

# Titration

## Theorie und Praxis



# Theorie der Titration

## Einführung

Die vorliegende Broschüre soll die Titration in historischer, theoretischer und praktischer Hinsicht beschreiben. Dabei soll zunächst die Endpunkt- und anschließend die Wendepunkt-Titration behandelt werden. Wir betrachten allgemeine Anwendungen und vermitteln nützliche Ratschläge zur Auswahl zwischen den Techniken, um die besten Ergebnisse zu erzielen.

### Warum wird titriert?

In den meisten verarbeitenden oder weiterverarbeitenden Industrien ist die genaue Kenntnis von Stoffkonzentrationen in einem Produkt, einer Probe oder einer chemischen Funktion wesentlich, um die Wirksamkeit eines Prozesses oder die Qualität der Endprodukte gewährleisten zu können.

Zu diesem Zweck ist es erforderlich, **eine Produkteigenschaft zu finden**, die sich direkt auf seine Konzentration bezieht. Der Analytiker verwendet entweder physische (Kolorimetrie, UV- oder IR-Spektralphotometrie, Flammen- oder Atomabsorptionsspektrometrie usw.) oder elektrochemische Methoden wie die Polarographie. Es handelt sich dabei oft um kostenintensive und aufwändige Methoden, die spezifische Instrumente und erfahrenes Personal erfordern.

**Auflösen des Analyten und Herbeiführen einer Reaktion mit einem anderen in Lösung befindlichen Stoff (Titrant)** bekannter Konzentration. Dies wird Titration genannt und kann manuell oder automatisch durchgeführt werden. Dabei muss der Punkt bestimmt werden, an dem die verbrauchte Titrantmenge der Menge des Analyten entspricht. Läuft die Reaktion zwischen dem Analyten und dem Titranten zügig und vollständig ab, kann durch einfache Berechnung die genaue Menge (oder Konzentration) des zu analysierenden Stoffs bestimmt werden.

## Bestimmung der Äquivalenz zwischen zu analysierendem Stoff und Titrant

Sehen Sie sich zunächst kurz die unterschiedlichen Arten von Reaktionen in der analytischen Chemie und einige ihrer Anwendungen an.

### Säure-Base-Reaktionen

Hierbei reagieren  $H^+$ - oder  $H_3O^+$ -Ionen mit  $OH^-$ -Ionen, um  $H_2O$  zu bilden. Dies sind die gängigsten Reaktionen sowohl in wässrigen als auch in nicht wässrigen Medien, und sie kommen in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz:

- ▶ Bestimmung der Alkalinität von Wasser,
- ▶ Säuregehalt in Wein oder Fruchtsaft,
- ▶ Säuregehalt in Milch,
- ▶ TAN und TBN in Erdölzeugnissen, essbaren oder nicht essbaren Ölen und Fetten,
- ▶ Bestimmung von Borsäure in den Kühlflüssigkeiten von Atomkraftwerken,
- ▶ Bestimmung der freien Säure oder des Gesamtsäuregehalts in Galvanisierbädern,
- ▶ Bestimmung aktiver Inhaltsstoffe in Medikamenten oder Rohstoffen für die pharmazeutische Industrie,
- ▶ Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts anhand der Kjeldahl-Methode.

### Redox-Reaktionen

Wie der Name schon sagt, wird bei diesen Reaktionen die Reaktionsfreudigkeit des oxidierenden/reduzierenden Paares genutzt. Bei der Reaktion wird das oxidierende Ion reduziert, indem es ein Elektron oder mehrere Elektronen aufnimmt. Das reduzierende Ion wird oxidiert und gibt ein Elektron oder mehrere Elektronen ab. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich jeweils um den Analyten oder um den Titranten handelt. Diese Reaktionen sind seltener als Säure-Base-Reaktionen, umfassen aber eine breitere Palette an Titranten, einschließlich:

#### Oxidationsmittel

- ▶ Jod-, Kaliumdichromat-, Kaliumpermanganatlösungen.
- ▶ Cer(IV)-Salze, Wasserstoffperoxid, oxidiertes Chlor, z. B.  $ClO^-$ ,  $ClO_2^-$ .

#### Reduktionsmittel

- ▶ Natriumthiosulfatlösungen, Oxalsäure, Ammoniumeisen(II)-sulfat (Mohrsches Salz), Wasserstoffperoxid, Phenylarsinoxid (PAO).

#### Anwendungsgebiete

##### Umwelt

- ▶ CSB von Wasser
- ▶ Oxidationskapazität von Wasser durch Permanganat

**Nahrungsmittel und Getränke**

- ▶ Bestimmung von freiem  $\text{SO}_2$  und dessen Gesamtgehalt in Wasser, Wein, Alkohol, getrockneten Früchten usw.

**Pharmazeutika**

- ▶ Bestimmung von Vitamin C

**Oberflächenbearbeitung**

- ▶ Titration von Kupfer oder Zinn mit Jod
- ▶ Titration von Chrom VI

**Petrochemikalien**

- ▶ Bestimmung von Wasser in Kohlenwasserstoffen

**Komplexometrische Reaktionen**

Diese werden in der Hauptsache dazu verwendet, die Konzentration zweiwertiger Kationen wie Kalzium, Magnesium, Kupfer, Blei, Zink und Cadmium sowie anderer Kationen wie Aluminium zu bestimmen. Die am häufigsten verwendeten Komplexbildner sind Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Ethylenbis(oxoethylennitrilo)-tetraessigsäure (EGTA). Obwohl diese Reaktionen leicht durchzuführen sind, müssen sie in einem fest umrissenen pH-Intervall stattfinden.

**Anwendungsgebiete****Umwelt**

- ▶ Gesamthärte von Wasser ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ )

**Oberflächenbearbeitung**

- ▶ Bestimmung von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in Galvanisierbädern

**Zementwerke**

- ▶ Bestimmung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$

**Fällungsreaktionen**

In der Natur kommen oft ungelöste Salze vor. Die häufigste Verwendung von Fällungsreaktionen in der analytischen Chemie ist die Titration von Halogenen, insbesondere  $\text{Cl}^-$  durch  $\text{Ag}^+$ .

**Anwendungsgebiete**

Die Bestimmung der Anionen  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{Ag}^+$  ist ebenfalls gängig.

