

## Automation komplexer Titrations – modernste Analysetechnik zur Überwachung galvanischer Elektrolyte

Beitrag über die komplexe Automation von Titrations bei der Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG, realisiert in Kooperation mit Metrohm

Die Firma *Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG* in Lüdenscheid ist neben dem Handel mit Basischemikalien für die Galvanotechnik spezialisiert auf die Entwicklung von galvanischen Verzinkungs- und Vernickelungsverfahren zur dekorativen und funktionellen galvanischen Oberflächenveredelung von Metallen. Weiterhin werden alle Chemikalien für die dazu notwendigen Vor- und Nachbehandlungsschritte angeboten. Schon früh hat die Geschäftsleitung erkannt, dass zusätzlich zur Verfahrensentwicklung galvanotechnischer Spitzenprodukte und der Produktion mit firmeneigenen Produktionsanlagen die schnelle und zuverlässige analytische Überwachung der in den Galvanikbetrieben bis zu einem Elektrolytvolumen von 100 000 Litern eingesetzten Verfahren bei den Kunden gefragt ist. Einen besonderen Stellenwert hat hierbei die Elektrolytüberwachung der Nickel- und Zinkelektrolyte, die Kunden der *Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG* exklusiv unter Anwendung der verfügbaren Messtechniken als kostenloser Service angeboten wird. Im hauseigenen Labor werden alle zur Verfahrensüberwachung und Produktentwicklung erforderlichen Methoden eingesetzt. Die Bestimmung der organischen Wirkbestandteile der Elektrolyte erfolgt mit einer vollautomatisierten HPLC-Anlage. Als beste Methode zur schnellen und genauen Analyse der anorganischen Elektrolytkomponenten hat sich die Titration bewährt.

### **Oberflächenchemie Dr. Klupsch und Metrohm – eine langjährige und erfolgreiche Partnerschaft**

Als vor über einem Jahrzehnt die ersten Überlegungen und Planungen zur Automation der nassanalytischen Titrationsverfahren begannen, wurde bereits ein Konzept verfolgt, das in der Lage war, die manuellen Arbeiten im Labor auf ein absolutes Minimum zu reduzieren. Die wachsende Anzahl von Kundenproben machte eine schnelle Verfügbarkeit der Resultate erforderlich. Ein weiteres Hauptaugenmerk galt – neben der Reproduzierbarkeit der Analysen –

auch der Minimierung individueller Anwenderfehler. Im Jahr 2002 wurde dann das erste automatisierte Titriersystem zusammen mit *Metrohm* erfolgreich in Betrieb genommen.

In den folgenden Jahren wuchsen die Anforderungen an die analytischen Kundendienstleistungen weiter und so wurde 2009 das bis dahin erfolgreich arbeitende Titriersystem um weitere Titriermittel ergänzt. Gleichzeitig erfolgte eine Anpassung an die inzwischen weiterentwickelten Möglichkeiten bei Probenahme und Probenvorbereitung. Eine zentrale Rolle kam hierbei der Modernisierung der Steuersoftware zu. Im Zusammenspiel mit dem ebenfalls neu installierten *RoboticSampleProcessor 789* von *Metrohm* können nun Methodensequenzen parallel ablaufen und der Probenautomat kann mit größeren Kapazitäten bestückt werden (*Abb. 1*).

Der mit der Modernisierung erhöhte Spezialisierungsgrad ermöglicht gegenwärtig kürzere Analysenzeiten und einen deutlich höheren Probendurchsatz, so dass die eintreffenden Kundenproben am selben Tag noch vollständig bearbeitet und die Ergebnisse an die Kunden versendet werden können. Dies sind wichtige Aspekte für die mit hohem Anspruch verbundene Dienstleistungsanalytik bei der *Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG*.



