

KF-Titration mit Ofen TO 7280

Troubleshooting

Beschreibung

Die coulometrische Karl Fischer Titration mit dem Headspace-Ofen TO7280 ist für den Anwender ein sehr angenehmes Arbeiten: Die Probe wird in ein Vial gegeben und verschlossen. Das Wasser wird ausgeheizt und durch ein Trägergas in die Titrierzelle überführt. 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 im Bereich des Headspace-Ofens TO 7280 auftreten können und deren Behebung. Für Fehler, die die Titration selbst oder die Titrierzelle betreffen, empfehlen wir unsere Applikation „Coulometrische KF-Titration Troubleshooting“.

Grundsätzliches

Die Titrierzelle muss ausreichend mit dem Reagenz gefüllt sein, so dass die Kontakte von Generator- und Indikatorelektrode von Flüssigkeit komplett bedeckt sind.

Es muss ein für den Betrieb mit Ofen geeignetes Reagenz verwendet werden. Diese Reagenzien sind weniger flüchtig als normale Reagenzien.

Es muss eine Temperatur gewählt werden, die zum verwendeten Standard bzw. der Probe passt. Bei Inbetriebnahme des Ofens kann es einige Zeit dauern, bis die Startdrift niedrig genug ist – das komplette System muss zunächst trocknen.

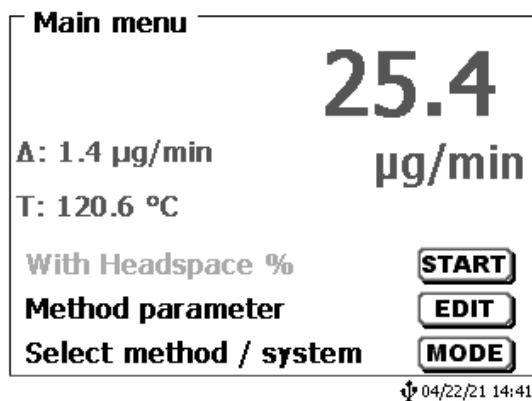
Bei Problemen sollte zuerst ein flüssiger Wasserstandard (ein Standard mit einer Konzentration von 1 mg/g bietet sich an) direkt in der Titrierzelle, ohne Ofen, titriert werden, um auszuschließen, dass ein Problem mit der Titrierzelle bzw. dem Reagenz vorliegt. Verbrauchte Reagenzien führen häufig zu sehr niedrigen Wiederfindungsraten.

Anschließend wird ein Ofen – Standard titriert. Ofenstandards für verschiedene Temperaturbereiche sind erhältlich. Es sollte ein Standard verwendet werden, der für den Temperaturbereich, in dem die Probe titriert wird, geeignet ist.

Grundsätzlich sollte immer der Blindwert der leeren Vials bestimmt werden. Je nach Luftfeuchtigkeit liegt der Blindwert der 5ml – Vials bei ca. 40µg bis über 100µg!

Grunddrift zu hoch, die Startdrift wird nicht erreicht

Problem: Die Grunddrift (mit Ofen) erreicht nicht mehr die Startdrift (meist 15 µg/min), sie bleibt dauerhaft zu hoch. Ohne Ofen ist die Grunddrift niedrig. 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 dem Trägergas in die Titrierzelle, die Drift steigt.

Bei einer hohen Grunddrift sollte zunächst das Trockenmittel in den beiden Trockenflaschen am TM 235 TO und im Trockenröhrchen auf der Generatorelektrode ausgetauscht und die Schlauchverbindungen auf Dichtigkeit geprüft werden.

Zu hohe Temperatur, ungeeignete Septen

Werden bei sehr hohen Temperaturen ungeeignete Septen verwendet, können die Septen enthaltenes Wasser abgeben oder sich auch zersetzen und so zu einer zu hohen Drift führen. In diesem Fall hilft es, die Ofen-Temperatur zu verringern oder für hohe Temperaturen geeignete Septen zu verwenden. Die meisten Proben geben ihr Wasser bei Temperaturen deutlich unter 160°C ab. Die Septen von Xylem Analytics vertragen diese Ofen-Temperaturen bei korrekter Anwendung problemlos.

