

DIN EN ISO 8985



ICS 83.080.20

Einsprüche bis 2020-08-19
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 8985:1998-08

Entwurf

**Kunststoffe –
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVAC)-Thermoplasten –
Bestimmung des Vinylacetatgehalts (ISO/DIS 8985:2020);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 8985:2020**

Plastics –
Ethylene/vinyl acetate copolymer (EVAC) thermoplastics –
Determination of vinyl acetate content (ISO/DIS 8985:2020);
German and English version prEN ISO 8985:2020

Plastiques –
Copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVAC) thermoplastiques –
Dosage de l'acétate de vinyle (ISO/DIS 8985:2020);
Version allemande et anglaise prEN ISO 8985:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-06-19 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 oder Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 53 Seiten

DIN-Normenausschuss Kunststoffe (FNK)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 8985:2020) 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 Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 054-02-10 AA „Thermoplast-Werkstoffe“ 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 Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 21301-1	siehe	DIN EN ISO 21301-1
ISO 472	siehe	DIN EN ISO 472
ISO 11358-1	siehe	DIN EN ISO 11358-1

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 8985:1998-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) eine „Thermogravimetrie-Prüfmethode“ wurde hinzugefügt;
- b) die Prüfmethode „Infrarotspektrometrie“ wurde modifiziert.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 21301-1, *Kunststoffe — Ethylen-Vinylacetat (E/VAC)-Werkstoffe — Teil 1: Bezeichnungssystem und Basis für Spezifikationen*

DIN EN ISO 472, *Kunststoffe — Fachwörterverzeichnis*

DIN EN ISO 11358-1, *Kunststoffe — Thermogravimetrie (TG) von Polymeren — Teil 1: Allgemeine Grundsätze*

<i>Titel de:</i>	Kunststoffe — Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVAC)-Thermoplasten — Bestimmung des Vinylacetatgehalts
<i>Titel en:</i>	Plastics — Ethylene/vinyl acetate copolymer (EVAC) thermoplastics — Determination of vinyl acetate content
<i>Titel fr:</i>	Plastiques — Copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVAC) thermoplastiques — Dosage de l'acétate de vinyle

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Referenzverfahren	7
4.1 Referenzverfahren 1: Hydrolyse und Rücktitration	7
4.1.1 Kurzbeschreibung	7
4.1.2 Reagenzien	7
4.1.3 Prüfgeräte	7
4.1.4 Durchführung	8
4.1.5 Darstellung der Ergebnisse	8
4.1.6 Prüfbericht	9
4.2 Referenzverfahren 2: Verseifung und potentiometrische Titration	9
4.2.1 Kurzbeschreibung	9
4.2.2 Reagenzien	9
4.2.3 Prüfgeräte	9
4.2.4 Durchführung	10
4.2.5 Darstellung der Ergebnisse	11
4.2.6 Prüfbericht	11
4.3 Referenzverfahren 3: Sauerstoffmessung	11
4.3.1 Kurzbeschreibung	11
4.3.2 Prüfgeräte	12
4.3.3 Probenahme	16
4.3.4 Kalibrierung	16
4.3.5 Berechnung des Vinylacetatgehalts	17
4.3.6 Prüfbericht	17
5 Beispiele für Prüfverfahren	17
5.1 Verfahren mit Infrarotspektroskopie	17
5.1.1 Kurzbeschreibung	17
5.1.2 Prüfgeräte und Materialien	18
5.1.3 Durchführung	18
5.1.4 Darstellung der Ergebnisse	20
5.1.5 Prüfung	21
5.1.6 Kurzbeschreibung	21
5.1.7 Reagenzien und Hilfsmittel	21
5.1.8 Prüfgeräte	21
5.1.9 Durchführung	22
5.1.10 Darstellung der Ergebnisse	22
5.1.11 Prüfbericht	23
5.2 Iodometrisches Verfahren	23
5.2.1 Kurzbeschreibung	23
5.2.2 Reagenzien	23
5.2.3 Prüfgeräte	23
5.2.4 Durchführung	24

