

Coulometrische KF-Titration

Troubleshooting

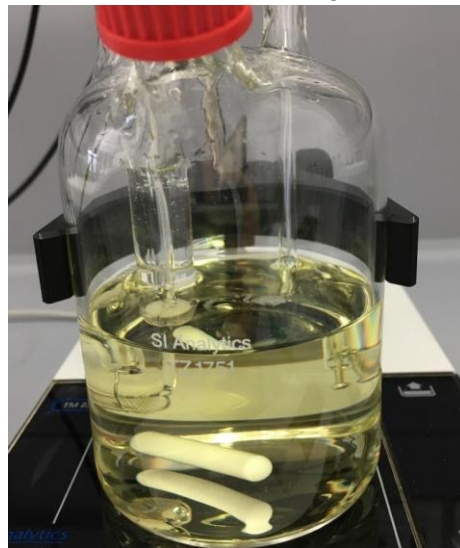
Beschreibung

Die coulometrische Karl Fischer Titration ist für den Anwender eine recht angenehme Sache: Die Probe wird in die Titrierzelle gespritzt, nach Titrationsende ist das System direkt wieder bereit für die nächste Probe. Der Anwender hat im Normalbetrieb – außer bei einem Reagenzwechsel – keinen direkten Kontakt mit den Chemikalien.

Doch was, wenn es mal nicht so funktioniert wie es soll? In diesem Leitfaden beschreiben wir die häufigsten Fehler, die bei coulometrischen KF-Titrationen auftreten können und deren Behebung.

Grundsätzliches

Die Titrierzelle muss ausreichend mit dem Reagenz gefüllt sein, so dass die Pole von Generator- und Indikatorelektrode von Flüssigkeit komplett bedeckt sind. Bei den Titrierzellen TZ 1751 und TZ 1754 liegt die ideale Füllmenge bei ca. 140 ml. Der Flüssigkeitspegel sollte zwischen der Beschriftung SI Analytics und TZ 1751 bzw. TZ 1754 liegen.



Bei Verwendung einer Generatorelektrode ohne Diaphragma (TZ 1752) muss ein Reagenz verwendet werden, das für Generatorelektroden ohne Diaphragma geeignet ist.

In Generatorelektroden mit Diaphragma (TZ 1753) muss in geeigneter Katholyt eingefüllt werden. Die ideale Füllmenge liegt bei ca. 4 ml. Der Pegel des Katholyten sollte über dem des Anolyten liegen.

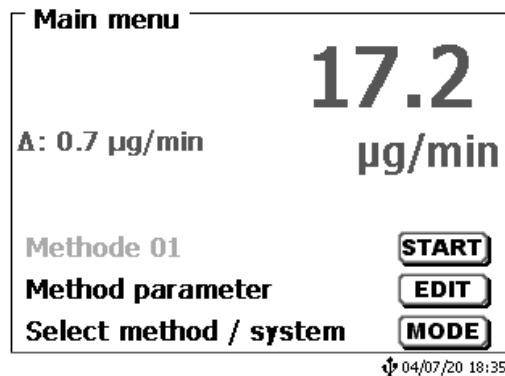
Es muss ausreichend stark gerührt werden. In der Flüssigkeit soll durch das Rühren ein deutlicher Kegel entstehen, ohne dass viele Luftblasen in die Flüssigkeit gezogen werden.



Bei Problemen mit der coulometrischen KF – Titration sollte zuerst ein Wasserstandard (ein Standard mit einer Konzentration von 1 mg/g bietet sich an) titriert werden, um auszuschließen, dass lediglich die Probenmatrix zu Problemen führt.

Grunddrift zu hoch, die Startdrift wird nicht erreicht

Problem: Nach einer Titration erreicht die Drift nicht mehr die Startdrift (meist 10 µg/min), sie bleibt dauerhaft zu hoch. Die Grunddrift ist das Wasser, das in die Titrierzelle gelangt und dort „wegtitriert“ wird.



Für eine zu hohe Drift können verschiedene Ursachen verantwortlich sein – oft ist es verbrauchtes Trockenmittel, eine undichte Titrierzelle, Nebenreaktionen oder auch nur ein verbrauchtes Reagenz.

Verbrauchtes Trockenmittel

Eine häufige Ursache für eine zu hohe Grunddrift ist verbrauchtes Trockenmittel. Dadurch gelangt Feuchtigkeit aus der Luft in die Titrierzelle, die Drift steigt. Bei einer hohen Grunddrift sollte zunächst das Trockenmittel ausgetauscht und die Zelle auf Dichtigkeit geprüft werden.

