

Teil 1: Grundlagen der Karl-Fischer-Titration

Michael Margreth

Die Karl-Fischer-Titration ist weltweit eine der am häufigsten verwendeten Analysemethoden. Sie ist spezifisch, schnell und erfordert nur wenig Ausrüstung. Der Wassergehalt kann sowohl in Flüssigkeiten als auch in Feststoffen und Gasen bestimmt werden.

Wieso Karl-Fischer-Titration?

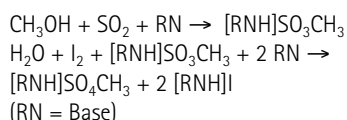
Der wahrscheinlich grösste Vorteil der Karl-Fischer-Titration liegt in ihrer Selektivität. Im Gegensatz zu anderen Techniken zur Bestimmung des Wassergehalts (zum Beispiel Trockenverlust) wird bei der Karl-Fischer-Titration Wasser – und nur Wasser – bestimmt. Andere flüchtige Komponenten werden nicht miterfasst und können die Resultate nicht verfälschen.

Die Karl-Fischer-Titration deckt ausserdem einen weiten Bestimmungsbereich ab. Dieser reicht von niedrigen Wassergehalten im ppm-Bereich bis hin zu 100% Wasser. Die Resultate sind genau und reproduzierbar.

Ein weiterer Vorteil der Karl-Fischer-Titration ist ihre Geschwindigkeit: Eine Titration dauert 2 bis 3 Minuten.

Volumetrie oder Coulometrie?

Die Volumetrie wird bevorzugt für Wassergehaltsbestimmungen im Bereich von 0.1 bis 100% verwendet. Es handelt sich dabei um eine klassische Titration, wobei ein iodhaltiges Titriermittel mit der gelösten Probe reagiert. Basierend auf der Stöchiometrie der Karl-Fischer-Reaktion (siehe Reaktionsgleichung) wird aus dem zugegebenen Volumen des Titriermittels der Wassergehalt der Probe berechnet.



Die coulometrische Karl-Fischer-Titration ist, verglichen mit der volumetrischen Technik, wesentlich empfindlicher gegenüber Wasser und wird deshalb für Wassergehaltsbestimmungen im Bereich von 0.001 bis 1% eingesetzt. Die chemischen Prozesse unterscheiden sich nicht von denen der Volumetrie. Das für die Titration benötigte Iod wird allerdings nicht mithilfe einer Bürette und eines Titriermittels zugegeben,

sondern direkt in der Titrierzelle erzeugt. Ein elektrischer Strom setzt aus dem iodhaltigen Reagenz Iod frei. Nach dem 1. Faradayschen Gesetz ist das Produkt aus Zeit und geflossenem Strom direkt proportional zur erzeugten Iodmenge respektive zur bestimmten Wassermenge.

Ist eine Titerbestimmung erforderlich?

In der Volumetrie wird das Titriermittel mittels einer Bürette in die Titrierzelle dosiert. Da der Titer – auch Wasseräquivalent – eines Karl-Fischer-Titriermittels im Laufe der Zeit abnimmt, muss er in regelmässigen Abständen mit einem geeigneten Wasserstandard bestimmt werden.

Im Gegensatz zur Volumetrie ist eine Titerbestimmung in der Coulometrie nicht erforderlich. Da das Iod aus dem iodhaltigen Reagenz elektrolytisch erzeugt wird, handelt es sich bei der coulometrischen Karl-Fischer-Titration um eine absolute Methode.

Drift und Driftkorrektur

Die Drift ist für die Karl-Fischer-Titration in mehrfacher Hinsicht bedeutend.

Die Drift zeigt den kontinuierlichen Verbrauch an Iod während des Konditionierens (Trocknen der Titrierzelle vor der Probenzugabe) und auch während der Titration an. Je höher die Drift ist, desto mehr Wasser befindet sich in der Titrierzelle. Folglich ist die Drift ein Mass für die Dichtigkeit der Titrierzelle.

Weitere Verwendung findet die Drift für die Definition der Startbedingungen. Sobald ein definierter Wert unterschritten wird, informiert eine Meldung den Benutzer, dass das System bereit für Probenzugaben ist.

Ein wichtiger Teil jeder Titration ist die Ermittlung des Endpunktes. Zusätzlich zur gemessenen Spannung wird die Drift als Endpunktkriterium verwendet.

Trotz der kurzen Titrationszeiten kann die Drift (permanenter Verbrauch von Iod) einen Einfluss auf das Resultat haben. Der Einfluss der Drift wird minimiert, indem das Produkt aus dem Driftwert beim Start der Titration und der Titrationszeit vom Resultat subtrahiert wird.

Zwei Webinare zur Karl-Fischer-Titration,
11. und 13. Oktober 2016, 14 Uhr

TEIL 1: GRUNDLAGEN, 11. 10.
TEIL 2: TROUBLESHOOTING, TIPPS UND TRICKS, 13.10.

