

# Tipps & Tricks



Für die Wasserbestimmung in petrochemischen Produkten  
nach Karl Fischer



### **Kohlenwasserstoffe**

Die Wasserbestimmung in diesen Produkten ist relativ einfach. Sie enthalten in der Regel wenig Wasser, so dass meist die coulometrische Methode angewandt wird. Um ihre Löslichkeit zu verbessern, sollte bei langkettigen Kohlenwasserstoffen ein Lösungsvermittler (Propanol, Decanol oder Chloroform) zugesetzt oder Spezialreagenzien von Karl-Fischer-Reagenzherstellern verwendet werden. Störungen durch Doppelbindungen treten praktisch nie auf. Beispiele von Substanzen, in denen das Wasser bestimmt wurde:

Pentan, Hexan, Dimethylbutan, Methylbutadien, Benzol, Toluol, Xylol, Ethyltoluol, Dimethylstyrol, Octan, Dodecan, Tetradecen, Eicosan, Octacosan, Petrolether, Benzin, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cycloheptan, Vinylcyclohexan, Cyclododecan, Decylcyclohexan, Dicyclopentadien, Dimethylnaphthalin, Trimethylstyrol, Biphenyl, Acenaphthen, Fluoren, Methylenphenanthren, Allocymol und Norbornadien.

### **Hydraulik-, Isolier-, Transformatoren- und Turbinenöle**

Hier wird der Wassergehalt praktisch immer coulometrisch (Zelle mit Diaphragma) bestimmt.

Da sich diese Produkte nur ungenügend im Anodenelektrolyten lösen, wird diesen Chloroform oder Trichlorethylen zugesetzt (70 mL Elektrolytlösung + 30 mL Lösungsvermittler).

Aufgrund der sehr geringen Wassergehalte ist die folgende Arbeitsweise angebracht:

Während der Konditionierung wird die Titrierzelle von Zeit zu Zeit von Hand umgeschwenkt, um auch an den Wänden haftendes Wasser zu erfassen. Sehr wichtig ist, dass ein möglichst tiefer und vor allem konstanter Driftwert erreicht wird.

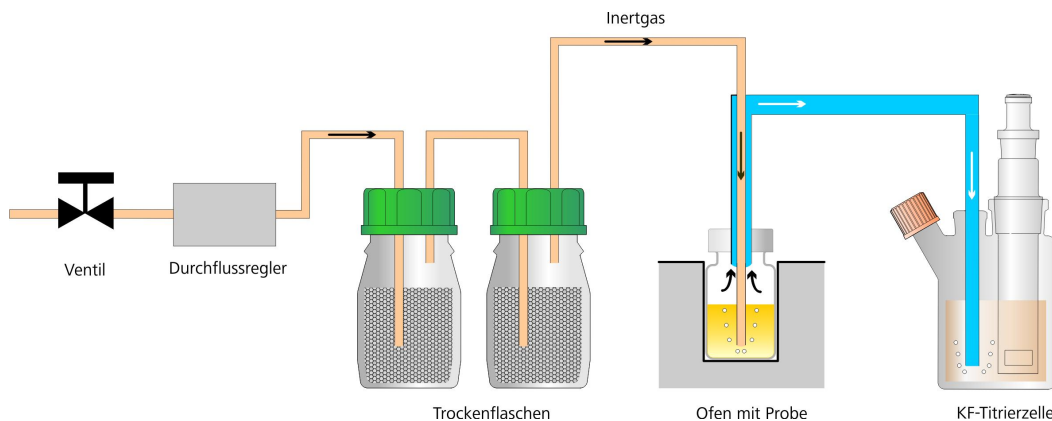
Eine trockene Spritze wird mindestens dreimal mit Probe

gefüllt, wobei die ersten zwei Füllungen verworfen werden. Von der Probe werden dann 2...5 mL in die Titrierzelle gegeben.

Je nach Probe beginnen sich nach einigen Zugaben im Anodenraum zwei Phasen zu bilden.

In diesem Fall wird die Rührung abgestellt und die obere, ölhaltige Phase abgesaugt.





Prinzip der Vialofentechnik

Wird die Drift instabil und steigt auch noch an, müssen beide Elektrolyte (Anoden- und Kathodenraum) ausgetauscht werden.

### Motorenöle, Schmieröle und Schmierfette

Diese enthalten praktisch immer Additive, die mit den KF-Reagenzien Nebenreaktionen eingehen und einen zu hohen Wassergehalt vortäuschen. Für diese Proben wird deshalb die Ausheizmethode (Ofenmethode) verwendet; Ausheiztemperatur 120...160 °C, je nach Produkt.



Frisch- und Gebrauchtöle in verschiedenen Stadien

### Erdöl (Rohöl, Schweröl)

In diesen Produkten ist das Wasser nicht homogen verteilt. Sie müssen deshalb vor der Analyse homogenisiert werden (Ultraschallbad oder Hochfrequenzmischer). Zudem enthalten sie Teere, welche die Elektroden und die Titrierzelle verschmutzen. Aus diesem Grund ist die volumetrische Titration vorzuziehen und dem Methanol

in der Titrierzelle ein Lösungsvermittler zuzusetzen:

- Rohöl: 10 mL Methanol + 10 mL Chloroform + 10 mL Toluol
- Schweröl: 10 mL Methanol + 10 mL Chloroform + 20 mL Toluol.

### Kraftstoffe, Treibstoffe

Chemische Störungen werden durch Mercaptane verursacht, die durch Iod oxidiert werden und einen höheren Wassergehalt vortäuschen:



Auch Bleitetraethyl reagiert mit Iod:



Um die Störung durch Mercaptane zu beseitigen, empfehlen Francis und Persing (Talanta 25, 1978, 282-283) ihre Anlagerung an N-Maleinimid in Gegenwart von Pyridin. Eine andere Methode besteht darin, ihren Anteil durch potentiometrische Titration mit  $\text{AgNO}_3$  separat zu bestimmen und bei der Berechnung des Wassergehaltes zu berücksichtigen (1 ppm Mercaptan-S entspricht ca. 0.5 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Beispiele von Produkten:

Benzin bleifrei, Petrol, Flugpetrol, Kerosin, Diesel. In der Regel wird der Wassergehalt in diesen Produkten durch coulometrische Titration bestimmt. Bei volumetrischen Titrationen sind dem Methanol Lösungsvermittler (Chloroform, Toluol) zuzusetzen.

### Wichtige Normen für die Karl-Fischer-Wasserbestimmung

Norm	Matrix	Methode
DIN 51777	Mineralölkohlenwasserstoffe, Lösungsmittel	A: Volumetrische KFT B: Coulometrische KFT C: Coulometrische KFT mit Ofen
ASTM D 4377	Rohöl	Volumetrische KFT
ASTM D 4928	Rohöl	Coulometrische KFT
ASTM D 6304	Schmierstoffe, Additive, Mineralölprodukte	Coulometrische KFT mit Ofen
ISO 10336	Rohöl	Volumetrische KFT
ISO 10337	Rohöl	Coulometrische KFT
ISO 12937	Mineralölerzeugnisse	Coulometrische KFT
ISO 6296	Mineralölerzeugnisse	Volumetrische KFT

[www.metrohm.de](http://www.metrohm.de)



Deutsche METROHM GmbH & Co. KG  
In den Birken 3  
D-70794 Filderstadt  
Tel. +49 711-770 88 0  
Fax +49 711-770 88 55  
[info@metrohm.de](mailto:info@metrohm.de)  
[www.metrohm.de](http://www.metrohm.de)