

DIN EN ISO 15512

ICS 83.080.01

Entwurf

Einsprüche bis 2018-06-20
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 15512:2017-03

**Kunststoffe –
Bestimmung des Wassergehaltes (ISO/DIS 15512:2018);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 15512:2018**

Plastics –
Determination of water content (ISO/DIS 15512:2018);
German and English version prEN ISO 15512:2018

Plastiques –
Dosage de l'eau (ISO/DIS 15512:2018);
Version allemande et anglaise prEN ISO 15512:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-04-20 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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, 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 89 Seiten

DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 15512:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NBN (Belgien) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium 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 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente 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 15512:2017-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aufnahme von alternativem Verfahren D — Wasserbestimmung mittels Diphosphorpentoxid-Zelle;
- b) Aufnahme von alternativem Verfahren E — Bestimmung des Wassergehaltes mittels Calciumhydrid.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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 —

Kunststoffe — Bestimmung des Wassergehaltes (ISO/DIS 15512:2018)

Plastiques — Dosage de l'eau (ISO/DIS 15512:2018)

Plastics — Determination of water content (ISO/DIS 15512:2018)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	8
3 Verfahren A — Extraktion durch wasserfreies Methanol	8
3.1 Kurzbeschreibung	8
3.2 Reagenzien	8
3.3 Prüfeinrichtung	8
3.4 Vorbereitung der Analysenprobe	9
3.4.1 Granulat oder Pulver	9
3.4.2 Fertigerzeugnis	9
3.5 Durchführung	9
3.5.1 Vorsichtsmaßnahmen	9
3.5.2 Vorbereitung der Analysenmengen	9
3.5.3 Bestimmung	9
3.6 Auswertung der Ergebnisse	10
3.7 Präzision	10
4 Verfahren B1 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines Rohrofens zum Aufheizen	10
4.1 Kurzbeschreibung	10
4.2 Reagenzien	11
4.3 Prüfeinrichtung	11
4.4 Vorbereitung der Analysenprobe	13
4.5 Durchführung	13
4.5.1 Vorsichtsmaßnahmen	13
4.5.2 Vorbereitung der Prüfeinrichtung	13
4.5.3 Überprüfung der Prüfapparatur	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	16
5.1 Kurzbeschreibung	16
5.2 Reagenzien	16
5.3 Prüfeinrichtung	17
5.4 Vorbereitung der Analysenprobe	18
5.5 Durchführung	19
5.5.1 Vorbereitung der Prüfeinrichtung	19
5.5.2 Überprüfung der Prüfapparatur	19
5.5.3 Bestimmung	20
5.6 Auswertung der Ergebnisse	22
5.7 Präzision	22
6 Verfahren C — Manometrisches Verfahren	22
6.1 Kurzbeschreibung	22

6.2	Reagenzien.....	23
6.3	Prüfeinrichtung.....	23
6.4	Vorbereitung der Analysenprobe.....	24
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.....	28
7	Verfahren D — Bestimmung des Wassergehalts mittels einer Diphosphorpentoxidzelle	29
7.1	Kurzbeschreibung.....	29
7.2	Reagenzien.....	29
7.3	Prüfeinrichtung.....	29
7.4	Vorbereitung der Analysenprobe.....	30
7.5	Durchführung	31
7.5.1	Vorbereitung der Prüfeinrichtung.....	31
7.5.2	Einstellung des Gasstroms	31
7.5.3	Spülung des Systems	31
7.5.4	Messung der Tara	31
7.5.5	Zellfaktor	31
7.5.6	Überprüfung der Prüfapparatur.....	32
7.5.7	Bestimmung.....	32
7.6	Auswertung der Ergebnisse.....	33
7.7	Präzision.....	33
8	Verfahren E — Bestimmung des Wassergehalts durch das Calciumhydrid-Verfahren.....	34
8.1	Kurzbeschreibung.....	34
8.2	Reagenzien.....	34
8.3	Prüfeinrichtung.....	34
8.4	Vorbereitung der Analysenprobe.....	35
8.5	Durchführung	36
8.5.1	Überprüfung der Prüfapparatur.....	36
8.5.2	Kalibrierung.....	36
8.5.3	Bestimmung.....	36
8.5.4	Auswertung der Ergebnisse.....	37
8.6	Präzision.....	37
9	Prüfbericht.....	37
Anhang A (informativ) Alternative Probenvorbereitungs- und Titrationsverfahren		38
A.1	Allgemeines	38
A.2	Titration in Lösung	38
A.3	Kontinuierliche Titration in Suspension	38
A.4	Diskontinuierliche Titration in Suspension	38
A.5	Externe Extraktion von Wasser.....	39
Anhang B (informativ) Auswahl der optimalen Aufheiztemperatur zur Bestimmung des Wassergehalts.....		40
B.1	Durchführung	40
B.2	Interpretation der Ergebnisse	40
Anhang C (normativ) Bestimmung des Wassergehalts eines Wasserstandards.....		42
Literaturhinweise.....		43

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 15512:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 249 „Kunststoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NBN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 15512:2016 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 15512:2018 wurde von CEN als prEN ISO 15512:2018 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO 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 staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) 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. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten 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 erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61, *Plastics*, Unterkomitee SC 5, *Physical-chemical properties*, erarbeitet.

