

Titratie

Theorie en praktijk



Theorie van titratie

Introductie

Het doel van dit document is om vanuit historisch, theoretisch en praktisch oogpunt naar titratie te kijken, eerst vooraf ingestelde eindpunttitratie en daarna inflectiepunttitratie. We bekijken gebruikelijke toepassingen en geven bruikbare adviezen voor het kiezen tussen de technieken en om de beste resultaten te behalen.

Waarom titratie?

In de meeste productie- en verwerkingsindustrie is het essentieel om de exacte concentratie te weten van een product, een chemisch deeltje of een chemische functie, om de efficiëntie van een proces of de kwaliteit van een eindproduct te waarborgen.

Dit wordt bereikt door:

Vaststellen van een eigenschap van het product die rechtstreeks verband houdt met de concentratie ervan. De analist gebruikt fysieke (colorimetrie, UV-IR-spectrofotometrie, vlam-spectrofotometrie, atoomabsorptie, enz.) of elektrochemische methoden, zoals polarografie. Deze methoden duren vaak lang, zijn vaak duur en vereisen speciale instrumenten en vakbekwame laboranten.

Oplossen van het analiet en deze laten reageren met een ander chemisch deeltje in een oplossing (het titrant) met een bekende concentratie. Dit staat bekend als titratie en kan handmatig of automatisch worden uitgevoerd. Hiermee wordt het punt bepaald waarop de hoeveelheid titrant gelijk is aan de hoeveelheid analiet. Nadat de laborant de reactie tussen het analiet en het titrant perfect heeft beschreven, kan de concentratie of de exacte hoeveelheid van het analiet aan de hand van een eenvoudige berekening worden bepaald.

Bepaling van het analiet-titrantevenwicht

Laten we eerst kort kijken naar de verschillende typen reacties die in de analytische chemie worden gebruikt en enkele toepassingen ervan.

Zuur-basereacties

Deze betreffen de reactie van H^+ of H_3O^+ met OH^- en vormt dan H_2O . Zij zijn de meest voorkomende in zowel waterhoudende en niet-waterhoudende media, en worden elke dag gebruikt in een breed scala aan toepassingen:

- ▶ bepaling van de alkaliniteit van water,
- ▶ zuurgehalte van wijn of vruchtensap,
- ▶ zuurgehalte van melk,
- ▶ TAN en TBN in petrochemische producten, eetbare of niet-eetbare oliën en vetten,
- ▶ bepaling van boorzuur in koelvloeistoffen van kernenergiecentrales,
- ▶ bepaling van vrije of totale zuurgraad van galvanisatiebaden,
- ▶ bepaling van actieve ingrediënten in medicijnen of grondstoffen voor de farmaceutische industrie,
- ▶ bepaling van totaal stikstof met behulp van de Kjeldahl-techniek.

Redox-reacties

Zoals de naam al zegt, maken deze reacties gebruik van de reactiviteit van het oxidatie-reductiepaar. Tijdens de reactie wordt het oxidatie-ion, ongeacht of dit het analiet of het titrant is, gereduceerd door een of meer elektronen op te nemen, terwijl het reductie-ion wordt geoxideerd door een of meer elektronen af te staan. Deze reacties komen minder vaak voor dan zuur-basereacties, maar gebruiken een grotere variatie aan titranten, waaronder:

Oxidatiemiddelen

- ▶ Oplossingen van jood, kaliumdichromaat en kaliumpermanganaat.
- ▶ Cerium-IV-zouten, waterstofperoxide en geoxideerd chloor, bijvoorbeeld ClO^- , ClO_2 .

Reductiemiddelen

- ▶ Natriumthiosulfaatoplossingen, oxaalzuur, ammoniumijzer-(II)-sulfaat (Mohrs zout), waterstofperoxide, fenylarseenoxide (PAO).

Toepassingen

Omgeving

- ▶ CZV van water
- ▶ Oxidatiecapaciteit van water door permanganaat

Voedsel en drank

- ▶ Bepaling van vrije en totale SO_2 van water, wijn, alcohol, gedroogd fruit, enz.

Farmaceutica

- ▶ Bepaling van vitamine C

Oppervlaktebehandeling

- ▶ Titratie van koper of tin met behulp van jood
- ▶ Titratie van chroom VI

Petrochemische producten

- ▶ Bepaling van water in koolwaterstoffen

Complexometrische reacties

Deze worden hoofdzakelijk gebruikt om de concentratie van divalente kationen zoals calcium, magnesium, koper, lood, zink en cadmium, alsmede andere kationen zoals aluminium te bepalen. De meest gebruikte complexanten zijn ethyleendi-aminetetra-azijnzuur (EDTA) en ethyleenbis(oxyethyleennitri)l tetra-azijnzuur (EGTA).

Ondanks het feit dat deze reacties eenvoudig uit te voeren zijn, is het noodzakelijk om binnen een nauwkeurig bepaald pH-interval te werken.

Toepassingen**Omgeving**

- ▶ Totale hardheid van water (Ca^{2+} en Mg^{2+})

Oppervlaktebehandeling

- ▶ Bepaling van Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} in galvanisatiebaden.

Cementindustrie

- ▶ Bepaling van Ca^{2+} en Mg^{2+}

Precipitatiereacties

Onoplosbare zouten komen veel voor in de natuur en het meest voorkomende gebruik van precipitatiereacties in de analytische chemie is de titratie van halogeniden, met name Cl^- , door Ag^+ .

Toepassingen

De bepaling van de anionen I^- , Br^- en Ag^+ wordt ook veel gedaan.

