



Application Note AN-T-076

Leitfähigkeit, pH-Wert, Alkalinität, Härte und Chlorid in Leitungswasser

Vollautomatische Bestimmung einschließlich Probenvorbereitung

Die Analyse von Leitungswasser spielt eine wichtige Rolle bei der Bewertung der Wasserqualität oder der Ermittlung möglicher Verunreinigungen. Parameter wie Leitfähigkeit, pH-Wert, Alkalinität, Wasserhärte und Chloridgehalt werden routinemäßig analysiert.

In dieser Application Note wird ein vollautomatisches System vorgestellt, das die Bestimmung mehrerer Parameter nach verschiedenen Normen in einer Analyse ermöglicht. Dazu gehören Leitfähigkeit (ISO 7888, EN 27888, ASTM D1125, EPA 120.1), pH-Wert (EN ISO 10523, ASTM D1293, EPA 150.1), Alkalinität (EN ISO 9963, ASTM D1067, EPA 310.1), Ca/Mg (ISO 6059, ASTM D1126, EPA 130.2) und Chlorid (ISO

9297, ASTM D512, EPA 325.3). Zusätzlich überträgt das System das erforderliche Probenvolumen in externe Titrationsgefäße für die verschiedenen Analysen, wodurch der Aufwand für die manuelle Probenvorbereitung weiter reduziert wird. Darüber hinaus können alle Sensoren automatisch kalibriert und die Titer der einzelnen Titriermittel automatisch bestimmt werden.

Dieser hohe Automatisierungsgrad minimiert Fehler und garantiert eine hervorragende Reproduzierbarkeit, wodurch der Bediener zusätzlich wertvolle Zeit gewinnt.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Die Methode wird an einer Leitungswasserprobe demonstriert. Eine Probenvorbereitung ist nicht erforderlich, da das System das definierte

Probenvolumen nach der Leitfähigkeitsmessung automatisch in externe Titrationsgefäße überführt.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Diese Analyse wird automatisch mit einem 815 Robotic USB Sample Processor XL durchgeführt, der mit zwei externen Titrationsgefäßen ausgestattet ist. Eines ist mit einer iAquatrode plus und einer kombinierten Ca-ISE ausgestattet, das zweite mit einer iAg-Titrode.

Die Probe wird in Bechergläser überführt und dann auf das Rack gestellt. Zunächst wird die Leitfähigkeitsmessung direkt im Becherglas mit einer 5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle mit integriertem Temperatursensor durchgeführt. Danach wird ein Probenaliquot in das erste externe Titrationsgefäß überführt, um die pH-Messung und anschließend die Alkalinitätstiteration (mit standardisierter HCl-Lösung) durchzuführen. Anschließend wird der pH-Wert durch Zugabe von TRIS-Puffer eingestellt, und die Probe wird mit standardisierter EDTA-Lösung titriert, bis der zweite Äquivalenzpunkt erreicht ist. Ein zweites Aliquot der Probe wird in das zweite Titriergefäß für die Chloridbestimmung mit standardisierter Silbernitrat-Lösung (nach einem Ansäuerungsschritt) überführt. Die Reinigung der beiden Titriergefäße und der Sensoren erfolgt abschließend automatisch.

Die pH-Elektrode und die Leitfähigkeitsmesszelle werden vor der Analyse kalibriert.



Abbildung 1. Beispielaufbau eines 815 Robotic USB Sample Processor XL mit einem externen Titriergefäß, einem 905 Titrando und einem 856 Conductivity Module mit iAquatrode plus, kombinierter Ca-ISE, iAg-Titrode und 5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle für die Analyse von Leitungswasser.

ERGEBNISSE

Das System ermöglicht reproduzierbare Ergebnisse für alle analysierten Parameter. Die Gesamtanalysezeit für eine Probe beträgt weniger als 15 Minuten. Alle

Ergebnisse sind in **Tabelle 1** zusammengefasst und beispielhafte Titrationskurven sind in den **Abbildungen 2, 3 und 4** dargestellt.

Tabelle 1. Analyisierte Parameter für Leitungswasser (n = 10).