Undichte Titrierzelle

Ist die Titrierzelle nicht richtig dicht, gelangt Feuchtigkeit aus der Luft in die Titrierzelle, die Drift steigt. Häufig ist das Septum, durch das die Proben eingespritzt werden, verschlissen und muss

ausgetauscht werden. Spätestens wenn sich sichtbare Löcher im Septum zeigen, muss dieses gewechselt werden.



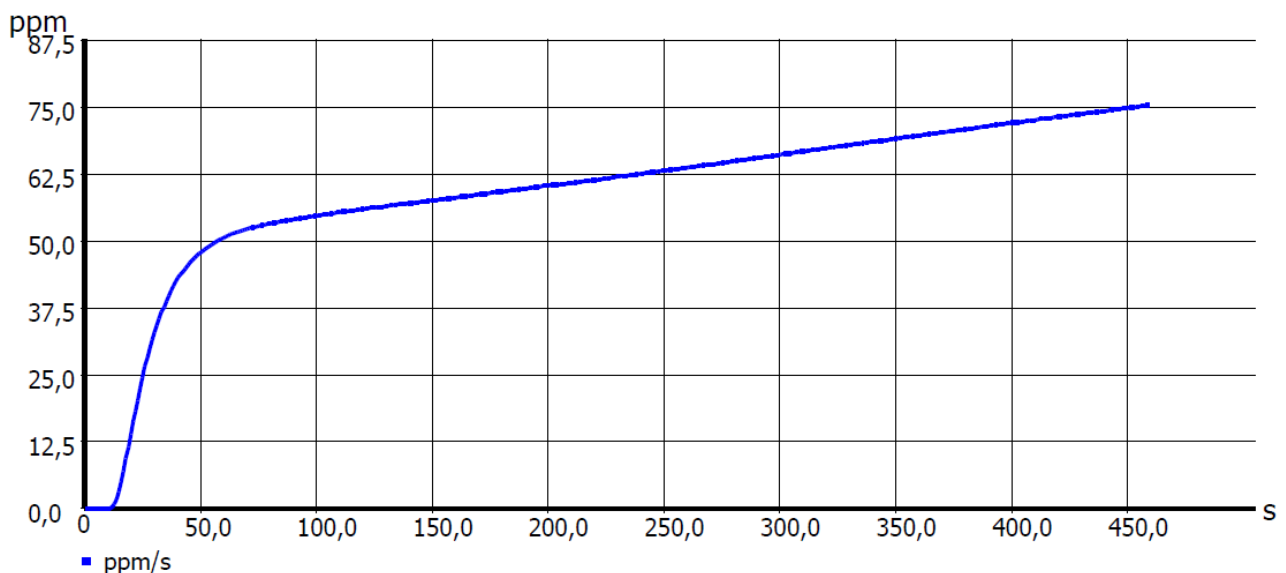
Abb.: Das verschlissene Septum (links) muss ausgetauscht werden.

Seltener ist die Undichtigkeit an den Schliffverbindungen der Titrierzelle zu finden. Die Schliffe sollten gereinigt und ggf. leicht gefettet werden. Es sollte nur hochwertiges Silikonfett zum Einsatz kommen und das Fett sollte sparsam (!) nur im oberen Drittel des Schliffes aufgebracht werden.

Bei Verwendung einer Pumpe zum Reagenzwechsel muss beachtet werden, dass durch die Schläuche immer etwas Feuchtigkeit in die Titrierzelle gelangt. Die Grunddrift ist hier immer etwas höher. Es ist besser, die Schläuche nach Reagenzwechsel zu entfernen und die Öffnung mit einem Stopfen zu verschließen.

Nebenreaktionen

Unter Nebenreaktionen versteht man Reaktionen von Probenbestandteilen mit dem KF Reagenz. Meist täuschen Nebenreaktionen durch den Verbrauch von Iod einen zu hohen Wassergehalt vor.



Nebenreaktionen zeigen z.B. Aldehyde und Ketone, aber auch einige Additive, wie sie in Motorölen verwendet werden. Manche Nebenreaktionen lassen sich durch Verwendung geeigneter Reagenzien unterdrücken, z.B. können Aldehyde und Ketone bei Verwendung spezieller Reagenzien titriert werden. Bei anderen Nebenreaktionen, z.B. von Öl-Additiven oder stark basischen Oxiden, ist das nicht möglich. Der Wassergehalt solcher Stoffe kann nur bestimmt werden, in dem das enthaltene Wasser in einem KF-Ofen ausgeheizt und in die Titrierzelle überführt wird.

