

Die coulometrische Karl-Fischer-Titration

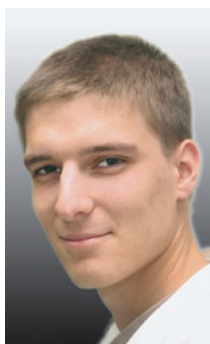
Einfache und empfindliche Methode zur Wasserbestimmung



So mancher erfahrene Analytiker spürt noch mit Grausen den Pyridingeruch in der Nase, wenn er den Namen Karl Fischer hört. Doch moderne Reagenzien und einfach zu bedienende Analysengeräte haben mit solchen Vorstellungen gründlich aufgeräumt. Wegen ihrer Selektivität und Genauigkeit hat sich die Karl-Fischer Titration als wichtigste Methode zur Wasser- und Feuchtebestimmung durchgesetzt. Heute lassen sich mit den coulometrischen und volumetrischen Karl-Fischer-Titrationsgeräten praktisch alle Anwendungen schnell und genau durchführen.



? Dr. Jürgen Peters,
Schott Instruments

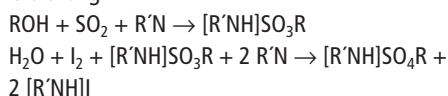


? Moritz Spielau,
FH Fresenius Idstein, Schott Instruments

Grundlagen

Die der Karl-Fischer Bestimmung zugrundeliegende Reaktionsgleichung (Gleichung 1) [1] zeigt, dass das Iod sehr genau in äquimolarer Menge zum Wasser titriert werden muss.

Gleichung 1:



Das Iod kann mit hochgenauen Motorkolbenbüretten zudosiert werden oder aber elektrochemisch im Reaktionsgefäß erzeugt werden. Diese elektrochemische Erzeugung wird als Coulometrie bezeichnet. Sie ist ein Absolutverfahren auf Basis des Faradayschen Gesetzes (Gleichung 2), nach dem ein Mol Iod 96485 Coulomb entsprechen. Eine Titerbestimmung ist nicht erforderlich und nicht möglich.

$$\text{Gleichung 2: } m = \frac{M * Q}{z * F}$$

m = Masse des zu bestimmenden Wassers

M = molare Masse

Q = gemessene Ladungsmenge

z = Wertigkeit

F = Faradaykonstante (96.485,3 Coulomb / Mol)

Der Vergleich mit der volumetrischen KF-Titration

Die volumetrische KF-Titration ist die „klassische“ Karl-Fischer-Titration. So hat Karl Fischer die Glasbürette für sein Pyridin enthaltendes Reagenz als genaue Dosiermöglichkeit verwendet. Dieses Reagenz enthielt genauso wie die heutigen Reagenzien Iod, das nach Gleichung 1 mit dem Wasser reagiert. Für besonders kleine Wassermengen werden nur sehr kleine Iodmengen benötigt. In diesen Fällen ist es einfacher und genauer, das Iod coulometrisch aus Iodid zu erzeugen. Der prinzipielle Unterschied zwischen Volumetrie und Coulometrie ist also nur die Art und Weise, wie das Iod für die Titration „dosiert“ wird. Die Abbildung 2 zeigt das Prinzip.

Bei der Coulometrie enthält die KF-Lösung Iodid. Dieses Iodid wird an der Anode der Generatorzelle zu Iod oxidiert. An der Kathode entsteht parallel dazu in erster Linie Wasserstoff, der in kleinen Blasen an die Oberfläche steigt und damit dem Gleichgewicht entzogen wird. Das entstandene Iod reagiert sofort nach der Karl-Fischer-Reaktion mit dem Wasser. Während der gesamten Titration liegt in der Lösung ausschließlich Iodid vor. Dies ändert sich schlagartig, wenn kein Wasser mehr in der Titrationszelle vorhanden ist. Durch die weitere Zugabe von Iod

existieren Iod und Iodid nebeneinander und bilden ein reversibles Redoxpaar. An der Indikatorelektrode wird eine Spannung angelegt, dadurch gibt das Iodid an der positiven Anode sein Elektron ab, es entsteht Iod. Das Elektron wird an der Kathode wieder an das Iod abgegeben und es entsteht wieder Iodid. Auf diese Weise kann ein Strom gemessen werden, der das Ende der Reaktion detektiert. Das Iod wird bei der volumetrischen Titration mit einer Motorkolbenburette dosiert, die Detektion des Titrationendes ist identisch.

