

Wasserbestimmung in Ölen mit niedrigem Wassergehalt (mit Ofen)

Beschreibung

In dieser Applikation wird die Wasserbestimmung in Ölen beschrieben, die nur sehr wenig Wasser enthalten. Diese Methode ist auch geeignet für Öle, die aufgrund der enthaltenen Additive nicht direkt titriert werden können.

Beim Trägergas hat man die Wahl zwischen Luft oder einem inerten Gas (z.B. Stickstoff). Für Sauerstoff-empfindliche Proben sollte ein inertes Gas verwendet werden.

Die Hintergrunddrift des kompletten Systems wird mit dem 0-Vial bestimmt.

Der Blindwert, also der Wassergehalt eines leeren Vials, muss für genaue Ergebnisse bestimmt werden. Je nach Luftfeuchtigkeit liegt der Blindwert der 5ml – Vials bei ca. 40µg bis über 100µg!

Bei Ölen mit sehr niedrigen Wassergehalten muss dabei auch das Volumen der Probe berücksichtigt werden: Die Wassermenge der Luft im Vial liegt manchmal über der Wassermenge, die im gleichen Volumen Öl enthalten ist! Würde man den Blindwert des leeren Vials von der bei der Probentitration gefundenen Wassermenge abziehen, erhielte man einen negativen Wassergehalt.

Unter der Annahme, dass das gesamte, bei der Blindwerttitration gefundene Wasser in der Luft im Vial enthalten und nicht an der Gefäßwand adsorbiert ist, kann der Blindwert um das durch die Probe verdrängte Volumen korrigiert werden. Hierfür muss die Dichte der Probe bekannt sein oder die Probenmenge nach Volumen abgemessen werden. Für Proben, die ein kleines Volumen bei hohem Wassergehalt haben, kann das Volumen der Probe vernachlässigt werden.

Geräte

Titrator	TL 7500 KF trace M6
Ofen	TO 7280
Generatorelektrode	TZ 1752 (ohne Diaphragma)
Elektrode	KF 1150
Vials	TZ 3988
Titrierzelle	TZ 1754

Reagenzien

1	Reagenz für Generatorzelle ohne Diaphragma, für Ofenbetrieb geeignet
2	Molekularsieb, getrocknet

Durchführung der Titration

Reagenzien

Karl-Fischer Reagenzien sind als fertige Lösung erhältlich.

Das Molekularsieb muss regelmäßig ausgetauscht oder getrocknet werden, spätestens alle 4 Wochen.

Reinigung und Handhabung der Elektrode KF 1100

Die Elektrode KF 1100 benötigt keine spezielle Behandlung.

Die beiden Platinpins dürfen sich nicht berühren. Zur Reinigung eignet sich z.B. Isopropanol oder andere Lösemittel, die Glas und Platin nicht angreifen.

Reinigung und Handhabung der Generatorelektrode

Die Elektrode TZ 1752 benötigt keine spezielle Behandlung.

Das Platinnetz darf nicht mechanisch belastet oder gebogen werden. Zur Reinigung eignet sich z.B. Isopropanol oder andere Lösemittel, die Glas und Platin nicht angreifen.

Vorbereitung der Titrierzelle

Die Titrierzelle wird mit ca. 140 ml KF Reagenz gefüllt und der Titrator eingeschaltet. Es wird eine Methode mit Headspace-Ofen ausgewählt oder die Ofen-Steuerung aktiviert. Die Zelle wird automatisch trocken titriert und ist bereit, wenn die Drift konstant unter 15µg/min liegt.

Vorbereitung der Vials

Die Vials und Bördelkappen sollten sich im Gleichgewicht mit der Laborluft befinden. Besonders unterschiedliche Temperaturen zwischen Vial und Laborluft führen zu falschen oder stark schwankenden Blindwerten. Auch ein vorheriges Trocknen im Trockenschrank oder Atemluft im Vial führen zu stark schwankenden Blindwerten! Am besten platziert man Vials und Bördelkappen einige Stunden vor Arbeitsbeginn dort, wo die Probe in Vial eingewogen wird (also neben der Waage).

