



Titrotherm 859

Thermometrischer Titrator –
die ideale Ergänzung zur
potentiometrischen Titration

Was ist thermometrische Titration?

Die Titration ist die älteste und am weitesten verbreitete Methode der analytischen Chemie. In den letzten Jahrzehnten ist es dank potentiometrischen Sensoren (Elektroden) gelungen, ein weites Feld an Applikationen abzudecken und dadurch die potentiometrische Titration als Standardmethode in vielen Normen zu etablieren.

Aber nicht immer steht für ein gegebenes Problem auch eine passende Elektrode zur Verfügung. Zum einen gibt es nicht für jeden Analyten eine geeignete Elektrode, zum anderen kann die Probenmatrix die Elektrode stören oder gar unbrauchbar machen.

Das elektrochemische Potential ist aber nur eine der Möglichkeiten, den Fortschritt einer chemischen Reaktion zu bestimmen. Ein weitaus universellerer Parameter ist die Reaktionsenthalpie.

Jede chemische Reaktion ist mit einer Änderung der Reaktionsenthalpie (ΔH) verbunden.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

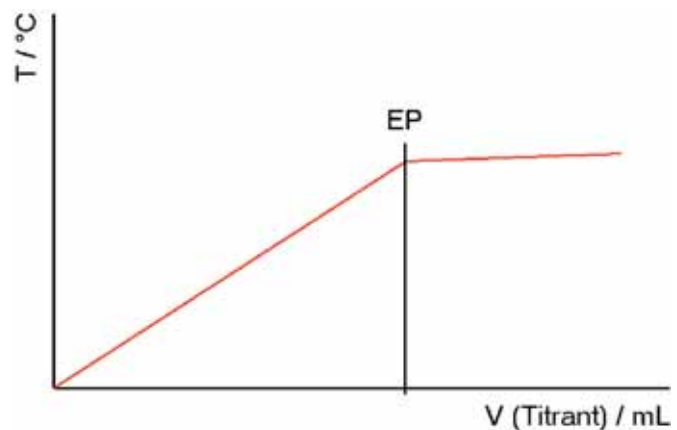
ΔG = Änderung der freien Reaktionsenergie

T = absolute Temperatur

ΔS = Änderung der Reaktionsentropie

Dies führt entweder zu einer Erhöhung (exotherme Reaktion) oder zu einer Erniedrigung (endotherme Reaktion) der Temperatur der Probenlösung, solange die Reaktion abläuft. Für den Fall einer einfachen Reaktion bedeutet dies, dass die Änderung der Temperatur von der umgesetzten Stoffmenge des Produkts abhängig ist.

Bei einer thermometrischen Titration erfolgt also nur solange eine Temperaturveränderung als der zugegebene Titrant mit dem Analyten in der Probenlösung reagiert.



Schematische Darstellung einer thermometrischen Titrationskurve.

Vorteile der thermometrischen Titration

- Erprobtes Verfahren
- Problemlöser für schwierige Proben die nicht potentiometrisch zu titrieren sind
- Schnelle Resultate
- Kein Kalibrieren des Sensors notwendig
- Wartungsfreier Sensor
- Robuste Methode für Routinebetrieb
- Für aggressive Medien geeignet
- Ein Sensor für alle Applikationen
- Keine Membran- oder Diaphragmaprobleme



Titrotherm 859 – can you feel the heat?

Der Titrotherm 859 verbindet innovative Sensortechnologie mit dem Titrations-Know-how von Metrohm.