**Umwelt**

- ▶ Bestimmung von Chlorid in Wasser

**Nahrungsmittel und Getränke**

- ▶ Bestimmung von Chlorid in Fertigerzeugnissen (gekochtes bzw. gebratenes Fleisch, Eingemachtes)
- ▶ Bestimmung von Chlorid in Molkereiprodukten

**Edelmetalle**

- ▶ Bestimmung von Silber in verschiedenen Legierungen (für Schmuck)

**Pharmazeutika**

- ▶ Titration von Halogenen

**Farbindikatoren**

Die elektrochemische Detektion der Äquivalenz zwischen dem Analyt und dem Titranten ist eine verhältnismäßig neue, zu Beginn des 20. Jahrhunderts eingeführte Methode. Davor stand als einziges Instrument das Auge des Bedieners zur Verfügung, was zur Entdeckung und Verwendung von Farbindikatoren führte. Die Arbeitsweise solcher Indikatoren hängt von der Art der Reaktion ab. Dabei ist die zugefügte Menge stets wesentlich geringer als die zu titrierende Probe.

**pH-Messung (Säure-Base-Reaktionen)**

Viele Farbindikatoren werden auch heute noch genutzt (Phenolphthalein, Helianthin, Methylrot usw.). Es handelt sich meist um schwache organische Säuren oder Basen mit Doppelbindungen ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) in ihrer Molekülstruktur. Die ionische Formel dieser Indikatoren ändert sich innerhalb eines gewissen pH-Bereichs, und bei der Umgruppierung der Doppelbindungen kommt es zu einer Farbänderung.

**Redox-Reaktionen**

Diese Farbindikatoren sind Systeme, die zum Elektronenaustausch fähig sind. Da sie in oxidiertem und reduziertem Zustand verschieden gefärbt sind, ändert sich ihre Farbe in Abhängigkeit vom Redox-Potential der Lösung. Die bei der pH-Messung verwendeten Indikatoren verfügen auch über definierte Farbwechsel, wobei die Farbskala in mV-Einheiten aufgeteilt ist.

**Farbindikatoren in komplexometrischen Reaktionen**

Komplexometrische Reaktionen werden zur Bestimmung vieler Kationen verwendet. Die hierbei eingesetzten Farbindikatoren sind organische Moleküle, die mit dem zu bestimmenden Kation einen farbigen Komplex bilden können. Dieser ist aber weniger stabil als der vom Kation mit dem entsprechenden Titranten (z. B. EDTA) gebildete Komplex. Nachdem der zu bestimmende Stoff vollständig titriert ist, wechselt der Indikator seine Farbe. Solche Indikatoren, z. B. Murexid oder Eriochrom Black T, werden auch heute noch genutzt.

**Fällungsreaktionen**

Diese Farbindikatoren sind meist Systeme, die mit einem der Bestandteile des Reagenz stark gefärbte Komplexe bilden können. Während einer Titration bedeutet das Ende einer Fällungsreaktion, dass sofort überschüssiger Titrant und ein farbiger Komplex zum Vorschein kommen.

**Einschränkungen von Farbindikatoren**

Farbindikatoren sind zwar leicht einsetzbar, haben jedoch ihre Einschränkungen. Es ist nicht immer einfach, einen geeigneten Indikator für eine spezielle Bestimmung zu finden. Manche sind kompliziert in der Handhabung, teuer oder hochgiftig.

Bei der **pH-Messung** ist es manchmal schwierig, einen Farbindikator zu finden, dessen Farbe in einem pH-Bereich wechselt, der möglichst genau dem pH-Wert des Äquivalenzpunkts des Analyten bzw. Titranten entspricht.

In einigen Fällen kann es einen merklichen Unterschied zwischen dem Farbbereich des zuvor eingesetzten Indikators und dem „echten“ Äquivalenzpunkt geben, was das Ergebnis systematisch verfälscht. Um dennoch neue und alte Ergebnisse vergleichen zu können, müsste ein Endpunkt angenommen werden, der bei elektrochemischer Detektion falsch wäre. Dieser Wert entspräche jedoch der verwendeten Methode, z. B. der Durchschnittswert des Farbwechselbereichs des verwendeten Indikators.

Farbindikatoren sind meist organische Farbstoffe, die licht- und temperaturempfindlich sind. Die Farbwechsel sind oft nicht deutlich erkennbar und hängen von der individuellen Wahrnehmung ab. Es ist offensichtlich, dass Farbindikatoren nicht in gefärbten Lösungen oder in Proben mit einer hohen Konzentration an suspendierten Schwebstoffen verwendet werden können.

## Potentiometrische Bestimmung des Äquivalenzpunkts

### pH-Messung und stromlose Potentiometrie

Die Entdeckung der Gesetze der analytischen Elektrochemie, insbesondere hinsichtlich des Elektrodenpotentials (Nernstsche Gleichung), und die Entwicklung von Instrumenten und Sensoren zu deren Anwendung öffnete neue Wege zur Bestimmung der Äquivalenz zwischen dem Analyten und dem Titranten, d. h., des Äquivalenzpunkts.

Mithilfe eines pH/mV-Meters kann eine Titrationskurve  $E$  oder  $pH = f(\text{Volumen})$  aufgenommen werden, indem das Potential  $E$  einer Indikatorelektrode (gemessen gegen eine Referenzelektrode) gegen das zugegebene Volumen des Reagenz aufgezeichnet wird.

Bei der pH-Messung oder stromlosen Potentiometrie ist diese Kurve S-förmig, wobei die Wendepunkte den Äquivalenzpunkten entsprechen.

### Potentiometrie mit generiertem Strom (polarisierte Elektroden)

Diese im Vergleich zur stromlosen Potentiometrie neuere Methode benutzt im Allgemeinen zwei identische Elektroden als Messelektroden. Diese beiden Elektroden werden von einem schwachen Gleich- oder Wechselstrom durchflossen und der erhaltene Potentialunterschied wird gemessen.

Diese Technik wird hauptsächlich bei Redox-Messungen verwendet, insbesondere bei der Iodometrie. Die Titrationskurven ähneln denjenigen der stromlosen Potentiometrie, weisen jedoch in der Nähe des Äquivalenzpunkts stärkere Potentialänderungen auf. Doppelte Platin-Elektroden sind für diese Art von Titration ideal.

