

Titration

Eine Methode von anno dazumal
hat viel neues zu bieten

HIRSCHMANN®

Julabo
THE TEMPERATURE CONTROL COMPANY

HMC
EUROPE

 **Berrytec®**

SI Analytics
a xylem brand

 **Bellingham
+ Stanley**
a xylem brand

ZEISS

WELCH

 **Inzelmann GmbH**
Industrievertretungen

Dr. Michael Lobbel

Adolph-Brosang-Str. 19

31515 Wunstorf

Tel.: 05031-9590572

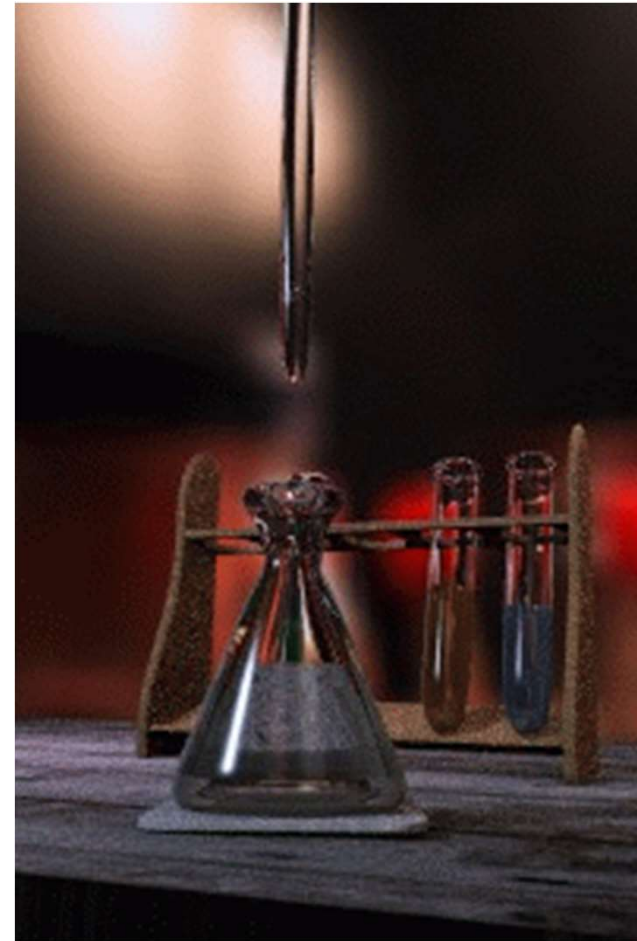
Tel.: 05031-9590573

lobbel@inzelmann.de

www.inzelmann.de

Gliederung

- ▲ Die wichtigsten Merkmale der Titration
- ▲ Was ist Titration ?
- ▲ Handhabung / Dosierung
- ▲ Indikationen
- ▲ Automatische Titrationsen
- ▲ Applikationen
- ▲ Qualitätssicherung
- ▲ Zusammenfassung



Die wichtigsten Merkmale der Titration

▲ Absolutverfahren

Das Analyseergebnis wird direkt aus dem Verbrauch in ml eines Titriermittels ermittelt. Eine umständliche Kalibrierung wie z.B bei der Spektroskopie oder Photometrie ist nicht notwendig. Eine Verdünnung der Proben ist möglich.

▲ Einfache Ausführung

Die Methode ist lange bekannt und wird in der Ausbildung als Grundlage vermittelt. Es reicht in der Regel eine einfache Ausrüstung zur Umsetzung

▲ Schnell und genau

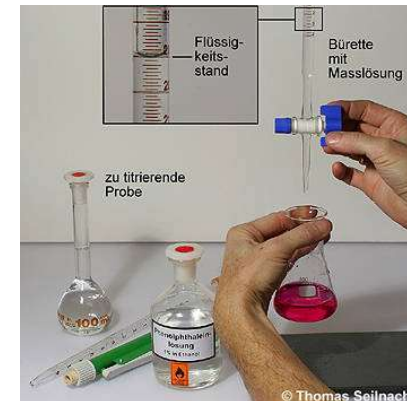
Die Titrationsdauer liegt in der Regel zwischen 1 bis 3 Minuten. Reproduzierbarkeit besser als 0.1% möglich

▲ Vielseitigkeit

Es gibt viele erprobte Methoden für Konzentrationsbestimmungen vom ppm bis %-Bereich

▲ Kostengünstig

im Vergleich zu vielen anderen Verfahren günstig in Anschaffung und in den Folgekosten



Was ist Titration? - Die Definition



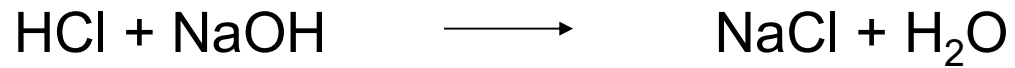
Eine chemische Reaktion mit den folgenden Voraussetzungen:

- ▲ mit eindeutigen stöchiometrischen Verhältnissen
- ▲ schnell
- ▲ quantitativ
- ▲ eindeutig
- ▲ reproduzierbar

Es wird eine Maßlösung oder Titriermittel benötigt, das stabil ist, sich in definierter Konzentration herstellen läßt und sich einfach dosieren läßt.

Das Ende der Reaktion oder der Punkt, an dem die unbekannte Menge einer Probe der bekannten Menge der Titriermittels äquivalent ist, muß durch eine Indikation sichtbar sein.

Beispiel: Säure-Base-Reaktion



HCl: die Salzsäure unbekannter Konzentration

NaOH: **Maßlösung** mit exakt bekannter Konz.

NaCl: Natriumchlorid („Kochsalz“)

H₂O : Wasser

Maßlösungen können sein z.B.:

NaOH, HCl, KOH von 0.001 bis 1 mol/L

Dosierung der Maßlösung



Titrierbüretten

moderne Digitalbüretten und
Motorkolbenbüretten



Indikationsverfahren

Erkennen, wann die zugegebene Menge Maßlösung (Titrierlösung) der Probenmenge gleich (äquivalent) ist

Optische Indikatoren:

▲ Säure-Base-Indikatoren (Phenolphthalein, Methyorange)



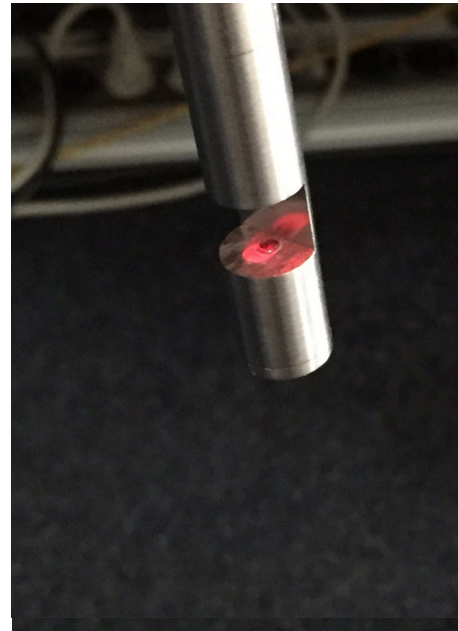
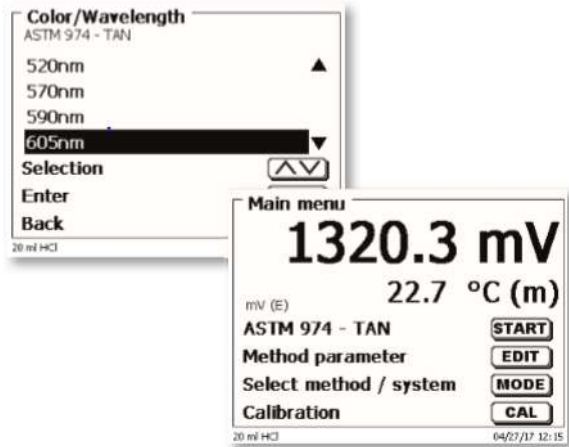
- ▲ Redoxindikatoren (Ferrouin)
- ▲ Komplexe (Eriochromschwarz T)
- ▲ Autoindikation (Kaliumpermanganat)

Elektrochemische Indikation

- ▲ Photometrische Indikation (Phototrode)
- ▲ Potentiometrische Indikation (pH, mV)
- ▲ Amperometrische und voltametrische Indikation (Karl-Fischer)
- ▲ Konduktometrische Indikation (LF-Sensor)



Phototrode



| Indikator | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Thymolblau | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Methylorange | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Bromkresolgrün | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Methylrot | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Lackmus | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Bromthymolblau | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Phenolphthalein | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Thymolphthalein | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |
| Alizarinengelb R | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red | Red |

Potentiometrische Indikation

Elektroden

Für die elektrochemische Indikation werden Elektroden benötigt, die im Verhältnis zu der Konzentration eines Reaktionspartners ein entsprechendes Signal geben. Die wichtigsten Elektroden sind:

Elektrode

Einstabmesskette
Silberelektrode
Platinelektrode
Kupferelektrode
Calciumelektrode Ca/Mg,
Doppelplatinelektrode

Anwendung

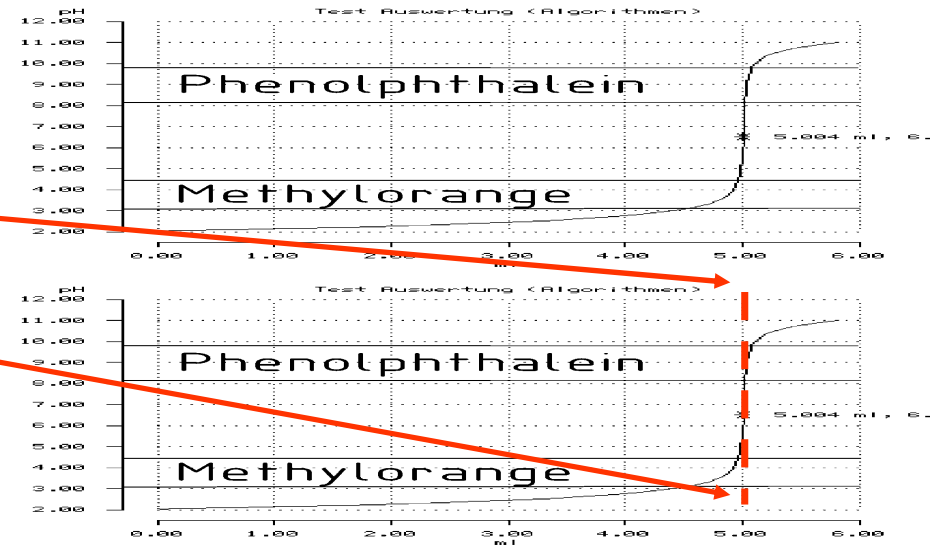
Säure-Base-Titrationen
Chlorid, Titration mit Silbernitrat
Redox titrationen, z.B. Vitamin C
Komplexometrie, Metalle
Gesamthärte
Karl-Fischer Titration, Wasser