Parameter	Mittelwert	SD(rel) in %
Leitfähigkeit	567.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.84
pH-Wert	7.83	0.32
p-Wert	n. b.	n. b.
m-Wert	5.44 mmol/L	0.09
Calcium	84.57 mg/L	0.50
Magnesium	19.66 mg/L	1.74
Gesamthärte	2.92 mmol/L	0.62
Chlorid	10.87 mg/L	1.51

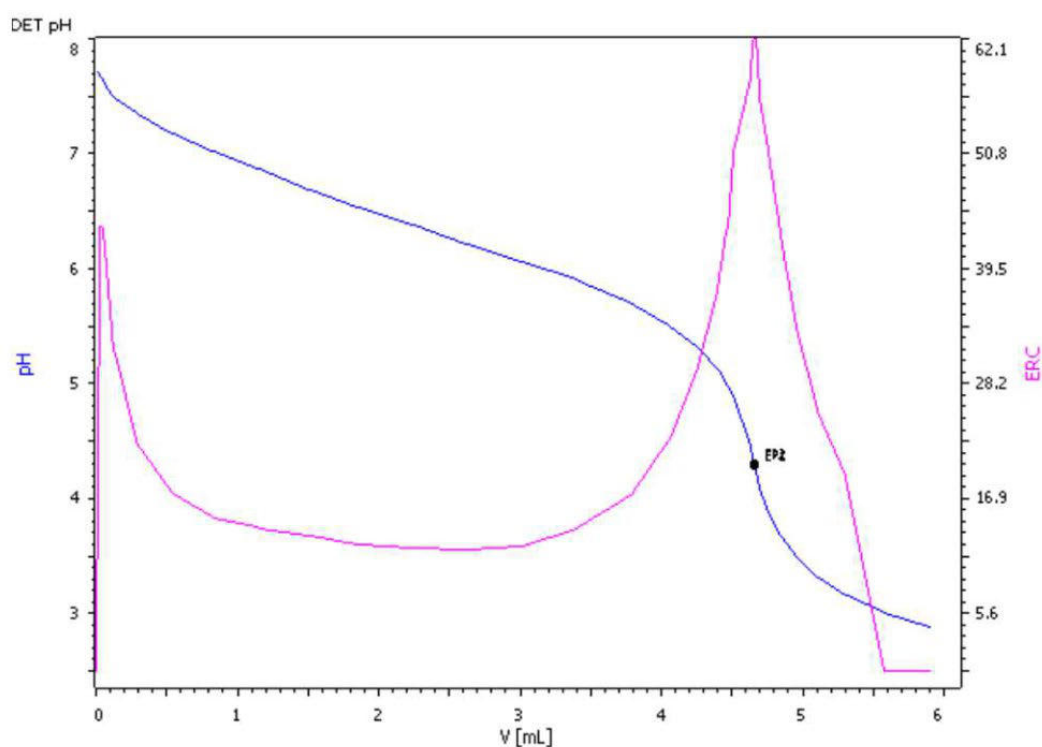


Abbildung 2. Titrationskurve einer Alkalinitätsbestimmung in Leitungswasser.

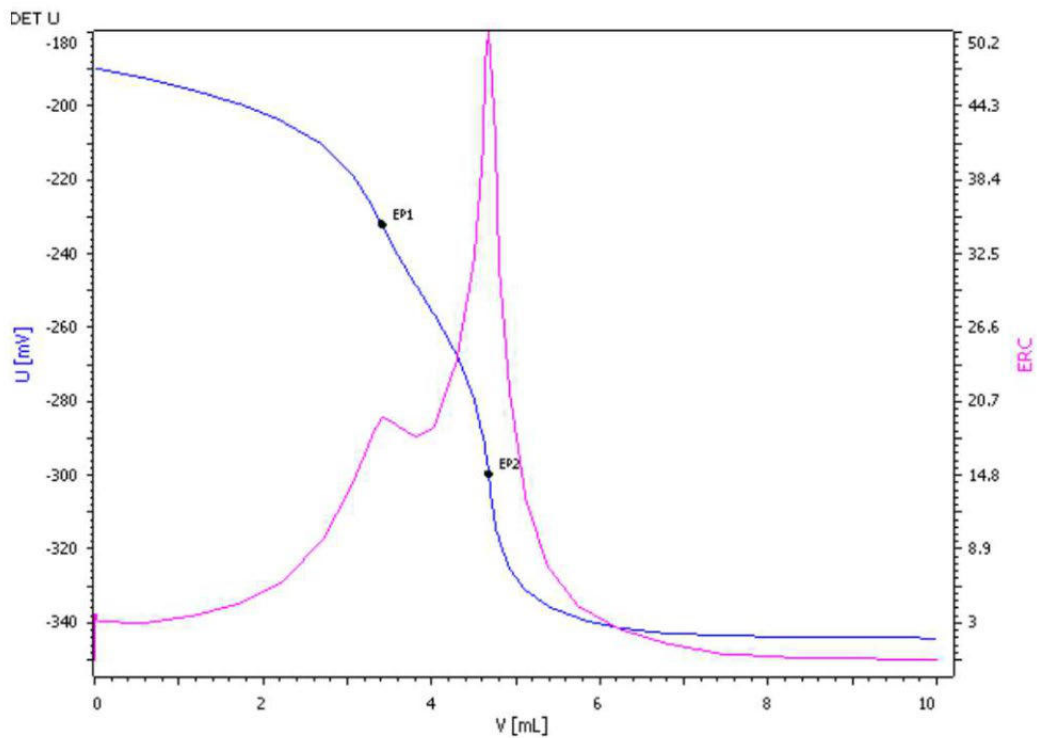


Abbildung 3. Titrationskurve einer Bestimmung der Wasserhärte, das erste EP entspricht dem Ca-Gehalt und die durch EP2-EP1 erhaltene Differenz entspricht dem Mg-Gehalt.