Über- und Unterbefunde bei Ofenbetrieb

Bei dem Verdacht, dass mit dem KF-Ofen zu viel oder zu wenig Wasser detektiert wird, wird zunächst der Titrator mit Titrierzelle ohne Ofen mit einem Wasserstandard geprüft. Gut geeignet sind Standards mit einem Wassergehalt von 0,1% bzw. 1mg/g. Feste Standards sind aufgrund der schlechteren Löslichkeit nicht geeignet. Reines Wasser ist aufgrund der sehr geringen benötigten Menge und der damit verbundenen hohen Ungenauigkeit bei der Einwaage nicht geeignet. Der Wassergehalt des Standards sollte innerhalb der angegebenen Ungenauigkeit des Standards wiedergefunden werden, mindestens aber sollte die Wiederfindungsrate bei $100 \pm 2 \%$ liegen. Die relative Standardabweichung soll 0,5% nicht überschreiten. Liegt die Wiederfindungsrate mit dem flüssigen Standard in diesem Bereich, ist davon auszugehen, dass Titrator und Titrierzelle in Ordnung sind. Sollten hier schon Probleme auftreten, kann nach der Applikation „Troubleshooting TL 7500 KF trace“ verfahren werden.

Ist die Titrierzelle in Ordnung, wird ein für den angestrebten Temperaturbereich geeigneter, fester Wasserstandard sowie der Blindwert des leeren Vials mit dem Ofen titriert. Für Blindwert und Standard sollte mindestens eine 3-fache Bestimmung durchgeführt werden. Wichtig ist dabei, dass der für den Standard angegebene Temperaturbereich eingehalten wird. Ist die Temperatur zu niedrig, wird nicht das gesamte Wasser freigesetzt, bei zu hoher Temperatur kann es zu einer

Pyrolyse des Standards kommen. Der Wassergehalt des Standards sollte innerhalb der angegebenen Ungenauigkeit des Standards wiedergefunden werden, mindestens aber sollte die Wiederfindungsrate bei $100 \pm 5 \%$ liegen. Die relative Standardabweichung sollte 1,5% nicht überschreiten.

Unterbefunde

Treten hier trotz funktionierendem Titrator und Titrierzelle Unterbefunde auf, ist die Ursache im Bereich des Ofens zu suchen. Zuerst sollte geprüft werden, ob der richtige Temperaturbereich eingehalten wurde und

Bei korrekter Temperatur sind Unterbefunde meist auf eine Undichtigkeit zwischen Vial und Titrierzelle zurückzuführen. Zu prüfen sind:

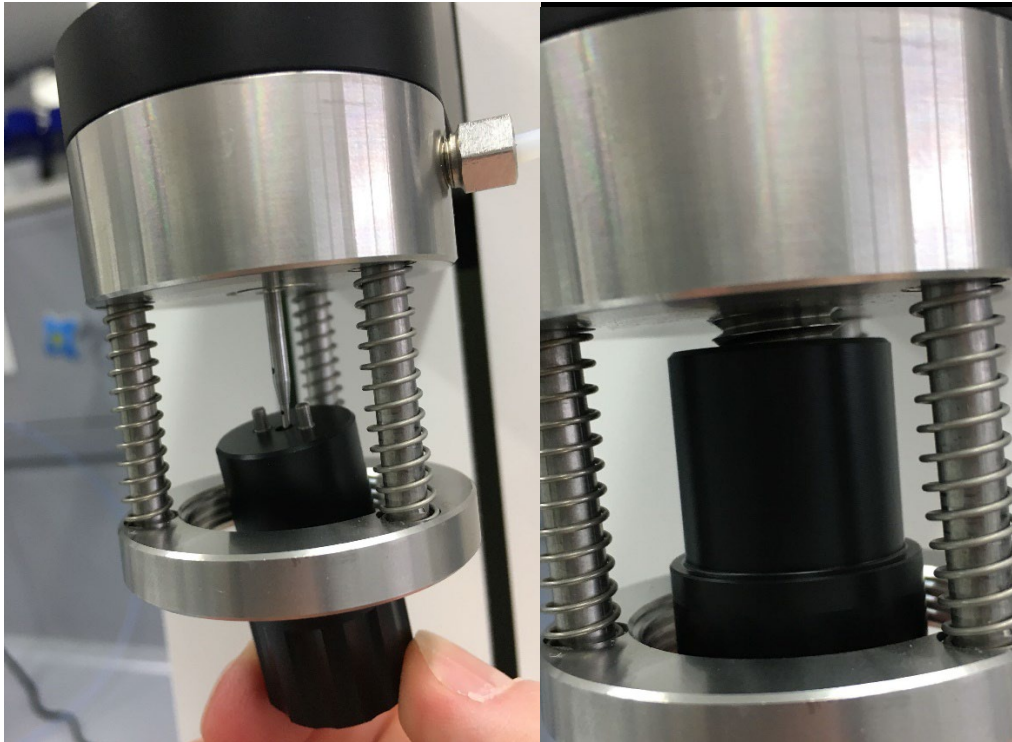
- Gasfluss richtig eingestellt (100 mL/min)
- fester Sitz der Schläuche und Verschraubungen
- fester Sitz der Nadel
- korrekter Sitz der Dichtungen
- Zustand der Septen (elastisch, dürfen beim Durchstechen mit der Nadel nicht einreißen)