Elektrochemische Indikation

Wendepunkt

Verbrauch

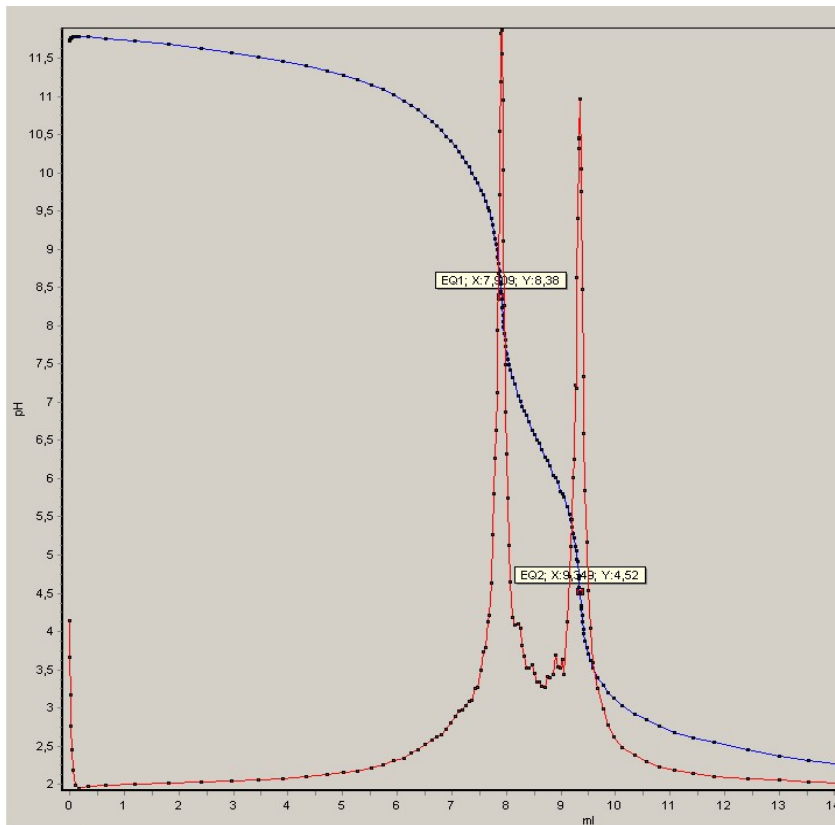


Äquivalenzpunkt / Wendepunkt

Heute werden viele Titrations als Wendepunkts-Titrations durchgeführt. Hier erkennt der Titrator während der Titration den Wendepunkt der Kurve, der auch dann den Äquivalenzpunkt darstellt und beendet die Titration.

Vorteil: hier ist keine Kalibrierung der Elektrode mehr notwendig.

Elektrochemische Indikation

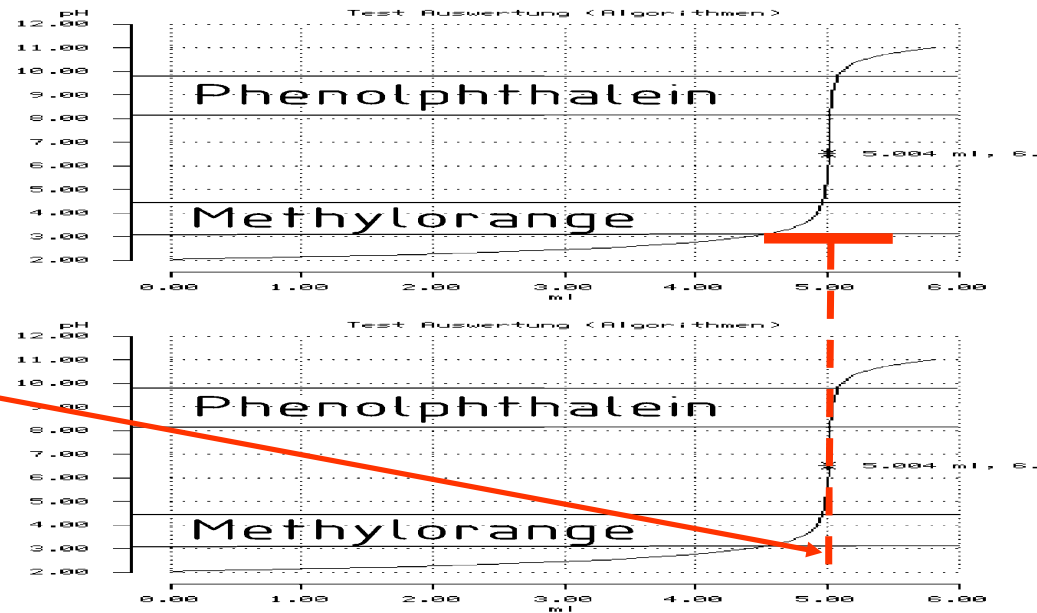


Auswertung einer (meist geglätteten)
Kurve als:

- ▲ Maximum der ersten Ableitung
- ▲ Nullpunkt der zweiten Ableitung

Elektrochemische Indikation

Verbrauch



Endpunkt

um zwischen Handtitration mit optischer Indikation und automatischer Titration vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, werden viele Titrations auf einen definierten pH-End-Wert titriert.

(z.B: Citronensäure, der Endpunkt beträgt pH = 8,1)

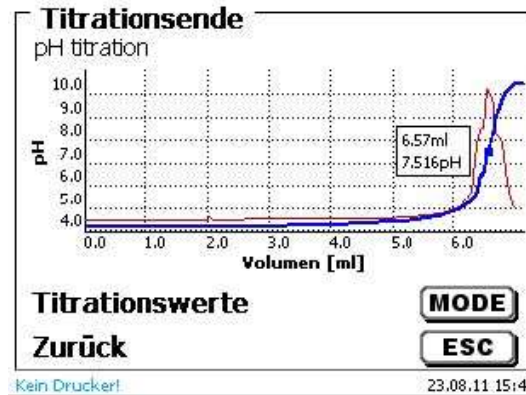
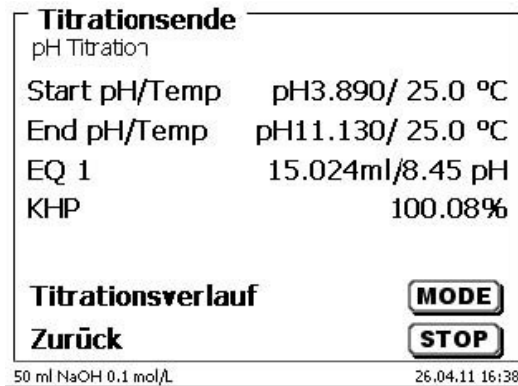
Automatische Titration

Kombination von Bürette
und elektrochemischer
Indikation in einem Gerät

Einfach Start
drücken ...



... und das
Ergebnis ablesen –
fertig.

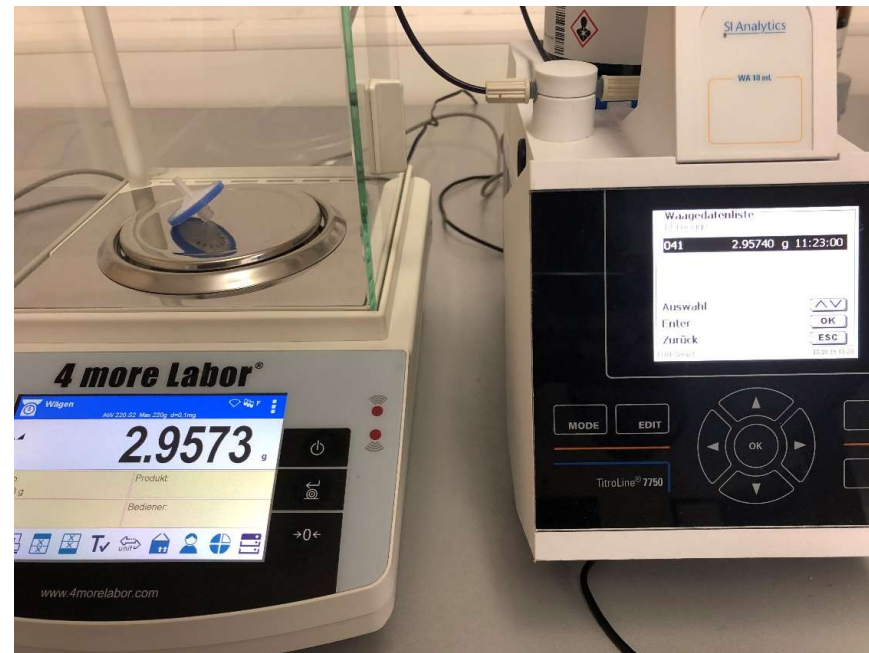


Vorteil automatische Titratoren:

- ▲ steuern die Reagenzzugabe **automatisch**
- ▲ erkennen mit Hilfe der angeschlossenen Elektrode den Endpunkt/Äquivalenzpunkt der Titration **automatisch**
- ▲ das Ergebnis wird automatisch berechnet und kann zusammen mit der Titrationskurve ausdruckt oder elektronisch gespeichert werden (Dokumentation der Ergebnisse)
- ▲ lassen sich für unterschiedliche Anwendungen parametrieren
- ▲ lassen sich von einem PC steuern
- ▲ erhöhen die Reproduzierbarkeit und oft die Genauigkeit
- ▲ Methoden lassen sich weiter automatisieren

Vorteil automatische Titratoren

- ▲ Es lassen sich weitere Geräte integrieren:
- ▲ Z.B: Waage zur automatischen Übergabe der Einwaage:



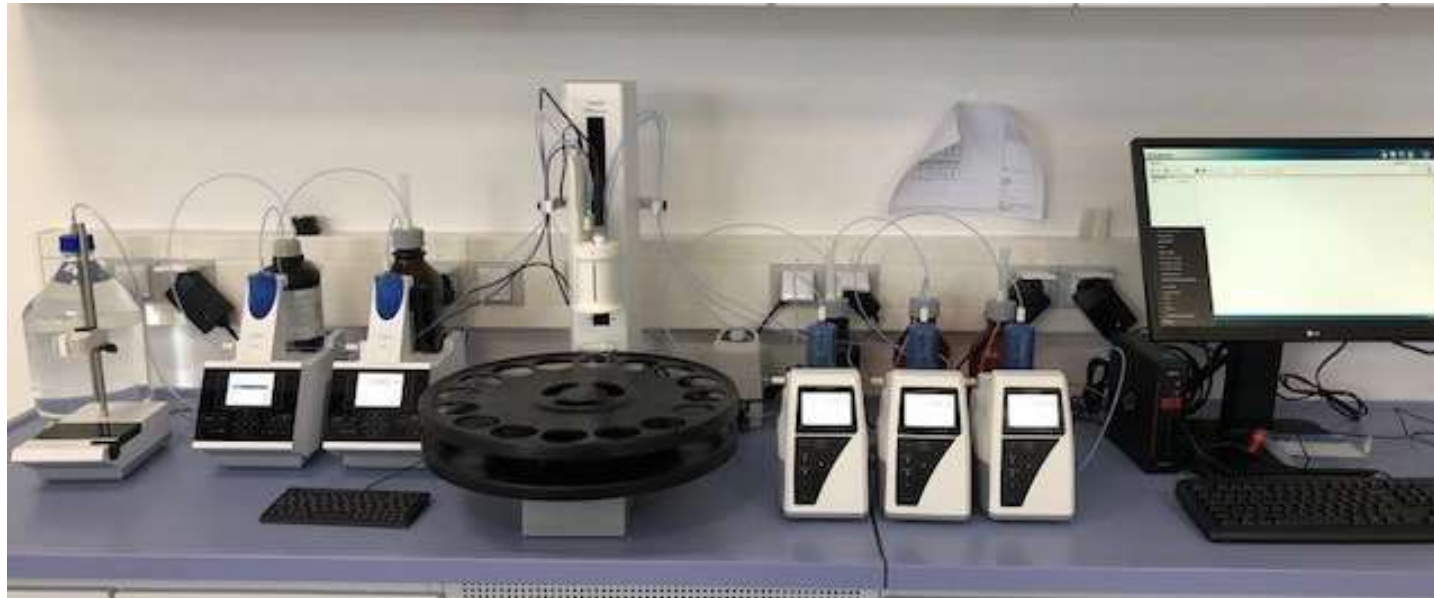
Vorteil Automatische Titratoren

- ▲ Es lassen sich weitere Geräte integrieren:
- ▲ Z.B.: Probenwechsler, Pumpen oder weitere Büretten



Vorteil Automatische Titratoren

- ▲ Es lassen sich weitere Geräte integrieren:
- ▲ Automatisches System zur Bestimmung von Ascorbinsäure und Salz:



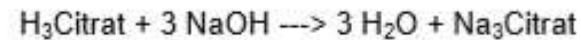
Gesamtsäure als Citronensäure in Getränken

Dieses Verfahren dient zur quantitativen Bestimmung der Gesamtsäure in Fruchtsaft.

