

# Teil 1: Grundlagen der Titration

Wie finde ich das optimale Titrersystem für meine Applikation?

Ch. Haider

Die Titration ist eine weit verbreitete, weil universell einsetzbare Methode zur quantitativen Analyse. Die unbekannte Konzentration eines Analyten in der Probelösung (Titrand) wird dabei mit einer Masslösung mit bekannter Konzentration (Titrant) bestimmt. Die chemische Reaktion zwischen Analyt und Titrant wird dabei mithilfe eines geeigneten Indikationsverfahrens verfolgt. Aus dem Volumen des umgesetzten Titranten am Endpunkt, auch Äquivalenzpunkt genannt, kann die Konzentration des Analyten über die Stöchiometrie der Titrierreaktion berechnet werden. Damit moderne Titrersysteme mit wenig Aufwand richtige und präzise Ergebnisse liefern, müssen im Vorfeld folgende Fragen geklärt werden:

## Welchen Titrermodus und welche Methode wähle ich zur Indikation des Endpunkts?

In der Regel bestimmen der Analyt, die Probenmatrix und die erforderliche Präzision, aber auch wirtschaftliche Aspekte die Auswahl der Titrermethode. Den grössten Einfluss auf die Präzision haben der Titrermodus (Endpunkt titration, monotone oder dynamische Äquivalenzpunkt titration) und die Indikationsmethode für den Endpunkt, z.B. optische, potentiometrische oder thermometrische Indikation. Die Mehrzahl aller Titrations wird in einem dynamischen Titrermodus durchgeführt, da sich dieser in der Regel sehr gut an die Reaktionsbedingungen anpasst.

Bei der Wahl der Geräte und des Zubehörs, insbesondere der Sensoren, spielt aber auch die Robustheit des Titrerverfahrens eine entscheidende Rolle; dazu zählt z.B. auch die Anfälligkeit der Methode durch falsche Bedienung.

## Was ist bei der Vorbereitung des Titrersystems – Aufbau, Titerstellung, Probenvorbereitung – zu beachten?

In einer Titrurvorschrift sind in der Regel alle notwendigen Informationen zu Geräten, Reagenzien



und Zubehör enthalten. Bei der Installation des Titrersystems können bereits kleine – oft unbeabsichtigte – Abweichungen beim Positionieren des Sensors oder des Titriergefässes oder bei der Drehrichtung des Rührers einen grossen Einfluss auf das Messergebnis haben. Es empfiehlt sich daher, auch diese Punkte in der Titrurvorschrift festzuhalten, am besten anhand einer Abbildung. Gleiches gilt für die Reagenzien und die Probenvorbereitung: Ob vergessene Titerstellung oder ungenügende Probenvorbereitung; schnell sorgt eine kleine Abweichung für grosse Auswirkungen.

## Was sind die optimalen Titrerparameter bezüglich Titrergeschwindigkeit und der richtigen Auswahl des Äquivalenzpunkts?

Durch eine passende Auswahl der Methodenparameter kann der Titrermodus ideal an die Reaktionskinetik im Titriergefäss angepasst werden. Schnelle chemische Reaktionen, wie bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base, können mit einer relativ hohen Titrergeschwindigkeit durchgeführt werden. Bei langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten (z.B. schwache Säuren/Basen, langsame Durchmischung von Titrant und Probelösung), aber auch bei längeren Ansprechzeiten der Sensoren ist eine niedrigere Titrergeschwindigkeit, eine Titration mit kleineren Volumenzugaben oder eine verlängerte Wartezeit zwischen den einzelnen Volumenzugaben

erforderlich. Entsprechend müssen auch die Parameter für die Bestimmung des Äquivalenzpunkts angepasst werden.

## Wie kann ich mein Titrersystem bzw. meine Titrermethode qualifizieren?

Nach der Installation kann die korrekte Funktion eines Titrators nasschemisch unter Verwendung einer Ursubstanz (primärer Standard) erfolgen. Eine klassische Methode dafür ist die Titration von Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) mit HCl oder von Kaliumhydrogenphthalat mit NaOH.

Prinzipiell kann jede Applikation mit einer entsprechenden standardisierten Probe validiert werden, indem die Probe mit einer definierten Stoffmenge des Analyten aufgestockt wird („Spiken“). Zudem sollte eine Titrermethode immer mit verschiedenen Probengrössen überprüft werden, um die Stöchiometrie bzw. Linearität des Ergebnisses zu überprüfen.

Zwei Webinare zur Titration,  
27. und 29. Oktober 2015, 14:00 Uhr

BASICS & TROUBLESHOOTING

Lernen Sie alles Wissenswerte zum Thema „Titration“ in einer gemeinsamen Webinarserie von GIT und Metrohm! Am 27.10. erläutern wir die wichtigsten Grundlagen der Titration, bevor am 29.10. Problembehandlung und Optimierung im Vordergrund stehen. Im Anschluss beantwortet Herr Dr. Haider Ihre Fragen. Registrieren Sie sich jetzt unter <http://bit.ly/titration-webinar>

## KONTAKT |

Dr. Christian Haider  
Metrohm AG  
Herisau, Schweiz  
[hc@metrohm.com](mailto:hc@metrohm.com)  
[www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)



Das Webinar findet zeitgleich auf Deutsch und Englisch statt.