Der Titrotherm 859 – modernste USB-Technologie

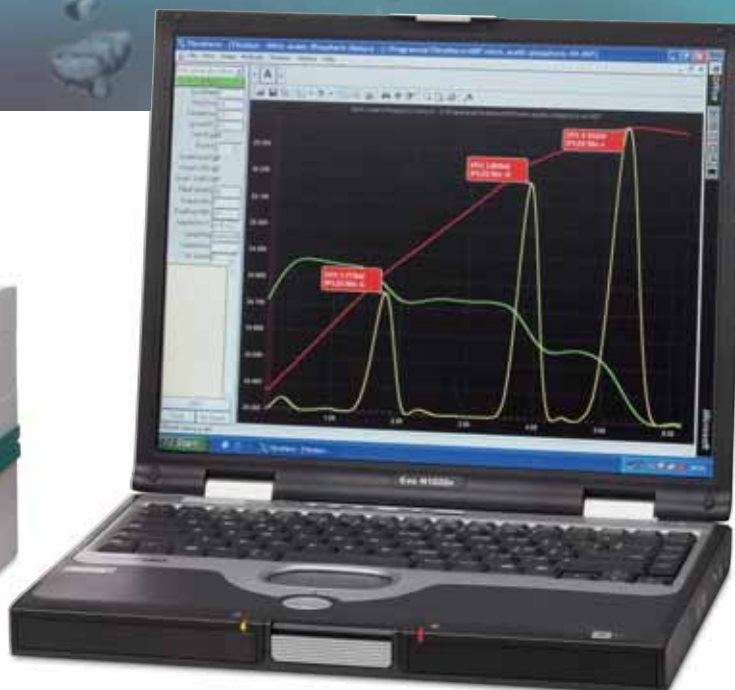
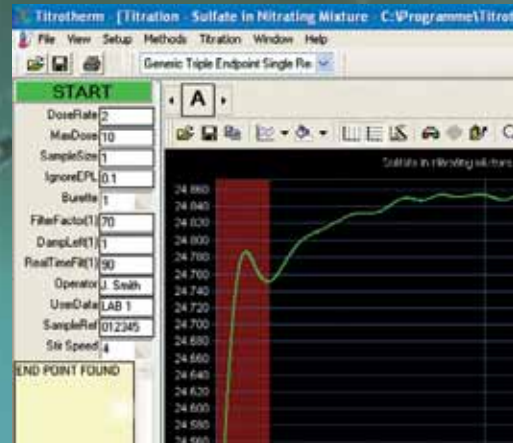
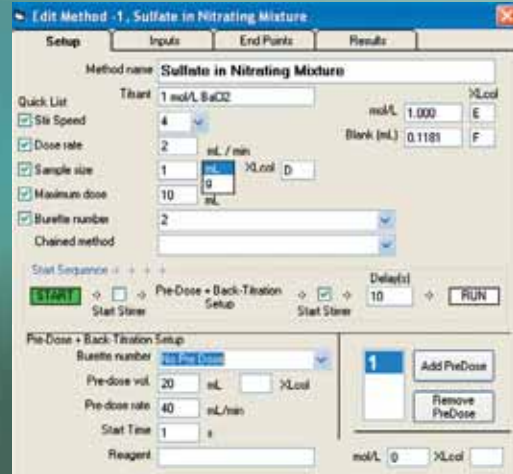
Die einfache Handhabung des Titrotherm 859 zeigt sich schon bei der Installation. Dank modernster USB-Technologie wird das Gerät beim Anschliessen an den PC automatisch erkannt und muss nicht manuell konfiguriert werden. Gleiches gilt für alle an den Titrotherm angeschlossenen Dosiereinheiten, Rührer und Sensoren.

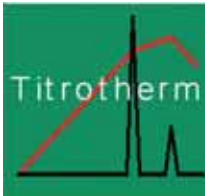


Die Software – alles im Blick, alles im Griff

Die übersichtliche Titrotherm-Software erlaubt die Anpassung der Bildschirmansicht an die jeweiligen Methodenparameter und damit den schnellen Zugriff auf wichtige Befehle oder Parameter.

Die Software ermittelt die Endpunkte aufgrund der ersten und zweiten Ableitung der Titrationskurve; mit zusätzlichen Optimierungsparametern lässt sich die Reproduzierbarkeit noch steigern. Die Reporterstellung erfolgt durch manuellen oder automatischen Export der Titrationsdaten in ein frei gestaltbares, methodenspezifisches Formblatt.