Diese fünfte Ausgabe ersetzt die vierte Ausgabe (ISO 15512:2016), die durch Hinzufügung von zwei alternativen Verfahren zur Wasserbestimmung technisch überarbeitet wurde (Verfahren D und E).

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 müssen 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 diesem Dokument vorgegebene Verfahrensweise genau eingehalten werden.

Für das Wasserverdampfungsverfahren sind in diesem Dokument 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 muss hinsichtlich des zu prüfenden Werkstoffs, der verwendeten Apparatur und der praktischen Gegebenheiten optimiert werden. Ist die Temperatur zu niedrig, wird die Gesamtmenge an Wasser in dem zu prüfenden Werkstoff 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 diesem Dokument ein Verfahren zur Optimierung der Aufheiztemperatur aufgenommen.

1 Anwendungsbereich

1.1 Dieses Dokument 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 Messunsicherheit von 0,1 % geeignet. Verfahren B und C sind für die Bestimmung des Wassergehalts bis hinab zu 0,01 % mit einer Messunsicherheit von 0,01 % geeignet. Verfahren D ist für die Bestimmung des Wassergehalts bis hinab zu 0,01 % mit einer Messunsicherheit von 0,01 % geeignet. Verfahren E ist für die Bestimmung des Wassergehalts bis hinab zu 0,001 % mit einer Messunsicherheit von 0,001 % geeignet. Die angegebenen Messunsicherheiten sind Nachweisgrenzen, die außerdem vom maximal zulässigen Probengewicht abhängen. Die Prozentangabe steht für den prozentualen Anteil des Wassergehalts.

Verfahren D ist geeignet für Polyamid (PA), Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Epoxidharz, Polyethylenterephthalat (PET), Polyester, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyactid (PLA), Polyamidimid (PAI), wird jedoch insbesondere für Proben, die NH_3 freisetzen können, nicht empfohlen. Verfahren E ist im Allgemeinen für jede Kunststoffart und jeden Feuchtegehalt 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 diesem Dokument sind sechs alternative Verfahren festgelegt:

- **Verfahren A** ist ein Extraktionsverfahren mit wasserfreiem Methanol und anschließender Titration des extrahierten 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 z. B. auch 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 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.
- **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 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.
- **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 ist, z. B. durch Gaschromatographie, die Anwesenheit großer Mengen an flüchtigen Bestandteilen zu überprüfen. Diese Überprüfungen sind besonders bei neuen Typen oder Klassen von Werkstoffen notwendig.
- **Verfahren D** ist ein thermo-coulometrisches Verfahren, das eine Diphosphorpentoxidzelle (P_2O_5) zum Nachweis von verdampftem Wasser anwendet. Das in der Analysenmenge enthaltene Wasser wird verdampft und durch trockene Luft oder Stickstoff als Trägergas in die Sensorzelle überführt, in der anschließend die coulometrische Bestimmung erfolgt. Dieses 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. Dies bezieht sich vor allem auf flüchtige Bestandteile, die mit der säurehaltigen Beschichtung des Diphosphorpentoxid-Sensors

reagieren können, z. B. Ammoniak oder andere Amine. In regelmäßigen Abständen ist die Anwesenheit großer Mengen an flüchtigen Bestandteilen zu überprüfen. Diese Überprüfungen sind besonders bei neuen Typen oder Klassen von Werkstoffen notwendig.

- **Verfahren E** ist ein Calciumhydrid-basiertes Verfahren. Der Wassergehalt einer Probe verdampft aufgrund einer Kombination von Vakuum und Aufheizung. Das verdampfte Wasser reagiert mit Calciumhydrid auf molekularen Wasserstoff und Calciumhydroxid. Der Wasserstoff verursacht einen Druckanstieg im Vakuum, der sich proportional zum verdampften Wasser verhält. Flüchtige Klebstoffe, die nicht mit Calciumhydrid reagieren, kondensieren in einer Kühlfalle und beeinträchtigen die Messung nicht.

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).

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

3 Verfahren A — Extraktion durch wasserfreies 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 nachgewiesen 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 Prüfeinrichtung

Die üblichen Laborgeräte und die folgenden:

3.3.1 Glaskolben, etwa 250 ml Nennvolumen, mit geeigneten Verschlüssen, um die Aufnahme oder Abgabe von Feuchte 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, Fehlergrenze 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 vorgetrockneten 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 Aufnahme von Feuchte zu minimieren.

3.5 Durchführung

3.5.1 Vorsichtsmaßnahmen

Aufgrund 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.