Die Vials für den Blindwert müssen exakt so behandelt werden wie die Vials für die Probe und auch möglichst zur gleichen Zeit verschlossen werden.

Ein weiteres leeres Vial wird verschlossen und als 0-Vial verwendet.

Zur Korrektur des Blindwertes wird das Gesamtvolumen der verwendeten Vials benötigt. Dieses kann z.B. durch Auswiegen mit Wasser bestimmt werden. Das Volumen der 5 ml – Vials liegt bei ca. 7,8ml.

Die richtige Temperatur

Die richtige Ofentemperatur hängt stark von der Probe ab. Die Temperatur muss so hoch gewählt werden, dass das komplette Wasser der Probe schnell ausgeheizt wird. Sie darf allerdings nicht zu hoch sein, dass sich die Probe zersetzt. Für die meisten Öle eignet sich eine Temperatur von etwa 100 – 120°C.

Hintergrund-Drift

Das 0-Vial wird in den Ofen gestellt und die Methode gestartet. Die Gaszufuhr wird am Flowmeter auf ca. 0,1 L/min eingestellt. Die Hintergrunddrift wird jetzt bestimmt. Die Probenmethode lässt sich starten, sobald alle Startkriterien (Temperatur, Startdrift, Δ) erfüllt sind.

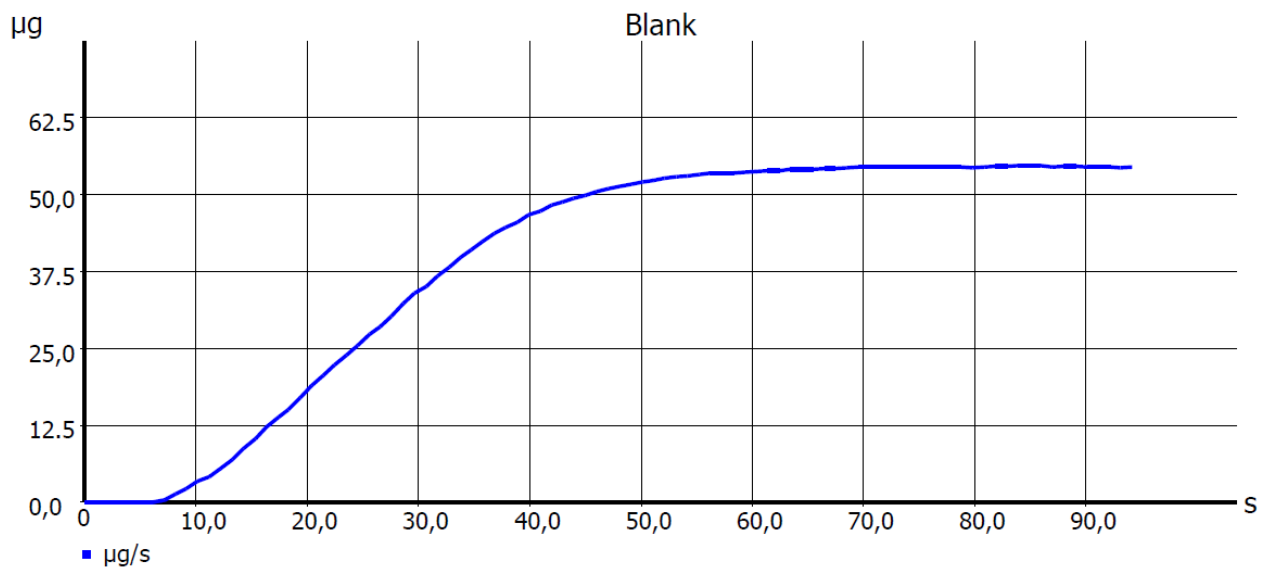
Es ist ausreichend, die Hintergrunddrift am Anfang einer Messreihe mit gleicher Methode zu bestimmen.