Hat man eine Probe die Nebenreaktionen zeigt in der Titrierzelle, so hilft nur warten auf das Ende der Nebenreaktion (erreichen der Startdrift) oder besser ein Reagenzwechsel.

Drift steigt nicht nach Probenzugabe

Bei einer gut arbeitenden Titrierzelle steigt die Drift nach Zugabe von einigen mg Wasser auf deutlich über 1000 $\mu\text{g}/\text{min}$. Bei guten Bedingungen werden mit der Generatorelektrode ohne Diaphragma auch bis zu 1500 $\mu\text{g}/\text{min}$ erreicht.

Bei speziellen Reagenzien, z.B. für Aldehyde und Ketone, kann die Drift auch unter 1000 $\mu\text{g}/\text{min}$ bleiben. Auch bei Proben mit sehr geringem Wassergehalt bleibt die Drift niedriger.

Steigt die Drift nach Probenzugabe nicht wie gewohnt deutlich an, kann dies mehrere Ursachen haben.

Häufigste Ursachen sind ein verbrauchtes Reagenz oder ein verbrauchter Katholyt, selten eine defekte Generator- oder Indikatorelektrode

Abhilfe: Reagenz wechseln, ggf. Katholyt auffüllen oder wechseln. Elektroden prüfen.

Titratoren titriert über

Titriert der Titratoren über, ist das Reagenz durch den Iod-Überschuss dunkelbraun verfärbt. Die dunkelbraune Farbe verschwindet nach Zugabe von etwas Wasser.



Häufigste Ursachen sind ein verbrauchtes oder ungeeignetes Reagenz, oder eine defekte oder verschmutzte Indikatorelektrode.

Abhilfe: Indikatorelektrode prüfen, ggf. Reinigen (auch die Kontakte der 4mm Anschlussstecker).

Titration stoppt nach Eingabe der Einwaage

Der Titratoren beendet die Titration kurz nach Probenzugabe und Eingabe der Einwaage mit einem Ergebnis 0 μg , obwohl die Probe Wasser enthält. Danach ist die Drift oft noch sehr hoch.

Tritt dieser Effekt auf, so liegt dies meist an einer zu geringen Mindesttitrationszeit.

Die Mindestzeit läuft ab dem Start der Titration. Erfolgt die Zugabe der Probe nicht innerhalb der Mindestzeit, so sind am Ende der Mindestzeit die End-Bedingungen erfüllt, die Titration wird beendet, der Titratoren wartet nur noch auf die Eingabe der Einwaage. Danach werden die Berechnungen durchgeführt.

Abhilfe: Probe innerhalb der Mindestzeit zugeben, gegebenenfalls Mindestzeit erhöhen.

Elektroden reinigen und prüfen

Die hier beschriebenen Tests sollten nur mit frischen Reagenzien durchgeführt werden.

Generatorelektrode TZ 1752 / TZ 1753

Die Generatorelektrode produziert an der Anode (das untere Platinnetz) Iod, an der Kathode (ein Platinplättchen an der Unterseite des inneren Glasrohres) entsteht Wasserstoff.

Die Platindrähte der Anode dürfen nicht mechanisch belastet werden. Durch biegen an diesen Drähten kann die Durchführung der Drähte durch den Glaskörper undicht werden – eindringendes Reagenz führt zur Zerstörung der Elektrode.

Sichtprüfung:

- Keine Verschmutzungen / Ablagerungen, Platinteile silbrig-glänzend.
- Keine braune Flüssigkeit im inneren Glasrohr.
- Keine Schäden am Glaskörper.
- Anschlussstecker sauber, nicht korrodiert.



Reinigung:

Generator- und Indikatorelektrode bestehen aus Glas und Platin, sind also chemisch sehr beständig. Allerdings sollten die Platinteile nicht mechanisch belastet werden, da die Durchführung durch das Glas dadurch undicht werden kann.

Prinzipiell kann zur Reinigung alles eingesetzt werden, was diese Materialien nicht angreift. Bei Verunreinigungen, die sich nicht mit Wasser, Ethanol, Isopropanol oder Aceton entfernen lassen, kann man alkalische Reinigungsmittel, konz. Salpetersäure oder Chromschwefelsäure einsetzen. Zur Reinigung des Diaphragmas sollte die Elektrode einige Stunden in der Reinigungslösung stehen. Nach der Reinigung wird die Elektrode mit dest. Wasser und anschließend mehrmals Methanol oder Ethanol gespült. Die Elektrode kann bei leicht erhöhter Temperatur (max. 80°C) getrocknet werden.