3.5.2 Vorbereitung 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-Titriergeräten können Analysenmengen 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.

Jede 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) versehen 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.

Mithilfe 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 als Massenanteil in %, 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 könnte 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 aufeinanderfolgende Werte ermittelt werden, und alle nicht akzeptablen Werte sind zu verwerfen.

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

3.7 Präzision

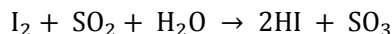
Die Präzision dieses Prüfverfahrens ist nicht bekannt, weil keine Ergebnisse von Ringversuchen verfügbar sind. Wenn diese Ergebnisse vorliegen, wird eine Angabe über die Präzision bei der nächsten Revision in den Text eingefügt.

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

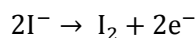
4 Verfahren B1 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines Rohrofens zum Aufheizen

4.1 Kurzbeschreibung

Die Probe wird gewogen und dann in den Ofen gebracht. Das in der Analysenmenge enthaltene Wasser wird verdampft und mit trockenem Stickstoffträrgas 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 zu erbringende 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, 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-Universalanodenreagenz, enthält Iodidionen, um im Reaktionsgemisch Iod zu erzeugen, nach Vorgaben des Geräteherstellers, zur Verwendung in einer Titrationszelle ohne Diaphragma.

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

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 Prüfeinrichtung

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 Magnetrührwerk (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

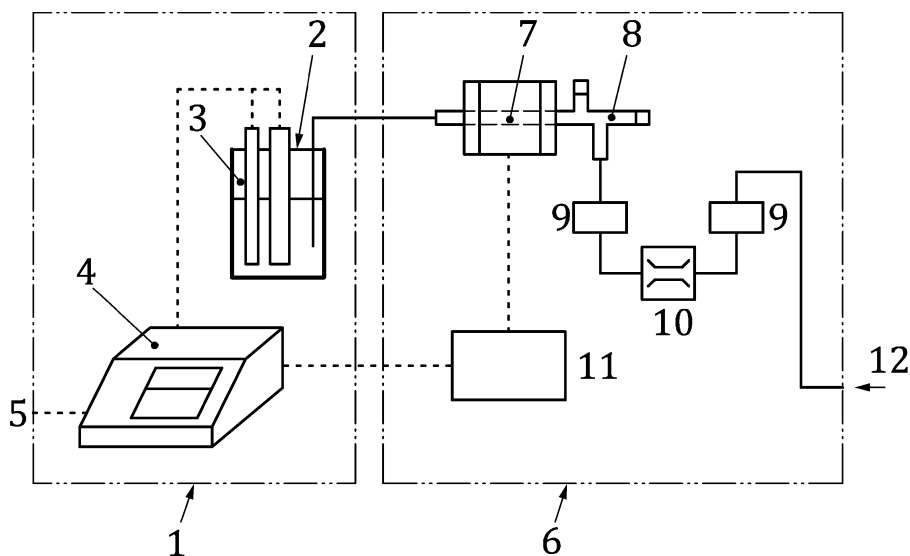
Aluminiumfolie kann verwendet werden, um per Hand ein Einwegschißchen herzustellen, das groß genug ist, um die Probe aufzunehmen, und klein genug, um in das Aufheizrohr zu passen.

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, verwendet zur Sicherstellung der Luftdichtheit der Glasschliffverbindungen des Systems.

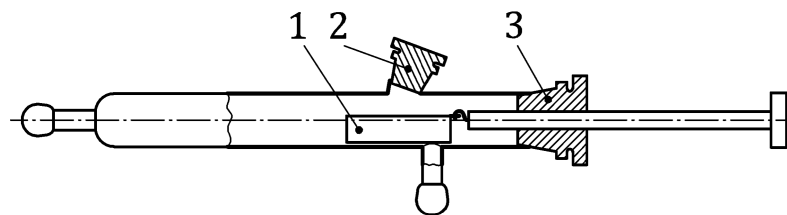
Alternativ kann ein Schmiermittel verwendet werden, das wenig oder kein Wasser enthält und ein geringes Wasseraufnahmevermögen besitzt.



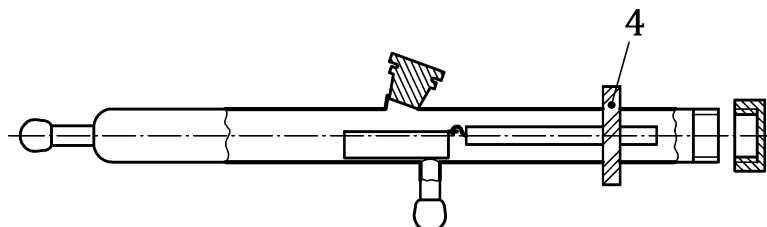
Legende

- 1 Coulometrisches Karl-Fischer-Messgerät
- 2 Gasauslass
- 3 Titrationszelle
- 4 Titrierautomat
- 5 Netzteil
- 6 Wasserverdampfer
- 7 Ofen
- 8 Aufheizrohr
- 9 Trockenrohre (gefüllt mit Trockenmittel, z. B. P_2O_5)
- 10 Durchflussmessgerät
- 11 Temperaturregler
- 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 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ sein.

