

# Wasserbestimmung nach Karl Fischer in nicht explosiven Gasen

Von Interesse für:  
Allgemeine Analytik

## Zusammenfassung

Dieses Bulletin beschreibt die Wassergehaltsbestimmung in nicht explosiven und nicht brennbaren Gasen mit der coulometrischen Wassergehaltsbestimmung nach Karl Fischer. Diese Methode ist auch für sehr niedrige Wassergehalte geeignet.

## Geräte und Zubehör

- 2.756.0010 Coulometer 756, mit Generatorelektrode mit Diaphragma, enthält Magnetrührer 728
- 2.731.0010 Relay Box 731
- 6.2148.010 Remote Box
- 2.846.0010 Dosing Interface
- 6.1439.020 Gaseinleitrohr mit Fritte
- 6.1805.010 FEP Schlauch/ M6/ 13 cm
- 6.2811.000 Molekularsieb 0.3 nm
- 6.2151.000 Kabel (Dosing Interface - PC)
- 6.2125.100 Kabel (Relay Box)
- 2x Magnetventil, Lucifer
- T-Verteilerstück 6 mm MS, Swagelock
- Kupferrohre 2 m 4 x 6 mm
- 4 x Verbindungen 6 mm x ¼ " MS, Swagelock
- Verbindungen ¼ " x ⅜ ", Swagelock
- Gasfluss-Controller Red-y smart controller GSC (Vögtlin Instruments AG, Aesch (CH))
- Druckmeter Bioblock Scientific MP 340A 0-2000 mbarA
- 6.6056.112 *tiamo* full 1.1

**Anmerkung:** Für Gase mit hohem Wassergehalt (> 50 ppm) kann eine Generatorelektrode ohne Diaphragma verwendet werden. Für Gase mit einem Wassergehalt < 50 ppm muss eine Generatorelektrode mit Diaphragma verwendet werden, ansonsten können zu hohe Resultate auftreten.

## Reagenzien

- Analyt: Hydranal-Coulomat AG Oven, Sigma-Aldrich 34739
- Katholyt: Hydranal-Coulomat CG, Sigma-Aldrich 34840

## Aufbau

Siehe Anhang

## Parameter

Start Drift	:	5 µg/min
Extraktionszeit	:	15 min
Driftkorrektur	:	automatisch
Stoppkriterium	:	rel. drift
Relative Stopp Drift	:	5 µg/min

## Rührer

Rührgeschwindigkeit: 6

Die Rührgeschwindigkeit sollte hoch genug sein, um eine gute Vermischung der Gasbläschen mit dem KF-Reagenz zu gewährleisten. Zu starkes Rühren der Lösung kann allerdings einen negativen Einfluss auf die Drift haben. Bei einer Füllmenge zwischen 110...200 mL hat sich eine Rührgeschwindigkeit von 6 bewährt.

## Karl-Fischer-Reagenzien

110...200 mL

Mehr als 200 mL Reagenz erschweren das Erreichen einer niedrigen Startdrift. Mit weniger als 110 mL Reagenz kann nicht gewährleistet werden, dass die Flüssigkeitsmenge ausreicht, um mit dem gesamten Gas zu reagieren.

## Einstellungen für das Gas

Gasdruck an der Flasche: mindestens 2 bar (200 kPa)  
Gasflussrate: mindestens 200 mL/min

## Bestimmung

Vor der Analyse sollte das gesamte System mit dem zu messenden Gas gespült werden. Für das vollständige Spülen werden mehrere Liter Gas benötigt. Die Schläuche und Ventile sollten so lange gespült werden, bis eine stabile Drift erreicht wird.

Während der Extraktionszeit ist Ventil 1 geschlossen und Ventil 2 geöffnet, um das Gas in die Titrierzelle einzuleiten. Nach der Extraktionszeit wird Ventil 2 geschlossen und Ventil 1 geöffnet. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Gasleitungen permanent gespült werden und kein Wasser eindringen kann.

**Anmerkung:** Werden die Messungen an verschiedenen Tagen durchgeführt, sollte das Konditionieren durchgängig eingeschaltet sein

Blindwertbestimmungen wurden keine durchgeführt, da diese der Driftkorrektur entsprechen.