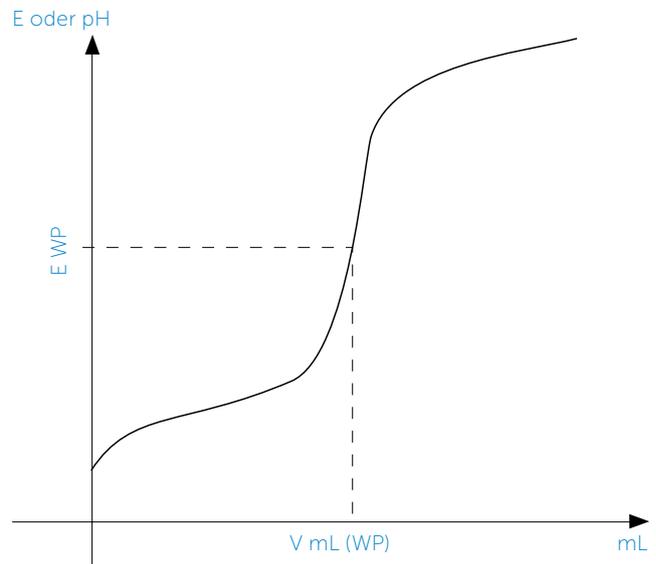


Diagramm 1: Typische Titrationskurve

$E_{WP}$  = Analyt/Titrant Äquivalenz  
= festgelegter Endpunkt

### Unabhängig von der verwendeten Nachweismethode:

Ist der pH- bzw. Potential-Wert am Äquivalenzpunkt gut reproduzierbar und die Titrationskurve hinreichend steil für einen pH- bzw. Potential-Wechsel, können Sie dem Analyten Titrant hinzufügen, bis die Messelektrode das Potential bzw. den pH-Wert des Äquivalenzpunkts anzeigt. Dies wird als **Titration zu einem vorgewählten Endpunkt** bezeichnet.

Sie können eine Analyse durchführen, indem Sie Titrant im Überschuss zudosieren und den Wendepunkt dann grafisch oder mathematisch ermitteln. Dies wird als **automatische Erkennung des Wendepunkts** bezeichnet.

# Praktische Erwägungen zur Titration

## Einrichten einer Titration

### Richtige Wahl von Reagenz und Medium

Die Wahl erfolgt auf Grundlage von Laborkonventionen und Standardmethoden. Die Anwendungsberichte von HACH LANGE sind dabei sehr hilfreich. Die Titrationsmethoden und Kalibrierverfahren für die wichtigsten Titranten sind im Anhang aufgelistet.

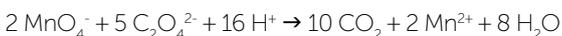
### Säure-Base-Reaktionen

Diese sind im Allgemeinen recht einfach, da es sich um schnell und vollständig ablaufende Reaktionen handelt, bei denen bekannte Reagenzien verwendet werden.

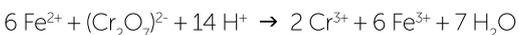
### Redox-Reaktionen

Diese laufen in stark sauren Medien ab und verbrauchen  $H^+$ -Ionen. Das Medium muss deshalb Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) oder Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) enthalten, was aus den nachstehenden Beispielen ersichtlich ist:

Reduktion von  $KMnO_4$  (Kaliumpermanganat) zu  $Mn^{2+}$  durch das Oxalat-Ion ( $COO^-$ )<sub>2</sub>



Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch das Dichromat-Ion ( $Cr_2O_7^{2-}$ )



Bei einer unbekanntenen Reaktion wird empfohlen, zunächst deren Gleichung zu notieren, um die stöchiometrischen Koeffizienten und den Analyt-/Titrantverbrauch zu berechnen.

### Komplexometrische Reaktionen

Diese Reaktionen erfordern ein gut definiertes Arbeitsmedium, insbesondere in Bezug auf den pH-Wert.

Die Stabilität des aus dem Kation der Probe und dem verwendeten Komplexbildungsmittel (im Allgemeinen EDTA) resultierenden Komplexes hängt stark vom pH-Wert des Mediums ab und ist daher nur innerhalb eines bestimmten pH-Bereichs optimal.

Ein gutes Beispiel ist die Titration von  $Ca^{2+}$ , welche bei pH 9 in einem Puffermedium erfolgt, dessen Zusammensetzung auf das Verhalten der verwendeten Indikatorelektrode abgestimmt ist. Im Gegensatz dazu wird  $Zn^{2+}$  mit dem gleichen Reagenz, aber bei einem pH-Wert von ungefähr 4,5 titriert.

Bei komplexometrischen und Redox-Reaktionen hängt der Erfolg der Titration weitestgehend von der Einhaltung der Arbeitsbedingungen über den GESAMTEN TITRATIONSVERLAUF hinweg ab. Bei schlechten Ergebnissen ist der pH-Wert besonders am ANFANG und am ENDE der Analyse zu prüfen.

In der Regel ist die Wendepunkt-Titration für diese Reaktionen ideal.

### Fällungsreaktionen

Diese verhältnismäßig leicht durchzuführenden Reaktionen betreffen die Bestimmung von Halogenen (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) unter Verwendung von Silbernitrat oder die Bestimmung des Kations  $Ag^+$ . Sie laufen optimal bei leicht saurem pH (ungefähr pH 4,5) ab. Zu diesem Zweck werden manchmal organische Lösungsmittel wie Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) oder Aceton ( $CH_3COCH_3$ ) zugesetzt, um die Löslichkeit der gebildeten Ausfällung zu verringern und die Titrationsbedingungen zu verbessern.

Bei der Verwendung von verdünnten Reagenzien jedoch (Konzentration geringer als 0,02 M) erfolgt die Ausfällung sehr schleppend, und möglicherweise müssen die Arbeitsbedingungen optimiert werden (niedrigere Dosiergeschwindigkeit des Reagenz zum Beispiel).

Das Ausfällen von Hydroxiden ist etwas kritischer, da deren Löslichkeit sehr stark vom pH-Wert des Mediums abhängen kann.

