Kontinuierliche Titration in Suspension	30
A.4	Diskontinuierliche Titration in Suspension.....	30
A.5	Externe Extraktion von Wasser.....	31
	Anhang B (informativ) Auswahl der optimalen Aufheiztemperatur zur Bestimmung des Wassergehalts.....	32
B.1	Durchführung	32
B.2	Interpretation der Ergebnisse	33
	Anhang C (normativ) Bestimmung des Wassergehalts eines Wasserstandards.....	34
	Literaturhinweise.....	35

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 15512:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NBN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen formellen Abstimmung vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 15512:2014 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/FDIS 15512:2016 wurde vom CEN als FprEN ISO 15512:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword – Supplementary information.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 61 *Plastics*, Unterkomitee SC 5, *Physical-chemical properties*.

Diese vierte Ausgabe ersetzt die dritte Ausgabe (ISO 15512:2014), welche in Form einer Minor Revision überarbeitet wurde, um Informationen in 6.2.1 zu aktualisieren.

Einleitung

Die Vergleichbarkeit der Bestimmungen des Wassergehalts in Kunststoffen im Ringversuch ist oft unzureichend. Die meisten Ursachen dafür sind die Verpackung und Handhabung der Probe sowie Unterschiede in der Apparatur und den Einstellungen. Die Proben sollten beispielsweise in speziellen Glasbehältern oder wasserdichten Beuteln verpackt werden. Die Proben sollten vorzugsweise in einer trockenen Stickstoff- oder Luftumgebung gehandhabt werden. Zur Verbesserung der Vergleich- und Wiederholpräzision sollte die in dieser Internationalen Norm vorgegebene Verfahrensweise genau eingehalten werden.

Für das Wasserverdampfungsverfahren sind in dieser Internationalen Norm keine Temperatureinstellungen festgelegt. Beim manometrischen Verfahren wird oft eine Temperatur von 200 °C angewendet. Für einige Kondensationsmaterialien könnte diese Temperatur jedoch zu hoch sein und beispielsweise zur Bildung von Wasser infolge einer Kondensationsreaktion führen.

Die Aufheiztemperatur sollte hinsichtlich des zu prüfenden Materials, der verwendeten Apparatur und der praktischen Gegebenheiten optimiert werden. Ist die Temperatur zu niedrig, wird die Gesamtmenge an Wasser in dem zu prüfenden Material nicht vollständig verdampft sein, wogegen zu hohe Temperaturen Wasserbildung infolge solcher Reaktionen wie Zersetzung und Kondensation verursachen.

Zur Auswahl der richtigen Temperatur für die Bestimmung des Wassergehalts und zur Verbesserung der Vergleichbarkeit im Ringversuch wurde in dieser Internationalen Norm ein Verfahren zur Optimierung der Aufheiztemperatur aufgenommen.

1 Anwendungsbereich

1.1 Diese Internationale Norm legt Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts von Kunststoffen fest, die als Pulver, Granulat oder Fertigerzeugnis vorliegen. Bei diesen Verfahren wird nicht, wie nach ISO 62, die Wasseraufnahme (Kinetik und Gleichgewicht) von Kunststoffen geprüft.

Verfahren A ist für die Bestimmung des Wassergehalts bis hinab zu 0,1 % mit einer Genauigkeit von 0,1 % geeignet. Verfahren B und C sind für die Bestimmung des Wassergehalts bis hinab zu 0,01 % mit einer Genauigkeit von 0,01 % geeignet.

Der Wassergehalt ist ein wichtiger Parameter bei der Verarbeitung von Werkstoffen und muss stets unter dem in den entsprechenden Werkstoffnormen festgelegten Wert bleiben.