Dabei die Citronensäure als wichtigste Säure als Referenz in der Berechnung verwendet.

Reaktionsgleichung:

Citronensäure ist eine dreibasige Säure. Es werden drei Mol NaOH benötigt, um ein Mol Citronensäure komplett zu neutralisieren:



Gesamtsäure als Citronensäure in Getränken

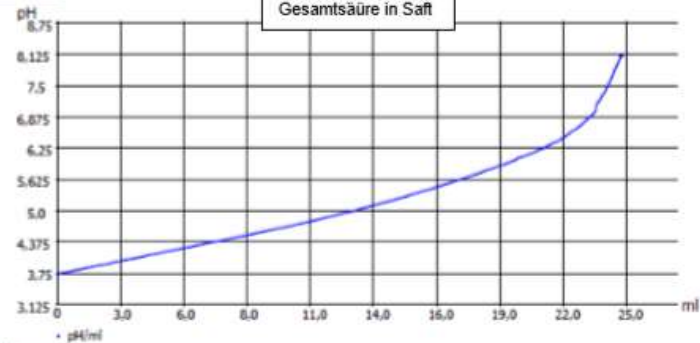
Titration der Probe

In ein 50 mL Becherglas werden 5 – 25 mL Fruchtsaft genau pipetiert und mit ca. 20 mL dest. Wasser unter Rühren gemischt. Es wird mit 0,1 mol/l Natronlauge titriert



GLP-Dokumentation

Titrationdiagramm



Methodendaten

| | | | |
|---------------|---------------------|-----------------|----------|
| Methodenname: | Gesamtsäure in Saft | Titrationdauer: | 4 m 3 s |
| Enddatum: | 16.02.12 | Endzeit: | 12:15:32 |

Titrationdaten

| | | | |
|------------------|----------------------|----------------|----------------------|
| Proben ID: | ohne | Vorlage: | 20.0000 ml |
| Start pH: | pH3.749 | End pH: | pH8.106 |
| Starttemperatur: | 25.0 °C (m) | Endtemperatur: | 25.0 °C (m) |
| Nullpunkt: | pH 6.81 / -11.1 mV | Steilheit: | 98.5 % / -58.3 mV/pH |
| EP1: | 24.516 ml / pH 8.100 | Säure: | 7.83 g/l |

Berechnungsformel

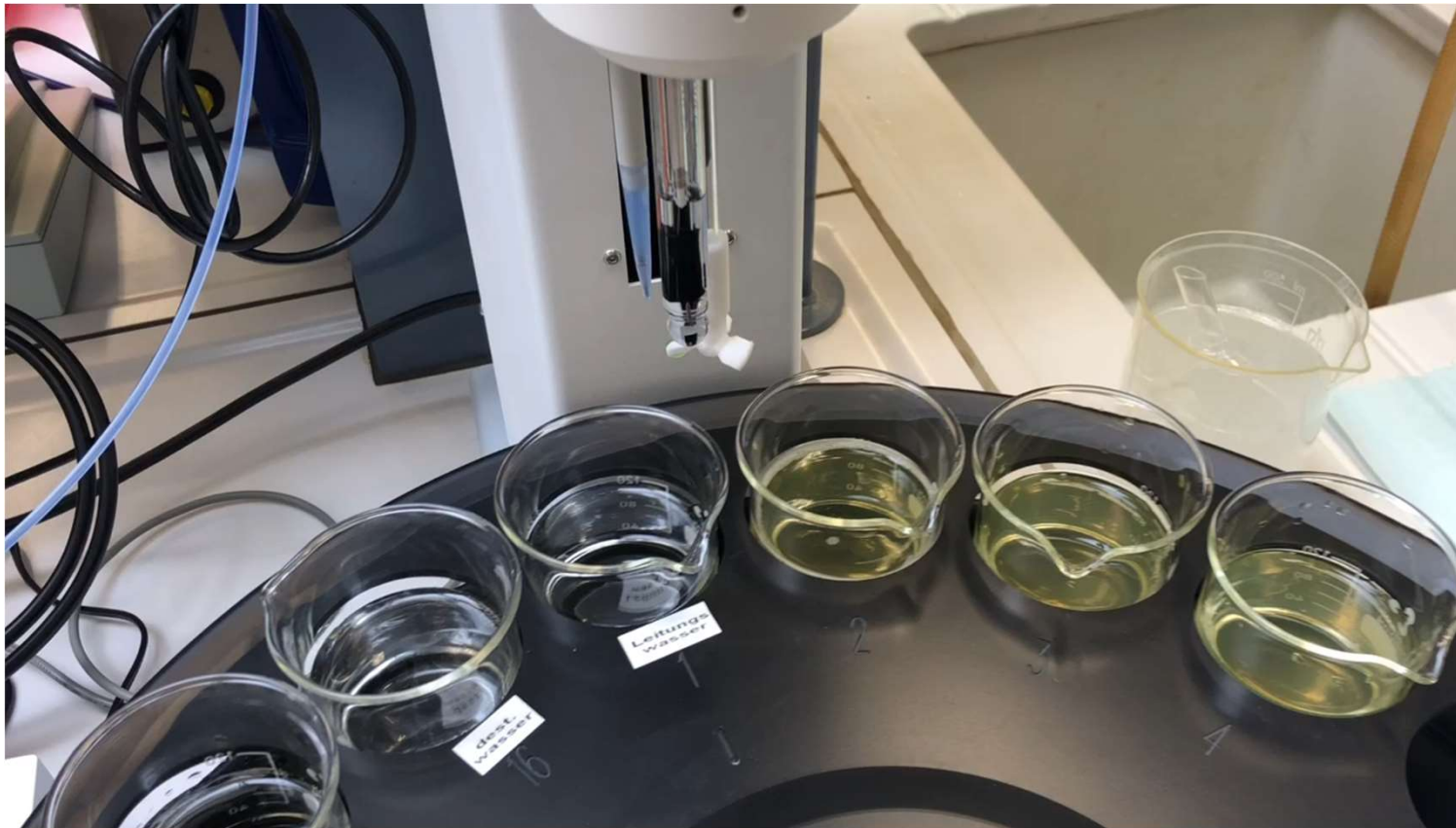
| | |
|----------|---|
| Säure: | $(EP1-B) \cdot T \cdot M \cdot F1 / (V \cdot F2)$ |
| Mol (M): | 64.04000 |

| | | | |
|----------------|-----------|--------------|------------|
| Blindwert (B): | 0.0000 ml | Titer (T): | 0.09979800 |
| Faktor 1 (F1): | 1.0000 | Vorlage (V): | 20.0000 ml |
| Faktor 2 (F2): | 1.0000 | | |

Gesamtsäure als Citronensäure in Getränken

- Oftmals enthalten die Getränke Kohlensäure
- Diese würde ebenfalls Natronlauge verbrauchen und falsche Ergebnisse liefern
- Kohlensäure wird entfernt durch schnelles Rühren und/oder langes Verweilen im Ultraschallbad
- Läßt sich im Probenwechsler automatisieren:
 - zuerst 10sec im Ultraschallbad, damit Probe pipettierbar.
 - dann 300sec schnelles Rühren auf den Probenwechsler

Gesamtsäure als Citronensäure in Getränken



Salzgehalt - Halogenidtitration (Chlorid)

- Der Salzgehalt (NaCl) wird auf jedem Lebensmittel deklariert
- Der Salzgehalt wird als Chlorid bestimmt und auf NaCl berechnet
- Bestimmung mittels Titration mit Silbernitrat

Tea Latte
PFEFFERMINZ / PEPPERMINT / MENTHE

| Durchschnittliche Nährwerte: / Average nutritional values: / Déclaration nutritionnelle: | pro 100 g / per 100 g / par 100 g | pro Portion* / per portion* / par portion* | % RM** pro Portion* / % RI** per portion* / % AR** par portion* |
|---|---|--|---|
| Brennwert: / Energy: / Énergie: | 1920 kJ/ 456 kcal | 346 kJ/ 82 kcal | 4 |
| Fett: / Fat: / Matières grasses: davon gesättigte Fettsäuren: / of which saturates: / dont acides gras saturés: | 14,1 g 12,9 g | 2,5 g 2,3 g | 4 12 |
| Kohlenhydrate: / Carbohydrate: / Glucides: davon Zucker: / of which sugars: / dont sucres: | 79,2 g 64,3 g | 14,3 g 11,6 g | 6 13 |
| Eiweiß: / Protein: / Protéines: | 3,1 g | 0,6 g | 1 |
| Salz: / Salt: / Sel: | 0,60 g | 0,15 g | 3 |

Packung enthält 8 Portionen. / Package contains 8 portions. /
L'emballage contient 8 portions.