5.2.5	Darstellung der Ergebnisse	24
5.2.6	Prüfbericht.....	25
5.3	Thermogravimetrisches Verfahren.....	25
5.3.1	Kurzbeschreibung.....	25
5.3.2	Prüfgeräte	25
5.3.3	Messproben	25
5.3.4	Kalibrierung.....	25
5.3.5	Durchführung	25
5.3.6	Prüfbericht.....	27

Bilder

Bild 1 — Prüfgerät für die gravimetrische Analyse	15
Bild 2 — Beispiel für ein IR-Spektrum und die Bestimmung der Extinktion	19
Bild 3 — Beispiel für eine Kalibrierkurve	20
Bild 4 — Waschflasche nach Drechsel	22
Bild 5 — Beispiel für eine TG-Kurve, die eine Massenabnahme zeigt	26

Tabellen

Tabelle 1 — Richtwerte für die anzuwendende Probenmasse.....	8
Tabelle 2 — Richtwerte für die anzuwendende Probenmasse.....	10
Tabelle 3 — Übliche Verfahren der organischen Elementaranalyse	12
Tabelle 4 — Empfohlene Reagenzien.....	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 8985:2020) 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 8985:1998 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 8985:2020 wurde von CEN als prEN ISO 8985:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (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 Normungsthemen 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 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: www.iso.org/iso/foreword.html.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist das Technische Komitee ISO/TC 61, *Plastics*, Unterkomitee SC 9, *Thermoplastic materials*.

Diese dritte Ausgabe ersetzt die zweite Ausgabe (ISO 8985:1998(E)), die technisch überarbeitet wurde, indem ein „thermogravimetrisches Prüfverfahren“ ergänzt und das Verfahren der Infrarotspektrometrie geändert wurden.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN — Anwender dieses Dokuments sollten, falls zutreffend, mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle im Zusammenhang mit ihrer Anwendung gegebenenfalls vorhandenen Sicherheitsrisiken zu berücksichtigen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Maßnahmen in Bezug auf den Gesundheits- und Arbeitsschutz einzuleiten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt zwei Kategorien von Verfahren zur Bestimmung des Vinylacetatgehalts (VAC, en: vinyl acetate content) von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVAC) auf der Grundlage ihrer Bezeichnung nach ISO 21301-1:2019 fest. Dabei bezeichnet eine Kategorie die „Referenzverfahren“ und die andere die „Prüfverfahren“.

Die „Referenzverfahren“ werden angewendet, um das zur Bestimmung des Vinylacetatgehalts von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren angewendete Verfahren zu kalibrieren.

Die „Prüfverfahren“ stellen weitere Verfahren dar, die für die Bestimmung angewendet werden können, wenn sie unter Anwendung eines der in Abschnitt 4 beschriebenen Referenzverfahren kalibriert wurden und wenn sie eine bestimmte zulässige Wiederholpräzision aufweisen.

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 21301-1, *Plastics — Ethylene-vinyl acetate (EVAC) moulding and extrusion materials — Part 1: Designation system and basis for specifications*

ISO 472, *Plastics — Vocabulary*

ISO 4799, *Laboratory glassware — Condensers*

ISO 11358-1, *Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1: General principles*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 472.

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

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

4 Referenzverfahren

4.1 Referenzverfahren 1: Hydrolyse und Rücktitration

4.1.1 Kurzbeschreibung

Eine Prüfmenge wird in Xylol gelöst und die Acetatgruppen werden mit einer alkoholischen Kaliumhydroxid-Lösung hydrolisiert. Es wird ein Überschuss an Schwefelsäure oder Salzsäure hinzugegeben. Die Säure wird bei Anwesenheit von Phenolphthalein als Indikator mit einer Natriumhydroxid-Standardlösung zurücktitriert.

4.1.2 Reagenzien

Während der Analyse dürfen ausschließlich Reagenzien von anerkannter Analysequalität sowie destilliertes Wasser oder Wasser des gleichen Reinheitsgrades verwendet werden.

