



Titration Fibel

THEORIE UND PRAXIS DER TITRATION

SI Analytics

a xylem brand



Dr. Robert Reining
Geschäftsführer

Willkommen bei Xylem Analytics Germany!

Xylem Analytics Germany vertreibt über seine zahlreichen namhaften Marken eine Vielzahl hochwertiger Analysengeräte und Sensoren. Unsere Mainzer Marke SI Analytics ist aus der Historie der SCHOTT® AG hervorgegangen und verfügt nunmehr über rund 80 Jahre Erfahrung in der Glastechnik sowie der Entwicklung von Analysengeräten und Sensoren. Nach wie vor werden unsere Produkte mit hohem Anspruch an Innovation und Qualität in Mainz gefertigt. Die Elektroden, Titratoren und Kapillarviskosimeter werden auch in Zukunft überall dort zu Hause sein, wo Präzision und Qualität in der Analysenmesstechnik gefragt ist.

Seit 2011 gehört SI Analytics zu dem börsennotierten Unternehmen Xylem Inc., mit Hauptsitz in Rye Brook / N.Y., USA. Xylem ist ein weltweit führender Anbieter von Problemlösungen zum Thema Wasser. Im Jahr 2016 wurden die deutschen Firmen schließlich zu Xylem Analytics Germany zusammengeschlossen und vertreten an den bekannten Standorten weiterhin die etablierten Marken.

Hiermit möchten wir Ihnen unsere Titrationsfibel vorstellen.

Der Fokus wurde bewusst darauf gerichtet, Applikationsinformationen mit unseren Laborerfahrungen zu verknüpfen und Ihnen in handlichem Format zugänglich zu machen.

Sollten Sie darüber hinaus Fragen zum sehr großen Thema Titration haben, freuen wir uns, Sie mit Rat und Tat zu unterstützen.

Wir von Xylem Analytics Germany in Mainz freuen uns auf eine weiterhin erfolgreiche Zusammenarbeit mit Ihnen.

Xylem Analytics Germany

Ihr Robert Reining

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung und Definition

KAPITEL 1

Allgemeine Grundlagen der Titration

1.1 Definitionen und Grundlagen	13
1.2 Titrationsreaktionen	15
Säure-Base-Titration	15
Fällungstitration, Komplexometrische Titration	16
Redoxtitration, Ladungstitration, chemisch/visuell	17
Potentiometrisch.....	18
Biamperometrisch.....	20
Photometrisch, Konduktometrisch, Thermometrisch	22
1.3 Titrationsarten.....	23
Direkte Titration, Rücktitration.....	23
Indirekte Titration, Substitutionstitration, Phasentransfertitration ..	24
1.4 Überblick über verwendete Methoden.....	24

KAPITEL 2

Volumenmessgeräte, manuelle und automatische Titration

2.1 Volumenmessgeräte und Normen	28
2.2 Volumenmessgeräte im Labor.....	30
Pipetten und Messpipetten	30
Kolbenhubpipetten.....	33
Messkolben, Messzylinder, Büretten.....	34
Kolbenbüretten.....	36
2.3 Überprüfung des richtigen Volumens.....	38
2.4 Reinigung und Pflege.....	40
2.5 Manuelle Titration.....	43
2.6 Vergleich manuelle und automatische Titration	47

KAPITEL 3

Probenhandhabung

Grundlagen.....	50
Direktes Volumen	52
Direkte Einwaage,	53
Aliquotieren	53
Kleine Feststoffmengen einwiegen.....	54

KAPITEL 4

Sensoren und Reagenzien

4.1 Übersicht Sensoren	56
4.2 Elektrolytlösungen	61
4.3 Kalibration von Elektroden.....	61
4.4 Reagenzien	64
Natronlauge, Salzsäure	64
Na_2EDTA , AgNO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$, KOH in Ethanol oder Isopropanol, HClO_4 in Eisessig.....	65
4.5 Titerstellung	66
Titerstellung von Laugen	68
Titerstellung von Säuren	70
Titerstellung von Silbernitrat.....	72
Titerstellung von Perchlorsäure	74
Titerstellung von Thiosulfat	76
Titerstellung von Jod	78

KAPITEL 5

Titrationparameter und Berechnungen

5.1 Übersicht.....	81
5.2 Steuerung der Dosierung	82
Lineare Titration	82
Dynamische Titration	86
5.3 Einstellverhalten der Elektrode und Geschwindigkeit	90
5.4 Definition des Titrationsendes	94
Titrationsabbruch bei einem Maximalvolumen.....	95
Titrationsabbruch bei einem bestimmten Messwert.....	95
Titrationsabbruch bei Erkennen eines EQ	95
5.5 Auswertung der Titration	97

KAPITEL 6

Anwendungen

6.1 Säure-Base-Titrationen.....	102
Titration von Zitronensäure in Getränken.....	102
Titration einer starken Säure	104
Titration von Phosphorsäure	106
Titration von $K_{s,8,2}$ und $K_{s,4,3}$	108
Titration von Natriumcarbonat	110
Bestimmung von pharmazeutischen Basen als Hydrochloride mit NaOH	112
Bestimmung von pharmazeutischen Basen mit Perchlorsäure in Eisessig	114
Bestimmung der freien Fettsäuren in Pflanzenölen (FFA).....	116
Bestimmung der Säuren in Öl (TAN, ASTM 664).....	118
Bestimmung der Basen in Öl (TBN, ISO 3771)	121

6.2	Argentometrische Titrationsen	123
	Titration von Salz in Butter	124
	Titration von Chlorid in Trinkwasser	125
6.3	Potentiometrische Redox titrationen.....	127
	Jodzahl zur Charakterisierung von Fetten und Ölen.....	127
	Bestimmung des Vitamin-C-Gehaltes mit DCPIP	130
6.4	Dead Stop Titrationsen.....	133
	Direkte Iodometrische Bestimmung des Vitamin C.....	134
	Bestimmung des SO ₂ -Gehaltes in Wein.....	135
6.5	Komplexometrische Titrationsen	137
	Calcium und Magnesium in Trinkwasser	138
	Gesamthärte in Trinkwasser	140
6.6	Bestimmung von Molekulargewichten mittels Titration	142
6.7	Bestimmung von pK _s -Werten	143
6.8	pH-Stat Titrationsen.....	146
6.9	Gran-Titrationsen	148

KAPITEL 7

Photometrische Titrationsen

7.1	Die OptiLine 6	153
7.2	Messprinzip.....	154
7.3	Fehlerquellen.....	155
	Luftblasen	155
	Fremdlicht	155
7.4	Applikationen	155
	Bestimmung der Säurekapazität K _{S4,3}	155
	Photometrische Bestimmung von Säuren in Ölen (TAN).....	158
	Bestimmung von Carboxylendgruppen in PET	162

KAPITEL 8

Karl Fischer-Titration

8.1 Die Karl Fischer-Reaktion und Reagenzien	165
8.2 Die Detektion der KF-Titration und Titrationskurven.....	169
8.3 Probenhandhabung.....	170
8.4 Die Coulometrie.....	172

KAPITEL 9

Verifizierung der Titration

9.1 Überblick	175
9.2 Qualifizierungen.....	176
9.3 Validierung.....	178
9.4 Überprüfung und Richtigkeit der Titration.....	179
9.5. Messunsicherheit.....	184

Literaturverzeichnis

Autoren

Dr.-Ing. Jens Hillerich

Dr. rer. nat. Jürgen Peters

EINLEITUNG UND DEFINITION

Die Titration ist eine der ältesten Methoden zur Gehaltsbestimmung in der Chemie.

Im Gegensatz zur Gravimetrie werden keine schwerlöslichen Verbindungen getrocknet und gewogen, sondern zur gelösten Probe wird ein Reagenz mit bekannter Konzentration solange zugegeben, bis die chemische Umsetzung beendet ist. Für die Definition der Titration gibt es eine Reihe von Formulierungen, die sich im Laufe der Zeit verändert haben. Das IUPC (Compendium of chemical Technology) definiert die Titration als:

Quantitatives Analysenverfahren, in dem eine Probe mit bekannter Zusammensetzung aber unbekanntem Gehalte mit einem Reagenz bekannter Konzentration (auch Maßlösung genannt) in einer chemischen Reaktion mit bekannter Stöchiometrie umgesetzt wird.

Aus dem sehr genau zugesetzten Volumen des Reagenzes kann damit anhand der Rechenfaktoren der unbekanntem Gehalt in der Probe berechnet werden.

Die Titration findet breite Anwendung in der chemischen Analytik. Zum einen ist eine Titration sehr einfach und schnell durchzuführen, zum anderen liefert die Titration bereits nach wenigen Minuten - bei optimalen Bedingungen - ein sehr genaues Messergebnis. Eine relative Standardabweichung von unter einem Prozent ist normal. Nicht ohne Grund verlangen zahlreiche Normen die Titration als Methode.

Auch bei einer sehr verbreiteten und bewährten Analysenmethode gibt es einen Bedarf an Unterstützung. Diese Titrationsfibelf baut auf den allgemeinen Grundlagen der Titration auf und wendet sich an den Anwender der potentiometrischen Titration. Deshalb wird auf die Grundlagen der Potentiometrie mit der Nernstschen Gleichung eingegangen. Die „Handtitration“ wird fast vollständig außen vor gelassen. Ein allgemeiner Überblick der Titration findet sich im klassischen Standardwerk der Titration, dem Jander / Jahr [1].

Titrationen Fibel

Diese Fibel setzt chemische Kenntnisse voraus, so z.B. das Lesen von Reaktionsgleichungen, die Kenntnis von wichtigen Fachbegriffen, Grundkenntnisse für das Arbeiten im chemischen Labor, wie auch den Umgang mit Geräten wie Waagen, Büretten, Pipetten, Elektroden und den Sicherheitsbestimmungen im Labor.

Die Titration wird auch als Volumetrie bezeichnet. Auch wenn mit einer pH-Elektrode gearbeitet wird, bleibt die Maßeinheit der Titration das Volumen und nicht der pH-Wert. Die Richtigkeit des Volumens ist also für jede Titration essentiell. Eine Ausnahme ist die Coulometrie, die eine Titrationmethode ist, aber nicht volumetrisch durchgeführt wird.

Im ersten Schritt beschäftigt sich diese Fibel mit dem Volumen und seiner Richtigkeit. Danach steht die Probe und ihre Handhabung im Fokus. Im Anschluss werden die verwendete Reagenzien, Elektroden und die Titrationsparameter im Detail behandelt.

Im Weiteren werden Anwendungsbereiche genannt und verschiedenen Titrationsmethoden vorgestellt.

Die einzelnen Berechnungen geben immer wieder Anlass zu Nachfragen und werden deshalb erläutert und mit den wichtigsten Formeln zusammengefasst. Anhand von Beispielen werden typische Titrationskurven mit ihren Berechnungen vorgestellt.

Die Bewertung und Qualität stehen immer mehr im Vordergrund. Deshalb ist das letzte Kapitel der Qualifizierung der Geräte, der Verifizierung und Validierung der Ergebnisse sowie der Messunsicherheit gewidmet.

KAPITEL 1

ALLGEMEINE GRUNDLAGEN DER TITRATION

1.1 Definitionen und Grundlagen

Die Definition der Titration gilt im Kern unverändert: Wir brauchen eine stöchiometrische Reaktion, ein genau dosierbares, stabiles Reagenz und eine Detektion des Reaktionsendes oder eine Kurve, aus der der Ablauf der Reaktion ersichtlich ist.

Auch das Standardwerk der Maßanalyse [1] greift auf diese Merkmale zurück und definiert:

- *Die der Titration zugrundeliegende chemische Reaktion muß schnell, quantitativ und eindeutig in der Weise ablaufen, wie die Reaktionsgleichung angibt.*
- *Es muß möglich sein, eine Reagenslösung definierter Konzentration herzustellen oder die Konzentration der Lösung auf geeignetem Wege exakt zu bestimmen.*
- *Der Endpunkt der Titration muß deutlich zu erkennen sein. Er soll mit dem Äquivalenzpunkt, an dem gerade die der Stoffmenge gesuchten Stoffes äquivalente Reagensmenge zugefügt wurde, zusammenfallen oder zumindest ihm sehr nahe kommen.*

Diese Definition muss heute erweitert oder eingeschränkt werden: es gibt viele Reaktionen, die nicht stöchiometrisch ablaufen. Bei der Karl Fischer-Reaktion, ist dies über Jahrzehnte kontrovers (1:1 oder 2:1) diskutiert worden. Bei einigen Reaktionen ist völlig unklar, wie sie überhaupt ablaufen. Es ist lediglich sicher, dass sie unter gleichen Bedingungen gleich ablaufen (z.B. die Bestimmung von Chondroitinsulfat). Es werden dann Validierungen durchgeführt anhand von Linearitätstests mit Standards, die eine Quantifizierung der Probe ermöglichen. Es gibt auch zahlreiche Anwendungen, die über eine einfache Gehaltsbestimmung hinausgehen. Dazu gehören Stabilitätsuntersuchungen, langfristige Extraktionen und Überwachung von Kristallisationen (teilweise über Monate), Bestimmung von pK_s -Werten, pK_b -Werten und noch weitere Methoden mit sehr speziellen Aussagen.

Titrationen Fibel

Bei der Validierung einer Titrationmethode müssen folgende Aspekte beachtet werden:

- chemischen Reaktion
- genau eingestelltes Reagenz
- der Sensor zur Detektion

Die chemische Reaktion muss schnell, eindeutig und quantitativ ablaufen. Ein Hinweis darauf, ob eine Reaktion für die Titration geeignet ist, gibt das Massenwirkungsgesetz:



mit der Gleichgewichtskonstante K

$$K = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

Für die Titrationen sollte das Reaktionsgleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegen, also $K \gg 1$.

Nachdem die Reaktion vorgegeben ist, muss im Labor besonderes Augenmerk auf die genaue Dosierung des eingestellten Reagenzes und der Auswahl eines geeigneten Sensors gelegt werden. Kernfunktion eines modernen Titrators ist die genaue Dosierung des Titrimittels. Die Norm [ISO 8655 \[2\]](#) beschreibt die Anforderungen und Prüfung der genauen Dosierung.

Die Detektion kann durch Farb-indikatoren oder mittels elektrochemischer Methoden durchgeführt werden, auf die hier im Wesentlichen eingegangen wird.

Die überwiegende Methode ist die Potentiometrie unter Verwendung von z.B. pH- und Redox-Sensoren mit Indikator- und Bezugselektrode, welche Potentiale gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe detektieren können.

Die Nernstsche Gleichung ist die Basis der Potentiometrie. Sie beschreibt dieses elektrochemische Potential an einer Elektrode in Abhängigkeit von der Aktivität der Ionen in der Lösung.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

- E Elektrodenpotential
- E° Standardelektrodenpotential
- R Universelle oder molare Gas-konstante, $R = 8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- T absolute Temperatur in Kelvin
- z_e Anzahl der übertragenen Elektronen (auch Äquivalentzahl)
- F Faraday-Konstante, $F = 96485,34 \text{ C mol}^{-1}$
- a Aktivität des betreffenden Redox-Partners

In den meisten Fällen wird eine pH-Elektrode eingesetzt. Um eine Vergleichbarkeit mit früheren, manuell durch Farbindikatoren erhaltenen Ergebnissen herzustellen, kann auf einen festen pH-Wert titriert werden, der einem Farbumschlag entspricht. Für eine solche Endpunkttitration (EP = Endpunkt) auf einen festen pH-Wert ist eine Kalibration der Elektrode erforderlich.

Andere Titrationsverfahren werden auf einen Äquivalenzpunkt (EQ = Equivalence Point) durchgeführt. Hierbei kommt es nur auf die Änderung des Potentials oder des pH-Wertes an. Die Kalibrierung einer pH-Elektrode dient in diesem Fall lediglich der Qualitätsüberwachung.

Die Maßzahl der Titration ist das Volumen. Die Richtigkeit des Volumens muss für jeden Verbrauch nachweisbar sein. Der Verbrauch am EQ, EP oder Farbumschlag zeigt somit die Äquivalenz von Probenstoff und zugegebenem Reagenz an.

1.2 Titrationsreaktionen

Säure-Base-Titration

Bei der Säure-Base oder Neutralisationstiteration werden Säuren mit einer Base (oder umgekehrt) titriert. Die Detektion des Äquivalenzpunktes kann durch Farbindikatoren oder potentiometrisch mit einer Glaselektrode erfolgen. Die Reaktion ist bei allen Säure/Base Titrations gleich, aus einem Proton und einem Hydroxidion entsteht Wasser



Sind in einer Lösung mehrere Säuren mit unterschiedlichen pK_s -Werten enthalten, zeigen diese bei einer potentiometrischen Titration mehrere Äquivalenzpunkte und können nebeneinander bestimmt werden, wenn sich die K_s -Werte um min. 2 - 3 Zehnerpotenzen unterscheiden.



mit

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})}$$

Titrationen Fibel

Fällungstitation

Die Fällungstitation basiert auf der Bildung schwer löslicher Salze aus Probe und Reagenz. Die Löslichkeit von Salzen lässt sich durch das Löslichkeitsprodukt K_L beschreiben. Für die Dissoziation eines Salzes M_mX_x in gesättigter Lösung gilt:



mit

$$K_L = c(M^{x+})^m * c(X^{m-})^x$$

Sind in einer Lösung mehrere Ionen enthalten, die mit dem Reagenz schwer lösliche Produkte mit unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt bilden, so zeigen diese bei einer potentiometrischen Titration mehrere Äquivalenzpunkte und können nebeneinander bestimmt werden, wenn sich die K_L -Werte um min. 2-3 Zehnerpotenzen unterscheiden.

Eine klassische Anwendung der Fällungstitation ist die Bestimmung der Halogenide (Cl^- , Br^- und I^-) mittels $AgNO_3$ -Lösung bzw. die Bestimmung des Silbergehaltes mit einer $NaCl$ -Lösung.

Komplexometrische Titration

Bei der komplexometrischen Titration werden Metallionen mit einem starken Komplexbildner titriert. Der Äquivalenzpunkt wird mit einem Farbindikator (ebenfalls ein Komplexbildner) oder durch ionensensitive Elektroden detektiert. Für die Bildung des Komplexes aus einem zweiwertigen Metallion und dem wohl am häufigsten verwendeten 6-zähligen Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gilt:



mit

$$K = \frac{c([MEDTA]^{2-})}{c(M^{2+}) + c(EDTA^{4-})}$$

Meist werden bei der komplexometrischen Titration zweiwertige Metallionen bestimmt. Die Stabilität dieser Komplexe ist abhängig vom pH-Wert (der Probe muss deshalb gegebenenfalls ein Puffer zugesetzt werden). Eine wichtige Anwendung für die komplexometrische Titration ist z.B. die Bestimmung der Wasserhärte in Trinkwasser.

Redoxtitration

Bei einer Redoxtitration werden oxidierende Bestandteile mit einem Reduktionsmittel titriert, oder umgekehrt. Dabei ändern sich die Oxidationsstufen der Reaktionspartner und damit das Redoxpotential der Probe. Die Detektion des EQs kann durch Farbänderung (von Farbindikatoren oder der Probenlösung), potentiometrisch mit einer Redoxelektrode (meist eine Pt-Elektrode) oder biamperometrisch mit einer Doppelplatin-elektrode erfolgen.



Eine wichtige Anwendung für die Redox-Titration ist z.B. die Bestimmung von Vitamin C in Fruchtsäften oder die Karl Fischer Titration.

Ladungstitration

Bei der Ladungstitration werden negative mit positiven Ladungen (oder umgekehrt) bis zu einem Ladungsneutralpunkt titriert. Eine wichtige Anwendung hierfür ist die Charakterisierung von Faserstoffsuspensionen durch Polyelektrolyttitration bei der Papierherstellung.

Chemisch / visuell

Eine Einteilung der Titrationsarten wird auch oft nach der Art der Detektion des Titrationsendes vorgenommen. Die älteste Art der Äquivalenzpunktbestimmung ist die chemisch/visuelle. Hierbei erfolgt die Erkennung des End- oder Äquivalenzpunktes durch eine Farbänderung der Probenlösung (oder des Niederschlages bei Fällungstitrationen). Hierzu ist meist die Zugabe eines Farbindikators nötig, es gibt aber auch Reaktionen, bei denen Probe oder Titrant am EQ ihre Farbe ändert. Diese Art der EQ-Bestimmung wird meist bei manuellen Titrationsarten genutzt.

Potentiometrisch

Bei der potentiometrischen Titration erfolgt die Bestimmung des End- oder Äquivalenzpunktes durch das chemische Potential, das sich an einer geeigneten Elektrode einstellt.

Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration der Ionen, auf die die Elektrode anspricht. Ist die Elektrode „inert“, also nicht sensitiv für in der Lösung enthaltene Ionen, so lässt sich das Redoxpotential der Lösung bestimmen.

Die Elektrodenpotentiale folgen der Nernstschen Gleichung:

$$U = U_N \cdot \lg a_1/a_2$$

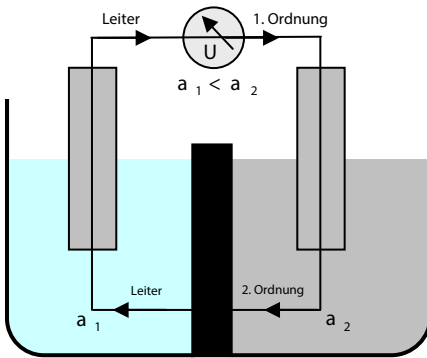
Das Potential, das sich an einer einzelnen Elektrode einstellt, lässt sich nicht direkt messen. Gemessen werden kann nur eine Spannung U als Differenz zweier Elektrodenpotentiale in einem geschlossenen Stromkreis. Im Beispiel (Abb. 1) tauchen zwei Elektroden aus dem gleichen Metall in Lösungen eines ihrer Salze.

Die Abhängigkeit dieser Spannung von den Konzentrationen c_1 und c_2 bzw. den Ionenaktivitäten a_1 und a_2 in den einzelnen Halbzellen lässt sich entsprechend der Nernstschen Gleichung formulieren:

$$a = f_c \cdot c$$

- a = Aktivität
- f_c = Aktivitätskoeffizient
(konzentrationsabhängig)
- c = Konzentration

Durch eine Messung des Elektrodenpotentials lässt sich also nicht direkt mit der Nernstschen Gleichung eine Konzentration ermitteln, sondern nur die Ionenaktivität. Bei sehr starker Verdünnung ist der Aktivitätskoeffizient etwa 1 und daher die Aktivität annähernd gleich der Konzentration. Abb. 2 zeigt den Verlauf einer typischen Titrationskurve.



Diaphragma

Abb. 1 Stromkreis in einer elektrochemischen Messzelle [5]

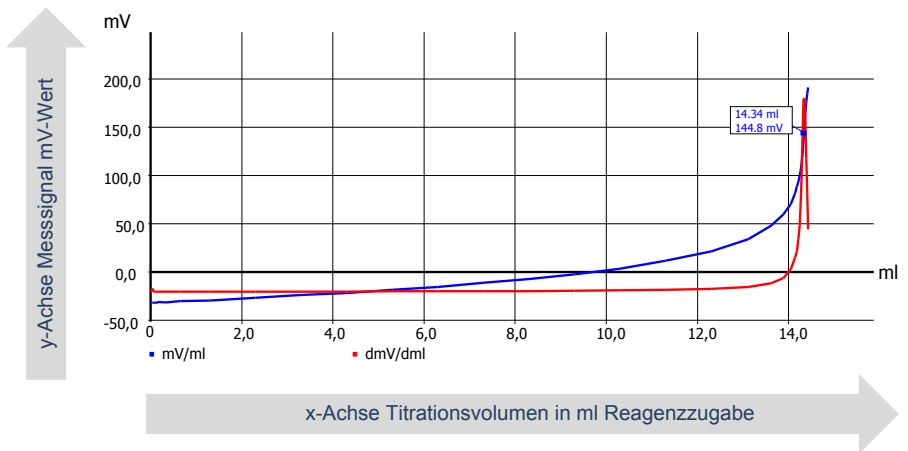


Abb. 2 mV-Titrationskurve einer Chloridtitration

Biamperometrisch

Biamperometrische oder Dead-Stop Titrationen lassen sich durchführen, wenn im Laufe der Reaktion reversible Redox-Systeme gebildet oder verbraucht werden. Bei dieser Art der Detektion wird eine Doppelplatinelektrode eingesetzt, die mit einer niedrigen Spannung polarisiert wird. Liegt ein reversibles Redoxpaar vor, fließt ein Strom zwischen den Elektroden. Solange kein reversibles Redoxpaar vorliegt, fließt zwischen beiden Elektroden kein Strom.

Wichtige Beispiele hierfür sind die Karl-Fischer Titration und Iodometrische Titrationen. Das reversible Redoxsystem, das zur Detektion des Endpunktes herangezogen wird, ist hierbei:



Dabei wird an der Anode Iodid zu Iod oxidiert, an der Kathode gleichzeitig Iod zu Iodid reduziert.

In Abb. 3 eine typische Titrationskurve einer Iodometrischen Dead-Stop Titration zu sehen:

Solange noch Reduktionsmittel in der Probe vorhanden sind, wird zugegebenes Iod sofort verbraucht, in Lösung liegt lediglich Iodid vor, es fließt kein Strom. Sind alle reduzierenden Bestandteile verbraucht, liegen Iod und Iodid nebeneinander als reversibles Redoxpaar vor, zwischen den Elektroden fließt ein Strom.

Im Gegensatz zur Iodometrie wird bei der Karl-Fischer Titration nicht der Strom gegen das Titrationsvolumen aufgetragen, sondern das Titrationsvolumen gegen die Zeit. Dadurch lassen sich mehr Informationen über den Reaktionsverlauf, wie z.B. Nebenreaktionen, erhalten (siehe Abb. 4).

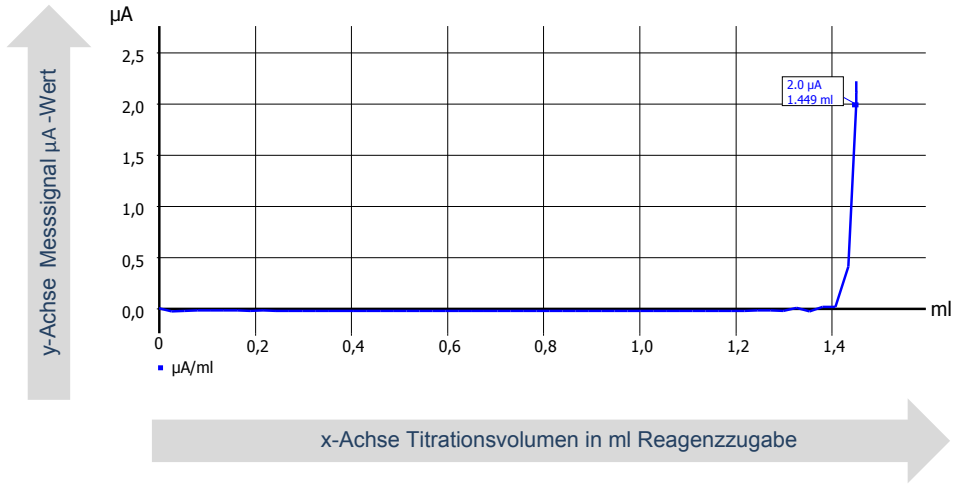


Abb. 3 Dead-Stop Titrationskurve

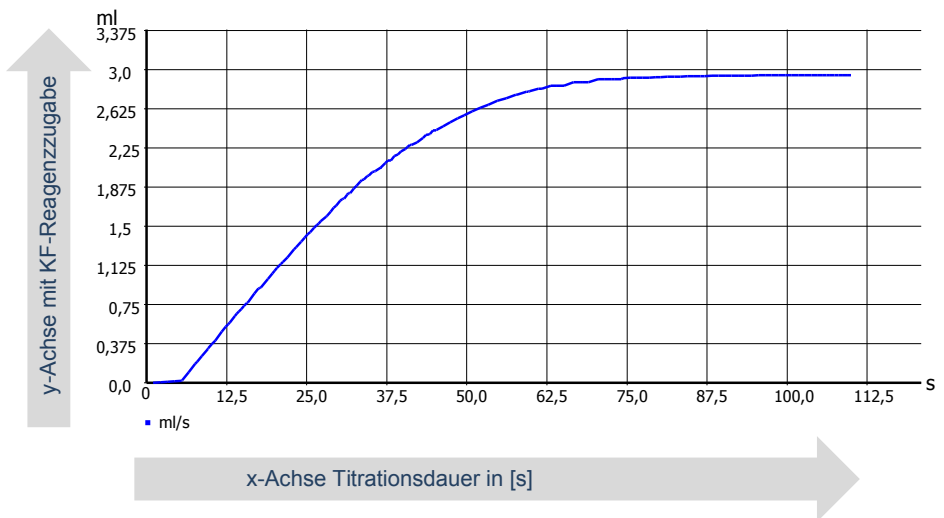


Abb. 4 Karl Fischer Titrationskurve

Titrationen Fibel

Photometrisch

Bei einer photometrischen Titration wird die Farbänderung eines Indikators mit einem optischen Sensor (z.B. OptiLine 6) detektiert. Grundlage hierfür ist das Lambert Beer'sche Gesetz, das den Zusammenhang von Konzentration, Probeneigenschaften und Absorption beschreibt:

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon * c * l$$

- I_0 : Intensität des einfallenden Lichtstrahls
- I_1 : Intensität des transmittierten Lichtstrahls
- ε : molarer Extinktionskoeffizient (wellenlängenabhängig)
- c : Konzentration
- l : Weg des Lichtstrahls durch die Probe

Am Umschlagspunkt reagiert der Farbindikator mit dem Titriermittel, die Farbe und damit auch der Extinktionskoeffizient der titrierten Lösung ändert sich. Dadurch ändert sich die Intensität des am Sensor ankommenden Lichtes.

Konduktometrisch

Bei der konduktometrischen Titration erfolgt die Bestimmung des EQs über die Änderung der Leitfähigkeit der Probenlösung während der Titration. Die Leitfähigkeit K einer Probenlösung ist abhängig von der Ionenbeweglichkeit u_i , der Konzentration c_i und der Ionenladung z_i :

$$\kappa = \text{Const} * \sum u_i z_i c_i$$

Thermometrisch

Bei allen freiwillig ablaufenden chemischen Reaktionen wird Energie frei, die zu einer Temperaturerhöhung führt. Diese Temperaturerhöhung der Reaktionslösung macht man sich bei der thermometrischen Titration zur Ermittlung des EQs zunutze. Sie wird mit einem empfindlichen Temperatursensor bestimmt. Typischerweise steigt die Temperatur bis zum EQ an, um danach durch Zugabe weiterer (kälterer) Titrierlösung zu fallen.

1.3 Titrationsarten

Titrationen können auf unterschiedliche Art durchgeführt werden [1].

Direkte Titration

Am bekanntesten ist die direkte Titration, bei der die Probe direkt mit einer entsprechenden Maßlösung titriert wird. Die Menge Reagenz, die bis zum Äquivalenzpunkt (oder Endpunkt) verbraucht wird, entspricht der Menge der zu bestimmenden Substanz.

Zu den direkten Titrationsarten gehört auch die Inverse Titration, bei der die Reagenzlösung vorgelegt und mit der Probe titriert wird. Gründe für eine inverse Titration können z.B. eine bessere Erkennbarkeit des Äquivalenzpunktes, die Beständigkeit der Reaktionspartner, oder eine größere Reaktionsgeschwindigkeit sein.

Rücktitration

Bei der Rücktitration wird die Probe mit einer definierten Menge Reagenz A versetzt. Reagenz A muss im Überschuss vorhanden sein. Nach einer Reaktionszeit wird der Überschuss mit einer weiteren Reagenzlösung B titriert. Die Differenz zwischen eingesetzter Reagenzlösung A und nach der Reaktion noch vorhandener Reagenz A entspricht der Menge der zu bestimmenden Substanz. Sowohl Reagenz A als auch Reagenz B müssen exakt dosiert werden. Rücktitrationen werden z.B. angewendet, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Probe und Reagenz A nur gering ist, kein geeigneter Sensor zur Verfügung steht, oder der Äquivalenzpunkt nur schlecht bestimmt werden kann.

Indirekte Titration

Bei der indirekten Titration wird die zu bestimmende Substanz, die in der Probe in nicht titrierbarer Form enthalten ist, durch eine chemische Reaktion in eine titrierbare Verbindung umgewandelt. Ein bekanntes Beispiel für eine indirekte Titration ist die Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl; nicht titrierbare Stickstoffverbindungen werden zu gut titrierbarem Ammoniumborat umgesetzt.

Substitutionstitration

Bei einer Substitutionstitration wird aus dem zu bestimmenden Stoff durch Zugabe geeigneter Substanzen im Überschuss ein gut titrierbarer Bestandteil freigesetzt, der direkt titriert werden kann.

Phasentransfertitration

Bei der Phasentransfertitration erfolgt die Detektion des EQs in einer anderen Phase als die Reaktion. Eine Anwendung hierfür ist z.B. die Tensidtitration nach Epton.

1.4 Überblick über verwendete Methoden

Die vergangenen 200 Jahre boten genügend Zeit zur Entwicklung neuer Titrationsverfahren. Heute existieren mehrere Tausend Verfahren oder Modifikationen. Bereiche, in denen Titrations durchgeführt werden, sind:

- Wasser und Umweltanalytik
- Lebensmittelindustrie
- Chemische Industrie
- Pharmazeutische Industrie
- Beschichtung und Metallbearbeitung, Galvanik
- Ölindustrie

In der *Lebensmittelanalytik* werden nach § 64 LFGB (Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch) eine Reihe von Produkten oder Gehalten in diesen Produkten mittels Titration quantifiziert. Die Methoden enthalten die Bestimmung von Säuren in Getränken und anderen Lebensmitteln, die Bestimmung des Salzgehaltes, Gehalt an Proteinen und Stickstofffunktionen, Basen, Oxidationsbestandteile oder Oxidationsschutz und vieles mehr.

Ein wichtiger Bereich ist die Bestimmung der Feuchtigkeit oder des Wassergehaltes in Lebensmitteln. Die Karl Fischer-Titration ist hier die Methode der Wahl, weil sie neben einer hohen Genauigkeit auch vergleichsweise selektiv ist. Der Wassergehalt beeinflusst zahlreiche Eigenschaften, wie die Haltbarkeit, die Verarbeitbarkeit, den Geschmack und vieles mehr.

Im *Umweltbereich* ist die Wasseranalytik von besonderer Bedeutung. Zu den Methoden der Trinkwasseranalytik kommen Titrations für das Abwasser, für Oberflächenwasser und Meerwasser hinzu [1], [10].

In der *chemischen Industrie* werden verschiedene Methoden angewandt, die hauptsächlich zur Bestimmung von Kennzahlen für Produktionsrohstoffe oder Fertigprodukte dienen. Auch Abwässer müssen untersucht werden. Zahlreiche Methoden sind in Normen festgehalten. Die ISO-Normen und auch die ASTM-Vorschriften werden dabei weltweit eingesetzt.

Die *Pharmazie* verwendet strikt geregelte, einheitliche Methoden, die in Pharmakopöen definiert sind. Es handelt sich oft um Gehaltsbestimmungen der pharmazeutisch wirksamen Stoffe. Auch der Feuchtigkeitsgehalt wird mittels Karl Fischer-Titration bestimmt.

Sehr herausfordernd sind die Proben in der *Galvanik*. Sie enthalten oft hohe Konzentrationen starker Säuren und verschiedene Metalle. Die Titration ist hier die wichtigste Methode und wird häufig direkt im Produktionsbereich eingesetzt.

Auch *Öl* kann titriert werden. Dies funktioniert in geeigneten Lösungsmitteln. Oft werden Säuren im Öl bestimmt, um ein Maß für die Alterung des Öls durch Oxidation und Umsetzung mit Luft zu erhalten. Auch Basenzahlen und Wassergehalt werden typischerweise titriert.

Im Folgenden werden einige der wichtigsten Methoden vorgestellt.

Weit verbreitet sind Säure-Base-Titrationen. Diese sind Endpunkt-titrationen auf einen festen pH-Wert. Die Endpunkte sind dabei oft pH 7,0, pH 8,1 oder pH 8,2. Dies hängt von der Art der Säuren und den in der Vergangenheit mit Farbindikatoren bestimmten Vergleichswerten ab. Für die pH-Messung wird eine Glaselektrode eingesetzt, die kalibriert werden muss. Dafür empfehlen sich die Puffer 4,01 pH und 6,87 pH. Durch mögliche Probleme mit alkalischen Puffern (CO_2 -Aufnahme, geringe Haltbarkeit) ist eine korrekte Zweipunkt-Kalibration ohne alkalische Puffer oft genauer als die aufwändigere Dreipunkt-Kalibration.

Weitere Hinweise zur Kalibrierung der pH-Elektroden finden Sie in unserer pH-Fibel.

Eine spezielle Methode ist die Bestimmung der Alkalinität in Meerwasser. Im Meerwasser ist ein Mehrfaches des CO_2 s der Atmosphäre gelöst. Der pH-Wert des Meeres sinkt, die Temperatur steigt und damit kann weniger CO_2 im Meerwasser gelöst werden.

Der genaue CO_2 -Gehalt wird mittels einer Gran-Titration bestimmt, ein Verfahren, welches gut mit einem Probenwechsler automatisiert werden kann.

Bei der häufigen Bestimmung von Chlorid oder „Salz“ ist eine Kalibration der Elektrode nicht erforderlich. Das Titriermittel ist Silbernitrat, als Elektrode wird eine Silber- oder Silberchloridelektrode verwendet. Die Potentiale können jedoch in Abhängigkeit von Zustand der Elektrode, Konzentration und Probenmatrix schwanken. Hier wird deshalb titriert, bis ein EQ erkannt wird. Es kommt dann nicht auf das Potential selber an, sondern auf die Potentialänderung.

Eine weitere, verbreitete Titrationsart ist die Iodometrie. Hier wird meist eine Probe mit einem Überschuss Iod versetzt. Das Iod oxidiert einen Teil der Probe. Das dabei nicht umgesetzte Iod wird dann mit Thiosulfat titriert. Dies ist eine Rücktitration, da sowohl das Reagenz Iod (oder eine Mischung von Iodat mit Iodid) exakt dosiert oder eingewogen werden muss, als auch die Rücktitration mit einer genau definierten Konzentration erfolgen muss.

Bei Trink- und Mineralwasser ist die Wasserhärte ein wichtiger Parameter. Calcium und Magnesium sind gesundheitlich relevant und werden mit EDTA (**E**thyl-**D**iamin-**T**etra-**A**cetic-acid) titriert. Zur Detektion wird entweder eine calciumionensensitive Elektrode (ISE) für die Bestimmung beider Parameter verwendet oder eine Kupferelektrode für die Bestimmung der Gesamthärte. Statt der üblichen Einstabmessketten werden oft getrennte Messketten (ISE Indikatorelektrode mit separater Referenzelektrode) eingesetzt, die etwas robuster sind. Die Calciumelektrode kann das Signal von Ca und Mg direkt detektieren, während die Kupferelektrode zur Indikation Kupfer-EDTA benötigt, um die Gesamthärte erkennen zu können.

In der Galvanik werden viele Metalle in der Probe ebenfalls komplexometrisch bestimmt. Oft wird mit EDTA als Titriermittel und der Cu-ISE als Elektrode titriert. Die Detektion erfolgt als Komplexverdrängungsreaktion durch die Zugabe von Cu-EDTA.

In der Pharmazie werden viele komplexe Basen titriert. Die wichtigste Methode ist dabei die Titration mit Perchlorsäure in

Eisessig, bei der die Stickstofffunktionen bestimmt werden. Da viele Basen als Hydrochlorid vorliegen, ist auch eine indirekte Bestimmung möglich. Es wird freie Salzsäure zugesetzt und mit Natronlauge zunächst das freie HCl titriert, dann das am Stickstoff gebundene HCl. Es ergeben sich zwei Äquivalenzpunkte, deren Differenz der Anzahl der Amingruppen entsprechen.

Mit einer Glaselektrode ist selbst in schwarzem Öl eine Säure-Base Titration möglich. Die wichtigsten Titrationsparameter in Ölen, sind neben der Karl Fischer-Titration zur Wasserbestimmung, die TAN (Total Acid Number) und TBN (Total Base Number) Bestimmungen. Die TAN wird in Toluol/Isopropanol mit KOH in Isopropanol titriert. Als Elektrode wird eine Glaselektrode und eine Bezugselektrode mit Schließdiaphragma, meist als Einstabmesskette, verwendet.

Die Beispiele sollten kurz die Bandbreite aufzeigen, inwieweit Titrationsmethoden zur Quantifizierung genutzt werden. Eine Reihe von fertigen Applikationschriften sind auf unserer Webseite zu finden.

KAPITEL 2

VOLUMENMESSGERÄTE, MANUELLE UND AUTOMATISCHE TITRATION

2.1 Volumenmessgeräte und Normen

Das Volumen hat in der Titration eine besondere Bedeutung. Es ist die Maßzahl der Titration und die meisten Proben werden mit Pipetten volumetrisch abgemessen.

Das Basisinstrument bleibt die Analysenwaage. Das Volumen wird auf das Gewicht zurückgeführt. Alle Volumenmessgeräte im Labor haben ihr Nennvolumen bei 20°C (Achtung: Die Elektrochemie bezieht sich auf 25°C). Bei anderen Temperaturen müssen Korrekturen des Volumens angewendet werden. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass sich die Dichte für unterschiedliche Lösungen mit unterschiedlichen Temperaturen nicht immer identisch verhält.

$$\text{Volumen} = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Dichte}}$$

$$\text{mit den Einheiten [ml]} = \frac{[\text{g}]}{[\text{ml}]}$$

In der Regel werden Volumengefäße mit Wasser überprüft. Die dem Volumen entsprechende Wassermenge wird gewogen und durch die Dichte geteilt. (Motorkolben-)Büretten werden nach **ISO 8655 Teil 6** (Gravimetrische Prüfung mit Wasser) [2] geprüft. Hierbei wird ein Faktor Z verwendet, der Kehrwert der Dichte, korrigiert über folgende Faktoren:

- Temperatur
- Auftriebskorrekturen (Waagen Gewichte, Wägegut)
- Korrektur des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases
- Luftfeuchtigkeit

Das richtige Volumen ist dann Gewicht des Wassers multipliziert mit dem Faktor Z (Abb.5).