Es ist eine repräsentative Probe von $\leq 10 \text{ g}$ zu entnehmen. Wegen des geringen Probenumfangs ist darauf zu achten, dass die Probe tatsächlich repräsentativ ist.

4.5 Durchführung

4.5.1 Vorsichtsmaßnahmen

Aufgrund 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 Prüfeinrichtung

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 Potential 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 wiederherzustellen. Während der gesamten Titration ist der Trägergasdurchfluss aufrechtzuerhalten. Das Prüfgerät ist jetzt bereit zur Analyse der Proben.

4.5.3 Überprüfung der Prüfapparatur

Um die ordnungsgemäße Funktion des coulometrischen Karl-Fischer-Titriergeräts 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 µl-Spritze (4.3.3) sind 5 µl destilliertes Wasser vorsichtig in die Zelle zu injizieren. Wenn die „ENDE“-Kontrollleuchte aufleuchtet, ist der Wert abzulesen und aufzuzeichnen. Der abgelesene Wert sollte $(5\,000 \pm 250)$ µg 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, muss 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 nächster 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:

$$w = \frac{m_{\text{water}}}{m_{\text{test portion}}} \times 10^{-4} \quad (2)$$

Dabei ist

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

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

4.7 Präzision

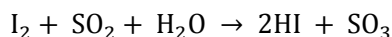
Die Präzision dieses Prüfverfahrens ist nicht bekannt, weil keine Ergebnisse von Ringversuchen verfügbar sind. Wenn diese Ergebnisse vorliegen, wird eine Angabe über die Präzision bei der nächsten Revision in den Text eingefügt.

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

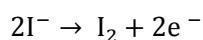
5 Verfahren B2 — Wasserverdampfung unter Anwendung eines erhitzten Probenfläschchens

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 Stickstoffträrgas zur Titrationszelle geleitet. Das Wasser wird dann 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 zu erbringende 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, 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-Universalanodenreagenz, enthält Iodidionen, um im Reaktionsgemisch Iod zu erzeugen, nach Vorgaben des Geräteherstellers, zur Verwendung in einer Titrationszelle ohne Diaphragma.

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

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

5.2.5 Wasserstandard 1 %, mit anorganischer Substanz und mit einem Wassergehalt von 1 % (Massenanteil), jede Charge individuell 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°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 $0,06 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ bei.

ANMERKUNG 2 Bei einigen Geräten kann ein Stickstoffstrom von $\leq 60 \text{ cm}^3/\text{min}$ zu Fehlern führen.

5.3 Prüfeinrichtung

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, Doppelplatin-Messelektroden und einem Magnetrührwerk.

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 $< 20 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ und auf ein Stopp-Kriterium von $< 5 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ eingestellt. Die Integrationszeit für beide Kriterien ist auf 60 s einzustellen.

Das coulometrische Karl-Fischer- Titriergerät 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 $< 20 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ und das Stopp-Kriterium von $< 5 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ sind Standardwerte, die auf die meisten Kunststoffe anwendbar sind. Bei der Analyse geringer Wasserkonzentrationen könnte es notwendig sein, diese Werte zu reduzieren.

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

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

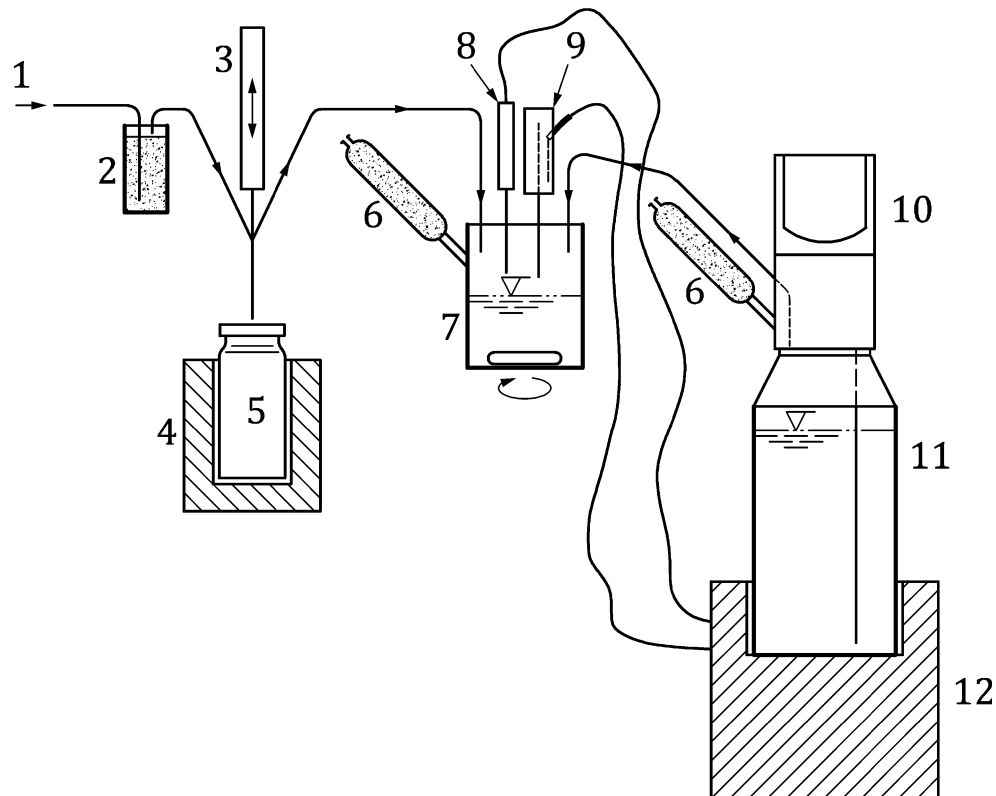
5.3.7 Analysenwaage, Fehlergrenze 0,1 mg.