4.1.2.1 Xylol.

4.1.2.2 Schwefelsäure, Lösung, etwa 5 g/l, oder Salzsäure, Lösung, etwa 3,7 g/l.

4.1.2.3 Kaliumhydroxid, ethanolische Lösung, etwa 5,6 g/l.

Nachdem 5,6 g festes Kaliumhydroxid (KOH) in 500 ml Ethanol gelöst wurden, wird auf 1 000 ml aufgefüllt, zum Absetzen bis zum folgenden Tag stehen gelassen und der klare Teil der Lösung vorsichtig abgegossen.

4.1.2.4 Natronlauge, Standardlösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4.1.2.5 Phenolphthalein, Indikatorlösung.

In 100 ml Ethanol werden 0,7 g Phenolphthalein gelöst.

4.1.3 Prüfgeräte

Übliche Laborgeräte sowie zusätzlich:

4.1.3.1 Bürette, 50 ml, für die Natriumhydroxid-Lösung (4.1.2.4).

4.1.3.2 Pipette, 30 ml, für die Säure-Lösung (4.1.2.2).

4.1.3.3 Pipette, 25 ml, für die Kaliumhydroxid-Lösung (4.1.2.3).

4.1.3.4 Reagenzglas, 50 ml, für das Xylol (4.1.2.1).

4.1.3.5 Kolben, bis 300 ml, mit Stopfen.

4.1.3.6 Tropfflasche, für die Phenolphthalein-Indikatorlösung (4.1.2.5).

4.1.3.7 Rückflusskühler nach ISO 4799, Mindestlänge 500 ml.

4.1.3.8 Heizvorrichtung: Sandbad, Ölbad oder Heizmanschette, einstellbar auf 200 °C.

4.1.3.9 Analysenwaage, Fehlergrenze 0,1 mg.

4.1.4 Durchführung

4.1.4.1 Bestimmung

4.1.4.1.1 Von dem trockenen Polymer wird nach Tabelle 1 eine Menge auf 0,1 mg in den Kolben (4.1.3.5) eingewogen. Die Masse jedes Probenteilchens muss kleiner als etwa 0,05 g sein.

Tabelle 1 — Richtwerte für die anzuwendende Probenmasse

Geschätzter Vinylacetatgehalt, w(VAC) %	Ungefähre Masse der Prüfmenge g
w(VAC) ≤ 10	1
10 < w(VAC) ≤ 20	0,5
20 < w(VAC) ≤ 40	0,3
40 < w(VAC)	0,2

Bei der Analyse einer unbekannten Probe wird zunächst eine Vorprüfung unter Bedingungen durchgeführt, die für ein Copolymer mit einem VAC zwischen 20 % und 40 % gelten.

4.1.4.1.2 Mit der Pipette (4.1.3.3) werden 50 ml Xylol (4.1.2.1) und 25 ml Kaliumhydroxid (4.1.2.3) zum Inhalt des Kolbens hinzugefügt. Der Rückflusskühler (4.1.3.7) wird auf den Kolben aufgesetzt, der mit der Heizvorrichtung 2 h erwärmt wird. Nach der Hydrolyse wird der Kolben von der Heizvorrichtung genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit der Pipette (4.1.3.2) werden 30 ml Schwefel- oder Salzsäurelösung (4.1.2.2) hinzugegeben, der Kolben wird mit dem Stopfen verschlossen und kräftig geschüttelt. Es werden einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (4.1.2.5) hinzugegeben und der Säureüberschuss wird unter fortwährendem Schütteln des Kolbens während der Titration mit der Natriumhydroxid-Standardlösung (4.1.2.4) titriert.

4.1.4.2 Blindversuch

Parallel zu der Bestimmung wird nach demselben Verfahren und mit den gleichen Reagenzien ein Blindversuch ohne Prüfmenge durchgeführt.