1.2 In dieser Internationalen Norm sind vier alternative Verfahren festgelegt:

- **Verfahren A** ist ein Extraktionsverfahren mit wasserfreiem Methanol und anschließender Titration des Wassers nach dem Karl-Fischer-Verfahren. Es kann für alle Kunststoffe verwendet werden und ist auf Granulate mit einer Korngröße kleiner als $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ anwendbar. Das Verfahren kann auch z. B. auf Vorpolymer-Pulvermaterialien angewendet werden, die in Methanol unlöslich sind.
- **Verfahren B1** ist ein Verdampfungsverfahren unter Anwendung eines Rohrofens. Das in der Analysenmenge enthaltene Wasser wird verdampft und durch trockene Luft oder Stickstoff als Trägergas in die Titrationszelle überführt, in der anschließend die Titration des gesammelten Wassers nach dem Karl-Fischer-Verfahren erfolgt. Es kann für sämtliche Kunststoffe und Granulate angewendet werden, die kleiner als $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ sind.
- **Verfahren B2** ist ein Verdampfungsverfahren unter Anwendung eines erhitzten Probenfläschchens. Das in der Analysenmenge enthaltene Wasser wird verdampft und durch trockene Luft oder Stickstoff als Trägergas in die Titrationszelle überführt, in der anschließend die Titration des gesammelten Wassers nach dem Karl-Fischer-Verfahren erfolgt. Es kann für sämtliche Kunststoffe und Granulate angewendet werden, die kleiner als $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ sind.
- **Verfahren C** ist ein manometrisches Verfahren. Der Wassergehalt wird aus dem Druckanstieg nach dem Verdampfen des Wassers unter Vakuum bestimmt. Das Verfahren kann nicht auf Kunststoffproben angewendet werden, die andere flüchtige Bestandteile als Wasser in solchen Mengen enthalten, dass diese signifikant zum Dampfdruck bei Raumtemperatur beisteuern. In regelmäßigen Abständen sollte, z. B. durch Gaschromatographie, die Anwesenheit großer Mengen an flüchtigen Bestandteilen überprüft werden. Diese Überprüfungen sind besonders bei neuen Typen oder Klassen von Werkstoffen notwendig.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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).

ISO 760, *Determination of water — Karl Fischer method (General method)*

3 Verfahren A — Extraktion mit wasserfreiem Methanol

3.1 Kurzbeschreibung

Extraktion einer Analysenmenge mit wasserfreiem Methanol und Bestimmung des extrahierten Wassers durch Titration nach dem Karl-Fischer-Verfahren.

3.2 Reagenzien

Zur Analyse werden nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit verwendet.

3.2.1 Titriermittel, Methanol, wasserfrei, mit einem Wassergehalt von weniger als 0,1 % (Massenanteil). Andere Lösemittel können angewendet werden, wenn nachzuweisen ist, dass sie eine vergleichbare Wirkung haben.

3.2.2 Karl-Fischer-Reagenz, mit einem Äquivalenzfaktor von etwa 3 mg/ml bis 5 mg/ml Wasser. Wenn das Reagenz angesetzt ist, ist sein Äquivalenzfaktor nach ISO 760 zu bestimmen.

3.3 Prüfgeräte

Die üblichen Laborgeräte und die Folgenden.

3.3.1 Glaskolben, etwa 250 ml Nennvolumen, mit geeigneten Verschlüssen, um die Aufnahme oder Abgabe von Feuchtigkeit zu verhindern.

3.3.2 Erlenmeyer-Titrierkolben, etwa 150 ml Nennvolumen, mit Norm-Kegelschliffhülse und Kegelschliffstopfen.

3.3.3 Rückflusskühler mit Kegelschliffhülse zum Aufsetzen auf die Titrierkolben (3.3.2) und auf die Trockenrohre (3.3.4).

3.3.4 Trockenrohre mit Kegelschliffverbindungen, gefüllt mit Calciumchlorid oder einem anderen geeigneten Trockenmittel.

3.3.5 Heizeinrichtung, geeignet für die Erlenmeyer-Titrierkolben (3.3.2).

3.3.6 Exsikkator mit einem geeigneten Trockenmittel.

3.3.7 Analysenwaage, Messunsicherheit 0,2 mg.

3.3.8 Karl-Fischer-Apparatur zur Bestimmung des Wassergehalts nach ISO 760.

3.4 Vorbereitung der Analysenprobe

3.4.1 Granulat oder Pulver

Es ist eine repräsentative Analysenprobe von etwa 100 g zu entnehmen. Die Probe ist in einen vorge-trockneten Glaskolben (3.3.1) zu geben und sofort mit einem Stopfen zu verschließen.

ANMERKUNG Es ist ratsam, den Kolben in einem Trockenschrank vorzutrocknen und über einem geeigneten Trockenmittel abzukühlen.

3.4.2 Fertigerzeugnis

Die Analysenprobe ist in geeignete große Stücke, d. h. mit der maximalen Größe von 4 mm × 4 mm × 3 mm, zu schneiden oder zu zersägen. Dabei ist schnell vorzugehen, um die Feuchtigkeitsaufnahme zu minimieren.

3.5 Durchführung

3.5.1 Vorsichtsmaßnahmen

Auf Grund der geringen Menge des zu messenden Wassers ist zu jeder Zeit höchste Sorgfalt aufzubringen, um die Probe nicht mit Wasser aus dem Probenbehälter, der Atmosphäre oder der Übergabevorrichtung zu verunreinigen. Hygroskopische Harz-Analysenproben müssen gegen atmosphärische Einflüsse geschützt werden.