Abb. 1: Bestückung des Proben Tellers

### Analytik eines Nickelelektrolyten

Am Beispiel eines Nickelelektrolyten wird im Folgenden die Bestimmung von pH-Wert, Borsäure-, Nickel- und Chloridgehalt aus einer einzigen Probenvorlage heraus beschrieben. Neben der Analytik des Nickelelektrolyten werden alle weiteren in der *Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG* zu bestimmenden titrimetrischen Parameter der unterschiedlichsten Elektrolyttypen auf analoge Art und Weise, einzeln oder in Kombination miteinander, mit dem Titrationssystem ermittelt.

### Systembeschreibung

Im Mittelpunkt steht der *Metrohm Robotic Sample-Processor XL 789* (Abb. 2). Die maximale Anzahl der Probenpositionen ist im Bereich von zwölf bis 150 je nach Probengefäßvolumen variabel. Im beschriebenen Fall wird ein Probenrack mit 59 Probengefäßen (Bechergläser à 120 ml) verwendet. Die Probenahme wird mit Hilfe eines Schwenkarms sowie weiterem Zubehör (Dosino, Probenahmeschleife ( $V_{\max} = 10$  ml), Pipettier-/Transferspitze) durchgeführt.

Neben dem Probenwechsler sind zwei externe und mit Magnetrührern sowie Titrationszubehör ausge-

stattete Titrierstationen angebracht. In ihnen findet nach der Probenabmessung die jeweilige elektrolytspezifische Analytik statt. Die Reinigung der Titriergefäße erfolgt durch Membran- und Schlauchpumpen. Die Steuerung des Gesamtsystems sowie die Dokumentation sämtlicher Methoden- und Bestimmungsdaten wird durch die Titrationssoftware *tiamo 2.3* vorgenommen.

### Methodensteuerung

Zur Erhöhung des Probendurchsatzes gilt es, die Bearbeitungszeit je Probe zu verkürzen. Eine Möglichkeit besteht darin, verschiedene Methodenschritte gleichzeitig ablaufen zu lassen (Abb. 3). Die Steuer- software *tiamo* stellt hierzu ein Spurkonzept zur Verfügung, mit dessen Hilfe beliebig viele parallele Methodenspuren zeitgleich ablaufen können. So erfolgen zum Beispiel beim Start einer neuen Serie alle notwendigen Schritte zur Reinigung der Titrierzellen parallel zu den Vorbereitungsschritten des Probennahmesystems. Weitere Parallelitäten ergeben sich nach dem Transfer der Badproben in die Titriergefäße. In beiden Gefäßen können zeitgleich Liquid Handling-Operationen und Titrationsen erfolgen.



Abb 2: Gesamtsystem in der Ansicht

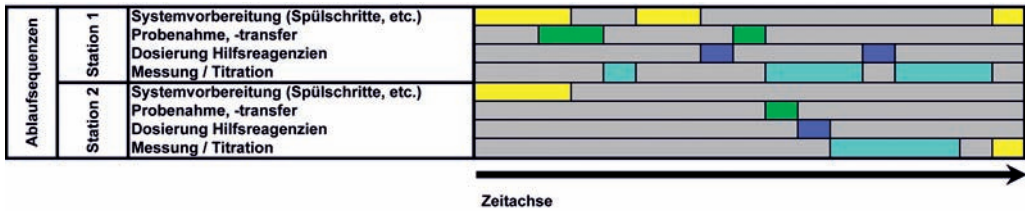


Abb. 3: Schematischer Ablauf der Methoden und Darstellung der parallelen Methodensequenzen

Den roten Faden innerhalb des Methodenablaufs stellt hierbei die so genannte Hauptspur der Methode dar, von der aus benötigte Nebenspuren aufgerufen werden. Beendete Nebenspuren übergeben die Kontrolle wieder an die *tiamo*-Hauptspur zurück. Der Zeitaufwand für die titrimetrische Analyse (einschl. Probenahme, Probentransfer, pH-Messung, Nickel-, Borsäure- und Chloridtitration, Spülen- und Absaugen der Titriergefäße sowie anschließender Dokumentation und Archivierung der Bestimmungsdaten) der Probe eines Nickelelektrolyten kann somit auf etwa 20 Minuten reduziert werden.