# Wahl der richtigen Elektrode

Die Wahl von Indikator- und Referenzelektrode sollte im Einklang mit folgenden Kriterien stehen:

- ▶ **Eine Indikatorelektrode wählen**, welche die Zu- oder Abnahme der Konzentration des zu analysierenden Stoffs, des Titranten oder beider Stoffe misst.
- ▶ **Eine Referenzelektrode wählen**, die mit einem Elektrolyten gefüllt ist, der das Medium nicht beeinflusst. Spuren gelangen über den Diaphragma in die Lösung.
- ▶ **Eine Glasmembran** für die Referenzelektrode wählen, deren Verhalten mit den vordefinierten Kriterien kompatibel ist, damit eine korrekte Titration durchgeführt werden kann.

## pH-Messung

Die Entscheidung für zwei getrennte Elektroden oder eine kombinierte Elektrode wird eher aus praktischen als aus theoretischen Gründen getroffen. Glaselektroden eignen sich am besten als Indikatorelektroden für die pH-Messung. Ist der pH-Wert des vorgewählten Endpunkts größer als pH 9, ist es vorteilhaft, eine Elektrode mit niedrigem Alkalifehler zu verwenden.

Wird eine kombinierte Elektrode verwendet, so ist ein Ag/AgCl-Referenzelement für die meisten Anwendungen geeignet. Eine Ausnahme bildet die Säure-Base-Titration in Anwesenheit von TRIS (THAM) oder Ag<sup>+</sup>-Ionen. Hier ist die Verwendung einer Referenzelektrode mit doppelter Salzbrücke unter Verwendung von Kaliumnitrat zu empfehlen, um Reaktionen mit Cl<sup>-</sup>- oder Ag<sup>+</sup>-Ionen zu vermeiden.

Eine Ausfällung von AgCl während einer Säure-Base-Titration bewirkt eine Änderung des Potentials der Referenzelektrode, wodurch der pH-Wert der Lösung im Vergleich zur anfänglichen Kalibrierung verschoben wird. Das führt bei einer Endpunkt-Titration zu einem falschen Ergebnis.

## Redox-Messung

Auch hier wird meist der gleiche Indikatorelektrodentyp verwendet: eine Platinblech- oder Platindrahtelektrode, entweder kombiniert oder getrennt, meist in Verbindung mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode oder einer Kalomel-Referenzelektrode. In konzentrierter Schwefelsäure (chemischer Sauerstoffbedarf von Wasser) sollte eine Quecksilbersulfat-Elektrode als Referenzelektrode genutzt werden.

## Amperometrie

Diese Messmethode, auch bekannt unter "Dead Stop End Point Method", wird meist in der Jodometrie eingesetzt. Die bekannteste Anwendung ist aber die Karl-Fischer-Titration zur Bestimmung des Wassergehaltes in Proben. Dabei wird eine doppelte Platinelektrode verwendet.

## Komplexometrie

Ähnlich wie die für die Komplexometrie verwendeten Farbindikatoren sollte auch die für diese Art von Reaktion verwendete Indikatorelektrode für die zu titrierenden Ionen selektiv sein, zum Beispiel für Cu<sup>2+</sup> oder Ca<sup>2+</sup>. Wenn es keine selektive Elektrode gibt, sollte eine Elektrode aus dem Metall des zu analysierenden Kations genutzt werden.

Zum Beispiel kann eine auf EDTA ansprechende Quecksilber-elektrode durch Amalgamieren einer Silberelektrode hergestellt werden. Vor Beginn der Titration sollten mehrere Tropfen einer verdünnten Quecksilber-EDTA-Lösung zugefügt werden.

Die Silberstabelektrode kann leicht amalgamiert werden, indem der mit feinkörnigen Polierstreifen (BAO3- oder BSC3) gereinigte Silberstab 2 bis 3 Sekunden lang in sauberes Quecksilber getaucht wird. Beim Einsatz dieser Elektrode ist sicherzustellen, dass das Reaktionsmedium keine zu hohe Konzentration von Cl<sup>-</sup>-Ionen aufweist, da diese mit dem Quecksilber reagieren können. Erfordert die Methode die Verwendung eines NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl-Puffers, kann NH<sub>4</sub>Cl durch NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ersetzt werden.

## Fällungs-Titrationsen

Der häufigste Fall ist die Argentometrie. Verwenden Sie eine Silberelektrode zusammen mit einer Referenzelektrode, die keine Cl<sup>-</sup> Ionen enthält. Wählen Sie eine kombinierte Elektrode. Verwenden Sie eine Quecksilbersulfat-Referenzelektrode mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrolyt oder eine einfache Silberelektrode zusammen mit einer Referenzelektrode mit einer Elektrolytbrücke, die z. B. mit einer KNO<sub>3</sub>-haltigen Leitflüssigkeit gefüllt werden kann.

## Verbindung der Referenzelektrode

Für die meisten Zwecke ist eine Verbindung mit einem Diaphragma vollkommen ausreichend. Jedoch ist für Medien, die ein solches Diaphragma leicht zusetzen können oder für Fällungsreaktionen, die zur Bildung unlöslicher Kolloide führen, eine Verbindung mit großem Durchfluss und großer Kontaktfläche (Schliff- oder Ringdiaphragma) besser geeignet. Die Qualität dieser Verbindung ist zum großen Teil entscheidend für die Reproduzierbarkeit und manchmal für die Stabilität der Messung.

## Wartung der Elektroden

Bei der Endpunkt-Titration muss die Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Ansprechens der genutzten Elektroden gewährleistet sein. Das Titrationsergebnis hängt direkt von der zugegebenen Titrantmenge zum Erreichen des vorgegebenen pH-Werts bzw. Potentials ab und nicht etwa von der Form der Titrationskurve, wie dies bei einer automatischen Wendepunkt-Titration der Fall wäre.

Vor der Durchführung von pH-Messungen müssen deshalb die im Endpunkt-Bereich eingesetzten Elektroden sorgfältig kalibriert werden. Nach einer Reihe identischer Analysen ist der Zustand der Elektroden durch Zugabe eines Prüfmusters (Qualitätskontrolle) zu prüfen oder aber es muss systematisch vor Beginn jeder Titration das von den Elektroden angezeigte Potential kontrolliert werden.