Besonders die Dichtflächen der Schlauchverschraubungen am Nadelkopf müssen absolut sauber sein: hier kann z.B. schon die Faser eines Zellstofftuchs für einen deutlichen Gasverlust (und damit zu deutlich niedrigeren Ergebnissen) führen.

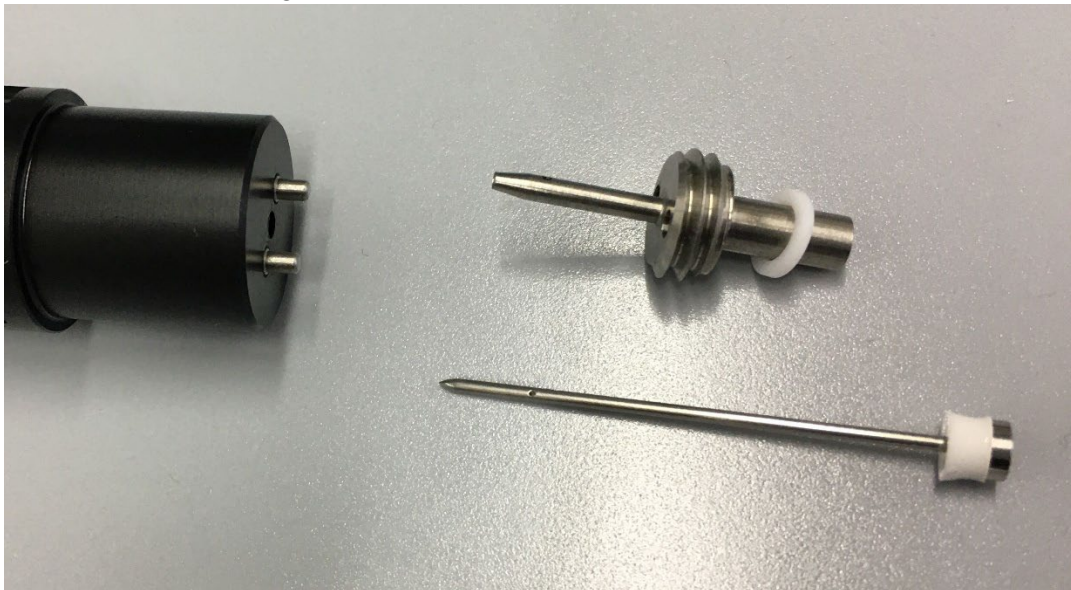
Zum Prüfen der Nadel muss diese ausgebaut werden. Hierzu schraubt man die untere Zentrierscheibe aus dem Nadelkopf (im Uhrzeigersinn).



Anschließend kann die Nadel mit dem Nadelschlüssel (Spezialwerkzeug, liegt den Ofen bei) herausgeschraubt werden:



Jetzt kann die Nadel entnommen, geprüft und ggf. gereinigt werden. Die innere Nadel (unten) ist nur durch die äußere Nadel gesteckt.