3.5.2 Vorbereiten der Analysenmengen

Die Prüfung ist an zwei Analysenmengen aus derselben Analysenprobe durchzuführen. In Abhängigkeit vom erwarteten Wassergehalt der Analysenprobe sind Analysenmengen zu verwenden, die 10 mg bis 20 mg Wasser enthalten.

Mit modernen coulometrischen Karl-Fischer-Titrier-Geräten können Analyseproben von weniger als 10 mg angewendet werden, wenn das gleiche Niveau der Genauigkeit der Ergebnisse erreicht werden kann.

3.5.3 Bestimmung

Die Apparatur ist sorgfältig zu trocknen.

Die Analysenmenge ist in einen mit Kegelschliffstopfen versehenen Erlenmeyer-Titrierkolben (3.3.2) auf 1 mg einzuwägen. Mit einer Pipette sind 50 ml wasserfreies Methanol (3.2.1) in den Titrierkolben mit der Analysenmenge zu pipettieren. Gleichzeitig sind für einen Blindversuch 50 ml wasserfreies Methanol in einen weiteren Titrierkolben zu geben. Die Titrierkolben sind mit einem Stopfen zu verschließen. Die verschlossenen Titrierkolben sind bis zur Weiterführung der Analyse im Exsikkator (3.3.6) aufzubewahren.

Die Stopfen sind zu entfernen, und die Titrierkolben sind schnell an den Rückflusskühlern (3.3.3) anzubringen, die mit den Calciumchlorid-Trockenröhrchen (3.3.4) verschlossen sind. Der Inhalt der Titrierkolben ist 3 h unter Rückfluss zu kochen und 45 min zur Abkühlung auf Raumtemperatur stehen zu lassen. Die Titrierkolben sind von den Rückflusskühlern abzunehmen, schnell mit den Stopfen zu verschließen und im Exsikkator unterzubringen.

Mit Hilfe der Karl-Fischer-Apparatur (3.3.8) ist der Inhalt eines jeden Titrierkolbens mit dem Karl-Fischer-Reagenz (3.2.2.) zu titrieren.

ANMERKUNG Alternative Verfahren zur Vorbereitung der Proben und zur Titration sind in Anhang A angegeben.

3.6 Auswertung der Ergebnisse

Der Wassergehalt w , angegeben in Massenprozent, ist für jede der beiden Bestimmungen nach Gleichung (1) zu berechnen:

$$w = \frac{(V_1 - V_2) \times T}{m} \times 100 \quad (1)$$

Dabei ist

V_1 das für die Bestimmung verwendete Volumen an Karl-Fischer-Reagenz, angegeben in Milliliter;

V_2 das für den Blindversuch verwendete Volumen an Karl-Fischer-Reagenz, angegeben in Milliliter;

T das Wasseräquivalent des Karl-Fischer-Reagenzes, angegeben in Gramm Wasser je Milliliter Reagenz;

m die Masse der Analysenmenge, in Gramm.

ANMERKUNG Bei einigen Apparaturen kann V_2 möglicherweise nicht gesondert verfügbar sein, es wird lediglich für die interne Berechnung von $V_1 - V_2$ verwendet. In diesem Fall vereinfacht sich der Zähler in der Gleichung zu $V \times T$.

Die beiden Werte für den Wassergehalt dürfen um nicht mehr als 10 % (relativ) oder 0,02 % (absolut), je nachdem welcher Betrag höher ist, voneinander abweichen. Bei größeren Abweichungen sind die Messungen zu wiederholen, bis akzeptable aufeinander folgende Werte ermittelt werden, und alle nicht akzeptablen Werte sind zu verwerfen.

Als Ergebnis ist der Mittelwert aus diesen beiden Messungen, auf die nächsten 0,01 % (Massenanteil) gerundet, anzugeben.

3.7 Präzision

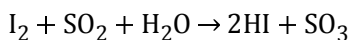
Die Präzision dieses Prüfverfahrens ist nicht bekannt, weil keine Ergebnisse aus Ringversuchen verfügbar sind. Wenn diese Ergebnisse vorliegen, wird eine Angabe über die Präzision bei der nächsten Revision in den Text eingefügt.

Um die Ergebnisse von zwei Laboratorien zu vergleichen, muss besondere Sorgfalt beim Verpacken und Handhaben der Proben angewendet werden.

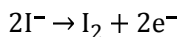
4 Verfahren B1 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines Rohrofens zum Aufheizen

4.1 Kurzbeschreibung

Die Probe wird gewogen und dann in den Ofen gebracht. Das in der Analysenprobe enthaltene Wasser wird verdampft und mit trockenem Stickstoff-Trärgas zur Titrationszelle geleitet. Das Wasser wird danach nach dem coulometrischen Karl-Fischer-Verfahren titriert. Dieses Verfahren basiert auf der Reduktion von Iod durch Schwefeldioxid in Anwesenheit von Wasser unter Bildung von Schwefeltrioxid und Iodwasserstoffsäure wie folgt:



Im Unterschied zum konventionellen Karl-Fischer-Reagenz, das Iod enthält, wird beim coulometrischen Verfahren Iod elektrolytisch aus Iodid erzeugt:



wobei die verbrauchte Strommenge von 10,71 C nach dem Faradayschen Gesetz 1 mg Wasser entspricht.