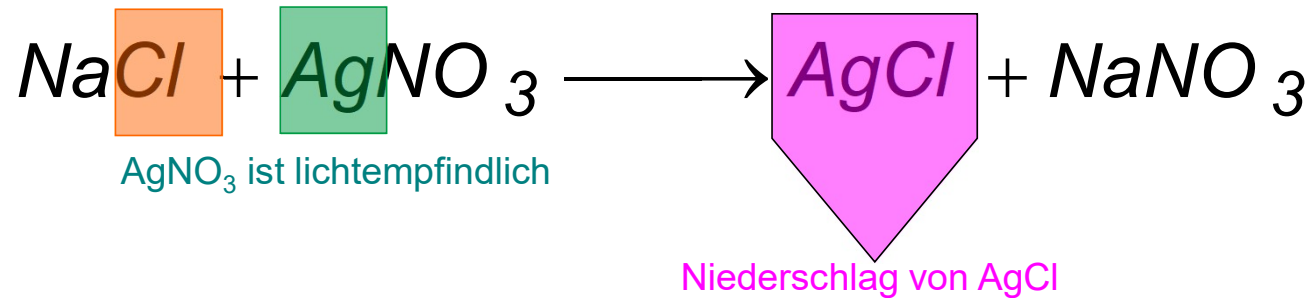
* Eine Portion = 18 g Pulver + 150 ml Wasser / * One portion = 18 g powder +
150 ml water / *Une portion = 18 g poudre + 150 ml d'eau

**RM = Referenzmenge; Referenzmenge für einen durchschnittlichen
Erwachsenen (8400 kJ/2000 kcal) / **RI = Reference intake; Reference intake
of an average adult (8400 kJ/2000 kcal) / **AR = Apport de référence; Apport
de référence pour un adulte-type (8400 kJ/2000 kcal)

Content: **e 144 g**
(8 x 18 g)

KRÜGER
Krüger GmbH & Co. KG
51469 Bergisch Gladbach
Germany
www.krueger.de

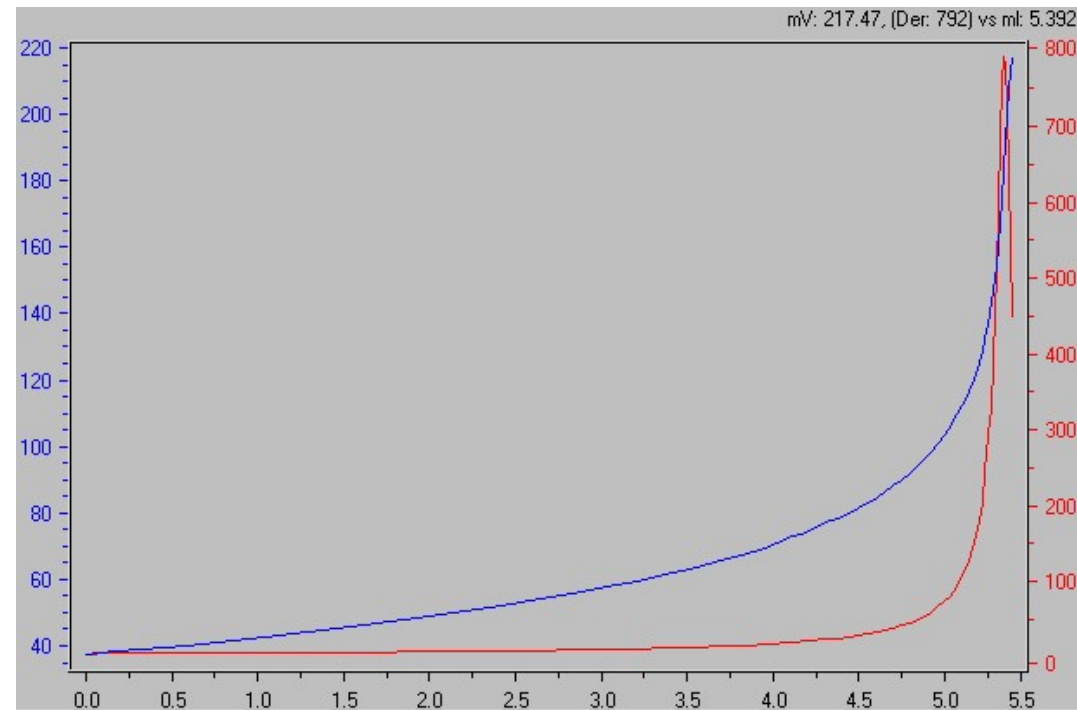
Halogenidtitration (Chlorid)



- ▲ Detektion mit einer Silberelektrode
- ▲ Die Bezugselektrode wird mit 2 mol/l KNO₃ + KCl 0,001 mol/l befüllt.
- ▲ Ideal: Platindiaphragma
- ▲ Empfohlen: AgCl62



Halogenidtitration (Chlorid)



- ▲ Es wird eine S-förmige Titrationskurve erhalten.
- ▲ Der Wendepunkt ist der Äquivalenzpunkt.

Tipps zur Chloridtitration

▲ Titrimittel:

0,1 Mol/L AgNO_3 [im %-Bereich]

0,01 Mol/L bei geringen Gehalten [im PPM-Bereich]

▲ Chloridbestimmung im PPB-Bereich:

Titration in nicht-wässrigem Medium (Essigsäure)

Titration mit 0,001 Mol/L AgNO_3

▲ Probenvorbereitung:

- 👉 Zugabe HNO_3 (chloridfrei!)
- 👉 Zugabe Polyvinylalkohol bei hohen Gehalten und z.B. fettigen Proben
0,2g in 100mL Wasser lösen, ca. 10mL der Lösung zur Probe geben

Tipps zur Chloridtitration

▲ Probenvorbereitung:

- ☞ viele Kunden bereiten Proben vor: z.B. Proteinfällung mit anschl. Filtrierung
- ☞ Diese Vorbereitung dauert zum Teil 2 Stunden lang
- ☞ Nach Dispergierung der Proben kann eine weitere Vorbereitung (Proteinfällung) entfallen
- ☞ direkte potentiometrische Titration (opt. Indikationen gehen nicht!)
- ☞ Ergebnis in ca. 3-5 Minuten!



Tipps zur Chloridtitration (§35 LMBG vs. §64 LFGB)

| Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG | | |
|---|--|-------|
| L | Untersuchung von Lebensmitteln | 17,00 |
| | Bestimmung von Chlorid zur Berechnung von Kochsalz in Brot einschließlich Kleingebäck aus Brotteigen | 6 |

1 Zweck und Anwendungsbereich

Diese amtliche Methode beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Chloridgehaltes und dessen Berechnung als Kochsalzgehalt in Brot einschließlich Kleingebäck aus Brotteigen.

2 Begriff

Unter dem Kochsalzgehalt der in Abschnitt 1 genannten Erzeugnisse wird der nach dem hier beschriebenen Verfahren ermittelte und als Natriumchlorid berechnete Gehalt an Chlorid verstanden. Er wird in g/100 g Trockensubstanz angegeben; in manchen Fällen empfiehlt es sich auch den Gehalt auf die ungetrocknete Substanz zu beziehen.

3 Kurzbeschreibung

Die nach der Methode L 17.00-1 „Bestimmung des Trocknungsverlustes in Brot einschließlich Kleingebäck aus Brotteigen“ vorgetrocknete und fein zerkleinerte Probe wird (ohne Versäuerung) mit Wasser extrahiert, geklärt und das Chlorid in salpetersaurer Lösung mit eingestellter Silbernitrat-Lösung bei potentiometrischer Endpunktbestimmung titriert. Die Bestimmung kann auch im ungetrockneten Material durchgeführt werden.

4 Chemikalien

Es sind analysenreine Chemikalien zu verwenden. Das Wasser muß entweder destilliert oder von entsprechender Reinheit sein.

Unter „Lösung“ ist eine wäßrige Lösung zu verstehen.

4.1 Silbernitrat-Lösung, $c = 0,08$ bis 12 mol/l ($0,08$ bis $0,12 \text{ N}^{1)}$

$13,8$ bis $20,4 \text{ g}$ Silbernitrat (AgNO_3) werden in praktisch kohlendioxidfreiem Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgeführt. Die Lösung wird gegen Natriumchlorid (NaCl), das vorher bei 300°C getrocknet wurde, eingestellt.

Die Konzentration der Silbernitrat-Lösung wird auf zwei Dezimalstellen angegeben. Die Lösung darf nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden.

4.2 Salpetersäure, $c = \text{etwa } 4 \text{ mol/l}$ (etwa 4 N)

4.3 Carrez-Lösung I

Lösung von Kalium-hexacyanoferrat(III), $\rho_{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 3 \text{ H}_2\text{O} = 150 \text{ g/l}^1$

4.4 Carrez-Lösung II

Lösung von Zinkacetat, $\rho_{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 230 \text{ g/l}$ oder Lösung von Zinksulfat, $\rho_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 300 \text{ g/l}$

5 Geräte und Hilfsmittel

5.1 Stab-Homogenisator (für die Bestimmung in ungetrockneten Proben)

5.2 Potentiometer, ausgestattet mit einer Meßelektrode, die zur Bestimmung von Chlorid geeignet ist (z. B. Silber-Elektrode), und einer Bezugselektrode (z. B. Quecksilber(II)-sulfat-Elektrode).

5.3 Gefäß, geeignet zum Vermischen und Titrieren

5.4 Burette, 50 ml , Einteilung $0,1 \text{ ml}$ oder automatische Kolbenburette, Einteilung $0,01 \text{ ml}$. Die Burette bzw. die automatische Kolbenburette sollte aus braunem Glas gefertigt sein.

5.5 Magnetrührer

6 Probenahme

6.1 Probenahme-Prüfplan (liegt im Rahmen der Amtlichen Sammlung z. Z. noch nicht vor)

6.2 Probenahme-Technik

Auf die Repräsentanz der Probe, insbesondere bei Erzeugnissen mit Bestreuzsätzen, zu achten.

7 Durchführung

7.1 Vorbereitung der Probe

Die Probe wird nach der Methode L 17.00-1 „Bestimmung des Trocknungsverlustes in Brot einschließlich Kleingebäck aus Brotteigen“ vorgetrocknet und fein zerkleinert.

7.2 Bestimmung

Vorbemerkung: Je nach den zu erwartenden NaCl -Gehalten ist die Binowage so zu variieren, daß mindestens 1 ml Silbernitrat-Lösung verbraucht werden. (1 ml AgNO_3 -Lösung ($c = 1 \text{ mol/l}$) $15,84 \text{ mg}$ NaCl). Auf die Chlorid-Freiheit der benutzten Gefäße ist zu achten.

¹⁾ c = Stoffmengenkonzentration
 ρ = Massenkonzentration

Seite 2 Dezember 1988 L 17.00-6

Amtl. Sammlung § 35 LMBG

10 bis 20 g der nach Abschnitt 7.1 vorbereiteten Probe werden in einem geeigneten Becherglas auf 0,01 g genau ein-

Seite 2 Dezember 1988 L 17.00-6

10 bis 20 g der nach Abschnitt 7.1 vorbereiteten Probe werden in einem geeigneten Becherglas auf 0,01 g genau eingewogen, mit Wasser homogen verteilt, in einen 200-ml-Meßkolben quantitativ übergespült und etwa 15 min geschüttelt oder gerührt. Danach wird mit je 5 ml Carrez-Lösung I und II geklärt, bei 20°C zur Marke aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert.

$25,0$ bis $50,0 \text{ ml}$ des Filtrates und 2 bis 3 ml Salpetersäure ($c = \text{etwa } 4 \text{ mol/l}$) werden in ein geeignetes Gefäß (Abschnitt 5.3) gegeben und die Meßelektrode sowie die Bezugselektrode in die Lösung getaucht. Die Lösung wird unter ständigem Rühren mit der Silbernitrat-Lösung ($c = 0,08$ bis $0,12 \text{ mol/l}$) nach den Vorschriften des Geräteherstellers entweder auf Endpotential titriert oder die Potentialkurve bzw. Zeit-Volumenkurve aufgenommen. Den Kurven entnimmt man dann den Verbrauch an Silbernitrat-Lösung bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes.