Platinelektroden können nicht kalibriert werden. Sie können jedoch mit Redox-Puffern mit bekannten Merkmalen oder mithilfe einer Qualitätskontrolle geprüft werden. Gleiches gilt für andere Indikatorelektroden. Eine kurze Überprüfung der Stabilität der Messung und der zum Erreichen eines stabilen Messwertes erforderlichen Zeit liefert Hinweise über den Zustand der Verbindung der Referenzelektrode.

### Grundsätzliches

Ausführliche Informationen zur Instandhaltung, Lagerung und Verwendung der einzelnen Elektroden finden Sie in den jeder Elektrode beigegeführten Bedienungsanleitungen.

#### Kombinierte Glas-/Referenzelektroden

Nicht benutzte Elektroden sind in der empfohlenen Lösung aufzubewahren. Bei kombinierten pH-Elektroden mit einer gesättigten KCl-Lösung kann das Elektrodenpflege-Kit GK ANNEX verwendet werden, um die Elektroden im optimalen Zustand zu halten.

#### Referenzelektroden

Der entsprechende Elektrolyt ist regelmäßig nachzufüllen. Nicht benutzte Elektroden sind in der empfohlenen Lösung aufzubewahren.

#### Glaselektroden

Von Zeit zu Zeit mit Reinigungslösung RENOVO X oder RENOVO N reinigen. Nicht benutzte Elektroden sind – je nach Grad der Verschmutzung – in destilliertem Wasser aufzubewahren.

#### Metallelektroden

Silber-Elektroden müssen nach der Titration nur mit destilliertem Wasser gespült werden. Platinelektroden müssen eventuell mit feinkörnigem Schleifpapier mit 0,3  $\mu$  oder 3  $\mu$  gereinigt werden. Doppelte Platinelektroden erfordern keine besondere Wartung, sollten jedoch sauber gehalten werden.

## Warum die Titration automatisieren?

Eine manuelle Titration konfrontiert den Bediener mit einer Reihe von Schwierigkeiten, deren Auflösung zeitraubend sein kann, auch wenn der Äquivalenzpunkt mit den Möglichkeiten elektrochemischer Methoden bestimmt wird.

Die größten Einschränkungen der manuellen Titration sind nachfolgend aufgeführt:

- ▶ etwaige Schwierigkeiten bei der Interpretation einer Punkt für Punkt erstellten Kurve, welche einen oder mehrere schlecht definierte Wendepunkte beschreibt,
- ▶ Nicht-Reproduzierbarkeit von Ergebnissen durch Faktoren, die nicht kontrolliert werden können,
- ▶ Risiko von menschlichen Umsetzungsfehlern.

Ein Titrierautomat kann dem Bediener alle mühsamen Arbeiten abnehmen, insbesondere:

- ▶ effektive Dosierung des Titranten entsprechend den Anforderungen des Bedieners und der Reaktion, die für die Titration verwendet wird,
- ▶ richtige Messung des Elektrodensignals, unabhängig von der angewandten Methode,

- ▶ mathematisch reproduzierbare Auswertung der Titrationskurven, die im Speicher des Titrators als Wertepaare bestehend aus Potential bzw. gemessenem Strom und Titrantvolumen abgelegt werden, führt zur Sicherheit des Ergebnisses,
- ▶ sichere Übertragung der Endergebnisse und Rohdaten für eventuelle Nachbearbeitung.

Ein moderner automatischer Titrator ist nicht nur ein Instrument zur Durchführung einer beliebigen Titration. Er ist ein unersetzliches Hilfsmittel für Laboratorien, die gemäß den Regeln guter Laborpraxis (GLP) arbeiten und bei denen deshalb die Qualität der Rückverfolgbarkeit und Aufzeichnung der Ergebnisse an erster Stelle stehen.

# Titration mit Bestimmung eines vorzugebenden Endpunkts

Die Titration zu einem vorgewähltem Endpunkt ist eine gängige Methode, doch genaue und reproduzierbare Ergebnisse lassen sich nur unter bestimmten Bedingungen ermitteln.

## Wann benutzt man die Endpunkt-Titration?

Bei dieser Methode wird dem zu analysierenden Stoff solange Titrant zugegeben, bis das vorgewählte Potential bzw. der pH-Wert von einer Indikatorelektrode gemessen wird. Das zugegebene Titrantvolumen entspricht dem Äquivalenzpunkt zwischen dem zu analysierendem Stoff und dem Titranten.

Folgende Bedingungen sind von Bedeutung:

- ▶ schnelle und vollständige Reaktion zwischen Analyt und Titrant,
- ▶ einfache Bestimmung des pH-Werts oder Potentials am vorgewählten Endpunkt,
- ▶ zuverlässige Indikatorelektrode,
- ▶ Reproduzierbarkeit des Potentials (oder pH-Werts) am vorgewählten Endpunkt bei aufeinanderfolgenden Experimenten,
- ▶ gut ausgeprägte Titrationskurve in der Umgebung des Äquivalenzpunkts.

Der Einfluss der Kurvenform auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse einer Endpunkt-Titration ist in den Diagrammen 2A und 2B dargestellt. Es werden die beiden häufigsten Formen von Titrationskurven gezeigt. **Diagramm 2A** ist die typische Kurve für die Titration einer schwachen Säure oder Base mittels einer starken Base oder Säure, während **Diagramm 2B** die Kurve der Titration einer starken Säure mit einer starken Base zeigt.

Die Diagramme veranschaulichen, dass bei einer Titration wie der in Diagramm 2A gezeigten der Sollwert des vorgegebenen Endpunkts und dessen Reproduzierbarkeit sehr genau eingehalten werden müssen, um dieselbe akzeptable Unsicherheit  $\Delta(v)$  zu erreichen.

Sind diese Bedingungen erfüllt, ist die Titration zu einem vorgewählten Endpunkt eine nützliche Methode, da sie:

- ▶ leicht programmierbar,
- ▶ schnell durchführbar und
- ▶ wirtschaftlich ist, da lediglich die benötigte Menge an Reagenz verbraucht wird.

Die obigen Faktoren treffen auf alle Titratoren der TITRALAB Familie zu, die eine -Titration mit vorgegebenem Endpunkt durchführen können.