Semiconductor Acid Etch Mixture

Titrant NaOH
 Analyte 1 HNO₃
 Analyte 2 HOAc
 Analyte 3 H₃PO₄
 FW Analyte 1 83.013
 FW Analyte 2 60.052
 FW Analyte 3 97.995

| Titration date | Time Sampled | Sample I.D. | Sample Size, g | Titrant mol/L | Titration blank, mL | Titer, Endpoint #1 mL | Titer, Endpoint #2 mL | Titer, Endpoint #3 mL | HNO ₃ % w/v | HOAc% w/v | H ₃ PO ₄ % w/v |
|-------------------|--------------|-------------|----------------|---------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------|--------------------------------------|
| 08.02.2006 11:09 | 5mL/min | filter=80 | 2.5000 | 1.0000 | 0.025 | 2.182 | 4.908 | 6.717 | 0.88 | 2.21 | 7.09 |
| 08.02.2006 11:13 | 5mL/min | filter=80 | 2.5000 | 1.0000 | 0.025 | 2.218 | 4.918 | 6.717 | 1.00 | 2.17 | 7.05 |
| 08.02.2006 14:30 | 5mL/min | filter=80 | 2.5000 | 1.0000 | 0.025 | 2.210 | 4.902 | 6.683 | 1.02 | 2.19 | 6.98 |
| 08.02.2006 15:03 | 5mL/min | filter=80 | 2.5000 | 1.0000 | 0.025 | 2.218 | 4.923 | 6.723 | 0.99 | 2.17 | 7.06 |
| 08.02.2006 16:20 | 5mL/min | filter=80 | 2.5000 | 1.0000 | 0.025 | 2.232 | 4.938 | 6.725 | 1.06 | 2.21 | 7.00 |
| 08.02.2006 17:06 | 5mL/min | filter=80 | 2.5000 | 1.0000 | 0.025 | 2.248 | 4.977 | 6.782 | 1.05 | 2.22 | 7.08 |
| Mean value | | | | | | | | | 1.00 | 2.19 | 7.04 |
| Std. dev | | | | | | | | | 0.07 | 0.02 | 0.04 |
| rel. Std. dev [%] | | | | | | | | | 6.59 | 0.96 | 0.58 |



Thermoprobe – schnell, präzise und robust

Der auf Halbleitertechnologie basierende Temperaturfühler (Thermistor) verfügt über beeindruckende Eigenschaften: Seine Ansprechzeit beträgt 0,3 s und seine Auflösung 10^{-5} K. Damit ist der Thermoprobe der ideale Sensor für die thermometrische Titration, da er jeder Temperaturveränderung schnell und präzise folgen kann.

Das chemikalienresistente Gehäuse aus Polypropylen und Epoxidharz verleiht dem Sensor eine hervorragende Beständigkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und aggressiven Medien.

Die Dosino-Technologie – präzises und einfaches Dosieren

Die Dosino-Technologie von Metrohm hat in der volumetrischen Titration einen neuen Standard definiert. Die Dosiereinheit wird mitsamt dem Antriebsmotor auf die Reagenzflasche montiert und garantiert so maximale Präzision bei minimalem Platzbedarf. Der Titrator und zwei Büretten benötigen kaum mehr Grundfläche als das Format DIN A5.



Was kann die thermometrische Titration?

Die thermometrische Titration ist eine vielseitig anwendbare Bestimmungsmethode und eine ideale Ergänzung zur potentiometrischen Titration. Im Prinzip eignet sie sich für jede Reaktion, die eine ausreichend grosse Temperaturveränderung in der Probenlösung bewirkt. Besonders geeignet ist sie dabei für Applikationen,

- für die kein geeigneter potentiometrischer Sensor zur Verfügung steht
- für die keine geeignete Bezugselektrode vorhanden ist
- bei denen die Probe die Elektrode stört oder gar unbrauchbar macht
- bei denen kein für die Potentiometrie geeignetes Lösungsmittel verfügbar ist

Typische Applikationen der thermometrischen Titration:

| Analyt | Matrix | Titriermittel |
|---|---|---|
| Sulfat Phosphat Nickel Säuremischungen | Phosphathaltige Lösungen Puffer pH 10 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) Erzlaugen Galvanikbäder (HF-haltig) | Ba^{2+} Mg^{2+} Dimethylglyoxim NaOH |

Eine Übersicht zu weiteren Applikationen finden Sie auf www.titrotherm.com

Applikationsbeispiel 1:

Bestimmung von Sulfat und Gesamtsäure in einer Nitriersäuremischung (Salpetersäure/Schwefelsäure)

Diese Applikation zeigt die Flexibilität der thermometrischen Titration. Durch zwei direkt aufeinander folgende Titrations («chained titrations») kann mit nur einem Sensor der Gehalt an Schwefel bzw. Salpetersäure schnell bestimmt werden. In der ersten Fällungstiteration mit Bariumchlorid wird der Gehalt an Sulfat ermittelt, die zweite Titration mit NaOH bestimmt den Gesamtsäuregehalt. Aus beiden Ergebnissen kann schliesslich das Verhältnis der beiden Säuregehalte berechnet werden.