In gleicher Weise wie vorstehend beschrieben, jedoch ohne Probe, wird ein Blindversuch durchgeführt.

Tipps zur Chloridtitration (§35 LMBG vs. §64 LFGB)

Amtl. Sammlung § 64 LFGB

L 03.00-11 Dezember 2007 Seite 5

8 Durchführung

8.1 Probenmenge

2 g bis 5 g der Untersuchungsprobe (Abschnitt 7) werden auf 0,001 g in ein Gefäß (5.5) eingewogen.

8.2 Bestimmung

8.2.1 Zu der Prüfmenge werden 30 ml Wasser mit etwa 55 °C zugegeben. Unter Verwendung des Mischgeräts (5.3) wird die Prüfmenge suspendiert. Das Mischgerät wird in das Gefäß eingetaucht und das Spülwasser im Gefäß gesammelt wird.

8.2.2 Es werden 2 ml bis 3 ml Salpetersäure (4.2) zugegeben. Die Salpetersäure wird in die Suspension eingelegt.

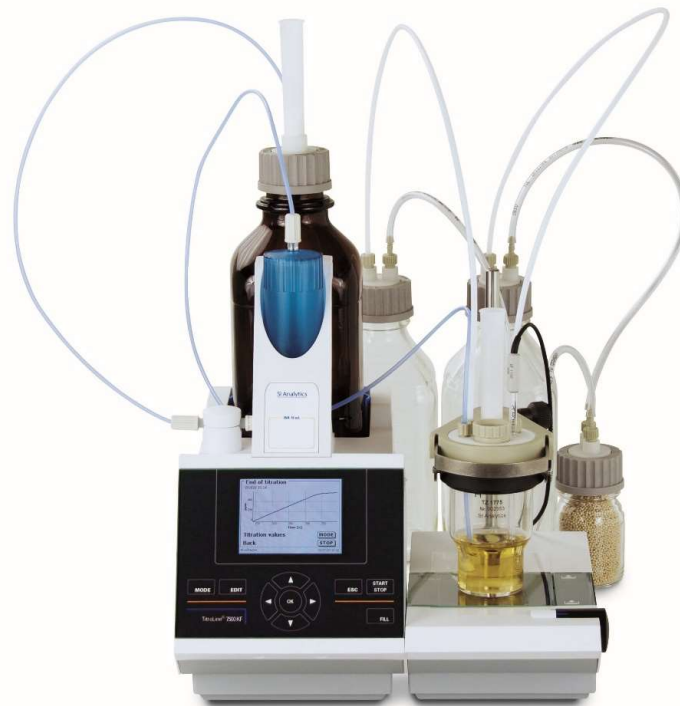
Der Inhalt des Gefäßes wird unter ständigem Rühren mit der Silbernitrat-Lösung (5.7) bis kurz vor den Endpunkt titriert. Dann wird vorsichtig bis zum beobachteten Potentialdifferenz entspricht, die zwischen zwei zugegebenen Mengen an Silbernitrat-Standardlösung liegt.



Automatisierung der Chloridtitration im Probenwechsler

- ▲ Automatisierte Zugabe des dest. Wassers
- ▲ Automatisierte Zugabe der Säure
- ▲ Autom. Homogenisierung der Probe im Probenwechsler
- ▲ Automatische Titration
- ▲ Automatische Reinigung der Elektroden und des Homogenisierers

Wassergehaltsbestimmung nach Karl-Fischer



Alles Käse oder was?

KRAFT

→ Hilfe → Kontakt

1 Home Kochmagazin Ernährungsforum Produkte History Service Center
2 Lebensmittel 1x1 Nährwerte Für Vegetarier/Muslime Bodycheck Lexikon
3 Käse Frischkäse Nudeln Mayonnaise Ketchup

Kochen mit Genuss
→ Sandwich French Style Camembert-Rucola

Eigenschaften

Der Wassergehalt macht den Unterschied
Käse ist nicht gleich Käse. Für einen Überblick in der großen Käsefamilie sorgt die Käseverordnung. Und die besagt, dass es auf den Wassergehalt in der fettfreien Käsemasse ankommt.
So lassen sich die Käsegruppen nach ihrem unterschiedlichen Wassergehalt einteilen in:

- Geschichte
- Eigenschaften
- Angebot
- Herstellung
- Qualität
- Verwendung
- Verpackung

So lassen sich die Käsegruppen nach ihrem unterschiedlichen Wassergehalt einteilen in:

| | |
|------------------------|---------------|
| Frischkäse | mehr als 73 % |
| Weichkäse | mehr als 67 % |
| Sauermilchkäse | 60 bis 73 % |
| Halbfester Schnittkäse | 61 bis 69 % |
| Schnittkäse | 54 bis 63 % |
| Hartkäse | max. 56 % |

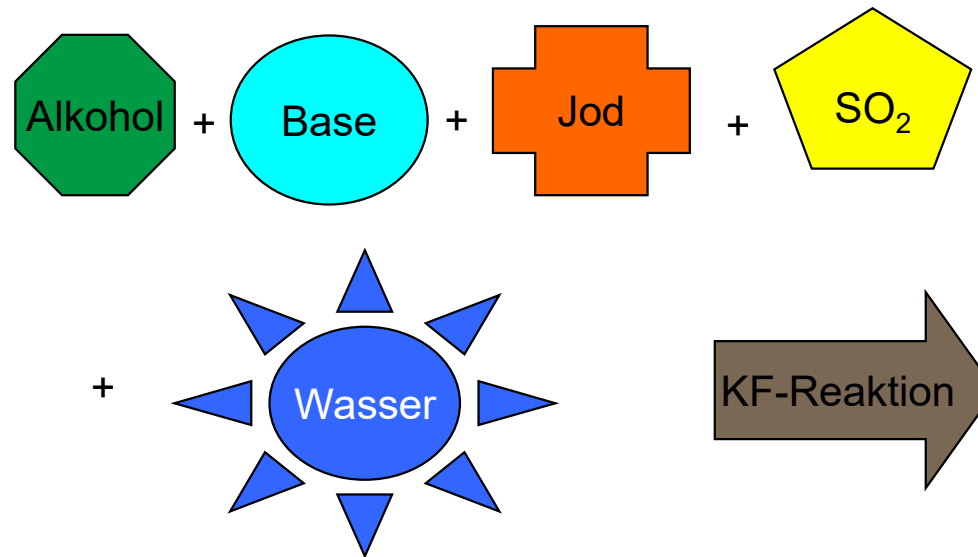
<http://www.kraft.de/ernaehr/lebensm/kaese/eigenschaften01.htm>

Methodik der Wasserbestimmung

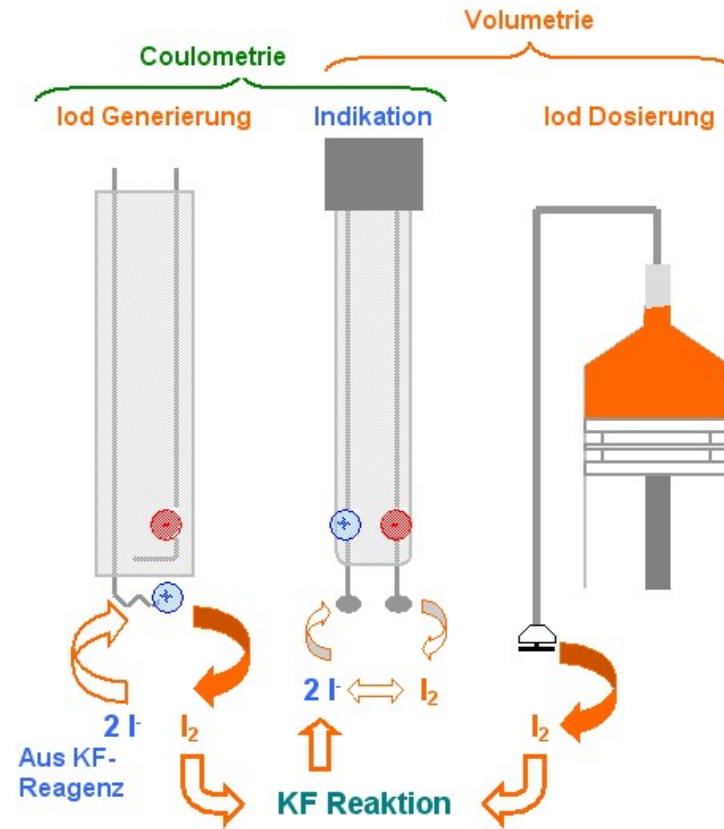
- ▲ Der „Wassergehalt“ wird oft durch Trocknungstechniken bestimmt
- ▲ Diese Trocknungstechniken (Ofen, IR-Waage, etc.) unterscheiden nicht zwischen echtem Wasser und anderen flüchtigen Substanzen
- ▲ Stark gebundenes Wasser (z.B. Kristallwasser) kann sich der Bestimmung entziehen.

- ▲ D.h. hier kann es sehr leicht zu Fehlbestimmungen kommen!