Temperatur in °C	Luftdruck in kPa (Z Werte in ml/g)					
	80.0	85.3	90.7	96.0	101.3	106.7
15.0	1.0018	1.0018	1.0019	1.0019	1.0020	1.0020
15.5	1.0018	1.0018	1.0019	1.0020	1.0020	1.0021
16.0	1.0019	1.0020	1.0020	1.0021	1.0021	1.0022
16.5	1.0020	1.0020	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023
17.0	1.0021	1.0021	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023
17.5	1.0022	1.0022	1.0023	1.0023	1.0024	1.0024
18.0	1.0022	1.0023	1.0024	1.0024	1.0025	1.0025
18.5	1.0023	1.0024	1.0025	1.0025	1.0026	1.0026
19.0	1.0024	1.0025	1.0025	1.0026	1.0027	1.0027
19.5	1.0025	1.0026	1.0026	1.0027	1.0028	1.0028
20.0	1.0026	1.0027	1.0027	1.0028	1.0029	1.0029
20.5	1.0027	1.0028	1.0028	1.0029	1.0030	1.0030
21.0	1.0028	1.0029	1.0030	1.0030	1.0031	1.0031
21.5	1.0030	1.0030	1.0031	1.0031	1.0032	1.0032
22.0	1.0031	1.0031	1.0032	1.0032	1.0033	1.0033
22.5	1.0032	1.0032	1.0033	1.0033	1.0034	1.0035
23.0	1.0033	1.0033	1.0034	1.0035	1.0035	1.0036
23.5	1.0034	1.0035	1.0035	1.0036	1.0036	1.0037
24.0	1.0035	1.0036	1.0036	1.0037	1.0038	1.0038
24.5	1.0037	1.0037	1.0038	1.0038	1.0039	1.0039
25.0	1.0038	1.0038	1.0039	1.0039	1.0040	1.0041
25.5	1.0039	1.0040	1.0040	1.0041	1.0041	1.0042
26.0	1.0040	1.0041	1.0042	1.0042	1.0043	1.0043
26.5	1.0042	1.0042	1.0043	1.0043	1.0044	1.0045
27.0	1.0043	1.0044	1.0044	1.0045	1.0045	1.0046
27.5	1.0046	1.0046	1.0047	1.0048	1.0048	1.0049
28.0	1.0046	1.0046	1.0047	1.0048	1.0048	1.0049
28.5	1.0047	1.0048	1.0048	1.0049	1.0050	1.0050
29.0	1.0049	1.0049	1.0050	1.0050	1.0051	1.0052
29.5	1.0050	1.0051	1.0051	1.0052	1.0052	1.0053
30.0	1.0052	1.0052	1.0053	1.0053	1.0054	1.0055

Abb. 5 Faktor Z in Abhängigkeit von Temperatur und Luftdruck

Im „Leitfaden für die Volumenbestimmung bei Referenzmessprozeduren in medizinischen Referenzlaboratorien“ der DAkkS (Deutsche Akkreditierungsstelle) werden die Normen der einzelnen Volumenmessgefäße aufgezählt [3]:

- Messkolben
(DIN EN ISO 1042, DIN 12664-1, DIN 12664-2)
- Vollpipetten
(DIN 12687, DIN 12688, DIN 12691, DIN 12690)
- Messpipetten
(DIN 12689, DIN 12695, DIN 12696, DIN 12 697, DIN 12 699)
- Kolbenhubpipetten
(DIN EN ISO 8655-2, DIN EN ISO 8655-6)
- Kolbenbüretten
(DIN EN ISO 8655-3, DIN EN ISO 8655-6)
- Dilutoren
(DIN EN ISO 8655-4, DIN EN ISO 8655-6)
- Dispenser
(DIN EN ISO 8655-5, DIN EN ISO 8655-6)

2.2 Volumenmessgeräte im Labor

Pipetten und Messpipetten

Pipetten dienen dem Abmessen von Proben. Es werden Messpipetten und Vollpipetten unterschieden (Abb. 6). Vorzugsweise werden wegen der höheren Genauigkeit und einfacheren Handhabung Vollpipetten mit einem Volumen von größer als 5 ml eingesetzt. Für kleinere Volumina werden vorzugsweise Kolbenhubpipetten eingesetzt. Die Größe der Öffnung und die Auslaufdauer sind auf Wasser mit seiner Oberflächenspannung optimiert. Wird ein organisches Lösungsmittel verwendet, hat dies meist eine niedrigere Oberflächenspannung. Dies bewirkt neben kleineren Tropfen aber auch ein schnelleres Auslaufen. Ist ein Tropfen kleiner als die Öffnung und die Oberflächenspannung klein, läuft die Lösung leicht aus der Pipette, ohne dass der Peleusball geöffnet wird.

Pipetten werden bis zur Markierung gefüllt (mittels einer Pipetierhilfe wie dem Peleusball) und am unteren Meniskus abgelesen (Abb. 7).

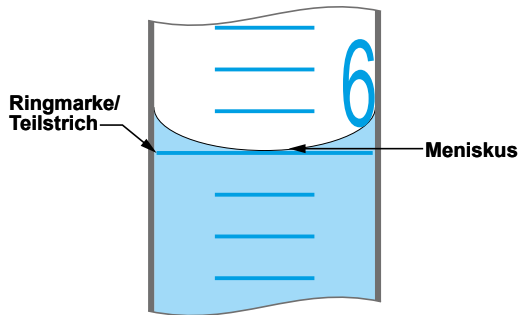
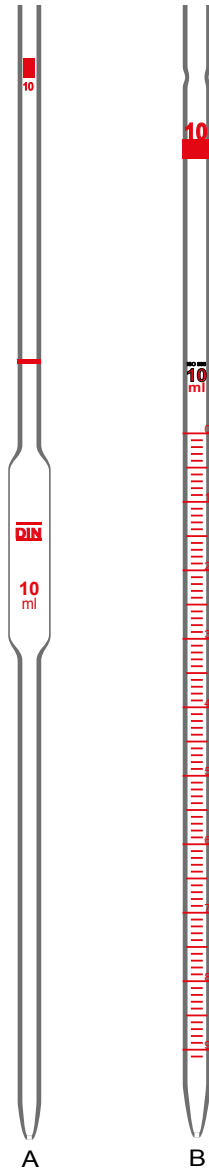


Abb. 6 Voll- (A) und Messpipette (B)

Abb. 7 Meniskus

Titrationen Fibel

Alle Pipetten müssen stets senkrecht gehalten werden. Die Flüssigkeit wird an einem schräg gehaltenen Becherglas an der Seitenwand abgelassen. Die Nachlaufzeit muss beachtet werden. Abb. 8 gibt einen Überblick über die Genauigkeit der Mess- und Vollpipetten.

Entsprechend werden Messpipetten zur Abmessung von Flüssigkeiten verwendet, die als Hilfsreagenzien eingesetzt werden und bei denen öfter unterschiedlichen Volumina benötigt werden. Für genaue Volumenabmessungen, die direkt in eine Berechnung einfließen, sind nur Vollpipetten geeignet.

Messpipette

Inhalt ml	Fehlergrenze ± ml	Teilung ml	Farbkennzeichnug DIN 12 621	Ablaufzeit s
1	0,006	0,01	gelb	2-8
2	0,01	0,02	schwarz	2-8
5	0,03	0,05	rot	5-11
10	0,05	0,1	orange	5-11
25	0,1	0,1	weiß	9-15

Vollpipette

Inhalt ml	Fehlergrenze ± ml	Farbkennzeichnug DIN 12 621	Ablaufzeit s
1	0,007	blau	7-11
2	0,01	orange	7-11
5	0,015	weiß	9-13
10	0,02	rot	11-15
20	0,03	gelb	12-16
25	0,03	blau	15-20
50	0,05	rot	20-25
100	0,08	gelb	25-30

Abb. 8 Genauigkeit einer Mess- und einer Vollpipette

Kolbenhubpipetten

Kolbenhubpipetten bis zu 10 ml Probenvolumen, vorzugsweise von 1 bis 5 ml, sind besonders sicher und einfach in der Handhabung.

Kolbenhubpipetten (Abb. 9) können mit einem festen oder variablen Volumen ausgestattet sein. Die Handhabung ist meist einfacher als bei den Vollpipetten. Die Pipetten müssen regelmäßig nach **ISO 8655 Teil 6** (wie auch die Motorkolbenbüretten) überprüft werden.

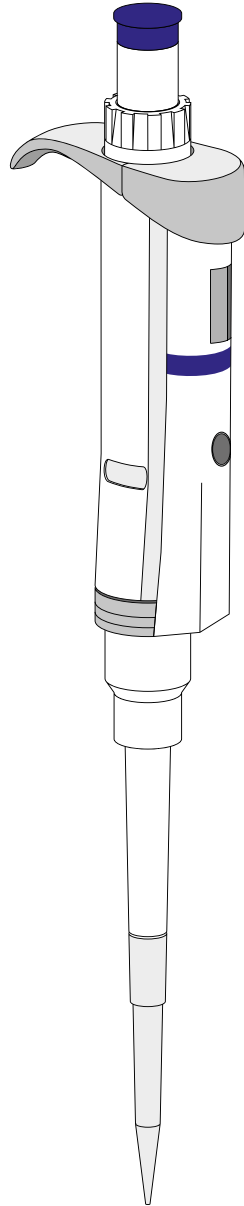


Abb. 9 Kolbenhubpipette

Messkolben

Messkolben werden zum Ansetzen von Lösungen verwendet. Eine bestimmte Menge wird eingewogen und quantitativ in den Messkolben überführt. In der Titration werden oft folgende Arbeitsschritte mit einem Messkolben durchgeführt:

- Ansetzen von Vergleichslösungen und Reagenzzugaben. Eine definierte Menge eines Stoffes wird in einem Wägeschiffchen eingewogen und quantitativ (z.B. mit destilliertem Wasser) mittels eines Trichters in den Messkolben überführt oder gespült.
- Viele feste Proben werden aufgelöst und über einen Trichter in den Messkolben überführt. Die Einheit solcher Proben ist dann Gewicht/Volumen, z.B. mg/l oder g/l.

Es wird bis zur Ringmarke aufgefüllt. Wie bei den Pipetten ist die Füllhöhe erreicht, wenn der Meniskus auf der Ringmarke aufliegt.

Messzylinder

Messzylinder werden eingesetzt um eine definierte Menge Reagenz schnell und recht genau zugeben zu können. Sie sind nicht geeignet, eine Probe auszumessen. In der Wasseranalytik wird meist mit 100 ml Probenvolumen gearbeitet. Aber auch hierfür wird die Vollpipette und nicht der Messzylinder empfohlen. Wie bei den Pipetten ist die Füllhöhe erreicht, wenn der Meniskus auf der Ringmarke aufliegt.

Büretten

Manuelle Büretten (Abb.10) werden noch für die Handtitration eingesetzt. Im Gegensatz zu Motorkolben- und Flaschenaufsatzbüretten haben sie keine digitale Anzeige. Ablesefehler können so leicht zu falschen Ergebnissen führen (Abb.11). Die Reagenzien sind schwerer gegen störende Einflüsse zu schützen, wie z.B. CO_2 , das den Gehalt von alkalischen Titriermitteln verfälschen kann. Einige Titrationen, wie z.B. die Karl-Fischer Titration, sind mit Glasbüretten praktisch unmöglich.

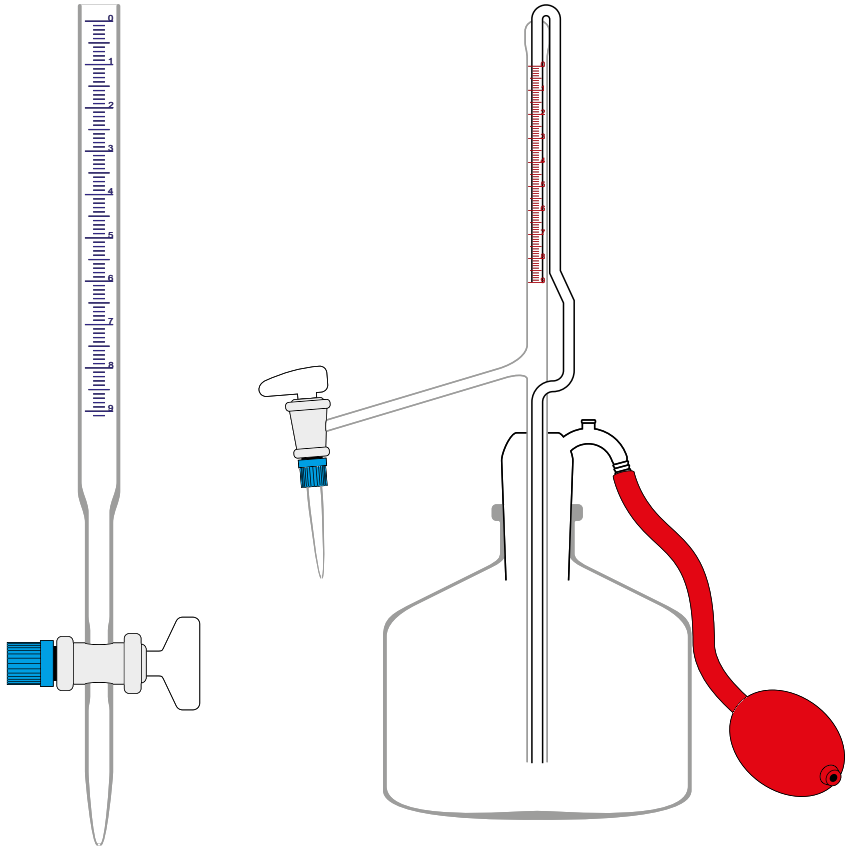


Abb. 10 Glasburette und Pelletburette

Glasburette AS

Inhalt ml	Fehlergrenze \pm ml	Teilung ml	Ablaufzeit s
10	0,02	0,02	35-45
25	0,03	0,05	35-45
50	0,05	0,1	35-45

Abb. 11 Genauigkeit einer Glasburette AS

Titrationen Fibel

Kolbenbüretten

Kolbenbüretten bieten die genaueste Art Volumina von 1 bis 100 ml zu dosieren. Dies kann mittels Flaschenaufsatzbürette (mit oder ohne Motor) oder als Motorkolbenbürette geschehen. Die Genauigkeit hängt vom Zylindervolumen, dem Verhältnis von Länge zu Durchmesser, dem Motor und dem Getriebe ab. Es gibt daher auch Genauigkeitsangaben, die über die Angaben der **ISO 8655** hinausgehen (Abb. 12). Die Motorkolbenbürette TITRONIC® 500 (Abb.13) übertrifft bspw. die geforderten Normwerte.

Kriterien für die Auswahl einer Motorkolbenbürette könnten sein:

- Genauigkeit
- Automatisches Füllen
- Automatisierbarkeit
- Schnittstellen
- Wechselaufsätze
- Handhabung

Table 1 - Maximum permissible errors for motor-driven piston burettes

Nominal volume ml	Maximum permissible systematic error		Maximum permissible random error	
	± %	± µl ^a	± % ^b	µl ^c
≤ 1	0,6	6,0	0,1	1,0
2	0,5	10	0,1	2,0
5	0,3	15	0,1	5,0
10	0,2	20	0,07	7,0
20	0,2	40	0,07	14
25	0,2	50	0,07	17,5
50	0,2	100	0,05	25
100	0,2	200	0,03	30

^a Expressed as the deviation of the mean of a tenfold measurement from the nominal volume or from the selected volume, (see ISO 8655-6:202, 8.4).

^b Expressed as the coefficient of variation of a measurement (see ISO 8655-6:202, 8.5).

^c Expressed as the repeatability standard deviation of a tenfold measurement (see ISO 8655-6:202, 8.5).

Abb. 12 Genauigkeit von Motorkolbenbüretten **ISO 8655 Teil 3 [2]**



Abb. 13 Motorkolbenbürette TITRONIC® 500 mit Wechsellaufsatz

2.3 Überprüfung des richtigen Volumens

Die Prüfung der Volumenrichtigkeit der Büretten erfolgt üblicherweise nach **ISO 8655 Teil 6** und wird in einer Prüftabelle dokumentiert (Abb. 14).

Es werden je 10 Dosierungen bei 10%, 50% und 100% des Zylindervolumens mit Wasser (mit definierter Reinheit) auf einer Analysenwaage durchgeführt. Für diese 30 Dosierungen werden die Wiegeergebnisse mit einem Zahlenfaktor Z (siehe Abb. 5) multipliziert.

Die Differenz des Mittelwertes wird mit dem angezeigten Volumen verglichen. Aus der Differenz wird der systematische Fehler berechnet. Die „Schwankungen“ werden als die relative Standardabweichung berechnet und stellen den zufälligen Fehler dar.

Die Berechnungsformeln lauten:

$$V_i = m_i \cdot Z$$

$$\bar{V} = \frac{1}{10} * \sum_{i=1}^n V_i$$

$$e_s = 100(\bar{V} - V_s) / V_0$$

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n-1}}$$

$$cv = 100 \frac{s_r}{\bar{V}} * \frac{V_s}{V_0}$$

- V_i Dosiertes Einzelvolumen
- m_i Gewicht in [g] dieses Einzelvolumens
- \bar{V} Mittelwert der gleichen 10 Volumina
- e_s Relativer systematischer Fehler der Einzelmessung
- s_r Zufälliger Fehler als die Standardabweichung
- cv Relativer, zufälliger Fehler
- V_s Sollvolumen
- V_0 Nennvolumen Zylinder

Nr.	% Zylinder (Ex)	Angezeigtes Volumen [ml]	Gewicht [g]	Berechnetes Volumen [ml]	Differenz (Sollvol.-Istvol.) [ml]	Systematische Messabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]
1	10	2,0000	1,9870	1,9940	0,0060	0,0368	0,0056
2			1,9850	1,9919	0,0081		
3			1,9950	2,0020	-0,0020		
4			1,9820	1,9889	0,0111		
5			1,9790	1,9859	0,0141		
6			1,9850	1,9919	0,0081		
7			1,9780	1,9849	0,0151		
8			1,9940	2,0010	-0,0010		
9			1,9900	1,9970	0,0030		
10			1,9820	1,9889	0,0111		

Abb. 14 Prüfung nach **ISO 8655 Teil 6**:
hier sind die ersten 10 Dosierungen eines 20 ml Aufsatzes angegeben.

2.4 Reinigung und Pflege

Alle Kolbenbüretten benötigen einen geringen aber sorgfältigen Pflegeaufwand. Am Beispiel der Motorkolbenbüretten soll dies im Detail gezeigt werden (Abb.15). Natürlich ist die Pflege auch von der Art und Häufigkeit ihres Einsatzes abhängig (Abb.16).

Ein wichtigstes Element ist die Dichtung zwischen Kolben und Glaswand des Zylinders. Sind die Dichtlippen undicht, müssen Kolben und/oder Zylinder ausgetauscht werden.

Spätestens wenn der Raum zwischen den beiden unteren Dichtlippen (Abb. 17) mit Flüssigkeit gefüllt ist, wird ein Austausch zwingend notwendig. Wird das Dosiersystem länger als zwei Wochen nicht eingesetzt, empfehlen wir, den Dosieraufsatz zu leeren und zu reinigen. Dies gilt insbesondere bei den unter „Starke Beanspruchung“ genannten Betriebsbedingungen. Wird dies unterlassen, kann der Kolben oder das Ventil undicht werden und das Titriergerät wird beschädigt.

Wir empfehlen folgende Prüf- und Wartungsarbeiten	Starke Beanspruchung	Normale Beanspruchung
Einfache Reinigung: • Äußerliches Abwischen von Chemikalienspritzer	Immer bei Gebrauch, wenn erforderlich	Immer bei Gebrauch, wenn erforderlich
Sichtprüfung: • Auf Undichtigkeit im Bereich des Dosiersystems prüfen? • Ist der Kolben dicht? • Ist das Ventil dicht? • Titrierspitze frei?	Wöchentlich, und bei Wiederinbetriebnahme	Monatlich, und bei Wiederinbetriebnahme
Grundreinigung des Dosiersystems: • Alle Teile des Dosiersystems einzeln reinigen.	Alle drei Monate	Wenn erforderlich
Technische Prüfung: • Prüfung auf Luftblasen im Dosiersystem. • Sichtprüfung • Elektrische Anschlüsse überprüfen	Halbjährlich, und bei Wiederinbetriebnahme	Halbjährlich, und bei Wiederinbetriebnahme
Überprüfung des Volumens nach ISO 8655: • Grundreinigung durchführen • Prüfung nach ISO 8655 Teil 6 oder Teil 7	Halbjährlich	Jährlich

Abb. 15 *Wartungs- und Prüfplan an Kolbenbüretten*

<p>Starke Beanspruchung: Einsatz von konzentrierten Lösungen, Reagenzien und Chemikalien (> 0,5 mol/l); Chemikalien, die Glas angreifen wie Fluoride, Phosphate, Alkalilösungen; Lösungen die zum Auskristallisieren neigen; Fe(III)Chlorid-Lösungen; Oxidierende und korrodierende Lösungen wie Iod, Kaliumpermanganat, Cer(IV), Karl Fischer-Titriermittel, HCl; Lösungen mit einer Viskosität > 5 mm²/s; Einsatz häufig, täglich.</p> <p>Normale Beanspruchung: Einsatz von zum Beispiel nicht Glas angreifenden, nicht kristallisierenden oder nicht korrodierenden Lösungen, Reagenzien und Chemikalien (< 0,5 mol/l).</p>

Abb. 16 *Beanspruchung von Büretten*

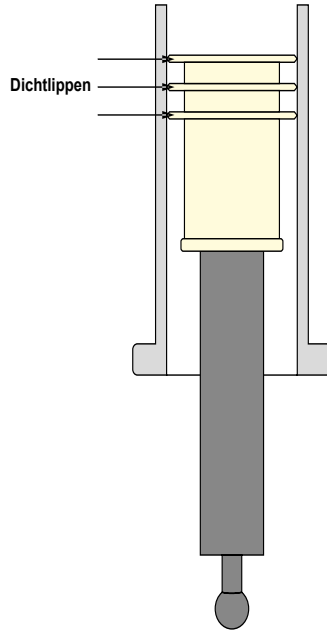


Abb. 17 Zwischen den Dichtlippen darf keine Flüssigkeit stehen

2.5 Manuelle Titration

Die manuelle Titration kann mit einfachen Glasbüretten oder mit Kolbenbüretten durchgeführt werden. Sie hat nach wie vor ihre Berechtigung, wenn es darum geht, mit minimalem Aufwand sehr selten einzelne Gehaltsbestimmungen durchzuführen.

Die manuelle Titration (Abb.18) ist noch in vielen älteren Normen als vorgeschriebene Methoden enthalten. Dennoch haben sich heute die automatisierten Verfahren durchgesetzt. Sie lassen sich analog zu den „alten“ Methoden umsetzen, optimieren und beschleunigen die Abläufe.

Bei der manuellen Titration wird meist mit einem Indikator gearbeitet, der am EQ seine Farbe ändert.

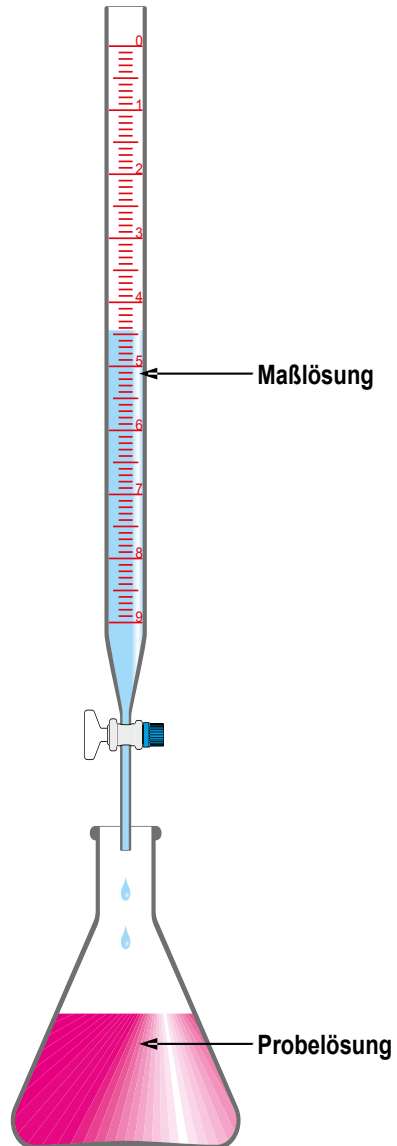


Abb. 18 Manuelle Titration mit der Probenlösung in einem Erlenmeyer Kolben und dem Reagenz in einer Glasbürette

Titrationen Fibel

Für fast alle Titrations gibt es Indikatoren. Am häufigsten sind Säure-Base-, Redox- und Metall-Indikatoren (Abb. 19, allgemeine Übersicht in [16]). Bei der Säure-Titration mit Natronlauge wird oft Phenolphthalein eingesetzt, das im Endpunkt von farblos nach rosa umschlägt (Abb. 20). Bei einigen Titrations ändert sich die Farbe auch durch das Titriermittel selbst, so dass kein Indikator zugegeben werden muss, z.B. bei Kaliumpermanganat.

Farbindikatoren haben einige erhebliche Nachteile:

- Sie sind für stark gefärbte Proben nicht geeignet
- Die Farbänderungen werden subjektiv wahrgenommen
- Die Farbänderungen sind oft nur vorübergehend oder schleppend
- Die Indikatoren ändern ihre Farbe in einem größeren Umschlagbereich und nehmen an der Reaktion teil.

Indikator	Umschlagbereich	Farbumschlag	Herstellung
Bromphenolblau	3,0 – 4,6	gelb-violett	0,1 g, Ethanol (20%)
Kongorot	3,0 – 5,2	blau-rot	0,1 g, Wasser
Methylorange	3,1 – 4,4	rot-gelborange	0,04 g, Wasser
Bromkresolgrün	3,8 – 5,4	gelb-blau	0,1 g, Ethanol (20%)
2,5-Dinitrophenol	4,0 – 5,8	farblos-gelb	0,05-0,1 g, Ethanol (20%)
Alizarin S	4,3 – 6,3	gelb-violett	0,1 g, Wasser
Methylrot	4,4 – 6,2	rot-gelb	0,1 g, Ethanol
Lackmus	5,0 – 8,0	rot-blau	0,2 g, Ethanol
Bromkresolpurpur	5,2 – 6,8	gelb-purpuru	0,1 g, Ethanol (20%)
Bromphenolrot	5,2 – 6,8	gelb-purpuru	0,1 g, Ethanol (20%)
Bromthymolblau	6,0 – 7,6	gelb-blau	0,1 g, Ethanol (20%)
Phenolrot	6,4 – 8,2	gelb-rot	0,1 g, Ethanol (20%)
Neutralrot	6,8 – 8,0	rot-gelb	0,1 g, Ethanol (70%)
Phenolphthalein	8,2 – 9,8	farblos-rot	0,1 g, Ethanol
Thymolphthalein	9,3 – 10,5	farblos-blau	0,04-0,1 g, Ethanol (50%)

Abb. 19 Einige Beispiele von Säure Base Indikatoren mit Umschlagsbereich, Farbumschlag und Herstellung [16]

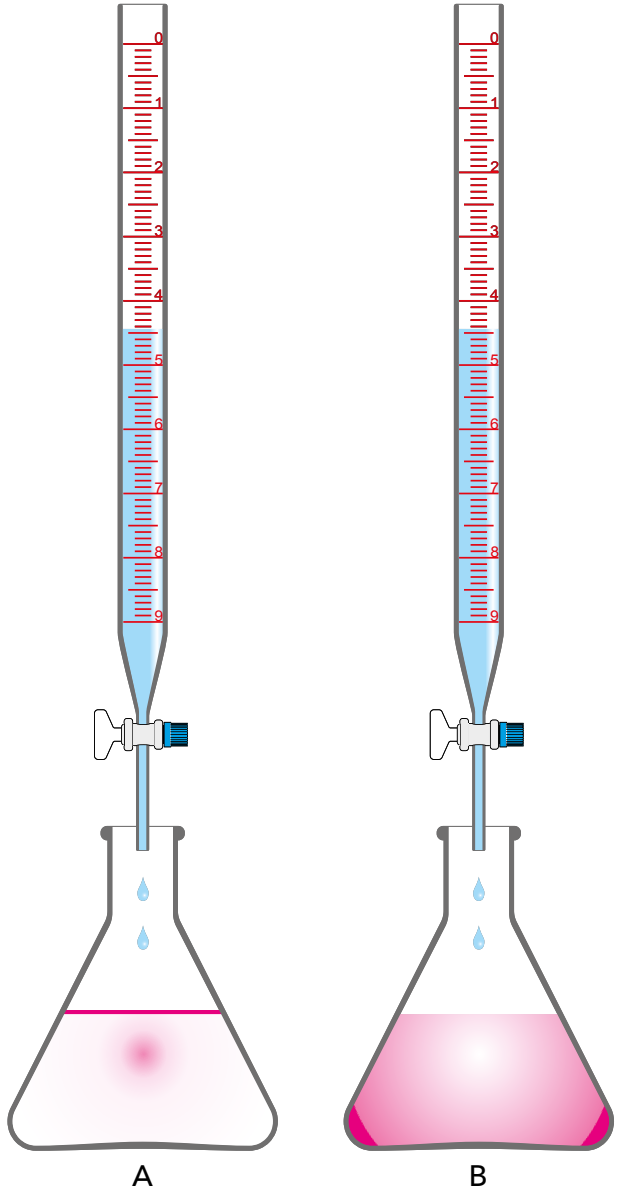


Abb. 20 Säure Titration mit Natronlauge, mit Phenolphthalein als Indikator; kurz vor dem EQ (A) und am EQ (B)



Abb. 21 Moderner Titrator TitroLine® mit Probenwechsler im Einsatz

2.6 Vergleich manuelle und automatische Titration

Auch wenn heute noch manuelle Titrations durchgeföhrt werden, sprechen die vielen Vorteile für den Einsatz eines automatischen Titrators (Abb. 21).

In Abb. 22 werden die beiden Anwendungsformen verglichen. Die manuelle Titration ist oftmals schneller. Die Dauer der Titration setzt sich aus der Reaktionsdauer und der Dauer der Einstellung des Sensorpotentials zusammen.

Bei der manuellen Titration entfällt der Sensor und damit auch dessen Einfluss auf die Gesamttitrationsdauer. Bei langsamen Reaktionen kann eine zu schnelle manuelle Titration zu Über- oder Unterbefunden führen. So sind z.B. einige Redoxreaktionen so langsam, dass sie bei höheren Temperaturen verlaufen oder Katalysatoren zugesetzt werden müssen. Hier besteht die Gefahr, dass die Titration bei der manuellen Bestimmung zu schnell ist und die chemische Umsetzung nicht folgen kann.

Manuelle Titration	Automatische Titration
<input checked="" type="checkbox"/> sehr schnell	<input checked="" type="checkbox"/> schnell
<input checked="" type="checkbox"/> genau	<input checked="" type="checkbox"/> sehr genau
<input checked="" type="checkbox"/> einfach	<input checked="" type="checkbox"/> nach Implementierung einfach
<input checked="" type="checkbox"/> vielseitig	<input checked="" type="checkbox"/> vielseitig
<input checked="" type="checkbox"/> sehr viele Normen und Vorschriften	<input checked="" type="checkbox"/> sehr viele Normen und Vorschriften
<input checked="" type="checkbox"/> Nachvollziehbarkeit	<input checked="" type="checkbox"/> Nachvollziehbarkeit, Dokumentation
<input checked="" type="checkbox"/> Vergleichbarkeit	<input checked="" type="checkbox"/> Richtigkeit und Vergleichbarkeit
<input checked="" type="checkbox"/> Automatisierbarkeit	<input checked="" type="checkbox"/> Automatisierbarkeit

Abb. 22 Vergleich von manueller und automatischer Titration

Titrationen Fibel

Die automatische potentiometrische Titration arbeiten driftkontrolliert, d.h. mittels Sensors kann der Fortschritt der Reaktion überwacht werden. Bei der manuellen Titration mit Indikatoren wird so lange titriert, bis die Farbe umschlägt. Bei der Gehaltsberechnung wird also genau ein Punkt der gesamten Titration zur Auswertung herangezogen. Es gibt somit keine Möglichkeit, Informationen zu erhalten über:

- Reaktionsverlauf
- Signal/Rausch-Verhältnis
- Verhalten direkt vor und nach dem Endpunkt
- Merkmale für eine Unsicherheitsbetrachtung
- Gibt es mehrere „Endpunkte“?

Bei der potentiometrischen Titration liegt die gesamte Titrationskurve vor und damit auch Bewertungskriterien zu den obigen Punkten. Zudem werden für eine Äquivalenzpunkt-Berechnung mehrere Messpunkte im Bereich des Äquivalenzpunktes herangezogen.

Bei der Endpunkt-Titration wird ebenfalls auf einen Punkt titriert. Die direkte potentiometrische Umsetzung einer manuellen Titration ist also eine Endpunkt-Titration auf den Punkt, bei dem der Indikator seine Farbe ändert. Im Gegensatz zur manuellen Titration steht auch hier zur Bewertung eine komplette Titrationskurve zur Verfügung.

In Abb. 23 ist der Äquivalenzpunkt bei pH 7,42. Der Farbumschlag beginnt bei pH 6,80, eine Endpunkt-Titration würde man bei pH 7,00 beenden. Da die Titrationskurve jedoch sehr steil ist, sind Unterschiede im Verbrauch, welcher ja die Messeinheit der Titration ist, sehr gering. Bei flachen Titrationskurven können im Gegensatz dazu erhebliche Unterschiede auftreten. Die drei unterschiedlichen Detektionen (optisch-manuell, EP-Titration und EQ-Titration) müssen daher als (etwas) unterschiedliche Methoden aufgefasst werden.

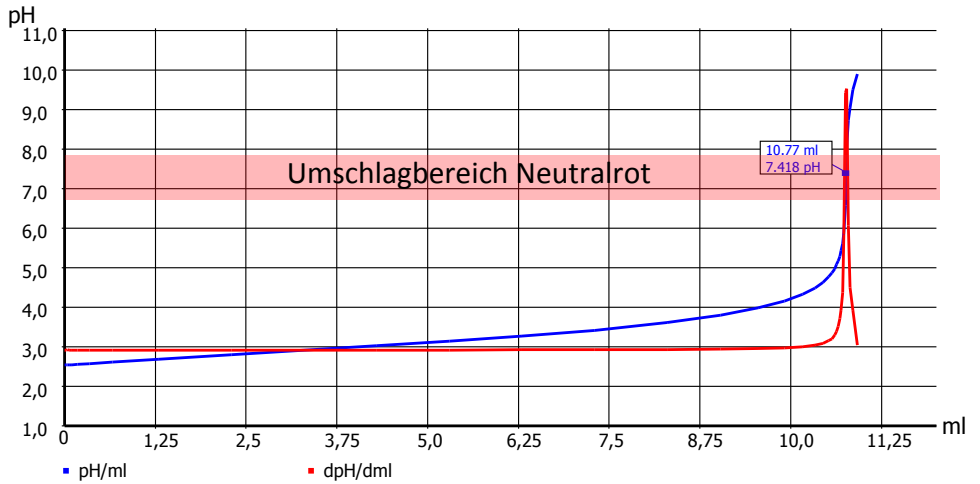


Abb. 23 Umschlagsbereich und Äquivalenzpunkt bei geeignetem Indikator

KAPITEL 3

PROBENHANDHABUNG

3.1 Grundlagen

Probennahme und Homogenisierung sind wichtige Voraussetzungen, um ein „richtiges“ Ergebnis erzielen zu können.

Beim Transport einer Probe kann nicht immer sicherstellt gestellt werden, dass diese bei der Ankunft unverändert ist. Ein Beispiel sind Proben, die Feuchtigkeit aufnehmen oder abgeben können. Es gibt nur wenige Verpackungen, die wirklich absolut wasserdampfdicht sind. Viele Kunststoffflaschen sind in einem geringen Umfang wasserdampfdurchlässig. Auch Temperaturschwankungen und andere Einflüsse des Transports sollten bedacht werden. Deshalb muss schon bei der Probennahme darauf geachtet werden, wie diese transportiert werden kann, ohne dass sie sich verändert.

Eine Probe muss in jedem Fall erst in eine homogene, gelöste Form gebracht werden, um titriert werden zu können. Dies geschieht nach dem Schema in Abb. 24. Dafür ist es wichtig, genügend Probe aus dem Material zu entnehmen, da nicht immer sichergestellt ist, dass der Gehalt einer Probe in einem Material homogen verteilt ist. Folgende Punkte sollten dabei beachtet werden:

- Gibt es bei flüssigen Proben einen Bodensatz?
- Gibt es einen Konzentrationsunterschied durch einen Temperaturunterschied im Gefäß?
- Handelt es sich um natürliche Proben, die z.B. eine Schale und einen Innenteil haben?
- Haben die Proben eine Beschichtung?
- Nimmt die Oberfläche Feuchtigkeit auf?

Ein weiterer Punkt ist die Freisetzung des Parameters, der bestimmt werden soll. So ist z.B. der Chlorid-Gehalt im Käse ein wichtiger Indikator für die Haltbarkeit und den Geschmack. Ist nicht genügend Chlorid im Käse, verdirbt er. Ist zu viel Salz im Käse, schmeckt er nicht. Zur Bestimmung des Chloridgehaltes kann durchaus ein Stück Käse (etwa 0,5 bis 1 g) in ein Becherglas gegeben und mit Wasser aufgefüllt werden. Damit passiert aber fast nichts. Der Käse schwimmt im Wasser und das Salz bleibt im Käse. Erst mit erhöhter Temperatur und einem Homogenisator gelingt die weitgehend vollständige Freisetzung des Salzes.

Ein Homogenisator kann bei der Probenvorbereitung vieler Proben gewinnbringend eingesetzt werden. Er kann viele Lebensmittelproben schneller zerkleinern und für eine feine Verteilung sorgen. Dabei werden die zu bestimmenden Analysenkomponenten aus den Proben von Wasser oder Lösungsmittel freigesetzt und gleichzeitig gut verteilt.

Feste Probe	<ul style="list-style-type: none">• Zerkleinern• Homogenisieren• Auflösen
Flüssige Probe	<ul style="list-style-type: none">• Auflösen• Homogenisieren
Gasförmige Probe	<ul style="list-style-type: none">• In einem Lösungsmittel absorbieren

Abb. 24 Bearbeitung von Proben

Bei speziellen Titrationen muss im Vorfeld eine Strategie erarbeitet werden, um sicherzustellen, dass die zuzubestimmende Größe auch quantitativ erhalten wird. Abb. 25 verdeutlicht das Vorgehen. Bei der Wasserbestimmung, z.B. nach Karl Fischer, wird versucht, die Probe vollständig zu lösen. Ist das nicht möglich, muss das Wasser der Probe in einem Ofen verdampft werden oder es wird nur das anhaftende Wasser ermittelt. Es wird versucht, die Dauer des Löseprozesses und die Polarität des Lösungsmittels zu verändern, oder die Temperatur zu erhöhen. Zur Veränderung der Polarität wird mit unterschiedlichen Lösungsmitteln oder Gemischen gearbeitet.

3.2 Direktes Volumen

In den meisten Fällen der allgemeinen Titration wird ein bestimmtes Volumen der Probe direkt in das Titriergefäß pipetiert. Bei Volumina bis 5 ml hat sich die Kolbenhubpipette bewährt. Bei Volumina über 5 ml bis 100 ml ist die Vollpipette das Instrument der Wahl. Als Titrationsgefäß werden meist 50 bis 150 ml Bechergläser verwendet. Die Proben werden dann soweit mit Lösungsmittel, meist Wasser aufgefüllt, dass die Titrierspitze und die Elektrode in die Lösung eintauchen. Bei der Elektrode muss das Diaphragma mit Lösungsmittel bedeckt sein.

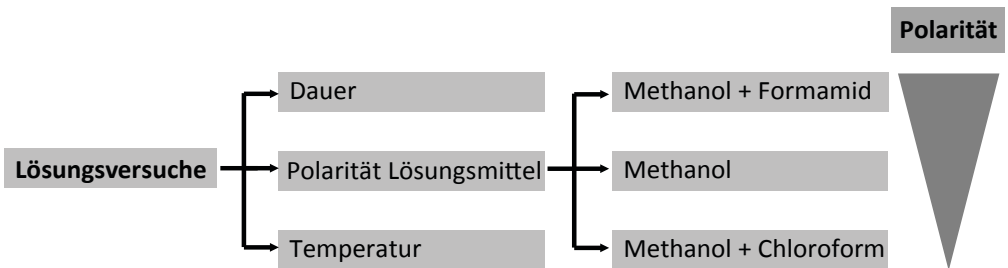


Abb. 25 Probenvorbereitung für KF-Titration

3.3 Direkte Einwaage

Lösliche Proben werden direkt in das Titrationsgefäß eingewogen. Die direkte Einwaage sollte über 100 mg liegen. Ansonsten empfiehlt sich das Verfahren, wie es in Abschnitt 3.4 beschrieben ist. Die festen Proben werden ebenfalls mit Lösungsmittel aufgefüllt wie es bei den Lösungen beschrieben ist.

3.4 Aliquotieren

Nicht immer kann ein Muster als feste oder flüssige Probe direkt für eine Titration eingesetzt werden. So kann ein hoher Gehalt in einer Probe die Titration mit einer hohen Konzentration des Titriermittels erfordern oder einen hohen Verbrauchs bewirken. Dadurch kann es zu hohen Kosten (z.B. bei Silbernitrat), zu langen Titrationszeiten oder zu einer ungünstigen Handhabung (z.B. durch große Volumina) kommen. Oft sind durch den Grad der Automatisierung die Größen der Probengefäße vorgegeben und damit auch die Probenmengen limitiert. Zudem erfordert die hohe Genauigkeit der Motor Kolbenbüretten keine hohen

Verbräuche mehr, um ein sicheres Ergebnis zu erhalten. Proben mit hohem Gehalt werden daher oft in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt um davon für die Titration ein bestimmtes Aliquot einzusetzen.

Beispiel:

5 ml einer hoch konzentrierten Probe werden auf 100 ml in einem Messkolben aufgefüllt. Davon werden 20 ml mit einer Vollpipette für die Bestimmung entnommen.

Die Berechnungsformel für ein Ergebnis in [mol/l] lautet ohne Verdünnungsschritt:

$$\text{Ergebnis [mol/l]} = \frac{\text{Verbrauch [ml]} \times \text{Konzentration des Titriermittels [mol/l]}}{\text{Probenvolumen [ml]}}$$

Da die 5 ml Probe auf 100 ml verdünnt sind, enthält jedes ml dieser Verdünnung 0,05 ml Originalprobe, bei 20 ml Verdünnung also 1,00 ml Originalprobe:

$$\text{Ergebnis [mol/l]} = \frac{\text{Verbrauch [ml]} \times \text{Konzentration des Titriermittels [mol/l]}}{\text{Volumen Aliquot [ml]} \times 5/100}$$

3.5 Kleine Feststoffmengen einwiegen

Feste Proben werden oft direkt in ein Becherglas eingewogen, gelöst oder homogenisiert und titriert. Dafür ist die 4-stellige Analysenwaage das richtige Instrument. Dennoch ist die Handhabung bei Einwaagen unter 100 mg schwierig und oft mit großen Fehlern behaftet. Das kann an der Waage oder der Handhabung der Probe liegen, aber auch an den Aufstellbedingungen der Waage an ihrem Ort.

Bei vielen festen Proben kann die Genauigkeit um eine Größenordnung gesteigert werden, wenn mit der in (Abb. 26) dargestellten Vorgehensweise gearbeitet wird.

Es wird eine größere Menge der Probe eingewogen (z.B. 5,8443 g NaCl), dazu Wasser in einer größeren Menge (z.B. 95,000 g). Von dieser Lösung wird eine Teilmenge entnommen und wieder gewogen (z.B. 1,0000 g). Der NaCl-Anteil kann nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$\text{Probenanteil [g]} = \frac{T \cdot E}{E + W}$$

Beispiel Natriumchlorid (Salz)

Symb.	Beschreibung	Beispielwerte	Einheit
(E)	Einwaage des Salzes	5,8443	[g]
(W)	Wasser wird zugewogen	95,000	[g]
(G)	(G = E + W) Gesamtgewicht	100,844(3)	[g]
(T)	(T) Teilmenge zur Titration wiegen	1,0000	[g]
PA	Die Teilmenge enthält Natriumchlorid Probenanteil = $T \cdot E / (E + W)$	= 5,8443 * 1,0000 / 100,8443 = 0,057953	[g]

Abb. 26 Berechnung einer Teilmenge (PA) bei gravimetrischer Herstellung der Lösung

In der Praxis hat sich hierbei folgendes Vorgehen bewährt:

Die Lösung wird in eine Spritze gezogen, diese auf eine Analysenwaage gestellt und tariert (Abb.27). Eine beliebige Teilmenge wird aus der Spritze ins Titrationsgefäß gegeben und die Spritze zurück gewogen.