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

5.3.9 Exsikkator, mit einem wirkungsvollen Trockenmittel.

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



Legende

- 1 Stickstoffversorgung
- 2 Molekularsieb
- 3 Proben-Prozessor-Ofen
- 4 Wasserverdampfungssofen
- 5 Probenfläschchen
- 6 Trockenrohr
- 7 Titrationsgefäß
- 8 Doppelplatinelektrode
- 9 Generatorelektrode
- 10 Kolbenbürette
- 12 coulometrisches Karl-Fischer-Titriergerät

Bild 3 — Systemaufbau für die Wasserbestimmung nach Verfahren B2 — Schematisch

5.4 Vorbereitung der Analysenprobe

In den meisten Fällen ist die zu bestimmende absolute Wassermenge sehr gering. Daher ist höchste Sorgfalt aufzuwenden, um die Probe nicht mit Wasser aus dem Probenbehälter, der Atmosphäre, dem Probentransport und/oder der Prüfapparatur zu verunreinigen.

Die Glaskolben (5.3.10) und die wasserdichten Beutel aus Aluminiumfolie (5.3.11) sind bei einer Temperatur von 105 °C in einem Trockenschrank (5.3.8) 1 h zu trocknen. Sie sind in einem Exsikkator (5.3.9) abzukühlen und aufzubewahren.

Es ist eine repräsentative Analysenprobe von ≥ 100 g zu entnehmen, in einen trockenen Glaskolben oder einen trockenen wasserdichten Beutel aus Aluminiumfolie zu überführen, wobei der Glaskolben oder der Aluminiumbeutel sofort zu verschließen ist. Die Probe ist in einem Exsikkator aufzubewahren.

Die Analysenprobe kann in jeder Form vorliegen, z. B. als Granulat, als Formmasse, als bearbeitetes oder als gepresstes Teil. Granulatkörner müssen etwa $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ groß sein. Andere Proben müssen auf etwa die gleiche Größe wie Granulat zerkleinert werden.

5.5 Durchführung

5.5.1 Vorbereitung der Prüfeinrichtung

Die Prüfapparatur ist nach den Anweisungen des Geräteherstellers vorzubereiten.

100 ml bis 150 ml des Einkomponenten-Universalanodenreagenzes (5.2.3) sind in das Titriergefäß zu überführen, das unmittelbar danach zu verschließen ist.

Der Wasserverdampfer (5.3.4) ist auf die für den zu analysierenden Werkstoff gewünschte Aufheiztemperatur einzustellen (siehe Anhang B). Es ist zu warten, bis sich die Temperatur stabilisiert hat.

Hinsichtlich der Aufheiztemperatur wird auf die jeweilige Werkstoffnorm verwiesen. Da die Aufheiztemperatur unter anderem von der verwendeten Apparatur und den praktischen Gegebenheiten abhängig ist, muss 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.

Es ist ein trockenes Probenfläschchen (5.3.5) zu entnehmen und sofort mit der Bördelkappe aus Aluminium (5.3.6) zu verschließen. Das Probenfläschchen ist in den Wasserverdampfer einzubringen, und die Titration ist zu starten.

Die Titration ist fortzusetzen, bis die freigesetzte Wassermenge einen Wert von $< 20\text{ }\mu\text{g H}_2\text{O/min}$ erreicht. Die Apparatur ist damit zur Durchführung von Wasserbestimmungen bereit.

Es wird empfohlen, nach einer Reihe von Bestimmungen die Verbindungsleitung zwischen Wasserverdampfer und Titrationszellen-Baugruppe mit Methanol zu spülen, da sich flüchtiges Probenmaterial in der Verbindungsleitung abgelagert haben könnte.