4.1.5 Darstellung der Ergebnisse

4.1.5.1 Der Vinylacetatgehalt w(VAC), angegeben als Massenanteil in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$w(VAC) = \frac{8,609 \times (v_1 - v_2) \times c_1}{m} \quad (1)$$

Dabei ist

- v_1 das Volumen der für die Bestimmung verwendeten Natriumhydroxid-Lösung, in ml;
- v_2 das Volumen der für den Blindversuch verwendeten Natriumhydroxid-Lösung, in ml;
- c_1 die tatsächliche Konzentration der für die Titration verwendeten Natriumhydroxid-Lösung, in mol/l;
- m die Masse der Prüfmenge (siehe 4.1.4.1.1), in g.

4.1.5.2 Es werden zwei Bestimmungen durchgeführt. Wenn die Ergebnisse um mehr als 1 % voneinander abweichen, sind sie zu verwerfen und es ist eine erneute Bestimmung durchzuführen. Es wird das arithmetische Mittel aus beiden Bestimmungen angegeben.

4.1.6 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf diese Internationale Norm und das angewendete Verfahren;
- b) alle erforderlichen Angaben zur vollständigen Identifizierung der Probe;
- c) das nach 4.1.5.2 angegebene Ergebnis.

4.2 Referenzverfahren 2: Verseifung und potentiometrische Titration

4.2.1 Kurzbeschreibung

Eine Prüfmenge wird in einer Mischung aus Xylol und 1-Hexanol gelöst und die Acetatgruppen werden mit einer alkoholischen Kaliumhydroxid-Lösung hydrolysiert. Es wird Aceton hinzugegeben, um die Ausfällung des Copolymers zu verhindern. Das überschüssige Alkali wird unter Verwendung eines potentiometrischen Titrimeters mit einer Salzsäure-Standardlösung titriert.

4.2.2 Reagenzien

Während der Analyse dürfen ausschließlich Reagenzien von anerkannter Analysequalität sowie destilliertes Wasser oder Wasser des gleichen Reinheitsgrades verwendet werden.

4.2.2.1 Xylol.

4.2.2.2 1-Hexanol.

4.2.2.3 Kaliumhydroxid, ethanolische Lösung, etwa 28 g/l.

4.2.2.4 Aceton.

4.2.2.5 Salzsäure, Standardlösung, $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol/l}$.

4.2.2.6 Lithiumchlorid, ethanolische Lösung, 40 g/l.

4.2.3 Prüfgeräte

Übliche Laborgeräte sowie zusätzlich:

4.2.3.1 Potentiometrisches Titrimeter, mit einer 10-ml-Bürette mit 0,02-ml-Teilung, einem Millivoltmeter oder einem anderen geeigneten Spannungsmessgerät, einer Glaselektrode (Messelektrode), einer Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode, einem Verbindungsstück und einem Becherglas, das mit ethanolischer Lithiumchlorid-Lösung (4.2.2.6) gefüllt ist. Es dürfen auch andere Arten potentiometrischer Titrimeter verwendet werden.

4.2.3.2 Reagenzglas, 50 ml, für das Xylol (4.2.2.1) und das Aceton (4.2.2.4).

4.2.3.3 Bürette, 5 ml, für die Kaliumhydroxid-Lösung (4.2.2.3).

4.2.3.4 Pipette, 10 ml, für das 1-Hexanol (4.2.2.2).

4.2.3.5 **Kolben**, 100 ml.

4.2.3.6 **Rückflusskühler** nach ISO 4799, Mindestlänge 300 mm.

4.2.3.7 **Heizvorrichtung**: Sandbad, Ölbad oder Heizmanschette, einstellbar auf etwa 200 °C.

4.2.3.8 **Analysenwaage**, Fehlergrenze 0,1 mg.

4.2.3.9 **Magnetisches Rührwerk**.

4.2.4 Durchführung

4.2.4.1 Bestimmung

Von dem trockenen Polymer wird nach Tabelle 2 eine Menge auf 0,1 mg in den Kolben eingewogen. Die Masse jedes Probenteilchens muss kleiner als etwa 0,05 g sein.