Die direkte Einwaage von NaCl mit 0,0580 g hätte schon durch die Waage eine Unsicherheit von $\pm 0,0002$ g. Handhabungsfehler und andere Einflüsse sind dabei noch nicht mit einbezogen.

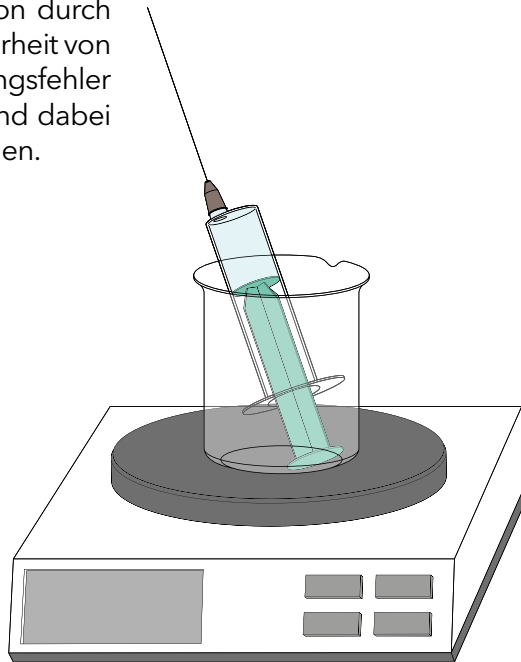


Abb. 27 Spritze mit Probe auf Analysenwaage

KAPITEL 4

SENSOREN UND REAGENZIEN

4.1 Übersicht Sensoren

Die folgenden Elektroden gehören zur Standardausrüstung eines Titrationslabors:

- pH-Einstabmesskette mit Platindiaphragma (für alle wässrigen Säure-Base-Titrationen)



- Silber-Einstabmesskette (für die Bestimmung von z.B. Chlorid,...)



- Platin-Einstabmesskette (für alle Redoxreaktionen)



- Platin-Doppelelektrode
(für reversible Redoxreaktionen mit Dead Stop Detektion)



- pH-Einstabmesskette mit Schliffdiaphragma (mit organischen Elektrolytlösungen für die Titration in organischen Lösungen)



- Ionensensitive Elektroden (ISE), wie Ca-Elektrode, Cu-Elektrode, Fluorid-Elektrode als Einstabmesskette oder mit separater Bezugs-elektrode (je nach Aufgabe und Art der Proben)



Einzelne Elektrodenpotentiale können nicht direkt gemessen werden, sondern nur die Differenz zweier Elektrodenpotentiale. Deshalb muss immer eine Kombination aus Indikator- und Bezugselektrode verwendet werden. Das Potential der Bezugselektrode darf sich während der Titration nicht ändern. Es kann entweder eine kombinierte Messkette, oder getrennte Indikator- und Referenzelektroden eingesetzt werden (vgl. Abb. 28).

Details zu den Messketten sind in unserer pH-Fibel [\[5\]](#) ausführlich dargestellt.

Heute werden meist Einstabmessketten, also kombinierte Elektroden, die Indikator- und Referenzelektrode enthalten, eingesetzt. In speziellen Fällen wird eine Indikatorelektrode zusammen mit einer separaten Bezugselektrode verwendet. Bei ISE Elektroden werden oft getrennte Messketten eingesetzt, da die Haltbarkeit - in Abhängigkeit der Anwendung - von Indikator- und Bezugselektroden unterschiedlich sind.

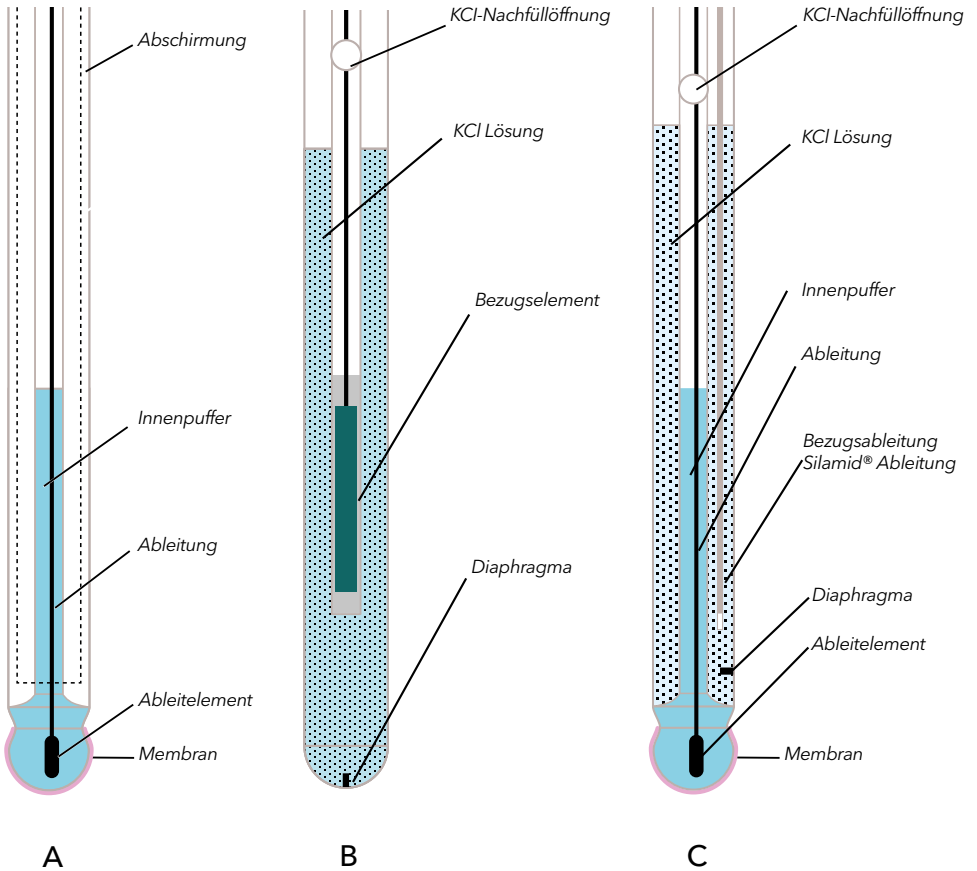


Abb. 28
 pH-Indikatorelektrode (A), Bezugsselektrode (B) und kombinierte Messkette (C) [5]

Titrationen Fibel

Die leitende Verbindung der Bezugselektrode wird über das Diaphragma hergestellt. Hier muss bei Elektroden mit Flüssig-elektrolyt stets eine kleine Menge des Bezugselektrolyten ausfließen. Die eingesetzten Diaphragmen werden in Abb. 29 gezeigt.

Für Titrations werden meist Elektroden mit Platindiaphragma eingesetzt. Für Anwendungen in organischen Lösemitteln sind Elektroden mit Schliffdiaphragma zu empfehlen, da diese durch den höheren Ausfluss weniger zum Verstopfen neigen.

Zu beachten ist bei Verwendung einer Glaselektrode als Bezugselektrode, dass die Glaselektrode aufgrund ihres hohen Widerstandes an den hochohmigen Messeingang angeschlossen werden muss und nicht am Messeingang für die Bezugselektrode. Die Titrationskurven ändern dadurch ihre Richtung.


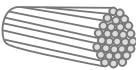
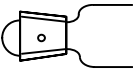


	Typ	Widerstand	Ausfluss	Anwendungseigenschaften
	Keramik	1 kΩ	0,2 ml/d	+ allgemeine Anwendung. Robust, - zerklüftete Hohlräume sind Haftstellen für Ablagerungen und chemische Reaktionen Neigen zu Verschmutzung/Verstopfung
	Platin	0,5 kΩ	1 ml/d	+ universal, schnelle Einstellung, konstant, verschmutzungsunempfindlich, saubere definierte Ausflusskanäle, weniger Diffusionsspannung - nur chemisch reinigen, nicht mechanisch
	Schliff	0,2 kΩ	3 ml/d	+ Emulsion, Pasten, Reinstwasser, leichtes Reinigen - Ausflussabweichungen durch unterschiedliches Aufsetzen des Schlifffes; Schliffösen bei Innenüberdruck erschwert, filigran
	Ringspalt	0,1 kΩ	Fest-elektrolyt	+ Ringspalt symmetrisch, leichte Handhabung, verschmutzungsunempfindlich - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich
	Faser	1 kΩ	Fest-elektrolyt	+ schnelle Einstellung, leichte Handhabung - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich

Abb. 29 Diaphragmatypen [5]

4.2 Elektrolytlösungen

Die Bezugselektroden können ihre Ionen auf unterschiedliche Art und Weise zur Verfügung stellen:

- Festelektrolyt
- Angedickter Flüssigelektrolyt
- Flüssigelektrolyt unterschiedlicher Konzentration

Als Elektrolyt wird meist KCl 3 mol/l verwendet. In Silber-einstabmessketten wird KNO_3 2 mol/l mit KCl 0,001 mol/l eingesetzt, da hier so wenig Chlorid wie möglich austreten sollte. Bei einigen Tensid-Titrationen empfiehlt sich Natriumchlorid, in organischen Lösungsmitteln wird je nach Lösungsmittel LiCl in Ethanol oder Eisessig verwendet.

4.3 Kalibration von Elektroden

Es werden nur pH-Elektroden in wässrigen Lösungen kalibriert. Nach **DIN 19268** tragen die Puffer den größten Unsicherheitsfaktor zur Kalibration bei. Die stabilsten Puffer sind z.B. die Puffer 4,00 pH, 4,01 pH, 6,87 pH, 7,00 pH. Alkalische Puffer können CO_2 aufnehmen, haben eine größere Temperaturabhängigkeit und sind je nach Zusammensetzung stärker von Pilzwachstum und Bakterienbefall betroffen. Da sich die Elektroden sehr linear verhalten, besteht keine Veranlassung eine Kalibration mit mehr als 2 Puffern durchzuführen, auch nicht, wenn außerhalb des Bereichs von pH 4 bis 7 gemessen wird. Eine Kalibration ist nur zwingend notwendig, wenn eine Endpunkt-Titration auf einen festen pH-Wert durchgeführt wird. Bei einer Titration mit EQ Auswertung kommt es nur auf die Änderung des Messwertes an, und nicht auf den Wert selbst. Das Maximum der ersten Ableitung wird für die EQ-Berechnung herangezogen. Allerdings sind die Kalibrationswerte ein Qualitätskriterium für die Elektrode.

Titrationen Fibel

Es werden die Steilheit und der Nullpunkt berechnet. Deren Grenzwerte hängen von den eigenen Anforderungen an die Messunsicherheit ab. Weit verbreitet sind die folgenden Grenzen, innerhalb derer eine Elektrode noch als vertrauenswürdig gilt:

- Steilheit > 95 % bis 102 %
- Nullpunkt pH 6,5 bis pH 7,2

Oft sind Steilheit der Elektrode und Einstellgeschwindigkeit miteinander verknüpft. Eine langsame Elektrode hat auch eine niedrige Steilheit. Für die Titration ist das Einstellverhalten wichtig. Wir empfehlen einen Austausch bei einer Steilheit unter 95 %. Zu langsame Elektroden können zu Fehlern führen: Wird mit einer zu langsamen Elektrode titriert, wird häufig ein zu hoher Wert gefunden.

Alle anderen Elektroden werden durch die Titration eines Standards und Bewertung der Titrationskurve geprüft.

Die Kriterien sind dabei:

- (1) Wird der Gehalt wiedergefunden?
- (2) Ist der EQ in erwarteten Potential-Bereich (Abb. 30 ①)?
- (3) Dauert die Titration länger als normal?
- (4) Sind die Start- und Stopp-Potentiale im erwarteten Bereich (Abb. 30 ② und ③)?
- (5) Hat die erste Ableitung die übliche Höhe oder den üblichen Wert im Maximum?
- (6) Ist die Titration rauschfrei?

Wird eines oder sogar mehrere der Kriterien nicht eingehalten, sollte, nach eingehender Fehleranalyse die Elektrode getauscht werden.

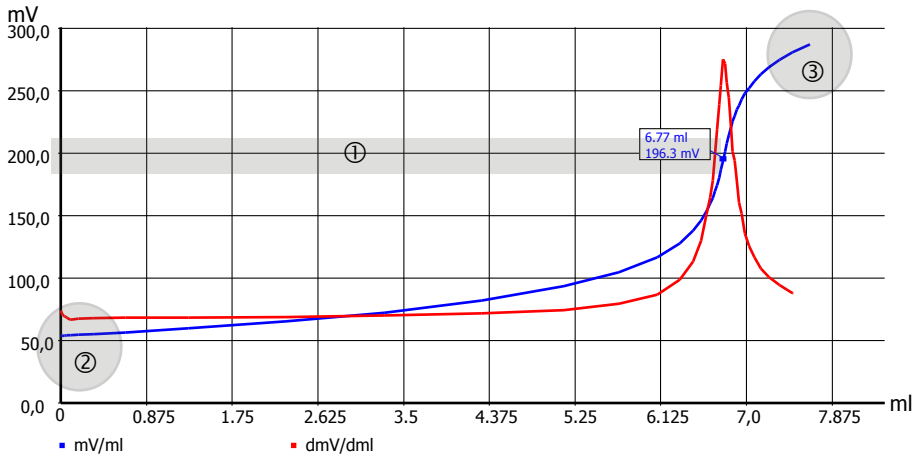


Abb. 30 Kriterien zur Bewertung der Elektrodenqualität

4.4 Reagenzien

Die meist verwendeten Reagenzien sind (geordnet nach der Häufigkeit ihrer Anwendungen):

- NaOH, Natronlauge (für die Bestimmung von Säuren in wässrigen Systemen)
- HCl, Salzsäure (für die Bestimmung von Basen, Carbonaten und Hydrogencarbonaten in wässrigen Systemen)
- Na₂EDTA (für komplexometrische Bestimmungen)
- HClO₄, Perchlorsäure in Eisessig (Bestimmung von Basen in organischen Lösungsmitteln)

Beim Einsatz der Reagenzien sind, neben den Sicherheitsbestimmungen, einige Dinge zu beachten:

Natronlauge

Natronlauge wird in einer Konzentration von 0,01 mol/l bis 1 mol/l eingesetzt. Die stark verdünnten Lösungen können CO₂ aus der Atmosphäre aufnehmen und damit ihren Gehalt verändern. Sie werden für sehr genaue Titrationen unter Schutzgas eingesetzt. Die Reagenzflaschen mit alkalischen Reagenzien werden mit CO₂ Absorptionsröhrchen verschlossen. Diese enthalten Natronkalk, einer Mischung von festem NaOH und Ca(OH)₂. Dieser muss regelmäßig ausgetauscht werden. Ein Indikator im Natronkalk zeigt den Austausch zu spät an. Höhere Konzentrationen als 0,1 mol/l können das Glas des Zylinders angreifen. Daher muss die Dichtigkeit der Kolben besonders beobachtet werden.

Salzsäure

Salzsäure in Konzentrationen bis 0,1 mol/l ist einfach in der Handhabung. In höherer Konzentration ist sie korrosiv und kann im Titrator Schäden verursachen. Es empfiehlt sich, den Aufsatz bei Nichtgebrauch vom Titrator abzunehmen.

Na₂EDTA

Na₂EDTA enthält etwas NaOH. Es gelten die gleichen Aspekte wie bei der Natronlauge. Es sind Konzentrationen von 0,01 mol/l bis 0,1 mol/l üblich.

AgNO₃

Silbernitrat ist über einen weiten Konzentrationsbereich einsetzbar und auch sehr stabil. Wegen des hohen Molekulargewichtes und der leichten Löslichkeit ist eine Silbernitrat-Maßlösung sehr genau herstellbar. Silbernitrat ist lichtempfindlich und muss in dunklen Flaschen aufbewahrt werden.

Na₂S₂O₃

Natriumthiosulfat ist ein Reduktionsmittel und wird bei käuflichen Titrimitteln stabilisiert. Stellt man es selber her, ist der Titer erst nach einiger Zeit stabil.

Ce(SO₄)₂

Cersulfat ist ein starkes Oxidationsmittel und muss entsprechend sorgfältig gehandhabt werden. Es ist korrosiv.

(NH₄)₂Fe₂(SO₄)₂

Ammoniumeisen(II)-sulfat ist ein Reduktionsmittel. Es wird oft mit Schwefelsäure stabilisiert und wirkt daher ätzend.

KOH in Ethanol oder Isopropanol

Kaliumhydroxid in Alkohol ist eine sehr starke Base. Es gelten hier die gleichen Hinweise wie bei Natronlauge.

HClO₄ in Eisessig

Perchlorsäure in Eisessig ist eine sehr starke Säure. Perchlorsäure wird meist 0,1 mol/l eingesetzt. Verdünntere Lösungen führen zu flacheren Titrationskurven.

4.5 Titerstellung

Die Titration ist eine Absolutmethode, die direkt auf die chemische Umsetzung zurückgeführt werden kann. Die Maßzahl ist dabei das Volumen an Titriermittel, das bei der Reaktion umgesetzt wird. Das setzt voraus, dass die Konzentration des Titriermittels wirklich stimmt. Es ist daher immer der erste Schritt einer Anwendung, dessen Konzentration genau zu bestimmen. Wird dies mit einem zertifizierten Standard durchgeführt, ist damit die Konzentration auf einen nationalen Standard (Urtiter-substanz) zurückzuführen und gleichzeitig seine Konzentration genau bestimmt. Die zertifizierten Standards müssen sorgfältig behandelt werden. Sie sollten trocken bei 15 – 25 °C in der verschlossenen Originalverpackung aufbewahrt werden. Ggf. müssen sie vor Verwendung getrocknet werden (Abb. 31).

Der Titer ist eine dimensionslose Zahl zur Korrektur der angegebenen Konzentration. Der Titer beträgt etwa 1,0.

$$\text{Titer} = \frac{W}{EQ * c * M}$$

Es wird bei der Titerbestimmung oft statt des Titers die reale Konzentration des Titrationmittels berechnet:

$$\text{reale Konzentration } T = \frac{W}{EQ * M}$$

In der Software der Titrationengeräte von SI Analytics® bezeichnet der Begriff „Titer“ die reale Konzentration und nicht den dimensionslose Faktor. Diese Begrifflichkeit verwenden wir auch bei den Beispielen für Titrationen in dieser Fibel.

$$T[\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationmittels
- W: Einwaage Standard / Probe in [g]
- EQ: Verbrauch Titrationmittel
- M: molare Masse des Standards
- B: Blindwert des Lösemittels
- F1, F2: variable Faktoren z.B. zur Umrechnung von Einheiten, Stöchiometrie
- c: Soll-Konzentration des Titrationmittels

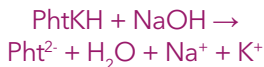
Anwendung	Urtitersubstanz	Formel	Molmasse [g/mol]	Trocknung
Acidimetrie	Natriumcarbonat Wasserfrei	Na_2CO_3	105,99	180 °C
	Tris(hydroxyl-methyl-aminomethan (TRIS))	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3$	121,14	105 °C
Alkalimetrie	Benzoessäure	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	-
	Kaliumhydrogenphthalat	$\text{C}_8\text{H}_5\text{K}_2\text{O}_4$	204,23	105 °C /3h
Argentometrie	Natriumchlorid	NaCl	58,443	110 °C
Karl-Fischer Titration	di-Natriumtartrat Dihydrat	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	230,08	-
Komplexometrie	Calciumcarbonat	CaCO_3	100,09	105 °C
	Zink	Zn	65,37	-
Oxidimetrie Cerimetrie	di-Arsentrioxid	As_2O_3	197,84	105 °C /3h
	di-Natriumoxalat	$\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$	133,999	105 °C
	Eisen(II)-ethylen-diammoniumsulfat	$(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	382,15	-
	Kaliumdichromat	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,19	105°C
	Kaliumiodat	KI_3	214,00	150 °C / 180 °C

Abb. 31 Urtitersubstanzen und Referenzmaterialien für die Titration

Titerstellung von Laugen

Laugen können mit Säuren eingestellt werden. Als Säuren kommen Kaliumhydrogenphthalat, Benzoesäure, Oxalsäuredihydrat oder Amidosulfonsäure in Frage. In Wasser oder Essigsäure als Lösungsmittel wird Kaliumhydrogenphthalat empfohlen, in organischen Lösungen, z.B. im pharmazeutischen Bereich wird in der Regel Benzoesäure verwendet.

Die Reaktionsgleichung für die Titerstellung mit Kaliumhydrogenphthalat ist:



Kaliumhydrogenphthalat (Abb. 32) ist in wässriger Lösung nur schwach dissoziiert. Die Titrationskurvesteigt daher ähnlich wie bei der Essigsäure zunächst an, um nach einem Plateau einen steilen Sprung zu zeigen. Der pK_{s2} -Wert beträgt 5,41.

Arbeitsvorschrift für die Titerstellung einer 0,1 mol/l NaOH

In ein 150 ml Becherglas werden ca. 200 mg Kaliumhydrogenphthalat mit einer Analysenwaage auf vier Stellen nach dem Komma genau eingewogen und mit entionisiertem, carbonatfreiem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt. Nach vollständiger Auflösung wird die Titration bis zu einem pH 11 oder auf einen Äquivalenzpunkt gestartet. Es wird der Äquivalenzpunkt ausgewertet. Der Verbrauch beträgt etwa 10 ml.

Handhabung des Standards

- Trocknen:
zwei Stunden bei 120 °C
- Lagerung:
Dicht verschlossen in der Originalverpackung, vor Licht und Feuchtigkeit schützen, bei Raumtemperatur (+15 – 25 °C)
- Mindestverwendbarkeit beachten

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Die Steilheit der pH-Elektrode ist für die wässrige Titration > 95 %
- Die NaOH-Lösung in der Vorratsflasche muss mit Natronkalk vor CO₂-Einfluss geschützt sein
- Alle Kristalle des Standards müssen beim Start der Titration vollständig aufgelöst sein

Berechnung des Titers

$$T[\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationsmittels
W: Einwaage Standard / Probe in [g]
EQ: Verbrauch Titrationsmittel in [ml]
B: Blindwert des Lösemittels in [ml]
M: 204,22 g/mol (molare Masse von Kaliumhydrogenphthalat)
F1: 1
F2: 1000 (Umrechnung ml - L)

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Dynamik: steil
- Keine Dämpfung
- Endkriterium 1 EQ mit Steigungswert 700 mV/ml und pH 11

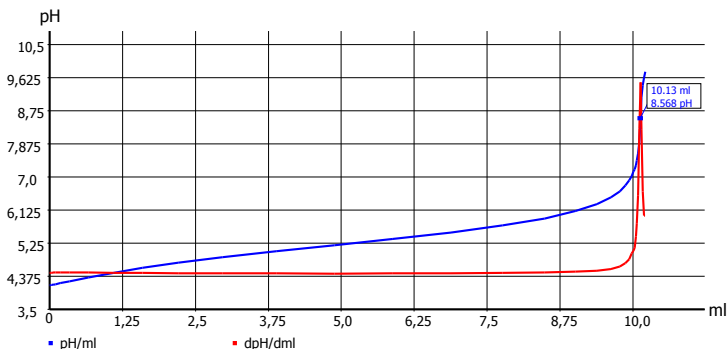
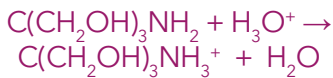


Abb. 32 Titerbestimmung einer 0,1 mol/l NaOH mit Kaliumhydrogenphthalat

Titerstellung von Säuren

Säuren können mit Basen eingestellt werden. Als Base kommen z.B. Natriumcarbonat und TRIS (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, oder nach IUPAC 2-Amino-2-hydroxymethyl-propane-1,3-diol) in Frage. Es wird TRIS empfohlen, da die Handhabung einfacher und sicherer ist.

Die Reaktionsgleichung für die Titerstellung mit TRIS ist:



Es ergibt sich eine fallende Titrationskurve (Abb. 33), die am EQ abgebrochen werden oder bei der nach Übertitration der EQ zurückgerechnet werden kann. Ist mit Carbonaten zu rechnen, ist die letztere Methode zu empfehlen.

Arbeitsvorschrift für die Titerstellung einer 0,1 mol/l HCl

In ein 150 ml Becherglas werden ca. 120 mg TRIS mit einer Analysenwaage auf vier Stellen nach dem Komma genau eingewogen und mit entionisiertem, carbonatfreiem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt. Nach vollständiger Auflösung wird die Titration bis zu einem pH 2,5 oder auf einen Äquivalenzpunkt gestartet. Es wird der Äquivalenzpunkt ausgewertet. Der Verbrauch beträgt etwa 10 ml.

Handhabung des Standards

- Trocknen:
24 Stunden über Trockenmittel im Exsikkator
- Lagerung:
Dicht verschlossen in der Originalverpackung, vor Licht und Feuchtigkeit schützen, bei Raumtemperatur (+15 – 25 °C)
- Mindestverwendbarkeit beachten

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Die Steilheit der pH-Elektrode ist für die wässrige Titration > 95 %
- Das zugegebene Lösungsmittel muss CO₂ frei sein
- Alle Kristalle des Standards müssen beim Start der Titration gelöst sein

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Dynamik: steil
- Keine Dämpfung
- Endkriterium 1 EQ mit Steigungswert 700 mV/ml und pH 2,5

Berechnung des Titers

$$T[\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationsmittels
W: Einwaage Standard / Probe in [g]
EQ: Verbrauch Titrationsmittel in [ml]
B: Blindwert des Lösemittels in [ml]
M: 121,14 g/mol (molare Masse von TRIS)
F1: 1
F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

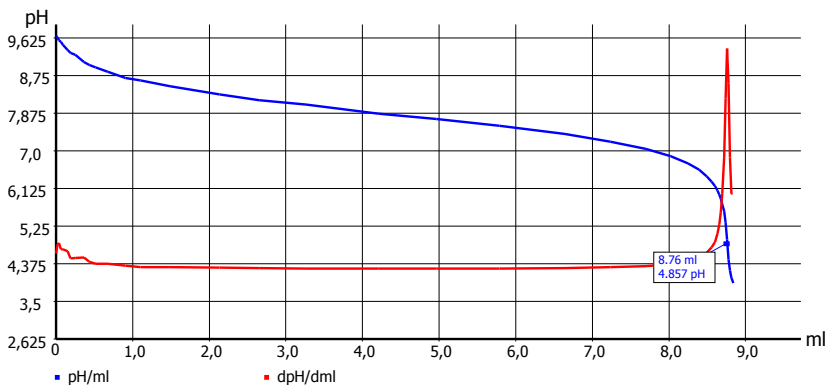
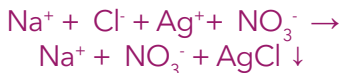


Abb. 33 Titerbestimmung einer 0,1 mol/l HCl mit TRIS

Titerstellung von Silbernitrat

Silbernitrat wird meist mit NaCl eingestellt. Dies ist als sekundärer NIST Standard verfügbar. KCl hätte zwar ein höheres Molekulargewicht, ist aber oft nicht in der notwendigen Reinheit verfügbar.

Die Reaktionsgleichung für die Titerstellung mit NaCl ist:



Es ergibt sich eine steigende Titrationskurve (Abb. 34), die am EQ abgebrochen werden oder bei der nach Übertitration der EQ zurückgerechnet werden kann. Wenn eine Glaselektrode als Referenz verwendet wird, ergibt sich eine fallende Titrationskurve.

Arbeitsvorschrift für die Titerstellung einer 0,1 mol/L AgNO₃

In ein 150 ml Becherglas werden ca. 58 mg NaCl mit einer Analysenwaage auf vier Stellen nach dem Komma genau eingewogen, mit entionisiertem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt und 2 ml halbkonzentrierte HNO₃ oder H₂SO₄ zugegeben. Es wird der Äquivalenzpunkt ausgewertet. Der Verbrauch beträgt etwa 10 ml. Während der Titration bildet sich ein weißer Niederschlag.

Handhabung des Standards

- Trocknen:
bei 110 °C 3 Stunden
- Lagerung:
Dicht verschlossen in der Originalverpackung, vor Licht und Feuchtigkeit schützen, bei Raumtemperatur (+15 - 25 °C).
- Mindestverwendbarkeit beachten

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Die Titration soll zwischen drei und fünf Minuten dauern.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Messgeschwindigkeit:
 - Messzeit 3 s
 - Drift 10 mV/min
 - Min-Zeit 3 s
 - Max-Zeit 15 s
- Dynamik: steil
- Keine Dämpfung
- Endkriterium 1 EQ mit Steigungswert 400 mV/ml

Berechnung des Titers

$$T[\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationsmittels
- W: Einwaage Standard / Probe in [g]
- EQ: Verbrauch Titrationsmittel in [ml]
- B: Blindwert des Lösemittels in [ml]
- M: 58,433 g/mol (molare Masse von NaCl)
- F1: 1
- F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

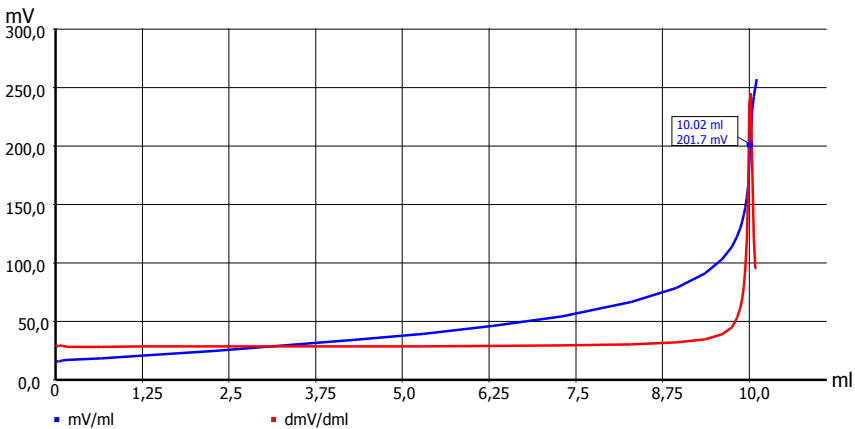
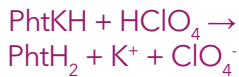


Abb. 34 Titerbestimmung einer Silbernitratlösung mit Natriumchlorid

Titerstellung von Perchlorsäure

Perchlorsäure ist eine sehr starke Säure, mit der in Essigsäure Kaliumhydrogenphthalat als Base titriert werden kann.

Die Reaktionsgleichung für die Titerstellung mit Kaliumhydrogenphthalat ist:



Die Titration wird als mV-Titration durchgeführt. Sie steigt daher an und fällt nicht, wie es bei einer Titration mit Säure im pH-Bereich der Fall wäre.

Arbeitsvorschrift für die Titerstellung einer 0,1 mol/l HClO_4

In ein 150 ml Becherglas werden ca. 200 mg Kaliumhydrogenphthalat (Abb. 35) mit einer Analysenwaage auf vier Stellen nach dem Komma eingewogen und mit Eisessig auf ca. 80 - 100 ml aufgefüllt. Nach vollständiger Auflösung wird die Titration bis auf einen Äquivalenzpunkt gestartet. Der Äquivalenzpunkt wird ausgewertet. Der Verbrauch beträgt etwa 10 ml.

Handhabung des Standards

- Trocknen:
zwei Stunden bei 120 °C
- Lagerung:
Dicht verschlossen in der Originalverpackung, vor Licht und Feuchtigkeit schützen, bei Raumtemperatur (+15 - 25 °C).
- Mindestverwendbarkeit beachten

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Alle Kristalle des Standards müssen beim Start der Titration vollständig aufgelöst sein!
- Als Elektrolyt sollte LiCl in Ethanol oder in Eisessig verwendet werden.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Messgeschwindigkeit:
 - Messzeit 2 s
 - Drift 10 mV/min
 - Min-Zeit 3 s
 - Max-Zeit 15 s
- Dynamik: mittel
- mittlere Dämpfung
- Endkriterium 1 EQ mit Steigungswert 300 mV/ml

Berechnung des Titers

$$T[\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationsmittels
- W: Einwaage Standard / Probe in [g]
- EQ: Verbrauch Titrationsmittel in [ml]
- B: Blindwert des Lösemittels in [ml]
- M: 204,22 g/mol (molare Masse von Kaliumhydrogenphthalat)
- F1: 1
- F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

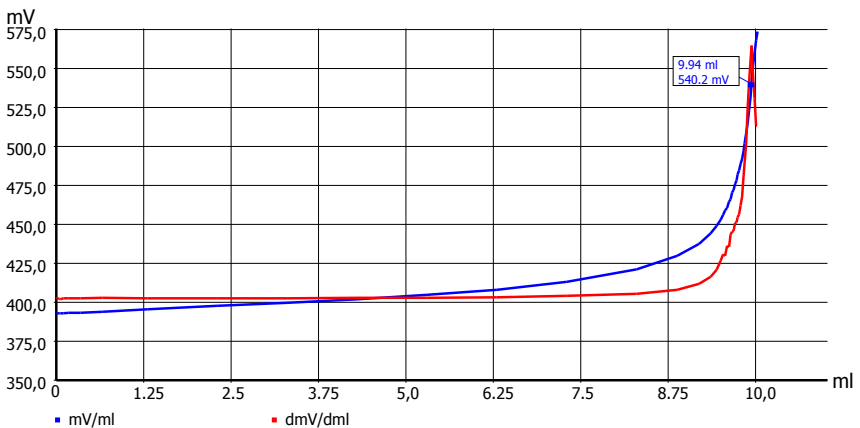
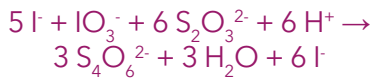


Abb. 35 Titerbestimmung einer Perchlorsäure mit Kaliumhydrogenphthalat

Titerstellung von Thiosulfat

Thiosulfat wird meist mit Kaliumiodat eingestellt. Dies ist als sekundärer NIST Standard verfügbar.

Die Reaktionsgleichung für die Titerstellung mit KIO_3 ist:



Es ergibt sich eine fallende Titrationskurve (Abb. 36), die am EQ abgebrochen werden oder bei der nach Übertitration der EQ zurückgerechnet werden kann.

Arbeitsvorschrift für die Titerstellung einer 0,1 mol/l Thiosulfat-Lösung

In ein 150 ml Becherglas werden ca. 50 mg KIO_3 mit einer Analysenwaage auf vier Stellen nach dem Komma eingewogen, ca. 1 g Kaliumiodid zugegeben und mit entionisiertem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt. Es werden 5 ml ca. 5%ige HCl zugegeben. Es wird der Äquivalenzpunkt ausgewertet. Der Verbrauch beträgt etwa 14 ml.

Handhabung des Standards:

- Trocknen:
bei 150 °C 3 Stunden
- Lagerung:
Dicht verschlossen in der Originalverpackung, vor Licht und Feuchtigkeit schützen, bei Raumtemperatur (+15 - 25 °C)
- Mindestverwendbarkeit beachten

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Als Elektrode wird eine Platin-Einstabmesskette verwendet
- Kaliumiodat und Kaliumiodid reagieren im Säuren zu Iod, mit dessen oxidierenden Eigenschaften
- Es muss genügend Säure in der Lösung vorhanden sein
- Das Iodid muss in einem sehr großen Überschuss vorhanden sein

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Messgeschwindigkeit:
 - Messzeit 2 s
 - Drift 10 mV/min
 - Min-Zeit 3 s
 - Max-Zeit 15 s
- Dynamik: mittel
- Keine Dämpfung
- Endkriterium 1 EQ mit Steigungswert 300 mV/ml

Berechnung des Titers

$$T[\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationsmittels
- W: Einwaage Standard / Probe in [g]
- EQ: Verbrauch Titrationsmittel in [ml]
- B: Blindwert des Lösemittels in [ml]
- M: 214,00 g/mol (molare Masse von Kaliumiodat)
- F1: 1/6 als stöchiometrischer Faktor aus der Reaktionsgleichung
- F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

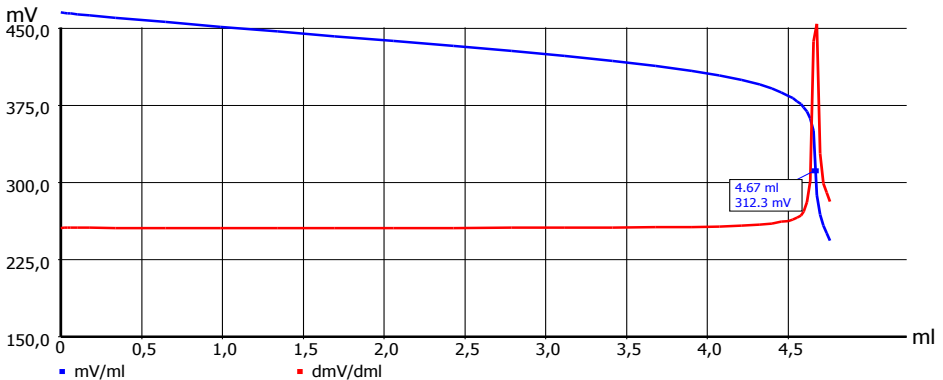


Abb. 36 Titerbestimmung einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

Titerstellung von Jod

Der Titer einer Iodlösung kann direkt mit Arsen(III)oxid eingestellt werden. Aufgrund der Giftigkeit des Arsens ist hiervon jedoch abzuraten. Heute bedient man sich am besten einer eingestellten Natriumthiosulfat-Lösung, die man mit der Iodlösung titriert.

Die Reaktionsgleichung für die Titerstellung ist:



Arbeitsvorschrift für die Titerstellung einer 0,05 mol/l Iodlösung:

In ein 150 ml Becherglas werden 5 ml einer 0,1 mol/l Natriumthiosulfatlösung pipettieren mit entionisiertem Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt und 5 ml ca. 5%ige HCl zugegeben. Die Titration kann sowohl als Potentiometrische Titration mit einer Redoxelektrode als auch als Dead-Stop Titration durchgeführt werden. Der Verbrauch liegt bei ca. 5 ml (Abb. 37).

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dead Stop Titration
- lineare Schrittweite: 0,02 ml
- Vortitration: keine
- Dosiergeschwindigkeit: 20 %
- Titrationsrichtung: steigend
- Messgeschwindigkeit:
- feste Wartezeit 1s
- Polarisations-Spannung: 100 mV
- Delta Endpunkt: 1,0 μA
- Titrationsende: 2,0 μA
- Endpunkt-Verzögerung: 5 s

Berechnung des Titers

$$T[\text{mol/l}] = \frac{V * F2}{(EP - B) * M * F1}$$

- T: reale Konzentration des Titrationsmittels
- V: Volumen der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung [ml]
- EP: Verbrauch Titrationsmittel in [ml]
- B: Blindwert des Lösemittels in [ml]
- M: 1
- F1: 2 als stöchiometrischer Faktor aus der Reaktionsgleichung
- F2: Konzentration der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung [mol/L]

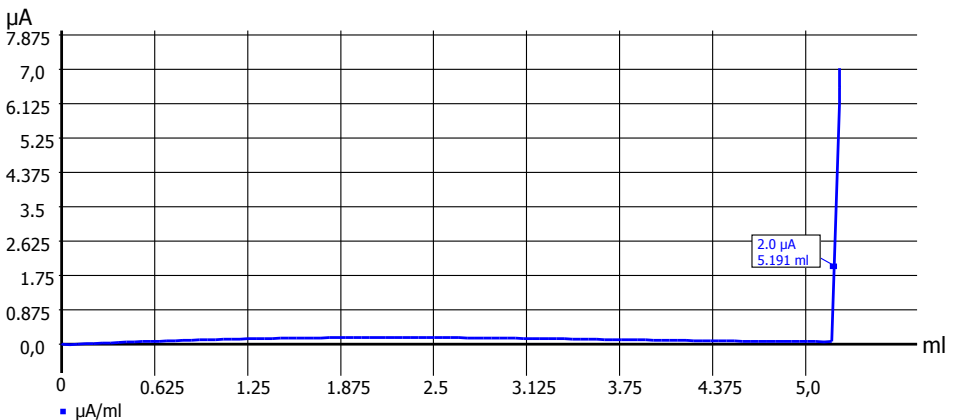


Abb. 37 Titerbestimmung einer Iodlösung (Dead Stop)

KAPITEL 5

TITRATIONSPARAMETER UND BERECHNUNGEN

5.1 Übersicht

Titrationmethoden müssen an die Art der Anwendung und teilweise an die Art der Proben angepasst werden.

Diese Anpassung erfordert die Auswahl der Messgröße (und des zugehörigen Sensors), des geeigneten Titrators oder Aufsatzes mit dem zugehörigen Reagenz und die richtigen Parameter im Titrationsgerät oder der Software. Die Auswahl der Messgröße und des Reagenzes können der Anwendungsbeschreibung entnommen werden. Die Einstellungen in den Methoden und die dahinter steckende Theorie sollen hier kurz beschrieben werden. Eine Titration wird durch fünf Elemente parametrisiert:

- Steuerung der Dosierung
- Einstellverhalten der Elektrode und Geschwindigkeit
- Definition des Titrationsendes
- Berechnung(en)
- Dokumentation des Ergebnisses

Die Titration erfolgt in vielen Einzelschritten. Es kann zwar ein Teil des Titrationsvolumens in einem Schritt oder auch kontinuierlich zugegeben werden. Jedoch wird der Teil der Titrationskurve, der für die Berechnung herangezogen wird, in definierten Schritten als eine Liste von Daten mit Verbrauch, Messwert, Zeit und ggf. noch zusätzlichen Informationen erstellt. Aus diesen Daten wird der Endpunkt oder Äquivalenzpunkt mit geeigneten Funktionen berechnet.

Eine wichtige Voraussetzung ist, dass die Messwerte auch zuverlässig sind. Das wird erreicht, indem die Messwerte überwacht und erst dann in eine Titrationskurve übernommen werden, wenn sie stabil sind. Aus dem berechneten Äquivalenz- oder Endpunkt kann dann das Ergebnis unter Berücksichtigung von Einwaage, Titer und Blindwert in der richtigen Einheit berechnet werden.

5.2 Steuerung der Dosierung

Die Reagenzzugabe kann bei Titratoren auf drei verschiedenen Arten erfolgen:

- Kontinuierliche Zugabe
- Äquidistante Schritte (Lineare Titration)
- Schrittgröße abhängig von der Steigung der Titrationskurve (Dynamische Titration)

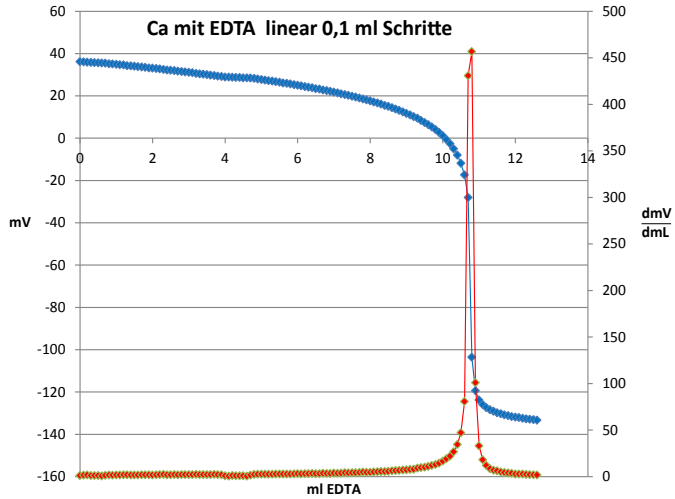
Diese können auch kombiniert eingesetzt werden. So kann zum Beispiel erst kontinuierlich zugegeben werden, um anschließend linear oder dynamisch weiter zu titrieren.