Das Universalreagenz hat eine begrenzte Aufnahmefähigkeit für Wasser, die in einem linearen Zusammenhang zum Anfangs-Iodgehalt steht. Deshalb muss das Reagenz regelmäßig ersetzt werden. Die Aufnahmefähigkeit von 100 ml Universalreagenz entspricht 1 000 mg Wasser. Eine Auswechslung des Universalreagenzes ist ratsam, wenn etwa 80 % seiner Aufnahmefähigkeit verbraucht sind. Moderne Geräte können die Gesamtmenge des aufgenommenen Wassers aufzeichnen.

5.5.2 Überprüfung der Prüfapparatur

Um die ordnungsgemäße Funktion der Prüfapparatur zu überprüfen, ist eine Wasserbestimmung durchzuführen, indem 80 mg bis 350 mg des Wasserstandards (5.2.5) bei einer Temperatur, die im Zertifikat des Lieferanten (150 °C bis 200 °C) angegeben ist, analysiert werden. Das Ergebnis muss innerhalb des zertifizierten Werts von $\pm 0,03\text{ }\%$ H_2O liegen.

5.5.3 Bestimmung

5.5.3.1 Analysenprobe

Die Masse der Analysenmenge ist nach dem erwarteten Feuchtegehalt (Tabelle 2) auszuwählen. Die Probenmasse mit ihrer absoluten Masse an Wasser muss mit der absoluten Masse des Wassers des Wasserstandards vergleichbar sein.

Wenn der Wassergehalt der Probe nicht bekannt ist, wird eine Vorbestimmung an 1 g der Probe durchgeführt.

Wegen des relativ geringen Probenumfangs sollte besonders darauf geachtet werden, dass die Probe tatsächlich repräsentativ ist.

Wenn die Zusammensetzung der Analysenprobe unbekannt ist, wird die optimale Aufheiztemperatur bestimmt (siehe Anhang B).

Tabelle 2 — Empfohlener Massenanteil

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

Ein Probenfläschchen (5.3.5) ist auf eine Analysenwaage (5.3.7) zu platzieren. Die ausgewählte Analysenmenge (siehe Tabelle 2) ist in das Probenfläschchen einzufüllen, und die Masse der Analysenprobe ($m_{\text{test portion}}$) ist zu bestimmen. Das Probenfläschchen ist unverzüglich mit der Bördekkappe aus Aluminium (5.3.6) zu verschließen.

Die Wägung ist so schnell wie möglich durchzuführen, um eine Abgabe oder Aufnahme von Feuchte zu vermeiden. Die anschließende Wasserbestimmung ist innerhalb von 24 h nach der Wägung durchzuführen.

Der Wasserverdampfer (5.3.4) ist auf die für den zu analysierenden Werkstoff optimale Aufheiztemperatur einzustellen. Es ist zu warten, bis sich die Temperatur stabilisiert hat.

Ein verschlossenes und leeres Probenfläschchen ist in den Wasserverdampfer zu bringen, und die abgegebene Wassermenge ist zu protokollieren. Es ist zu warten, bis die je Minute freigesetzte Wassermenge abnimmt und stabil unter $20 \mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ liegt (Anfangs-Drift für die Probe Sd_s , siehe Anmerkung). Dieser Schritt ist bei jeder Wasserbestimmung zu wiederholen.

Das Probenfläschchen ist in den Wasserverdampfer einzubringen, und die Titration ist zu starten. Der Stickstoff (5.2.6) ist mit dem verdampften Wasser durch die Lösung in die Titrationszelle zu leiten. Das freigesetzte Wasser, das in der Lösung absorbiert ist, reagiert mit dem elektrolytisch erzeugten Iod. Die Titration ist fortzusetzen, bis die freigesetzte Wassermenge $< Sd_s$ + Stopp-Kriterium ist (siehe Anmerkung). Der am Gerät abgelesene Wert (m_s) ist in Mikrogramm H_2O ebenso aufzuzeichnen wie die für die Bestimmung benötigte Zeit (t_s).

ANMERKUNG Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen und Sorgfalt bei der Vermeidung einer Verunreinigung der verwendeten Apparatur mit Wasser, erzeugt das Gerät kontinuierlich eine geringe Menge Iod, die mit Wasser reagiert, das aus dem Stickstoffgas, aus einer Leckage usw. stammt. Moderne Geräte korrigieren automatisch diesen Typ von Drift.

BEISPIEL 1 Wenn das Start-Kriterium auf $< 20 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$ eingestellt ist, und die Start-Drift entspricht z. B. $17 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$, ist das Gerät startbereit. Das Stopp-Kriterium ist z. B. auf $< 5 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$ eingestellt. Das bedeutet, dass die Bestimmung einer nachfolgenden Probe unterbrochen wird, wenn bei der Ioderzeugung der Wert (Anfangs-Drift + Stopp-Kriterium) unterschritten wird. In diesem Beispiel wird die Bestimmung beendet, wenn der Wert bei der Ioderzeugung kleiner ist als $17 + 5 = 23 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$. Wenn die Wasserbestimmung beispielsweise 6 min gedauert hat, ist von der ermittelten Wassermenge das Produkt $6 \times 17 = 102 \mu\text{g H}_2\text{O}$ zu subtrahieren. Dieses Korrekturverfahren ist sowohl auf die Analysenprobe als auch auf die Blindprobe anzuwenden.