4.2 Reagenzien

Zur Analyse werden nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit verwendet.

4.2.1 Anodenlösung, enthält Iodidionen, um im Reaktionsgemisch Iod zu erzeugen, hergestellt nach Vorgaben des Geräteherstellers.

4.2.2 Kathodenlösung, enthält ein geeignetes Salz in Methanol (oder einem anderen geeigneten organischen Lösemittel), hergestellt nach Vorgaben des Geräteherstellers.

4.2.3 Einkomponenten-Universal(anoden)reagenz, enthält Iodidionen, um im Reaktionsgemisch Iod zu erzeugen, hergestellt nach Vorgaben des Geräteherstellers, zur Verwendung in einer Titrationszelle ohne Diaphragma.

ANMERKUNG Ein coulometrisches Einkomponenten-Universalanodenreagenz wird in Titrationszellen ohne Diaphragma angewendet. Titrationszellen mit Diaphragma erfordern die gesonderte Anwendung von Anoden- und Kathodenlösung.

4.2.4 Neutralisationslösung, bestehend aus etwa 4 mg/ml Wasser in Propylencarbonat, Ethylenglycolmonomethylether (2-Methoxyethanol) oder Methylcellosolve.

4.2.5 Stickstoffgas (N_2), mit weniger als 5 µg/g Wasser.

4.3 Prüfgeräte

Die üblichen Laborgeräte und die Folgenden.

4.3.1 Coulometrisches Karl-Fischer-Titriergerät, bestehend aus einer Kontrolleinheit und einer Titrationszellen-Baugruppe, ausgestattet mit einer Generatorzelle mit oder ohne Diaphragma, Doppelplatin-Messelektroden und einem Magnetührwerk (siehe Bild 1).

Das Gerät ist zur coulometrischen Erzeugung von Iod konstruiert, das stöchiometrisch mit dem in der Zelle vorhandenen Wasser reagiert. Die Strommenge, die zur Erzeugung des Reagenzes benötigt wird, wird in Mikrogramm Wasser umgerechnet und direkt digital angezeigt.

ANMERKUNG Eine Zelle ohne Diaphragma bietet für viele Anwendungen eine ausreichende Genauigkeit. Einige Anwendungen können jedoch für eine möglichst hohe Genauigkeit ein Diaphragma erfordern. Dies kann bei dem Geräteanbieter erfragt werden.

4.3.2 Wasserverdampfer, bestehend aus einem Ofen, der die Probe auf mindestens 300 °C aufheizen kann, einem Aufheizrohr (siehe Bild 2), einer Temperaturregeleinheit, einem Trägergas-Durchflussmesser und mit Trockenmittel gefüllten Trockenrohren für das Trägergas.

4.3.3 Mikrospritze, 10 µl Inhalt, kalibriert.

4.3.4 Probenschiffchen.

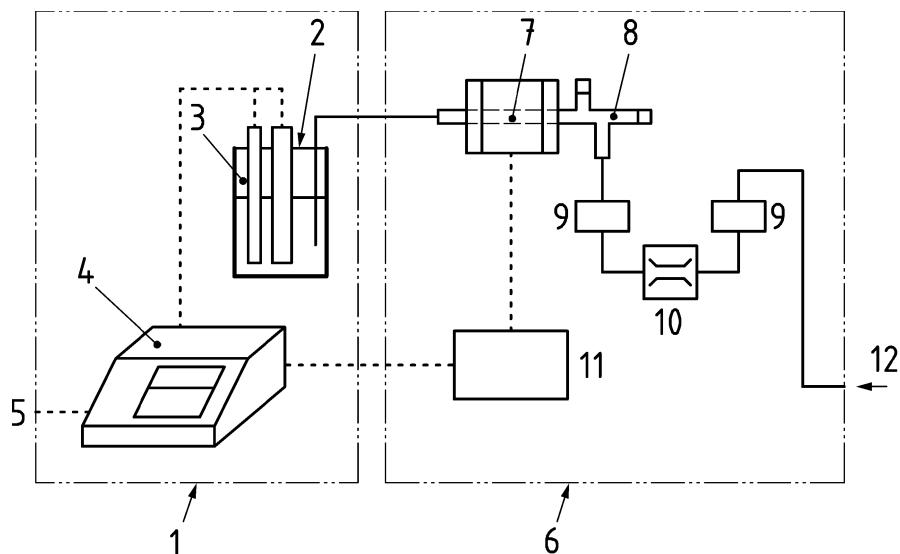
Aluminiumfolie kann verwendet werden, um per Hand ein Einwegschiffchen herzustellen, das groß genug ist, um die Probe aufzunehmen, und klein genug, um in das Aufheizrohr zu passen.