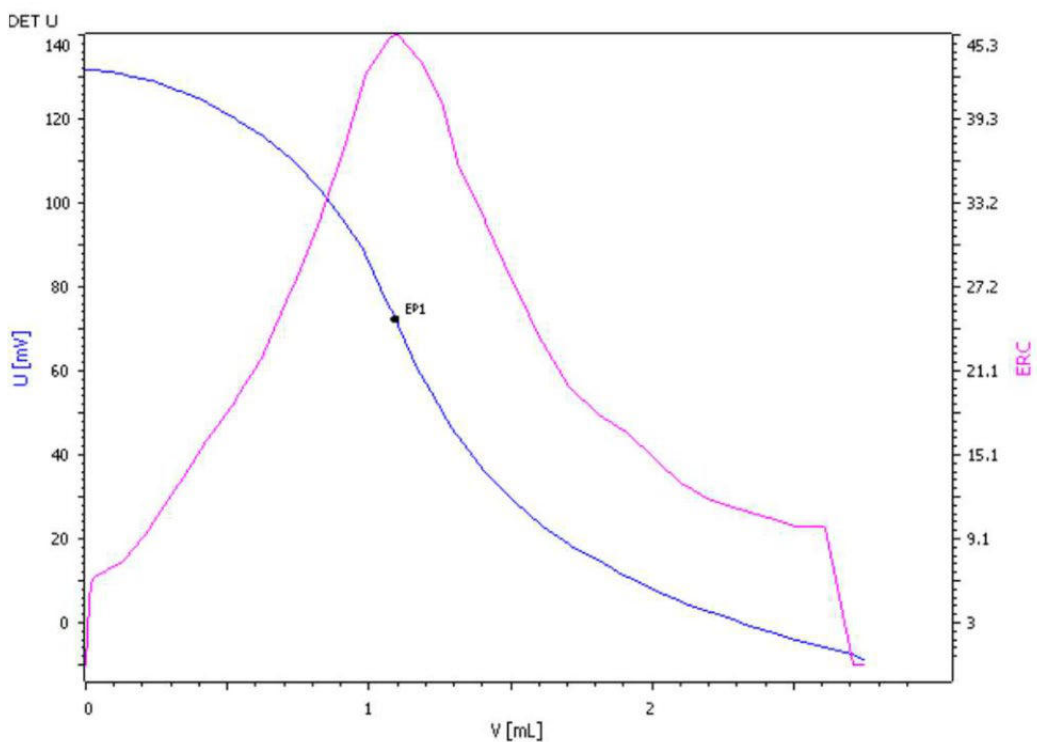


Abbildung 4. Titrationskurve einer Bestimmung von Chlorid in einer Leitungswasserprobe.

FAZIT

Der hohe Automatisierungsgrad der Wasseranalyse ermöglicht eine Erhöhung des Probendurchsatzes, minimiert Fehler und garantiert eine hervorragende Reproduzierbarkeit. Da das vorgestellte System die Probenvorbereitung beinhaltet, muss die Probe nur in einem Becher auf das Probenrack gestellt werden und das System führt alle Analysen (Leitfähigkeit, pH-Wert,

Alkalinität, Wasserhärte und Chlorid) autonom in einem Durchgang durch. Die automatische und genaue Zugabe der Lösungen in Verbindung mit dem automatisierten System setzt wertvolle Zeit des Bedieners frei und erhöht somit die Produktivität im Labor.

Interne Referenz: AW TI CH1-1215-082011

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



815 Robotic USB Sample Processor XL (1T/2P)

Robotic USB Sample Processor XL mit einer Arbeitsstation und zwei eingebauten Membranpumpen zur automatischen Bearbeitung von Routineproben in Serien mit hoher Anzahl sowie komplexer Probenvorbereitung oder paralleler Abläufe. Es können bis zu drei Dosierer für Liquid Handling Aufgaben angeschlossen werden.

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsvarianten müssen Rack, Rührer, Titrierkopf, Schwenkarm und Swing Head sowie Probengefässe auf die Applikation zugeschnitten separat bestellt werden.

Die Steuerung erfolgt "stand alone" mittels Touch Control. Für die PC-Steuerung stehen folgende Software-Produkte zur Auswahl: Titrationssoftware tiamo™, Chromatographiesoftware MagIC Net, Voltammetriesoftware viva, oder OMNIS.