### Berechnung

$$V_1 = t \cdot \Phi \quad (1)$$

$$m_{\text{Gas}} [\text{mg}] = 1000 \cdot \frac{V_1 \cdot M \cdot T_0 \cdot P_1}{V_0 \cdot (T_0 + \theta_1) \cdot P_0} \quad (2)$$

$$\text{H}_2\text{O} [\text{ppm}] = 1000 \cdot \frac{m_1}{m_{\text{Gas}}} \quad (3)$$

$m_1$	= absoluter Wassergehalt [ $\mu\text{g}$ ]
$\Phi$	= Gasflussrate [L/min]
$t$	= Extraktionszeit [min]
$V_1$	= zugegebenes Gasvolumen [L]
$V_0$	= Gasvolumen bei 0 °C = 22.4 L/mol
$T_0$	= 273.15 K
$\theta_1$	= Gastemperatur [°C]
$M$	= Molare Masse des Gases [g/mol]
$P_1$	= absoluter Gasdruck $\theta_1$ [kPa]
$P_0$	= 101.325 kPa; Gasdruck bei $T_0$

**Anmerkung:** Für eine korrekte Berechnung des Wassergehaltes muss eine Druck-Korrektur durchgeführt werden, speziell bei niedrigen Wassergehalten.

### Resultate

Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei etwa 2 ppm, die Bestimmungsgrenze bei etwa 5 ppm.

Es wurden relative Standardabweichungen für Stickstoffgas um 5...6% gemessen.

### Bemerkungen

- Aufgrund der verwendeten Ventile kann der Aufbau nicht für explosive Gase verwendet werden.
- Eine gute Wiederholbarkeit der Resultate lässt sich nur mit einem präzisen Gasflussmesser und einem präzisen Druckmesser erreichen.
- Der verwendete Aufbau unterscheidet sich von dem der Norm ISO 10101-3:1993. Im Gasflussmessgerät der ISO-Norm dient Wasser als Sperrflüssigkeit, das Gas muss deshalb vor der Messung getrocknet und die Flussrate **nach der** Zelle gemessen werden. Der so erhaltene Wert beträgt nur etwa 50% der tatsächlichen Flussrate.