Registrierung unter:  
<http://bit.ly/titration-webinar>



PDF Download:  
<http://bit.ly/pH-titration>

# Teil 2: Troubleshooting Titration

## Problembehandlung und Optimierung in der Titration

C. Haider

**W**as tun, wenn bei einer Titration das Ergebnis nicht im erwarteten Konzentrationsbereich liegt oder wenn der Titrator kein Resultat liefert? In vielen Fällen kann man das Problem schnell selbst lösen.

### Überprüfung der Hardware bzw. der Titrationsmethode

Wird die richtige Lösung für die Titration bzw. der richtige Sensor für die Indikation des Endpunkts verwendet? Ist der Titer des Titranten bzw. die Kalibrierung des Sensors noch gültig? Intelligente Titrationsysteme überwachen die kritischen Systemkomponenten und verhindern fehlerhafte Resultate. Wie sieht es mit der Probenvorbereitung aus? Wird manuell pipettiert, homogenisiert oder filtriert, dann ist ein nachträgliches Überprüfen schwierig und die Reproduzierbarkeit eventuell nicht ausreichend. Ein automatisiertes System zur Probenvorbereitung verbessert Präzision und Reproduzierbarkeit deutlich. Zweifel an Ihren Ergebnissen obwohl keine Fehlermeldungen vorliegen, der Titrator normal arbeitet und auch die Titrationskurve dem erwarteten Verlauf entspricht, dann empfiehlt sich ein Blick auf die Qualität der Reagenzien, sowohl des Titranten als auch des Lösungsmittels. Liegt die Probe als Feststoff vor, dann muss sie vor Titrationsbeginn vollständig gelöst sein.

### Zeigt das Messsignal unerwartete Spannungsschwankungen? Verschlechtert sich die Reproduzierbarkeit im Laufe der Zeit?

Falls ja, so liegt dies in vielen Fällen am Sensor. Aufgrund von Alterung oder Verschmutzung können sich die Ansprechzeit oder auch die Höhe oder die Steilheit des Potentialsprungs am Äquivalenzpunkt verschlechtern. Dies ist meist in einer einzelnen Titrationskurve nicht zu erkennen; erst ein Vergleich der Titrationsdauer oder eine Überlagerung von mehreren Titrationskurven gibt hier Aufschluss. Diese Probleme können durch sorgfältige und regelmässige Wartung bzw. Reinigung der Sensoren vermieden werden.

Instabile Messwerte oder ein grosses Signal-Rausch-Verhältnis können elektrostatische Effekte als Ursache haben. Diese können zum einen durch defekte Elektrodenkabel oder eine Beschädigung des Sensors entstehen. Zum anderen können die



Zwei Webinare zur Titration,  
27. und 29. Oktober 2015, 14:00 Uhr

BASICS & TROUBLESHOOTING

Lernen Sie alles Wissenswerte zum Thema „Titration“ in einer gemeinsamen Webinarserie von GIT und Metrohm! Am 27.10. erläutern wir die wichtigsten Grundlagen der Titration, bevor am 29.10. Problembehandlung und Optimierung im Vordergrund stehen. Im Anschluss beantwortet Herr Dr. Haider Ihre Fragen. Registrieren Sie sich jetzt unter <http://bit.ly/titration-webinar>

Probenlösung oder die Laborumgebung sie verursachen. Dies ist speziell bei Probenlösungen mit niedriger Leitfähigkeit (z.B. bei Verwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln) der Fall. Hier ist stets ein Sensor mit interner elektrostatischer Abschirmung zu verwenden und die Laborumgebung gegen elektrostatische Effekte abzusichern.

Auch die ungenügende Durchmischung der Probenlösung ist ein häufiger Grund für falsche Resultate. Das Verhältnis zwischen Gefässgrösse und Grösse des Rührfisches zum Beispiel hat einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Durchmischung und damit auf die Titrationsgeschwindigkeit. Gleiches gilt für die Art des Rührblattes bei einem Propellerrührer. Generell sollte immer mit maximal möglicher Geschwindigkeit gerührt werden, ohne dass sich dabei ein Rührtrichter im Titrationsgefäss bildet.

Wenn Sie neben maximaler Präzision auch noch möglichst effizient und kostenbewusst arbeiten wollen, dann können Sie durch Anpassen der Titrationsparameter und Abbruchbedingungen sowie durch Regulieren der Titrationsgeschwindigkeit viel Zeit und Reagenzien sparen.

### KONTAKT |

Dr. Christian Haider  
Metrohm AG  
Herisau, Schweiz  
[hc@metrohm.com](mailto:hc@metrohm.com)  
[www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)



Das Webinar findet zeitgleich auf Deutsch und Englisch statt.



Registrierung unter:  
<http://bit.ly/titration-webinar>