Die kontinuierliche Zugabe hat den Vorteil einer schnellen Zugabe. Auch wenn während der Zugabe Messwerte generiert werden können, bedeutet das nicht eine richtige Einstellung der Reaktionsgeschwindigkeit oder eine Berücksichtigung des Einstellverhaltens des Sensors. In der Praxis würden bei den meisten Titrationen auf diese Art bei schneller kontinuierlicher Zugabe deutlich zu viel, bei kinetisch gehemmten Reaktion jedoch zu wenig gefunden werden.

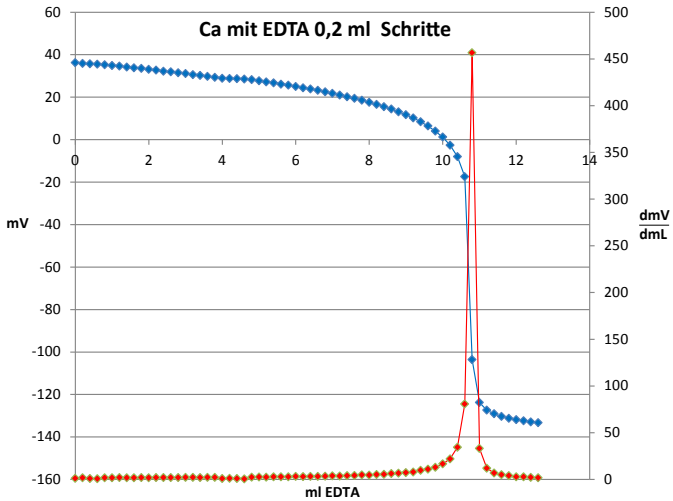
Lineare Titration

Bei der Linearen Titration wird das Reagenz in gleichgroßen Schritten zugegeben. Üblicherweise wird nach jedem Schritt gewartet, bis sich das Potential eingestellt hat oder nach einer festen Wartezeit davon ausgegangen werden kann, dass das Potential stabil ist. Eine Titrationskurve sollte nicht zu viele aber auch nicht zu wenig Messpunkte haben. Zu wenige Messpunkte führen zu einer weniger genauen Berechnung, zu viele aber auch. Das liegt an der geringen Potentialänderung bei kleinen Schritten, die zu weniger stabilen Messwerten und weniger genauen Dosierungen führen. Zudem ist nicht immer sichergestellt, dass kleine Volumina auch wirklich an der Titrierspitze ankommen. Als Faustregel sollte eine lineare Titration 20 bis 50 Messwerte haben und 100 Messwerte nur in Sonderfällen überschreiten.

In Abb. 38 a/b wird der Einfluss der geringeren Anzahl der Titrationsschritte aufgezeigt.



A

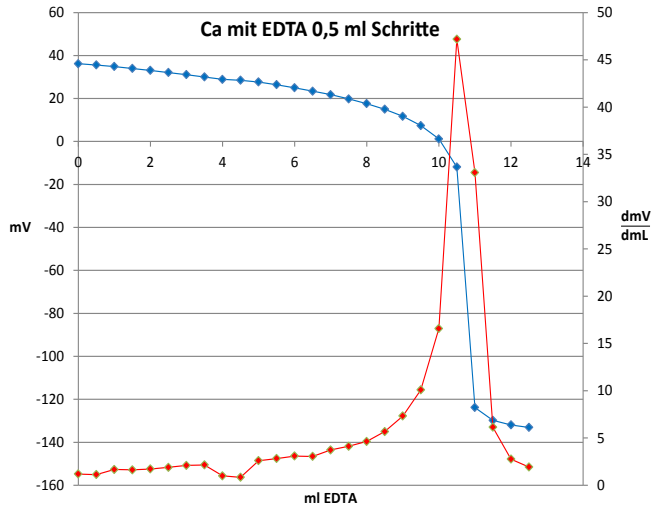


B

Abb. 38a Ca-Bestimmung mit EDTA linear mit 126 (A) und 64 (B) Messwerten

Titrationen Fibel

C



D

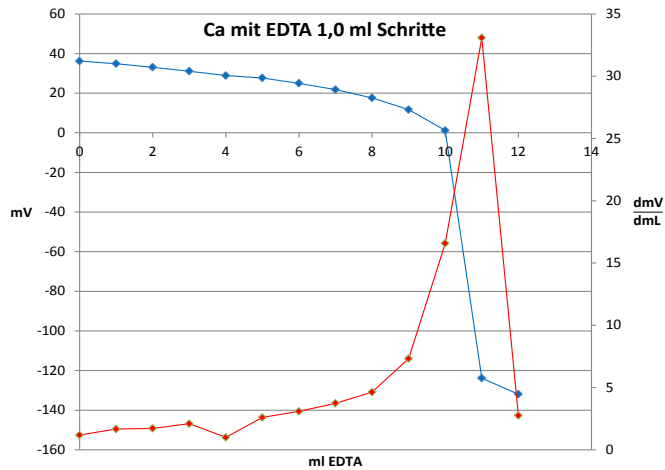


Abb. 38b Ca-Bestimmung mit EDTA linear mit 26 (C) und 13 (D) Messwerten

Eine Titrationskurve mit 126 Titrationsschritten wirkt deutlich überfrachtet, 64 Messpunkte ergeben eine perfekte Titrationskurve (mit vielen Messpunkten im niedrigen ml-Bereich). Bei 26 Messpunkten können schon geringe Veränderungen der verbreiteten ersten Ableitung beobachtet werden. Bei 13 Messpunkten ist unter Umständen keine richtige Auswertung mehr möglich, da für die EQ-Berechnung Messpunkte fehlen können. Bei einer solchen Titrationskurve ist es empfehlenswert, kleinere Titrationsschritte zu wählen, um eine größere Anzahl Messpunkte und eine besser auswertbare Titrationskurve zu erhalten.

Anwendungsgebiete der linearen Titration sind z.B.:

- Titrationsen in organischen Lösungsmitteln,
- Titration von sehr kleinen Gehalten,
- Leitfähigkeitstitrationsen,
- photometrischen Titrationsen,
- μA Titrationsen.

Sie hat wichtige Vorteile:

- Es gibt stabilere Potentiale, da meist genügend Reagenz umgesetzt wird, um eine signifikante Potentialänderung zu erreichen,
- Störungen von Potentialen haben nur einen kleinen Einfluss auf die Titrationskurve.

Die Nachteile sind direkt erkennbar:

- Zu viele Messpunkte in Bereichen in denen wenig passiert.
- Nur wenige Messpunkte im EQ-Bereich.

Dynamische Titration

Die dynamische Titration ist die bevorzugte Form der Reagenzugabe. Sie wird angewendet bei den meisten Titrationen nach der Nerntschen Gleichung, z.B.:

- Säure-Base-Titrationen in wässrigen und alkoholischen Lösungen
- Chlorid Bestimmungen
- Redox titrationen

Sie hat viele Vorteile:

- Hohe Genauigkeit
- Schnelle Titration
- Nur die Anzahl Datenpunkte, die wirklich nötig ist

Sie wird nicht eingesetzt, wenn:

- Es keinen Zusammenhang gemäß der Nerntschen Gleichung gibt
- Es keine stabilen Potentiale gibt
- Bei sehr kleinen Gehalten
- Organische Lösungsmittel verwendet werden

Bei der dynamischen Titration wird die Schrittweite berechnet in Abhängigkeit von der Steigung der Titrationkurve.

Das bedeutet, dass im flachen Teil der Kurve große Volumenschritte dosiert werden und im steilen Teil kleine Schritte.

Abb. 39 zeigt deutlich worauf es ankommt: Die Titration soll zügig, aber auch sehr genau mit hohem Auflösungsvermögen durchgeführt werden. Durch die hohe Auflösung können z.B. Fehler im Titrationsmittel gefunden werden: Die KOH in Abb. 40 ist mit Carbonat verunreinigt. Dies ist oft in einer Titration nicht erkennbar. Dafür muss die Titration im steilen Teil, aber auch nur da, mit besonders hoher Auflösung titriert werden, so dass beide EQs erkennbar werden.

Abb. 39 zeigt die einzelnen Zugabeschritte bei der dynamischen Titration. Am Anfang wird vorsichtig mit kleinen Schritten begonnen, damit nicht übertitriert wird. Dann folgen wenige große Volumenschritte bis kurz vor den EQs. Der EQ-Bereich wird dann mit kleinen Schritten titriert. Auch wenn der Abstand der Schritte im Sprungbereich unterschiedlich scheint, auf der x-Achse mit den ml-Werten sind die Volumenschritte alle gleich der kleinsten eingestellten Schrittweite.

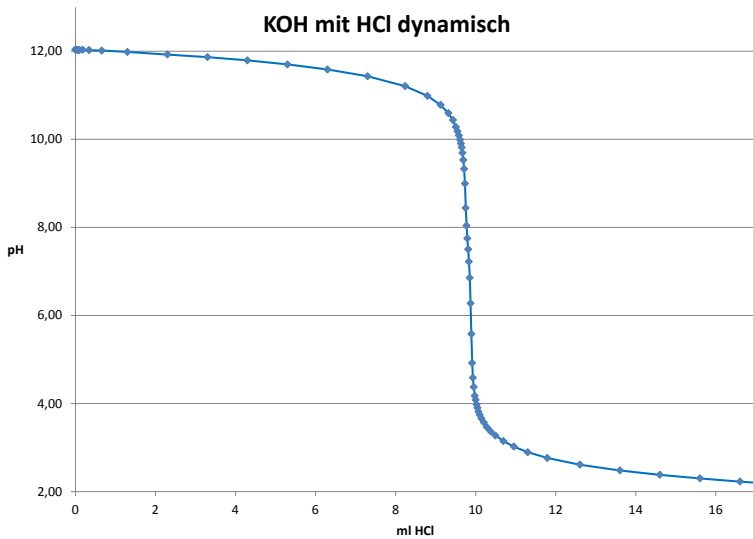


Abb. 39 Darstellung der Messwerte auf der Titrationskurve

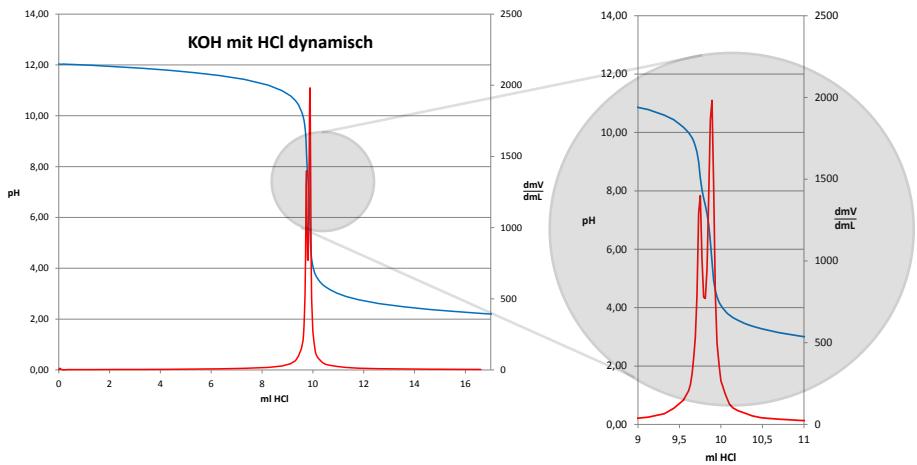


Abb. 40 Titrationskurve carbonathaltiger KOH dynamisch titriert mit HCl

Titrationen Fibel

Die Berechnung der Schrittweite erfolgt aufgrund einer hyperbolischen Funktion:

$$\text{Schrittweite [ml]} = \frac{a}{\text{Steigung}^b} + c$$

mit „a“, „b“ und „c“ als Rechenfaktoren, die automatisch aus der Titrationskurve ermittelt werden.

Diese Hyperbolische Funktion leitet sich aus der Nerntschen Gleichung ab, die eine „ln“-Funktion darstellt. Die Ableitung der $\ln(x)$ -Funktion ist $1/x$, die hinter dieser Formel steckt.

Abb. 41 zeigt, dass bei einem kleinen Steigungswert große Schritte und bei großer Steigung kleine Schritte titriert werden.

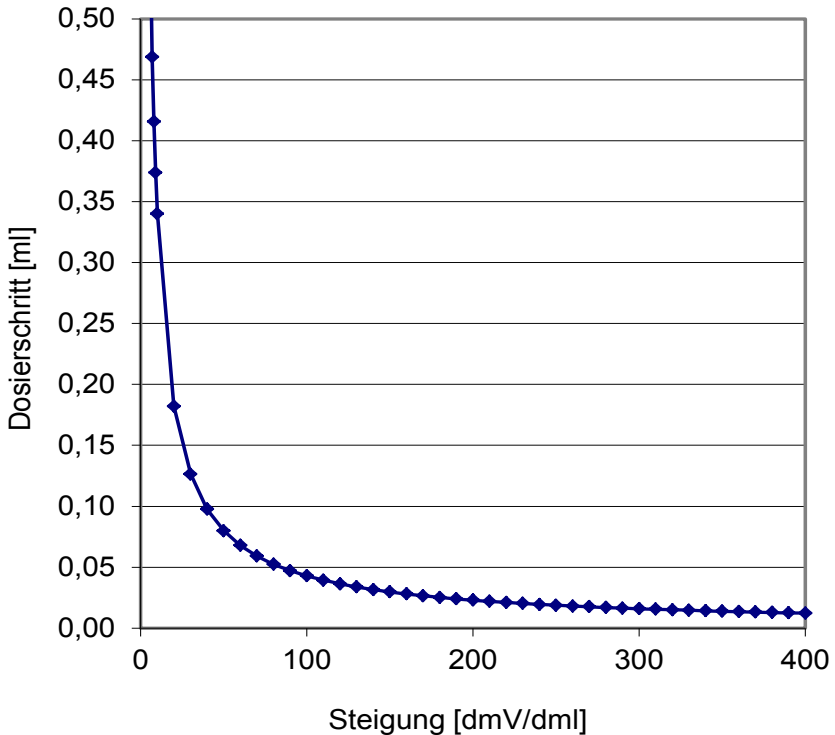


Abb. 41 Funktion zur Berechnung der Schrittweite der Titrationskurve

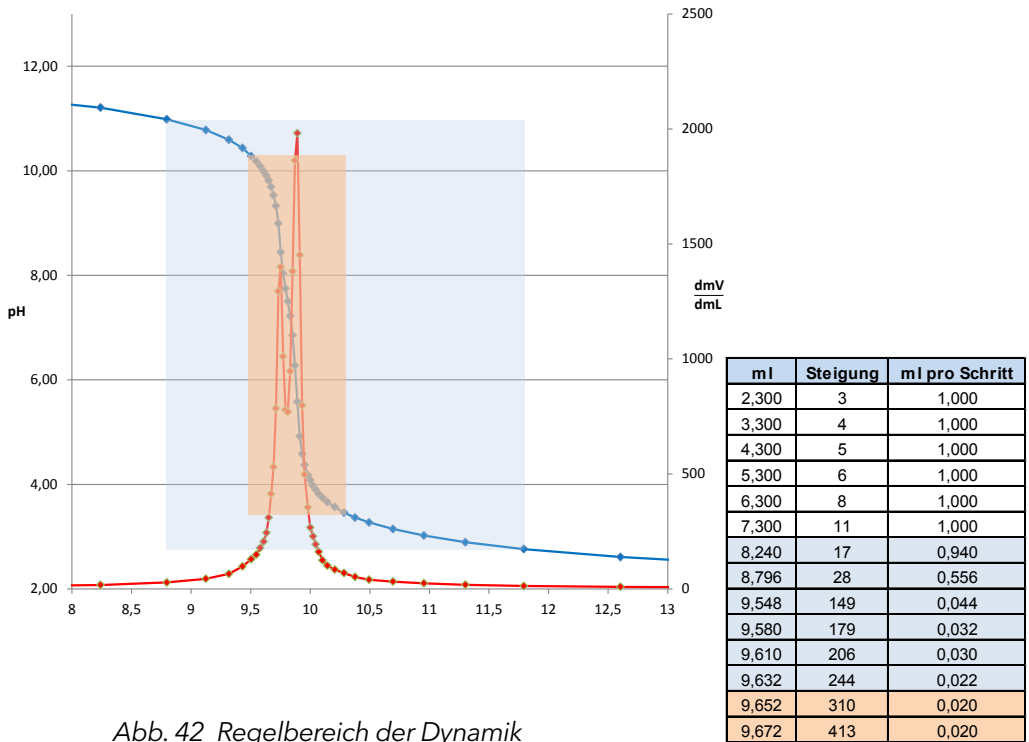


Abb. 42 Regelbereich der Dynamik

Abb. 42 zeigt die Regelbereiche der Titration. Innerhalb des blauen Bereiches wird die Schrittweite reduziert oder wieder erhöht, im orangenen Bereich wird die kleinste Schrittweite mit einer definierten Genauigkeit dosiert. Für die Parametrierung sind folgende Eingaben notwendig:

- Größte Schrittweite in [ml]
- Kleinste Schrittweite in [ml]
- Steigung, bis zu der der größte Schritt dosiert werden soll [dmV/dmL]
- Steigung, ab welcher der kleinste Schritt dosiert werden soll [dmV/dmL]

Im obigen Beispiel sind das:

- 1,000 ml
- 0,020 ml
- 15 mV/mL
- 250 mV/mL

Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, reichen in der Regel die Einstellungen „steiler, mittlerer oder schwacher Sprung“ aus. Zu große Schritte können zur Übertitration führen, zu kleine führen zu Potentialdifferenzen und damit zu starkem Rauschen der Kurve. Das verringert die Genauigkeit der Titration. Als Faustregel sind als größte Schrittweite ca. 5-10 % des gesamten Titrationsvolumens geeignet, für die kleinste Schrittweite 2 %. Bestimmte Anforderungen an besondere Genauigkeit oder Schnelligkeit können andere Einstellungen nötig machen.

5.3 Einstellverhalten der Elektrode und Geschwindigkeit

Die Anpassung der Schrittweite alleine reicht zur Regelung einer Titrationskurve noch nicht aus. Es muss auch sichergestellt sein, dass an der Elektrode das „richtige“ stabile Messsignal anliegt. Das Messsignal benötigt u.U. einige Zeit, bis sich stabile Werte einstellen. Diese Zeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie Art, Alter und Zustand der Elektrode und der Konzentration des Messgutes. In der Praxis wird daher das Einstellverhalten der Elektrode beobachtet und der Verlauf des Messwertes pro Zeiteinheit bewertet. Die Änderung des Messwertes pro Zeit wird als Drift bezeichnet (Abb. 43). Die Messeinheit ist [mV/min].

In Abb. 44 ist deutlich zu sehen, dass die meiste Zeit der Titration für eine genaue Driftkontrolle im Bereich der Äquivalenzpunkte verwendet wird. Die Grafik zeigt eine lineare Titration mit gleicher Schrittweite, um Effekte durch mehrere kleine statt einer großen Volumenzugaben zu vermeiden.

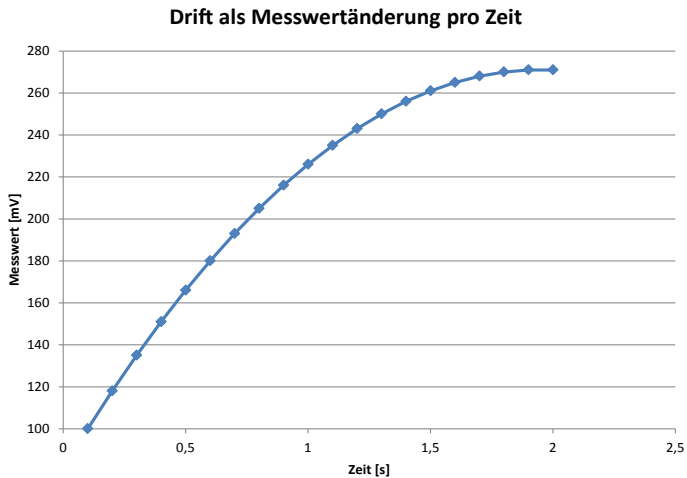


Abb. 43 Messwertänderung pro Zeit

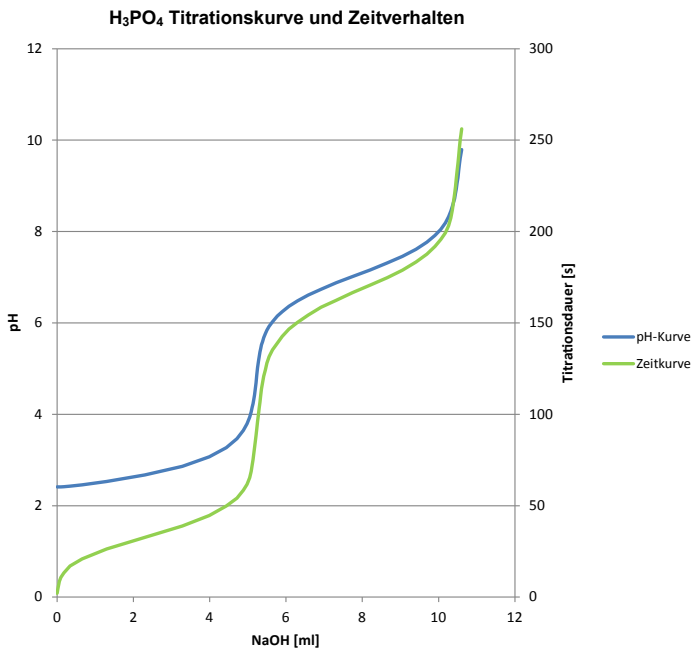


Abb. 44 Titrationskurve (blau) und Titrationsdauer (grün)

Titrationen Fibel

Als Parameter können

- die Mindestwartezeit,
 - die Maximalwartezeit,
 - das Fenster für die Prüfzeit,
 - der Driftwert,
- eingestellt werden (Abb. 45).

Die Mindestwartezeit muss auf jeden Fall abgewartet werden, auch wenn in dieser Zeit die Drift innerhalb der Prüfzeit schon überwacht wird.

In Abb. 46 wird eine Mindestwartezeit von 10 Sekunden gewartet. Innerhalb der letzten fünf Sekunden (Prüfzeit) wird jedoch bereits die Drift ermittelt und mit dem Sollwert verglichen (Abb. 47). Das Fenster für die Prüfzeit wandert jetzt solange weiter, bis die Maximaldriftzeit oder der Driftwert erreicht wird. Der Driftwert entspricht der Steigung der Drift-Kurve.

Es empfiehlt sich, die Mindestzeit nicht zu kurz zu wählen, weil sich ein alternierendes System aufbauen kann. Der aktuelle Wert wird sehr schnell akzeptiert, führt aber dazu, dass der nächste Wert um so länger benötigt, um sich einzustellen.

In einigen Fällen kann es sinnvoll sein, mit festen Wartezeiten statt einer driftkontrollierten Wartezeit zu arbeiten; insbesondere bei Applikationen, die nur wenig stabile Messwerte liefern, geringe Potentialänderungen ergeben oder keine mV- oder pH-Werte gemäß Nernst'scher Gleichung liefern (z.B. μA -Werte, mS-Werte oder Temperaturen). Feste Wartezeiten werden meist im Bereich von 5 - 30 Sekunden eingestellt.

Titrationdauer	Mindestwartezeit t_{min} [s]	Maximaldriftzeit t_{max} [s]	Messzeit t_{p} [s]	Driftwert [mV/min]
Schnell	1	5	1	50
Mittel	2	15	2	20
Genau	5	20	2	10

Abb. 45 Einstellparameter für die Drift (praktische Werte)

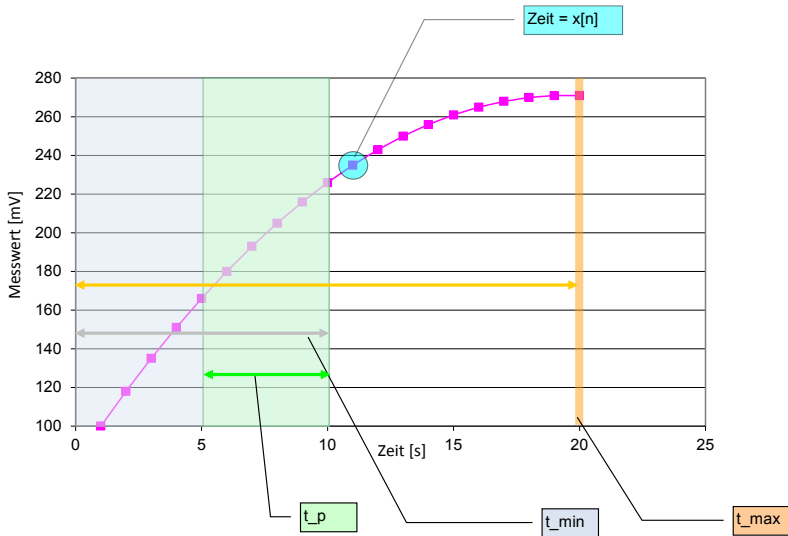


Abb. 46 Einstellen der Drift und die notwendigen Parameter (Beschreibung der Parameter, vgl. Abb. 45)

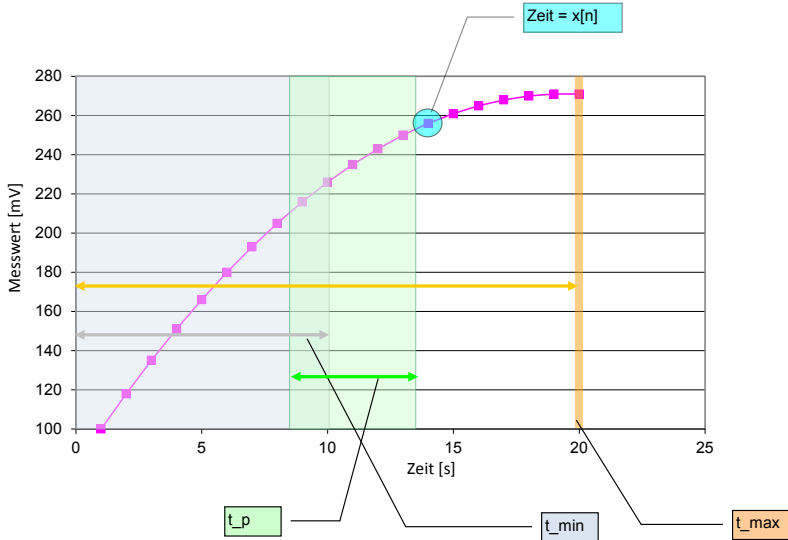


Abb. 47 Einstellen der Drift mit Kontroll-Zeitfenster (Beschriftung vgl. Abb. 45, Parameter "Genau")

Titrationen Fibel

5.4 Definition des Titrationsendes

Bei einer manuellen Titration stoppt der Titrator sobald der „Handtaster“ losgelassen wird. Was ist, wenn der Anwender nicht über die gesamte Zeit anwesend sein kann? Dies ist bei der Titration häufig der Fall.

Um eine automatische Titration zu beenden, gibt es mehrere Kriterien:

Titration bis zu:

- einem Maximalvolumen des Titrermittels
- einem bestimmten Endpunkt (pH oder mV, auch μA oder μS sind möglich)
- einer bestimmten Zeitdauer (pH-Stat, KF Titration)
- einem oder mehreren EQs
- einem berechneten Ergebnis
- einem manuellen Abbruch

In Abb. 48 sind die wesentlichen Kriterien zum Beenden einer Titration aufgeführt.

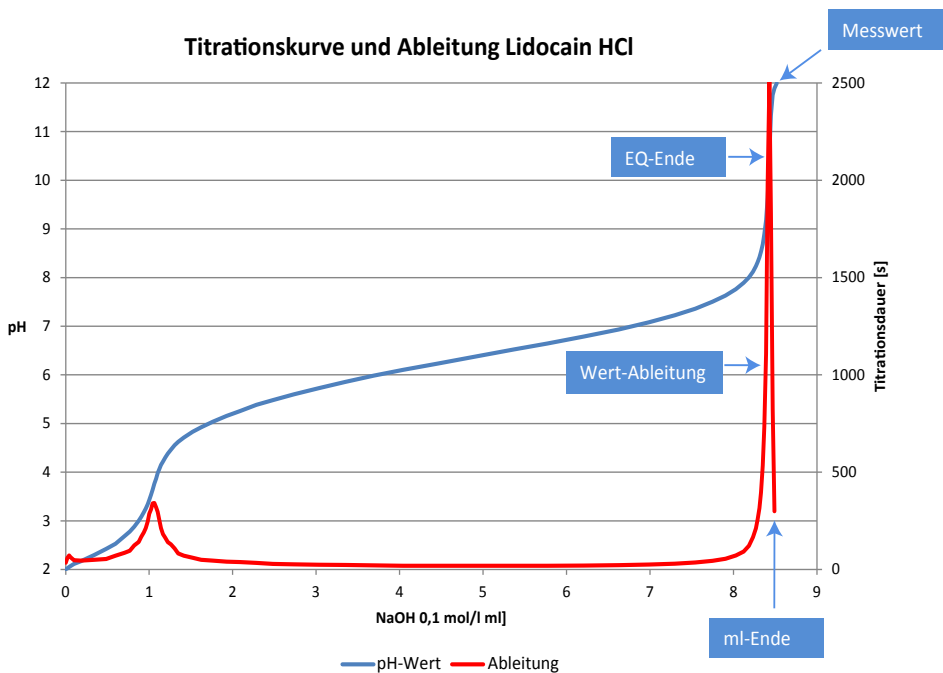


Abb. 48 Kriterien zur Beendigung der Titration

Titrationabbruch bei einem Maximalvolumen

Dieses Kriterium sollte immer dabei sein, da Bechergläser in ihrem Volumen begrenzt sind. Meist werden 20 bis 50 ml als zusätzliches Kriterium verwendet. Bei einigen Titrationen mit sehr kleinen Potentialänderungen (z.B. TAN) kann es auch das einzige Kriterium werden.

Titrationabbruch bei einem bestimmten Messwert

Ist nicht bekannt, wie viele Äquivalenzpunkte berechnet werden können, wird dieses Kriterium verwendet. Es wird z.B. ein maximaler pH-Wert definiert, bei dem die Titration aufhört. Dann kann bei der Berechnung entschieden werden, ob ein oder mehrere EQs berechnet werden sollen. Für EP-Titrationen auf einen definierten Endpunkt ist das Abbruchkriterium der gewünschte Endpunkt. Dieser Endpunkt muss dabei eine definierte Zeit lang (Abschaltzeit), oder um einen bestimmten Wert überschritten werden.

Titrationabbruch bei Erkennen eines EQs

Bei Titrationen, bei denen ein eindeutig erkennbarer EQ berechnet wird, ist dies auch das sinnvollste Endkriterium. Ein EQ wird als Maximum der ersten und Nullpunkt der zweiten Ableitung berechnet. Er ist deshalb mit dem Wert der ersten Ableitung verbunden. Die erste Ableitung muss einen bestimmten (einstellbaren) Wert erreichen, damit der EQ als solcher akzeptiert wird.

Titrationen Fibel

Für einige Anwendungen gibt es andere Kriterien zur Beendigung der Titration. Bei der pH-Stat-Titration (der pH-Wert wird eine Zeit lang konstant gehalten) wird die Zeitdauer der Titration als Kriterium verwendet (Abb. 49). Das Gesamtvolumen sollte immer ein Kriterium sein, da auch die Titrationszelle überlaufen kann.

Bei der Karl Fischer-Titration wird auf einen Endpunkt titriert. An der Indikator-Doppel-Platin-Elektrode wird eine Spannung angelegt. Wenn ein reversibles Redoxpaar in der Lösung vorliegt, (Iod und Iodid) fließt ein Strom. Erreicht dieser den eingestellten Endwert, wird die Titration abgebrochen.

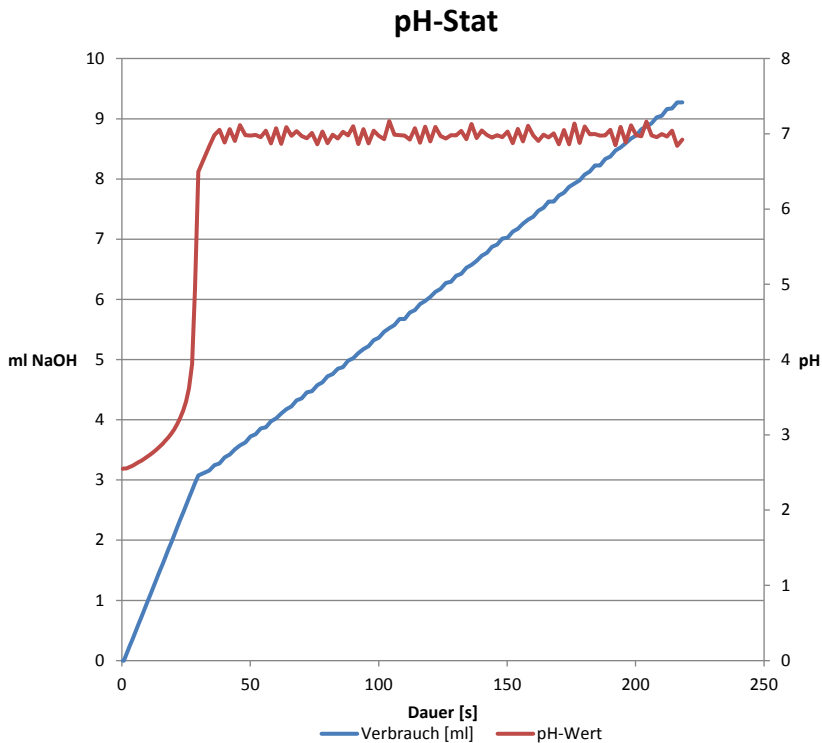


Abb. 49 pH-Stat Titration mit Stat Phase von 180 s

5.5 Auswertung der Titration

Bei der Titration werden Endpunkte (EP) oder Äquivalenzpunkte (EQs) ausgewertet.

Bei einer Titration auf einen Endpunkt (EP) wird die Titration typischerweise an dem Punkt abgebrochen, der dem Farbumschlag eines Indikators entsprechen würde. EP-Titrationsen sind damit Konventionenmethoden, die in erster Linie eine gute Vergleichbarkeit bieten sollen. EPs sind damit auch der letzte Punkt einer Titration oder Teiltitration. Es gibt Titrationsen mit mehreren Teiltitrationsen mit bis zu drei Endpunkten.

Ein Äquivalenzpunkt (EQ) wird aufgrund eines Wendepunktes der Titrationskurve ermittelt. Dafür werden das Maximum der ersten Ableitung und der Nullpunkt der zweiten Ableitung berechnet. Typischerweise entspricht der Wendepunkt der äquivalenten Umsetzung des Reagenzes mit der Probe. Bei mehreren Wendepunkten kann es jedoch passieren, dass der eigentliche Äquivalenzpunkt noch nicht erreicht ist, wenn die Kurve für einen weiteren

EQ „abknickt“. In manchen Fällen sind Korrekturen des EQs vorteilhaft. Auf deren komplexe Berechnung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

In der Praxis werden fast immer die EQs verwendet, um das Ergebnis zu berechnen. Um einen EQ berechnen zu können, wird um wenige Titrationspunkte übertitriert und aus den Titrationspunkten um den EQ dieser interpoliert. Das Ergebnis ist umso genauer, je kleiner die Titrationschritte sind. Fehlen Messpunkte nach dem EQ, kann es möglich sein, dass eine Berechnung nicht möglich ist. Es ist also darauf zu achten, dass nach einem EQ noch genügend Messpunkte für eine Berechnung vorhanden sind (vgl. Abb. 50). Der berechnete pH- oder mV-Wert des EQs ist bei sehr steilen Kurven von untergeordneter Bedeutung. Die Steilheiten der Titrationskurven können sehr hoch sein, so dass sich oft die Änderungen des pH-Wertes im Volumen praktisch nicht auswirken. Das Volumen wird aber zur Auswertung und Berechnung des Ergebnisses herangezogen.

Titrationen Fibel

Ist der richtige EP oder EQ bestimmt, so kann daraus das gewünschte Ergebnis berechnet werden.

Grundsätzlich kommen hierbei nur 2 Typen von Formeln zum Einsatz: zum einen die Berechnung des Titers bzw. der Konzentration des Titriermittels, zum anderen die Berechnung der Konzentration einer Probe.

Formel für den Titer

$$\text{Titer} = \frac{W * F2}{EQ * C * M * F1}$$

- Titer: dimensionslose Zahl, etwa 1,0
- W: Einwaage Standard / Probe [g]
- EQ: Verbrauch Titrationsmittel [ml]
- C: angegebene Konzentration des Titrationsmittels [mol/l]
- M: molare Masse des Standards [g/mol]
- F1: 1
- F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

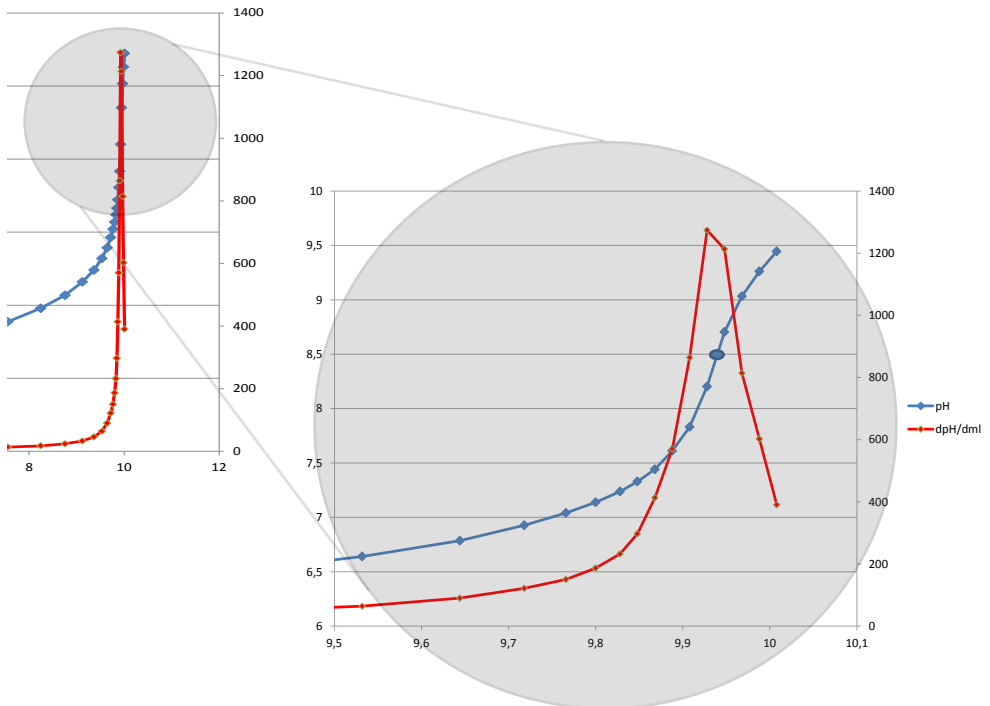


Abb. 50 Interpolation eines EQ

Manchmal muss bei der Berechnung des Ergebnisses auch ein Blindwert mit einbezogen werden. Einige Lösemittel haben einen (geringen) Eigenverbrauch an Titriermittel. Dieser Eigenverbrauch wird vom EQ oder EP abgezogen, so dass bei der Berechnung nur der Verbrauch der Probe zum Ergebnis beiträgt. Eine andere Art von Blindwert findet man bei der Rücktitration: Der Blindwert ist der Verbrauch des eingesetzten Reagenz ohne Probe. Hier wird der Verbrauch an EP oder EQ vom Blindwert abgezogen.

Formel für den Gehalt in % mit Blindwert im Lösungsmittel

$$\text{Gehalt [\%]} = \frac{(\text{EQ} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- EQ: Verbrauch Titrationsmittel [ml]
- B: Blindwert des Lösemittels [ml]
- T: exakte Konzentration des Titrationsmittels [mol/l]
- M: molare Masse der zu bestimmen Substanz [g/mol]
- W: Einwaage Standard / Probe [g]
- F1: 100 Umrechnung in %
- F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

Formel für den Gehalt in % als Rücktitration

$$\text{Gehalt [\%]} = \frac{(\text{B} - \text{EQ}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- B: Verbrauch bei Titration der zugeetzten Reagenz ohne Probe [ml]
- EQ: Verbrauch Titrationsmittel [ml]
- T: exakte Konzentration des Titrationsmittels [mol/l]
- M: molare Masse der zu bestimmen Substanz [g/mol]
- W: Einwaage Standard / Probe [g]
- F1: 100 Umrechnung in %
- F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

Meist hat die Titration eine „Genauigkeit“ von vier signifikanten Stellen insgesamt (unabhängig, ob vor oder hinter dem Dezimaltrennzeichen). Dafür müssen aber auch alle einzelnen Bestandteile in der Formel mit dieser Anzahl Stellen definiert sein, angefangen bei der Einwaage über die Molgewichte bis zum Verbrauch. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, müssen stets alle Zahlen in der Formel mit einer höheren Anzahl Stellen definiert sein.

Titrationen Fibel

Beispiele

Titer des Silbernitrats mit NaCl

Der Titer einer 0,1 mol/l Silbernitratlösung soll mit NaCl bestimmt werden:

- die molare Masse M von NaCl ist 58,44 g/mol,
- die Einwaage W betrug 0,584 g,
- der Verbrauch EQ lag bei 10,05 ml,
- mit $F_1 = 1$ und $F_2 = 1000$
(Umrechnung ml - l) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{Titer} &= \frac{0,0584 * 1000}{10,05 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] * 58,44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] * 1} \\ &= 0,9943 \end{aligned}$$

bzw. die zu den meisten Berechnungen verwendete exakte Konzentration T:

$$\begin{aligned} T \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] &= \text{Titer} * 0,1 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \\ &= \frac{0,0584 * 1000}{10,05 [\text{ml}] * 58,44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \\ &= 0,0994 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \end{aligned}$$

Die 0,1 mol/l AgNO_3 -Lösung hat also eine Konzentration von 0,0994 mol/l.

NaCl-Gehalt in %

Der NaCl-gehalt einer Probe soll mit der o.g. Maßlösung bestimmt werden:

- Die exakte Konzentration ist 0,0994 mol/l
- Die molare Masse M von NaCl ist 58,44 g/mol
- Die Einwaage W betrug 1,12 g
- der Verbrauch EQ lag bei 10,05 ml,
- mit $F_1 = 1$ und $F_2 = 1000$
(Umrechnung ml - l) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{Gehalt[\%]} &= \\ &= \frac{10,05 [\text{ml}] * 0,0994 \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] * 58,44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] * 100\%}{1,12 [\text{g}] * 1000} \\ &= 5,21\% \end{aligned}$$

Im Beispiel hätte die Probe einen Natriumchloridgehalt von 5,21 %.