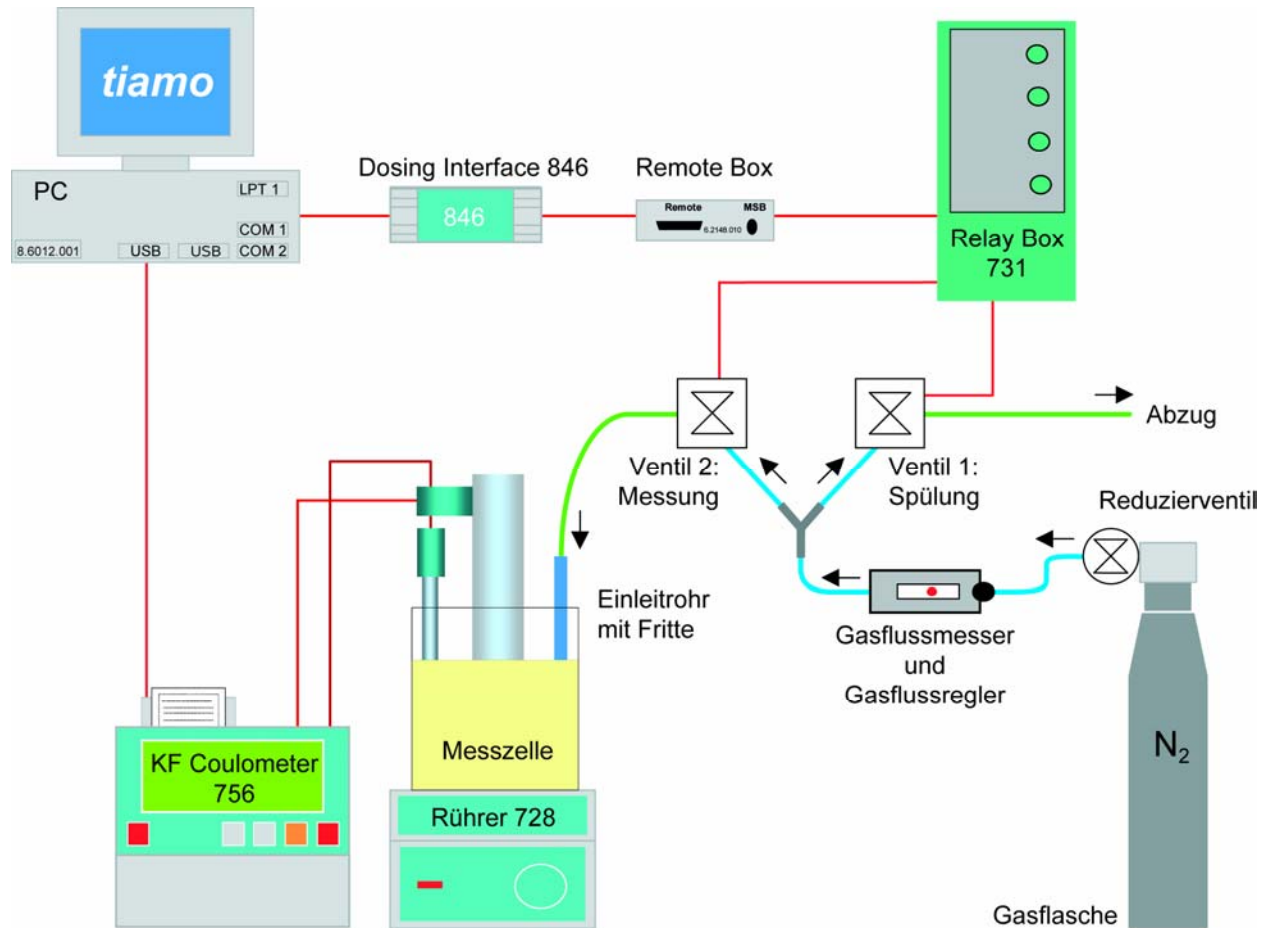
### Literatur

ISO 10101-3:1993

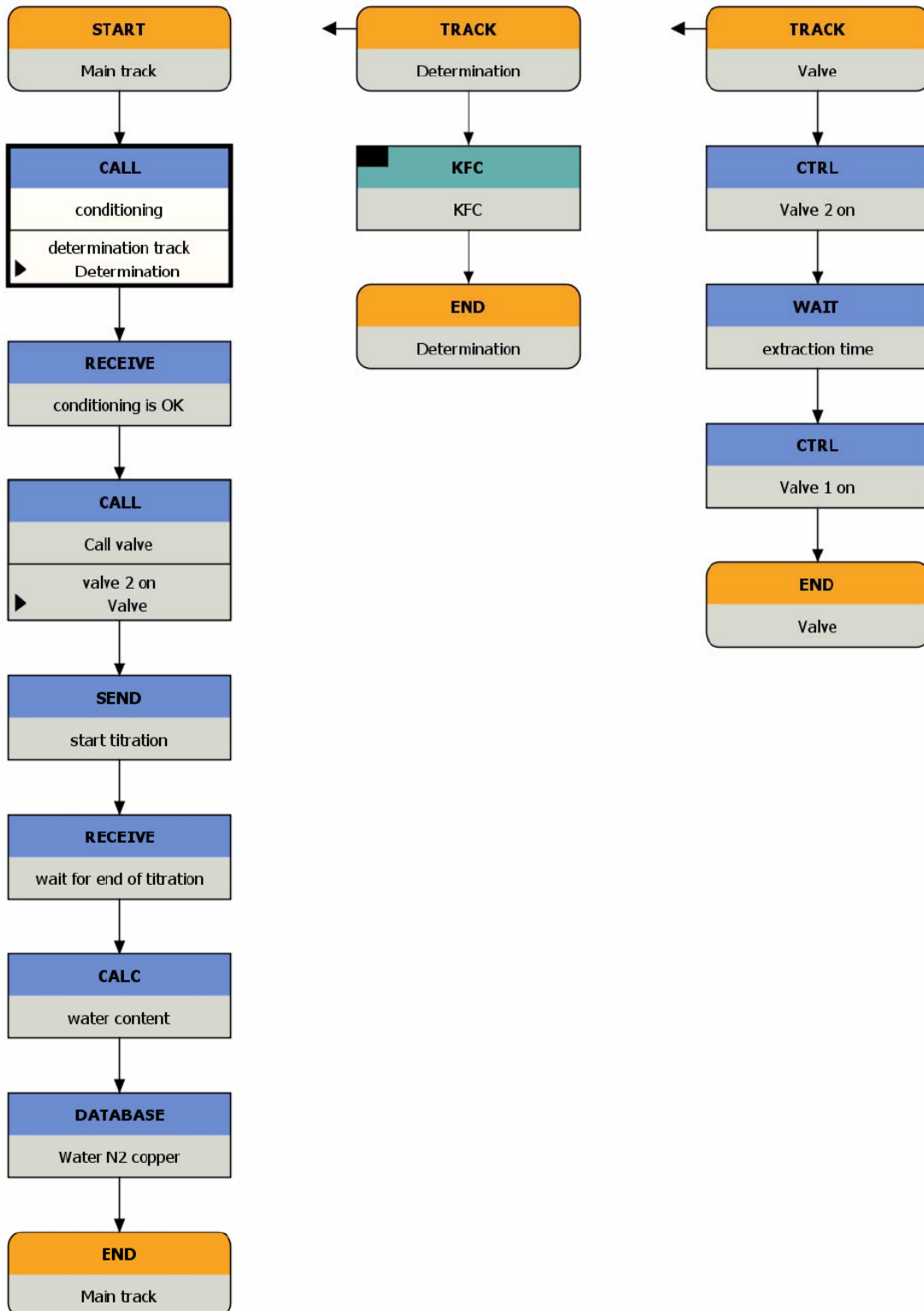
Natural gas – Determination of water by the Karl Fischer method – Part 3: Coulometric procedure