843 Pump Station (peristaltic)

Die 843 Pump Station (Peristaltik) hat zwei eingebaute Schlauchquetschpumpen. Diese können wahlweise über die Schnittstelle direkt mittels Remotesignalen oder manuell mit Tastendruck angesteuert werden.



856 Conductivity Module

Leitfähigkeitsmessmodul als Erweiterung zu einem bestehenden Titrando-System oder «Stand alone» in Kombination mit einem 900 Touch Control. Mit dem 856 Conductivity Module können sowohl Leitfähigkeit und Temperatur bestimmt werden als auch TDS und Salinität. Es unterstützt Leitfähigkeitsmesszellen neuester Technologie, die 5-Ring-Messzellen.

Das Conductivity Module verfügt über 2 USB-Schnittstellen zum Anschluss von Druckern, Barcodelesern oder Probenwechslern und 4 MSB-Schnittstellen für Rührer oder Dosinos.

Verwendung mit OMNIS-Software, tiamo-Software oder Touch Control. Erfüllt GMP/GLP- und FDA-Anforderung wie 21 CFR Part 11, falls erforderlich.



905 Titrando

High-end-Titrator für die potentiometrische Titration mit zwei Messinterfaces zur Verwendung mit den Dosino-Dosierungssystemen.

- bis zu vier Dosier-Systemen des Typs 800 Dosino
- dynamische (DET), monotone (MET) und Endpunkttitration (SET)
- Messung mit ionenselektiven Elektroden (MEAS CONC)
- Dosierfunktionen mit Überwachung, Liquid Handling
- vier MSB-Anschlüsse für zusätzliche Rührer oder Dosier-Systeme
- intelligente Elektroden "iTrode"
- USB-Anschluss
- Verwendung mit OMNIS-Software, *tiamo*-Software oder Touch Control
- Erfüllt GMP/GLP- und FDA-Anforderung wie 21 CFR Part 11, falls erforderlich



5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle $c = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ mit Pt1000 (Fixkabel)

5-Ring-Leitfähigkeitsmesszelle mit Zellkonstante $c = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ (Richtwert), mit integriertem Pt1000-Temperaturfühler und Fixkabel (1.2 m) zur Anbindung an das 856 Conductivity Module.

Dieser Sensor eignet sich für Messungen von mittleren Leitfähigkeiten ($5 \mu\text{S/cm}$ bis 20 mS/cm) wie z.B. in:

- Trinkwasser
- Oberflächenwasser
- Abwasser



iAquatrode Plus mit Pt1000

Intelligente, kombinierte pH-Elektrode mit integriertem Speicherchip für Sensordaten und Pt1000-Temperaturfühler für pH-Messung/Titration in ionenarmen wässrigen Medien (z.B. Trinkwasser, Prozesswasser). Diese Elektrode zeigt in diesen Proben eine ausgesprochen schnelle Ansprechzeit.

Das Festschliffdiaphragma ist gegen Verschmutzung unempfindlich.

Bei Verwendung von $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ als Zwischenelektrolyt wird die Aufbewahrung in Aufbewahrungslösung empfohlen.

Der Zwischenelektrolyt kann gegen einen chloridfreien Elektrolyt ausgetauscht werden (z.B. Kaliumnitrat $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ (6.2310.010)). Aufbewahrung in verwendetem Elektrolyt.

iTrodes können an Titrand, Ti-Touch oder den 913/914 Metern verwendet werden.



Kombinierte Polymermembranelektrode, Ca

Kombinierte calciumselektive Elektrode mit Polymermembran.

Diese ISE eignet sich für:

- Ionenmessungen von Ca^{2+} ($5 \cdot 10^{-7}$ bis 1 mol/L) in wässrigen Lösungen
- komplexometrische (Rück-)Titrationen (z.B. Bestimmung der Wasserhärte)

Dank einem robusten/bruch sicheren Kunststoffschiff aus Polypropylen und einem Stossschutz für die Polymermembran ist dieser Sensor mechanisch sehr belastbar.

Als Referenzelektrolyt wird $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ verwendet.



iAg-Titrode

Intelligente, kombinierte Silberringelektrode mit einer pH-Glasmembran als Referenzelektrode und integriertem Speicherchip für Sensordaten.

Diese wartungsfreie Elektrode eignet sich für Fällungstitrations bei konstant bleibendem pH-Wert (Titriermittel Silbernitrat) von z.B.:

- Chlorid, Bromid, Iodid
- Sulfiden
- Schwefelwasserstoff
- Mercaptane
- Cyanide

Diese Elektrode wird in dest. Wasser aufbewahrt.

Je nach Anwendung empfiehlt sich die Verwendung einer Ag-Titrode mit Ag_2S -Überzug, die entsprechend bestellt werden kann.

iTrodos können an Titrando, Ti-Touch oder den 913/914 Metern verwendet werden.