KAPITEL 6

ANWENDUNGEN

Beispiele aus der Applikationsdatenbank

Für viele Anwendungen können von unserer Homepage Applikationsschriften heruntergeladen werden. Einige Anwendungen sollen hier als Beispiele aufgeführt werden.

6.1 Säure-Base-Titrationen

Titration von Zitronensäure in Getränken

Fast alle Getränke enthalten Säuren, die meist schon in den Fruchtrohstoffen enthalten sind. Sie verbessern den Geschmack und die Haltbarkeit. Einigen Softdrinks werden noch Säuren zugesetzt. Die Zitronensäure (Abb. 51) ist eine dreibasige Säure, deren pK_s -Werte sehr eng zusammen liegen und daher nur schwer einzeln titriert werden können. Da Getränke oft auch andere Säuren enthalten, wird in der Praxis eine Endpunkttitration auf einen pH 8,2 (in einigen Fällen auch 8,1, 8,3 oder 8,5) durchgeführt (Abb. 52). Das entspricht dem Umschlag von Phenolphthalein.

Die manuelle Titration mit Farbindikator ist im Gegensatz zur potentiometrischen Titration aufgrund der Eigenfarbe der Getränke oft nur schwer durchführbar. Die Berechnung erfolgt auch bei anderen Säuren mit dem Molekulargewicht der Zitronensäure (192,13 g/mol).

Es wird in der Regel mit einer NaOH 0,1 mol/l titriert.

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Eine Titerstellung erfolgt mit Kaliumhydrogenphthalat.
- Die Natronlauge muss mit einem CO_2 Absorptionsmittel geschützt werden. Empfohlen wird Natronkalk.
- Die Elektrode muss kalibriert werden. Empfohlen werden die Puffer pH 4,01 und pH 6,87.

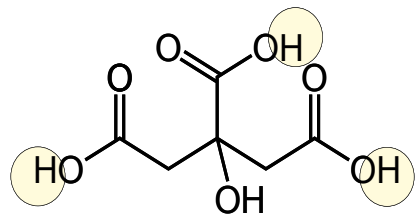


Abb. 51 Strukturformel Zitronensäure

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Endpunkttitration auf pH 8,2
- Dosiergeschwindigkeit 40 %
- Lineare Schrittweite 0,04 ml normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Deltawert für linearen Endteil: 1,2
- Endpunktverzögerung 5 s
- Keine Dämpfung

Formel für den Säurewert in g/l:

$$\text{Gehalt [g/l]} = \frac{\text{EP} * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EP: Verbrauch Titrationsmittel [ml] bis pH 8,2
T: exakte Konzentration des Titriermittels
M: molare Masse von Zitronensäure 192,13 g/mol
V: Volumen Probe [ml]
F1: 1
F2: 3 (Stöchiometrischer Faktor, 3-basige Säure)

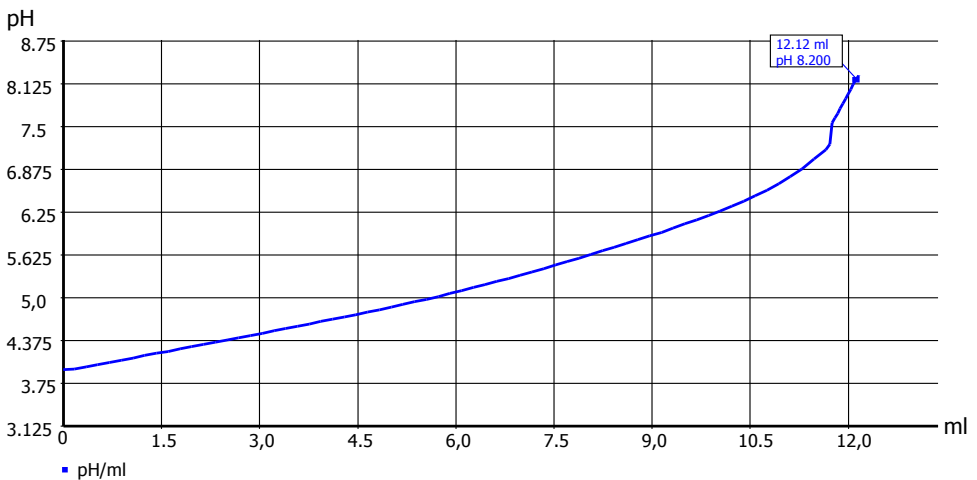


Abb. 52 Titrationskurve Orangensaft

Titration einer starken Säure

Viele Anwendungen enthalten starke, vollständig dissoziierte Säuren wie HCl , H_2SO_4 oder HNO_3 . Diese verhalten sich für die Säure Base Titration gleich. Schwefelsäure z.B. verhält sich in wässrigen Lösungen als eine zweibasige starke Säure und ist damit schwer von „zwei“ einbasigen starken Säuren zu unterscheiden. Auch verschiedene organische Säuren wie z.B. die Salicylsäure (Abb. 53), deren pK_s -Wert etwa im Bereich des 1. Protons der Phosphorsäure liegt, verhalten sich bei der Titration wie eine starke Säure. Die Titration erfolgt üblicherweise dynamisch bis zu einem EQ. Bei einer Endpunkttitration würde der Indikator von der Art der Säure abhängen.

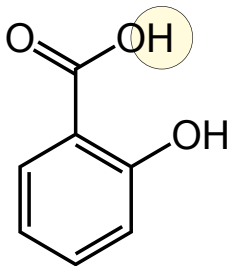


Abb. 53 Strukturformel Salicylsäure mit Proton der Carboxylgruppe

Die Berechnung erfolgt unterschiedlich, je nach Art der Anwendung (Abb. 53) und der Probeneinwaage (Volumen vs. Masse). Das Ergebnis kann berechnet werden als Säurekonzentration mol/l, Säuregehalt g/kg, mg/g bzw. g/l oder mg/ml. Für einige Anwendungen ist es sinnvoll, den Säuregehalt als Basenverbrauch/g Probe anzugeben, also mg NaOH/g bzw. mg (KOH)/g. Es wird in der Regel mit einer NaOH 0,1 mol/l titriert.

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Eine Titerstellung erfolgt mit Kaliumhydrogenphthalat.
- Die Natronlauge muss mit einem CO_2 Absorptionsmittel geschützt werden. Empfohlen wird Natronkalk.
- Die Elektrode kann kalibriert werden. Empfohlen werden Puffer pH 4,01 und pH 6,87. Die Kalibrationsparameter dienen als Nachweis für den Zustand der pH-Elektrode. Die Steilheit sollte $> 95\%$ liegen.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Dynamik: steil
- Keine Dämpfung
- Endkriterium 1 EQ mit Steigungswert 700mV/ml und pH 12
- Dosiergeschwindigkeit 100 %

Formel für den Säurewert in g/l:

$$\text{Gehalt [\%]} = \frac{(\text{EQ} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- EQ: Verbrauch Titrationsmittel am Äquivalenzpunkt
 B: Blindwert des Lösemittels
 T: exakte Konzentration des Titriermittels
 M: molare Masse von Salicylsäure 138,12 g/mol
 W: Einwaage [g]
 F1: 100 (Umrechnung %)
 F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

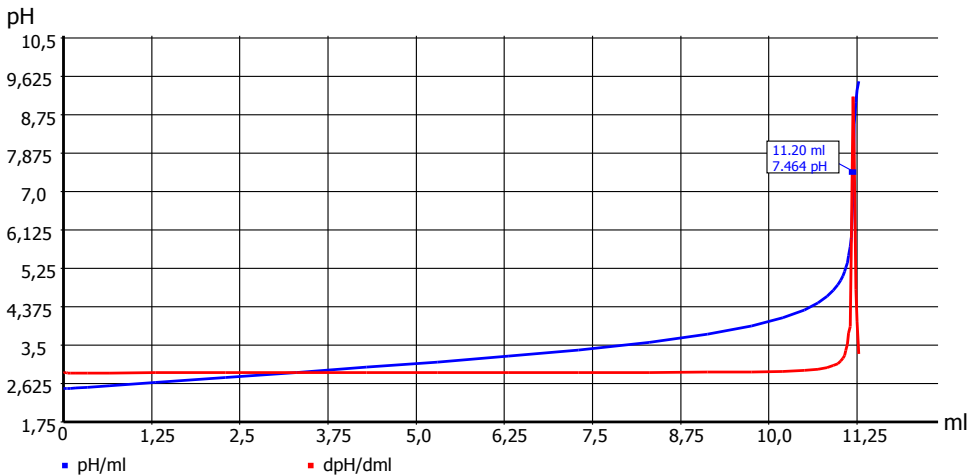


Abb. 54 Titrationskurve Salicylsäure

Titration von Phosphorsäure

Die Phosphorsäure ist eine dreibasige Säure, von der in wässrigen Lösungen nur die ersten beiden Protonen titriert werden können. Das dritte Proton hat einen so hohen pK_s -Wert, dass die wässrige Natronlauge nicht basisch genug ist. Einige Verfahren beruhen auf der Tatsache, dass Phosphate mit Schwermetallionen Verbindungen eingehen, bei denen dann die Protonen in äquivalenter Menge freigesetzt werden. Hier wird die direkte Titration mit Natronlauge und Berechnung des Gehaltes als Differenz der beiden EQs beschrieben (Abb. 55). Starke Säuren stören nicht, jedoch schwache oder mehrbasige wie z.B. die Zitronensäure.

Es wird in der Regel mit einer NaOH 0,1 mol/l titriert.

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Eine Titerstellung erfolgt mit Kaliumhydrogenphthalat.
- Die Natronlauge muss mit einem CO_2 Absorptionsmittel geschützt werden. Empfohlen wird Natronkalk.
- Die Elektrode kann kalibriert werden. Empfohlen werden Puffer pH 4,01 und pH 6,87. Die Kalibrationsparameter dienen als Nachweis für den Zustand der pH-Elektrode. Die Steilheit sollte $> 95 \%$ liegen.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Dynamik: steil oder mittel
- Keine Dämpfung
- Endkriterium 2 EQ mit Steigungswert $> 200 \text{ mV/ml}$
- Dosiergeschwindigkeit 65 %

Formel für die Phosphorsäure in %:

$$\text{Gehalt [\%]} = \frac{(\text{EQ2} - \text{EQ1}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

EQ1,

EQ2: Verbrauch Titrationsmittel
am jeweiligen Äquivalenzpunkt

T: exakte Konzentration des Titrationsmittels

M: molare Masse von Phosphorsäure
98,00g/mol

F1: 100 (Umrechnung %)

W: Einwaage [g]

F2: 1000 (Umrechnung ml - l)

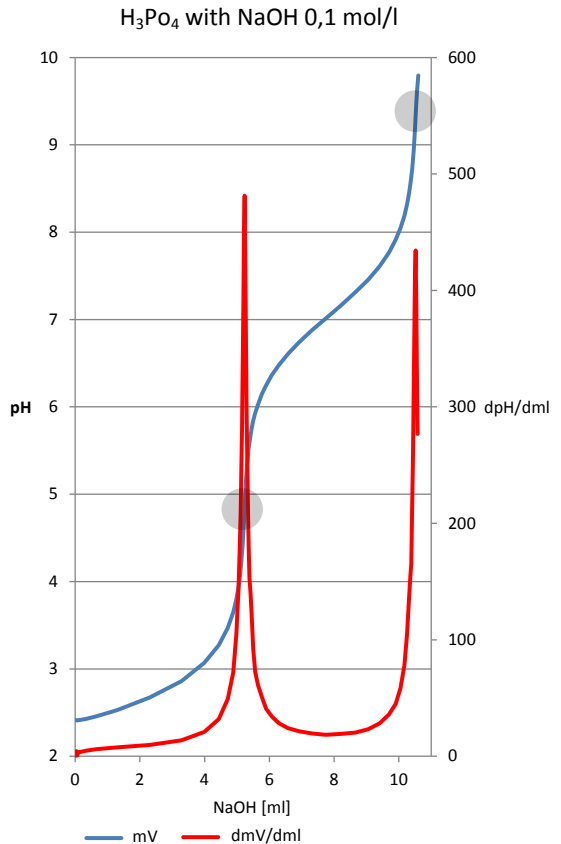


Abb. 55 Titrationskurve Phosphorsäure mit zwei EQs

Titration von $K_{s8,2}$ und $K_{s4,3}$

Die Titration der Säurekapazität (KS) wird mit HCl durchgeführt und bestimmt, welche Anteile Carbonat und Hydrogencarbonat im Wasser enthalten sind (Abb. 56). Die KS-Werte sind ein Maß für die temporäre Härte des Wassers, die durch Kochen entfernt werden kann. Beim Kochen fällt Kesselstein = Kalk aus, das CO_2 wird verköcht. Damit die Ergebnisse der manuellen Titration gegen einen Indikator (Phenolphthalein und Methylorange, deshalb auch oft p- und m-Wert genannt) vergleichbar sind, wird auf Endpunkte (pH 8,2 und pH 4,3) titriert [6]. Die Elektrode muss daher kalibriert sein.

Basis ist das Carbonat/Hydrogencarbonat System in Wasser:



Der Endpunkt bei pH 8,2 entspricht in etwa dem Carbonatgehalt, der Verbrauch zwischen pH 8,2 und pH 4,3 dem Hydrogencarbonatgehalt. Es wird in der Regel mit einer HCl 0,1 mol/l titriert.

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Eine Titerstellung erfolgt mit TRIS
- Die Elektrode muss kalibriert werden. Empfohlen werden Puffer pH 4,01 und 6,87

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Titration auf zwei Endpunkte pH 8,2 und pH 4,3
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Keine Dämpfung
- Dosiergeschwindigkeit 15 %
- Deltawert für linearen Endteil: 1,0
- Endpunktverzögerung 10 s
- Lineare Schrittweite 0,02 ml

Formel für den $K_{S_{8,2}}$:

$$K_{S_{8,2}}[\text{mmol/l}] = \frac{EP1 * T * M * F1}{V * F2}$$

- EP1: Verbrauch Titrationmittel [ml]
bis pH 8,2
T: exakte Konzentration des
Titriermittels
M: 1
V: Volumen Probe [ml]
F1: 1000 (Umrechnung mol - mmol)
F2: 1

Formel für den $K_{S_{4,3}}$:

$$K_{S_{4,3}}[\text{mmol/l}] = \frac{EP2 * T * M * F1}{V * F2}$$

- EP2: Verbrauch Titrationmittel [ml]
bis pH 4,3
T: exakte Konzentration des
Titriermittels
M: 1
F1: 1000 (Umrechnung mol - mmol)
V: Volumen Probe [ml]
F2: 1

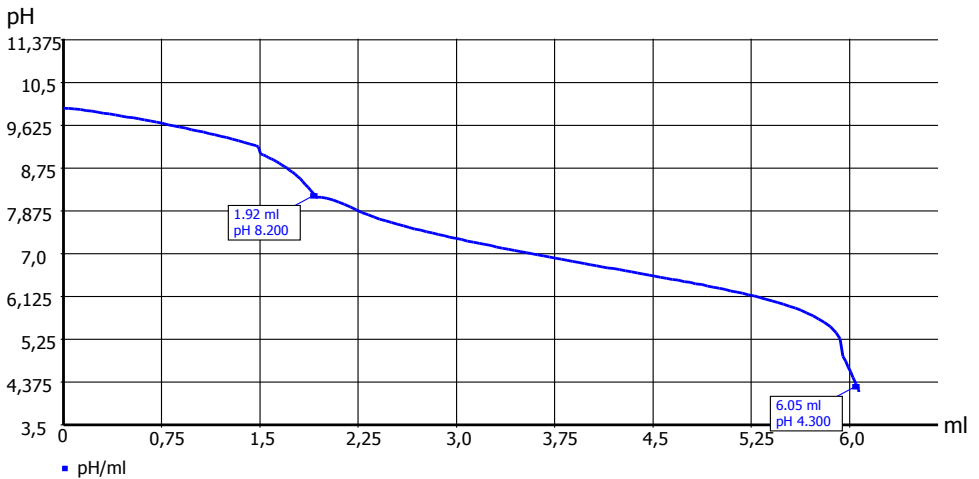
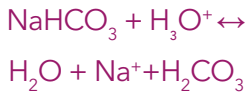
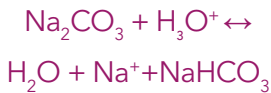


Abb. 56 Titrationskurve Carbonatsystem mit HCl auf 2 EPs

Titration von Natriumcarbonat

Natriumcarbonat ist das Natriumsalz der Kohlensäure. Es wird mit Salzsäure titriert. Dabei entsteht im ersten Schritt Natriumhydrogencarbonat, das im zweiten Schritt zur Kohlensäure umgesetzt wird (Abb. 57).



Es wird in der Regel mit einer HCl 0,1 mol/l titriert.

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Eine Titerstellung erfolgt mit Kaliumhydrogenphthalat.
- Die Elektrode kann kalibriert werden. Empfohlen werden Puffer pH 4,01 und pH 6,87. Die Kalibrationsparameter dienen als Nachweis für den Zustand der pH-Elektrode. Die Steilheit sollte > 95% liegen.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration auf zwei EQs
- Dynamik: flach
- Dosiergeschwindigkeit 100%
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- Keine Dämpfung

Bei reinem Natriumcarbonat würde es reichen, nur ein EQ zu berechnen. Ist jedoch noch freies Alkali vorhanden oder durch CO_2 -Aufnahme mehr Hydrogencarbonat, wird meist die Differenz der beiden EQs ausgewertet.

Formel für das Carbonat in g/l

$$\text{CO}_3^{2-} [\text{g/l}] = \frac{\text{EQ1} * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 T: exakte Konzentration des Titriermittels
 M: Molgewicht von CO_3^{2-} (60,01 g/mol)
 V: Volumen Probe [ml]
 F1: 1
 F2: 1

Formel für das Hydrogencarbonat in g/l

$$\text{HCO}_3^- [\text{g/l}] = \frac{(\text{EQ2} - \text{EQ1}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 EQ2: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum zweiten Äquivalenzpunkt
 T: exakte Konzentration des Titriermittels
 M: Molgewicht von HCO_3^- (61,017 g/mol)
 V: Volumen Probe [ml]
 F1: 1
 F2: 1

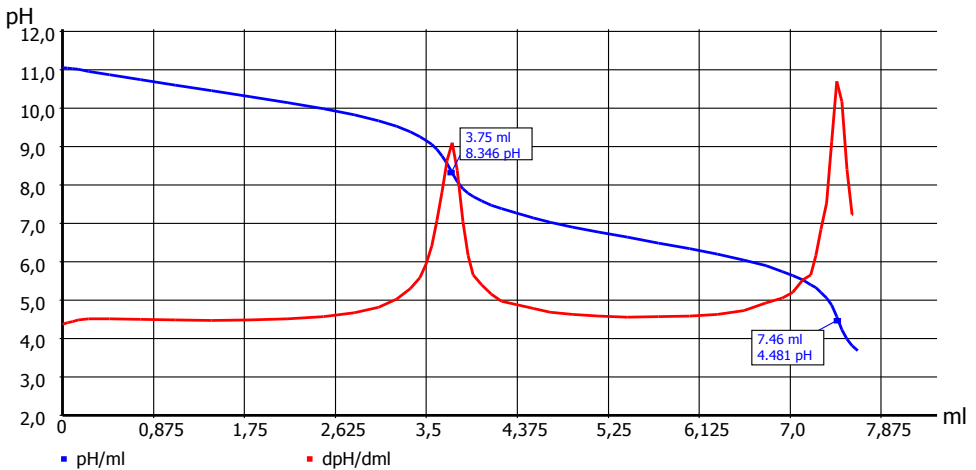


Abb. 57 Titrationskurve Natriumcarbonat mit zwei EQs

Bestimmung von pharmazeutischen Basen als Hydrochloride mit NaOH

Pharmazeutische Basen werden meist in Essigsäure mit Perchlorsäure titriert.

Eine weitere Methode ist die Bestimmung des Hydrochlorides der Base. Hierzu wird die Probe mit einem Überschuss HCl versetzt und mit NaOH titriert. Da sich die pK_s -Werte von freier HCl und dem Hydrochlorid deutlich unterscheiden, erhält man 2 EQs, deren Differenz dem Hydrochlorid der Base entspricht.

Ein Beispiel ist die Bestimmung von Lidocain als Hydrochlorid. Die Titration wird in Ethanol mit wässriger NaOH durchgeführt (Abb. 58). Der erste Sprung entspricht der überschüssigen Menge HCl (2 ml 0,1 mol/l). Die Differenz der beiden EQs entspricht dem Hydrochlorid der Stickstoffbase. Das PharmEur beschreibt die Methode mit einer Zugabe von 5 ml einer 0,01 molaren HCl (oder in einer noch geringeren Konzentration).

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration auf zwei Äquivalenzpunkte
- Normale (mittlere) Titrationsgeschwindigkeit
- schwache Dämpfung
- Dynamik: steil
- Titrationsende: 2 EQs, Steigungswert flach

Formel für Lidocain in %

$$\text{Lidocain [\%]} = \frac{(\text{EQ2} - \text{EQ1}) * T * M * F1}{W * F2}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum ersten Äquivalenzpunkt
EQ2: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum zweiten Äquivalenzpunkt
T: exakte Konzentration des Titriermittels
M: Molgewicht von Lidocain (234,34 g/mol)
W: Einwaage [g]
F1: 0,1 (Umrechnung l - ml und %)
F2: 1

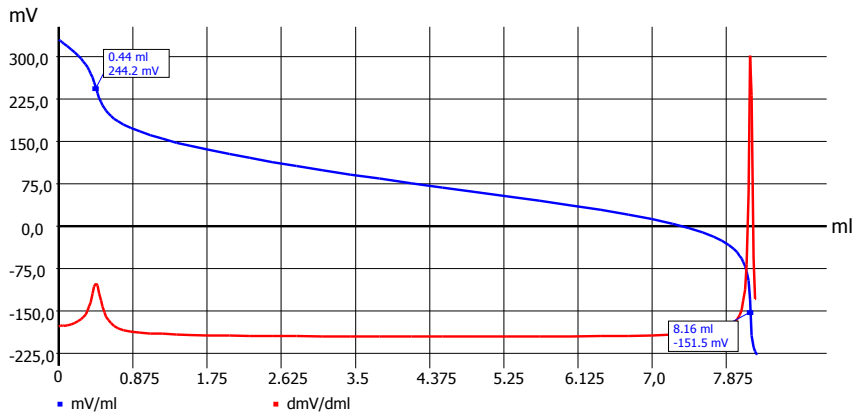


Abb. 58 Titrationskurve Lidocain Hydrochlorid

Bestimmung von pharmazeutischen Basen mit Perchlorsäure in Eisessig

Die häufigste Methode zur Bestimmung pharmazeutischer Basen ist die direkte Titration mit Perchlorsäure in Eisessig.

Eine Titerstellung der Perchlorsäure erfolgt mit Kaliumhydrogenphthalat. Ein Blindwert des Eisessig sollte bestimmt werden, auch wenn die PharmEur das nicht verlangt. Als Elektrode wird eine pH-Elektrode mit Schliff-Diaphragma und einer Füllung von LiCl in Eisessig oder Ethanol verwendet. In unserem Beispiel wird die Titration von Diclofenac-Natrium gezeigt. Es werden ca. 0,250 g Dichlophenac-Natrium in ca. 30 ml Eisessig gelöst (Abb. 59 und Abb. 60)

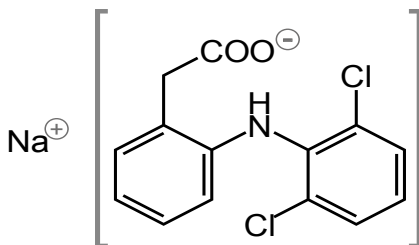


Abb. 59 Dichlofenac Natrium

Folgendes muss dabei beachtet werden:

- Bestimmung eines Blindwertes des Eisessigs
- Berücksichtigung der Feuchtigkeit des Moleküls
- Feuchtigkeit im Eisessig oder bei der Probe flacht die Kurve ab

Da der Sprung sehr deutlich ist, kann eine dynamische Titration bis zu einem Äquivalenzpunkt durchgeführt werden. Ein ml-Endkriterium sorgt dafür, dass ein Überlaufen des Titrationsgefäßes unmöglich ist.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration, mV
- Dynamik: mittel
- Normale Messgeschwindigkeit
- mittlere Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert 300 mV/ml

Formel für Dichlophenac-Natrium in %

$$\text{Lidocain [\%]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
B: Blindwert des Lösemittels
T: exakte Konzentration des Titriermittels
M: Molgewicht von Dichlorfenac-Natrium (318,1 g/mol)
W: Einwaage [g]
F1: 0,1 (Umrechnung l - ml und %)
F2: 1

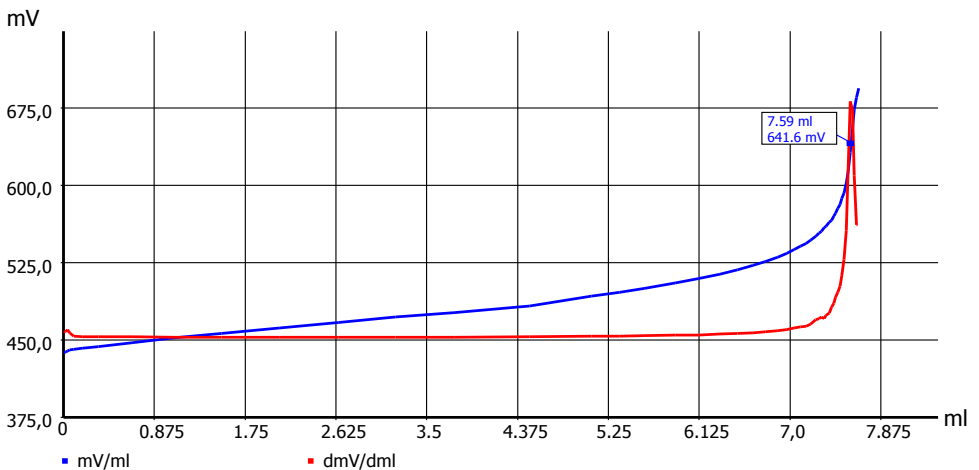


Abb. 60 Titrationskurve Dichlorfenac-Natrium

Titrationen Fibel

Bestimmung der freien Fettsäuren in Pflanzenölen (FFA)

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in ungesättigten Ölen und Fetten ist ein Maß für deren Frische. Je niedriger der Gehalt, desto frischer sind die Öle.

Die Titration erfolgt mit KOH in Isopropanol oder Ethanol. Als Lösungsmittel wird Ethanol/Diethylether 1:1 eingesetzt. Der Blindwert des Lösemittelgemisches muss bestimmt werden (Abb. 61). Sowohl die Titration des Blindwertes als auch der Probe wird linear durchgeführt. Die Titration des Blindwertes erfolgt mit einem Endverbrauch von 0,3 ml und einer Schrittweite von 0,01 ml oder 0,02 ml.

Für den Blindwert ist eine feste Wartezeit von 15 s geeignet. Als Elektrode wird eine pH-Elektrode mit Schliff-Diaphragma und einer Füllung von LiCl in Ethanol verwendet.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Lineare Titration, mV
- Schrittweite 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	4 s
Drift	10 mV/min
Min-Zeit	7 s
Max-Zeit	20 s
- starke Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert flach

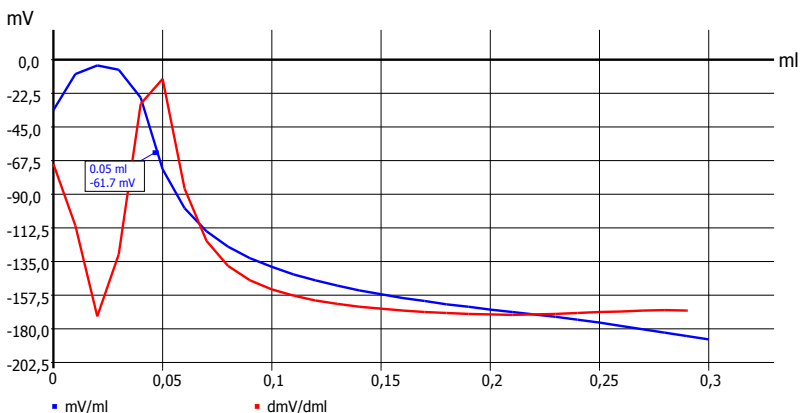


Abb. 61 Blindwert Lösungsmittelgemische FFA

Formel für FFA in mg KOH / g

$$\text{FFA [mg KOH/g]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert des Lösemittels

T: exakte Konzentration des Titriermittels

M: Molgewicht KOH (56,1 g/mol)

W: Einwaage [g]

F1: 1

F2: 1

Die Probemenge sollte für FFA im Bereich 0,2 - 1mg KOH/g bei 10-20g und im Bereich von 1 - 10 mg KOH/g bei 1 - 3 g liegen.

Im Beispiel wird die FFA als mg KOH/g angegeben. In anderen Fällen ist die Bezugsgröße jedoch nicht die Menge an KOH, sondern das Molekulargewicht des titrierten Öls, meist wird die Ölsäure (Molgewicht 282 g/mol) angenommen:

Formel für FFA in % Säure

$$\text{FFA [%]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert des Lösemittels

T: exakte Konzentration des Titriermittels

M: Molgewicht Ölsäure (282,46 g/mol)

W: Einwaage [g]

F1: 0,1 (Umrechnung l - ml und %)

F2: 1

Wichtig ist die Anpassung des Verstärkers auf die Titration in organischen Medien. Als effizient hat sich die Anpassung der Dämpfung erwiesen, die in den Methodenparametern eingestellt werden kann. Hier wird die stärkste Dämpfung eingestellt (Abb. 62).

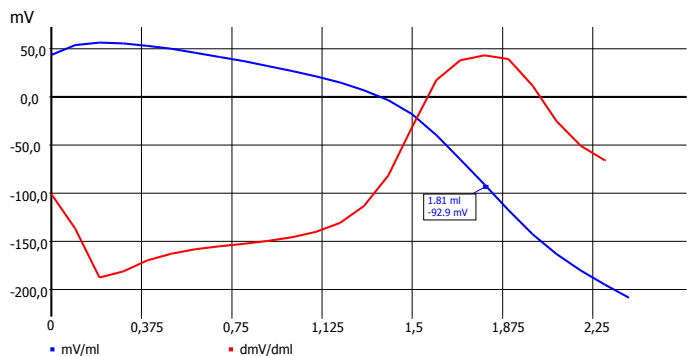


Abb. 62 Titrationskurve FFA in Rapsöl

Bestimmung von Säuren in Öl (TAN, ASTM 664)

Die Titration von Säuren in Ölen ist eine der schwierigsten Titrationsanwendungen. Es wird als Lösungsmittel oft eine Mischung von Toluol / Isopropanol / Wasser 50 % / 49,5 % / 0,5 % eingesetzt. Titriermittel ist KOH in Isopropanol. Die Herausforderung für die pH-Elektrode ist die Titration in einem Medium, das kaum Protonen oder überhaupt Ionen enthält. Zudem wird die Glasmembran von dem Öl belegt, was einen Austausch zusätzlich erschwert [5].

Es wird eine pH-Elektrode mit Schliffdiaphragma verwendet, mit LiCl in Ethanol als Elektrolyten. Die Elektrode muss nach jeder Titration gereinigt, konditioniert und wieder dem Lösungsmittel angepasst werden. Hierzu wird die Elektrode nacheinander in verschiedenen Lösemitteln gespült:

- 1 Minute in Toluol oder Toluol/ Isopropanol
- 1 Minute in Wasser
- 1 Minute in sauberem Toluol/ Isopropanol/Wasser

Es wird eine Titerstellung mit Kaliumhydrogenphthalat durchgeführt und der Blindwert des Lösungsmittels ermittelt. Der Blindwert wird als EQ-Titration durchgeführt.

Die Titration des Blindwertes (Abb. 63) wird als lineare Titration mit 0,01 ml Schritten bis zu einem EQ oder einem Verbrauch von etwa 0,3 ml durchgeführt. Vorzugsweise wird mit einer festen Wartezeit von 10 bis 20 s titriert. Bei einem höheren Verbrauch sollte das Lösungsmittelgemisch ausgetauscht werden.

In manchen Fällen ist dieser so klein, dass kein EQ detektiert werden kann. Dann wird mit sehr kleinen Schritten, z.B. 0,004 ml bis zu dem Potential titriert, bei dem der EQ der Probe gefunden wird.

Abb. 63 zeigt eine typische Titrationskurve für den Blindwert des Lösemittelgemisches. Hier ist der BW hoch genug, um einen EQ zu detektieren.

Die TAN- Titration wird linear durchgeführt. Das Titrationsende wird auf 4 bis 6 ml festgelegt oder bis ein EQ erkannt wird. Die Drift wird oft mit einer festen Wartezeit von 15 s parametrisiert. Diese Wartezeit wird der Probe angepasst, bis eine Titrationskurve entsteht, die eine eindeutige Auswertung des EQs ermöglicht.

In Abb. 64 ist die Titrationskurve eines gebrauchten Transformatoröls dargestellt. Der EQ ist hier gut auswertbar. Bei verschiedenen Ölen kann es vorkommen, dass die Titrationskurve zu flach oder zu unruhig für die Detektion eines EQs ist. In diesem Fall muss auf ein Endpotential titriert werden. Als Endpotential wird das Potential verwendet, das sich an der Elektrode in einem wässrigen Puffer pH 11 einstellt.

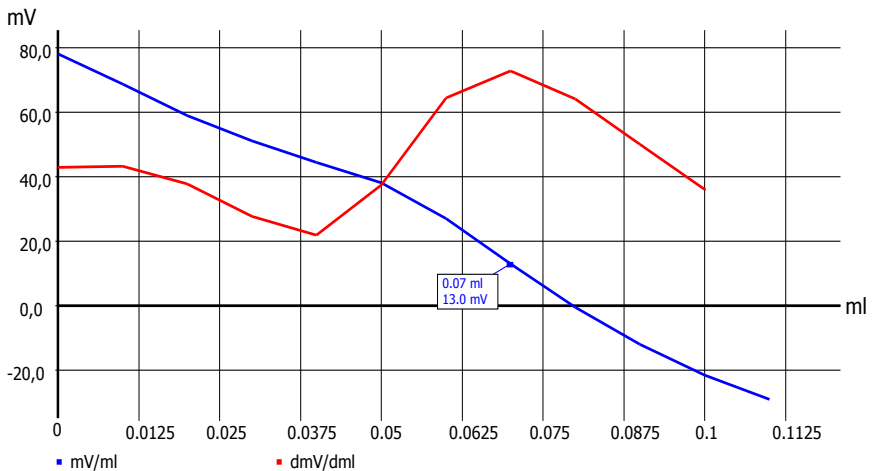


Abb. 63 Blindwert Titration TAN

Titrationen Fibel

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Lineare Titration, mV
- Schrittweite 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit:
feste Wartezeit 15 s oder
Messzeit 4 s
Drift 10 mV/min
Min-Zeit 7 s
Max-Zeit 20 s
- starke Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ,
Steigungswert flach

Formel für TAN in mg KOH / g

$$\text{TAN [mg KOH/g]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
B: Blindwert des Lösemittels
T: exakte Konzentration des Titriermittels
M: Molgewicht KOH (56,1 g/mol)
W: Einwaage [g]
F1: 1
F2: 1

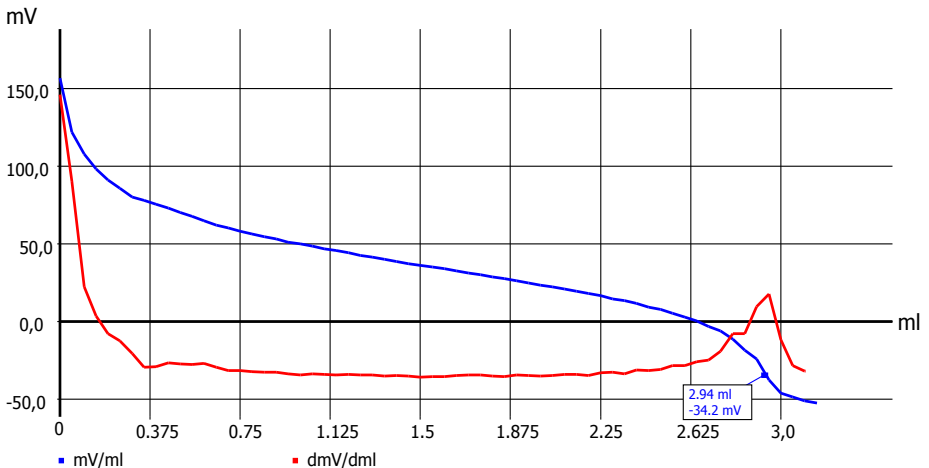


Abb. 64 Titrationskurve TAN einer Ölprobe

Bestimmung von Basen in Öl (TBN, ISO 3771)

Die Basenzahl in Ölen ist wie TAN ein Summenparameter und wird bestimmt nach **ASTM 2896/ISO 3771**.

Es wird eine pH-Elektrode mit Schliffdiaphragma und LiCl in Eisessig als Elektrolyten verwendet. Bei einer nicht zu niedrigen Basenzahl der Probe kann auch mit LiCl/Ethanol gearbeitet werden. Viele Elektrodenkleber sind nicht essigsäurebeständig. Der Elektrolyt LiCl in Eisessig sollte daher nur in Elektroden eingefüllt werden, die dafür vorgesehen sind.

Das Lösungsmittel für die Titration ist Essigsäure/Chlorbenzol, das Titriermittel Perchlorsäure in Eisessig. Zur Titerbestimmung wird Kaliumhydrogenphthalat verwendet. Der Blindwert des Lösemittels muss bestimmt werden. Das Ergebnis wird berechnet als mg KOH, die nötig sind, um 1 g Probe zu neutralisieren. Der Verbrauch sollte 4-6 ml nicht überschreiten, die Probenmenge muss entsprechend angepasst werden.

Als Faustformel für die Probenmenge gilt: $g \text{ Probe} = 28 / \text{erwartete TBN}$. Die TBN-Titration wird als lineare Titration durchgeführt. Das Titrationsende wird auf 4 bis 6 ml festgelegt oder bis ein EQ erkannt wird (Abb. 65). Die Schrittweite sollte nicht zu klein sein, z.B. 0,1 ml.

Die Titration wird als mV-Titration entweder Drift-kontrolliert oder mit einer festen Wartezeit von 15 - 20 s durchgeführt.

Titrationen Fibel

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Lineare Titration, mV
- Schrittweite 0,1 ml
- Messgeschwindigkeit:
Messzeit 4s
Drift 10mV/min
Min-Zeit 7s
Max-Zeit 20s
oder feste Wartezeit 15-20 s
- starke Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ,
- Steigungswert flach

Formel für TBN in mg KOH / g

$$\text{TBN [mg KOH/g]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert des Lösemittels

T: exakte Konzentration des Titriermittels

M: Molgewicht KOH (56,1 g/mol)

W: Einwaage [g]

F1: 1

F2: 1

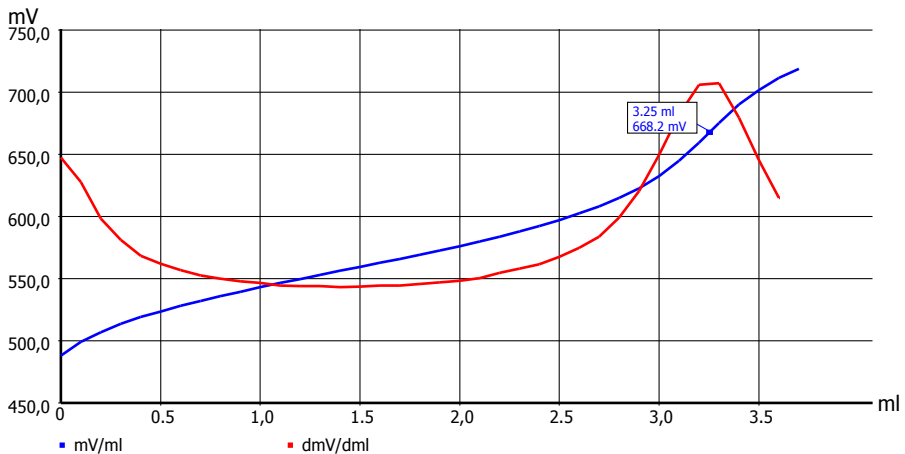
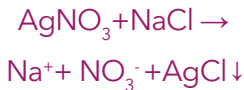


Abb. 65 Titrationskurve TBN

6.2 Argentometrische Titrationen

Argentometrische Titrationen werden mit Silbernitrat als Titriermittel und Silberelektroden durchgeführt. Üblicherweise wird eine Einstabmesskette mit Silberindikatorelektrode und Ag/AgCl Bezugslektrode eingesetzt. Der Bezugselektrolyt sollte möglichst wenig Chloridionen enthalten: es empfiehlt sich KNO_3 2 mol/l mit wenig KCl (0,001 mol/l).

Die Reaktionsgleichung lautet:



Für Proben, in denen der pH konstant ist oder auch in organischen Lösungsmitteln kann eine Silberelektrode eingesetzt werden, die als Bezugslektrode eine Glaselektrode besitzt. Aufgrund ihres Widerstandes wird die Glaselektrode an den Indikatormesseingang und die Silber-Indikator-Elektrode in den Bezugsmesseingang angeschlossen.

Als Titrierlösung wird AgNO_3 eingesetzt. Die Konzentration kann 0,001 bis 0,1 mol/l betragen. Der Potentialsprung ist umso ausgeprägter, je höher die Konzentration ist (Nernst'sches Gesetz). Da es sich um eine Fällungstitration handelt, kann der sich bildende Niederschlag die Elektrode verschmutzen und die Titration stören. Dies lässt sich durch die Zugabe von Polyvinylalkohol (1ml einer 0,5% PVA-Lösung) verhindern. Bei sehr niedrigen Gehalten ist eine solche Zugabe nicht nötig. Die Titration muss im Sauren erfolgen, damit kein Silberhydroxid entsteht. Zum Ansäuern eignet sich verd. HNO_3 .

Die Titration kann mit Proben mit Chloridgehalten von wenigen ppm - 100% durchgeführt werden. Je nach Chloridgehalt sollte die Probenmenge angepasst werden:

Chloridgehalt [%]	Einwaage [g]
< 0.1	> 10
0.1 - 1	1 - 10
1 - 10	0,1 - 2
10 - 50	0,05 - 0,1
50 - 100	0,05

Titration von Salz in Butter

Bei Lebensmitteln ist die Probenvorbereitung wichtig, um auch das gesamte Chlorid zu erfassen. Oft wird die Probe zerkleinert (auch automatisch mit einem Homogenisator) oder in heißem Wasser gerührt.