Blindwert

Der Blindwert sollte mindestens als 3-fach Bestimmung durchgeführt werden. Für den Blindwert müssen die gleichen Titrationsparameter wie für die Probestitration verwendet werden.

Die leeren Vials werden mit der Bördelkappe verschlossen. Die Vials für den Blindwert müssen exakt so behandelt werden wie die Vials für die Probe und auch möglichst zur gleichen Zeit verschlossen werden. Am besten verschließt man abwechselnd Vials mit Probe und Vials für den Blindwert.

Titrationparameter Blindwert



Standardmethode	With Headspace Blank
Methodentyp	Automatische Titration
Modus	Coulometrie
Start Drift	15
Start Drift Toleranz	0,3 µg/min
Start Drift Toleranz Intervall	20 s
Stop Drift Delta	5
Stop Drift Tolerance	0,02
Min. Titrationsdauer	90 s
Max. Titrationsdauer	1200 s
Endpunktsverzögerung	5 s
Arbeitspunkt	300 mV
Kontrollfaktor	4
Ofen	
Ofentemperatur	110°C*
Ofentemperatur Delta	0,5 °C
Gasversorgung	Pumpe
Automatische Lüfterkontrolle	Ein
0-Vial Intervall*	Never
0-Vial bei Methodenwechsel**	Ja

*oder eine andere geeignete Temperatur **nur mit TitriSoft

Berechnung:

$$B [\mu g] = \mu g \rightarrow M01$$

μg		Absoluter Wassergehalt in μg
---------	--	-----------------------------------

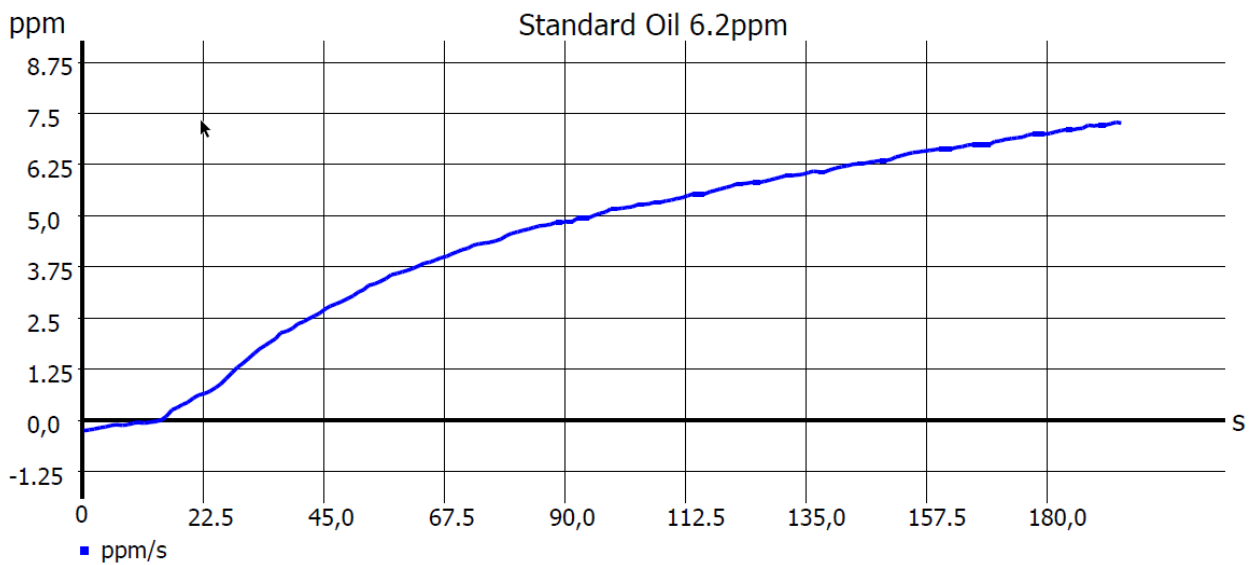
Die Bestimmung des Blindwertes sollte mindestens als 3-fach Bestimmung durchgeführt und der Mittelwert berechnet werden. Der Blindwert wird in einem globalen Speicher gespeichert.