Zur Reinigung der 4mm Bananenstecker am Anschlusskabel kann Isopropanol oder Aceton verwendet werden. Der Federkontakt sollte bei der Reinigung etwas bewegt werden.

Funktionsprüfung:

Zur Funktionsprüfung wird eine betriebsbereite Titrierzelle mit frischem Reagenz benötigt. Der Rührer wird abgeschaltet und das Kabel der Indikatorelektrode vom Titrator getrennt. Jetzt sollten sich an der Anode braune Schlieren (Iod) bilden und an der Kathode im Innern der Elektrode Gasbläschen aufsteigen:



Bilden sich nur wenige Gasbläschen und keine braunen Schlieren, ist die Generatorelektrode oder das Elektrodenkabel defekt und muss ausgetauscht werden.

Indikatorelektrode KF 1150

Sichtprüfung:

- Keine Verschmutzungen / Ablagerungen, Platinpins silbrig-glänzend.
- Keine Flüssigkeit im Glasrohr.
- Keine Schäden am Glaskörper.
- Platinpins nicht zusammengebogen.
- Anschlussstecker sauber, nicht korrodiert.



Sind die beiden Platinpins der Elektrode zusammengebogen, so können diese vorsichtig (!) auseinandergebogen werden.

Reinigung:

Prinzipiell kann zur Reinigung alles eingesetzt werden, was Glas und Platin nicht angreift. Bei Verunreinigungen, die sich nicht mit Wasser, Ethanol, Isopropanol oder Aceton entfernen lassen, kann man alkalische Reinigungsmittel, konz. Salpetersäure oder Chromschwefelsäure einsetzen. Nach der Reinigung wird die Elektrode mit dest. Wasser und anschließend mehrmals Methanol oder Ethanol gespült. Die Elektrode kann bei leicht erhöhter Temperatur (max. 80°C) getrocknet werden.

Zur Reinigung der 4mm Bananenstecker am Anschlusskabel kann Isopropanol oder Aceton verwendet werden. Der Federkontakt sollte bei der Reinigung etwas bewegt werden.

Funktionsprüfung:

Zur Funktionsprüfung wird eine betriebsbereite Titrierzelle mit frischem Reagenz und intakter Generatorelektrode benötigt.

Die Indikatorelektrode wird aus der Titrierzelle entfernt. Steigt die Drift jetzt deutlich an, ist die Indikatorelektrode in Ordnung.

Steigt die Drift nicht, trennt man das Kabel der Indikatorelektrode vom Titrator. Die Drift sollte jetzt steigen. In diesem Fall hat die Elektrode einen Kurzschluss, meist sind die beiden Platinpins zusammen gebogen.

Steht keine betriebsbereite Titrierzelle zur Verfügung oder ist unklar, ob die Generatorelektrode funktioniert, lässt sich die Indikatorelektrode auch wie folgt prüfen:

Die Anschlüsse für die Generatorelektrode am Titrator werden kurzgeschlossen. Hierzu eignet sich ein Kabel mit beidseitig 4mm Bananensteckern oder notfalls ein Stück Draht. Die Indikatorelektrode wird vom Titrator getrennt. Die Drift steigt jetzt auf ca. 1500 µg/min.

Die Indikatorelektrode wird an den Titrator angeschlossen. Die Drift sollte bei ca. 1500 µg/min bleiben.

Fällt die Drift jetzt auf ca. 0 µg/min, hat die Elektrode einen Kurzschluss. Meist sind nur die beiden Platinpins zusammen gebogen (z.B. durch einen springenden Rührfisch). Die Platinpins können vorsichtig (!) auseinandergebogen werden.

Bleibt die Drift bei ca. 1500 µg/min, werden die beiden Platinpins vorsichtig mit einem Stück Draht kurzgeschlossen. Die Drift sollte jetzt bei intakter Indikatorelektrode langsam auf ca. 0 µg/min fallen.



Bleibt die Drift trotz kurzgeschlossener Indikatorelektrode bei ca. 1500 µg/min, werden die Anschlussstecker der Elektrode mit Aceton oder Isopropanol gereinigt. Bringt dies keine Verbesserung, ist die Elektrode defekt und muss ausgetauscht werden.