Es werden etwa 2 - 3 g Butter eingewogen, 100 ml kochendes Wasser hinzugefügt, 1 ml HNO_3 1 mol/l zugegeben, Elektrode und Titrierspitze in die Lösung getaucht und die Titration gestartet. Die Titration wird bis zu einem EQ durchgeführt (Abb. 66). An der steigenden Titrationskurve kann erkannt werden, dass hier eine Ag-Indikatorelektrode und eine Ag/AgCl Bezugselektrode verwendet wurde. Das Ergebnis wird als % NaCl berechnet.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Dynamik: steil
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	3 s
Drift	10 mV/min
Min-Zeit	3 s
Max-Zeit	15 s
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert 400

Formel für Natriumchlorid in %

$$\text{NaCl [\%]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
B: Blindwert des Lösemittels
T: exakte Konzentration des Titriermittels
M: Molgewicht NaCl (58,443 g/mol)
W: Einwaage [g]
F1: 0,1 (Umrechnung l - ml und %)
F2: 1

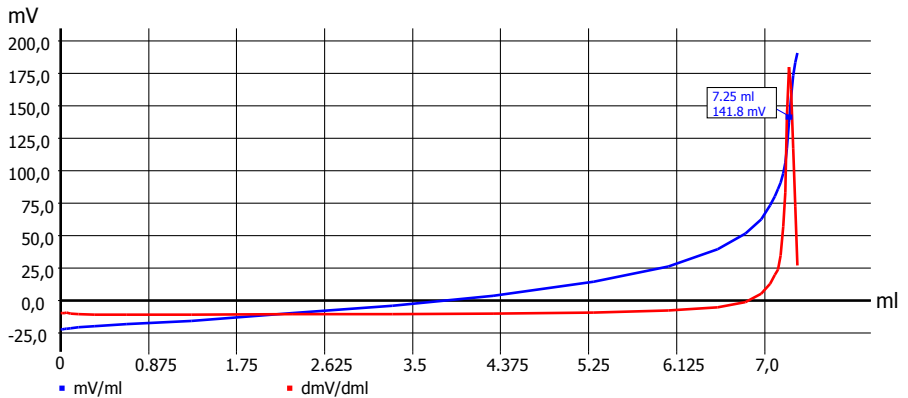


Abb. 66 Titrationskurve Chlorid in Butter

Titration von Chlorid in Trinkwasser

Im Trinkwasser dürfen bis zu 250 mg/l Chlorid enthalten sein, also deutlich weniger, als z.B. in Butter enthalten sind. Die Titration erfolgt analog der Titration von Salz in Butter, lediglich die Steigung des EQs muss aufgrund des flacheren Sprungs angepasst werden.

Es werden 100 ml Wasser mit 1 ml HNO_3 1 mol/l versetzt und die Titration gestartet. Die Kurve in Abb. 67 zeigt eine fallende Titration, typisch für eine Silberelektrode mit Glas-Bezugselektrode. Die Berechnung erfolgt als mg Cl/l.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Dynamik: steil
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	3 s
Drift	10 mV/min
Min-Zeit	3 s
Max-Zeit	15 s
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert 150 mV/ml

Titrationen Fibel

Formel für Chlorid in mg/l

$$\text{Cl}^- [\text{mg/l}] = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert des Lösemittels

T: exakte Konzentration des Titriermittels

M: Molgewicht Cl^- (35,45 g/mol)

V: Volumen Probe [ml]

F1: 1000 (Umrechnung g - mg)

F2: 1

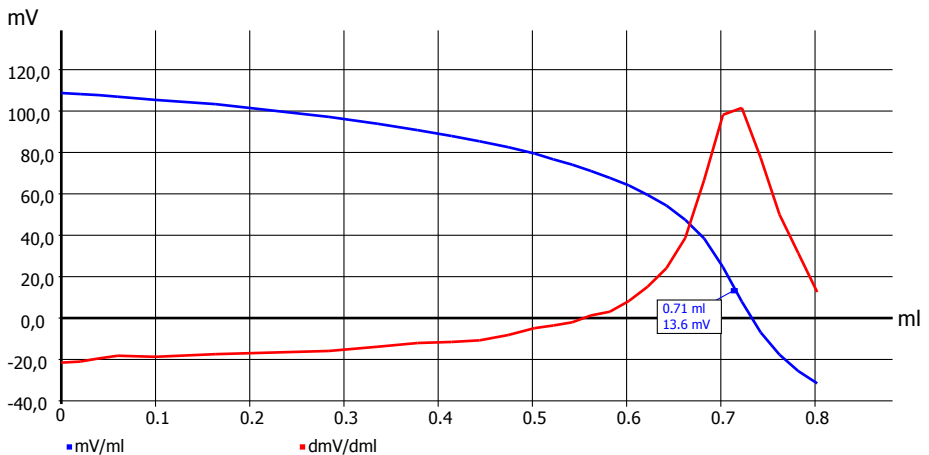


Abb. 67 Titrationenkurve Chlorid in Trinkwasser

6.3 Potentiometrische Redox titrationen

Bei Redox titrationen werden oxidierbare bzw. reduzierbare Proben mit Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln titriert.

Titrationen mit Oxidationsmitteln zeigen in der Regel steigende, Titrationen mit Reduktionsmitteln fallende Titrationskurven. Eine Titerstellung des Titriermittels wird empfohlen. Die Detektion erfolgt mit einer kombinierten Platin-Indikator-Elektrode mit Ag/AgCl Referenzelektrode.

Die Titrationen können als direkte Titration oder als Rücktitration durchgeführt werden.

Bei der Rücktitration wird z.B. ein Oxidationsmittel im Überschuss zugegeben und das nicht umgesetzte Reagenz mit einem Reduktionsmittel zurücktitriert. Auch wenn die Rücktitration die Fehler von Hin- und Rücktitration aufweist, treten Vorteile wie die schnellere Reaktion und bessere Detektion klar in den Vordergrund.

Jodzahl zur Charakterisierung von Fetten und Ölen

Bei der Bestimmung der Jodzahl eines Öles oder Fettes werden die oxidierbaren Bestandteile und Doppelbindungen ermittelt. Je mehr Doppelbindungen ein Öl enthält, desto höher ist die Jodzahl. Die Jodzahl ist definiert als die Menge Iod, die an 100 g Fett oder Öl addiert werden kann.

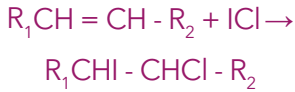
Eine Form der Bestimmung erfolgt nach **DIN 53241-1:1995-05** mit Wijs Reagenz (organisches Lösungsmittel, Essigsäure, Iod, Iodtrichlorid). In einer vorgelegerten Reaktion reagiert das Iodtrichlorid und Iod zu Iodmonochlorid. Das Reaktionsgemisch muss wasserfrei sein, da sonst das gebildete Iodmonochlorid zu HCl, I₂ und HI zerfällt.



Iodmonochlorid in reiner Form ist allerdings auch verfügbar, so dass man auch eine Lösung von Iodmonochlorid in Eisessig (16,2 g/l) verwenden kann.

Titrationen Fibel

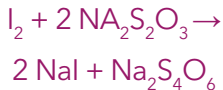
Das Iodmonochlorid reagiert in einer elektrophilen Addition an die Doppelbindung des Öls:



Der Überschuss Iodmonochlorid wird mit KI zu I_2 umgesetzt:



Das entstandene I_2 wird dann mit Natriumthiosulfat in einer 1:1 Reaktion titriert:



Das Iodmonochlorid wird in Eisessig gelöst (16,2 g/l), die KI Lösung ist wässrig (25 g/250 ml), als Katalysator wird Magnesiumacetat (45 g/l Eisessig) verwendet.

Die Probe wird in einem 200 ml Erlenmeyer Kolben eingewogen, 20 ml Eisessig, 25 ml Iodmonochlorid-Lösung und 20 ml Magnesiumacetat-Lösung zugegeben. Der Kolben wird verschlossen, geschüttelt, 5 Minuten im Dunklen stehen gelassen und nach Zugabe von 15 ml KI-Lösung und 50 ml destilliertem Wasser titriert (Abb. 68).

Es wird eine Blindwert-Titration unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Da es sich um eine Rücktitration handelt, wird der Verbrauch der Probe von dem Blindwert abgezogen (Abb. 69).

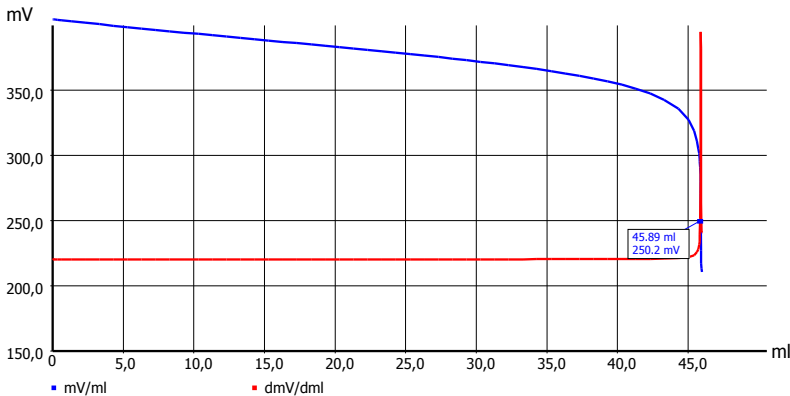


Abb. 68 Titrationkurve Blindwert Jodzähl

Folgende Titrationsparameter werden zur Titration und Blindwertbestimmung empfohlen:

- Dynamische Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Dynamik: mittel
- Messgeschwindigkeit:
 - Messzeit 3 s
 - Drift 10 mV/min
 - Min-Zeit 3 s
 - Max-Zeit 15 s
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert 350

Formel für die Jodzahl in $\text{g}_{(\text{Iod})}/100\text{g}_{(\text{Probe})}$

$$IZ = \frac{(B - EQ1) \cdot T \cdot M \cdot F1}{W \cdot F2}$$

- B: Verbrauch ohne Probe
- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
- T: exakte Konzentration des Titriermittels
- M: Molgewicht I (126,9 g/mol)
- W: Einwaage [g]
- F1: 0,1 (Umrechnung l - ml und Bezug auf 100g)
- F2: 1

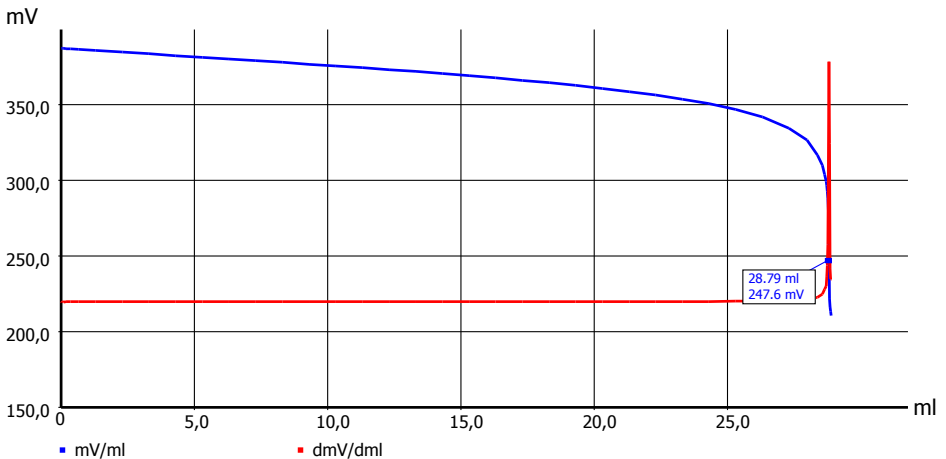


Abb. 69 Titrationskurve Iodzahl von Olivenöl

Titration Fibel

Bestimmung des Vitamin-C-Gehaltes mit DCPIP

Vitamin C wird vielen Getränken als Antioxidans zugegeben und auch mit seinem Gehalt spezifiziert. Viel natürliches Vitamin C enthalten Citrusfrüchte und ihre Säfte.

Die Titration von Ascorbinsäure = Vitamin C ist als Redox titration mit DCPIP (Di-ChlorPhenol-Indo-Phenol) möglich (Abb. 70). Die Ascorbinsäure reduziert dabei das Dinatrium DCPIP (Tillmanns Reagenz), eine 1:1 Reaktion. Da das Redoxpotential während der Titration sinkt und danach wieder ansteigt, wird zunächst ein großer Schritt dosiert, bevor die Titration linear weitergeführt wird. Das blaue DCPIP wird während der Titration entfärbt.

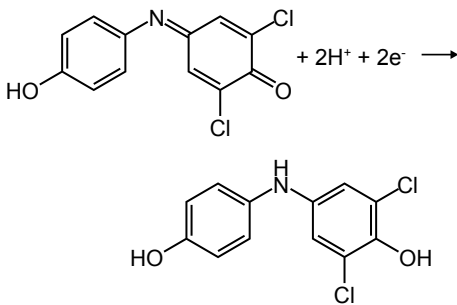


Abb. 70 Redoxreaktion DCPIP

Da das DCPIP nicht sehr stabil ist, wird in einer ersten Titration der Titer mit frisch aufgelöster Ascorbinsäure bestimmt. Die Abb. 71 und 72 zeigen die Titrationskurve mit Berechnungen zur Titerstellung und zur Proben titration.

Zur Herstellung der DCPIP-Lösung werden 163,1 mg DCPIP in 250ml Wasser gegeben und bei 50°C 20 Minuten gerührt. Danach wird die Lösung filtriert, in einen 500 ml Messkolben überführt, 50 mg KHCO_3 (zur Stabilisierung) zugesetzt und auf 500 ml aufgefüllt. Zur Titerstellung wird frisch hergestellte Ascorbinsäurelösung verwendet: 50 mg Ascorbinsäure werden in einem 100 ml Messkolben in Wasser gelöst, 10-20 ml Oxal säurelösung (100 g/l) zugegeben und auf 100 ml aufgefüllt.

Für die Titerbestimmung werden 10 ml Oxalsäurelösung (100 g/l), 15 ml destilliertes Wasser und 1 ml Natriumacetatlösung (100 g/l) in ein Becherglas gegeben, 1 ml der Ascorbinsäurelösung zuge-
setzt und mit der DCPIP-Lösung titriert.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Schrittweit: 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	2 s
Drift	40 mV/min
Min-Zeit	5 s
Max-Zeit	10 s
- Vortitration 1,2 ml, 10s Wartezeit
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert 80

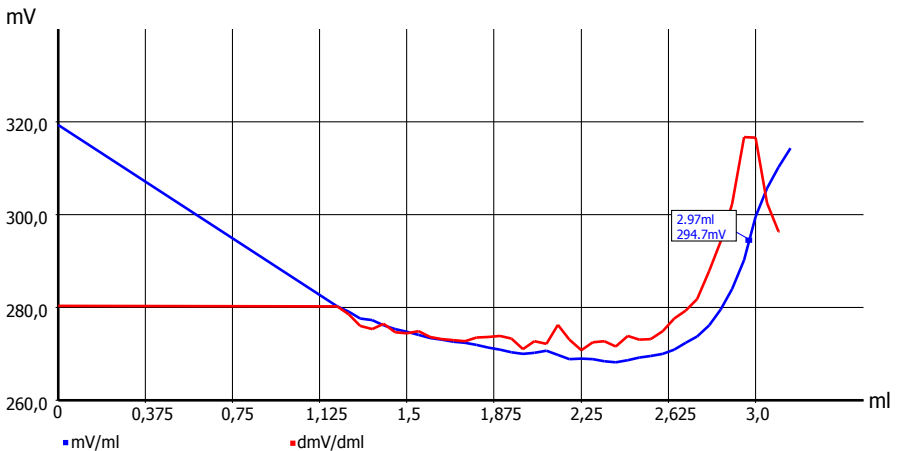


Abb. 71 Titerbestimmung von DCPIP mit Ascorbinsäure

Titrationen Fibel

Für die Titration einer Saftprobe werden 0,5 – 5 g Probe mit 40 ml Oxalsäurelösung (100 g/l) und 1 ml Natriumacetatlösung (100 g/l) versetzt. Nach 5 Minuten werden 40 ml Wasser zugegeben und mit DCPIP titriert (Abb.72).

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Schrittweit: 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit: feste Wartezeit 7 s
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ, Steigungswert 80

Formel für Ascorbinsäure mg/100g

$$\text{Ascorbinsäure [mg / 100g]} = \frac{(EQ1 - B) * T * M * F1}{W * F2}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert des Lösemittels

T: exakte Konzentration des Titriermittels

M: Molare Masse von Ascorbinsäure (176,12 g/mol)

W: Einwaage Standard/Probe

F1: 100 (Umrechnung l - ml, g - mg, Bezug auf 100g)

F2: 1

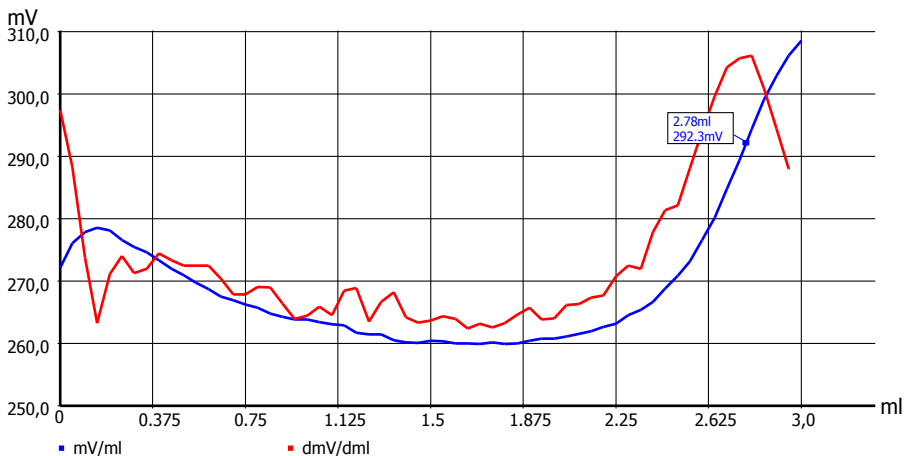


Abb. 72 Titration Ascorbinsäure in einem Getränk

6.4 Dead Stop Titrations

Die Dead-Stop Titration lässt sich anwenden, wenn reversible Redox-Paare auftreten. Ein wichtiges Beispiel ist die Titration mit Iod. Die Detektion mit einer Doppelplatin-Elektrode verläuft deutlich schneller als die potentiometrische Detektion mit einer Platin-Redox-Elektrode. Am Endpunkt der Titration liegen in der Lösung sowohl Iod- als auch Iodid-Ionen in der Lösung vor. Zwei Anionen Iodid wandern an die Anode und geben dort zwei Elektronen ab. An der Kathode nimmt das Iod zwei Elektronen auf und reagiert zu zwei Iodid-Ionen. Bei angelegter (niedriger) Spannung (ca. 100 mV) fließt ein Strom, der detektiert wird (Abb. 73).

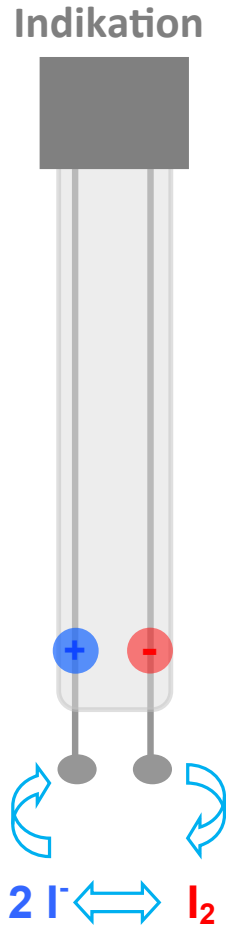


Abb. 73 Reversible Redoxreaktion des Iods

Direkte Iodometrische Bestimmung von Vitamin C

Die iodometrische Titration von Ascorbinsäure wird meist als Dead Stop Titration durchgeführt. Es ist die übliche Titration für viele Getränke. Da in Getränken ebenso Sulfid-Ionen vorhanden sein können, müssen diese mit Glyoxal umgesetzt werden.

In ein Becherglas werden 50 ml Probe und 2 ml Glyoxallösung (40 %ig in Wasser, eingestellt mit NaOH auf pH 7) gegeben. Nach 5 Minuten werden 5 ml 25 %ige Schwefelsäure zugegeben und mit 0,01 mol/l Iodlösung titriert. Der Gehalt wird als Ascorbinsäure mg/l berechnet.

Im unserem Beispiel (Abb. 74) wurde der Ascorbinsäuregehalt eines Fruchtsaftes bestimmt. Die iodometrische Bestimmung bietet - trotz der geringeren Selektivität - einige Vorteile gegenüber der Titration mit DCPIP:

Iodlösungen sind deutlich Titerstabiler als DCPIP-Lösungen, zudem sind Iod-Maßlösungen in verschiedenen Konzentrationen verfügbar.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dead Stop Titration
- lineare Schrittweite: 0,02 ml
- Vortitration: 0,1 ml
- Dosiergeschwindigkeit: 20 %
- Titrationsrichtung: steigend
- Messgeschwindigkeit: feste Wartezeit 1 s
- Polarisations-Spannung: 100 mV
- Delta Endpunkt: 2,0 μ A
- Titrationsende: 2,5 μ A
- Endpunkt-Verzögerung: 5 s

Formel für Ascorbinsäure mg/l

Ascorbinsäure[mg/l] =

$$\frac{(EP1 - B) * T * M * F1}{V * F2}$$

- EP1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Endpunkt
B: Blindwert des Lösemittels
T: exakte Konzentration des Titriermittels
M: Molgewicht Ascorbinsäure (176,12 g/mol)
V: Volumen Probe [ml]
F1: 1000 (Umrechnung g - mg)
F2: 1

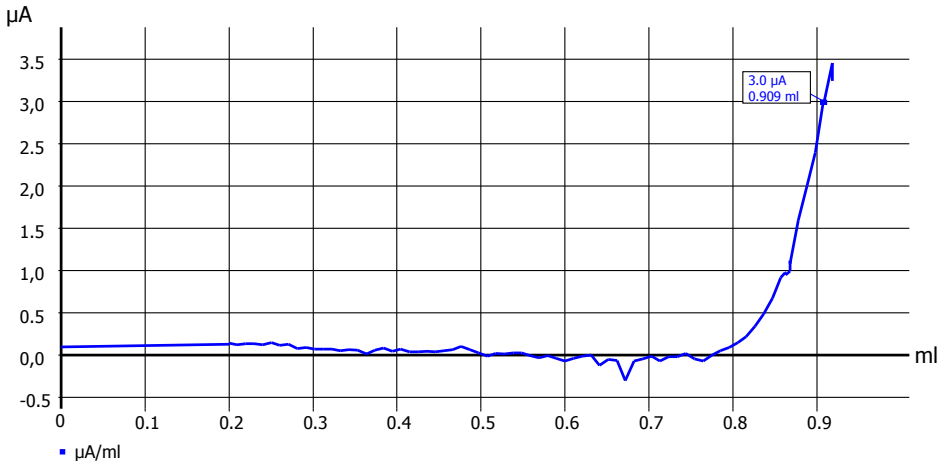


Abb. 74 Titrationskurve Ascorbinsäure mit Iod

Bestimmung des SO_2 -Gehaltes in Wein

Wein wird durch die Zugabe von SO_2 vor Oxidation geschützt. Dabei wird freies und gebundenes SO_2 unterschieden.

Das freie SO_2 wird bestimmt, indem zu 50 ml Probe in einem Becherglas mit 3 ml Schwefelsäure 10 %ig, 30 mg Na_2EDTA und 10 ml KI-Lösung (5 %ig) versetzt und sofort mit Jod titriert werden. Das gesamte SO_2 wird bestimmt, indem zu 50 ml Probe 8 ml 4 mol/l NaOH zugegeben und 5 Minuten gewartet werden. Anschließend werden 10 ml Schwefelsäure 10 %ig zugegeben und sofort mit Iod titriert.

Der Titer der Iod-Lösung kann mit Thiosulfat-Lösung bestimmt werden (Abb. 75). Wenn zusätzlich Ascorbinsäure in der Probe ist, wird bei dieser Anwendung die Summe aller Reduktone titriert. Die Ascorbinsäure kann nach der Zugabe wie im Punkt "Direkte Iodometrische Bestimmung des Vitamin C" beschrieben nach der Reaktion des SO_2 mit Glyoxal bestimmt werden.

Titrationen Fibel

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- lineare Schrittweite: 0,02 ml
- Vortitration: keine
- Dosiergeschwindigkeit: 20 %
- Titrationsrichtung: steigend
- Messgeschwindigkeit: feste Wartezeit 1s
- Polarisations-Spannung: 100 mV
- Delta Endpunkt: 1,0 μA
- Titrationsende: 2,0 μA
- Endpunkt-Verzögerung: 5 s

Formel für SO_2 in mg/l

$$\text{SO}_2[\text{mg/l}] = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EP1: Verbrauch Titriermittel [ml]
bis zum Endpunkt
B: Blindwert des Lösemittels
T: exakte Konzentration des
Titriermittels
M: Molgewicht SO_2 (64,06 g/mol)
V: Volumen Probe [ml]
F1: 1000 (Umrechnung g - mg)
F2: 1

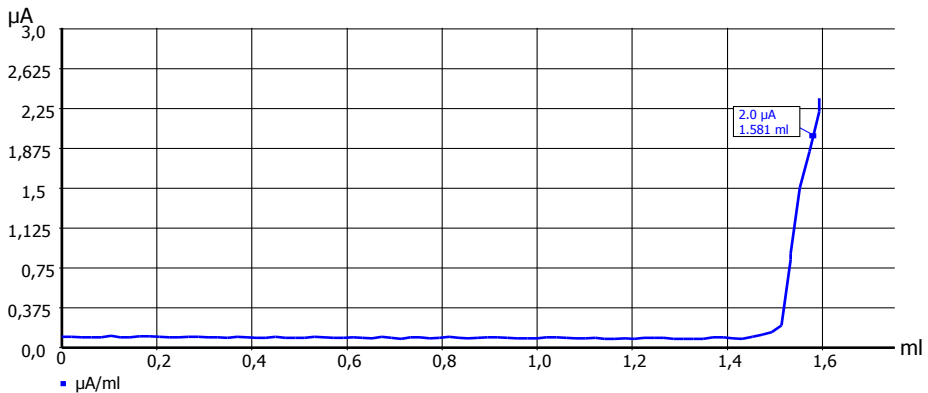


Abb. 75 Titrationskurve SO_2 in Wein

6.5 Komplexometrische Titrationen

Die Komplexometrie ermöglicht die Bestimmung zahlreicher Metall-Ionen. Chelatkomplexe haben aus zwei Gründen eine höhere Stabilität als Komplexe mit mehreren kleineren Liganden:

- Ein Molekül statt mehrerer kleiner Liganden reagiert mit einem Zentralatom (Entropieeffekt)
- Ist eine Bindung frei, bleibt das Metall-Zentralatom dennoch gebunden

Meist wird Na_2EDTA , di-Natrium-Ethylen-Diamin-Tetraessig-Säure (im englischen Acid) eingesetzt. Die Stabilität der Komplexe ist dabei pH-abhängig. Je höher der pH-Wert ist, desto stabiler der Komplex. In saurer Lösung stellt die wenig dissoziierte Säure weniger Komplexierungsmöglichkeiten zur Verfügung. Die pH-Abhängigkeit der Komplexstabilität kann bei der Titration ausgenutzt werden. Stabile Komplexe können noch im Sauren titriert werden, während weniger stabile Komplexe einen hohen pH-Wert benötigen.

Bei hohen pH-Werten ist die Hydroxidbildung eine Konkurrenzreaktion. Meist wird in ammoniakalischen Lösungen gearbeitet.

Die Detektion der Titration erfolgt mit ionensensitiven Indikator-Elektroden (ISE) und einer (meist separaten) Ag/AgCl Bezugselektrode, vorzugsweise mit Platindiaphragma.

Calcium und Magnesium in Trinkwasser

Im Trinkwasser bilden Calcium und Magnesium als Kationen die permanente Härte des Wassers. Die Bestimmung der Wasserhärte ist ein wichtiger Parameter der Wasserchemie. Mit Na_2EDTA und einer calciumsensitiven Elektrode können Calcium und Magnesium nebeneinander bestimmt werden.

Bei der Titration treten zwei Potentialsprünge auf (Abb. 76). Deren Ausprägung kann über den pH-Wert und die Zugabe von Hilfskomplexbildnern beeinflusst werden. Bei einem sehr hohen pH-Wert ist auch der an sich schwächere Mg-Komplex stabil und die Differenz zwischen Ca- und Mg-Komplex im Potential ist sehr gering. Dies bedeutet, dass sich zwar zunächst der stärkere Ca-Komplex bildet, aber schon bald der Mg-Sprung folgt.

Die erste Ableitung zeigt daher nur einen flachen ersten Sprung für das Calcium. Erst nach dem Magnesium, wenn keine weiteren Metalle anwesend sind, kommt ein starker Sprung.

Sinkt der pH-Wert, wird der Mg-Komplex weniger stabil und damit der Ca-Sprung ausgeprägter. Die erste Ableitung zeigt zwei annähernd gleich hohe Peaks. Wird der pH-Wert zu niedrig, kann kein Mg mehr detektiert werden, aber auch der Ca-Komplex wird weniger stabil, der Potentialsprung flacher.

In der Praxis wird bei einem pH-Wert von etwa pH 8-9 titriert. Es werden als Hilfskomplexbildner Acetylaceton und TRIS hinzugegeben.

Bei der Titration von Leitungswasser werden 100,00 ml der Probe in ein 150 ml Becherglas pipettiert. Es werden 15 ml TRIS/Acetylaceton-Puffer (20,4 g TRIS und 12 ml Acetylaceton auf 1000 ml) zugegeben und mit 0,05 mol/l EDTA titriert.

Als Elektroden werden eine Ca-ISE Indikatorelektrode und eine Ag/AgCl Bezugselektrode mit Platindiaphragma verwendet.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Dynamik: flach
- Dosiergeschwindigkeit: 100%
- Messgeschwindigkeit:
 - Messzeit 4 s
 - Drift 5 mV/min
 - Min-Zeit 5 s
 - Max-Zeit 12 s
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 2 EQ,
- Steigungswert 120

Formel für Calciumoxid [mg/l]

$$\text{CaO [mg/l]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
 B: Blindwert des Lösemittels
 T: exakte Konzentration des Titriermittels

- M: Molare Masse von CaO (56,08 g/mol)
 V: Volumen Probe [ml]
 F1: 1000 (Umrechnung g - mg)
 F2: 1

Formel für Magnesiumoxid [mg/l]

$$\text{MgO [mg/l]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{EQ2}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum ersten Äquivalenzpunkt
 EQ2: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum zweiten Äquivalenzpunkt
 B: Blindwert des Lösemittels
 T: exakte Konzentration des Titriermittels
 M: Molare Masse von MgO (40,32 g/mol)
 V: Volumen Probe [ml]
 F1: 1000 (Umrechnung g - mg)
 F2: 1

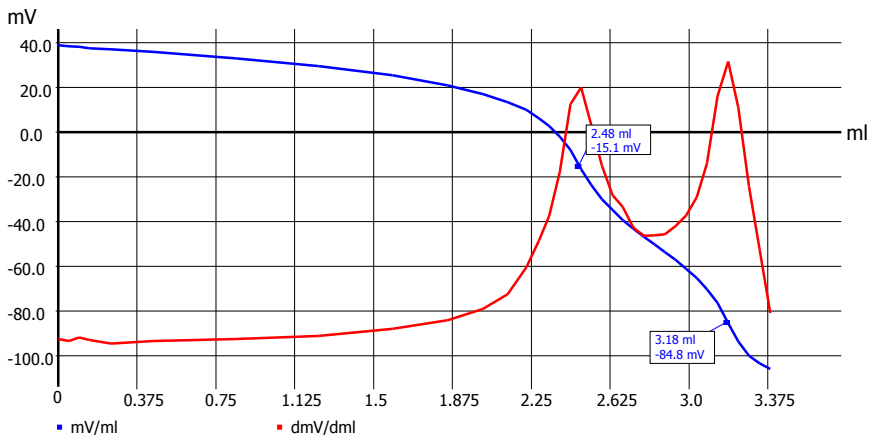


Abb. 76 Titrationskurve Leitungswasser

Gesamthärte in Trinkwasser

Soll die Gesamthärte bestimmt werden, ist es oft sinnvoll, nur einen Sprung in der Titrationskurve zu haben (Abb. 77). In diesem Fall wird die Summe aller Metalle bestimmt. Als Indikatorelektrode wird eine Cu-ISE Indikatorelektrode (solid-state Elektrode) und eine Ag/AgCl Bezugslektrode mit Platindiaphragma verwendet. Damit alle Metalle detektiert werden können, wird als Indikator $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ 0,1 mol/l hinzugefügt. Bei sehr kleinen Gehalten ($< 0,1$ °dH) muss ein Blindwert bestimmt werden.

Auf gleiche Art und Weise können fast alle zweiwertigen Metallionen titriert werden. Die Wasserhärte wird heute hauptsächlich in mmol/l Erdalkalitionen angegeben. Hieraus lässt sich problemlos die Wasserhärte in anderen Einheiten wie °dH oder °fH berechnen.

Zu 100 ml Probe werden 5 ml Ammoniumchlorid/Ammoniak-Puffer pH 10 gegeben und 1 ml Indikator $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$ 0,1 mol/l hinzugefügt, dann mit Na_2EDTA 0,05 mol/l titriert.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Dynamische Titration
- Dynamik: flach
- Dosiergeschwindigkeit: 100%
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	4 s
Drift	3 mV/min
Min-Zeit	5 s
Max-Zeit	12 s
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1 EQ,
Steigungswert 120 mV/ml

Formel für Wasserhärte [mmol/l]

$$\text{Wasserhärte [mmol/l]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{EQ2}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{V} * \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
B: Blindwert des Lösemittels
T: exakte Konzentration des Titriermittels [mol/l]
M: 1
V: Volumen Probe [ml]
F1: 1000 (Umrechnung g - mg)
F2: 1

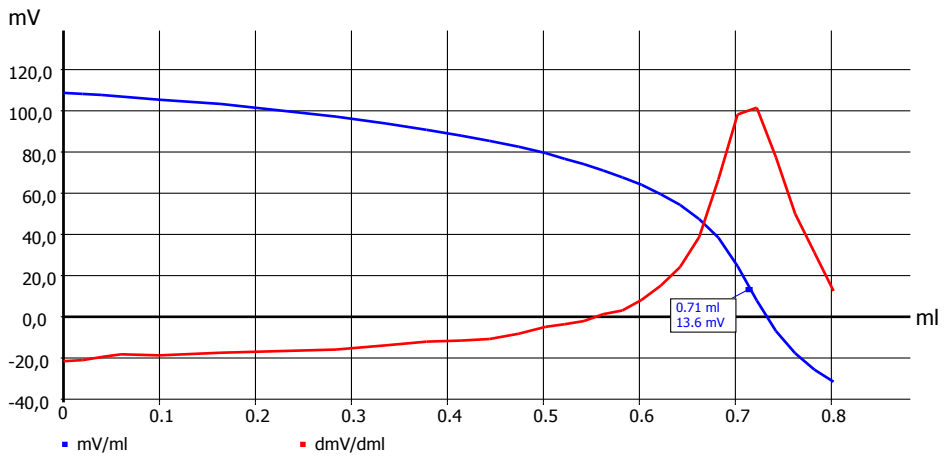


Abb. 77 Titrationskurve Leitungswasser

6.6 Bestimmung von Molekulargewichten mittels Titration

Die Titration ist üblicherweise ein Verfahren zur Quantitativen Bestimmung von bekannten Proben. Man kann das Verfahren aber auch für die Bestimmung von Stoffgrößen verwenden, wenn der Gehalt einer Probe eindeutig und genau bekannt ist.

Der einfachste Fall ist eine Umkehrung der Berechnungsformel für die Bestimmung der Salicylsäure:

$$\text{Salicylsäure[\%]} = \frac{\text{EQ} * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

- EQ: Verbrauch Titriermittel [ml]
bis zum Äquivalenzpunkt
T: exakte Konzentration des
Titriermittels [mol/l]
M: Molgewicht [g/mol]
W: Einwaage
F1: 0,1 (Umrechnung l-ml und %)
F2: 1

Die Formel gibt den Säuregehalt in % einer Salicylsäurelösung an, die ein Molekulargewicht von 138,12 hat. Ist jedoch der Gehalt sehr genau bekannt (weil eine reine Verbindung vorliegt), lässt sich aus dem Verbrauch das Molekulargewicht errechnen:

$$\text{Molmasse[g/mol]} = \frac{\text{W} * \text{F2} * [\%]}{\text{EQ} * \text{T} * \text{F1}}$$

- W: Einwaage
[%]: Gehalt in %
EQ: Verbrauch Titriermittel [ml]
bis zum Äquivalenzpunkt
T: exakte Konzentration des
Titriermittels [mol/l]
F1: 0,1 (Umrechnung l-ml und %)
F2: 1

Wird also eine Verbindung in reiner Form hergestellt, lässt sich auf diese Weise ihr Molekulargewicht ermitteln. Die häufigste Anwendung ist sicherlich die Bestimmung des Kristallwassers eines Moleküls, da sich das Molekulargewicht mit Kristallwasser deutlich ändert.

6.7 Bestimmung von pK_s -Werten

Weitere stoffspezifische Größen lassen sich aus der Titrationskurve ermitteln: pK_s -Wert (Säurestärke), pK_b -Wert (Basenstärke), Komplexstabilitätskonstanten, Löslichkeitsprodukte, Stabilitätskonstanten und Extraktionsgleichgewichte.

Als Beispiel dient eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung des pK_s -Wertes:



Hier ist die HAc Essigsäure als Beispiel einer einbasigen Säure, die in Wasser zu einem Hydroxoniumion und Acetatanion zu einem kleinen Anteil dissoziiert. Die Konzentration des Wassers wird in verdünnten Lösungen als konstant angesehen und in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen.

$$K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Der negative Logarithmus der Gleichung lautet:

$$pK_s = \text{pH} - \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

An dem Punkt der Titrationskurve, an dem HAc und Acetationen die gleiche Konzentration haben, ist der pH-Wert gleich dem pK_s -Wert:

$$\text{pH} = pK_s$$

Dieser Punkt, der Halbneutralisationspunkt (HNP), lässt sich aus der Titrationskurve ablesen (Abb. 78).

In Methoden zur Bestimmung des pK_s -Wertes wird daher zunächst der Äquivalenzpunkt bestimmt. Anschließend wird aus der Titrationskurve beim Verbrauch EQ/2 der pK_s -Wert ermittelt („y at x“). Dies ist in erster Näherung auch bei mehreren Sprüngen und EQs möglich.

Titrationen Fibel

Die so erhaltenen pK_s -Werte sind allerdings noch mit kleinen Fehlern behaftet. Um den pK_s -Wert einer Säure exakt zu bestimmen, müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden wie z.B.:

- Elektrodeneigenschaften (Steilheit, Nullpunkt, Abweichung vom theoretischen Verhalten im Sauren und Basischen)
- die Ionenaktivitäten anstelle der Konzentrationen
- Auswertung eines größeren Kurvenbereiches anstelle eines einzelnen Datenpunktes

Für die Auswertung bedient man sich spezieller Software (z.B. Hyperquad).

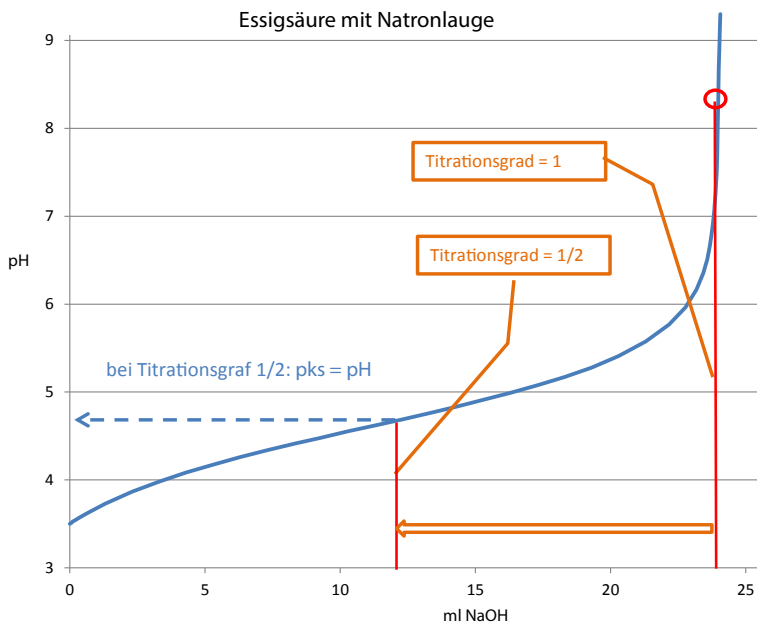


Abb. 78 Grafische Darstellung des pK_s -Wertes aus dem HNP-Punkt

Eine interessante Variante ist die Darstellung eines Säureprofils. Es wird auf der x-Achse der pH-Wert einer Titrationskurve dargestellt und auf der y-Achse der Quotient dml/dpH , ähnlich wie die Steigung der Titrationskurve, nur übertragen auf die normale pH-y-Achse. Der pK_s -Wert ist als Maximum erkennbar. (Fig. 79).

Der Vorteil dieser Darstellung ist bei Anwendungen ersichtlich, in denen mehrere Säuren oder Säurezentren in einem Molekül vorliegen. In allen Fällen ist es sinnvoll, mehr Datenpunkte im flachen Teil der Titration zu haben. Die dynamische Titration ist daher ungeeignet und die lineare Titration ist die Methode der Wahl.

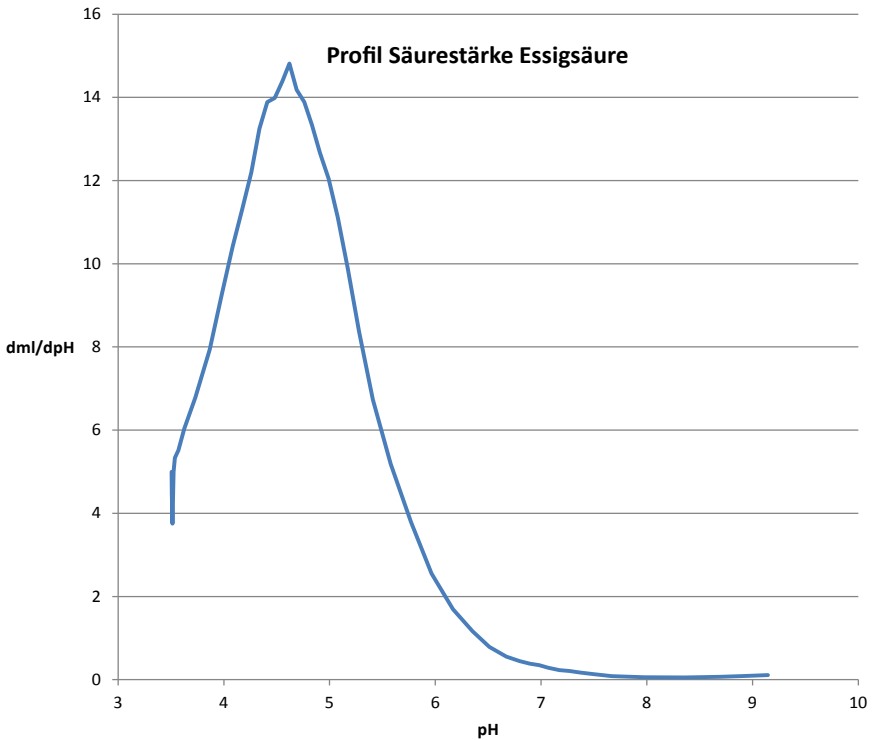


Abb. 79 Grafische Darstellung der Säurestärke mit pK_s -Wert als Maximum

6.8 pH-Stat Titrationen

pH-Stat Titrationen können sehr unterschiedliche Anwendungen abdecken. Auch analoge Potentiale anderer Sensoren können konstant gehalten werden.

