

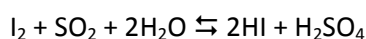
## Watergehalte (volgens Karl Fischer)

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

De beschreven methode is toepasbaar voor het bepalen van het watergehalte in afvalolie. De ondergrens van het concentratiebereik bedraagt 0,05 m %.

## 2 PRINCIPE

De bepaling van het watergehalte is gebaseerd op de oxidatie van zwaveldioxide door jood in de aanwezigheid van water. Hiertoe wordt een oplossing van I<sub>2</sub> en SO<sub>2</sub> in een niet-waterig, watervrij solvent gebracht namelijk methanol.



De gevormde zuren, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en HI worden geneutraliseerd met pyridine.

De bepaling van het titratie eindpunt is gebaseerd op de detectie van de overmaat I<sub>2</sub>. Deze ontstaat wanneer geen water meer aanwezig is in de titratiecel.

De overmaat I<sub>2</sub> wordt bivoltametrisch vastgesteld : tussen 2 identische indicator elektroden wordt een constante stroom aangelegd. Het potentiaal verschil tussen beide elektroden wordt gemeten. Vooraleer het eindpunt van de titratie bereikt is, is er geen vrije I<sub>2</sub> aanwezig in de oplossing en een reductie van I<sub>2</sub> (en dus stroomdoorgang) kan niet optreden.

Bij titratie van het laatste spoor H<sub>2</sub>O, zal vrije I<sub>2</sub> aanwezig zijn : het potentiaal verschil daalt zeer sterk en stroomdoorgang is mogelijk. De sterke daling in potentiaal (of de stijging van de stroom) wordt gebruikt als indicatie van het titratie eindpunt.

## 3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Vrije alkali, oxyderende en reducerende stoffen, mercaptanen, basische stikstofhoudende stoffen en stoffen reagerend met jodide, storen de titratie.

De reactiesnelheid van de Karl Fischer titratie is sterk pH afhankelijk

- pH < 5 : lage reactiesnelheid
- 5,5 < pH < 8 : constante, hoge reactiesnelheid
- pH > 8,5 : stijgende reactiesnelheid door het optreden van storende, I<sub>2</sub> verbruikende zijreacties.

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 titrator
- 4.2 dubbele platina elektrode
- 4.3 constante stroombron
- 4.4 afsluitbaar Karl-Fischer titratievat
- 4.5 injectie spuiten (10 ml)

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 5.1 Titratie-oplossing vers bereid methanol-chloroform mengsel (1:3) ( $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$ )
- 5.2 Karl-Fischer titratievloeistof; enkelvoudige gestabiliseerde vloeistof met een titer van 5,0 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$  samengesteld uit :
- methoxy ethanol  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,
  - jood  $\text{I}_2$ ,
  - pyridine  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
  - zwaveldioxide  $\text{SO}_2$ .

## 6 WERKWIJZE

### 6.1 VOORAFGAANDE TITRATIE

Mogelijke foutenbronnen worden veroorzaakt door de aanwezigheid van sporen water :

- in de titratie-oplossing zelf
- in de lucht aanwezig boven de titratie-oplossing in het titratievat
- geadheerd aan de wanden van het vat en de elektrode.

Om deze foutenbronnen te vermijden, wordt vóór elke analyse een voorafgaande titratie uitgevoerd.

Hiertoe wordt 50 ml titratie-oplossing in het reactievat gebracht. Na dichtschroeven van het vat, wordt de constante stroombron ingesteld op 0,2  $\mu\text{A}$ .

Het Karl Fischer reagens wordt onder continu roeren druppelsgewijs toegevoegd. Alle sporen water aanwezig in het reactievat worden hierbij weggefiltreerd. Het eindpunt van de titratie wordt weergegeven door een sterke potentiaal daling.

### 6.2 STANDAARDISATIE

De concentratie van de Karl Fischer reagensoplossing dient dagelijks bepaald te worden.

Om het waterequivalent van de reagensoplossing te bepalen, wordt 20  $\mu\text{l}$  water in het reactievat gebracht.

Deze standaardisatie dient uitgevoerd te worden onder dezelfde omstandigheden, zoals: zelfde titratieoplossing, zelfde volume, zelfde temperatuur en een reagensverbruik vergelijkbaar met dat van de daaropvolgende waterbepalingen. De toegevoegde hoeveelheid water moet het watergehalte in de volgende bepalingen zoveel mogelijk benaderen.

### 6.3 BEPALING VAN HET WATERGEHALTE IN AFVALOLIE

Het watergehalte in de afvalolie wordt bepaald door meting van het vereiste volume Karl Fischer oplossing bij het bereiken van het titratie-eindpunt.

4 g oliemonster (afwegen !) wordt via een injectiespuit in het reactievat gebracht waarin 50 ml titratieoplossing aanwezig is.

De titratie wordt uitgevoerd op analoge wijze als beschreven in 6.1.

## 7 BEREKENINGEN

Bepaling van de waterequivalent factor of de titer van de Karl Fischer oplossing .

$$t = \frac{m}{V}$$

met

t = titer van het Karl Fischer reagens, in mg/ml

m = massa van het geaddeerde water, in mg

V = verbruikt volume Karl Fischer reagens, in ml

Het watergehalte , uitgedrukt in massa %, in de afvalolie wordt berekend volgens:

$$\text{watergehalte} = \frac{V t 100}{G}$$

met

V = verbruikt volume Karl Fischer reagens, in ml

t = titer Karl Fischer reagens, in mg/ml

G = massa oliemonster, in mg

## 8 VEILIGHEID

Pyridine, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

R : 11-20/21/22

S : 26-28

- licht ontvlambaar
- schadelijk

Chloroform, CHCl<sub>3</sub>

R : 20

S : 2-24/25

- schadelijk

Methanol, CH<sub>3</sub>OH

R : 11-23/25

S : 2-7-16-24

- licht ontvlambaar
- giftig

Methylglycol (2-methoxy-ethanol), CH<sub>3</sub>O CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> OH

R : 10-37-20/21/22

S : 24/25

- schadelijk

Jood, I<sub>2</sub>  
R : 20/21  
S : 23-25

- schadelijk

## 9 REFERENTIE

- Water Determination by Karl Fischer Titration, Theory and Application, G. Wieland, GIT Verlag, Darmstadt, 1987