Lernen Sie alles Wissenswerte zum Thema „Karl-Fischer-Titration“ in einer gemeinsamen Webinarserie von GIT und Metrohm! Am 11.10. erläutern wir die wichtigsten Grundlagen der Technik, bevor am 13.10. Problembehandlung und Fehlervermeidung im Vordergrund stehen. Im Anschluss beantwortet Herr Margreth Ihre Fragen. Registrieren Sie sich jetzt unter: <http://bit.ly/GIT-KFT>



Teil 2: Karl-Fischer-Titration – Troubleshooting, Tipps und Tricks

Michael Margreth

Die Karl-Fischer-Titration ist in ihrer Anwendung sehr einfach. Die Titration wird gestartet und die Probe in die Titrierzelle gegeben. Alle nachfolgenden Schritte, wie die Zugabe des Titrermittels, die Auswertung und die Berechnung des Resultats, übernehmen der Titrator und die Software.

Trotzdem tauchen ab und zu Fragen bezüglich Betrieb, Handhabung und Wartung von Karl-Fischer-Systemen auf. Nachfolgend werden einige dieser Fragen beantwortet. Weitere Tipps und Tricks erhalten Sie in unserem Webinar.

Ist die Titrierzelle konditioniert?

Vor der Probenbestimmung muss sichergestellt werden, dass die Titrierzelle absolut trocken ist. Vorhandenes Wasser würde sonst zum Wassergehalt der Probe hinzugerechnet. Deshalb wird die Titrierzelle durch Iodzugabe getrocknet und trocken gehalten. Sobald die Titrierzelle trocken-titriert ist, kann das System für Probenbestimmungen verwendet werden.

Reinigung und Aufbewahrung von Karl-Fischer-Elektroden

Karl-Fischer-Indikatorelektroden sind nahezu wartungsfrei. Es muss kein Elektrolyt nachgefüllt werden und es gibt kein Diaphragma das verstopfen könnte. Trotzdem sollten sie ab und zu gereinigt werden. In den meisten Fällen genügt es, die Platinstifte mit einem methanolfeuchten Papiertuch abzuwischen. Dabei dürfen die Pt-Stifte nicht verbogen werden, da dies die Elektrode beschädigen kann. Eine Generatorelektrode ohne Diaphragma kann einfach mit einem geeigneten Lösungsmittel gespült oder für einige Zeit darin eingetaucht werden, um Probenrückstände zu entfernen. Um eine Generatorelektrode mit Diaphragma zu reinigen, wird diese mit ein wenig Salpetersäure gefüllt. Die Säure fließt durch das Diaphragma und reinigt dieses. Anschließend wird das Diaphragma mehrmals in gleicher Weise mit Wasser und Methanol gespült.

Für die Reinigung von Karl-Fischer-Ausrüstung sollten keine Ketone oder ketonhaltigen Lösungsmittel verwendet werden. Ketone reagieren mit den meisten KF-Reagenzien und verfälschen dadurch Resultate. Alle Karl-Fischer-Elektroden können trocken gelagert werden.

Titerbestimmung

Im Gegensatz zur Coulometrie (Absolutmethode) ist in der Volumetrie eine regelmäßige

Titerbestimmung erforderlich. Ein oft verwendeter fester Wasserstandard ist Natriumtartrat-Dihydrat. Allerdings ist dessen Löslichkeit in Karl-Fischer-Reagenzien relativ gering, sodass das Reagenz in der Titrierzelle häufig ausgetauscht werden muss. Mit flüssigen Wasserstandards lassen sich Probleme mit der Löslichkeit vermeiden.

Ist die Probe komplett aufgelöst? Wie viel Probe?

Um den Wassergehalt einer Probe bestimmen zu können, muss diese im KF-Reagenz vollständig gelöst sein. Mit einem Lösungsvermittler können schwer lösliche Proben einfach und effektiv in Lösung gebracht werden. Durch Zugabe von Formamid können beispielsweise zuckerhaltige Proben einfacher in KF-Reagenzien gelöst werden.

Was aber tun, wenn sich die Probe unter keinen Umständen auflöst? Versuchen Sie es mit einer Extraktion, entweder mit einem Lösungsmittel oder mit einem Gas. Bei der Flüssigextraktion wird das Wasser einer unlöslichen Probe mit einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Methanol) extrahiert und anschließend ein Aliquot des Lösungsmittels in die Titrierzelle injiziert.

Die Ofenmethode (Gasextraktion) ist die ideale Technik, wenn unlösliche Proben oder Proben, die unerwünschte Reaktionen mit dem Reagenz eingehen, analysiert werden sollen. Die Probe wird in ein Probengefäß eingewogen und mit einem Septumdeckel dicht verschlossen. Das Probengefäß wird anschließend in einem Ofen erhitzt. Ein Nadelsystem durchsticht das Septum und mit Hilfe eines trockenen Trägergases (z.B. Stickstoff) wird das verdampfte Wasser in die Titrierzelle geleitet und dort bestimmt. Die Probe selbst bleibt im Probengefäß, wodurch Matrixeffekte, Nebenreaktionen und Verschmutzungen von Titrierzelle und Reagenz vermieden werden.

KONTAKT |

Michael Margreth
Metrohm AG
Herisau, Schweiz
www.metrohm.com



Registrierung:
<http://bit.ly/GIT-KFT>