4.3.5 Geeignetes Trockenmittel, für die Trockenrohre für das Trägergas (4.3.2).

4.3.6 Molekularsieb, Porengröße 0,3 nm, Trockenmittel für Trägergas.

4.3.7 PTFE-Schläuche, zur Sicherstellung der Luftdichtheit der Glasschliffverbindungen des Systems.

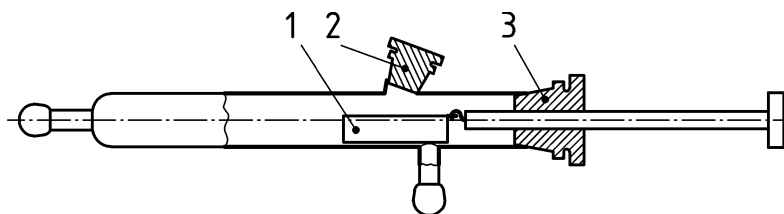
Alternativ kann ein Schmiermittel verwendet werden, das wenig oder kein Wasser enthält und ein geringes Wasseraufnahmevermögen besitzt.



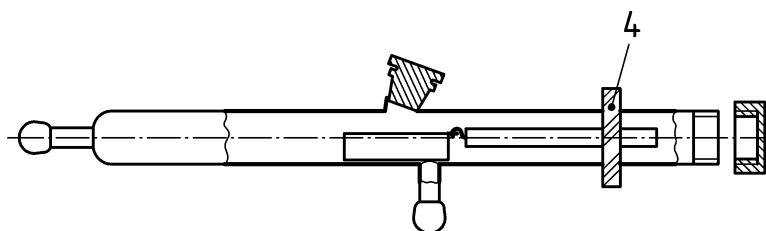
Legende

- | | | | |
|---|--|----|---|
| 1 | Coulometrisches Karl-Fischer-Messgerät | 7 | Ofen |
| 2 | Gasauslass | 8 | Aufheizrohr |
| 3 | Titrationzelle | 9 | Trockenrohre (gefüllt mit Trockenmittel, z. B. P_2O_5) |
| 4 | Titrierautomat | 10 | Durchflussmessgerät |
| 5 | Netzteil | 11 | Temperaturregler |
| 6 | Wasserverdampfer | 12 | N_2 -Gas |

Bild 1 — Aufbau des Systems für die Bestimmung des Wassergehalts nach Verfahren B1



a) Schiebeausführung



b) magnetische Ausführung

Legende

- | | |
|---|-------------------------|
| 1 | Probenschiffchen |
| 2 | Probeneinfüllöffnung |
| 3 | Probenschiffchen-Zugang |
| 4 | Magnet |

Bild 2 — Aufheizrohre

4.4 Vorbereitung der Analysenprobe

Der zu prüfende Werkstoff kann in jeder Form vorliegen, z. B. als Granulat, als Formmasse, als bearbeitetes oder gepresstes Teil.

Bearbeitete und gepresste Teile sind in geeigneter Größe zuzuschneiden. Granulat muss kleiner als 4 mm × 4 mm × 3 mm sein.

Es ist eine repräsentative Probe von ≤ 10 g zu entnehmen. Wegen des geringen Probenumfangs ist darauf zu achten, dass die Probe tatsächlich repräsentativ ist.

4.5 Durchführung

4.5.1 Vorsichtsmaßnahmen

Auf Grund der geringen Menge an zu messendem Wasser ist zu jeder Zeit höchste Sorgfalt aufzubringen, um die Probe nicht mit Wasser aus dem Probenbehälter, der Atmosphäre oder der Übergabevorrichtung zu verunreinigen. Hygroskopische Harz-Analysenproben müssen gegen atmosphärische Einflüsse geschützt werden.

4.5.2 Vorbereitung der Prüfgeräte

Für die nachfolgende Durchführung wird auf Bild 1 verwiesen.

Der Wasserverdampfer (4.3.2) und das coulometrische Karl-Fischer-Titriergerät (4.3.1) sind nach Herstellerangaben zusammenzubauen. Die Trockenrohre sind nach Herstellerangaben mit Trockenmittel zu befüllen (siehe 4.3.2).