Tabelle 2 — Richtwerte für die anzuwendende Probenmasse

Geschätzter Vinylacetatgehalt, w(VAC)	Ungefähre Masse der Prüfmenge
%	g
$w(\text{VAC}) \leq 2$	1
$2 < w(\text{VAC}) \leq 5$	0,5
$5 < w(\text{VAC}) \leq 30$	0,2
$30 < w(\text{VAC})$	0,1

Bei der Analyse einer unbekannten Probe wird zunächst eine Vorprüfung unter Bedingungen durchgeführt, die für ein Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt zwischen 5% und 30% gelten.

4.2.4.1.1 Zum Inhalt des Kolbens werden 25 ml Xylol (4.2.2.1) und 10 ml 1-Hexanol (4.2.2.2) sowie 5 ml Kaliumhydroxid-Lösung (4.2.2.3) hinzugefügt. Der Rückflusskühler (4.2.3.6) wird auf den Kolben aufgesetzt, der mit der auf Siedetemperatur eingestellten Heizvorrichtung (4.2.2.7) 30 min erwärmt wird. Nach 30 min wird der Kolben von der Heizvorrichtung genommen und 5 min bis 6 min abgekühlt, dann werden durch das obere Ende des Rückflusskühlers 35 ml Aceton (4.2.2.4) eingefüllt. Der Rückflusskühler wird abgenommen und der Kolben (wenn es sich um einen Erlenmeyerkolben handelt) auf das magnetische Rührwerk (4.2.2.9) gestellt, anderenfalls ist die Lösung zunächst in ein Becherglas zu überführen. Die Glaselektrode (siehe 4.2.3.1) und ein Ende des Verbindungsstücks werden in den Kolben oder das Becherglas getaucht. Das andere Ende des Verbindungsstücks und die Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode (siehe 4.2.3.1) werden in das mit ethanolischer Lithiumchlorid-Lösung (4.2.2.6) gefüllte Becherglas getaucht.

Die potentiometrische Titration wird unverzüglich begonnen, wobei bis zum ersten Potentialeinbruch Salzsäure-Standardlösung (4.2.2.5) hinzugegeben und ununterbrochen gerührt wird. In der Nähe des Endpunktes (Äquivalenzpunkt) werden jeweils 0,04 ml bis 0,06 ml Säure hinzugegeben.

Wenn der Äquivalenzpunkt erreicht ist, wird am Titrimeter die Spannung in mV abgelesen und das verbrauchte Salzsäurevolumen bestimmt.

Der Endpunkt der Titration ist der Punkt, an dem die größte Potentialänderung nach Zugabe eines bestimmten Volumens an Säure auftritt. Treten zwei solcher Punkte auf, ist der erste Wert als Äquivalenzpunkt zu werten. Der Äquivalenzpunkt darf auch graphisch bestimmt werden.

4.2.4.2 Blindversuch

Parallel zu der Bestimmung wird nach demselben Verfahren und mit den gleichen Reagenzien ein Blindversuch ohne Prüfmenge durchgeführt. Die Titrierkurve wird aufgezeichnet. Der Mittelwert der Spitze auf der Titrierkurve wird als Äquivalenzpunkt gewertet.

4.2.5 Darstellung der Ergebnisse

4.2.5.1 Der Vinylacetatgehalt $w(\text{VAC})$, angegeben als Massenanteil in %, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$w(\text{VAC}) = \frac{8,609 \times (v_3 - v_4) \times c_2}{m} \quad (2)$$

Dabei ist

- v_3 das Volumen der für den Blindversuch verwendeten Salzsäure-Standardlösung, in ml;
- v_4 das Volumen der für die Bestimmung verwendeten Salzsäure-Standardlösung, in ml;
- c_2 die tatsächliche Konzentration der für die Titration verwendeten Salzsäure-Standardlösung, in mol/l;
- m die Masse der Prüfmenge (siehe 4.2.4.1.1), in g.

4.2.5.2 Es werden zwei Bestimmungen durchgeführt. Wenn die Ergebnisse um mehr als 1 % voneinander abweichen, sind sie zu verwerfen und es ist eine erneute Bestimmung durchzuführen. Es wird das arithmetische Mittel aus beiden Bestimmungen angegeben.

