

# Wasserbestimmung von Lösemitteln mittels Headspace-Gaschromatographie

Gerd Scharfenberger/Uwe Matschulat

*Aufgrund von gesetzlichen Vorgaben wie auch veränderter Marktbedingungen steigen die Qualitätsanforderungen an Verpackungsmaterialien stetig an. Dies bezieht sich insbesondere auf Farben, Lacke, Kleber und Lösemittel. Ein besonderer Aspekt sind Lösemittel, die einen niedrigen Wassergehalt haben müssen, um Probleme bei der Verarbeitung im Zusammenhang mit Zwei-Komponentensystemen zu vermeiden. Zur Bestimmung des Wassergehalts derartiger Lösemittel steht nunmehr eine neue Analysenmethode zur Verfügung.*

Der bislang in vielen Bereichen eingesetzte Flammenionisationsdetektor (FID) ist ein Messfühler zur Detektion organischer Verbindungen wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, die zuvor im Gaschromatographen (GC) aufgetrennt wurden.

Da der FID jedoch kein Wasser anzeigen kann, muss zur Bestimmung des Wassergehalts von Zwei-Komponenten-Systemen (2K-Systemen)

ein indirekt wirkendes Verfahren zum Einsatz kommen. Hierfür bietet sich die Derivatisierung in der Headspaceflasche als geeignete Methode an, bei der eine klassische Headspaceanalytik oder aber eine Totalverdampfung durchgeführt wird.

## Schwankungen des Wassergehalts als Problem

Der Wassergehalt von Lösemitteln für 2K-Systeme kann schon bei Schwankungen im Bereich von lediglich einigen hundert ppm (= Parts per million) Schwierigkeiten bereiten. Doch auch bei Nicht-2K-Farbsystemen kann es bei höherem Wassergehalt im Prozentbereich zu Problemen wie der Ausflockung oder zu Schwierigkeiten bei der Trocknung kommen.

Wasser als Bodensatz in Fässern oder Tanks lässt sich mit einer Messlatte, an deren Ende sich ein entsprechendes Wassernachweispapier befindet, leicht ermitteln. Dies ist umso wichtiger, da sich in dem wässrigen Bodensatz Bakterien rasch vermehren und einen Biofilm bilden können. Darüber hinaus wirkt das Wasser in metallischen Behältern korrosionsfördernd.



Quelle: QUMA Elektronik & Analytik

Der Head-Space-Gaschromatograph QFID-100HR mit einstellbarer Schüttelfunktion

## Messgenauigkeit durch exakte Probenahme

Grundvoraussetzung für jede Analytik ist die richtige Probenahme. Denn die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenmethode hängen maßgeblich von der jeweiligen Probe und deren Vorgeschichte ab. Dabei gilt, dass Fehler bei der Entnahme und Präparation der Proben durch keine noch so exakte Analyse wieder ausgeglichen werden können.

Die Probenahme erfolgt nach DIN EN ISO 3170 oder DIN EN ISO 3171. Bei niedrigem Wassergehalt darf die Probe nicht umgefüllt werden. Außerdem sollte nach der Probenahme das jeweils benutzte Gefäß oder Flasche geschüttelt und eine visuelle Prüfung unterzogen werden. Darüber hinaus ist es bei der Anlieferung des jeweiligen Lösemittels mit dem Tankwagen wichtig, über ein Reinigungszertifikat bzw. über Angaben des zuvor transportierten Ladegutes. Im Zusammenhang mit den Lösemittelgebinden muss beachtet werden, ob es sich um Einweg- oder Mehrwegfässer handelt.

## Zwei Analyseverfahren

Bei der Bestimmung des Wassergehalts von Lösemitteln für Farben, Lacke und Klebstoffe in 2k-Ausfüh-

## Der Spezialist für Analysegeräte

Die QUMA Elektronik & Analytik GmbH mit Sitz in Wuppertal wurde 1991 gegründet, um PTV-Steuergeräte zu entwickeln und zu bauen. Heute, 33 Jahre später, umfasst das Produktportfolio über 20 Analysegeräte für eine Vielzahl von Anwendungen und wächst stetig weiter.

Die Nachfrage nach diesen spezialisierten Geräten steigt nicht nur in Deutschland, sondern weltweit. Dies spiegelt sich auch in den Verkaufszahlen wider, wobei mehr als 50% der Geschäfte inzwischen im Ausland abgewickelt werden. Das Qualitätssiegel „Made in Germany“ hat sich in der analytischen Branche etabliert und ist ein Garant für Zuverlässigkeit und Qualität. Darüber hinaus ist QUMA offen für globale Partnerschaften, um seine innovativen Analysegeräte in bisher unerschlossene Märkte zu bringen.

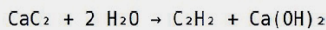
Zusätzlich bietet QUMA kundenspezifische Sonderlösungen an. Das Unternehmen ist stets bereit, neue Problemstellungen gemeinsam mit seinen Kunden zu lösen und sich neuen Herausforderungen zu stellen. Für weitere Informationen besuchen Sie die Webseite von QUMA unter [www.quma.de](http://www.quma.de).

rung wurden von den Autoren zwei Verfahren entwickelt (siehe auch die Formeln unten auf dieser Seite):

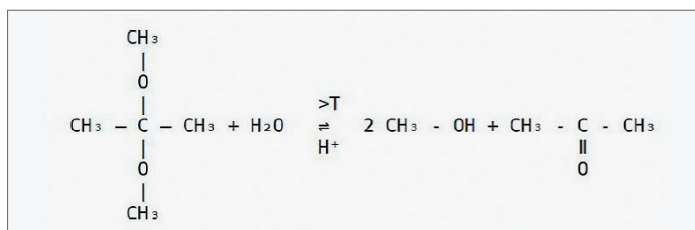
In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass andere Reaktionsversuche mit Wasser nicht weiterverfolgt wurden.