Etwa 200 ml (abgestimmt auf die Behältergröße) der Anodenlösung (4.2.1) sind in die Generatorzelle und 10 ml der Kathodenlösung (4.2.2) sind in die Zelle der Kathodenlösung (4.3.1) einzufüllen. Die Oberfläche der Kathodenlösung muss unterhalb des Pegels der Anodenlösung sein, um eine Verunreinigung der Kathodenlösung durch Rückfluss zu vermeiden.

ANMERKUNG In Titrationszellen ohne Diaphragma wird ein coulometrisches Einkomponenten-Universalanodenreagenz angewendet. In Titrationszellen mit Diaphragma müssen Anoden- und Kathodenlösung getrennt angewendet werden.

Der Netzschalter der Zelle ist einzuschalten. Sollte das Potenzial der Zelle einen negativen Wert anzeigen, was darauf hinweist, dass die Anodenlösung einen Überschuss an Iod enthält, sind 50 µl bis 200 µl der Neutralisationslösung (4.2.4) hinzuzufügen.

Die Rohrverbindung zwischen Verdampfer und Titrationszelle ist zu trennen. Der Trägergasdurchfluss ist auf 200 ml/min bis 300 ml/min einzustellen, und der Ofen ist auf die gewünschte Temperatur aufzuheizen, um das gesamte verbliebene Wasser aus dem Verdampfer (4.3.2) zu entfernen.

Die Titrationszelle ist anzuheben, und durch vorsichtige drehende Bewegung der Zelle ist das verbliebene Wasser von den Wänden zu entfernen. Zur Trocknung und Stabilisierung der inneren Atmosphäre ist die Lösung 1 min im TITRATION-Modus umzurühren.

Die Rohrverbindung zwischen Verdampfer und Titrationszelle ist wieder herzustellen. Während der gesamten Titration ist der Trägergasdurchfluss aufrechtzuerhalten. Das Prüfgerät ist jetzt bereit zur Analyse der Proben.

4.5.3 Überprüfung der Apparatur

Um die ordnungsgemäße Funktion der coulometrischen Karl-Fischer-Titrierapparatur zu überprüfen, ist eine Bestimmung mit einer bekannten Wassermenge wie folgt durchzuführen: Mit stabilisiertem Messgerät und in BEREIT-Position ist der Startknopf zu betätigen, und mit der 10- μ l-Spritze (4.3.3) sind 5 μ l destilliertes Wasser vorsichtig in die Zelle zu injizieren. Wenn die ENDE-Kontrollleuchte aufleuchtet, ist der Wert abzulesen und aufzuzeichnen. Der abgelesene Wert sollte $(5\,000 \pm 250)$ μ g betragen.

Um die ordnungsgemäße Funktion der gesamten Apparatur zu überprüfen, ist eine Bestimmung mit 50 mg Natriumtartrat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei 150 °C durchzuführen. Wie in 4.5.4 ist der Wassergehalt in Natriumtartrat-Dihydrat zu messen. Das Ergebnis sollte $(15,6 \pm 0,5)$ % betragen.

4.5.4 Bestimmung

Der Ofen ist auf die gewünschte Temperatur aufzuheizen, das Probenschiffchen (4.3.4) ist in das Aufheizrohr zu legen und dieses ist zum Trocknen und auch zum Entfernen des gesamten im Probenschiffchen-Zugang verbliebenen Wassers in den Ofen zu schieben.

Hinsichtlich der Aufheiztemperatur wird auf die jeweilige Werkstoffnorm verwiesen. Da die Aufheiztemperatur unter anderem von der verwendeten Apparatur und den praktischen Gegebenheiten abhängig ist, sollte die Aufheiztemperatur unter Anwendung des in Anhang B beschriebenen Verfahrens optimiert werden. Ist keine Aufheiztemperatur in der Werkstoffnorm angegeben oder existiert keine Werkstoffnorm, ist das in Anhang B festgelegte Verfahren zur Ermittlung der optimalen Aufheiztemperatur heranzuziehen.

Nach wenigen Minuten ist das Probenschiffchen zum Probenschiffchen-Zugang zu bewegen, um es dort abkühlen zu lassen.

Eine Analysenmenge der Probe (siehe 4.4) ist direkt in das Probenschiffchen (hierzu ist dieses aus dem Aufheizrohr zu entnehmen) oder auf ein Stück Aluminiumfolie einzuwägen (siehe nächsten Absatz). Geeignete Analysenmengen sind in Tabelle 1 angegeben.

Sollte das Probenschiffchen aus Glas oder einem anderen Werkstoff bestehen, der nach dem Gebrauch nicht weggeworfen wird, kann ein Stück Aluminiumfolie um die Analysenmenge gewickelt werden, um ein Festkleben der geschmolzenen Analysenmenge am Schiffchen zu vermeiden. Ein Einpacken der Analysenmenge vermeidet gleichzeitig ein Verstreuen während des Einfüllens in das Probenschiffchen.