Omgeving

- ▶ Bepaling van chloride in water

Voedsel en drank

- ▶ Bepaling van chloride in afgewerkte producten (bereide maaltijden, conserven)
- ▶ Bepaling van chloride in melkproducten

Edelmetalen

- ▶ Bepaling van zilver in diverse legeringen (voor juwelen)

Farmaceutica

- ▶ Titratie van halogeniden

Kleurindicatoren

De elektrochemische detectie van het analiet-titrantequivalentiepunt is een relatief nieuwe methode die is ontdekt aan het begin van de 20^e eeuw. Daarvoor was het enige beschikbare instrument het oog van de operator, wat leidde tot de ontdekking en het gebruik van kleurindicatoren. De manier waarop deze indicatoren werken is afhankelijk van het type reactie, maar de toegevoegde hoeveelheid is altijd veel minder dan het chemisch deeltje dat wordt getitreerd.

pH/meting (zuur-basereacties)

Veel kleurindicatoren worden tegenwoordig nog steeds gebruikt (fenolftaleïne, methyloranje, methylrood, enz.). Het zijn doorgaans zwakke organische zuren of basen met dubbele bindingen ($-\text{C}=\text{C}-$) in hun formules. De ionformule van deze indicatoren verandert voor een bepaalde pH-zone en de nieuwe samenstelling van de dubbele bindingen leidt ertoe dat de kleur verandert.

Redox-reacties

Deze kleurindicatoren zijn systemen die in staat zijn om elektroden uit te wisselen. Aangezien ze verschillende kleuren hebben in hun oxidatie- en reductiefasen, verandert hun kleur aan de hand van het redox-potentiaal van de oplossing. De indicatoren die worden gebruikt voor pH-meting hebben specifieke kleurveranderingsbereiken uitgedrukt in mV.

Kleurindicatoren in complexometrische reacties

Complexometrische reacties worden gebruikt voor het bepalen van veel kationen. De kleurindicatoren die hierbij worden gebruikt zijn organische moleculen die in staat zijn om met het te bepalen kation een gekleurd complex te vormen dat minder stabiel is dan het complex dat wordt gevormd door het kation met de bijbehorende titrant, bijvoorbeeld EDTA. Wanneer de volledige hoeveelheid aan chemische deeltjes is getitreerd, verandert de indicator van kleur. Deze indicatoren worden nog steeds gebruikt, bijvoorbeeld Murexide en Eriochrom Black T.

Precipitatiereacties

Deze kleurindicatoren zijn vaak systemen die sterk gekleurde complexen vormen met een van de bestanddelen van de reagens. Tijdens een titratie betekent het einde van een precipitatiereactie een overvloed aan titrant, waarna onmiddellijk een gekleurd complex zichtbaar wordt.

Beperkingen van kleurindicatoren

Ondanks het feit dat ze eenvoudig in het gebruik zijn, hebben kleurindicatoren hun beperkingen. Het is niet altijd eenvoudig om een geschikte indicator te vinden voor een bepaalde bepaling, en sommige zijn ingewikkeld in het gebruik, duur of uiterst giftig.

Bij een **pH-meting** is het soms moeilijk om een kleurindicator te vinden met een kleurveranderingsbereik dat exact overeenkomt met de pH van het analiet-titrantequivalentiepunt.

In sommige gevallen kan een aanzienlijk verschil tussen het kleurveranderingsbereik van de eerder gebruikte indicator en het 'echte' equivalentiepunt leiden tot systematische fouten in de resultaten. Om de oude resultaten te kunnen vergelijken met de nieuwe, dient u als eindpunt een waarde te kiezen die elektrochemisch onjuist is maar past bij de gebruikte methode, bijvoorbeeld de gemiddelde waarde van het kleurveranderingsbereik van de gebruikte indicator.

Kleurindicatoren zijn doorgaans organische kleurstoffen die lichtgevoelig en temperatuurgevoelig zijn. Kleurveranderingen zijn niet altijd aanzienlijk en zijn afhankelijk van individuele waarneming. Kleurindicatoren kunnen natuurlijk niet worden gebruikt in gekleurde oplossingen of monsters met veel zwevende materie erin.

Potentiometrische bepaling van het equivalentiepunt

pH-meting en nulstroom potentiometrie

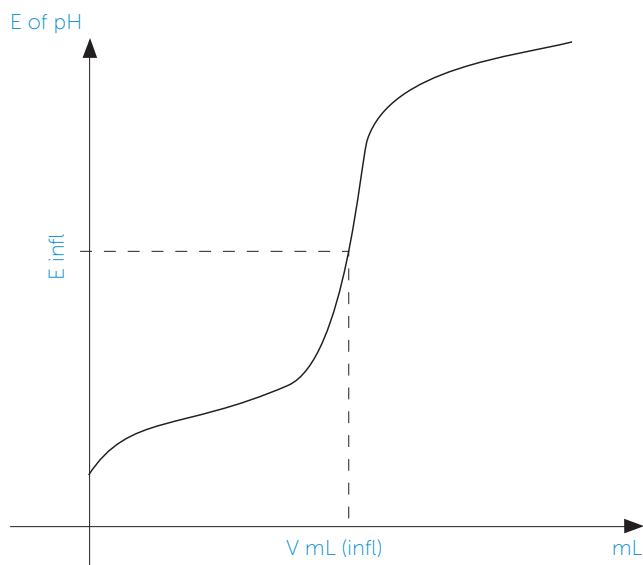
De ontdekking van de natuurwetten die gaan over analytische elektrochemie, met name die betreffende de definitie van de elektrodepotentiaal (wet van Nernst) en ontwikkeling van de instrumenten en sensoren om ze te implementeren, bood een nieuwe manier om het analiet-titrantevenwicht te bepalen, d.w.z. het equivalentiepunt.

Met behulp van een pH/millivoltmeter kan een titratiecurve E of $pH = f(\text{volume})$ worden getekend door de potentiaal E van een indicatorelektrode (samen met een referentie-elektrode) uit te zetten als functie van het toegevoegde volume aan reagens.