## Anhang

### Aufbau



**! Warnung !** : Die Ventile erreichen eine Temperatur von 75 °C.





License ID 124049905  
 Client name RES-NB  
 User res

Program version tiamo 1.1 - 36

2006-09-04 15:55:52 UTC+2

**Method parameters**

Method . . . . . Water N2 15 min cond 10  
 Method saving date . . . . . 2005-05-17 09:49:31 UTC+2  
 Method version . . . . . 1  
 Method group . . . . . Main group  
 Method status . . . . . original  
 Method saved by (full name) . . . . .  
 Method saved by (short name) . . . . . esch

**START**

**Main track**

**General**

Workplace view  
 Current view . . . . . on  
 Track view for live window  
 Live display 1 . . . . . Determination  
 Live display 2 . . . . . Main track  
 Statistics . . . . . on  
 Number of single determinations . . . . . 3  
 Conditioning  
 Automatic conditioning . . . . . off

**Application note**

**Method variables**

Name	Type	Assignment	Value	Comment	Monitoring
Sample size	Number	Sample size		Sample size	off
Sample size unit	Text	Sample size unit		Sample size unit	off
Sample position	Number	Sample position		Sample position number	off
ID1	Text	ID1		Sample identification 1	off
ID2	Text	ID2			off
ID3	Text	ID3		Sample identification 3	off

Name . . . . . **Sample size**  
 Type . . . . . Number  
 Assignment . . . . . on . . . . . Sample size  
 Value . . . . . off . . . . .  
 Check at start . . . . . on  
 Comment . . . . . Sample size  
 Variable monitoring . . . . . off  
 Lower limit . . . . .  
 Upper limit . . . . .  
 Message . . . . .  
 Display message . . . . . on  
 Record message . . . . . on  
 Message by e-mail . . . . . off



License ID 124049905  
Client name RES-NB  
User res

Program version tiamo 1.1 - 36

2006-09-04 15:55:52 UTC+2

Mail to .....  
Subject ..... Meldung von tiamo - Methode 'Neue Methode 1' - Befehl  
'Hauptspur'  
User .....  
Mail from .....  
SMTP Server .....  
POP3 Server .....  
Acoustic signal ..... off  
Action ..... off  
Stop determination ..... on  
Stop determination and series ..... off

Name ..... **Sample position**  
Type ..... Number  
Assignment ..... on ..... Sample position  
Value ..... off .....  
Check at start ..... on  
Comment ..... Sample position number  
Variable monitoring ..... off  
Lower limit .....  
Upper limit .....  
Message .....  
Display message ..... on  
Record message ..... on  
Message by e-mail ..... off

Mail to .....  
Subject ..... Meldung von tiamo - Methode 'Neue Methode 1' - Befehl  
'Hauptspur'  
User .....  
Mail from .....  
SMTP Server .....  
POP3 Server .....  
Acoustic signal ..... off  
Action ..... off  
Stop determination ..... on  
Stop determination and series ..... off