Wenn die Analysenmenge direkt in das Probenschiffchen eingewogen wurde, ist dieses möglichst schnell zurück in das Aufheizrohr zu bringen. Wurde die Analysenmenge auf einem Stück Aluminiumfolie gewogen, ist die Probe einzuwickeln und wiederum möglichst schnell entweder durch die Probeneinfüllöffnung oder den Probenschiffchen-Zugang in das Probenschiffchen hineinzubringen.

Tabelle 1 — Empfohlene Masse der Analysenmenge

Erwarteter Wassergehalt w % Massenanteil	Masse der Analysenmenge m g
$w > 1$	$0,2 > m \geq 0,1$
$1 \geq w > 0,5$	$0,4 > m \geq 0,2$
$0,5 \geq w > 0,1$	$1 > m \geq 0,4$
$0,1 \geq w$	$m \geq 1$

Es ist sicherzustellen, dass sich das Prüfgerät im BEREIT-Status befindet. Danach ist die START-Taste zu betätigen. Das Probenschiffchen ist in den Ofen zu schieben (siehe Bild 2). Die Titration ist so lange durchzuführen, bis die ENDE-Kontrollleuchte aufleuchtet, danach ist das angezeigte Prüfergebnis in Mikrogramm aufzuzeichnen.

4.6 Auswertung der Ergebnisse

Der Wassergehalt der Analysenmenge w , angegeben als Massenanteil in %, ist nach Gleichung (2) zu berechnen:

$$w = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Analysenmenge}}} \times 10^{-4} \quad (2)$$

Dabei ist

m_{Wasser} die Masse des Wassers in der Analysenmenge, angegeben in Mikrogramm;

$m_{\text{Analysenmenge}}$ die Masse der Analysenmenge, angegeben in Gramm.

4.7 Präzision

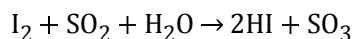
Die Präzision dieses Prüfverfahrens ist nicht bekannt, weil keine Ergebnisse von Ringversuchen verfügbar sind. Wenn diese Ergebnisse vorliegen, wird eine Angabe über die Präzision bei der nächsten Revision in den Text eingefügt.

Um die Ergebnisse von zwei Laboratorien zu vergleichen, muss besondere Sorgfalt beim Verpacken und Handhaben der Proben angewendet werden.

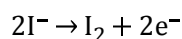
5 Verfahren B2 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines erhitzten Probenfläschchens

5.1 Kurzbeschreibung

Die Probe wird in ein Probenfläschchen eingewogen und dann in den Ofen gebracht. Das in der Analysenmenge enthaltene Wasser wird verdampft und mit trockenem Stickstoffträgergas zur Titrationszelle geleitet. Das Wasser wird nach dem coulometrischen Karl-Fischer-Verfahren titriert. Dieses Verfahren basiert auf der Reduktion von Iod durch Schwefeldioxid in Anwesenheit von Wasser unter Bildung von Schwefeltrioxid und Iodwasserstoffsäure wie folgt:



Im Unterschied zum konventionellen Karl-Fischer-Reagenz, das Iod enthält, wird beim coulometrischen Verfahren Iod elektrolytisch aus Iodid erzeugt:



wobei die verbrauchte Strommenge von 10,71 C nach dem Faradayschen Gesetz 1 mg Wasser entspricht.

5.2 Reagenzien

Es dürfen nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit verwendet werden.

5.2.1 Anodenlösung, enthält Iodidionen, um im Reaktionsgemisch Iod zu erzeugen, hergestellt nach Vorgaben des Geräteherstellers.

5.2.2 Kathodenlösung, enthält ein geeignetes Salz in Methanol (oder einem anderen geeigneten organischen Lösemittel), hergestellt nach Vorgaben des Geräteherstellers.

5.2.3 Einkomponenten-Universal(anoden)reagenz, enthält Iodidionen, um im Reaktionsgemisch Iod zu erzeugen, hergestellt nach Vorgaben des Geräteherstellers, zur Verwendung in einer Titrationszelle ohne Diaphragma.

ANMERKUNG Ein coulometrisches Einkomponenten-Universalanodenreagenz wird in Titrationszellen ohne Diaphragma angewendet. Titrationszellen mit Diaphragma erfordern die gesonderte Anwendung von Anoden- und Kathodenlösung.

5.2.4 Titriermittel, Methanol, wasserfrei, mit einem Wassergehalt $< 0,1 \%$ (Massenanteil). Andere Lösemittel können angewendet werden, wenn nachzuweisen ist, dass sie eine vergleichbare Wirkung haben.