Reagenzien:

Titrant 1: $c(\text{BaCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ (Sulfatbestimmung)

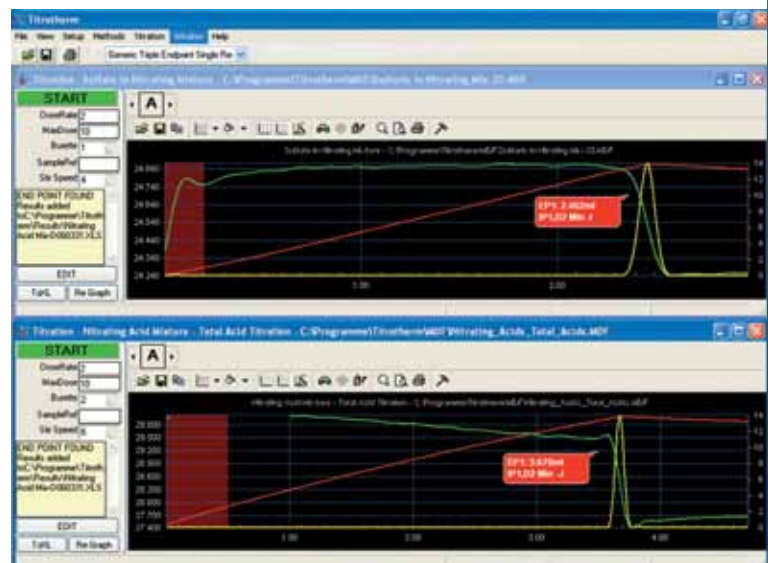
Titrant 2: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ (Gesamtsäure)

Lösungsmittel: deionisiertes Wasser

Titrationrate: 2 mL/min

Analyse:

40 mL deionisiertes Wasser und 2.5 mL der Nitriersäuremischung werden nacheinander in ein Titriergefäss gegeben und zuerst mit $c(\text{BaCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ und darauf mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ titriert.



Applikationsbeispiel 2:

Analyse einer Säuremischung Essigsäure/Salpetersäure/Phosphorsäure

Diese Säuremischung aus der Halbleiterindustrie kann nur aufgeschlüsselt werden, wenn der dritte Endpunkt – der ausschliesslich dem dritten Proton der Phosphorsäure zuzuordnen ist – eindeutig bestimmt werden kann. Mit einer normalen pH-Elektrode wäre dies in wässriger Lösung nicht möglich, da das elektrochemische Potential der Abspaltung zu gering ist. Im Gegensatz dazu kann der dritte Endpunkt mittels thermometrischer Titration sehr einfach – und vor allem sehr schnell – bestimmt werden. Die Berechnung der einzelnen Säurekonzentrationen erfolgt dann aus den Abständen der Endpunkte.

Reagenzien:

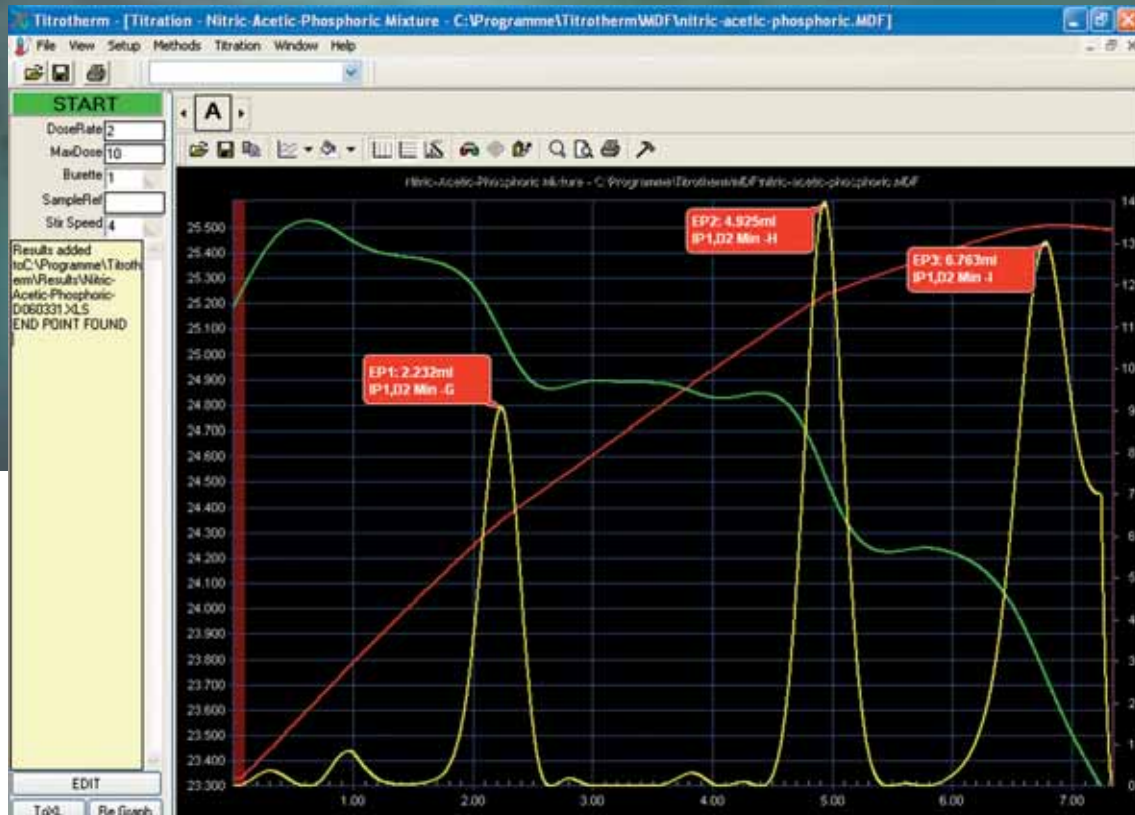
Titrant: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

Lösungsmittel: deionisiertes Wasser

Titrationrate: 2 mL/min

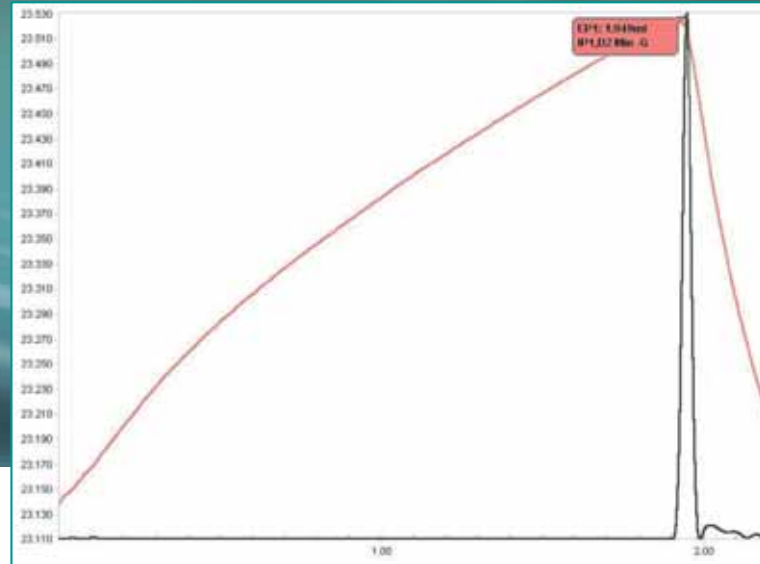
Applikation:

40 mL deionisiertes Wasser und 2.5 mL der Säuremischung werden nacheinander in ein Titiergefäss gegeben und mit $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ titriert.