### Probennahmesystem

Die Probengefäße werden bis zu einer definierten Mindestmarke mit der Probe des zu untersuchenden Elektrolyten befüllt. Je nach Art des Elektrolyten und dess Konzentrationsbereichs der Bestandteile wird ein variables Volumen mit dem integrierten Pipettiersystem abgemessen und überführt (Abb. 4). Das verwendete Liquid Handling-System *Dosino* ist hierfür, dank der Vielzahl seiner frei ansteuerbaren Funktionen, in idealer Weise geeignet. Probevolumina zwischen 0,1 ml und 10 ml können in eine Probenschleife angesaugt und entweder komplett oder als Aliquot sehr präzise in eines der beiden Titriergefäße überführt werden.



Abb. 4: Detailaufnahme Probeabmessung

Tab. 1: Probennahme mit *Dosino 800* und 10 ml Probenschleife

Proben- volumen	Mittelwert Borsäure	Standardabweichung absolut	Standardabweichung relativ	
3	0,2 ml	20,5 g/l	0,0781 g/l	0,38 %
4	0,3 ml	20,6 g/l	0,0668 g/l	0,33 %
3	0,4 ml	20,6 g/l	0,0115 g/l	0,06 %
2	0,5 ml	20,8 g/l	0,0636 g/l	0,31 %
3	1,0 ml	20,8 g/l	0,0153 g/l	0,07 %
3	1,5 ml	20,8 g/l	0,0379 g/l	0,18 %

Zeitbedarf und Ungenauigkeit der manuellen Probennahme sind somit eliminiert. Die für die Analyse von Elektrolyten typischen Probenvolumina liegen zwischen 0,5 ml bis 5 ml. *Tabelle 1* zeigt am Beispiel der Borsäuretitration die Präzision des Probennahmesystems. Bei Bedarf können auch kleinere Probenvolumina bis hin zu 0,1 ml hinreichend präzise bestimmt werden.

### Anwendungen

Die Titration ist für die Hauptbestandteile vieler in der Oberflächenchemie eingesetzter Prozessmedien nach wie vor das Analyseverfahren der Wahl. Neben der Titration können auch Direktmessungen des pH-, Redox- oder LF-Wertes, Messungen mit ionensensitiven Elektroden, photometrische oder spektrome-

trische Messungen durchgeführt werden. Es besteht die Möglichkeit, Fremdgeräte mit der Steuersoftware *tiamo* ebenfalls einzubinden. Messgrößen, wie zum Beispiel die Dichte oder Viskosität, sind somit integrierbar.

### pH-Wert-Messung

Die Messung des pH-Werts erfolgt mit Hilfe einer kombinierten pH-Flachmembran-Glaselektrode. Diese Bauweise ermöglicht die pH-Wert-Messung in einem sehr geringen Probenvolumen. Die pH-Flachmembran-Glaselektrode wird auch dank ihres sehr schnellen Ansprechverhaltens für die Borsäurebestimmung verwendet. Die Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgt vollautomatisch.

### Bestimmung des Nickelgehalts

$\text{Na}_2\text{EDTA}$  ist ein ideales Titrimittel für Schwermetalle. Es bildet mit diesen 1:1-Komplexe, und zwar unabhängig davon, ob die Metallionen zwei- oder

dreiwertig vorliegen. Da kein geeignetes Sensormaterial für Nickelionen existiert, wird für die potentiometrische Indikation dieser Titration in der Praxis eine kupferionenselektive Elektrode verwendet. Der zu titrierenden Probe wird  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$  zugesetzt. In ammoniakalischer Lösung und bei Gegenwart von Nickelionen werden alle Kupferionen freigesetzt und der Nickel-EDTA-Komplex wird gebildet. Während der Titration nimmt die Kupferionenkonzentration im Bereich des Endpunkts ständig ab, bis bei EDTA-Überschuss wieder der ursprüngliche, nur sehr geringe Anteil an Kupfer(II) Ionen vorhanden ist – es entsteht eine typische potentiometrische Titrationskurve, die problemlos ausgewertet werden kann.