Typische Anwendungen sind:

- Enzymatische Titrationen, in denen Protonen freigesetzt werden.
- Extraktionsreaktionen, z.B. von Bodenproben, aus denen 24 Std. lang durch eine Säure alkalische Komponenten freigesetzt werden.
- Stabilitätsuntersuchungen von z.B. Beton bei sehr niedrigen pH-Werten, um eine Aussage über das Korrosionsverhalten zu bekommen.
- Kristallzucht, bei der die Ionen, die durch Kristallisation aus der Lösung entfernt werden, kontinuierlich nachgeliefert werden, um stets gleiche Konzentration zu erhalten.
- Neutralitätsreaktionen über einen längeren Zeitraum.

Bei der pH-Stat Titration wird bei einer genau eingestellten Temperatur oft unter Stickstoff gearbeitet, um den Einfluss von CO_2 aus der Luft zu verhindern.

Die Titration ist in Phasen unterteilt; eine Antitrierphase, in der der Start-pH-Wert erst erreicht werden muss, bei dem die Reaktion optimal verläuft und eine Stat-Phase in der ein definierter pH-Wert oder Messwert eingehalten werden muss (Abb. 81).

Als Ergebnis kann herangezogen werden:

- Der Gesamtverbrauch [ml]
- Der Verbrauch der Stat-Phase ohne Antitrieren [ml]
- Die Steigung der Stat-Phase Verbrauch pro Zeit [ml/s] oder [mmol/s]

Die Zeitdauer der Stat-Phase beginnt, wenn der pH-Wert der Reaktion erreicht wird. Als Zeit-Variable können zwei verschiedenen Zeiten eingestellt werden; die Gesamtdauer der Titration und das Intervall für die Dokumentation. Die Gesamtdauer ist der Zeitraum, in dem der pH-Wert konstant gehalten wird. Das Zeit-Intervall legt die Anzahl der Messpunkte für die Dokumentation fest. Dabei wird auch zwischen diesen Intervallen titriert und der pH-Wert konstant gehalten.

Dauert eine Titration 24 Std. sind Messwerte sinnvoll, die alle fünf Minuten aufgenommen werden. Dabei werden 288 Werte-Triplets mit Verbrauch [ml], Zeit [s] und pH-Wert [pH] erhalten.

Abb. 80 zeigt einen Datenausschnitt der pH-Stat Titration aus Abb. 81 mit zwei Sekunden Aufnahmefrequenz. Es wird ein pH-Wert um pH 7,00 konstant gehalten.

Zwischen den dokumentierten Zeit- und Volumenwerten wird der pH-Wert im Mittel sehr gut konstant gehalten.

Zeit [s]	NaOH [ml]	pH-Wert [pH]
...
44,013	3,509	6,905
46,014	3,574	7,116
48,016	3,624	6,984
50,018	3,724	6,977
52,02	3,759	6,987
54,021	3,857	6,957
56,023	3,874	7,043
58,024	3,974	6,874
60,025	4,024	7,073
62,026	4,106	6,867
64,028	4,174	7,089
...

Abb. 80 pH-Stat Tabelle mit einem Intervall von 2 s

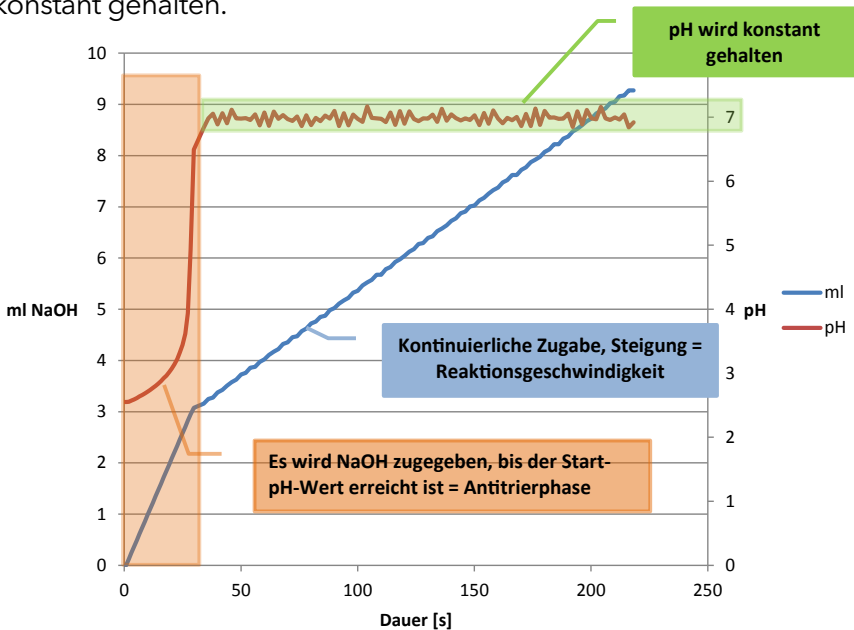


Abb. 81 pH-Stat Titrationskurve mit den Phasen der pH-Stat Titration

Titrationen Fibel

6.9 Gran-Titrationen

Die Gran-Titration geht zurück auf zwei Publikationen von Gunnar Gran [7], [8]. Sie basiert auf einer Linearisierung von Titrationskurven.

Die Basis ist die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

E	Elektrodenpotential
E ⁰	Standardelektrodenpotential
R	Universelle oder molare Gaskonstante
	R = 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	absolute Temperatur (=Temperatur in Kelvin)
z _e	Anzahl der übertragenen Elektronen (auch Äquivalenzahl)
F	Faraday-Konstante, F = 96485,34 C mol ⁻¹
a	Aktivität des betreffenden Redox-Partners

In der Gleichung ist das Säure/Base Gleichgewicht in einer logarithmischen Form enthalten. Eine exponentielle Schreibweise führt damit zu einer Linearisierung der Titrationskurve. Wenn also unter Berücksichtigung der Volumenkorrektur eine Titration einer Lauge mit einer starken Säure nach der Formel

$$\frac{(\text{Startvolumen} + \text{Titrationvolumen}) \cdot 10^{\text{pH}}}{\dots}$$

berechnet (und der höchste Wert auf 1 skaliert) wird, erhält man die grüne Gerade in Abb. 82. Die „Gran“-Werte erreichen den Wert „0“ nicht, werden aber sehr klein. Legt man jetzt eine Gerade durch die Gran-Funktion bis kurz vor den Äquivalenzpunkt, schneidet die Gran-Gerade die x-Achse genau im Äquivalenzpunkt. Die Werte können auch linear extrapoliert werden, die Titration muss diesen Punkt dann nicht erreichen. Der Vorteil ist natürlich, dass „spätere“ Störungen nicht mit erfasst werden.

Analog kann der Überschuss der Salzsäure auf den letzten Äquivalenzpunkt mit der Gran-Funktion zurückgerechnet werden, in dem der pH-Wert als negativer Exponent in die Gran-Gleichung eingesetzt wird:

$$\frac{(\text{Startvolumen} + \text{Titrationvolumen}) \cdot 10^{-\text{pH}}}{\dots}$$

Diese Gran-Funktion ist als orange Funktion in Abb. 82 erkennbar. Um keine weiteren Basen oder Säuren zu erfassen, darf der Geradenbereich nicht zu nahe an den Äquivalenzpunkt gelegt werden.

Dies eröffnet die Möglichkeit einer Reihe von Anwendungen. Immer dann, wenn der Endpunkt oder Äquivalenzpunkt von anderen Effekten gestört wird, ist die Gran-Titration eine Alternative. Beispiele sind:

- Bestimmung der Säurekapazität in Gewässern, in denen andere Säuren (Huminsäuren, Phosphate) als die Kohlensäure die üblichen Endpunkte stören.

- Saure Proben, in denen bei Säure/Base-Titrationsen Metalle durch Hydroxidbildung den Äquivalenzpunkt verfälschen.

- Der pH-Wert des Äquivalenzpunktes darf nicht erreicht werden, weil eine anschließende Reaktion dann nicht mehr möglich ist.

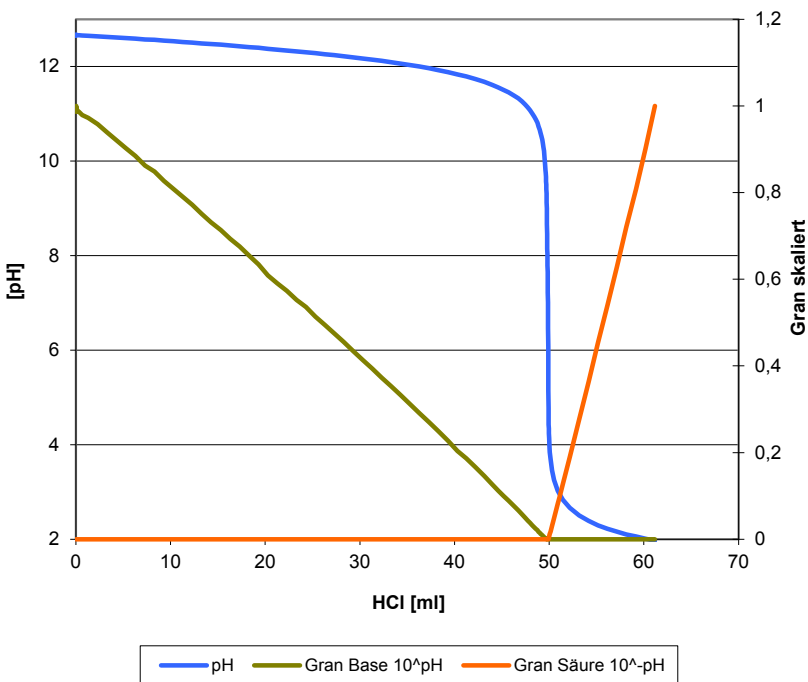


Abb. 82 Granfunktion bei einer Titration von NaOH mit HCl

Titrationen Fibel

Eine weit verbreitete Anwendung ist die Bestimmung der Alkalinität in Meerwasser [9].

Die Normen

ISO 22719:2008 [9]

ASTM D3875 - 08 [10]

ASTM D1067 - 06 [11]

ASTM D513 - 06 [12]

beschreiben Verfahren zur Bestimmung des Hydrogencarbonats oder der Alkalinität für verschiedene Gewässer. Auch in waldreichen Gegenden ist auf Grund von Huminsäuren eine einfache Endpunkttitration oft nicht möglich [13].

Die Bestimmung der Alkalinität soll hier herausgegriffen werden. Das CO_2 -Gleichgewicht hat einen großen Einfluss auf unser Klima. Es ist ein vielfaches des CO_2 -Gehaltes der Atmosphäre im Meerwasser gelöst. Sinkt der pH-Wert und/oder steigt die Temperatur löst sich weniger CO_2 im Meerwasser. Die Veränderung des pH-Wertes des Meerwassers wird als Versauerung bezeichnet. Statt einem pH-Wert von pH 8,3 wird heute meist nur noch pH 8,1 erreicht.

Die Titration wird bis zu einem Wert von pH 3,0 mit HCl durchgeführt. Für einem Bereich von pH 4,0 bis 3,0 findet eine Gran-Auswertung statt.

In Abb. 83 wird dunkelblau die klassische Titrationskurve gezeigt. Mit dunkelblauen Punkten wird der Auswertebereich der Gran-Titration markiert. Die hellblaue, erste Ableitung zeigt, wie schwierig die Berechnung eines Äquivalenzpunktes oder Endpunktes wäre. Die Gran-Funktion ist in rot und orange dargestellt. Für den Auswertebereich zwischen pH 4 und 3 ist die Gran-Gerade mit roten Punkten markiert. Die Extrapolation der Gran-Gerade mit der x-Achse ergibt die Alkalinität.

Durch die Gran-Auswertung wird der Überschuss der Salzsäure zurückgerechnet auf den letzten EQ. Dadurch haben Störungen im Bereich des EQs keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Alkalinty

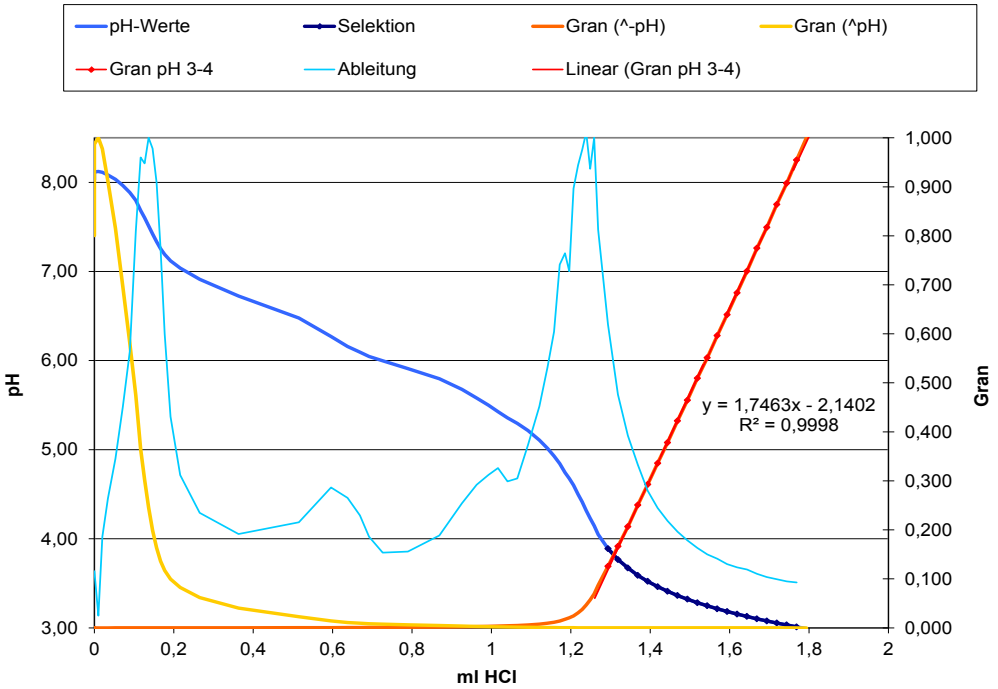


Abb. 83 Gran titration von Meerwasser

KAPITEL 7

PHOTOMETRISCHE TITRATIONEN

Klassische Titrationen arbeiten in der Regel mit einem optischen Indikator, um das Ende einer Titration anzuzeigen (s. a. Abschnitt 2.5 "Manuelle Titration"). In zahlreichen Normen ist daher auch heute noch die Verwendung von optischen Indikatoren vorgeschrieben. Die Verwendung eines photometrischen Sensors zur Detektion des Endpunktes bietet diverse Vorteile:

- Objektive Auswertung des Farbumschlags
- Möglichkeit der Methodenautomatisierung
- Wartungsarmer Sensor
- Inert gegen die meisten Lösungsmittel
- Einfache Bedienbarkeit
- Lange Lebensdauer

Da es für fast alle Titrationen optische Indikatoren gibt, besitzt ein photometrischer Sensor auch ein entsprechend breites Anwendungsspektrum für:

- Säure/Base-Titrationen in wässrigen und organischen Lösungsmitteln
- Komplexometrische Titrationen
- Redox titrationen
- Fällungstitrationen

Typische Anwendungsbeispiele für photometrische Sensoren sind:

- Bestimmung von Chondroitinsulfat-Natrium nach Ph.Eur. und USP.
- Bestimmung von Carboxylendgruppen in PET nach [ASTM D7409](#)
- TAN/TBN nach [ASTM D974](#)
- Titration von Sulfat (Indikator Thorin)
- Komplexometrische Bestimmung der Gesamthärte

7.1 Die OptiLine 6

Die OptiLine 6 Elektrode bietet die Möglichkeit zwischen sechs unterschiedlichen Wellenlängen zu wählen (Abb. 84). Das Schaftmaterial besteht aus Titan, wodurch eine maximale Verträglichkeit mit den unterschiedlichen Lösungsmitteln gewährleistet ist. Die Stromversorgung erfolgt über eine USB-Schnittstelle, über die auch die Messwerte an den TitroLine Titrator übermittelt werden (digitaler Sensor). Die Einstellung der Titrationsparameter, wie z.B. Wellenlänge und Intensität, erfolgt direkt über die Titratorsoftware. Zusätzlich verfügt der Sensor über eine analoge DIN/BNC-Schnittstelle, über die die OptiLine an jeden beliebigen Titrator mit einem entsprechenden Eingang angeschlossen werden kann.



Schaftdurchmesser	12 mm
Schaftlänge	132 mm
Mindesteintauchtiefe	25 mm
Schaftmaterial	Titan
Kabel	Festkabel 2 m
Anschlüsse	USB-Stecker A, BNC-Stecker, mit BNC-DIN-Adapter
Stromversorgung	Über USB
Messbereich	0 – 2000 mV
Temperaturbereich	0 – 50 °C
pH-Bereich	0 – 14
Einstellbare Wellenlängen	470, 520, 570, 590, 605, 625

Abb. 84 OptiLine 6 Elektrode, Technische Daten

7.2 Messprinzip

Bei einer photometrischen Bestimmung wird die Intensitätsänderung gemessen, welche aus der Farbänderung des Indikators entsteht. Bedingt durch die Farbe der Lösung wird das vom Sensor ausgesendete Licht absorbiert. Die Änderung der Absorption, verursacht durch den Farbumschlag des Indikators, wird als Intensitätsänderung am Detektor gemessen und dient als Regelparameter für die Titration.

Bei einer Fällungstitration entsteht entweder während der Titration eine Trübung, die am Ende der Reaktion ihr Maximum erreicht oder das Auftreten einer Trübung zeigt das Ende der Reaktion an. In beiden Fällen verursacht die Trübung eine Streuung des vom Sensor ausgesendeten Lichtes, welche wiederum die Intensitätsänderung am Detektor verursacht.

Die Wellenlänge sollte so gewählt werden, dass der Absorptionsunterschied zwischen Beginn und Ende der Titration maximal ist. Um die korrekte Wellenlänge zu ermitteln, kann mit Hilfe eines Photometers ein Spektrum zu Beginn und zum Ende der Reaktion aufgenommen werden. Das Maximum bzw. Minimum des Differenzspektrums zeigt die optimale Wellenlänge für diese Bestimmung an. Die zu dieser Wellenlänge am nächsten gelegene Wellenlänge kann nun für die Bestimmung gewählt werden.

7.3 Fehlerquellen

Luftblasen

Insbesondere in wässrigen Medien kann es an der OptiLine zur Bildung von Luftblasen kommen. Diese führen zu Lichtbrechungen, wodurch kein stabiles Signal gemessen werden kann. Daher sollte möglichst mit entgastem Wasser gearbeitet werden. Die Entgasung des Wassers kann über ein Vakuum oder Kochen erfolgen. Des Weiteren sollte der Sensor so ausgerichtet werden, dass der optische Bereich des Sensors gegen die Strömungsrichtung zeigt. Hierdurch können kleine Blasen entfernt werden.

Fremdlicht

Fremdlicht kann zu einem falschen Messsignal führen, da von dem Detektor Licht gemessen wird, welches nicht von der eigentlichen Lichtquelle herrührt. Es muss daher darauf geachtet werden, dass der Messaufbau vor starkem Fremdlicht geschützt wird.

7.4 Applikationen

Bestimmung der Säurekapazität $K_{S_{4,3}}$

Eine generelle Beschreibung der Säurekapazität ist in Abschnitt "Titration von $K_{S_{8,2}}$ und $K_{S_{4,3}}$ " zu finden. Die Indikation erfolgt mittels Methylorange (0,2 %ig in H_2O).

Titration Fibel

a) Titerbestimmung

Zur Bestimmung des Titer werden ca. 120 mg TRIS (Tris-(hydroxylmethyl)aminomethan) eingewogen. Die Bestimmung erfolgt bei 520 nm (Abb. 85).

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Lineare Schrittweite: 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	3 s
Drift	10 mV/min
Min-Zeit	5 s
Max-Zeit	12 s

- Wartezeit: 10 s
- Vortitration: 8,5 ml
- Wellenlänge: 520 nm
- Titrationsende: 1 EQ
- Steigungswert: steil
- Intensität: 30 %
- Glättung: mittel

Formel für Titer in mol/l

$$c_{\text{HCl}} [\text{mol/l}] = \frac{W \cdot F2}{(EQ1 - B) \cdot M \cdot F1}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert = 0

M: Molgewicht von TRIS (121,14 g/mol)

W: Einwaage TRIS[g]

F1: 1

F2: 1000 (Umrechnung g - mg)

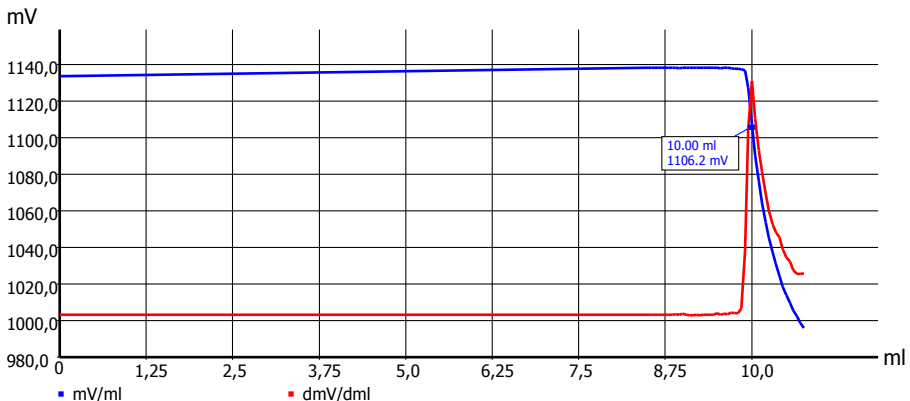


Abb. 85

Titrationkurve einer photometrische Titerbestimmung mit 0,1 molarer HCl

b) Probenmessung

Zur Bestimmung der Säurekapazität von Trinkwasser werden 100 ml Probe in einem 150 ml Becherglas vorgelegt werden. In Abhängigkeit der Säurekapazität muss die Probenmenge angepasst werden (Abb. 86).

- Vortitration: keine
- Wellenlänge: 520 nm
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 1EQ
- Steigungswert: steil
- Intensität: 30 %
- Glättung: mittel

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Lineare Schrittweite: 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	3 s
Drift	10 mV/min
Min-Zeit	5 s
Max-Zeit	15 s

Formel für $K_{S_{4,3}}$ mmol/l

$$K_{S_{4,3}} [\text{mmol/l}] = \frac{(EQ1 - B) \cdot T \cdot M \cdot F1}{V \cdot F2}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
 B: Blindwert = 0
 T: exakte Konzentration des Titriermittels [mol/l]
 M: Molgewicht = 1
 V: ml Vorlage
 F1: 10
 F2: 0,01

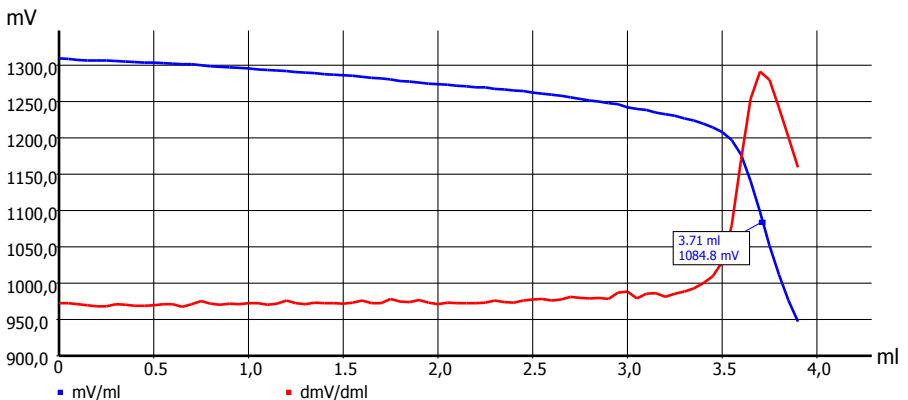


Abb. 86

Titrationkurve einer photometrischen $K_{S_{4,3}}$ Bestimmung von Trinkwasser

Photometrische Bestimmung von Säuren in Ölen (TAN)

Eine Beschreibung der optischen Indikation der Säuretitation in Ölen ist in der **ASTM D974** zu finden. Als Titrationsmittel wird 0,05 mol/l KOH in Ethanol verwendet. Das Lösungsmittel besteht aus einem Gemisch aus 500 ml Toluol, 495 ml Isopropanol und 5 ml dest. Wasser. Indikator ist p-Naphtholbenzein (1 %ige Lösung, gelöst in dem Lösungsmittel).

a) Titerbestimmung

Die Bestimmung des Titers erfolgt im Wässrigen bei einer Wellenlänge von 520 nm mittels Kaliumhydrogenphthalat und Phenolphthalein als Indikator. Es werden ca. 50 mg Kaliumhydrogenphthalat eingewogen und nach dem Lösen 50 µl Indikator zugegeben (Abb. 87).

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- keine Dämpfung
- Lineare Schrittweite: 0,05 ml
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	3 s
Drift	10 mV/min
Min-Zeit	5 s
Max-Zeit	12 s
- Wartezeit: 10 s
- Vortitration: 4 ml
- Wellenlänge: 520 nm
- Titrationsende: 1 EQ
- Steigungswert: steil
- Intensität: 30 %
- Glättung: mittel

Formel für Titer in mol/l

$$c_{\text{KOH}} [\text{mol/l}] = \frac{W * F2}{(EQ1 - B) * M * F1}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert = 0

M: Molgewicht von Kaliumhydrogenphthalat (204,22 g/mol)

W: Einwaage Kaliumhydrogenphthalat [g]

F1: 1

F2: 1000 (Umrechnung g - mg)

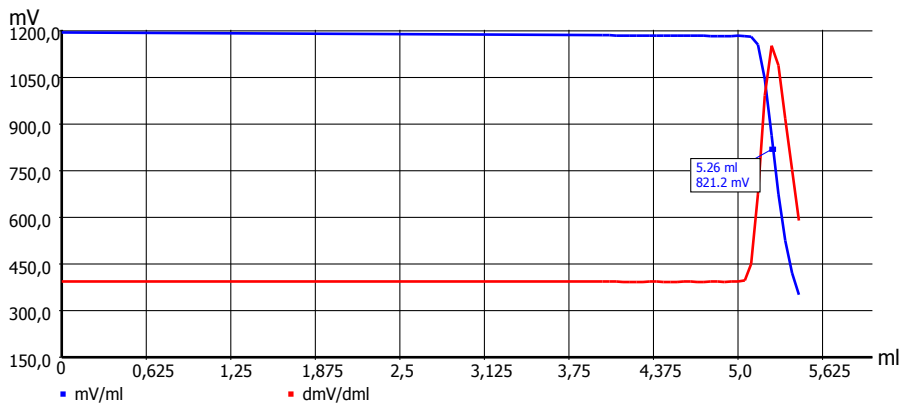


Abb. 87 Titrationskurve photometrische Titerbestimmung 0,05 molarer KOH

Titrationen Fibel

b) Blindwert des Lösungsmittels

Zu 100 ml des Lösungsmittels werden 0,05 ml Indikator zugegeben und die Titration durchgeführt. Die Messung wird bei 625 nm durchgeführt (Abb. 88).

- Wellenlänge: 625 nm
- keine Dämpfung
- Titrationsende: 0,3 ml max. Dosiervolumen
- Intensität: mittel
- Glättung: mittel

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Lineare Schrittweite: 0,02 ml
- Messgeschwindigkeit:

Messzeit	4 s
Drift	20 mV/min
Min-Zeit	10 s
Max-Zeit	40 s

Formel für Blindwert

$$\text{Blindwert [ml]} = \text{EQ1}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

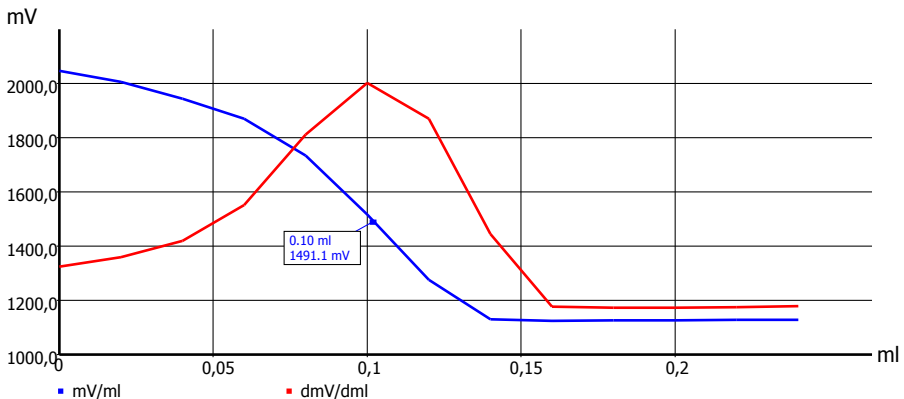


Abb. 88 Titrationkurve einer photometrische Blindwertbestimmung eines Lösungsmittelgemischs (Toluol/IPA/Wasser)

c) Probenmessung

Die Einwaage der Probe hängt von der Säurezahl des Öls ab. Die Probe wird in 100 ml des Lösungsmittels gelöst (Abb. 89).

- Wellenlänge: 625 nm
- Titrationsende: 1 EQ
- Steigungswert: steil
- Intensität: mittel
- Glättung: mittel

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- keine Dämpfung
- Lineare Schrittweite: 0,04 ml
- Messgeschwindigkeit:
 - Messzeit 4 s
 - Drift 20 mV/min
 - Min-Zeit 10 s
 - Max-Zeit 40 s

Formel für TAN in mg KOH/g

$$\text{TAN [mg KOH/g]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) \cdot \text{T} \cdot \text{M} \cdot \text{F1}}{\text{W} \cdot \text{F2}}$$

- EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt
B: Blindwert des Lösungsmittels
T: exakte Konzentration des Titriermittels [mol/l]
M: Molgewicht KOH (56,1 g/mol)
W: Einwaage Probe [g]
F1: 1
F2: 1

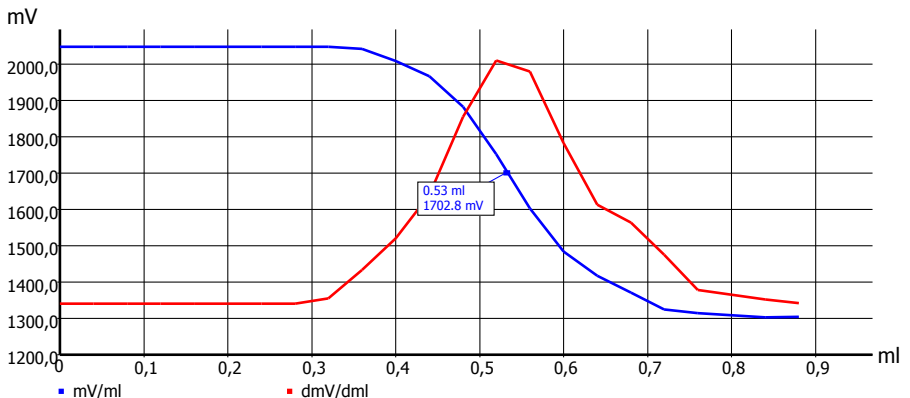


Abb. 89 Titrationskurve einer photometrischen TAN-Bestimmung eines Isolieröls

Bestimmung von Carboxylendgruppen in PET

Die Bestimmung von Carboxylendgruppen in PET-Pellets (Polyethylenterephthalat) ist in der **ASTM D 7409** beschrieben. Als Indikator wird Bromphenolblau (0,5%ig in Ethanol), als Titriermittel 0,05 molare ethanolische KOH verwendet. Eine Blindwertbestimmung des Lösungsmittels wird durchgeführt (Abb. 90).

Zur Bestimmung werden ca. 1 g der Pellets eingewogen. Zu der Probe werden 20 g o-Kresol hinzugegeben. Die Probe wird unter Rückfluss gekocht, bis sich diese vollständig gelöst hat. Eine Anpassung der Proben- und Lösungsmittelmenge ist nötig, falls es z.B. zu Ausfällungen kommt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 35 ml Chloroform versetzt. Zur Indikation werden 0,04 ml Bromphenolblau hinzugegeben (Abb. 91).

a) Titerbestimmung

Die Titerstellung kann photometrisch, wie im Abschnitt "Bestimmung der Säurekapazität $K_{S4,3}$ " beschrieben, ermittelt werden.

b) Blindwert des Lösungsmittels

Zur Bestimmung des Blindwerts wird das Lösungsmittel wie oben beschrieben behandelt, jedoch wird keine Probe hinzugegeben. Der Blindwert wird genau so lange unter Rückfluss gekocht, wie die Probe zum Lösen benötigt hat. Nach Zugabe des Indikators (0,04 ml) wird die Titration durchgeführt.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- Lineare Schrittweite: 0,004 ml
- Messgeschwindigkeit: feste Wartezeit: 20 s
- Wellenlänge: 605 nm
- Titrationsende: 0,1 ml max. Dosiervolumen
- Intensität: 50 %
- Glättung: stark

Formel für Blindwert

$$\text{Blindwert [ml]} = \text{EQ1}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

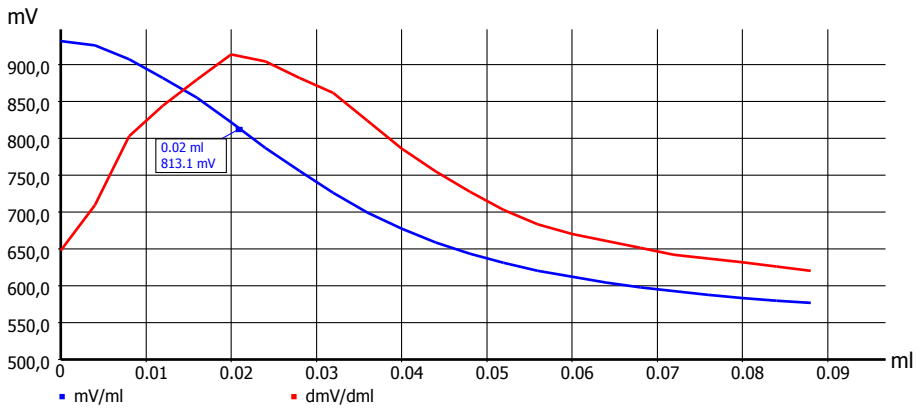


Abb. 90 Titrationskurve einer photometrischen Blindwertbestimmung eines Lösungsmittelgemisches (o-Kresol/Chloroform)

Titrationen Fibel

c) Probenmessung

Die Durchführung der Messung ist im allgemeinen Methodenteil beschrieben.

Folgende Titrationsparameter werden empfohlen:

- Messwert: mV (E)
- Lineare Titration auf einen Äquivalenzpunkt
- keine Dämpfung
- Lineare Schrittweite: 0,1 ml
- Messgeschwindigkeit: feste Wartezeit: 20 s
- Wellenlänge: 605 nm
- Titrationsende: 1 EQ
- Steigungswert: flach
- Intensität: 50 %
- Glättung: stark

Formel für R-COOH in mmol/kg

$$\text{R-COOH [mmol/kg]} = \frac{(\text{EQ1} - \text{B}) * \text{T} * \text{M} * \text{F1}}{\text{W} * \text{F2}}$$

EQ1: Verbrauch Titriermittel [ml] bis zum Äquivalenzpunkt

B: Blindwert des Lösungsmittels

T: exakte Konzentration des Titriermittels [mol/l]

M: Molgewicht = 1

W: Einwaage Probe [g]

F1: 1

F2: 1000 (Umrechnung g - mg)

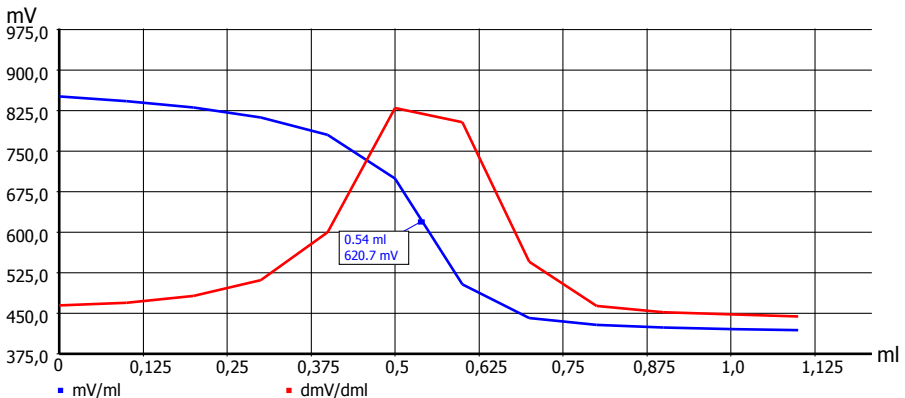


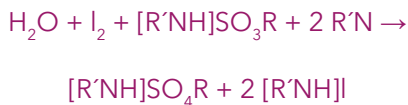
Abb. 91 Titrationsskurve einer photometrischen Carboxylendgruppen-Bestimmung von PET-Pellets

KAPITEL 8

KARL FISCHER-TITRATION

8.1 Die Karl Fischer-Reaktion und Reagenzien

Die Karl Fischer-Titration dient der Bestimmung des Wassergehalts einer Probe. Sie hat gegenüber der Trocknungsmethode den Vorteil der schnelleren Bestimmung und ist auch selektiver. Der genaue Mechanismus der Karl Fischer-Reaktion war lange umstritten. Sogar die Stöchiometrie der Reaktion war lange Zeit nicht klar. Prinzipiell wäre damit eine Titration nicht möglich. In der neueren Zeit hat es einige Untersuchungen des Mechanismus gegeben, die folgende Reaktionsgleichung ergeben haben:



Dabei bedeuten:

- ROH Ein Alkohol, z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycolmonoethylether
R'N Eine Base, z.B. Imidazol (früher oft Pyridin)

Der Sauerstoff des Sulfat-Esters kommt dabei aus dem Wassermolekül. Die Untersuchungen des Mechanismus' zeigen eine Veränderung der Stöchiometrie, wenn in anderen Lösungsmitteln gearbeitet wird. Die Zugabe anderer Lösungsmitteln sollte daher 50 Volumen% nicht überschreiten. Es sind neben Wasser vier Komponenten (ein Alkohol, Schwefeldioxid, eine Base, Iod) an der Reaktion beteiligt; diese müssen vorhanden sein, damit die Reaktion abläuft.

Bei der klassischen KF-Titration werden alle Komponenten als ein kombiniertes Reagenz angeboten und sind, mit geeigneten Basen und Alkoholen, in genügender Stabilität verfügbar. Zusätzlich werden heute auch 2-Komponenten Reagenzien angeboten, in denen die Solventkomponente einen Alkohol, eine Base und SO_2 beinhaltet.

Titrationen Fibel

Die Titrierlösung besteht dann aus einer Iodlösung in einem Alkohol. Dieses Reagenz hat den Vorteil einer pH-Pufferung und einer höheren Konzentration aller Komponenten auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Dadurch ist die Reaktion deutlich schneller und die Reagenzien deutlich länger haltbar.

Beim Einkomponenten-Reagenz (Abb. 92) besteht dafür die Möglichkeit das Lösungsmittel der Löslichkeit der Probe anzupassen.

Die KF-Titration ist unter den gegebenen Umständen weitgehend selektiv für Wasser. Dennoch gibt es natürlich Einschränkungen für eine Reihe von Nebenreaktionen. Diese lassen sich in die folgenden Typen einteilen:

- Reaktionen, die Wasser erzeugen
- Reaktionen, die Wasser benötigen
- Redox-Nebenreaktionen des Jods
- Fremdwasser

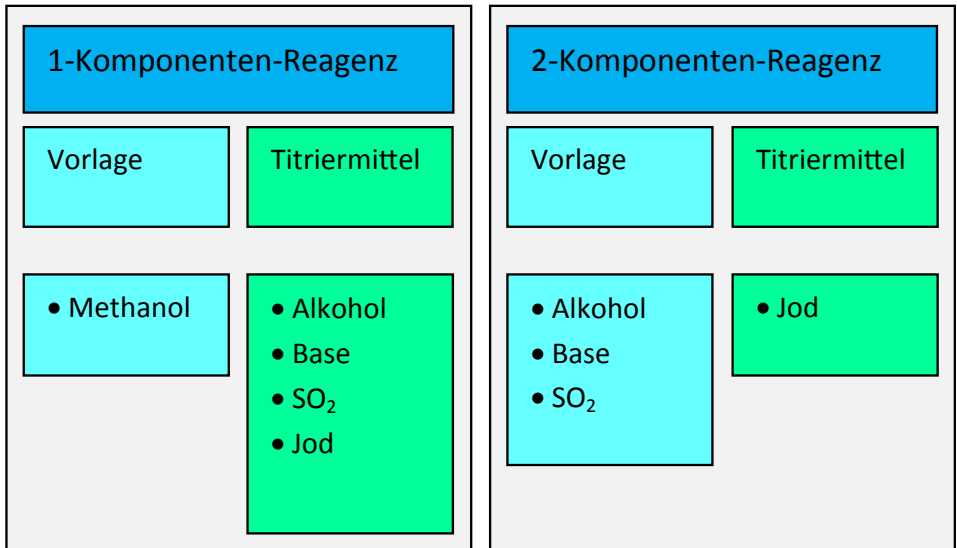


Abb. 92 Ein- und Zwei-Komponenten KF-Reagenzien

Die bekannteste wassererzeugende Reaktion ist die Bildung von Acetalen oder Ketalen. Der für die Reaktion notwendige und als Lösungsmittel verwendete Alkohol reagiert mit Carbonylgruppen ($C=O$) unter Bildung von Wasser. Dieses Wasser wird durch die Titration miterfasst. Die Titration scheint nicht aufzuheben. Es ergibt sich eine hohe permanente „Drift“.

Die Acetal- oder Ketalbildung lässt sich jedoch vermeiden, wenn Spezialreagenzien für Aldehyde und Ketone eingesetzt werden. Eine zweite Möglichkeit ist die Arbeitsweise mit reduzierter Temperatur. Es wird bei Temperaturen unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gearbeitet. Die ionische KF-Reaktion verläuft nahezu unbeeinträchtigt, während die Acetal- und Ketalbildung deutlich verlangsamt ist. Die Temperaturuntergrenze wird durch die Viskosität des Lösungsmittels und das Auskristallisieren von Nebenkomponenten bestimmt.

Aldehyde können auch mit SO_2 unter bestimmten Bedingungen eine Bisulfitaddition eingehen. Bei korrekt eingestelltem pH-Wert sollte diese Reaktion weitgehend unterdrückt werden. Auch diese Reaktion benötigt Wasser und könnte auf diese Weise einen zu geringen Wassergehalt vortäuschen.

Weitere Reaktionen mit Wasserbildung sind die Reaktion von Carbonylen mit Aminen zu Schiff-Basen, die Bildung von Enaminen und die Veresterung von Säuren mit dem Alkohol des Lösungsmittels. Bei der Verwendung von methanolfreien Lösungsmitteln wird das Risiko geringer.

Fremdwasser ist die häufigste Fehlerquelle bei der KF-Titration. Es kann durch verschiedene Möglichkeiten in die Titrierzelle gelangen. Zunächst muss natürlich das Lösungsmittel oder die Vorlage-Komponente trockentitriert werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als Konditionieren. Wenn jetzt noch Wasser in die Titrierzelle gelangt, wird dies als Fremdwasser mit der Probe zugeordnet. Fremdwasser gelangt auf die folgenden Arten in die Titrierzelle:

Titrationen Fibel

- Die Titrierzelle ist nicht dicht. Zum Beispiel können Fremdpartikel zwischen den Schlifflagen hängen. Eine weitere Möglichkeit sind defekte O-Ringe an den Verschraubungen der Titrierzelle.
- Ist die Titrierzelle für die Zugabe der Probe geöffnet, gelangt Luftfeuchtigkeit in die Titrierzelle.
- Das Septum für die Zugabe flüssiger Proben ist undicht und verschlissen.
- Das Molekularsieb im Trockenrohr für den Druckausgleich ist verbraucht und muss getrocknet werden.
- Im Pumpsystem befindet sich feuchte Luft. Die Luft zur Zugabe des Lösungsmittels muss ebenfalls mit dem Molekularsieb getrocknet sein.