Als Standardwerte gelten ein Start-Kriterium von $< 20 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$ und ein Stopp-Kriterium von $< 5 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$, die für die meisten Wasserbestimmungen in Polymeren anwendbar sind. Beide Kriterien können individuell angepasst werden. Diese Anpassung ist unumgänglich für die Analyse geringer Wasserkonzentrationen.

BEISPIEL 2 2 g eines Polymers, das einen Massenanteil Wasser von 0,03 % aufweist, werden analysiert, und die tatsächliche Anfangs-Drift dieser Bestimmung beträgt $17 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$. Werden für die Bestimmung 12 min benötigt, ist die ermittelte absolute Wassermenge um $204 \mu\text{g H}_2\text{O}$ zu korrigieren. Die Probe enthält $600 \mu\text{g H}_2\text{O}$. Im Allgemeinen sollte der Korrekturwert ein Bruchteil der Wassermenge in der Probe sein. Allgemein gilt, dass der Korrekturwert 10 % des je Minute bestimmten Wassergehalts der Probe nicht überschreiten sollte. In diesem Beispiel sollte das Start-Kriterium z. B. auf $0,1 \times 600 \mu\text{g H}_2\text{O}/12 \text{ min} = < 5 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$ eingestellt werden.

5.5.3.2 Blindversuch

Bei drei bis fünf Blindversuchen ist eine komplette Bestimmung durchzuführen, allerdings unter Weglassen der Analysenprobe.

Ein verschlossenes und leeres Probenfläschchen ist in den Wasserverdampfer zu bringen, und die abgegebene Wassermenge ist zu protokollieren. Es ist zu warten, bis sich die abgegebene Wassermenge je Minute verringert und auf unter $20 \mu\text{g H}_2\text{O/min}$ stabilisiert hat (Anfangs-Drift des Blindversuchs Sd_{bl}). Dieser Schritt ist für alle Blindbestimmungen zu wiederholen.

Das Probenfläschchen mit der Blindprobenlösung ist in den Wasserverdampfer zu bringen, und die Titration ist zu starten. Der Stickstoff (5.2.6) mit dem verdampften Wasser ist durch die Lösung in die coulometrische Zelle zu leiten. Das freigesetzte Wasser wird in der Lösung absorbiert und reagiert mit dem elektrolytisch erzeugten Iod. Die Titration ist fortzusetzen, bis die freigesetzte Wassermenge $< (Sd_{bl} + \text{Stopp-Kriterium})$ ist. Der an der Apparatur abgelesene Wert (m_{bl}) in Mikrogramm H_2O sowie die für die Bestimmung benötigte Zeit (t_{bl}) werden protokolliert.

Für die Berechnung ist der Mittelwert (m'_{bl}) aus den einzelnen Bestimmungen als Blindwert anzuwenden.

ANMERKUNG Der Blindwert ergibt sich aus dem Wassergehalt der im Probenfläschchen eingeschlossenen Luft, die aus der Umgebungsluft des Laboratoriums stammt. In einem Normalklima mit $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von $(50 \pm 10) \%$ liegen die üblichen Blindwerte bei $80 \mu\text{g H}_2\text{O}$ bis $100 \mu\text{g H}_2\text{O}$. Es wird davon ausgegangen, dass bei Wiederholungsbestimmungen eine maximale Abweichung von diesem Mittelwert um $\pm 5 \mu\text{g H}_2\text{O}$ auftritt.

Da der Blindwert aus dem Wassergehalt der im Probenfläschchen eingeschlossenen Luft resultiert, schwankt er in Abhängigkeit von der Füllhöhe und der Menge des Materials im Probenfläschchen. Je mehr Material in das Probenfläschchen eingefüllt wird, umso weniger umgebende Luft wird eingeschlossen, und die Blindwerte verringern sich entsprechend. Ob die Füllhöhe vernachlässigbar ist oder nicht, hängt vom absoluten Blindwert und vom Wassergehalt der Probe ab.

5.6 Auswertung der Ergebnisse

Der Mittelwert aus den Blindbestimmungen (m'_{bl}) ist nach Gleichung (3) zu berechnen:

$$m'_{bl} = \frac{\sum \{m_{bl} - (t_{bl} \times Sd_{bl})\}}{n} \quad (3)$$

Dabei ist

m_{bl} die Masse des während der Blindbestimmung freigesetzten Wassers, in $\mu\text{g H}_2\text{O}$;

t_{bl} die Zeit, die für die Blindbestimmung benötigt wurde, in min;

Sd_{bl} die Anfangs-Drift für die Blindbestimmung, in $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$;

n die Anzahl der Blindbestimmungen.