4.2.6 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf diese Internationale Norm und das angewendete Verfahren;
- b) alle erforderlichen Angaben zur vollständigen Identifizierung der Probe;
- c) das nach 4.2.5.2 angegebene Ergebnis.

4.3 Referenzverfahren 3: Sauerstoffmessung

4.3.1 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts wird mit einem üblichen Verfahren der organischen Elementaranalyse durchgeführt. Deshalb werden die folgenden 3 Verfahren nach Tabelle 3 angewendet.

Tabelle 3 — Übliche Verfahren der organischen Elementaranalyse

Verfahren	Reaktion	Nachweis- verfahren	Probe	Messung	Nachweis- bereich %	Absolute Streubreite %
4.3.3.1	Pyrolyse und Reoxidation	Coulometrie	Mikro	Absolut	0,2	(0,02)
4.3.3.2	Pyrolyse	Infrarot- absorption	Mikro	Vergleichend	0,03	10 relativ
4.3.3.3	Pyrolyse und Reoxidation	Gravi- metrische Analyse	Mikro	Absolut	0,05	0,05

4.3.2 Prüfgeräte

Es dürfen alle (handelsüblichen oder sonstigen) Prüfgeräte verwendet werden, wenn sie folgenden Anforderungen entsprechen:

Nachweisbereich: 0,2 %

Streubreite: 0,2 % absolut oder 10 % relativ, bei $O_2 < 1$ %

4.3.2.1 Bestimmung mittels acidimetrischer Coulometrie

4.3.2.1.1 Kurzbeschreibung

Der Sauerstoff einer mikroanalytischen Probe wird in einer Helium- oder Stickstoffatmosphäre durch Pyrolyse bei 1 070 °C zu Kohlenstoffmonoxid überführt und die Pyrolysegase werden durch einen mit amorpher Kohle ausgekleideten Ofen mit einer Temperatur von 1 120 °C geleitet.

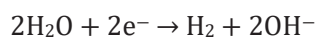
Alle sauren Bestandteile werden von einer Mischung aus Natronkalk und Magnesiumperchlorat absorbiert. Das Kohlenstoffmonoxid wird zu Kohlenstoffdioxid weiteroxidiert, indem es bei 250 °C über CuO geleitet wird; anschließend wird das Kohlenstoffdioxid coulometrisch bestimmt.

4.3.2.1.2 Coulometrische Messung von Kohlenstoffdioxid

Das Kohlenstoffdioxid wird am kathodischen Teil einer coulometrischen Zelle absorbiert, in der sich eine Bariumperchlorat-Lösung mit einer Masse von etwa 5 % (m/V) befindet, wobei folgende Reaktionsgleichung gilt:



Die H^+ -Ionen werden durch die im Coulometer elektrolytisch erzeugten OH^- -Ionen neutralisiert, wobei folgende Reaktionsgleichung gilt:



Die vom Coulometer gelieferte Elektrizitätsmenge wird durch eine Silber-Silberchlorid-Elektrode und eine Glaselektrode geregelt, die die Schwankungen des pH-Wertes der Lösung detektieren; die Kohlenstoffdioxidmenge wird aus der gelieferten Elektrizitätsmenge berechnet.

4.3.2.1.3 Analyse

Obwohl die Coulometrie ein absolutes Verfahren darstellt, machen die besonderen Bedingungen der Analyse eine Kalibrierung und die Messung der Streubreite der angezeigten Werte nach 4.3.5 erforderlich.