### Bestimmung des Borsäuregehalts

Borsäure ist eine schwache Säure, die sich gegen Farbumschlag nicht titrieren lässt. In Gegenwart von größeren Mengen Schwermetallsalze bereitet auch

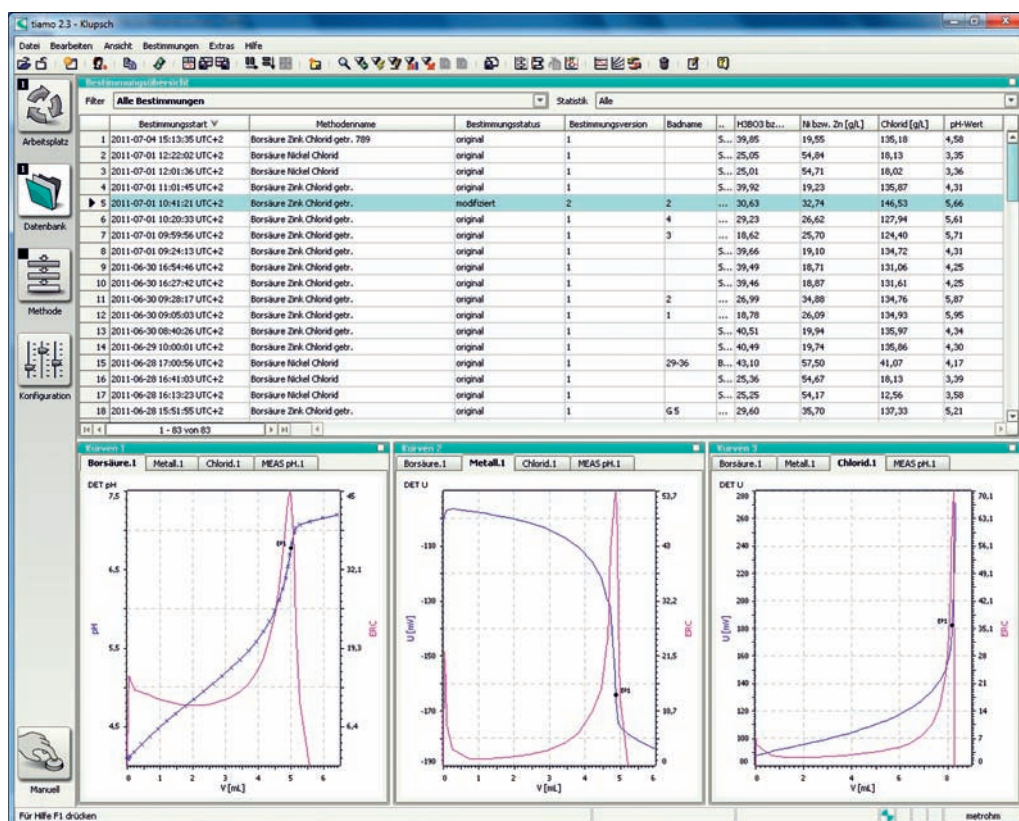


Abb. 5: Bestimmungübersicht der Bestimmungsdatenbank mit Resultatübersicht und Titrationskurven aller Bestimmungen

die potentiometrische Indikation Schwierigkeiten. Im Überschuss zugesetzte Polyalkohole wie Mannit bilden mit Bor einen 2:1-Komplex und setzen dabei ein Proton frei, welches sich problemlos mit NaOH titrieren lässt.