In der Praxis ergeben sich einige Unterschiede zwischen den beiden Methoden, die in der Tabelle 1 dargestellt werden. Dabei liegen die Vorteile der Volumetrie bei den durch unterschiedliche Probenzuführungen und Lösungsmittelvariationen flexibleren Einsatzmöglichkeiten. Die Coulometrie kann dafür mit niedrigeren Nachweisgrenzen und einer noch einfacheren Handhabung punkten. Die Arbeitsabläufe

der Coulometrie und der Volumetrie sind im Vergleich in Abbildung 3 dargestellt, deutlich ist der kürzere und einfachere Ablauf der Coulometrie zu erkennen.

In der Coulometrie wird ein Gerät besonders einfach in Betrieb genommen: Gerät aufbauen, Reagenz einfüllen und Gerät einschalten. Der Rest wird von dem Gerät automatisch erledigt. Im Hintergrund erfolgt stets eine Trocknung des kompletten Titrationsgefäßes. Der Arbeitsablauf selber besteht darin, eine Titration zu starten, die Probe mit einer Spritze in das Gefäß zu geben und die Probenmenge einzutippen oder automatisch zu transferieren. In der selben Reagenzlösung kann durchaus eine Woche oder länger gearbeitet werden, ohne dass ein Austausch erforderlich ist.

In der Volumetrie ist für jede Titration eine vorherige Konditionierung erforderlich. Insgesamt beinhaltet der Arbeitsablauf mehr Arbeitsschritte, wie in der Abbildung 3 zu sehen ist.