Der Zusammenbau erfolgt in umgekehrter Reihenfolge.

Auch ein falscher (zu hoher) Blindwert führt zu Unterbefunden. Die Vials für den Blindwert sollten immer zur gleichen Zeit unter gleichen Bedingungen wie die Probenvials verschlossen werden.

Überbefunde bei Ofenbetrieb

Überbefunde bei der Titration eines Standards sind bei korrekter Temperatur sehr selten. Bei Überbefunden sollten die Zuleitungen für das Trägergas und die Trockenflaschen auf Dichtigkeit

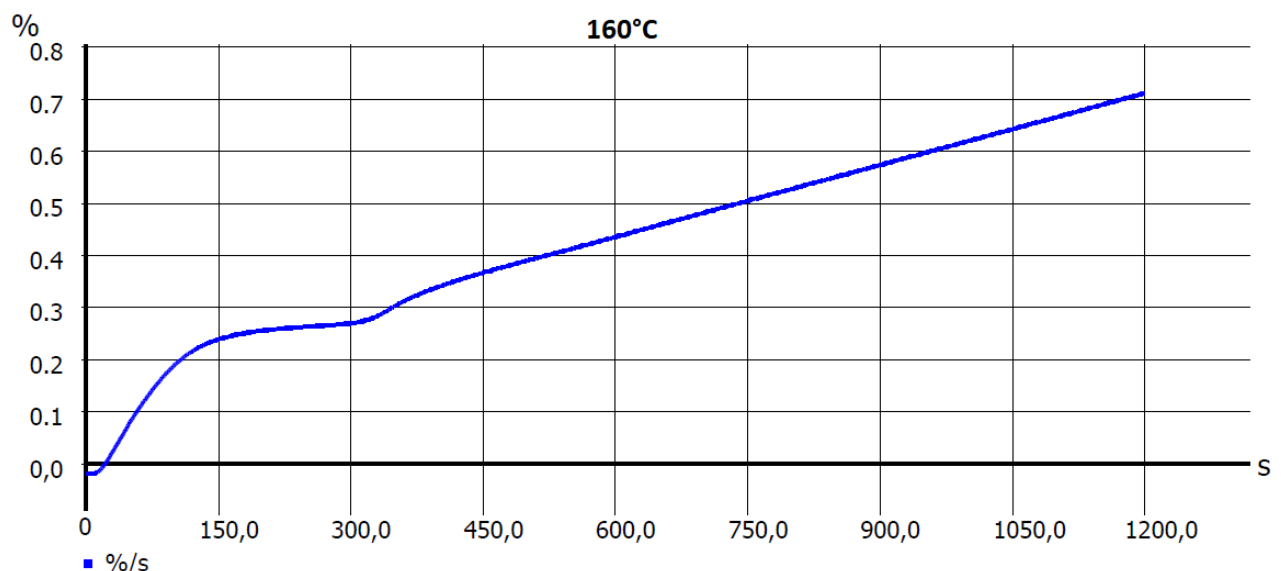
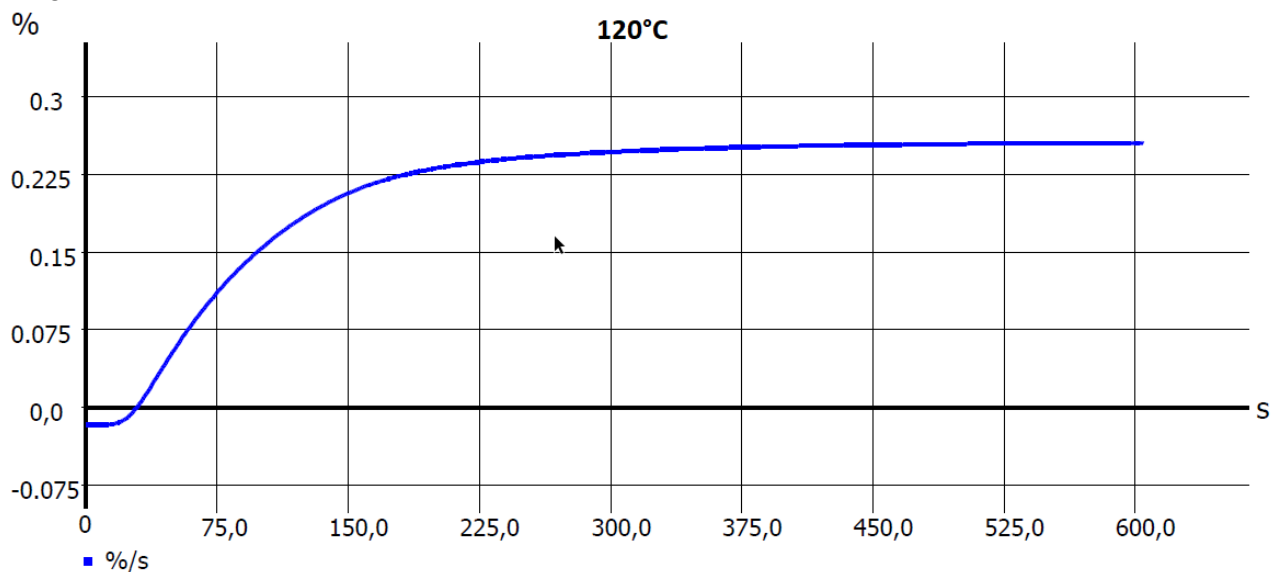
geprüft und das Molekularsieb ausgetauscht werden. Überbefunde bei Proben können auch durch Zersetzungsreaktionen hervorgerufen werden.