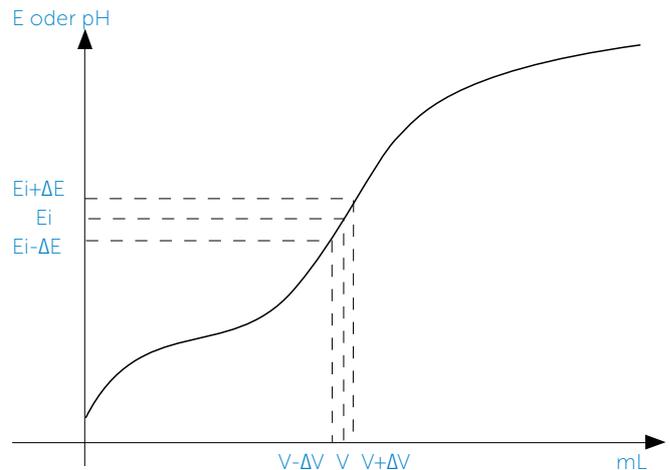


Diagramm 2A

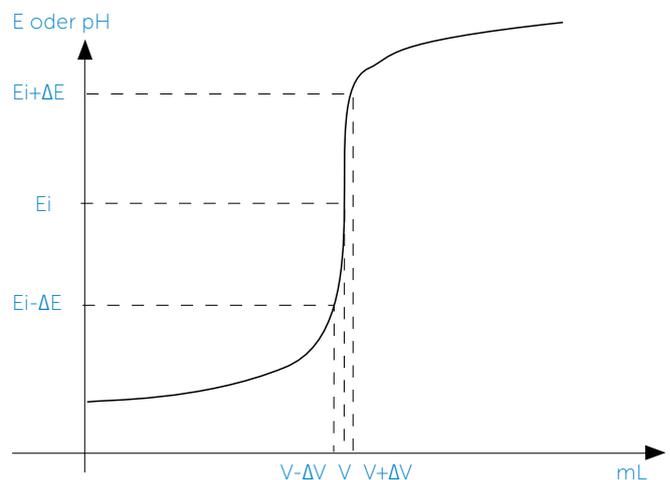


Diagramm 2B

# Bestimmung der Titrationsparameter

Zusätzlich zu den Probandaten (Gewicht bzw. Volumen) und den für die Berechnung der Resultate notwendigen Daten, wie Messeinheit und Titrantkonzentration, müssen der Endpunkt und die Steuerparameter für die Burette (Anfangsgeschwindigkeit und Verlangsamung beim Annähern an den Endpunkt) vorgegeben werden.

## Bestimmung des vorzugebenden Endpunkts

Der Wert kann in wissenschaftlicher Literatur zu dem Thema nachgesehen oder mit einfacher Laborpraxis bestimmt werden. Bei der pH-Messung ist die Kenntnis des Farbwechselbereichs eines zuvor benutzten Farbindikators ein ungefährer Anhaltspunkt für den zu bestimmenden Äquivalenzpunkt.

Eine andere Möglichkeit ist die Durchführung einer manuellen oder automatischen Titration mit Aufzeichnung der entsprechenden Kurve oder Notieren der erfassten Messpunkte. Durch die Untersuchung dieser Punkte kann leicht der Wendepunkt der Titrationskurve bestimmt werden. Dieser entspricht der größten Potential- bzw. pH-Änderung bezogen auf ein vorgegebenes Titrantvolumeninkrement (Diagramm 3).

Sind die zugegebenen Inkremente hinreichend klein, so kann geschrieben werden:

$$E \text{ oder pH (Endpunkt)} = E(i) + \Delta E_{\max} / 2$$

Ist  $E(i)$  der Potentialwert (oder pH-Wert), der unmittelbar vor der größten Änderung notiert worden war, ist dies äquivalent zur Bestimmung des Potentials oder pH-Werts. Der Wert entspricht dem Maximum der Ableitung  $d(E \text{ oder pH})/d(\text{vol})$  der Titrationskurve.

## Die Titrantburette

Bei der Titrantzugabe während der Titration muss das Ansprechen der Indikatorelektrode berücksichtigt werden, welches seinerseits von der Reaktion des zu analysierenden Stoffs mit dem Titranten abhängt. In den meisten Fällen muss ein Kompromiss zwischen der Analysegeschwindigkeit und der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Ergebnisse gefunden werden. Zur Bestimmung der Buretteparameter ist eine gute Kenntnis der Titrationskurve und der Arbeitsweise des Titrators erforderlich.

Wenn die Funktionen des Titrators es zulassen, kann die Titration mit einer recht hohen Dosiergeschwindigkeit gestartet werden. Diese Geschwindigkeit wird beim Annähern an den Endpunkt, wo sich das gemessene Potential schneller ändert, gedrosselt. Dadurch wird die Analysezeit ohne „Übertitrieren“ des Endpunkts optimiert.