Die KF-Titration ist stark pH-abhängig (Abb. 93). Bei Werten unterhalb von 5,5 pH wird die Reaktionsgeschwindigkeit um bis Faktor 1000 langsamer.

Im alkalischen Bereich können Nebenreaktionen stattfinden. Dies bedeutet aber auch, dass bei der KF-Titration von Säuren Basen und bei der Titration von Basen (z.B. Amine), Säuren zugeben werden müssen.

- saure Proben: Imidazol oder Methylimidazol zugeben
- basische Proben: Benzoesäure oder Salicylsäure zugeben

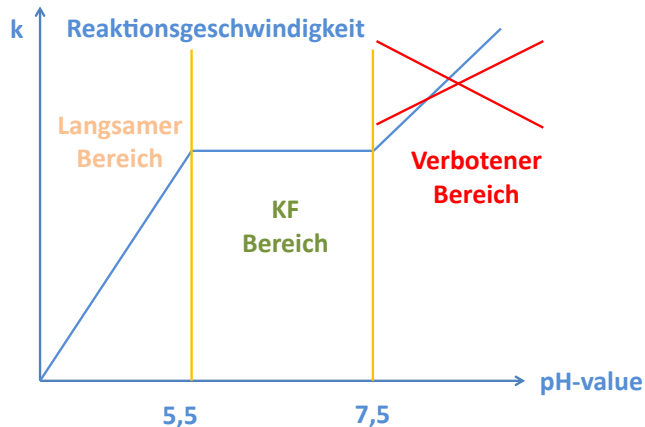


Abb. 93 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert

8.2 Die Detektion der KF-Titration und Titrationskurven

Die KF-Titration verwendet zur Detektion eine Doppelplatin-Elektrode, an der eine Spannung von 20-200 mV angelegt wird. Bei der Titration wird mit einer Iodlösung titriert. Das Iod reagiert bei der KF-Reaktion direkt zu Iodid. Es kann an der Doppelplatin-Elektrode des Detektionssystems kein Strom fließen. Sobald aber der erste Tropfen einer Iodlösung im Überschuss da ist, liegt ein reversibles Redoxsystem von Iod und Iodid vor. Es fließt ein Strom, der gemessen wird und das Ende der Titration anzeigt.

Die Stromkurve gibt allerdings keine Informationen über den Reaktionsverlauf preis. Deshalb wird üblicherweise eine Darstellung gewählt, bei der auf der x-Achse die Zeit und auf der y-Achse der Verbrauch aufgetragen sind. Zunächst wird das Reagenz schnell zugegeben und es resultiert ein steiler Anstieg. Dann wird langsamer und vorsichtiger titriert, weil der Titrator den nahenden Endpunkt erkennt. Die kleineren Reagenzzugaben machen die Titrationskurve zunehmend flacher, bis kein Reagenz mehr zugegeben wird und die Titration parallel zur x-Achse verläuft (Abb. 94).

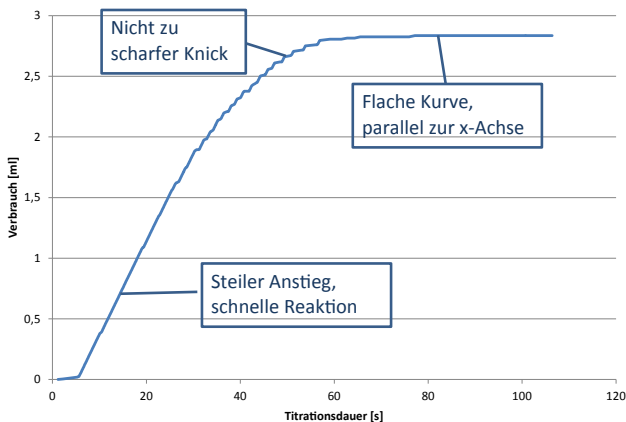


Abb. 94 KF-Titrationskurve

Gibt es bei der Titration eine Nebenreaktion, z.B. weil Ketone anwesend sind und pro Mol gebildetem Ketal zwei Mol Wasser entstehen, erkennt man einen kontinuierlichen Anstieg, die Drift geht nicht herunter und die Titration hört nicht auf, wenn es keine zeitliche Begrenzung gibt. Ein Beispiel für eine Titration mit Nebentitrationen zeigt Abb. 95.

8.3 Probenhandhabung

Die Proben müssen zur sicheren Gesamtbestimmung des Wassergehaltes vollständig aufgelöst sein. Nicht alle Proben lösen sich in Methanol oder der Solvent-Komponente des 2-Komponenten Reagenzes. In diesen Fällen wird das Ein-Komponenten Reagenz vorgezogen und das Methanol mit einem Löslichkeitsvermittler versetzt. Bei polaren Proben wird oft Formamid eingesetzt. Bei unpolaren Proben werden Chloroform, Xylol oder langkettige Alkohole verwendet.

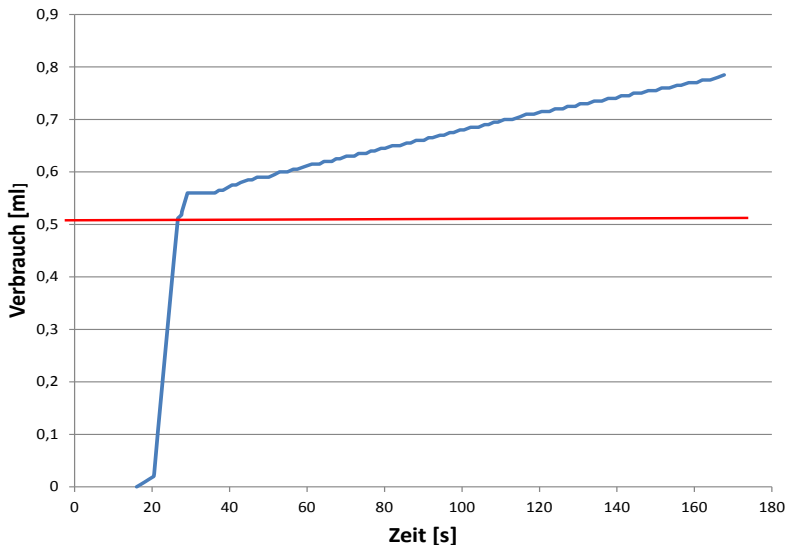


Abb. 95 KF-Titrationskurve mit Nebenreaktion

Auch eine Probe, die das Wasser nicht sofort abgibt, würde einen kontinuierlichen Anstieg zeigen. Es gibt verschiedenen Möglichkeiten, die Wasserabgabe zu optimieren:

- Anpassen des Lösungsmittel, soweit möglich (Abb. 96)
- Erwärmen der Lösung (auf ca. 50 °C) mittels eines heizbaren Magnetrührers, oder einem Doppelmantelgefäß und einem Wasserbad
- Externe Probenvorbereitung/ Extraktion
- Einsatz eines Homogenisierers
- Einsatz eines KF-Ofens

Die Möglichkeiten sind oft durch Wassergehalt und die Art der Probe limitiert. So ist die externe Extraktion ungeeignet, wenn der Wassergehalt der Probe deutlich niedriger ist als der Wassergehalt des Lösungsmittels.

Bei einigen Proben ist allerdings ein Trockenofen zur Probenvorbereitung erforderlich. Ein Beispiel sind Kunststoffproben, die praktisch nicht löslich sind, zumindest nicht in einem Lösungsmittel, das für die KF-Titration geeignet ist. Der Ofen ist jedoch nur begrenzt einsetzbar, wenn die Proben sich zersetzen, bevor sie das Wasser abgeben oder wenn leichtflüchtige Komponenten ausgasen und im kälteren Teil des Ofens kondensieren.

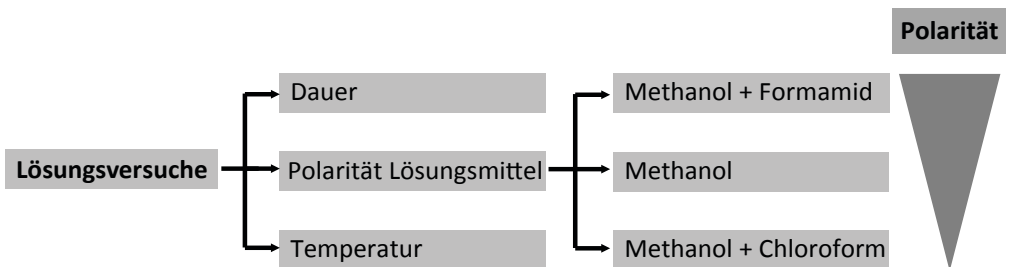


Abb. 96 Lösungsversuche bei der KF-Titration

Titrationen Fibel

8.4 Die Coulometrie

Die volumetrische Reagenz-zugabe wird vorzugsweise bei kleinen Wassergehalten durch coulometrisch erzeugtes Iod ersetzt.

Die Coulometrie basiert auf der gleichen chemischen Reaktion, jedoch wird das Iod nicht mittels einer Bürette dosiert, sondern in situ an der Anode einer Generatorelektrode durch Oxidation von Iodid erzeugt (Abb. 97).

An der Kathode entsteht dabei durch Reduktion Wasserstoff. Die Menge des erzeugten Iods wird nach dem coulombschen Gesetz vom Titrator berechnet:

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

- m Masse des zu bestimmenden Wassers
- M molare Masse
- Q gemessene Ladungsmenge
- z Wertigkeit
- F Faradaykonstante (96.485,3 Coulomb/Mol)

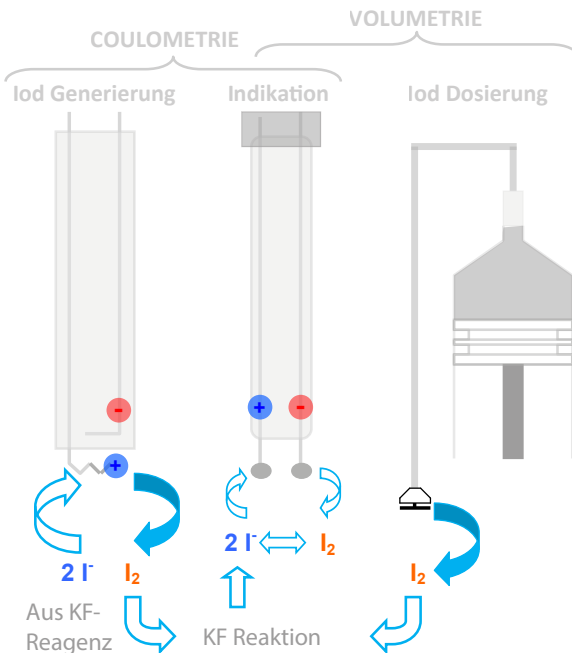


Abb. 97 Vergleich KF-Coulometrie und -Volumetrie

Die Coulometrie ist eine Absolutmethode; eine Titerstellung ist nicht erforderlich und auch nicht möglich. Die KF-Volumetrie und -Coulometrie sind bis auf die Iod-Zugabe gleich (Abb. 98). Heute wird mehrheitlich eine Generatorelektrode eingesetzt, bei der auf ein Diaphragma verzichtet wird.

Nur bei sehr kleinen Wassermengen, schwierigen Proben und sehr hohen Ansprüchen an die Genauigkeit werden Elektroden mit Diaphragma eingesetzt. Dann stehen geeignete Reagenzien für den Kathodenraum zur Verfügung.

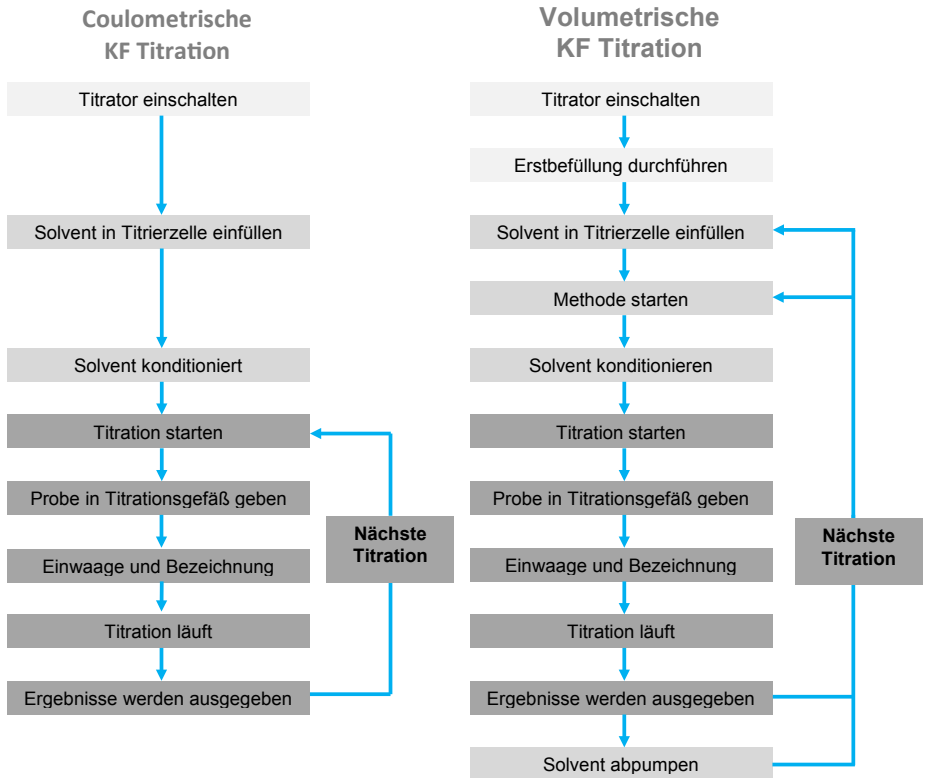


Abb. 98 Arbeitsabläufe für die coulometrische/volumetrische KF-Titration

Titrationen Fibel

Im direkten Vergleich ist die coulometrische KF-Titration einfacher, da hier automatisch im Hintergrund konditioniert, also die Titrierzelle trocken gehalten wird. Bei der volumetrischen Titration kommt das Konditionieren hinzu, das bei jeder Probe vor der Titration erforderlich ist (Abb. 98 u. 99).

Beide Methoden ergänzen sich und selten kann eine durch die andere vollständig ersetzt werden. Die Coulometrie hat ihre Vorteile bei der einfachen Bedienung und der Bestimmung von sehr kleinen Wassermengen, während die Volumetrie bei weitem flexibler eingesetzt werden kann.

Eigenschaft	Coulometrie	Volumetrie
Wassergehalt und Probenmenge	<ul style="list-style-type: none"> • kleine Wassergehalte • kleine Probenmengen 	<ul style="list-style-type: none"> • mittlere und große Wassergehalte • Angepasste Probenmengen
Probentypen	<ul style="list-style-type: none"> • flüssig • gasförmig (z.B. Ofen) • feste Proben mit Ofen 	<ul style="list-style-type: none"> • fest • flüssig
Probezugabe und Vorbereitung	<ul style="list-style-type: none"> • mit Spritze direkt • Gaseinleitung mit Ofen • externe Extraktion • feste Proben im Ofen ausheizen 	<ul style="list-style-type: none"> • Feststoffe direkt • Probenzerkleinerung mit Homogenisierer • Arbeiten mit erhöhter Temperatur • mit Spritze direkt
Arbeitsweise	<ul style="list-style-type: none"> • sehr schnell • sehr einfach 	<ul style="list-style-type: none"> • schnell • einfach
Arbeitsbereich	<ul style="list-style-type: none"> • µg Bereich • 10 µg bis 5 mg Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> • mg Bereich • 200 µg bis 50 mg Wasser
Richtigkeit	<ul style="list-style-type: none"> • sehr gut für kleine Wassermengen > 400 µg Wasser (+/- 0,5%) 	<ul style="list-style-type: none"> • sehr gut für Wassermengen > 5 mg Wasser (+/- 0,5% aktuelle Titerstellung erforderlich)
Reproduzierbarkeit	<ul style="list-style-type: none"> > 400 µg Wasser, typischer RSD ca. 1% 	<ul style="list-style-type: none"> > 5 mg Wasser, typischer RSD ca. 1%

Abb. 99 Vergleich Einsatz coulometrische und die volumetrische KF-Titration

KAPITEL 9

VERIFIZIERUNG DER TITRATION

9.1 Überblick

Wichtige Voraussetzung für die Richtigkeit bei Titrationsen ist die Richtigkeit der Konzentration des Titriermittels. Die Titration ist ein Absolutverfahren, d.h. der Verbrauch ist direkt auf die chemische Umsetzung zurückführbar.

Da viele Titriermittel nicht direkt eingewogen werden können oder ihre Konzentration nicht immer gleich bleibt, muss der aktuelle Gehalt immer wieder überprüft und dokumentiert werden. Dies geschieht mit der Titerstellung des Titriermittels.

Üblicherweise werden heute sekundäre Referenzmaterialien nach NIST eingesetzt. Diese sind vom Hersteller mit einem Zertifikat über den genauen Gehalt, der Unsicherheit und Haltbarkeit versehen. Damit sind alle Titrationsen, deren Titer mit einem solchen Standard eingestellt wurden, auf NIST rückführbar. Titerstellungen werden ausführlich in Kapitel 4 beschrieben.

Grundsätzlich müssen alle Geräte und Methoden im Labor validiert sein, damit die Rückführbarkeit garantiert werden kann.

Definition der Validierung nach (DIN EN ISO 8402, 1994):

„Bestätigen aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die besonderen Forderungen für einen speziellen, beabsichtigten Gebrauch erfüllt sind ...

Nachweisbare Information aufgrund von Tatsachen, die man durch Beobachtung, Messung, einen Test oder auf eine andere Art und Weise erhält.“

Für die Validierung muss nach ISO 8402 stets ein Vergleich zwischen den Anforderungen und deren Erfüllung zugrundeliegen. Dies wird in der Durchführung eines Validierungsprozesses nachgewiesen.

9.2 Qualifizierungen

Die Qualifizierung eines Titrators geschieht im Wesentlichen durch die Überprüfung seines richtigen Volumens (der Maßeinheit der Titration) nach **ISO 8655**. Für den Einsatz im Labor muss das Gerät aber zusätzlich durch eine Reihe von Prozessen qualifiziert werden (Abb. 100). IQ und OQ können in der Regel vom Hersteller durchgeführt werden.

Nach der Qualifizierung ist das Gerät im Labor für die Routine einsetzbar. Für die Methoden ist eine zusätzliche Validierung erforderlich. Diese erfolgt für alle Analysenmethoden nach dem gleichen Schema und wird in der Literatur [14, 15] für viele Methoden ausführlich beschrieben.

Qualifizierung	Beschreibung	Was ist zu tun?	Hilfsmittel/Dokumentation
Design Qualification (DQ)	Die DQ legt die funktionellen und betrieblichen Qualifikationen eines Instrumentes fest.	<ul style="list-style-type: none"> • Einsatzzweck beschreiben • Instrument auswählen • Hersteller bewerten 	<ul style="list-style-type: none"> • Handbücher, Bedienungsanleitungen • Normen und Qualitätsrichtlinien • Konformitätsrichtlinien • Herstellerunterlagen
Installation Qualification (IQ)	Die IQ stellt sicher, dass ein Instrument im Anlieferungszustand den Spezifikationen der Bestellung entspricht. Sie dokumentiert auch die Installation in der gewählten Arbeitsumgebung.	<ul style="list-style-type: none"> • Lieferumfang überprüfen • Aufbauen • in Betrieb nehmen • einen Test durchführen 	<ul style="list-style-type: none"> • Bedienungsanleitung • Geräte-Support • Support des Herstellers • IQ-Dokument
Operational Qualification (OQ)	Im Rahmen der OQ wird der Nachweis erbracht, dass ein Instrument in der gewählten Arbeitsumgebung entsprechend den betrieblichen Spezifikationen funktioniert.	<ul style="list-style-type: none"> • Systemeignungstest • z.B. Linearität mit Standard • Bestimmung der Standardabweichung • Kalibration • Schulungen 	<ul style="list-style-type: none"> • OQ Formulare • Standards • Zertifikate • Schulungsnachweise
Performance Qualification (PQ)	Die PQ weist nach, dass ein Instrument bei Normaleinsatz fortwährend die Leistung gemäß den Spezifikationen erbringt.	<ul style="list-style-type: none"> • Analysemethoden adaptieren • Methoden validieren 	<ul style="list-style-type: none"> • Logbuch • Applikationsunterstützung • Seminare • Standards • SOPs
Maintenance Qualification (MQ)	Die MQ beschreibt und dokumentiert den erforderlichen Unterhalt.	<ul style="list-style-type: none"> • Reinigen und Pflegen • Requalifizieren • Wartungen • Titerüberprüfungen 	<ul style="list-style-type: none"> • Wartungsverträge • Technischer Kundendienst • Prüfmittelüberwachung

Abb. 100 Qualifizierungen eines Titrationsmessplatzes

9.3 Validierung

Der Umfang der Validierung hängt davon ab, wie viel von einem Produkt in einer Probe enthalten ist und wie der Einfluss der Probenmatrix beschaffen ist. Abb. 101 gibt das Validierungsschema nach USP (United States Pharmacopoeia) wieder. In der Praxis liegt das Augenmerk auf Präzision und Linearität, da aus ihnen Merkmale wie Bereich, Bestimmungs- und Nachweisgrenze ergeben.

Merkmal	Kategorie I (Gehalts- bestimmung)	Kategorie II (Grenz- prüfung)	Kategorie II (Quant. Bestimmung)	Kategorie III (Quant. Bestimmung)
Präzision	+	-	+	+
Richtigkeit	+	(+)	+	+
Nachweisgrenze	-	+	-	+
Bestimmungsgrenze	-	-	+	+
Selektivität	+	+	+	+
Bereich	+	(+)	+	+
Linearität	+	-	+	+
Robustheit	+	+	+	+
Vorschriften der USP XXII zur Validierung: <ul style="list-style-type: none"> • Kategorie I: Hauptkomponenten • Kategorie II: Nebenprodukte • Kategorie III: Leistungsparameter (Wirkstofffreisetzung) 				

Abb. 101 Validierungselemente nach USP

9.4 Überprüfung der Richtigkeit einer Titration

In einem Beispiel soll gezeigt werden, dass der geringe Mehraufwand einer Linearitätsprüfung gegenüber einer einfachen Mehrfachbestimmung ein Vielfaches an Informationen liefert.

Nach Abb. 102 ergibt sich für das Ergebnis eine relative Standardabweichung (RSD) von fast 12 %. Die Linearität zeigt nun auf, dass aus 0,00 ml Probe ein negativer Verbrauch von 0,3 ml resultiert. Dies deutet auf eine fehlerhafte Probenmenge hin.

Die verwendete Pipette wurde nach **ISO 8655** untersucht und der gefundene Volumenfehler als Korrektur in die Daten eingesetzt. Mit 0,2 % liegt die RSD nach der Korrektur in der zu erwartenden Größenordnung. Die Linearität zeigt einen Korrelationskoeffizienten von 1,000. Die Gerade geht (nahezu) durch den Nullpunkt (Abb. 103).

Titrationen Fibel

ml Probe	ml Ergebnis	"Gehalt"
0,2	0,8558	4,279
0,4	2,0596	5,149
0,6	3,2748	5,458
0,8	4,4574	5,572
Mean		5,114
SD		0,585
RSD		11,436

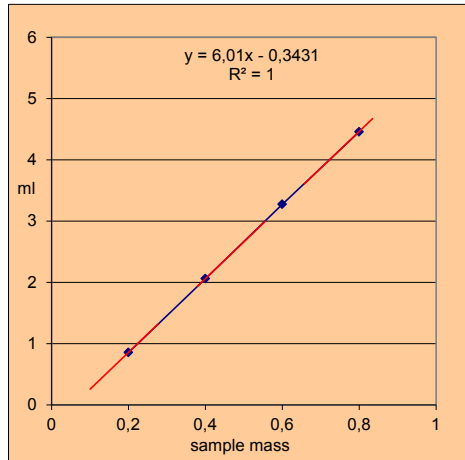


Abb. 102 Linearität der Titrationsergebnisse zeigt einen schweren Fehler

ml Probe	ml Ergebnis	"Gehalt"
0,142	0,8558	6,027
0,342	2,0596	6,022
0,542	3,2748	6,042
0,742	4,4574	6,007
Mean		6,025
SD		0,014
RSD		0,238

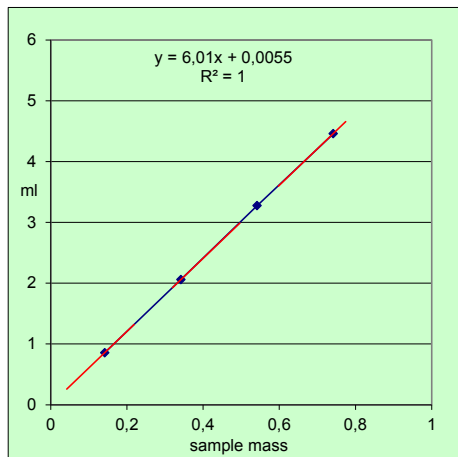


Abb. 103 Linearität nach Korrektur des Volumenfehlers

Für eine vereinfachte Validierung sind nur wenige Merkmale zu prüfen und nur wenige Titrationsen erforderlich. Im Beispiel (Abb. 104 u. 106) werden fünf Titrationsen durchgeführt, der Mittelwert und die relative Standardabweichung RSD berechnet.

Die Kurven werden analysiert und die Ergebnisse in einem Graphen dargestellt:

- x-Achse = Probenmenge
- y-Achse = Verbrauch.

Die RSD ist mit 0,02% sehr gering. Für eine Titerstellung würde man in der Routine Werte bis ca. 0,5 % akzeptieren. Der Mittelwert liegt zudem genau dort, wo man ihn erwartet.

Titerstellung NaOH 0,1 mol/l			
Nr.	Einwaage[g]	Verbrauch[ml]	Titer NaOH
1	0,1189	5,8445	1,0060
2	0,1576	7,7489	1,0057
3	0,2090	10,2722	1,0061
4	0,2578	12,6710	1,0061
5	0,3045	14,9631	1,0063
MW Titer			1,0060
SD Titer			0,0002
RSD Titer			0,0218

Abb. 104 Ergebnis einer Titerstellung

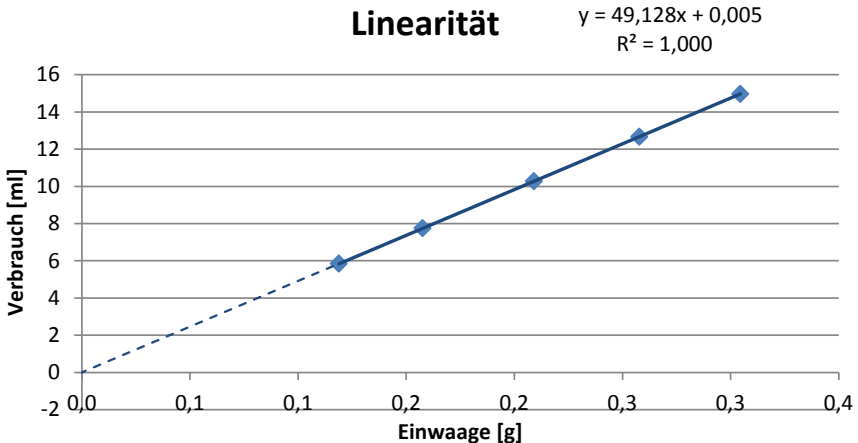


Abb. 105 Linearitätsdarstellung der Titerstellung

Titrationen Fibel

Die Titrationskurve ist ein sehr wichtiges Element zur Bewertung des Titrationsergebnisses (Abb. 105).

Die Kriterien sind:

- Ruhige Titrationskurve ohne „Beulen“ und „Schwankungen“
- Steile 1. Ableitung
- Gleichmäßige Form der Ableitung
- Nur ein Peak, keine Nebenpeaks

Wenn die Titrationskurven in Ordnung sind, wird die Linearität untersucht.

Die Merkmale sind:

- Korrelationskoeffizient besser als 0,99(9)
- Schnittpunkt mit der y-Achse ($x = 0$) kleiner als ein Tropfen Titriermittel (0,05 ml)
- Gegebenenfalls wird der Faktor der Steilheit untersucht

Einige Parameter wie die Richtigkeit sind hierbei nicht untersucht worden. Das könnte man z.B. durch die Zugabe eines Standards prüfen, den man zu 100 % wieder findet.

Wichtig ist, dass die Probenvorbereitung bei den verschiedenen Titrationen mit berücksichtigt wird. Es ist nicht zulässig, von einer vorbereiteten Probe mehrere Teilmengen zu entnehmen.

In Abb. 107 ist ein Beispiel einer Validierung eines KF Coulometers dargestellt. Eine Volumenprüfung ist mangels Bürette nicht möglich, der Linearitätstest kann aber auch hier die korrekte Funktion des Gerätes belegen. Mittels des Linearitätstests und einer Referenzsubstanz wird nach vorgegebenen Kriterien die Richtigkeit der Wasserbestimmung nachgewiesen.

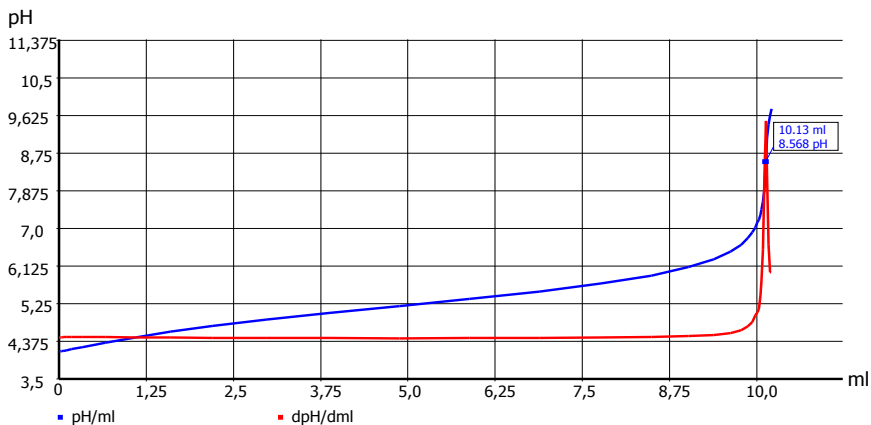


Abb. 106 Beispielkurve einer Titerstellung

Test protocol of manufacturer test TL KF Trace

KF Reagent:

Hydranal Coulomat AD, Fluka Analytical No. 34810
 LOT SZ BA 0760, Date of Prod. Mar.2010, Exp. Date Feb. 2015

Hydranal Coulomat CG, Fluka Analytical No. 34840
 LOT SZ BA 014 A, Date of Prod. Jan.2011, Exp. Date Dez. 2015

Reference Material:

Hydranal Water Standard 1.0 , Fluka Analytical No. 34849
 LOT SZ E 93380, Date of Prod. Mar. .2010, Exp. Date Nov. 2014

Temperature: 22,7°C

Specified Value	1,000	[mg/g]
-----------------	-------	--------

No. Sample	Weight [g]	Result [µg]	Found [%]
1	0,2153	214,9	99,8
2	0,2879	288,8	100,3
3	0,3684	371,0	100,7
4	0,4269	427,1	100,0
Mean		100,220	
RSD		0,241	

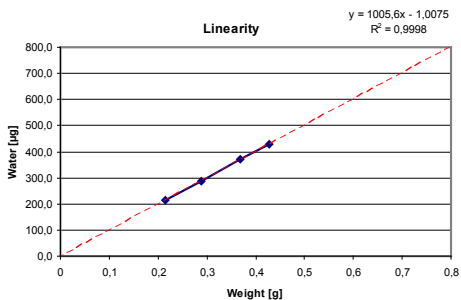


Abb. 107 Überprüfung eines KF-Titrators mit Hilfe eines Linearitätstests

Titrationen Fibel

9.5 Messunsicherheit

Heute wird nicht mehr die Genauigkeit einer Methode angegeben, sondern die Unsicherheit „u“ abgeschätzt. Dazu wird eine Methode mittels eines Ursache-Wirkungsdiagrammes (Abb. 108) nach allen Parametern untersucht, die einen Einfluss auf das berechnete Ergebnis haben. In der Titration werden alle Faktoren bewertet, die in der Berechnungsformel direkt oder indirekt enthalten sind.

Die Größen werden quantifiziert und in gleiche Messeinheiten umgerechnet. Danach können die relativen Fehler aufgetragen werden, wie in Abb. 109 gezeigt. Die Unsicherheit „u“ einer Titerstellung hängt danach im Wesentlichen von der Richtigkeit des Volumens ab.

Die Unsicherheit wird mit einem Faktor $k=2$ multipliziert und als erweiterte Unsicherheit einem Analysenwert beigefügt, wie das z.B. auf den Zertifikaten der Referenzmaterialien zu sehen ist.

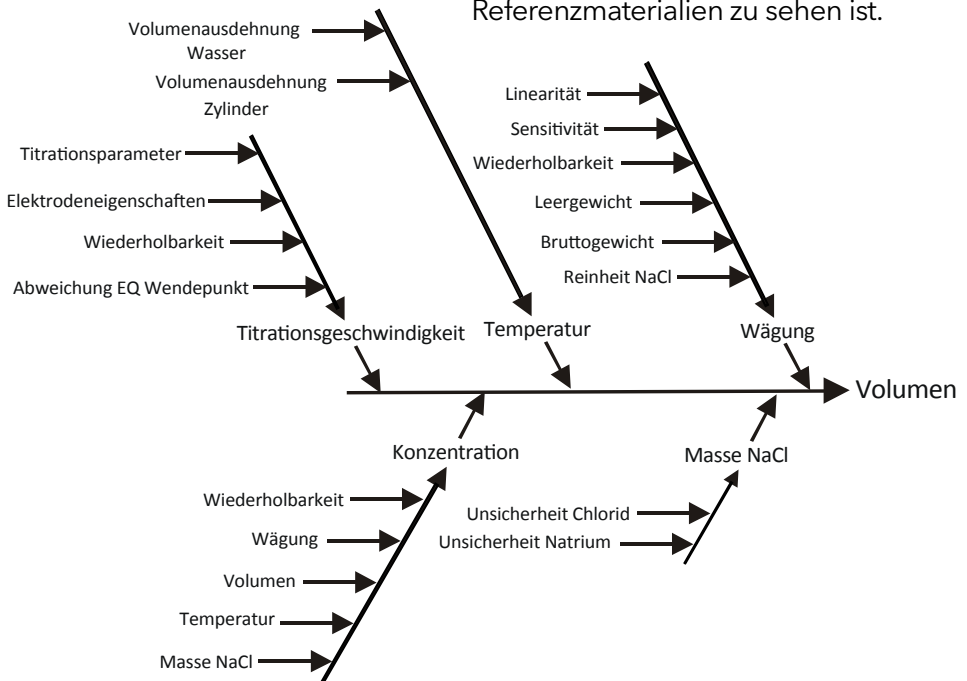


Abb. 108 Ursache-Wirkungsdiagramm einer Titration

	Beschreibung	Wert	Standard-unsicherheit	Relative Standard-unsicherheit $u(x)/x$
rep	Wiederholbarkeit	1	0.0005	0.0005
m_{KHP}	Gewicht von KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
P_{KHP}	Reinheit von KHPs	1	0.00029	0.00029
M_{KHP}	Molmasse von KHP	204.2212 g mol ⁻¹	0.0038 g mol ⁻¹	0.000019
V_T	Volumen der NaOH bei der KHP-Titration	18.64 ml	0.013 ml	0.0007

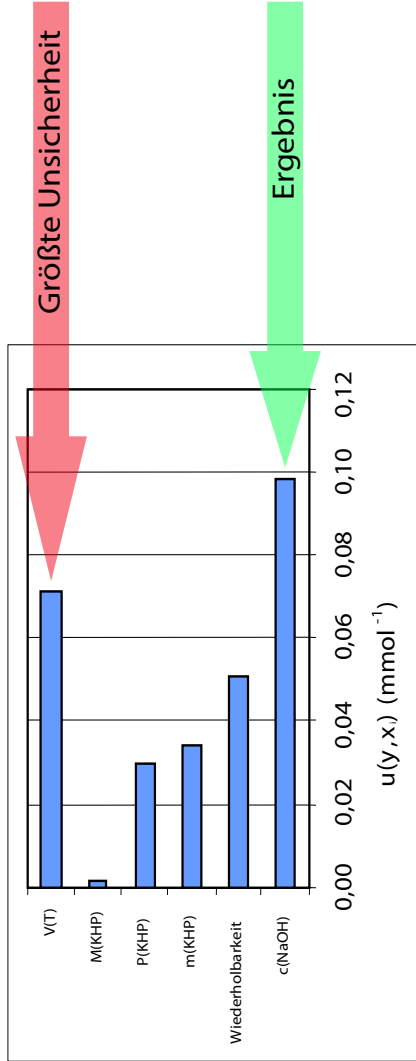


Abb. 109 Die Unsicherheiten einer Titration im Vergleich nach GUM [15]

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Schulze, Simon, Martens-Menzel, Jander Jahr
"Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titration mit chemischen und physikalischen Indikationen", Walter de Gruyter, Berlin/Boston, 18. Auflage, 2012
- [2] DIN EN ISO 8655-3:2002-12 Volumenmessgeräte mit Hubkolben
– Teil 3: Kolbenbüretten (ISO 8655-3:2002)
- [3] PTB-Mitteilungen 112 (2002) Heft 2, S. 139-149
- [4] Gernand, K. Steckenreuter, G. Wieland „Greater analytical accuracy through gravimetric determination of quantity“, Fresenius Z. Anal. Chem. (1989) 334:534-539
- [5] pH-Fibel, SI Analytics 2014
- [6] DIN 38409-H7 Summarische Wirkungs- und Stoffgrößen (Gruppe H)
– Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basenkapazität
- [7] Gran, G.
Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations, Acta Chimica Scandinavica (1950) S. 559-577
- [8] Gran, G. (1952)
Determination of the equivalence point in potentiometric titrations
– Part II, Analyst, 77, 661-671
- [9] ISO 22 719 First Edition, 2008-03-15,
Water quality – Determination of total alkalinity in sea water using high precision potentiometric titration
- [10] ASTM D3875 - 08 Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines
- [11] ASTM D1067 - 06 Standard Test Methods for Acidity or Alkalinity of Water

- [12] ASTM D513 - 06 Standard Test Methods for Total and Dissolved Carbon Dioxide in Water
- [13] Handbuch Forstliche Analytik (4. Ergänzung 2009), C 2.1.1-3
- [14] S. Kromidas, Handbuch Validierung in der Analytik, 2014
Wiley-VCH Verlag, ISBN-13: 978-3527329380
- [15] ISO/IEC Guide 98-3:2008: Uncertainty of measurement – Part 3:
Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [16] Küster, Thiel, Ruland, „Rechentafeln für die Chemische Analytik“,
Gruyter; Auflage: 105., aktualis. A. (16. Oktober 2002)

SI Analytics

a xylem brand

Bereits mit dem Markennamen SI Analytics drücken wir unsere Kernkompetenz - die Herstellung von Analysengeräten - aus. Außerdem steht SI stellvertretend für die Hauptprodukte unserer Marke: Sensoren und Instrumente.

Aus der Historie der SCHOTT® AG hervorgegangen verfügt SI Analytics über rund 80 Jahre Erfahrung in der Glastechnik sowie der Entwicklung von Analysengeräten. Nach wie vor werden unsere Produkte mit hohem Anspruch an Innovation und Qualität in Mainz gefertigt.

Seit Jahrzehnten bewährte Qualität

Seit nunmehr rund 50 Jahren in Mainz ansässig, sind wir, als ehemalige Tochter der SCHOTT® AG, weiterhin sehr traditionsverbunden und fertigen nach wie vor nach Mainzer Glasmachersitte.

Unsere Elektroden, Titratoren und Kapillarviskosimeter werden auch in Zukunft überall dort zu Hause sein, wo Know-how in der Analysenmesstechnik gefragt ist.

Seit 2011 gehört SI Analytics zu dem börsennotierten Unternehmen Xylem Inc., mit Hauptsitz in Rye Brook / N.Y., USA. Xylem ist ein weltweit führender Anbieter von Problemlösungen zum Thema Wasser. 2016 wurde der Mainzer Standort Teil von der neuen Firma Xylem Analytics Germany, die an mehreren deutschen Standorten produziert.

Wir sind Xylem Analytics Germany

Xylem besteht aus verschiedenen Geschäftsbereichen - Water Solutions, Applied Water Systems, Sensus und Analytics. Die folgenden Marken unter Xylem Analytics und deren Standorte sind, wie SI Analytics auch, Teil von Xylem Analytics Germany.

WTW

- Spektrometer
- Elektroden
- pH Meter

www.wtw.com



a xylem brand

ebro

- Ölqualitätsmessgeräte
- Präzisionsthermometer
- Temperatur-, Druck- und Feuchtedatenlogger

www.ebro.com

-ebro-

a xylem brand

Xylem | xīlēm |

- 1) Das Gewebe in Pflanzen, das Wasser von den Wurzeln nach oben befördert;
- 2) ein führendes globales Wassertechnologie-Unternehmen.

Wir sind ein globales Team, das ein gemeinsames Ziel eint: innovative Lösungen zu schaffen, um den Wasserbedarf unserer Welt zu decken. Im Mittelpunkt unserer Arbeit steht die Entwicklung neuer Technologien, die die Art und Weise der Wasserverwendung und die Aufbereitung sowie Wiedernutzung von Wasser in der Zukunft verbessern. Wir unterstützen Kunden aus der kommunalen Wasser- und Abwasserwirtschaft, der Industrie sowie aus der Privat- und Gewerbegebäudetechnik mit Produkten und Dienstleistungen, um Wasser und Abwasser effizient zu fördern, zu behandeln, zu analysieren, zu überwachen und der Umwelt zurückzuführen. Darüber hinaus hat Xylem sein Produktportfolio um intelligente und smarte Messtechnologien sowie Netzwerktechnologien und innovative Infrastrukturen rund um die Datenanalyse in der Wasser-, Elektrizitäts- und Gasindustrie ergänzt. In mehr als 150 Ländern verfügen wir über feste, langjährige Beziehungen zu Kunden, bei denen wir für unsere leistungsstarke Kombination aus führenden Produktmarken und Anwendungskompetenz, getragen von einer Tradition der Innovation, bekannt sind.

Weitere Informationen darüber, wie Xylem Ihnen helfen kann, finden Sie auf www.xylem.com

SI Analytics

a xylem brand

Xylem Analytics Sales GmbH & Co. KG **SI Analytics**

Hattenbergstr. 10
55122 Mainz
Germany

Phone: +49.(0)6131.66.5111
Fax: +49.(0)6131.66.5001
E-Mail: si-analytics@xyleminc.com
Internet: www.si-analytics.com

Überreicht durch:

SI Analytics is a trademark of Xylem Inc. or one of its subsidiaries.

© 2018 Xylem, Inc. 980 092D Version 03/2018