Name ..... **Sample size unit**  
Type ..... Text  
Assignment ..... on ..... Sample size unit  
Value ..... off .....  
Check at start ..... on  
Comment ..... Sample size unit

Name ..... **ID1**  
Type ..... Text  
Assignment ..... on ..... ID1



License ID 124049905  
 Client name RES-NB  
 User res

Program version tiamo 1.1 - 36

2006-09-04 15:55:52 UTC+2

Value ..... off .....  
 Check at start ..... on  
 Comment ..... Sample identification 1

---

Name ..... ID2  
 Type ..... Text  
 Assignment ..... on ..... ID2  
 Value ..... off .....  
 Check at start ..... off  
 Comment .....

---

Name ..... ID3  
 Type ..... Text  
 Assignment ..... on ..... ID3  
 Value ..... off .....  
 Check at start ..... on  
 Comment ..... Sample identification 3

**CALL conditioning**

Call text	Track name	Condition	Condition
determination track	Determination	off	

**RECEIVE conditioning is OK**

Wait for event/status  
 Wait until all conditions are met ..... on  
 Wait until one of the conditions is met ..... off

---

Command	Event message	Comment
KFC	Condok	

Timeout ..... off  
 Message

**CALL Call valve**

Call text	Track name	Condition	Condition
valve 2 on	Valve	off	

**SEND start titration**

Send event messages

Receiver	Selection	Event message	Comment
Command	KFC	Start Titration	



License ID 124049905 Program version tiamo 1.1 - 36  
Client name RES-NB  
User res 2006-09-04 15:55:52 UTC+2

**RECEIVE wait for end of titration**

Wait for event/status

Wait until all conditions are met ..... on  
Wait until one of the conditions is met ..... off

Command	Event message	Comment
KFC	Finished	

Timeout ..... on  
Time ..... 30 min

Message

**CALC water content**

Result name	Formula	Unit	Decimal places	Assignment	Statistics
water abs	= 'KFC.EP.QTY'	µg	4	RS01	off
N2 mass	= (15.1 * 'CV.Flowrate' * 273.15 * 28.01) / (22.4 * (273.15 + 25))	mg	2	RS02	off
water %	=0.1 * 'KFC.EP.QTY' / 'RS.N2 mass'	%	4	RS04	off
water ppm	=1000 * 'KFC.EP.QTY' / 'RS.N2 mass'	ppm	1	RS03	off
Startdrift	= 'KFC.DRI'	µg/ min	1	RS05	off
H2O	= 'KFC.LP.QTY'	µg	2	RS06	off
Total duration	= 'KFC.DBL'	s	1	RS07	off

Result name ..... **water abs**  
Formula ..... = 'KFC.EP.QTY'  
Unit ..... µg  
Decimal places ..... 4  
Assignment ..... RS01  
Statistics ..... off  
Description ..... RS.'Resultatname'[.VAL]Resultatwert.  
Result monitoring ..... off  
Save result as common variable ..... off  
Name .....  
Save result as titer ..... off  
Solution name .....

Result name ..... **N2 mass**  
Formula ..... = (15.1 \* 'CV.Flowrate' \* 273.15 \* 28.01) / (22.4 \* (273.15 + 25))  
Unit ..... mg  
Decimal places ..... 2  
Assignment ..... RS02  
Statistics ..... off  
Description ..... RS.'Resultatname'[.VAL]Resultatwert.





License ID 124049905  
Client name RES-NB  
User res

Program version tiamo 1.1 - 36  
2006-09-04 15:55:52 UTC+2

---

Result monitoring . . . . . off  
Save result as common variable . . . . . off  
    Name . . . . .  
Save result as titer . . . . . off  
    Solution name . . . . .

---

Result name . . . . . **water %**  
Formula . . . . . =0.1 \* 'KFC.EP.QTY' / 'RS.N2 mass'  
Unit . . . . . %  
Decimal places . . . . . 4  
Assignment . . . . . RS04  
Statistics . . . . . off  
Description . . . . . RS.'Resultatname'[.VAL]Resultatwert.  
Result monitoring . . . . . off  
Save result as common variable . . . . . off  
    Name . . . . .  
Save result as titer . . . . . off  
    Solution name . . . . .