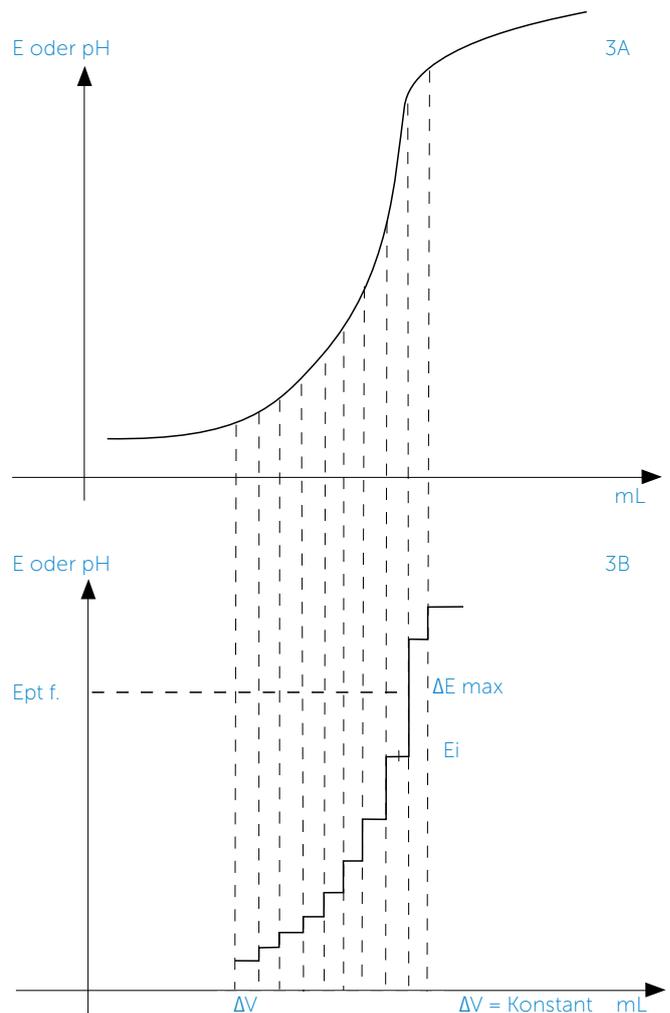


Diagramm 3A: Die Titrationskurve

Diagramm 3B: Reihe notierter Punkte ( $E \text{ oder pH} = f(\text{vol})$ ) für konstante Titrantzugaben

# Arten der Titrantzugabe

## Inkrementelle Reagenzzugabe

Diese Zugabeart entspricht der manuellen Arbeitsweise mit einer Auslaufbürette und einem pH-/mV-Meter:

- ▶ Messung des durch die Messelektrode/Referenzelektrode angezeigten Potentials,
- ▶ Zugabe eines Inkrements des Reagenzvolumens,
- ▶ Abwarten, bis sich das Elektrodenpotential stabilisiert hat oder die maximal festgelegte Verzögerungszeit abgelaufen ist,
- ▶ Aufzeichnung des gemessenen Potentials und des zudosierten Volumens,
- ▶ Zugabe des nächsten Inkrements des Reagenz-Volumens usw.

Jedes zusätzliche Titrant-Inkrement erzeugt einen Punkt auf der Titrationskurve.

## Monotone inkrementelle Zugabe

**Dies ist die am einfachsten zu verwendende Dosiermethode.**

Alle Inkremente sind identisch und die Größe des Inkrements hängt nicht von der Änderung des gemessenen Potentials ab (Diagramm 5). Diese Dosiermethode begrenzt die Anzahl der Dosierschritte und ermöglicht in vielen Fällen eine minimale Titrationszeit.

Diese Art der Reagenzzugabe ist geeignet für:

- ▶ schnelles Aufzeichnen einer neuen Titrationskurve,
- ▶ Durchführung von Titrationsen mit unregelmäßiger Reaktionsgeschwindigkeit. Das häufigste Beispiel hierfür sind Titrationsen, bei denen Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ )

verwendet wird, da ihre Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen katalysiert wird. Solche „selbst-katalysierenden“ Titrationsen haben zu Beginn der Titration eine verhältnismäßig langsame Reaktionsgeschwindigkeit, die dann im Verlauf der Titration zunimmt.

- ▶ Die Titrationszeit wird vollständig unter Kontrolle gehalten. Da der Bediener die Anzahl der Inkremente kennt, die zum Erreichen eines gegebenen Volumens erforderlich sind, kann das Stabilitätskriterium zwischen zwei Inkrementen auf Null gesetzt werden. Bei nachfolgenden Inkrementen wird dann nur die maximale Stabilitätszeit berücksichtigt.
- ▶ Dadurch vereinfacht sich die manuelle Auswertung einer Titrationskurve (aufgrund der monotonen Volumenänderung ist die anschließende Auswertung der Daten einfacher).

Jedoch kann der Äquivalenzpunkt vom automatischen Titrator genauer bestimmt werden, wenn die Größe der Inkremente verringert wird, was jedoch eine Verlängerung der Titrationszeit zur Folge hat.

## Dynamische inkrementelle Zugabe

Die Größe der zugegebenen Inkremente hängt von der Form der Kurve ab. Diese Dosiermethode ermöglicht eine Optimierung der Titrationszeit und der Genauigkeit am Äquivalenzpunkt. Sie ist leicht einsetzbar und ideal für Titrationsen mit nur einem Äquivalenzpunkt oder mehreren gut voneinander getrennten Äquivalenzpunkten.