Abb. 1: Coulometrischer Karl-Fischer-Titrator

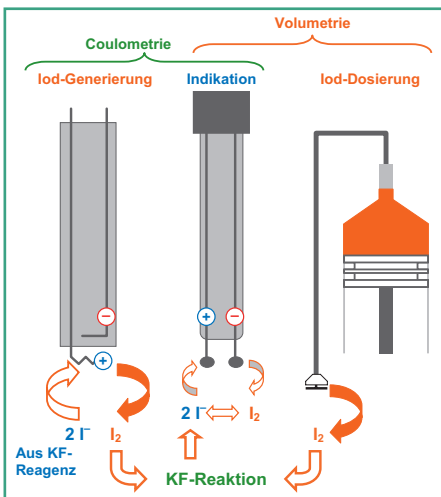


Abb. 2: Schematische Darstellung von Coulometrie und Volumetrie

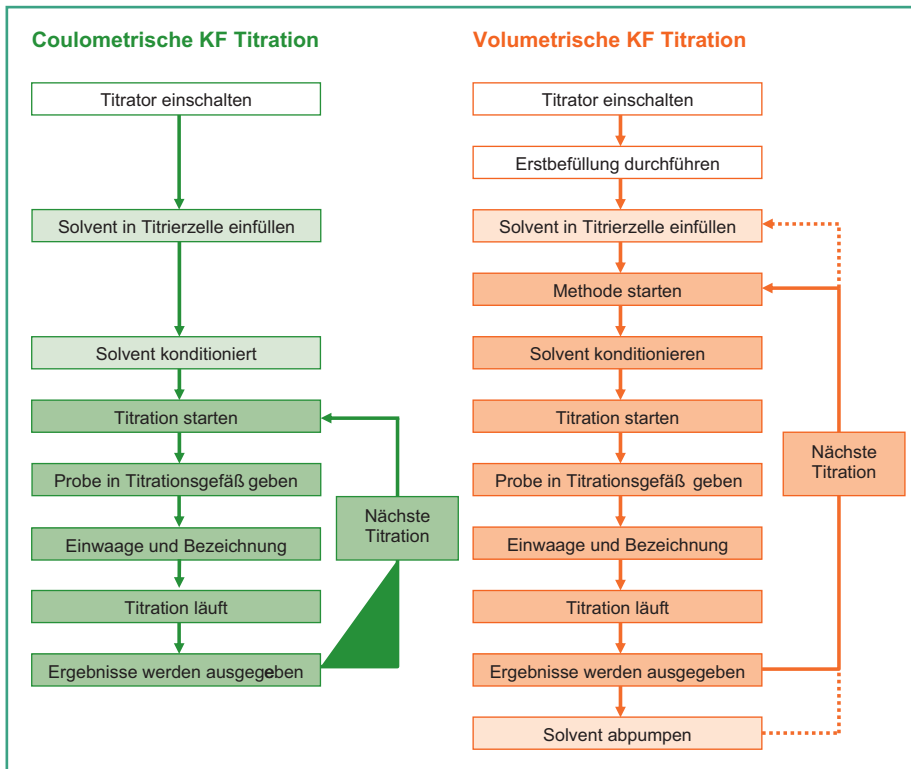


Abb. 3: Die Arbeitsschritte im Vergleich

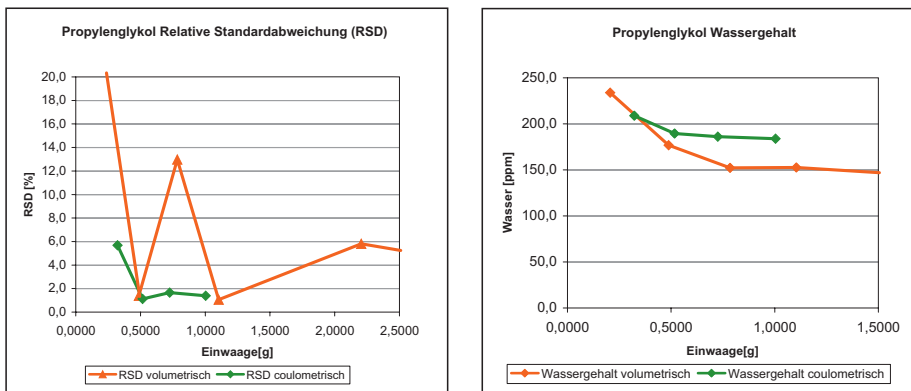


Abb. 4: Bestimmung der Feuchtigkeit in Propylenglykol

Die in der Tabelle 1 gezeigte Übersicht lässt die Schwerpunkte der Coulometrie deutlich werden: Bei kleinen Wassermengen – sei es, weil eine Probe so wenig Wasser enthält, oder weil nur eine geringe Probenmenge verfügbar ist – ist die Coulometrie genauer, schneller und einfacher. Ist jedoch eine flexible Anpassung an die Probe erforderlich, kann die Volumetrie punkten. Eine komplette Validierung und ein Vergleich der Coulometrie mit der Volumetrie wurde in einer Arbeit an der FH Fresenius durchgeführt [2].

Die Einsatzgebiete der coulometrischen KF-Titration

Die coulometrische Titration ist in vielen Normen vorgeschrieben. In den Arzneimittelbüchern, wie zum Beispiel dem Europäischen Arzneibuch und dem USP sind die coulometrischen Methoden enthalten. In Ölen wird der sehr niedrige Wassergehalt oft coulometrisch bestimmt. Die Kombination mit dem Ofen ist dabei immer dann notwendig, wenn die Öle Additive enthalten, die mit dem Iod in der KF-Lösung reagieren.

In der chemischen Industrie werden zahlreiche organische Lösungsmittel hergestellt und verwendet. Der Wassergehalt spielt für die Qualität dieser Lösungsmittel eine wichtige Rolle, bei vielen Einsatzgebieten ist es ein entscheidender Faktor. Viele Reaktionen können nur ablaufen, wenn die Lösungsmittel so trocken wie nur irgend möglich sind. Besonders die hydro-

phoben Lösungsmittel weisen sehr geringe Wassergehalte auf, die sehr gut coulometrisch bestimmt werden können.

In der Verpackungsindustrie werden z.B. Folien hergestellt, für deren Qualität ein richtiger Wassergehalt von entscheidender Bedeutung ist. Ist der Wassergehalt zu niedrig, werden die Folien brüchig, ist der Wassergehalt zu hoch, kleben die Produkte an der Folie. Insgesamt weisen Kunststoffe einen sehr niedrigen Wassergehalt auf und sind deshalb typische Proben für die coulometrische Bestimmung, meist in Kombination mit einem Ofen.

Auch in zahlreichen Lebensmitteln ist der Wassergehalt bei geeigneter Probenvorbereitung coulometrisch bestimmbar.

Jenseits der üblichen Anwendungen gibt es aber auch immer wieder spezielle Anforderungen, die mit der coulometrischen KF-Titration gemeistert werden können. So sind zum Beispiel die Fäden für den chirurgischen Einsatz auf einen bestimmten Wassergehalt eingestellt. Da ein solcher Faden nur wenig Masse enthält, bietet sich natürlich die coulometrische Wasserbestimmung an. Die Methode der Wahl ist hierbei die externe Extraktion in einem dicht verschlossenen Vial, nachdem der Probe ein möglichst trockenes Extraktionsmittel zugefügt wurde. Nachdem das Wasser im Lösungsmittel freigesetzt wurde, kann es einfach mit einer Mikrospritze entnommen und direkt in die Coulometerzelle eingespritzt werden. Es ist möglich, die jeweiligen Blindwerte und Aliquote volumetrisch oder gravimetrisch zu quantifizieren.