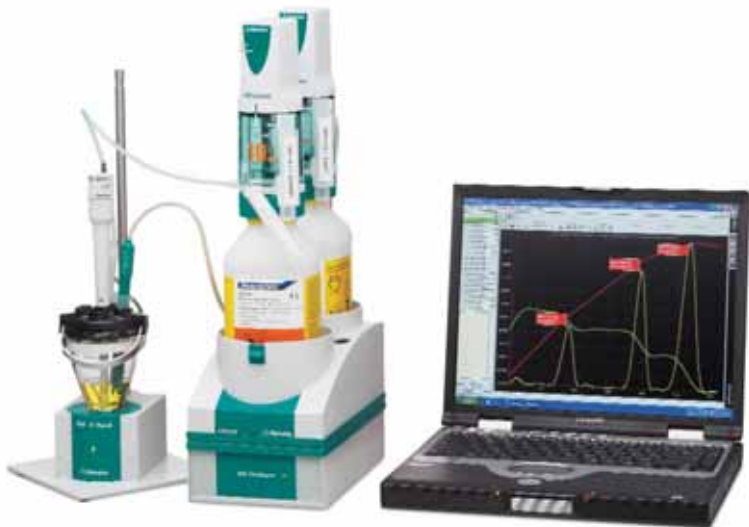


Katalytisch verstärkte thermometrische Titration

Bei sehr tiefen Probenkonzentrationen oder bei niedrigen molaren Reaktionsenthalpien reicht die Temperaturveränderung während der Titration oft nicht aus, um den Endpunkt eindeutig zu bestimmen. Mit einem cleveren Trick kann man aber solchen Reaktionen – nicht nur im sprichwörtlichen Sinn – auf die Sprünge helfen. So zum Beispiel bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen an organischen Säuren mit dem Titranten $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in Isopropanol. Hier erleichtert die Zugabe einer kleinen Menge Paraformaldehyd die Endpunktsfindung, denn sofort nach Erreichen des Endpunkts (d. h. sobald überschüssige Hydroxidionen vorhanden sind), setzt die basenkatalysierte Hydrolyse des Paraformaldehyds ein. Diese stark endotherme Reaktion liefert nun einen scharfen Endpunkt.



Katalytisch verstärkte thermometrische Titration. Nach Erreichen des Endpunkts katalysieren die überschüssigen Hydroxidionen die endotherme Hydrolyse des zugesetzten Paraformaldehyds.



Bestellinformationen



2.136.0010

Titrotherm 859

USB-fähiger thermometrischer Titrator mit zwei Messeingängen für Thermoprobe (Anschluss einer kombinierten pH-Glaselektrode mittels Adapter). Vier MSB-Anschlüsse für Dosino 800 und Rührer.

Inklusive:

- 6.9011.020 Thermoprobe
- 6.9011.030 Adapter für kombinierte pH- oder Metallelektroden mit Stecker F
- 6.2151.000 Kabel USB A – Mini-DIN 8P
- A.712.0001 Titrotherm 859 CD-ROM Rel.1

Optionales Zubehör:

- 2.800.0010 Dosino
- 2.804.0010 Titrierstand 804 ohne Stativ
- 2.802.0010 Stabrührer
- 6.3032.220 Dosiereinheit 20 mL
- 6.2026.010 Stativstange mit Halterung
- 6.2013.010 Stellring
- 6.2021.020 Elektrodenhalter

Empfohlene Systemvoraussetzung für Titrotherm-Software:

- Prozessor Pentium 4; Taktfrequenz 1 GHz
- Arbeitsspeicher 512 MB
- Freier Festplattenspeicher 150 MB für Programm
- Betriebssystem Windows® 2000 SP1, Windows® XP Professional
- Anschlüsse freier USB-Anschluss



Ionenanalytik

Metrohm AG
CH-9101 Herisau/Schweiz
Telefon +41 71 353 85 85
Fax +41 71 353 89 01
www.metrohm.com
info@metrohm.com
www.titrotherm.com

Für den Verkauf in Deutschland zuständig:

Deutsche METROHM GmbH & Co. KG
70772 Filderstadt · Postfach 11 60
Telefon (0711) 7 70 88-0 · Fax (0711) 7 70 88-55
E-Mail info@metrohm.de
Internet www.metrohm.de