Der Wirkungskfaktor der Prüfeinrichtung ist:

$$F_0 = \frac{m_0}{Q_R - Q_0} = 0,082\ 9 \quad (3)$$

Der prozentuale Sauerstoffgehalt beträgt somit:

$$y = \frac{0,082\ 9 \times (Q_R - Q_0) \times 100}{m} \quad (4)$$

Dabei ist

- Q_0 die Ladungsmenge, die in einem Blindversuch gemessen wurde, d. h. eine an einer leeren Schale durchgeführte Analyse;
- Q_R die Ladungsmenge, die bei der Analyse der Masse m einer Referenzsubstanz gemessen wurde, die den Sauerstoffgehalt m_0 aufweist, in mg;
- Q_x die Ladungsmenge, die bei der Analyse der Masse m der unbekannten Substanz gemessen wurde, in mg;
- 0,082 9 die Sauerstoffmenge, die unter den oben genannten Bedingungen einer Ladungsmenge von 1 C entspricht, in mg.

4.3.2.2 Bestimmung mittels Infrarotabsorption

4.3.2.2.1 Kurzbeschreibung

Die Probe wird unter einem inerten Gas (entweder Stickstoff oder Argon) pyrolytisch zersetzt. Die entstandenen Gase werden über Kohlenstoff bei 1 120 °C reduziert. Der Sauerstoff wird vollständig in Kohlenstoffdioxid überführt, das in eine Messzelle geleitet wird, die (unter Verwendung geeigneter Lichtfilter) von einem monochromatischen Infrarotstrahl durchstrahlt wird.

Die Absorption der Infrarotstrahlen im Kohlenstoffdioxid bewirkt sowohl eine Schwächung der Beleuchtungsstärke als auch einen Temperatur- und Druckanstieg innerhalb der Zelle. Ein elektrisches Signal wird entweder von einem Photometer oder einem Drucksensor erzeugt. Zu Referenzzwecken wird häufig der Vergleich mit einem Sensor einer mit Argon oder Stickstoff gefüllten Zelle gezogen. Die Stärke des elektrischen Signals ist proportional zu der in der Gasmischung vorhandenen Kohlenstoffdioxidmenge und somit auch zu dem Sauerstoffgehalt der Probe.

4.3.2.2.2 Prüfgeräte

- **Infrarot-Elementaranalysator.**
- **Analysenwaage**, mit einer Fehlergrenze von 1 mg.
- **Schmelztiegel**, für die Pyrolyse geeignet.

4.3.2.2.3 Reagenzien

Die Reagenzien sind für jedes Verfahren und für jede Prüfgerätart festgelegt. Es sind Reagenzien erforderlich, die als „für die organische Mikro-Elementaranalyse“ bezeichnet werden.

4.3.2.2.4 Durchführung

Die Verfahren sind für jede Prüfgerätart festgelegt. Bei der Handhabung sind folgende Vorsichtsmaßnahmen von grundlegender Bedeutung:

- die Handhabung der Schmelztiegel darf nur mit einer Zange erfolgen;
- beim Wägen der Proben ist ein Spatel zu verwenden;
- es sind die richtigen Kalibrierverfahren durchzuführen (siehe 4.3.5).

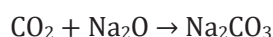
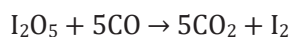
4.3.2.2.5 Berechnungen

Die Sauerstoffkonzentrationen werden bestimmt, indem die bei der Analyse der unbekannten Proben vom Sensor empfangenen Signale mit den Proportionalitätskoeffizienten verglichen werden (automatisch oder auf andere Art), die sich aus der Analyse der Referenzproben (außer beim Blindversuch) ergeben. Sie werden als Massenanteil in % (x) angegeben.

4.3.2.3 Bestimmung durch gravimetrische Analyse

4.3.2.3.1 Kurzbeschreibung

Eine Prüfmenge wird unter Argon bei 1 100 °C pyrolysiert und anschließend wird das entstandene Kohlenstoffmonoxid durch Iodpentoxid oxidiert. Das Kohlenstoffdioxid wird durch einen vorgewogenen Absorber geleitet, der Natriumoxid auf einem geeigneten Träger enthält. Die Massenzunahme des Absorbers ist proportional zu dem Sauerstoffgehalt der Prüfmenge. Die Reaktionsgleichungen sind nachfolgend angegeben:



4.3.2.3.2 Prüfgeräte

Das Prüfgerät ist in Bild 1 dargestellt.