Probenvorbereitung

Spritzen der Pipetten, mit denen die Probe transferiert wird, werden direkt vor Gebrauch mit einer kleinen Menge Probe gespült. Dadurch wird vermieden, dass das Ergebnis durch an der Spritzenoberfläche adsorbiertes Wasser verfälscht wird, die Spritze wird konditioniert.

Die Probe wird in ein Vial eingewogen und das Vial mit der Bördelkappe verschlossen. Das Volumen der Probe sollte bei ca. 4 – 4,5 ml liegen, so dass die Ofen-Nadel in die Probe eintaucht – durch die Gasblasen wird die Probe gut durchmischt und das Wasser schnell ausgetrieben.

Titrationsparameter



Standardmethode	With Headspace ppm
Methodentyp	Automatische Titration
Modus	Coulometrie
Start Drift	15
Start Drift Toleranz	0,3 µg/min
Start Drift Toleranz Intervall	20 s
Stop Drift Delta	5
Stop Drift Tolerance	0,02
Min. Titrationsdauer	90 s
Max. Titrationsdauer	1200 s
Endpunktsverzögerung	5 s
Arbeitspunkt	300 mV
Kontrollfaktor	4
Ofen	
Ofentemperatur	110°C
Ofentemperatur Delta	0,5 °C
Gasversorgung	Pumpe
Automatische Lüfterkontrolle	Ein
0-Vial Intervall*	Never
0-Vial bei Methodenwechsel*	Ja

*nur mit TitriSoft

Der Gasfluss sollte ca. 0,1 L/min betragen.

Berechnung:

Der um das Probenvolumen korrigierte Blindwert lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\text{korrigierter Blindwert} = \left(F3 - \frac{W}{F4} \right) * \frac{B}{F3}$$

B	M01	Blindwert in µg
W	man	Einwaage [g]
F3		Gesamtvolumen des Vials [cm ³]
F4		Dichte der Probe [g/cm ³]

Berechnung unter Berücksichtigung des Probenvolumens, mit Blindwertkorrektur:

$$\text{Wasser [ppm]} = \frac{\left(\mu g - \left(F3 - \frac{W}{F4} \right) * \frac{B}{F3} \right) * M * F1}{W * F2}$$

B	M01	Blindwert in µg, aus globalem Speicher M01
µg		Absoluter Wassergehalt in µg
M	1	Molekulargewicht
W	man	Einwaage [g]
F1	1	Umrechnungsfaktor 1
F2	1	Umrechnungsfaktor 2
F3		Gesamtvolumen des Vials [cm ³]
F4		Dichte der Probe [g/cm ³]

Die Berechnung erfolgt hier als ppm Wasser. Für andere Einheiten muss ggf. F1 angepasst werden.

Hinweis:

Das Ofensystem sollte regelmäßig durch Titration eines geeigneten Standards überprüft werden.

Geeignete Standards sind z.B. Lactose-Standards mit ca. 5% Wasser, die bei 150 – 160°C verwendet werden. Die Wiederfindungsrate sollte bei 100 ± 5 % liegen und die Standardabweichung (RSD) <1.5 % sein.

Fragen? Bitte kontaktieren Sie unser Applikationsteam:

Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, SI Analytics

Hattenbergstraße 10

D-55122 Mainz, Germany

Telefon: + 49 6131 66 5126

Fax: + 49 6131 66 5101

E-Mail: titration@si-analytics.com



Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG · Hattenbergstr. 10 · D-55122 Mainz · Germany Telefon:
+49 6131.66. 5111 · E-Mail: Info.si-analytics@XylemInc.com · www.si-analytics.com

Alle Namen sind eingetragene Handelsnamen oder Warenzeichen der Xylem Inc. oder eines seiner Tochterunternehmen. Technische Änderungen vorbehalten.
© 2018 Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG.