
Application Bulletin

Von Interesse für: Allgemein analytische Laboratorien; Wasser; Lebensmittel

A 1, 2, 7, 11

Potentiometrische Bestimmung von Bromid- und Iodidspuren in Chloriden

Zusammenfassung

Bromid wird mittels Destillation als BrCN aus der Probe abgetrennt. Das BrCN wird in Natronlauge absorbiert und anschliessend mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Die hierbei frei werdenden Bromidionen bestimmt man dann durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat-Lösung. Iodid stört die Bestimmung nicht.

Iodid wird durch Hypobromit zu Iodat oxidiert. Nach Zerstörung des überschüssigen Hypobromits erfolgt die potentiometrische Titration (des aus Iodat freigesetzten Iods) mit Natriumthiosulfat-Lösung. Bromid stört selbst in grossem Überschuss nicht.

Die beschriebenen Verfahren gestatten es, Bromid und Iodid neben einem grossen Überschuss an Chlorid zu bestimmen (z.B. in Sole, Meerwasser, Kochsalz usw.).

Geräte und Zubehör

- SET/MET-Titrino 702, DMS-Titrino 716, GP-Titrino 736, GPD-Titrino 751 oder DMP-Titrino 785 oder Titroprocessor 726 oder 796 mit Dosino 700 oder Dosimat 685
 - Magnetrührer 2.728.0040
 - Wechseleinheiten 6.3014.153 (Bromid) und 6.3014.213 (Iodid)
 - Ag-Titrode 6.0430.100 mit AgBr-Überzug (Bromid)
 - Pt-Titrode 6.0431.100 (Iodid)
 - Elektrodenkabel 6.2104.020
-

1. Bestimmung von Bromid

Reagenzien

- Chromsäure-Lösung:
750 g CrO₃ werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt.
- Schwefelsäure, w(H₂SO₄) = 96%, puriss. p.a.
- Schwefelsäure, c(H₂SO₄) = 2 mol/L
- Natronlauge, c(NaOH) = 3 mol/L
- Kaliumcyanid-Lösung, c(KCN) = 1 mol/L
- Titriermittel: c(AgNO₃) = 0,01 mol/L
- Stickstoff, aus Druckgasflasche mit Reduzierventil

Probenvorbereitung

Die Apparatur zur Probenvorbereitung ist in Abbildung 1 dargestellt.

10 mL bzw. 10 g Probe werden im Destillierkolben vorgelegt und mit je 20 mL Chromsäure-Lösung und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ versetzt. Ins Absorptionsgefäß 1 gibt man 30 mL dest. Wasser sowie 20 mL $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$, ins Absorptionsgefäß 2 10 mL $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$.

Der Destillierkolben und das Absorptionsgefäß 1 werden in kochendes Wasser getaucht und mittels Tropftrichter 20 mL $c(\text{KCN}) = 1 \text{ mol/L}$ in den Destillierkolben gegeben. Unter einem lebhaften Stickstoffstrom wird sofort während 10 min destilliert. Anschliessend entfernt man die Wasserbäder und bläst noch weitere 5 min Stickstoff durch das System.

Die Inhalte der beiden Absorptionsgefässe, der Vorstösse und des Kühlers werden mit dest. Wasser in ein Becherglas gespült. Man gibt vorsichtig 25 mL $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ zu und füllt nach dem Abkühlen in einem 200-mL-Messkolben mit dest. Wasser zur Marke auf.

Da Kaliumcyanid verwendet wird, müssen alle Arbeiten im Abzug durchgeführt werden!

Analyse

100 mL der vorbereiteten Probenlösung (aus dem 200-mL-Messkolben) werden in ein Becherglas gegeben und unter Verwendung der Ag-Titrode 6.0430.100 mit AgBr-Überzug mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ titriert.

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ entspricht 0,79904 mg Bromid

mg/L bzw. mg/kg Bromid = $\text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 5 (für die Analyse eingesetzte Probenmenge in mL bzw. g Originalprobe)

C01 = 0,79904

C02 = 1000 (Umrechnungsfaktor in mL/L bzw. g/kg)

2. Bestimmung von Iodid

Reagenzien

- Bromlösung:
Ca. 3,6 g Brom pro 100 mL dest. Wasser.
- Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Formaldehyd, $w(\text{HCHO}) = 36\%$
- Essigsäure, $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 96\%$
- Kaliumiodid-Lösung, $w(\text{KI}) = 10\%$
- Titrimittel: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$

Probenvorbereitung

Ca. 50 g Probe werden genau in ein Becherglas eingewogen und in 180 mL dest. Wasser gelöst. Man gibt 2 mL Bromlösung sowie 10 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ zu und lässt 2 min reagieren. Anschliessend versetzt man mit 10 mL $w(\text{HCHO}) = 36\%$ und 10 mL $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 96\%$ und lässt weitere 5 min reagieren.

Analyse

Nach Zugabe von 10 mL $w(\text{KI}) = 10\%$ wird das freigesetzte Iod unter Verwendung der Pt-Titrode 6.0431.100 mit $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$ titriert.

Berechnung

$$\text{mg/kg Iodid} = \text{EP1} \cdot \text{C01} \cdot \text{C02} / (\text{C00} \cdot \text{C03})$$

EP1 = Titriermittelverbrauch in mL

C00 = ca. 50 (Probeneinwaage in g)

C01 = 2 (Konzentration des Titriermittels in mmol/L)

C02 = 126,905 $[\text{M}(\text{I}^-) \text{ in g/mol}]$

C03 = 6 (6 IO_3^- entsprechen 1 I^-)

Abbildungen

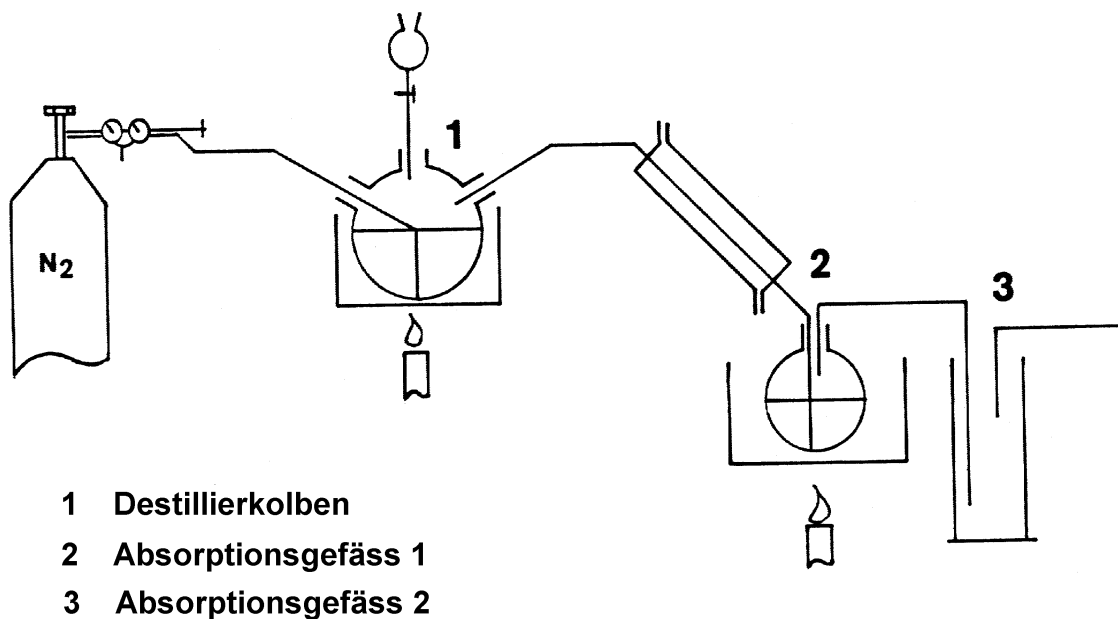


Abb. 1: Apparatur zur destillativen Abtrennung des Bromids.

```
'pa
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 18:25    6
DET U              Bromide
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density    4
  min.incr.          10.0 µl
  titr.rate          max. ml/min
  signal drift       50 mV/min
  equilibr.time      26 s
  start V:           OFF
  pause              0 s
  dos.element:      internal D0
  meas.input:        1
  temperature        25.0 °C
>stop conditions
  stop V:            abs.
  stop V             20 ml
  stop U             OFF mV
  stop EP            9
  filling rate       max. ml/min
>statistics
  status:            OFF
>evaluation
  EPC                5
  EP recognition:    all
  fix EP1 at U      OFF mV
  pK/HNP:           OFF
>preselections
  req.ident:         OFF
  req.smpl size:     all
  activate pulse:    OFF
=====
```

```
'fm
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 18:25    6
DET U              Bromide
>calculations
Bromide=EP1*C01*C02/C00;3;mg/kg
C00=                4.9875
C01=                 0.79904
C02=                 1000
=====
```

```
'fr
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 16:19    5
card label:Appl.736
U(init)             270 mV DET U    Bromide
smpl size           4.9875 g
EP1                 8.755 ml        178 mV
Bromide             1402.626 mg/kg
stop V reached
=====

'cu
736 GP Titrimo      03222  736.0012
date 1999-06-29    time 16:19    5
start V             0.000 ml DET U    Bromide
1.0 ml/div          dU=20.0 mV/div
```

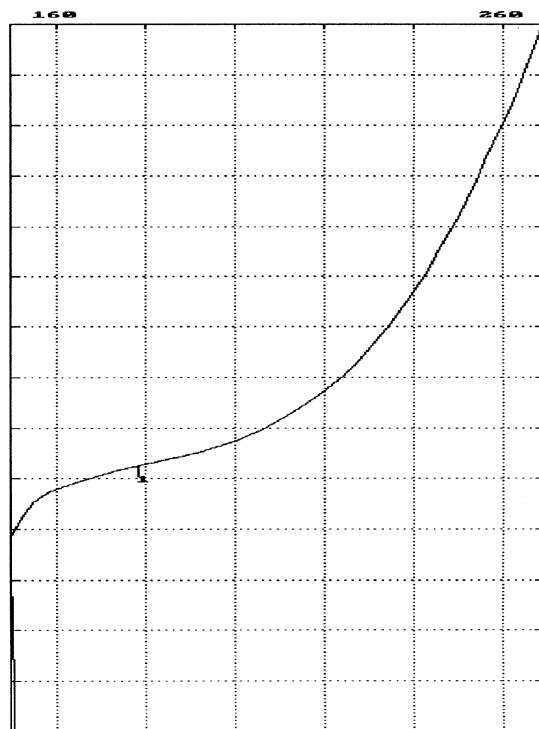


Abb. 2: Parametereinstellungen am GP-Titrino 736 für die Bromidbestimmung.

Abb. 3: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Bromid in Sole.

```
'pa
736 GP Titrimo          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 16:01      4
DET U                  Iodid
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 µl
  titr.rate            max. ml/min
  signal drift         50 mV/min
  equilibr.time        26 s
  start V:             OFF
  pause                0 s
  dos.element:         internal D0
  meas.input:          1
  temperature          25.0 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               2.5 ml
  stop U               OFF mV
  stop EP              9
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>evaluation
  EPC                  5
  EP recognition:      all
  fix EP1 at U         OFF mV
  pK/HNP:              OFF
>preselections
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       all
  activate pulse:      OFF
=====
```

```
'fm
736 GP Titrimo          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 16:02      4
DET U                  Iodid
>calculations
Iodid=EP1*C01*C02/C03/C00;3;mg/kg
C00=                    50.029
C01=                      2
C02=                   126.905
C03=                      6
=====
```

```
'fr
736 GP Titrimo          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 14:22      1
card label:Appl.736
U(init)                -73 mV DET U      Iodid
smpl size              50.031 g
EP1                    0.467 ml          1 mV
Iodide                 0.395 mg/kg
stop V reached
=====
'cu
736 GP Titrimo          03222  736.0012
date 1999-06-28      time 14:22      1
start V                0.000 ml DET U      Iodid
1.0 ml/div             dU=50.0 mV/div
```

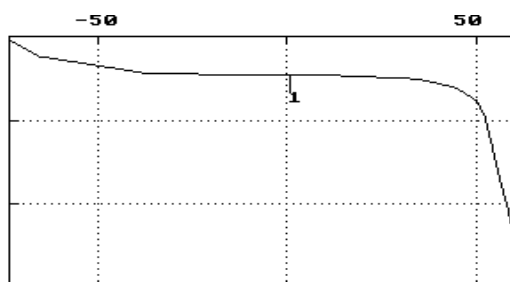


Abb. 4: Parametereinstellungen am GP-Titrino 736 für die Iodidbestimmung.

Abb. 5: Resultatblock und Titrationskurve für die Bestimmung von Iodid in Kochsalz.

Literatur

- J. D. Winefordner, M. Tim
Separation of trace quantities of bromide from large amounts of chloride by a distillation method and measurement of the bromide by precision null-point potentiometry
Anal. Chem. 35 (1963) 382–386.
- W. S. Wooster, P. S. Farrington, E. H. Swift
Coulometric titration of iodide by electrolytically generated bromine and an amperometric endpoint
Anal. Chem. 21 (1949) 1457–1460.