#### *Bestimmung des Chloridgehalts*

Chlorid wird durch Silbernitrat als schwerlösliches Silberchlorid gefällt. In Lösungen, die relativ hohe Konzentrationen an (Schwermetall-)Ionen enthalten, spricht die blanke Silberelektrode schlecht und instabil auf Potentialänderungen an. Es wird daher eine Elektrode mit Silbersulfidüberzug verwendet.

#### **Dokumentation der Bestimmungen**

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen können übersichtlich und klar gegliedert in der Bestimmungsdatenbank von *tiamo* dargestellt werden. Anzahl und Inhalt der einzelnen Softwarefenster sind hier anwenderspezifisch anzupassen. Jeder Anwender kann mit dem für ihn geeignetsten Layout arbeiten. Aus der Datenbank heraus besteht die Möglichkeit, einzelne Werte sowie ganze Datenreihen nachträglich auszuwerten und nachzurechnen. Alle nachträglich in der Datenbank durchgeführten Änderungen werden automatisch in der Historie jedes einzelnen Bestimmungssatzes dokumentiert und sind somit jederzeit rückführbar. Jeder Bestimmungssatz beinhaltet die komplette Bestimmungsmethode. Parameterspezifisch definierbare Kontrollkarten

erlauben die schnelle Visualisierung und Überprüfung der Resultate ganzer Probenreihen beziehungsweise eingesetzter Kontrollstandards auf Trends oder Ausreißer.

#### **Fazit**

Die optimale Elektrolyteinstellung bei der galvanischen Vernicklung und Verzinkung senkt die Betriebskosten der Galvanikbetriebe. Regelmäßig und kurzfristig durchgeführte Analysen helfen, gegebenenfalls vorliegende Unter- oder Überdosierungen schnell zu erkennen und zu beseitigen.

Trotz des stetig anwachsenden Kundenstamms und der damit in den letzten Jahren stark gestiegenen Analysenzahl gelingt es der Laborabteilung der *Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG* durch die vorausschauende Planung bei der Laboranlagenkapazität, die Bearbeitungszeit der Analysen extrem gering zu halten und somit den Kunden einen sehr schnellen Service zu gewährleisten. Um diesen Kundenservice anbieten zu können, sind automatisierte Hochleistungstitriersysteme auf der Basis von *tiamo*, *Titrando* und *Robotic Sample Processor* von *Metrohm* wichtige Werkzeuge im Laboralltag.

#### **Informationen zu den Autoren:**

Dr. Harald Krug, Oberflächenchemie Dr. Klupsch GmbH & Co. KG; E-Mail: [drkrug@ofc-klupsch.de](mailto:drkrug@ofc-klupsch.de), Internet: <http://www.ofc-klupsch.de>

Dipl. Chem. Ing. (FH) Karsten Efferenn, Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG; E-Mail: [k.efferenn@metrohm.de](mailto:k.efferenn@metrohm.de), Internet: <http://www.metrohm.de>

## **Prüfung von funktionellen metallischen Schichten**

Von T. W. Jelinek und 10 Mitautoren. Erste Auflage 1997. 288 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. € 74,- inkl. 7 % MwSt. und Versand in Deutschland. ISBN 3-87480-119-5

Die Prüfung funktioneller metallischer Schichten ist ein wichtiger Teil der Qualitätssicherung. Da es für die verschiedenen Eigenschaften jedoch meist mehrere Methoden gibt, ist es notwendig, die jeweils geeignete zu wählen und ihre Ausführung optimal zu gestalten. Das Buch enthält eine Beschreibung der verschiedenen Methoden, erläutert ihr Prinzip, beschreibt die notwendigen Ausrüstungen sowie Hilfsmittel und enthält Anleitungen zu ihrer Durchführung.

### **Eugen G. Leuze Verlag KG**

Karlstraße 4 · D-88348 Bad Saulgau · Tel. 0 75 81/48 01-0 · Fax 0 75 81/48 01-10  
[buchbestellung@leuze-verlag.de](mailto:buchbestellung@leuze-verlag.de) · [www.leuze-verlag.de](http://www.leuze-verlag.de)