Die Wasserbestimmung mittels 2,2 Dimethoxypropan und anschließender Injektion in den Gaschromatographen ist seit Jahren bekannt. Die dabei abgewandelte Methode ist die klassische Headspaceanalytik oder die Totalverdampfung. Bei der Totalverdampfung handelt es sich um eine Gasanalyse und für die anschließende Wasserbestimmung wird der Aceton-Peak ausgewertet. Bei der Headspaceanalytik flüssiger Proben ist die Zeit der Gleichgewichtseinstellung in der Regel zwar kürzer als bei Feststoffen, dennoch bedarf es zur Feineinstellung entsprechende Vorversuche.

Für die Wasserbestimmung in der Qualitätskontrolle eignet sich besonders die Reaktion mit Calciumcarbid. Diese Methode hat sich beispielsweise bei der Wasserbestimmung von Baustoffen seit Jahrzehnten bewährt. Dabei wird der Wassergehalt über den Gasdruck bestimmt.



Reaktion mit Calciumcarbid



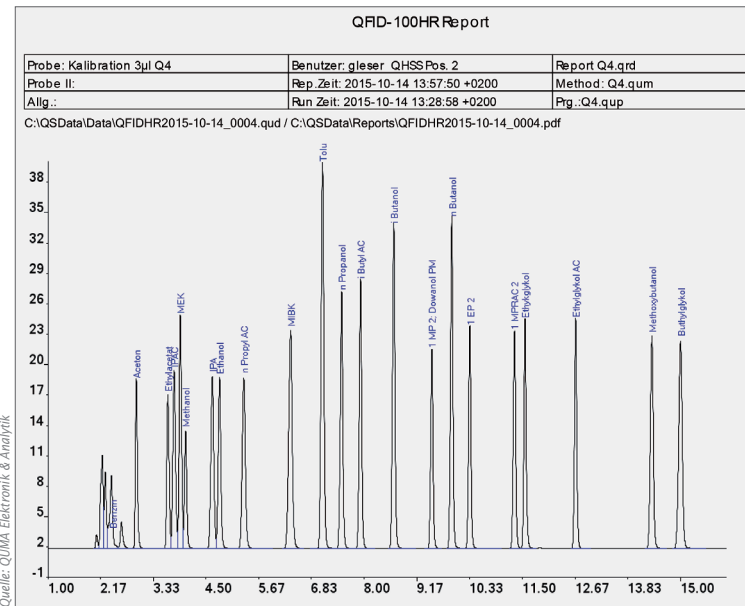
Reaktion des Wassers mit 2,2 Dimethoxypropan

Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass Calciumcarbid in organischen Lösemitteln bei Raumtemperatur nicht reagiert. Daher sind für die Wasserbestimmung in organischen Substanzen zwei Parameter unbedingt zu beachten:

- Die Reaktion von Calciumcarbid in organischen Medien erfordert eine Mindesttemperatur (z. B. 60° C)
- Intensives Schütteln der Probe zur optimalen quantitativen Umsetzung der Analyse. Hierzu wird der Einsatz des Headspace-Gaschromatographen QFID-100HR mit einstellbarer Schüttelfunktion des Herstellers QUMA Elektronik & Analytik empfohlen.

### Anwendungsbeispiel: Ethylacetat

Für 2-Komponentensystemen sollte der Wassergehalt des Ethylacetats unter 0,1 Gewichtsprozent liegen. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass Ethylacetat bei 20 °C höchstens 3,3 Gewichtsprozent Wasser aufnimmt. Mit einem Probelöffel werden etwa 100 mg Calciumcarbid in die Headspaceflasche eingefüllt und anschließend 250 µl Probe mittels Mikroliterspritze injiziert und in der Headspaceflasche verschlossen. Daraufhin muss die Probe zehn Minuten temperiert (z. B. 90° C) und dabei intensiv geschüttelt werden.



Detaillierter Report über eine Probe-Analyse mit dem Headspace-Gaschromatograph QFID-100HR

Anschließend erfolgt die gaschromatographische Analyse. Für die quantitative Auswertung eignet sich der externe Standard oder die Aufstockmethode.

### Vorteile der Headspace-Gaschromatographie

Zu den Vorteilen der Wasserbestimmung mittels Headspace-Gaschromatographie gehört es, dass unter der Voraussetzung der Verfügung über einen Gaschromatographen mit Headspacesamplern die Wasserbestimmung als ein automatisierbares Analyseverfahren abläuft. Dabei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass neben der apparativen Ausstattung mit einem Gaschromatographen mit Headspacesamplern intensive Vorversuche und eine richtige Probenahme zu den unverzichtbaren Grundvoraussetzungen für exakte Messergebnisse gehören.

### Literaturhinweise

- Nouri Y. Mary: Gas chromatographic determination of water in natural products by reaction with 2,2 dimethoxypropane. In: Journal of Pharmaceutical Sciences. 58, 1968, S. 1089
- Riedel-de Haën: Hydranal-Praktikum: Wasserreagenzien nach Eugen Scholz für die Karl-Fischer-Titration

1/4 quer rechts  
 Anschnitt: 210 x 74  
 Satzspiegel: 178 x 65  
 x: 210  
 y: 0