Bij een pH-meting en nulstroom potentiometrie heeft deze curve een S-vorm waarbij de inflectiepunten van de curve overeenkomen met het/de equivalentiepunt(en).

Stroomafhankelijke potentiometrie (gepolariseerde elektrodes)

Deze techniek, die recenter is dan nulstroom potentiometrie, maakt doorgaans gebruik van twee identieke elektrodes als meetelektrodes. Een lage gelijkstroom of wisselstroom loopt door deze twee elektrodes en het resulterende verschil in potentiaal wordt gemeten.



Grafiek 1: Algemene vorm van een titratiecurve

E_{infl} = analiet-titrantevenwicht
= waarde van het vooraf ingestelde eindpunt

Deze techniek wordt voornamelijk gebruikt voor redox-metingen, met name in jodometrie. De verkregen titratiecurven zijn soortgelijk aan die van zero current potentiometrie, maar met scherpere veranderingen in de potentiaal rondom het equivalentiepunt. Dubbel-platina-elektrodes zijn ideaal voor dit type titratie.

Ongeacht de gebruikte detectietechniek:

Als de pH of potentiaal die op het equivalentiepunt wordt bereikt eenvoudig kan worden gereproduceerd en de titratiecurve een voldoende scherpe verandering van potentiaal of pH laat zien, kunt u titrant toevoegen aan het analiet totdat de meetelektrode de potentiaal of pH van het equivalentiepunt aangeeft: dit staat bekend als **vooraf ingestelde eindpunttitratie**.

U kunt een analyse uitvoeren door een overmaat aan titrant toe te voegen, en daarna het inflectiepunt grafisch of wiskundig te bepalen. Dit staat bekend als **automatische bepaling van het inflectiepunt**.

Praktische overwegingen bij titratie

Een titratie opstellen

De juiste reagens en het juiste medium kiezen

De keuze wordt gemaakt aan de hand van laboratoriumconventies en standaardmethoden. De applicatieberichten van HACH LANGE zijn hierbij erg handig. De titratiemethoden en kalibratieprocedures van de meest gebruikte titranten worden beschreven in de Bijlage.

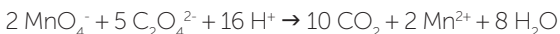
Zuur-basereacties

Deze zijn doorgaans tamelijk eenvoudig omdat het vaak snelle en complete reacties zijn met zeer bekende reagentia.

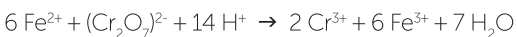
Redox-reacties

Deze vinden doorgaans plaats in zeer zure media en verbruiken H^+ -ionen. Een medium dat zwavelzuur (H_2SO_4) of fosforzuur (H_3PO_4) bevat is daarom vereist, zoals aangegeven door de onderstaande voorbeelden:

Reductie van $KMnO_4$ (kaliumpermanganaat) tot Mn^{2+} door het oxalaation (COO^-)₂



Oxidatie van Fe(II) tot Fe(III) door het dichromaat ($Cr_2O_7^{2-}$)



Bij het werken met een onbekende reactie, adviseren wij u de reactievergelijking op te schrijven om de stoichiometrische coëfficiënten vast te stellen en het verbruik van analiet en titrant te verkrijgen.

Complexometrische reacties

Deze reacties vereisen een relatief goed gedefinieerd werkmiddel, met name voor wat betreft de pH.

De stabiliteit van de complexen die tijdens de titratie worden gevormd tussen het kation dat wordt getitreerd en het complexvormende middel (doorgaans EDTA), is afhankelijk van de pH van het medium en zal optimaal zijn binnen een gegeven pH-bereik.

Een voorbeeld is de titratie van Ca^{2+} die plaatsvindt bij pH 9 in een buffermedium waarvan de samenstelling rekening houdt met het gedrag van de gebruikte indicatorelektrode. Dit in tegenstelling tot Zn^{2+} , dat wordt getitreerd met hetzelfde middel, maar bij een pH van ongeveer 4,5.

In complexometrische en redox-reacties is het succes van de titratie in grote mate afhankelijk van de werkomstandigheden die worden aangehouden GEDURENDE DE TITRATIE. In geval van slechte resultaten, controleert u de pH met name aan het BEGIN en aan het EINDE van de analyse.

In zijn algemeenheid geldt dat inflectiepunttitratie ideaal is voor deze reacties.

Precipitatiereacties

Deze reacties, die relatief eenvoudig uit te voeren zijn, gebruiken zilvernitraat en betreffen de titratie van halogeniden (Cl^- , Br^- , I^-) of het kation Ag^+ . Ze vinden plaats bij een licht zure pH (ongeveer pH 4,5) waarbij soms organische oplosmiddelen zoals ethanol (C_2H_5OH) of aceton (CH_3COCH_3) worden toegevoegd om de oplosbaarheid van de gevormde neerslag te verminderen en de titratieomstandigheden te verbeteren.

Echter, wanneer verdunde reagens worden gebruikt (concentratie lager dan 0,02 M), is de vorming van de neerslag geen snelle reactie en moeten de werkomstandigheden mogelijk worden geoptimaliseerd (bijvoorbeeld reagens toevoegen met een lagere snelheid).

De neerslag van hydroxides is gevoeliger aangezien hun oplosbaarheid kan variëren afhankelijk van de pH van het medium.

De juiste elektrode kiezen

De indicator- en referentie-elektrodes dienen te worden gekozen aan de hand van de volgende eenvoudige criteria:

- ▶ **Kies een indicatorelektrode** die een toenemende of afnemende concentratie van het analiet of titrant of beide meet.
- ▶ **Kies een referentie-elektrode** met een vuloplossing die het medium niet stoort. Sporen zullen in de oplossing komen via de poreuze pin.
- ▶ **Kies een junction** voor de referentie-elektrode waarvan het gedrag vergelijkbaar is met de vooraf gedefinieerde criteria voor het uitvoeren van een correcte titratie.

pH-meting

De keuze tussen twee afzonderlijke of één gecombineerde elektrode wordt gemaakt op praktische en niet op theoretische gronden. Glaselektrodes zijn het meest geschikt voor gebruik als indicatorelektrodes voor pH-meting. Als de pH van een vooraf ingesteld eindpunt hoger is dan pH 9, heeft het de voorkeur om een elektrode met een lage alkalische fout te gebruiken.

Als een gecombineerde elektrode wordt gebruikt, is een Ag/AgCl-referentie-element het meest geschikt voor de meeste toepassingen. Een uitzondering vormt een zuur-basetitratie in aanwezigheid van TRIS (THAM) of Ag^+ -ionen. Hierbij is het beter om een referentie-element met dubbele junction te gebruiken, bijvoorbeeld met een kaliumnitraatbrug om storing van Cl^- - of Ag^+ -ionen te voorkomen.

De neerslag van AgCl tijdens de zuur-basetitratie leidt tot een wijziging in de potentiaal van de referentie-elektrode junction waardoor de pH van de oplossing verandert in vergelijking met de oorspronkelijke kalibratie. Dit veroorzaakt een fout in het resultaat van de vooraf ingestelde eindpunttitratie.

Redox-meting

Hetzelfde type indicatorelektrode wordt altijd gebruikt: een platinaplaat- of platinadraadelektrode, hetzij in combinatie, hetzij afzonderlijk gebruikt, doorgaans samen met een Ag/AgCl-referentie-elektrode of een kalomel-referentie-elektrode. In geconcentreerd zwavelzuur (chemisch zuurstofverbruik van water), moet een kwiksulfaatelektrode worden gebruikt als referentie-elektrode.

Stroomafhankelijke potentiometrie

Deze methode levert titratiecurves die ideaal zijn voor titraties met vooraf ingesteld eindpunt. Dit is ook bekend als de "dead Stop end-point" methode en wordt voornamelijk in de jodometrie gebruikt. De meest bekende toepassing is de Karl Fischer methode voor de bepaling van het vochtgehalte. Over het algemeen wordt er een dubbel platina-elektrode gebruikt.

Complexometrie

Analoog aan de kleurindicatoren voor complexometrie, moet de indicatorelektrode die in dit type reactie wordt gebruikt selectief zijn voor het ion dat wordt getitreerd, bijvoorbeeld Cu^{2+} of Ca^{2+} . Als geen selectieve elektrode bestaat, is de oplossing om een elektrode te gebruiken die is gemaakt van metaal overeenkomstig het geanalyseerde kation.

Het is mogelijk om een kwik-elektrode te maken die reageert op EDTA door een zilveren elektrode te amalgameren. Alvorens de titratie te starten moeten enkele druppels verdund mercuri-EDTA worden toegevoegd.

De zilverstaafelektrode kan eenvoudig worden geamalgameerd door hem onder te dompelen in schone kwik gedurende 2 tot 3 seconden na de zilverstaaf te hebben gereinigd met een fijnkorrelig schuurpapier (strips BAO3 of BSC3). Als deze elektrode wordt gebruikt, zorgt u ervoor dat het reactieve medium een niet te hoge concentratie Cl^- -ionen bevat, die zouden kunnen reageren met het kwik. Als de methode het gebruik van een $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ -buffer vereist, kan NH_4Cl worden vervangen door NH_4NO_3 .

Precipitatietitraties

De meest gebruikte toepassing is argentometrie. Gebruik een zilverelektrode in combinatie met een referentie-elektrode die geen Cl^- -ionen introduceert in de oplossing. Kies een gecombineerde elektrode. Gebruik met een kwiksulfaatreferentie-elektrode en de vuloplossing K_2SO_4 , of een zilverelektrode samen met een referentie-elektrode met een elektrolytische brug die bijvoorbeeld kan worden gevuld met een KNO_3 -geleidende oplossing.

Junction van de referentie-elektrode

Een poreuze-pin junction is volstrekt voldoende voor de meeste toepassingen. Echter, voor oplossingen die neigen te verstopen, of in geval van neerslagreacties die leiden tot de vorming van onoplosbare colloïden, zijn junctions met een hoge stroming en een groot contactvlak (sleeve junction of annular ring junction) meer geschikt. De kwaliteit van deze junction is in hoge mate verantwoordelijk voor de reproduceerbaarheid en soms de stabiliteit van de meting.

Onderhoud van elektrodes

Bij vooraf ingestelde eindpunttitratie is het essentieel om zeker te zijn van de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van de reactie van de gebruikte elektrodes. Het resultaat van de titratie houdt rechtstreeks verband met de kwaliteit van de toegevoegde reagens om een vooraf ingestelde pH of potentieel te bereiken, en niet van de vorm van een titratiecurve, zoals het geval is bij automatische detectie van het inflectiepoint.

Alvorens een serie pH-metingen uit te voeren, is het essentieel om de elektrodes die in het eindpuntbereik worden gebruikt nauwkeurig te kalibreren. Gedurende een reeks identieke analyses, controleert u de betrouwbaarheid van de elektrodes door een testmonster (kwaliteitscontrole) toe te voegen of door systematisch de potentiaal te controleren die door de elektrodes wordt aangegeven aan het begin van de titratie.

Platina-elektrodes kunnen niet worden gekalibreerd, maar deze kunnen worden gecontroleerd met behulp van redox-buffers met bekende eigenschappen, of door een kwaliteitscontrolemonster te gebruiken. Hetzelfde geldt voor andere indicator-elektrodes.

Door kort de stabiliteit van de meting en de benodigde tijdsduur voor het bereiken van een stabiele waarde te controleren, krijgt u een indruk van de staat van de verbinding van de referentie-elektrode.

De basis

Voor volledige informatie over onderhoud, bewaring en gebruik, raadpleeg de bedieningsinstructies van uw elektrode.

Gecombineerde glas-referentie-elektrodes

Indien niet in gebruik, bewaart u deze in de aanbevolen oplossing. Voor gecombineerde pH-elektrodes met verzadigde KCl, kan de GK ANNEX-elektrodeonderhoudsset worden gebruikt om de elektrodes in optimale staat te houden.

Referentie-elektrodes

Vul de vuloplossing regelmatig bij met de aanbevolen oplossing. Indien niet in gebruik, bewaart u deze in de aanbevolen oplossing.

Glaselektrodes

Reinig van tijd tot tijd met reinigingsoplossing RENOVO X of RENOVO N. Indien niet in gebruik, bewaart u deze in gedestilleerd water.

Metaalelektrodes

Zilverelektrodes hoeven na titratie alleen maar gespoeld te worden in gedestilleerd water. Platina-elektrodes moeten mogelijk worden gereinigd met een fijnkorrelig schuurmiddel van 3 μ of 0,3 μ . Dubbel-platina-elektrodes vereisen geen bijzonder onderhoud, maar moeten schoon gehouden worden.

Waarom automatische titratie?

Een handmatig uitgevoerde titratie, zelfs met het gebruikmaken van de mogelijkheden van elektrochemische methoden voor het detecteren van de equivalentiepunten, creëert een bepaald aantal problemen voor de laborant waarvan de oplossing tijdrovend kan zijn.

Van de beperkingen van handmatige titratie zijn de volgende het moeilijkst op te heffen:

- ▶ de uiteindelijke moeilijkheid bij het interpreteren van een curve die van punt tot punt is gevormd en een of meer slecht gedefinieerde inflectiepunten beschrijft;
- ▶ de niet-reproduceerbaarheid van de resultaten die afhankelijk zijn van factoren die niet kunnen worden beheerst;
- ▶ de kans op menselijke fouten.

Een automatische titrator kan alle zich herhalende en pietluttige taken van de laborant overnemen, met name:

- ▶ controle over het titrant, perfect aangepast aan de behoeften van de laborant en aan de reactie die wordt gebruikt tijdens de titratie;

- ▶ correcte meting van het elektrodesignaal, ongeacht de gebruikte methode;
- ▶ betrouwbare en reproduceerbare wiskundige behandeling van de titratiecurven, opgeslagen in het geheugen van de titrator als paren potentialen of stromen gemeten tegen het volume aan titrant, leidt tot betrouwbaarheid van de resultaten;
- ▶ beveiligde verzending van de eindresultaten en ruwe data voor toekomstige verdere verwerking, indien noodzakelijk.

Een moderne, automatische titrator is niet gewoon een instrument voor het uitvoeren van een titratie. Het is een onmisbaar gereedschap voor analytische laboratoria die begaan zijn met de kwaliteit van traceerbaarheid en notatie van resultaten, die moeten werken volgens de regels van goede laboratoriumpraktijken (GLP).

Titratie met ingestelde eindpuntbepaling

Vooraf ingestelde eindpunttitratie is een populaire methode, maar nauwkeurige en reproduceerbare resultaten zullen alleen worden verkregen wanneer aan bepaalde voorwaarden wordt voldaan.

Wanneer kiest u voor een vooraf ingestelde eindpunttitratie

Deze methode bestaat uit het toevoegen van een titrant aan het analiet totdat een vooraf ingestelde potentiaal of pH wordt gemeten door een indicatorelektrode. Het toegevoegde volume titrant komt overeen met het equivalentiepunt tussen het analiet en het titrant.

De volgende kenmerken zijn van belang:

- ▶ snelle en volledige reactie tussen het analiet en het titrant;
- ▶ eenvoudige bepaling van het vooraf ingestelde eindpunt van de pH/potentiaal;
- ▶ betrouwbare indicatorelektrode;
- ▶ reproduceerbaarheid in meerdere experimenten van de potentiaal (of pH) van het vooraf ingestelde eindpunt;
- ▶ duidelijk gedefinieerde titratiecurve rondom het equivalentiepunt.

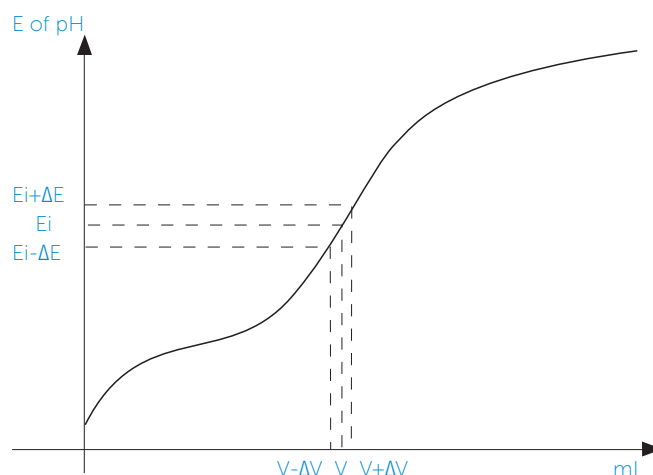
De invloed van de vorm van de titratiecurve op de reproduceerbaarheid van de resultaten van de vooraf ingestelde eindpunttitratie wordt weergegeven in de grafieken 2A en 2B. Ze tonen de twee meest voorkomende titratiecurven. **Grafiek 2A** is een typische curve van de titratie van een zwak zuur of base met een sterk zuur of base, terwijl **Grafiek 2B** een titratie toont van een sterk zuur met een sterke base.

Deze grafieken tonen dat, bij een titratie zoals weergegeven in grafiek 2A, het noodzakelijk is om veel strenger te zijn met betrekking tot de waarde en reproduceerbaarheid van het vooraf ingestelde eindpunt om dezelfde acceptabele onzekerheid $\Delta(V)$ te behalen.

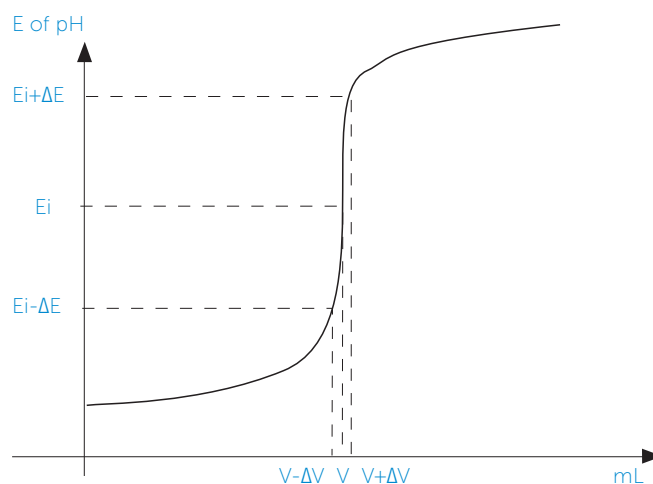
Als aan deze voorwaarden is voldaan, is vooraf ingestelde eindpunttitratie een nuttige techniek vanwege de volgende eigenschappen:

- ▶ eenvoudig te programmeren,
- ▶ snel uit te voeren,
- ▶ economisch omdat alleen de benodigde hoeveelheid reagentia wordt gebruikt.

De factoren die hierboven staan beschreven gelden voor alle titrators van de TITRALAB-serie die titraties met vooraf ingesteld eindpunt kunnen uitvoeren.



Grafiek 2A



Grafiek 2B

Bepaling van titratieparameters

Naast de eigenschappen van het monster (gewicht of volume) en de numerieke gegevens die vereist zijn om de resultaten te verkrijgen (meeteenheid en concentratie van het titrant), moeten de volgende parameters worden bepaald: de werkelijke waarde van het eindpunt en de gegevens voor het bedienen van het titrantburet (aanvangssnelheid en vertraging bij nadering van het eindpunt).

De waarde van het vooraf ingestelde eindpunt bepalen

U kunt wetenschappelijke literatuur over het onderwerp raadplegen of een eenvoudige laboratoriumpraktijk volgen. Als bij een pH-meting het kleurveranderingsbereik van de kleurindicator die eerder werd gebruikt bekend is, kan de pH van het equivalentiepunt bij benadering worden bepaald.

Een andere manier is om eerst een handmatige of automatische titratie uit te voeren, de bijbehorende curve te tekenen of de verkregen meetpunten te noteren. Door deze punten te onderzoeken, kunt u gemakkelijk het inflectiepoint van de titratiecurve bepalen, welke overeenkomt met de grootste verandering in potentiaal of pH die is gevonden voor een gegeven stapgrootte van het titratievolumen (zie grafiek 3).

Als de toegevoegde stappen klein genoeg zijn, schrijft u:

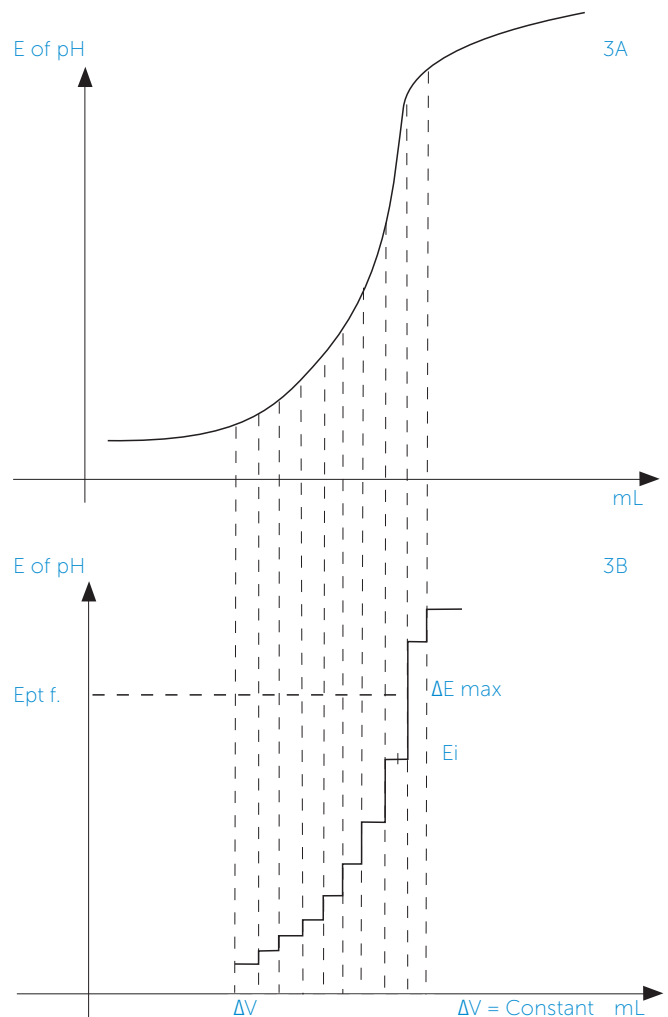
$$E \text{ of pH (eindpunt)} = E(i) + \Delta E_{\max} / 2$$

Als $E(i)$ de laatste potentiaal (of pH) is die genoteerd is vóór de grootste verandering, is dit gelijk aan het bepalen van de potentiaal of pH waarvoor de afgeleide van de titratiecurve $d(E \text{ of pH})/d(\text{vol})$ maximaal is.