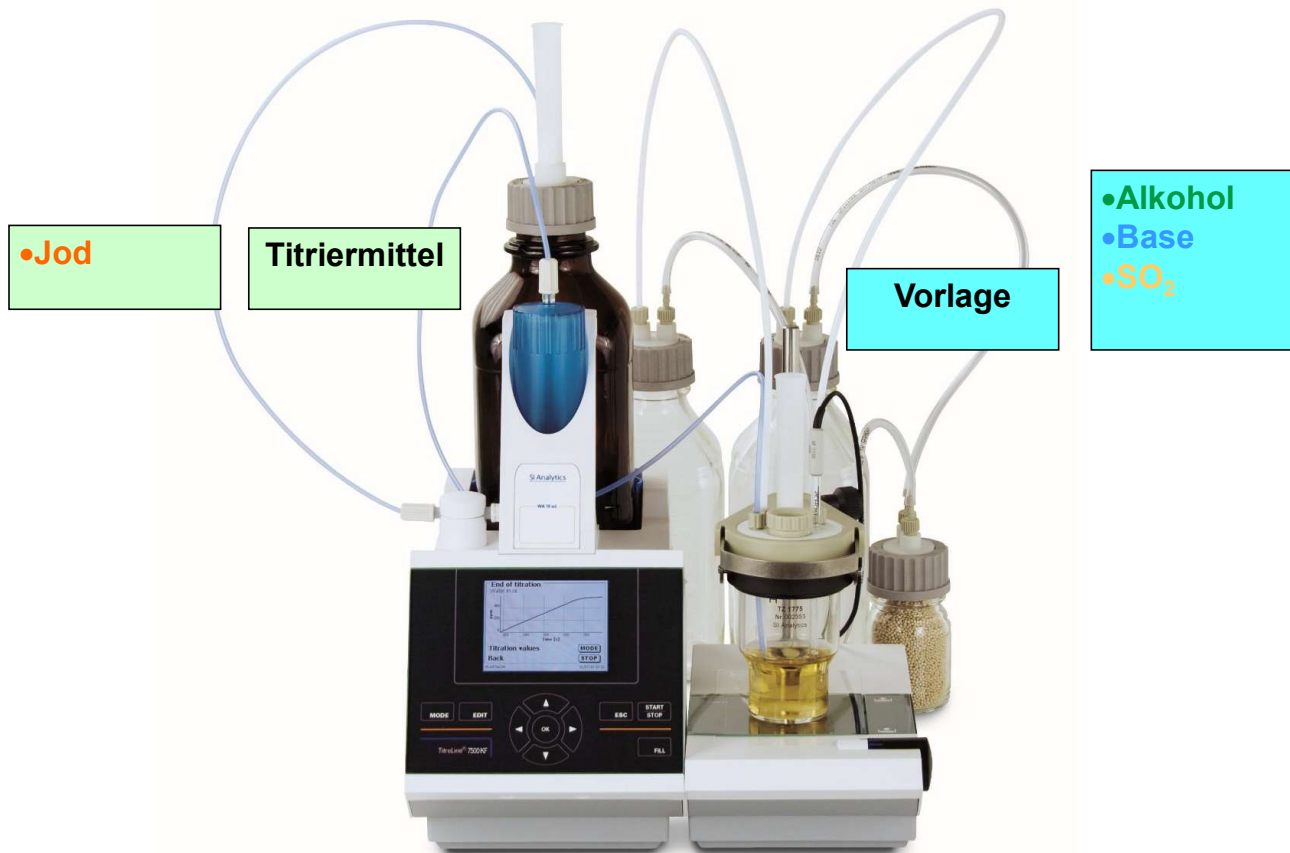
Wasserbestimmung nach Karl-Fischer



Wasserbestimmung nach Karl-Fischer



Der volumetrische KF-Titrator



Der coulometriche KF-Titrator



Vergleich

Es muß bei den Proben immer bewertet werden, ob die Volumetrie oder die Coulometrie besser geeignet ist!

Die **Coulometrie** hat Vorteile:

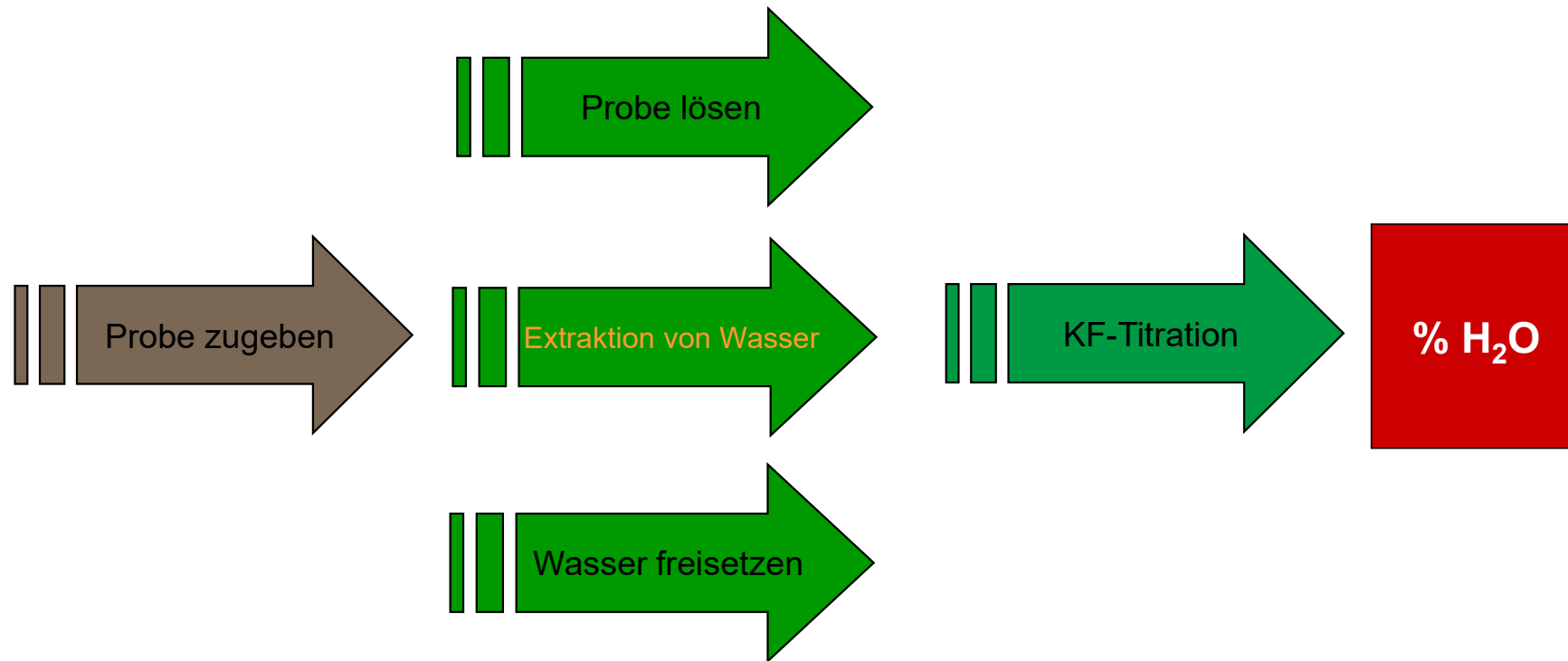
- ▲ Bei kleinen Wassergehalten (ppm)
- ▲ Bei Flüssigkeiten ohne Matrixanpassung

Die **Volumetrie** hat Vorteile:

- ▲ Bei festen Proben: direkt in das Titrationsgefäß
- ▲ Bei hohen Wassergehalten (%)
- ▲ Bei Anpassung der physikalischen und chemischen Bedingungen



Das Geheimnis aller Applikationen



Extraktion von Wasser

- durch Warten....



Extraktion von Wasser

- die Chemie muss stimmen...
 - bei fetthaltigen / unpolaren Proben: Chloroform zugegeben
 - bei zuckerhaltigen / polaren Proben: Formamid zugegeben

Extraktion von Wasser

- durch „Zusetzen“



Extraktion von Wasser

- durch „Einheizen“



Extraktion von Wasser

- durch „Einheizen“

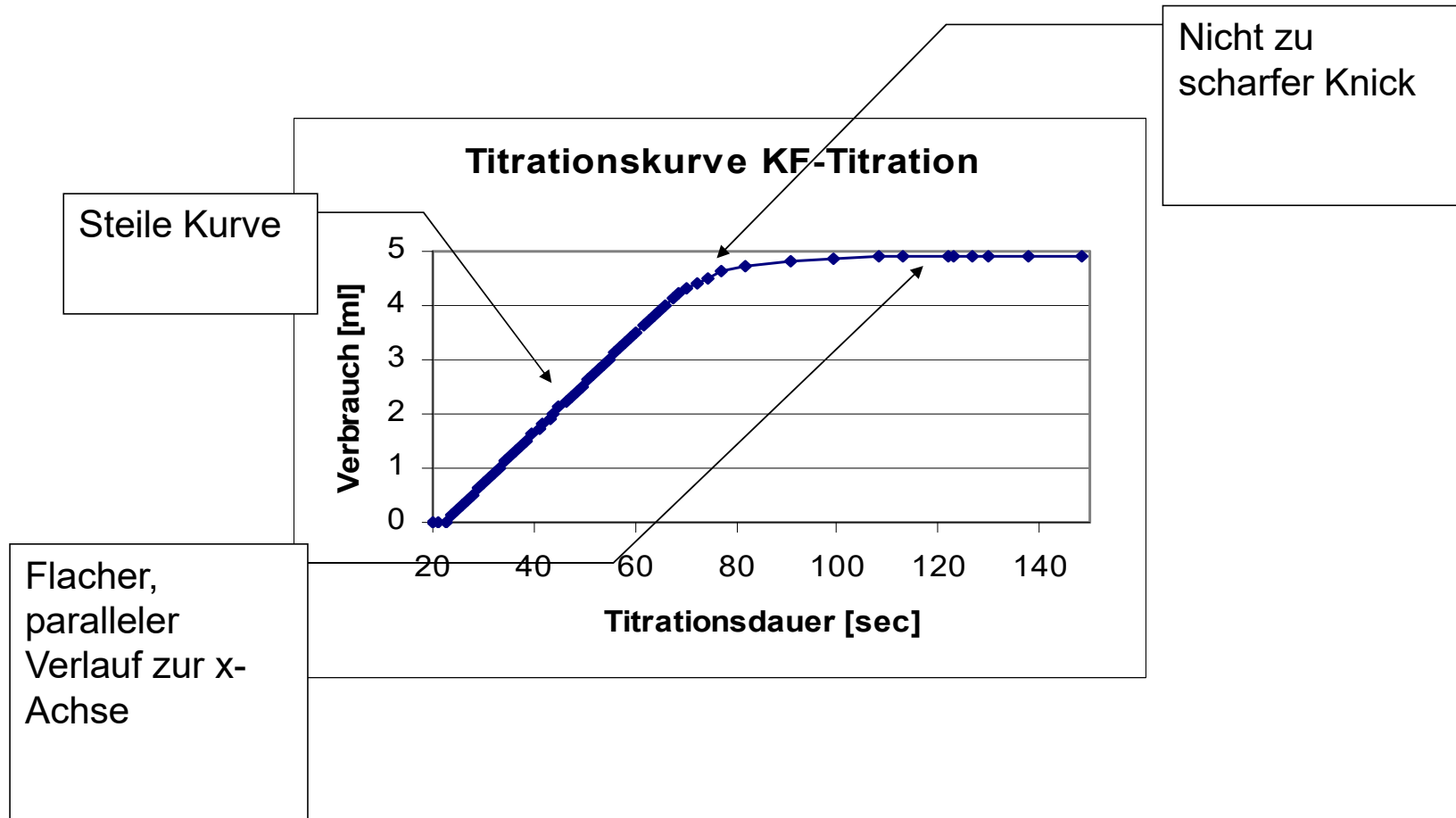


Extraktion von Wasser

- durch „Einheizen“



Die Merkmale einer KF-Titrationskurve



Beispiel für eine Applikation / Volumetrie

| Bestimmung von Wasser in Schokoladenprodukten nach Karl Fischer | |
|---|--|
| Probenvorbereitung | Keine besondere Probenvorbereitung erforderlich. |
| Probenmenge | Es wird etwa 0,5 bis 1 g Schokolade auf möglichst vier Stellen genau eingewogen und direkt in das Probengefäß gegeben. |
| Solvent | Methanol 60%, Formamid 40% oder Methanol 60%, Chloroform 40% |
| Titriermittel | Einkomponentenreagenz 2 mg/ml |
| Titrationsbedingungen | Es wird in der Wärme titriert (ca. 50 °C) Die Titration beginnt nach 120 sec Lösezeit ein Dispergierer verkürzt die Lösezeit auf 30 sec. |
| Titrationsparameter | 10 Sekunden Abschaltzeit bei 20 µA (100 mV) |
| Berechnung | ml * Titer * 0,1 / Einwaage |
| Ergebnis | Wasser |
| Einheit | % |

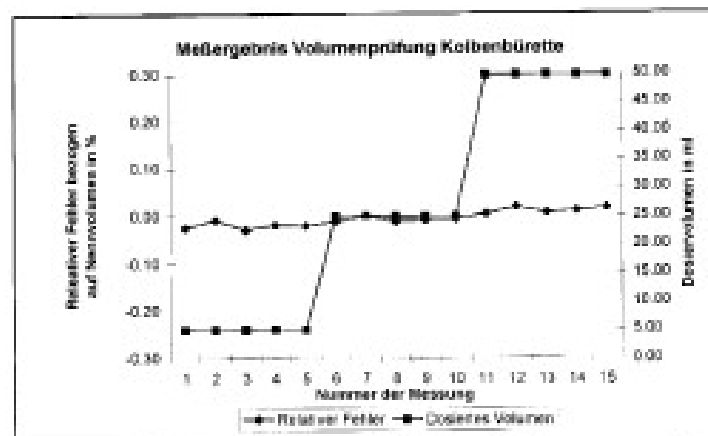
Qualitätssicherung

Wie stelle ich sicher, dass mein Titrator auch richtige Ergebnisse liefert?