---

Result name . . . . . **water ppm**  
Formula . . . . . =1000 \* 'KFC.EP.QTY' / 'RS.N2 mass'  
Unit . . . . . ppm  
Decimal places . . . . . 1  
Assignment . . . . . RS03  
Statistics . . . . . off  
Description . . . . . RS.'Resultatname'[.VAL]Resultatwert.  
Result monitoring . . . . . off  
Save result as common variable . . . . . off  
    Name . . . . .  
Save result as titer . . . . . off  
    Solution name . . . . .

---

Result name . . . . . **Startdrift**  
Formula . . . . . = 'KFC.DRI'  
Unit . . . . . µg/ min  
Decimal places . . . . . 1  
Assignment . . . . . RS05  
Statistics . . . . . off  
Description . . . . . RS.'Resultatname'[.VAL]Resultatwert.  
Result monitoring . . . . . off  
Save result as common variable . . . . . off  
    Name . . . . .  
Save result as titer . . . . . off  
    Solution name . . . . .

---

Result name . . . . . **H2O**  
Formula . . . . . ='KFC.LP.QTY'



License ID 124049905  
 Client name RES-NB  
 User res

Program version tiamo 1.1 - 36

2006-09-04 15:55:52 UTC+2

Unit ..... µg  
 Decimal places ..... 2  
 Assignment ..... RS06  
 Statistics ..... off  
 Description ..... RS.'Resultatname'[,VAL]Resultatwert.  
 Result monitoring ..... off  
 Save result as common variable ..... off  
 Name .....  
 Save result as titer ..... off  
 Solution name .....  
 -----  
 Result name ..... **Total duration**  
 Formula ..... = 'KFC.DBL'  
 Unit ..... s  
 Decimal places ..... 1  
 Assignment ..... RS07  
 Statistics ..... off  
 Description ..... RS.'Resultatname'[,VAL]Resultatwert.  
 Result monitoring ..... off  
 Save result as common variable ..... off  
 Name .....  
 Save result as titer ..... off  
 Solution name .....

**DATABASE Water N2 copper**

Database

Water N2 copper

**TRACK Determination**

Return immediately ..... on  
 Delete all data ..... on

**KFC KFC**

**General/Hardware**

Device  
 Device name ..... 831\_1  
 Indicator electrode  
 I(pol) ..... 10 µA  
 Electrode test ..... on  
 Generator electrode  
 Generator type ..... with diaphragm  
 Generator current ..... auto mA  
 Stirrer  
 Switch on/off automatically ..... on

**Start conditions**



License ID 124049905  
Client name RES-NB  
User res

Program version tiamo 1.1 - 36

2006-09-04 15:55:52 UTC+2

```

Pause
  Pause ..... 0 s
Control parameters
End point
  EP at ..... 50.0 mV
Control
  Dynamics ..... 70 mV
  Max. rate ..... maximum µg/min
  Min. rate ..... 15.0 µg/min
Stop criterion
  Stop criterion ..... rel. drift
  Relative stop drift ..... 5 µg/min
Titration parameters
  Extraction time ..... 900 s
  Temperature ..... 25.0 °C
  Time interval measuring point ..... 2 s
Stop conditions
  Stop time ..... off s
Conditioning
  Conditioning ..... on
  Start drift ..... 10 µg/min
  Drift correction ..... automatic
  Delay after 'Cond ok' ..... 60 s
  Only start titration by a start command from a SEND command ..... on
  Show measured value during conditioning ..... on
Additional evaluations
  Fix end point evaluation ..... off
Additional measured values
  Additional calculated measured values ..... off
  Additional external measured values ..... off

TRACK Valve
  Return immediately ..... on
  Delete all data ..... off

CTRL Valve 2 on
Device
  Device name ..... 808_1
  Remote box ..... 1
Set lines
  Output signal ..... *****1**

WAIT extraction time
Wait
  Stop track and waiting for [Continue] ..... off
  Stop all tracks and waiting for [Continue] ..... off
  Waiting time ..... on
  Time ..... 906

```



License ID 124049905  
Client name RES-NB  
User res

Program version tiamo 1.1 - 36

2006-09-04 15:55:52 UTC+2

---

Unit ..... s  
Message  
Record message ..... on  
Message by e-mail ..... off  
Acoustic signal ..... off

**CTRL**    **Valve 1 on**  
Device  
Device name ..... 808\_1  
Remote box ..... 1  
Set lines  
Output signal ..... \*\*\*\*\*0\*\*