Het titrantburet

De manier waarop titrant wordt toegevoegd tijdens de titratie moet worden afgestemd op de respons van de indicatorelektrode, die op zijn beurt weer afhankelijk is van het analiet-titrantreactie. In de meeste gevallen moet u een compromis vinden tussen de snelheid van de analyse en de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van de verkregen resultaten. Het is belangrijk bekend te zijn met de titratiecurve en de werking van de titrator om de parameters van de buret te kunnen bepalen.

Afhankelijk van de functies die beschikbaar zijn op de titrator, is het mogelijk om een titratie te starten met een tamelijk hoge toevoegsnelheid om vervolgens de snelheid te verlagen bij het naderen van het eindpunt, waar de variatie in de gemeten potentiaal sneller verloopt. Dit optimaliseert de titratietijd zonder voorbij het eindpunt te titreren.



Grafiek 3A: de titratiecurve

Grafiek 3B: de reeks genoteerde punten ($E \text{ of pH} = f(\text{vol})$) voor constant toevoegen van titrant

Methode van titrant toevoegen

Stapsgewijs toevoegen van reagens

Deze toevoegingsmethode bootst de handelingen van een analist na die werkt met een handmatige buret en een pH/millivoltmeter:

- ▶ meten van de potentiaal aangegeven door de meetelektrode/referentie-elektrode;
- ▶ toevoegen van een deel van het reagensvolume (stap);
- ▶ wachten tot de elektrodepotentiaal stabiliseert of de ingestelde maximale vertragingstijd is verstreken;
- ▶ noteren van de uitlezing van de potentiaal en toegevoegde volume;
- ▶ toevoegen van het volgende deel van het reagensvolume (volgende stap), etc.

Elk toegevoegd deel van het titrant (stap) genereert een punt op de titratiecurve.

Methode met gelijke stapgrootte

Dit is de gemakkelijkste methode om te gebruiken. Alle stappen zijn identiek en de grootte ervan is niet afhankelijk van de variatie in de gemeten potentiaal (zie grafiek 5). Deze methode beperkt het aantal toegevoegde stappen waardoor in sommige gevallen de titratietijd wordt geminimaliseerd.

Deze toevoegingsmethode voor reagens is geschikt voor:

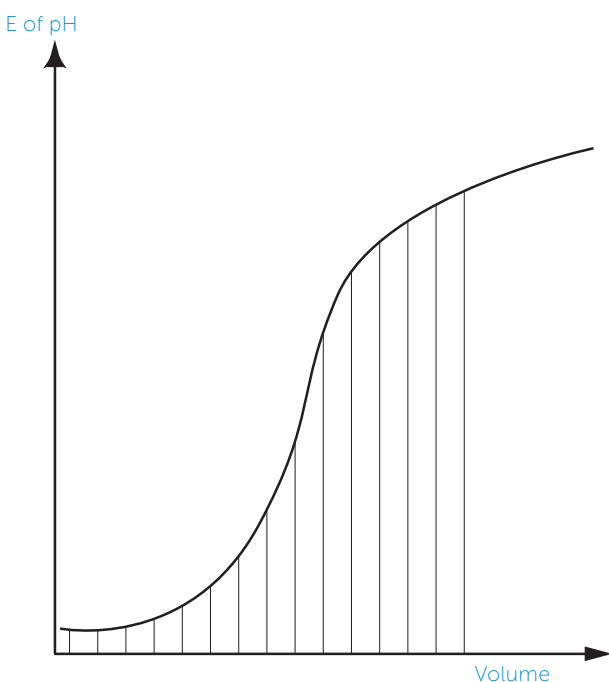
- ▶ snel tekenen van een nieuwe titratiecurve;
- ▶ uitvoeren van titraties waarin de reactiesnelheid niet gelijkmatig is. Titraties die gebruikmaken van kaliumpermanganaat (KMnO_4) zijn het meest voorkomende voorbeeld aangezien de aanwezigheid van Mn^{2+} -ionen als katalysator werkt op de reactiesnelheid. Deze 'zelf-katalyserende' titraties hebben een relatief langzame reactiesnelheid aan het begin van de titratie die toeneemt naarmate de titratie vordert

- ▶ en volledige controle houden over de titratietijd. Aangezien de laborant het aantal benodigde stappen om een gegeven volume te bereiken weet, kan de stabilisatiecriteria tussen twee stappen worden ingesteld op nul en opeenvolgende stappen houden vervolgens alleen rekening met de maximale stabilisatietijd,
- ▶ wat de handmatige verwerking van een titratiecurve vereenvoudigt (aangezien de variatie van het volume gelijkmatig verloopt, is de daaropvolgende gegevensverwerking eenvoudiger).

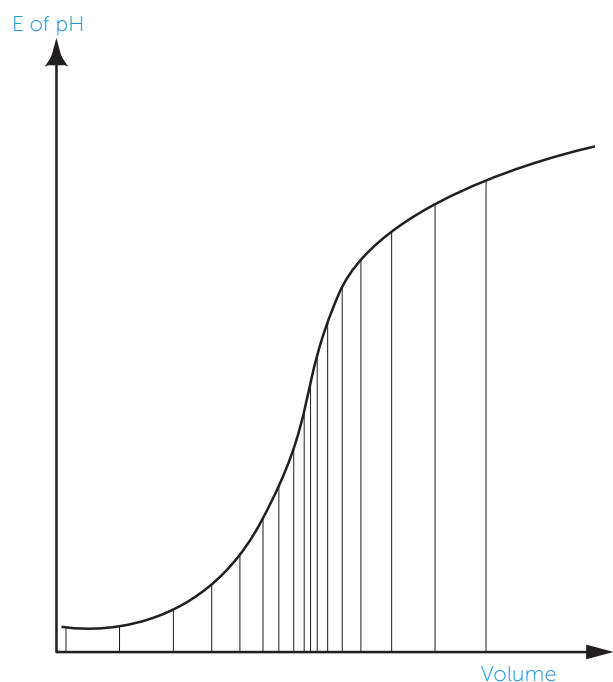
Het equivalentiepunt kan echter nauwkeuriger worden bepaald door de automatische titrator wanneer de stapgrootte wordt verkleind, maar leidt onvermijdelijk tot een verlenging van de titratietijd.