Qualitätssicherung

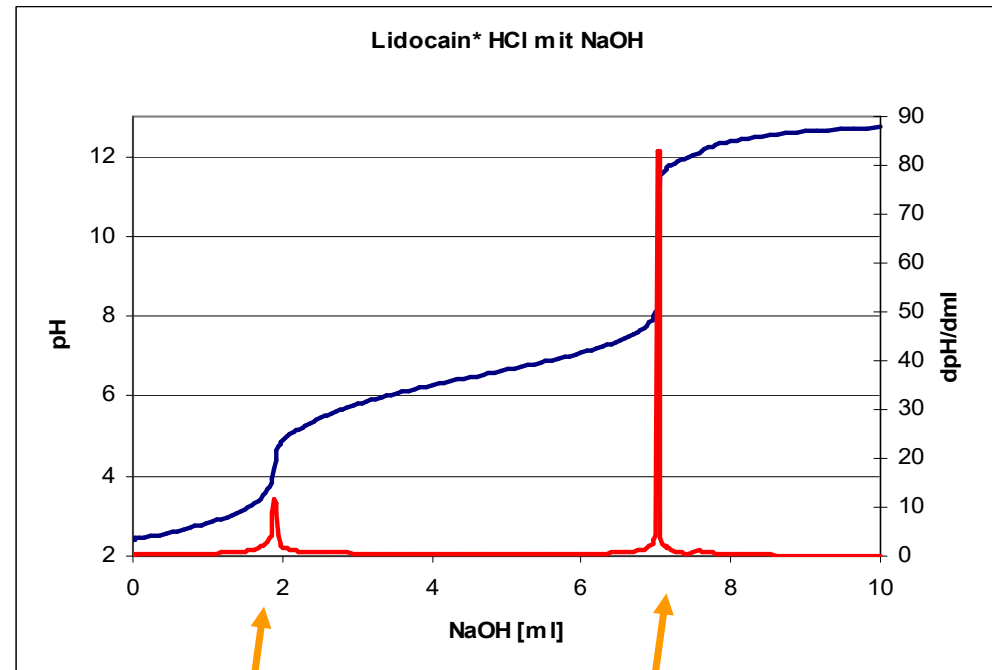
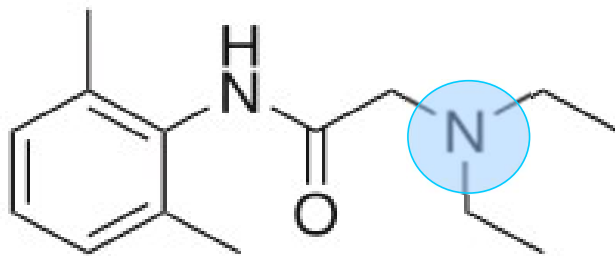
Dosiergenauigkeit der Kolbenbürette TITRONIC 110 *plus* mit TA und TA *plus* Wechselaufsätzen:

| Wechselaufsatz Typ Nr. | Volumen [ml] | Toleranzen der \varnothing_i der Glaszylinder [mm] | Richtigkeit bezogen auf 100 % Volumen [%] | Präzision [%] |
|---------------------------|-----------------|--|--|------------------|
| TA 01 | 1,00 | $\pm 0,003$ | $\pm 0,3$ | 0,10 |
| TA 05 <i>plus</i> | 5,00 | $\pm 0,003$ | $\pm 0,15$ | 0,07 |
| TA 10 <i>plus</i> | 10,00 | $\pm 0,003$ | $\pm 0,1$ | 0,05 |
| TA 20 <i>plus</i> | 20,00 | $\pm 0,003$ | $\pm 0,1$ | 0,05 |
| TA 50 <i>plus</i> | 50,00 | $\pm 0,003$ | $\pm 0,1$ | 0,05 |



Qualitätssicherung: Beispiel 1: Lidocain PharmEur

- ▲ An dem markierten Stickstoffatom ist ein HCl-Molekül angelagert (Hydrochlorid)
- ▲ Zusätzlich wird freies HCl zugegeben.
- ▲ Das freie HCl und Hydrochlorid haben unterschiedliche pKs-Werte und können als zwei Äquivalenzpunkte mit NaOH titriert werden.



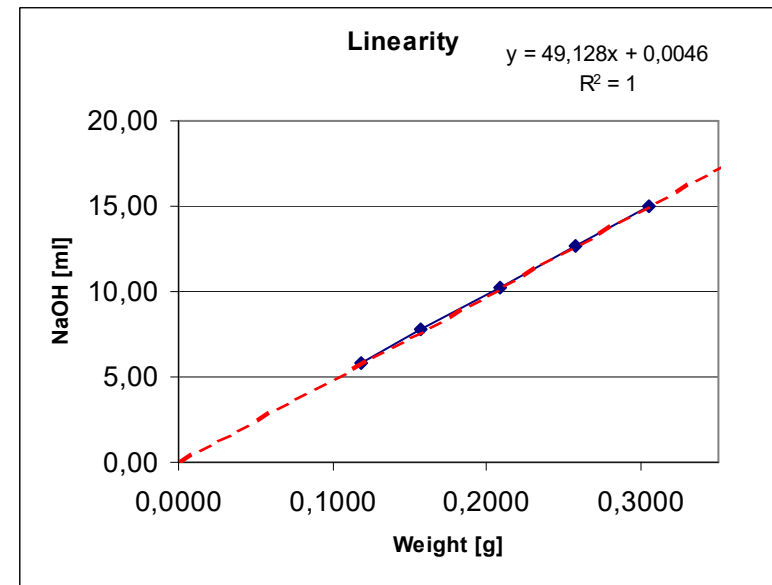
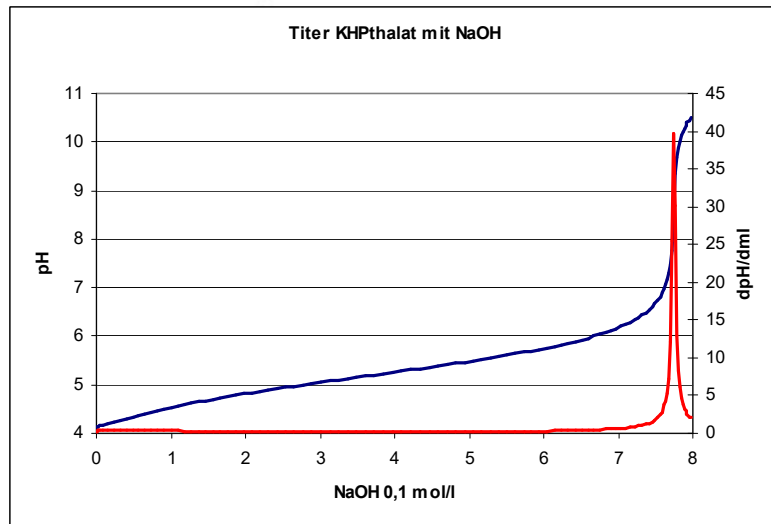
Freies HCl

Hydrochlorid

A. Titerstellung der NaOH mit KHPthalat als Ur-titer

Titerstellung NaOH 0,1 mol/L

| No | Weight [g] | consumption [ml] | Titer |
|----------------|------------|------------------|---------------|
| 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 |
| Mean | | | 1,0060 |
| RSD [%] | | | 0,0195 |

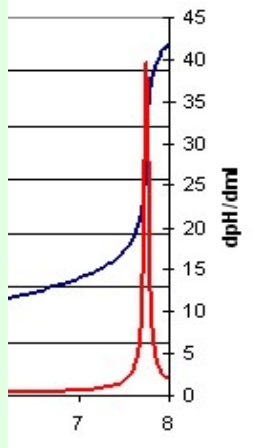


Bewertung Titerstellung mit KHPthalat

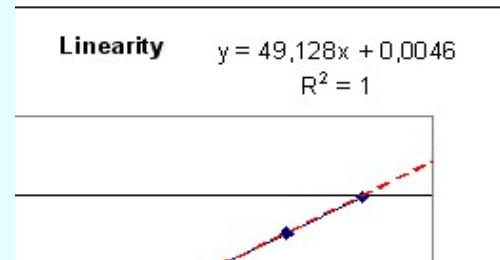
| | | |
|----------------|---------|---------------|
| 5 | 14,9631 | 1,0063 |
| Mean | | 1,0060 |
| RSD [%] | | 0,0195 |

Titer KHPthalat mit NaOH

Der Mittelwert ist im erwartetem Bereich, der RSD-Wert ist sehr gut (< 0,1 %)



Gute Titrationskurve ohne „Zacken“ und Unregelmäßigkeiten. Die erste Ableitung zeigt nur einen klaren Peak



Die Ausgleichsgerade zeigt einen Korrelationskoeffizienten von 1 (= Gerade), es gibt am Nullpunkt keinen Volumenfehler, der auf einen Blindwert oder eine falsche Probenmenge hinweist.