Der Wassergehalt der Analysenprobe, angegeben in % H_2O , ist nach Gleichung (4) zu berechnen:

$$w = \frac{m_s - (t_s \times Sd_s) - m'_{bl}}{m_{\text{test portion}}} \times 10^{-4} \quad (4)$$

Dabei ist

m_s die Masse des aus der Analysenmenge freigesetzten Wassers, in $\mu\text{g H}_2\text{O}$;

t_s die Zeit, die für die Bestimmung der Analysenprobe benötigt wurde, in min;

Sd_s die Anfangs-Drift für die Bestimmung der Analysenprobe, in $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$;

m'_{bl} der Mittelwert der Blindbestimmungen, in $\mu\text{g H}_2\text{O}$;

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

5.7 Präzision

Die Präzision dieses Prüfverfahrens ist nicht bekannt, weil keine Ergebnisse von Ringversuchen verfügbar sind. Es werden gerade Ringversuchsergebnisse ermittelt, die bei der nächsten Revision dem Text hinzugefügt werden.

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

6 Verfahren C — Manometrisches Verfahren

6.1 Kurzbeschreibung

Es wird eine Analysenmenge in einem abgeschlossenen Behälter unter Vakuum auf eine festgelegte Temperatur erwärmt. Das enthaltene Wasser in der Analysenprobe wird verdampft. Die sich ergebende Druckerhöhung, die proportional zum Wassergehalt ist, wird gemessen. Der Wassergehalt in der Probe wird unter Bezugnahme auf einen Kalibrierfaktor berechnet. Der Kalibrierfaktor wird aus dem Wasserverlust eines Referenzmaterials mit bekanntem Wassergehalt bestimmt.

ANMERKUNG Jede Komponente, die unter den bei der Bestimmung vorliegenden Bedingungen zum gesamten Dampfdruck beisteuert, bewirkt eine entsprechende Überschätzung des Wassergehalts.

6.2 Reagenzien

6.2.1 Wasserstandard, fester Werkstoff, der als Normal für die Bestimmung des Kalibrierfaktors verwendet wird.

Folgende Werkstoffe werden empfohlen:

- Natriummolybdat-Dihydrat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) von anerkannter Analysenreinheit und mit einem theoretischen Wassergehalt von 14,9 % (Massenanteil). Der tatsächliche Wassergehalt ist nach Anhang C zu bestimmen.
- Wasserstandard 1 %, mit anorganischer Substanz und mit einem Wassergehalt von 1 % (Massenanteil), jede Charge individuell zertifiziert.

ANMERKUNG Falls erforderlich, kann der Wassergehalt mit dem in Anhang C beschriebenen Verfahren überprüft werden.

6.3 Prüfeinrichtung

Die üblichen Laborgeräte und die Folgenden:

6.3.1 Manometrischer Feuchteanalysator

Eine (halb)automatische Bestimmung des Wassergehalts wird bevorzugt. Die Apparatur besteht aus einem Elektroofen, dessen Temperatur auf Werte zwischen Raumtemperatur und 210 °C einstellbar ist, einer kontinuierlich arbeitenden Vakuumpumpe, einem Glaskolben mit einem Volumen von $\pm 0,5 \text{ l}$, einer Druckzelle/einem Messumformer und drei Umschaltventilen. Für die Bestimmung des Wassergehalts von pulverförmigen Werkstoffen muss die Apparatur mit einem Zusatzgerät zur Begrenzung des Durchflusses ausgestattet sein.

Der manometrische Feuchteanalysator wird in Bild 4 schematisch dargestellt.

Die Apparatur ist auf ein Stopp-Kriterium (ΔP) von $< 8 \text{ Pa/5 min}$ einzustellen.

ANMERKUNG 1 Die Anwendung einer Apparatur mit abweichender Konstruktion ist zulässig, sofern vergleichbare Ergebnisse erreicht werden können.

ANMERKUNG 2 Das Stopp-Kriterium (ΔP) von $< 8 \text{ Pa/5 min}$ ist ein Standardwert, der auf viele Kunststoffmaterialien anwendbar ist, erforderlichenfalls jedoch auch angepasst werden kann.

6.3.2 Probenrohr, aus Borosilicatglas, konstruiert für die Anwendung mit dem manometrischen Feuchteanalysator, über 1 h bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet und trocken in einem Exsikkator aufbewahrt.

6.3.3 Trockenschrank, auf eine Temperatur von 105 °C einstellbar.

6.3.4 Exsikkator, mit einem wirkungsvollen Trockenmittel.

6.3.5 Glaskolben, Nennvolumen etwa 250 ml, mit einer Schraubkappe, die Aufnahme und Abgabe von Feuchte verhindert.

6.3.6 Wasserdichte Beutel aus Aluminiumfolie, Nennvolumen etwa 250 g.