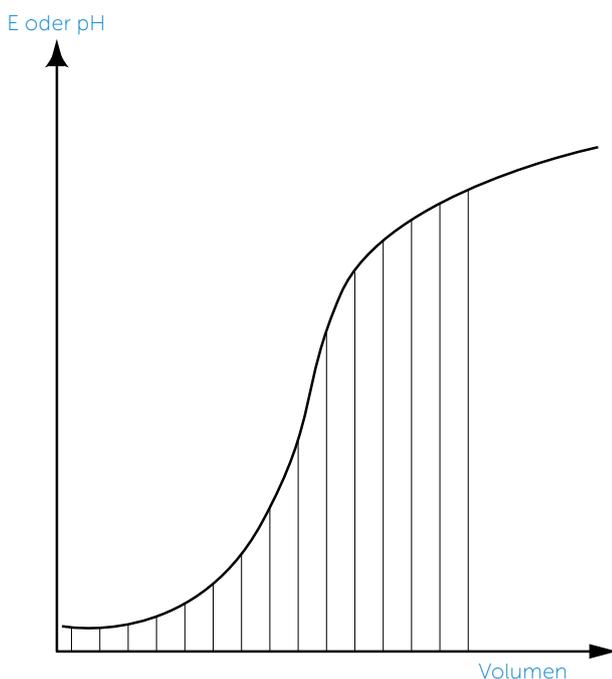


Diagramm 5: Monotone inkrementelle Zugabe

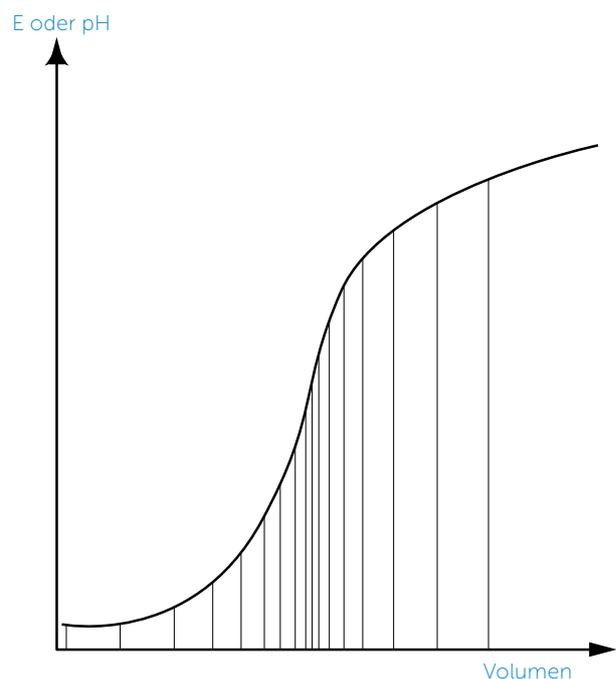


Diagramm 6: Dynamische inkrementelle Zugabe

# Durchführen von Berechnungen mit der Serie TITRALAB AT1000

Sowohl für Endpunkt-Titrationen als auch für Wendepunkt-Titrationen muss das zudosierte Titrantvolumen bekannt sein, um es anschließend zum gewünschten Endergebnis weiterberechnen zu können, z. B. eine Konzentration in der vom Bediener gewünschten Einheit.

Die Serie AT1000 ist mit allen international gängigen Einheiten programmiert, um die Konzentration des Titranten, volumetrische und gravimetrische Einheiten sowie die entsprechenden Berechnungsformeln darzustellen.

## Verwendung molarer Einheiten

**Die Titrantkonzentration wird heute meist in molaren Einheiten ausgedrückt** (mol/L oder mmol/L). Der Bediener trägt einfach die Reaktionsgleichung in die für den **Ergebniskoeffizienten vorgesehene Zeile** ein, sodass die Methodenprogrammierung die Stöchiometrie der Reaktion berücksichtigen kann.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Vorgehensweise:

Bestimmung der Konzentration einer einwertigen Säure durch Titration mit NaOH (1 H<sup>+</sup> reagiert mit 1 OH<sup>-</sup>)

- Koeffizienten: 1 Probe und 1 Titrant

Bestimmung der Konzentration einer zweiwertigen Säure (2 Säurefunktionen gleichzeitig titriert (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaOH)).

- Koeffizienten: 1 Probe und 2 Titranten

Bestimmung der Konzentration eines zweiwertigen Kations durch Titration mit EDTA (Ca<sup>2+</sup> mit EDTA).

- Koeffizienten: 1 Probe und 1 Titrant

Bestimmung der Konzentration eines zweiwertigen Kations durch Ausfällen seines Hydroxids (Ni<sup>2+</sup> mit NaOH).

- Koeffizienten: 1 Probe und 2 Titranten

Durch Eingeben der molaren Masse kann das Ergebnis dann einfach als Volumen- oder Gewichtseinheit ausgegeben werden.

## Verwendung normaler Einheiten

Der Begriff der Normalität, die auf den Variationen in der Oxidationsstufe der Spezies basiert, wird heute weniger verwendet.

Dementsprechend ist eine 0,1 M (oder 0,1 mol/L) KMnO<sub>4</sub>-Lösung gleich einer 0,5-N-Lösung (oder 0,5 eq/L), da in den meisten Redox-Gleichungen der Übergang von einer Oxidationsstufe von +7 zu +2 erfolgt.

In diesem Fall müssen die einzugebenden Koeffizienten, die bei der betrachteten Reaktion ausgetauschte Anzahl an Elektronen berücksichtigen. Es wird daher nicht empfohlen, molare Einheiten und Äquivalenzeinheiten zu mischen.

Die obigen Angaben sind einfache Richtlinien. Die Anwendungsberichte und die technische Unterstützung bieten Antworten zu spezifischeren Problemen.

## Verwendung von Gleichungen

Sie können ein Ergebnis in einer Einheit erhalten, die nicht dem SI-System entspricht, oder das anhand einer komplexen Berechnung erzeugt wird, indem besondere Programmanweisungen befolgt werden.

## Probenhandling

Die Probe wird vor der Analyse oft in einer bestimmten Menge Lösungsmittel in einem Messkolben aufgelöst. Für die Titration wird dann ein Aliquot dieses Volumens als Probe eingesetzt. Der automatische Titrator berechnet nach Eingabe der Probenmenge ein auf die Probeneinheit bezogenes Ergebnis.

# Schlussfolgerung

Die automatische Titration bleibt bei zahlreichen Anwendungen eine der beliebtesten Analysetechniken:

- ▶ Säureanalysen in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungen,
- ▶ Redox-Titration,
- ▶ Fällungsreaktionen,
- ▶ Komplexometrie.

Da diese Methode verhältnismäßig einfach anwendbar und kostengünstig einzurichten und zu betreiben ist, kommt sie in den meisten Industriezweigen zur Anwendung:

- ▶ Nahrungsmittel und Getränkeindustrie,
- ▶ Wasseranalyse,
- ▶ Petrochemie,
- ▶ Pharmazeutika,
- ▶ Oberflächenbehandlung und Galvanisierungsbäder..

Die neuen automatischen Titratoren der Serie TITRALAB AT1000 decken alle diese Anwendungen ab. Sie werden komplett mit anwendungsspezifischen Anwendungspaketen geliefert, in denen alles Zubehör und die erforderlichen Elektroden enthalten sind, um sofort anzufangen. Weitere Einzelheiten und alle aktuellen Informationen und Updates finden Sie auf unserer Website.

## Serie TITRALAB AT1000



Bei dem Modell AT1000 handelt es sich um ein automatisches Titrationssystem, das mithilfe voreingestellter Methoden auf Tastendruck präzise Ergebnisse liefert – schnell und zuverlässig.

- ▶ Bereit für die Verwendung von Anwendungskits für Ihre Parameter in Wasser, Nahrungsmitteln, Getränken und in der Petrochemie
- ▶ Optimierte Analysemethoden sind bereits vorprogrammiert
- ▶ Enthält GLP-Funktionen für die Rückverfolgbarkeit von Ergebnissen und Kalibrierung
- ▶ Einfacher Export von Daten und Methoden auf einen USB-Datenträger (kompatibel mit dem Excel-Format)
- ▶ Karl Fischer-Modell KF1000 erhältlich