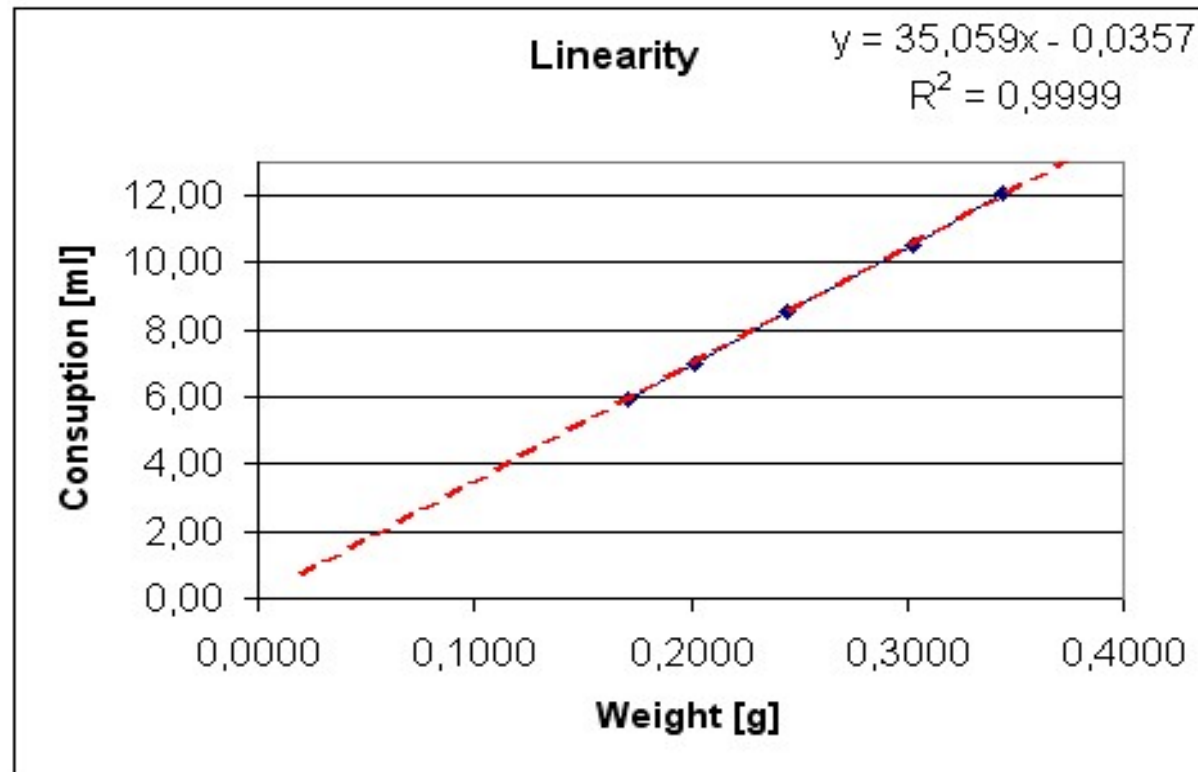
B.Titration Lidocain mit NaOH

NaOH 2 EQ: Lidocain Charge 09067001

| | | |
|--------------|--------|-------|
| Titer: | | 1,006 |
| Faktor: | Äquiv. | 27,08 |
| Feuchte (KF) | % | 5,7 |

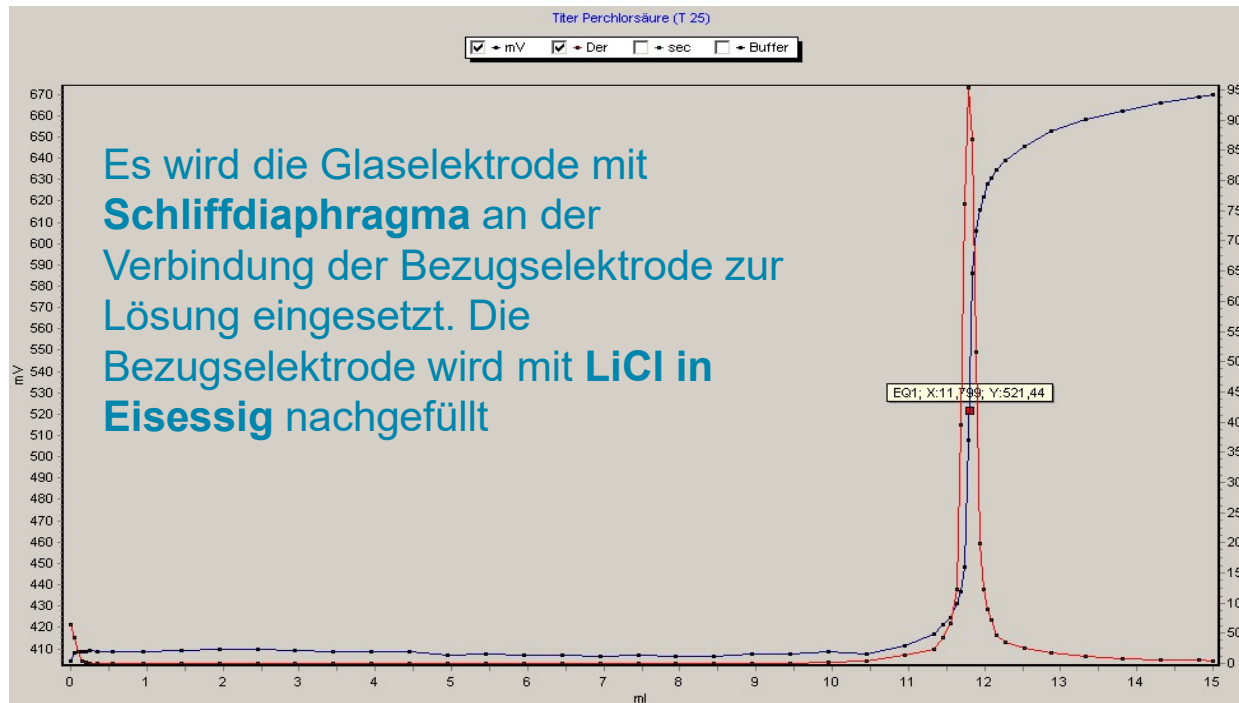


Bewertung der Titrationsergebnisse Lidocain mit NaOH



Alle Kriterien für die Lidocain Bestimmung wurden erfüllt.

Beispiel 2: Titration mit Perchlorsäure in Eisessig



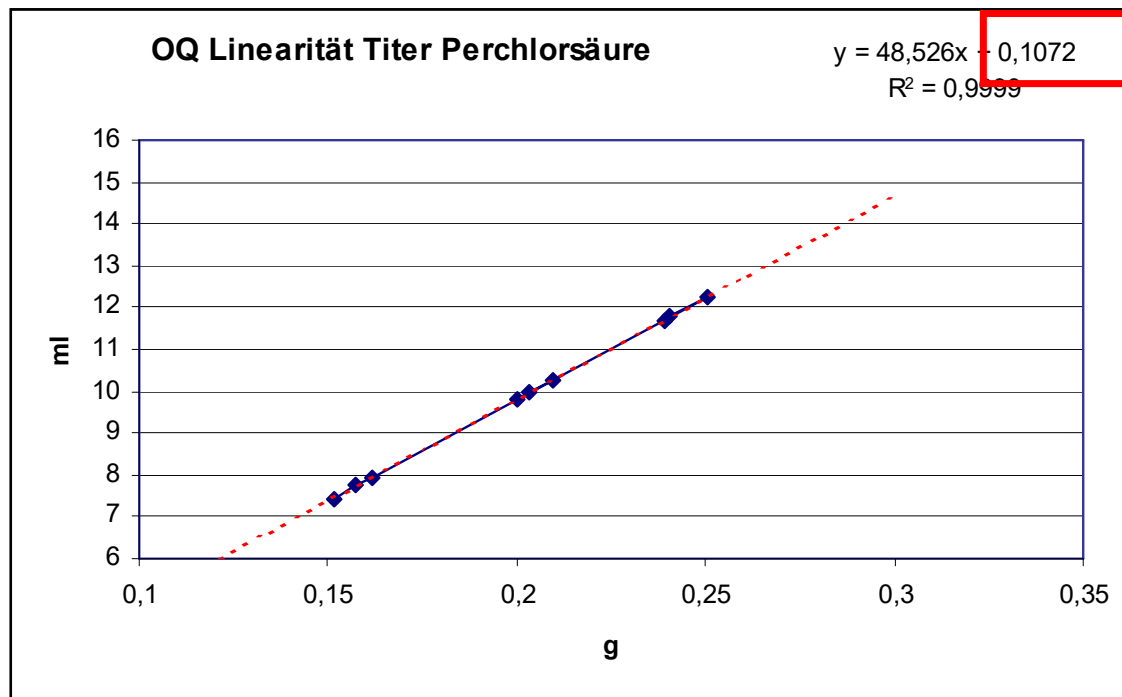
Titration mit Perchlorsäure in Eisessig

Ergebnistabelle der Titerstellung mit KHPhthalat

| Position | Status | Methode | Bezeichnung | Einwaage | Datum | EQ in ml | Einzel­titer | Perchlorsäure 0,1 mol/L | RSD Titer |
|----------|--------|----------------------------|---------------------|----------|---------------------|----------|--------------|-------------------------|-------------|
| 1 | Fertig | Blindwert Perchlorsäure | BW Eisessig | 0 | 09.05.2007 11:31:34 | | | 15 | |
| 2 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,1518 | 09.05.2007 11:39:28 | 7,439 | 0,9993 | 0,9993 | Error |
| 3 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,157 | 09.05.2007 11:48:41 | 7,770 | 0,9895 | 0,9944 | 0,35 |
| 4 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,1618 | 09.05.2007 11:58:17 | 7,951 | 0,9966 | 0,9951 | 0,27 |
| 5 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,2094 | 09.05.2007 12:07:41 | 10,255 | 1,0000 | 0,9964 | 0,22 |
| 6 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,203 | 09.05.2007 12:17:25 | 9,965 | 0,9976 | 0,9966 | 0,19 |
| 7 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,2003 | 09.05.2007 12:27:22 | 9,829 | 0,9980 | 0,9968 | 0,17 |
| 8 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,2505 | 09.05.2007 12:37:23 | 12,257 | 1,0008 | 0,9974 | 0,16 |
| 9 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,2407 | 09.05.2007 12:47:00 | 11,796 | 0,9993 | 0,9976 | 0,15 |
| 10 | Fertig | Titer Perchlorsäure (T 25) | KHPhthalat Referenz | 0,2391 | 09.05.2007 12:56:04 | 11,710 | 0,9999 | 0,9979 | 0,15 |

Titration mit Perchlorsäure in Eisessig

Analyse der Titerstellung



Blindwert
vorhanden!!

Titration mit Perchlorsäure in Eisessig

Analyse der Titerstellung

- ▲ Die Blindwerttitration ergab einen BW von 0,063mL.
- ▲ Für den Nullpunkt ergibt sich somit $0,1072\text{mL} - 0,063\text{mL} = 0,054\text{mL}$.
- ▲ Dieser Wert (<1 Tropfen) ist kleiner als der Bürettenfehler.

| Probenliste Einstellungen Eigenschaften | | | | | | |
|---|----------|--------|-------------------------|-------------|---------------------|-------|
| | Position | Status | Methode | Bezeichnung | Datum | Bw |
| | 1 | Fertig | Blindwert Perchlorsäure | Essigsäure | 09.05.2007 17:58:43 | 0,097 |
| | 2 | Fertig | Blindwert Perchlorsäure | Essigsäure | 09.05.2007 18:04:49 | 0,047 |
| | 3 | Fertig | Blindwert Perchlorsäure | Essigsäure | 09.05.2007 18:11:23 | 0,046 |

Zusammenfassung

- ▲ Die althergebrachte Titration wird sich die alten Freunde erhalten und neue finden :
- ▲ Geringe Risiken, geringe Kosten und eine kleine Messunsicherheit dokumentieren, dass die Titration als Methode zur Gehaltsbestimmung einen Stammplatz in der Analytik behaupten wird.
- ▲ Die Weiterentwicklungen werden dazu beitragen, dass genaue, mit geringen systematischen und zufälligen Fehlern behaftete Ergebnisse schnell und sicher erhalten werden.



Herzlichen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit!