Methode met variabele stapgrootte

De grootte van de toegevoegde stappen is afhankelijk van de vorm van de curve. Deze methode maakt het mogelijk om de titratietijd en de nauwkeurigheid van het equivalentiepunt te optimaliseren. Het is eenvoudig in het gebruik en ideaal voor titraties met slechts één equivalentiepunt of meerdere equivalentiepunten die ver uit elkaar liggen.



Grafiek 5: toevoeging met gelijke stapgrootte



Grafiek 6: toevoeging met variabele stapgrootte

Titraties uitvoeren met de TITRALAB AT1000-serie

Ongeacht of detectie van het vooraf ingestelde eindpunt of het inflectiepunt wordt gebruikt, het is noodzakelijk om het volume van de gebruikte titrant te weten om een eindresultaat te verkrijgen, d.w.z. een concentratie in de eenheid die is gevraagd door de laborant.

In de AT1000-serie zijn alle internationale eenheden geprogrammeerd die doorgaans worden gebruikt om de concentratie van het titrant, de volumetrische en gravimetrische eenheden in uit te drukken, plus de relevante berekeningsformules.

Gebruik van molaire eenheden

Tegenwoordig worden titrantconcentraties meestal uitgedrukt in een molaire eenheid (mol/L of mmol/L). De laborant vult eenvoudigweg de reactievergelijking in op **de bijbehorende resultaatcoëfficiëntregel** zodat de methodeprogrammering de stoichiometrie van de reactie kent.

Enkele voorbeelden verduidelijken de procedure:

Bepaling van de concentratie van een monozuur getitreerd met NaOH (1 H⁺ reageert met 1 OH⁻)
- Coëfficiënten: 1 monster en 1 titrant

Bepaling van de concentratie van een dizuur (2 zuurfuncties tegelijkertijd getitreerd (H₂SO₄ met NaOH)).
- Coëfficiënten: 1 monster en 2 titranten

Bepaling van de concentratie van een divalent kation getitreerd met EDTA (Ca²⁺ getitreerd met EDTA).
- Coëfficiënten: 1 monster en 1 titrant

Bepaling van een divalent kation door neerslag van zijn hydroxide (Ni²⁺ getitreerd met NaOH).
- Coëfficiënten: 1 monster en 2 titranten

Het is vervolgens eenvoudig om een resultaat te verkrijgen als een eenheid van volume of gewicht door de molaire massa in te voeren.

Gebruik van normaaleenheden

Het gebruik van normaliteit gebaseerd op de variatie in het oxidatienummer van het chemisch deeltje wordt steeds minder populair.

Volgens dit principe is een oplossing van KMnO₄ 0,1 M (of 0,1 mol/L) gelijk aan 0,5 N (of 0,5 eq/L) omdat in de meeste redox-vergelijkingen het verandert van een oxidatietoestand van +7 naar +2.

In dit geval moeten de in te voeren coëfficiënten rekening houden met het aantal uitgewisselde elektronen in de gebruikte reactie. Het wordt daarom niet aanbevolen om molaire en equivalentie-eenheden met elkaar te mengen.

Het bovenstaande zijn simpele richtlijnen. Applicatieberichten en technische ondersteuning bieden oplossingen voor meer specifieke problemen.

Gebruik van vergelijkingen

Het is mogelijk om een resultaat te verkrijgen in een eenheid die niet tot het internationaal stelsel van eenheden (SI) behoort of die tot stand komt na een complexe berekening door speciale programmeringsinstructies te volgen.

Hanteren van monsters

Vóór analyse wordt het monster veelvuldig opgelost in een gegeven volume aan oplosmiddel in een fles met schaalverdeling. Een representatief deel van dit volume wordt vervolgens gebruikt voor titratie. Nadat de monsterhoeveelheid is ingevoerd, berekent de automatische titrator een resultaat in de monstereenheid.

Conclusie

Automatisch titreren blijft een van de meest populaire analytische technieken in een grote reeks toepassingen:

- ▶ zuuranalyse in waterhoudende of niet-waterhoudende media;
- ▶ redox-titratie;
- ▶ precipitatie-reacties;
- ▶ complexometrie.

Aangezien deze techniek relatief eenvoudig te gebruiken is en kosteneffectief kan worden opgesteld en uitgevoerd, wordt hij gebruikt in de meeste industriële sectoren:

- ▶ voedsel- en drankenindustrie;
- ▶ wateranalyse;
- ▶ petrochemische industrie;
- ▶ farmaceutische industrie;
- ▶ oppervlaktebehandeling en galvanisatiebaden..

De nieuwe automatische titrators van de TITRALAB AT1000-serie gebruiken al deze technieken. Ze worden geleverd compleet met speciale toepassingspakketten met daarin alle accessoires en elektrodes die u nodig hebt om direct te kunnen beginnen. De volledige aanbieding met de meest recente informatie en updates vindt u op onze website.

TITRALAB AT1000-serie



Het AT1000-model is een one-touch automatisch titratie-systeem met vooraf ingestelde methoden die snel nauwkeurige en betrouwbare resultaten kunnen leveren.

- ▶ Klaar voor het gebruiken van toepassingssets voor uw parameters in water, voedsel, drank en petrochemie
- ▶ Geoptimaliseerde analytische methoden zijn reeds voorgeprogrammeerd
- ▶ GLP-functies ingebouwd voor traceerbaarheid van resultaten en kalibratie
- ▶ Eenvoudig exporteren van gegevens en methoden naar USB (compatibel met Excel-bestandsformaat)
- ▶ Speciaal KF1000 Karl Fischer-model leverbaar