Ein praktisches Beispiel

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Propylenglykol kann sowohl volumetrisch als auch coulometrisch erfolgen. Der Gehalt liegt unter 200 ppm und wird möglichst schnell und produktionsnah bestimmt, da Propylenglykol hygroskopisch ist, eine Lagerung über mehrere Tage also zu einem signifikant höherem Wassergehalt führen würde. Bei einem solchen Wassergehalt sind für die Volumetrie schon etwa 10 g Probe erforderlich. Dies bedeutet einen häufigen Wechsel des Solvents und damit hohe Kosten. Die Coulometrie kommt mit deutlich weniger Probe aus. Stabile Ergebnisse erhält man schon bei 500 mg Probe. Die Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse von Coulometrie und Volumetrie bei Probenmengen bis ca. 1 Gramm. Die coulometrische Bestimmung erfolgte einige Tage später, deutlich ist der höhere Wassergehalt zu erkennen. Die Richtigkeit und Wiederfindung des Wassergehaltes wurde natürlich verifiziert. Es sind in allen Fällen für jeden Punkt in der Grafik die Mittelwerte von drei Proben als Mehrfachbestimmung verwendet worden.

In dem linken Teil der Grafik ist erkennbar, dass der „richtige“ Wert in der Coulometrie bei

| Vergleich: Coulometrische und volumetrische Karl-Fischer-Titration | | |
|--|---|---|
| Eigenschaft | Coulometrie | Volumetrie |
| Wassergehalt und Probenmenge | Kleine Wassergehalte Kleine Probenmengen | Mittlere und große Wassergehalte Angepasste Probenmenge |
| Probentypen | Flüssig Gasförmig (z.B. Ofen) Feste Proben mit Ofen | Fest Flüssig |
| Probenzugabe und Vorbeutung | Mit Spritze direkt Gaseinleitung mit Ofen Externe Extraktion Feste Proben mit Ofen ausheizen | Feststoffe direkt Probenzerkleinerung mit Homogenisierer Arbeiten mit erhöhter Temperatur Mit Spritze direkt |
| Arbeitsweise | Sehr schnell Sehr einfach | Schnell einfach |
| Arbeitsbereich | µg Bereich 10 µg bis 5 mg Wasser | mg Bereich 200 µg bis 50 mg Wasser |
| Richtigkeit | Sehr gut für kleine Wassermengen > 400 µg Wasser (+/- 0,5%) | Sehr gut für Wassermengen > 5 mg Wasser (+/- 0,5%, aktuelle Titerstellung erforderlich!) |
| Reproduzierbarkeit | > 400 µg Wasser, typischer RSD ca 1% | > 5 mg Wasser, typischer RSD ca 1% |

Tab. 1: Vergleich: Coulometrische und volumetrische Karl-Fischer-Titration

deutlich niedrigeren Probenmengen erreicht wird. Besonders auffällig ist die deutlich bessere Reproduzierbarkeit der coulometrischen Titration bei sehr kleinen Probenmengen. Während die volumetrische Titration in diesem Bereich stark schwankende Standardabweichungen mit manchmal zufällig guten Werten aufweist, werden in der Coulometrie auch bei kleinsten Probenmengen vernünftige Ergebnisse mit niedrigen relativen Standardabweichungen erreicht, die dann bei größeren Probenmengen schnell noch besser und stabiler werden.

Aus den Vergleichsmessungen kann direkt die Empfehlung für die optimale Wasserbestimmung von Propylenglykol abgeleitet werden: Coulometrische Titration mit etwa 500 mg Probe, die Probe direkt in die Titrationszelle gespritzt. Kleinere Probenmengen sind zwar aus dem Blickwinkel der Coulometrie möglich, die Handhabung der hochviskosen Flüssigkeit ist aber mit etwas größeren Probenmengen deutlich sicherer und einfacher.

Zusammenfassung

Die Coulometrie empfiehlt sich als einfache Methode zur Wasserbestimmung für alle flüssigen und gasförmigen Proben, die nicht direkt mit den Reagenzien reagieren. Viele Proben können durch

geeignete Probenvorbereitung, wie z.B. externe Extraktion oder Ofeneinsatz der Coulometrie dennoch zugänglich gemacht werden. Die besondere Stärke liegt in der Bestimmung kleiner Wassermengen, sei es durch den geringen Wassergehalt oder durch eine kleine zur Verfügung stehende Probenmenge.

Literatur

- [1] Scholz, E.: Karl Fischer Titration, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984
- [2] Diplomarbeit Moritz Spielau, FH Fresenius Idstein Juni 2007

? KONTAKT

Dr. Jürgen Peters
Moritz Spielau
Schott Instruments GmbH
Mainz
Tel.: 06131/66-5111
www.schottinstruments.com