5.2.5 Wasserstandard 1 %, anorganische Substanz, Wassergehalt 1 % (Massenanteil), jede Charge einzeln zertifiziert.

ANMERKUNG Der Wassergehalt kann nach dem in Anhang C beschriebenen Verfahren überprüft werden.

5.2.6 Stickstoffgas (N_2), Durchflussrate $\geq 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, vorzugsweise mit weniger als $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ Wasser (Taupunkt $-80 \text{ }^\circ\text{C}$).

ANMERKUNG 1 Stickstoff mit einer Durchflussrate von $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ und einer Wasserkonzentration von $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ steuert zur Titrationszelle $0,06 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ bei.

ANMERKUNG 2 Für einige Geräte kann ein Stickstoffstrom von $\leq 60 \text{ cm}^3/\text{min}$ zu Fehlern führen.

5.3 Prüfgeräte

Die üblichen Laborgeräte und die Folgenden:

5.3.1 Coulometrisches Karl-Fischer-Titriergerät, bestehend aus einer Kontrolleinheit und einer Titrationszellen-Baugruppe, ausgestattet mit einer Generatorzelle ohne Diaphragma, Doppelplatinelektroden und einem Magnetührwerk.

Das Gerät ist zur coulometrischen Erzeugung von Iod konstruiert, das stöchiometrisch mit dem in der Zelle vorhandenen Wasser reagiert. Die Strommenge, die zur Erzeugung des Reagenzes benötigt wird, wird in Mikrogramm Wasser umgerechnet und direkt digital angezeigt. Das Gerät wird auf ein Start-Kriterium von $< 20 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ und auf ein Stopp-Kriterium von $< 5 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ eingestellt. Die Integrationszeit für beide Kriterien ist auf 60 s einzustellen.

Die coulometrische Karl-Fischer-Titrierapparatur ist schematisch in Bild 3 dargestellt.

ANMERKUNG 1 Eine Zelle ohne Diaphragma bietet für viele Anwendungen eine ausreichende Genauigkeit. Für eine möglichst hohe Genauigkeit kann eine Zelle mit Diaphragma erforderlich sein.

ANMERKUNG 2 Das Start-Kriterium von $< 20 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ und das Stopp-Kriterium von $< 5 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ sind Standardwerte, die auf die meisten Kunststoffe anwendbar sind. Bei der Analyse geringer Wasserkonzentrationen dürfen diese Werte reduziert werden.

ANMERKUNG 3 Eine Integrationszeit von 60 s hat sich als geeigneter Ausgangspunkt sowohl für das Start- als auch das Stopp-Kriterium erwiesen.

5.3.2 PTFE-Schläuche, verwendet zur Sicherstellung der Luftdichtheit der Glasschliffverbindungen des Systems.

Alternativ kann ein Schmiermittel verwendet werden, das wenig oder kein Wasser enthält und ein geringes Wasseraufnahmevermögen besitzt.

5.3.3 Molekularsieb, Porengröße 0,3 nm, Trockenmittel für Trägergas.

5.3.4 Wasserverdampfer, bestehend aus einem Ofen oder einer Aufheizeinrichtung, die eine Analysenmenge in einem Probenfläschchen (5.3.5) auf mindestens 300 °C erhitzen kann, einem Temperaturregler, Trägergas, Trockenrohren mit integriertem Molekularsieb und einem Trägergas-Durchflussmessgerät.

5.3.5 Probenfläschchen, aus Glas, die im Wasserverdampfer anzuwenden sind.

Die Probenfläschchen werden in einem Trockenschrank getrocknet und in einem Exsikkator trocken aufbewahrt. Empfohlen werden Probenfläschchen mit einem Nennvolumen von 6 ml.

5.3.6 Bördekkappen aus Aluminium, ausgestattet mit einem Septum aus Silikon, geeignet für die Probenfläschchen.

Die Bördekkappen werden in einem Trockenschrank getrocknet und in einem Exsikkator aufbewahrt. Andere geeignete Kappen können ebenfalls verwendet werden.

5.3.7 Analysenwaage, Messunsicherheit 0,1 mg.

5.3.8 Trockenschrank, einzustellen auf eine Temperatur von 105 °C.

5.3.9 Exsikkator mit einem wirkungsvollen Trockenmittel.

5.3.10 Glaskolben, etwa 250 ml Nennvolumen, mit geeigneten Verschlüssen, die Aufnahme und Abgabe von Feuchtigkeit verhindern.

5.3.11 wasserdichte Beutel aus Aluminiumfolie, etwa 250 g Volumen, oder ein anderer, für die Aufbewahrung geeigneter Behälter, der die Aufnahme und Abgabe von Feuchtigkeit verhindert.