Auch ein falscher (zu niedriger) Blindwert führt zu Überbefunden. Die Vials für den Blindwert sollten immer zur gleichen Zeit unter gleichen Bedingungen wie die Probenvials verschlossen werden.

Zersetzungsreaktionen

Bei zu hohen Temperaturen oder einem falschen Trägergas (Luft bei Oxidations-empfindlichen Proben) kann es zu einer Zersetzung der Probe unter Wasserabspaltung kommen. Die Titration findet dann kein Ende, der gefundene Wassergehalt ist viel zu hoch.

Hier ein Polyethylenoxid, das bei 120°C problemlos titriert werden kann, sich bei 160°C aber langsam zersetzt:



In einem solchen Fall hilft es nur, die Temperatur soweit zu reduzieren, dass die Zersetzung nichtmehr auftritt. Wird Luft als Trägergas verwendet, kann eine Zersetzung bei leicht oxidierbaren Stoffen durch Verwendung von Stickstoff oder Argon vermieden werden.

Gasfluss zu gering

Der Gasfluss sollte immer mit Vial eingestellt werden, so dass das Gas durch das Vial in die Titrierzelle geleitet wird. Ohne Vial ist der Gasfluss durch den fehlenden Strömungswiderstand in der Nadel etwas höher. Der Gasfluss soll bei voll geöffnetem Ventil am Flowmeter bei ca. 400 – 500 mL/min liegen. Für die Titration wird der Gasfluss 100mL/min eingestellt.

Ist der Gasfluss deutlich geringer, prüft man zunächst ohne Vial im Ofen. Ohne Vial liegt der Gasfluss bei ca. 500mL/min. Ist das nicht der Fall, ist entweder ein Schlauch verstopft oder eine Verschraubung undicht.

Zu prüfen sind:

- Alle Schläuche und Verschraubungen zwischen TM 235 TO und Nadelkopf, besonders die Schläuche in den Trockenflaschen.
- Die Verschraubungen an den Trockenflaschen.
- Die Dichtungen der Schlauchverschraubungen im Nadelkopf.
- Die Nadel (ggf. reinigen)

Ist der Gasfluss ohne Vial >500mL/min, liegt die Ursache wahrscheinlich zwischen Nadelkopf und Titrierzelle.

Zu prüfen sind:

- Die Dichtungen der Schlauchverschraubungen im Nadelkopf.
- Die Dichtungen der Schlauchverschraubungen im Nadelkopf.
- Die Nadel, besonders die Bohrungen in der äußeren Nadel (ggf. reinigen).
- Alle Verbindungen zwischen TM 235 TO und Nadelkopf (eine Undichtigkeit hier kann auch zu einem zu geringem Durchfluss mit Vial führen).