

## Úvodní informace

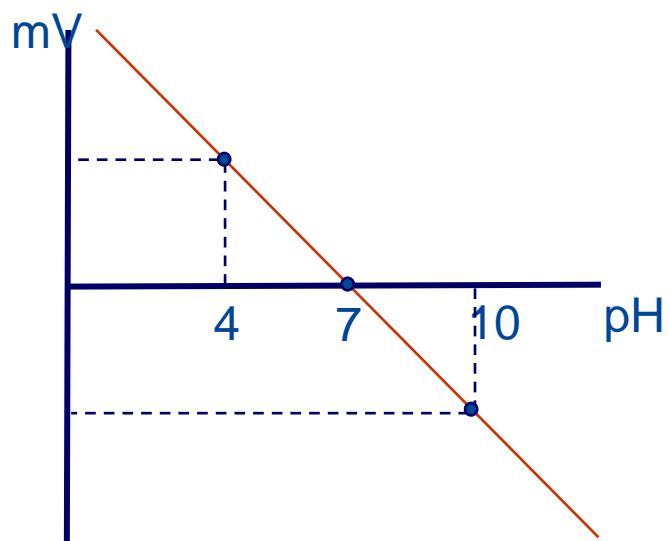
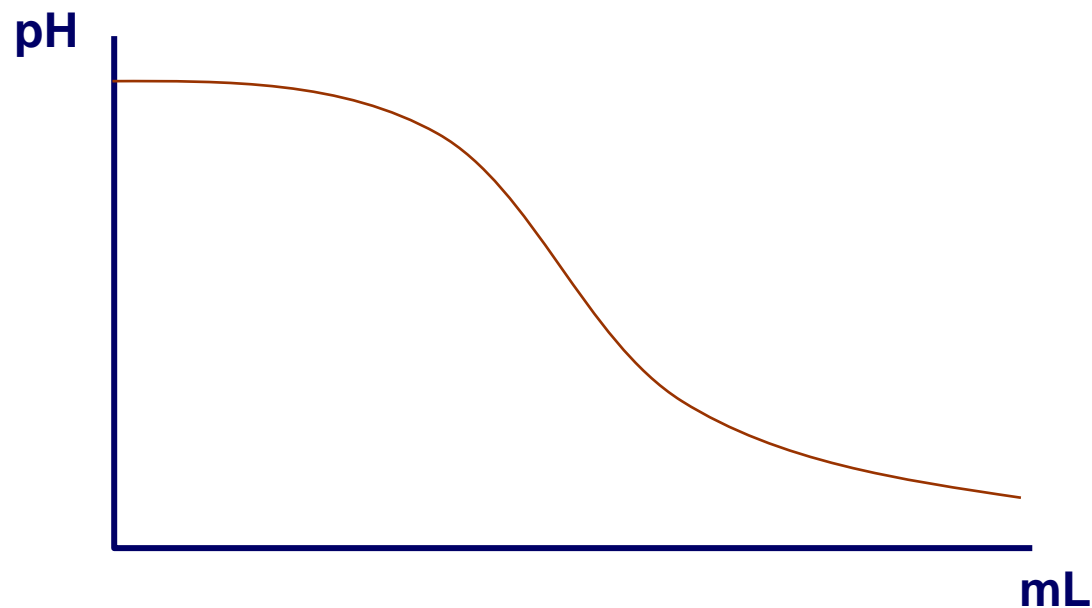
- Začátek v 10:00 (+2 min)
- Všichni účastníci mají systémově vypnutou kameru a mikrofón
- Webinář se bude nahrávat, po skončení bude k dispozici odkaz na záznam, prezentace i doplňující dokumenty
- Otázky můžete klást do chatu události, některé můžou být zodpovězeny během webináře, pro nezodpovězené bude prostor na konci webináře, nebo bude odpověď přiložena do e-mailu se záznamem a dokumenty
- Děkujeme za pochopení
- Poznámka: tento ani žádný další slide nebyly připraveny s využitím umělé inteligence (ChatGPT apod.)



Jozef Priboj

jozef.priboj@mt.com

Mettler-Toledo CZ, Praha, 11.4.2024



## Zlepšete kvalitu dat a snižte náklady

[www.mt.com/gp](http://www.mt.com/gp)

- Good Weighing Practice™
- Good Pipetting Practice™
- Good Electrochemistry Practice™
- Good UV-Vis Practice™
- Good Density and Refractive Index Practice™
- Good Thermal Analysis Practice™



## GTP® - bezpečné a spolehlivé titrace

### Krok 5 – Rutinní provoz



### Krok 4 - Kvalifikace



### Krok 3 - Instalace



### Krok 1 - Posouzení



### Krok 2 - Výběr



- **Zdroje chyb**
- Použití správné titrační metody
- Manipulace s reagenty
- pH kalibrace a péče o senzory
- Vliv teploty
- Správné vzorkování & vážení
- Karl Fisher titrace

Byreta a hadičky

Sensor

Pohon byrety

Vstup sensoru



Míchání

Chemikálie

Vzorek

Operátor

Teplota

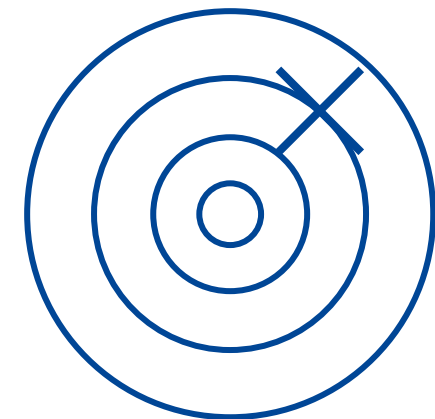
Systematická chyba:

je obecně neznámou složkou chyby, která zůstává konstantní nebo se pomalu mění

Příklady:

- Různé analytické metody
- Špatná velikost vzorku
- Koncentrace titrantu
- Blank hodnota
- Justování/kalibrace senzoru
- Odezva senzoru
- Kondicionace senzoru

Nepřesný výsledek



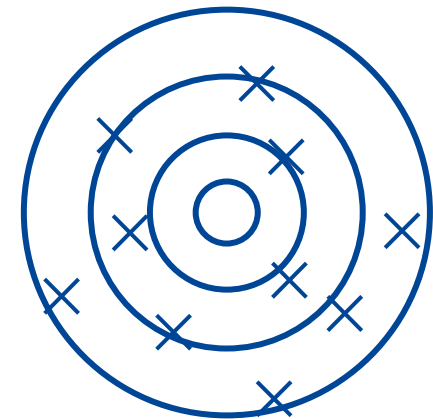
Náhodná chyba:  
složka chyby, která se mění nepředvídatelným způsobem

Příklady:

- Nevhodné zařízení
- Parametry metody
- Bubliny
- Manipulace se vzorkem
- Vzorek
- Oplachování
- Obsluha



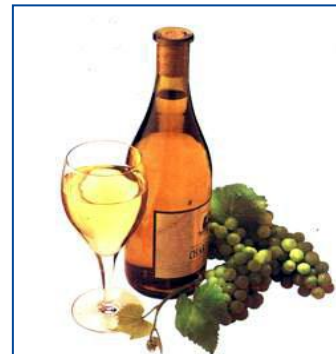
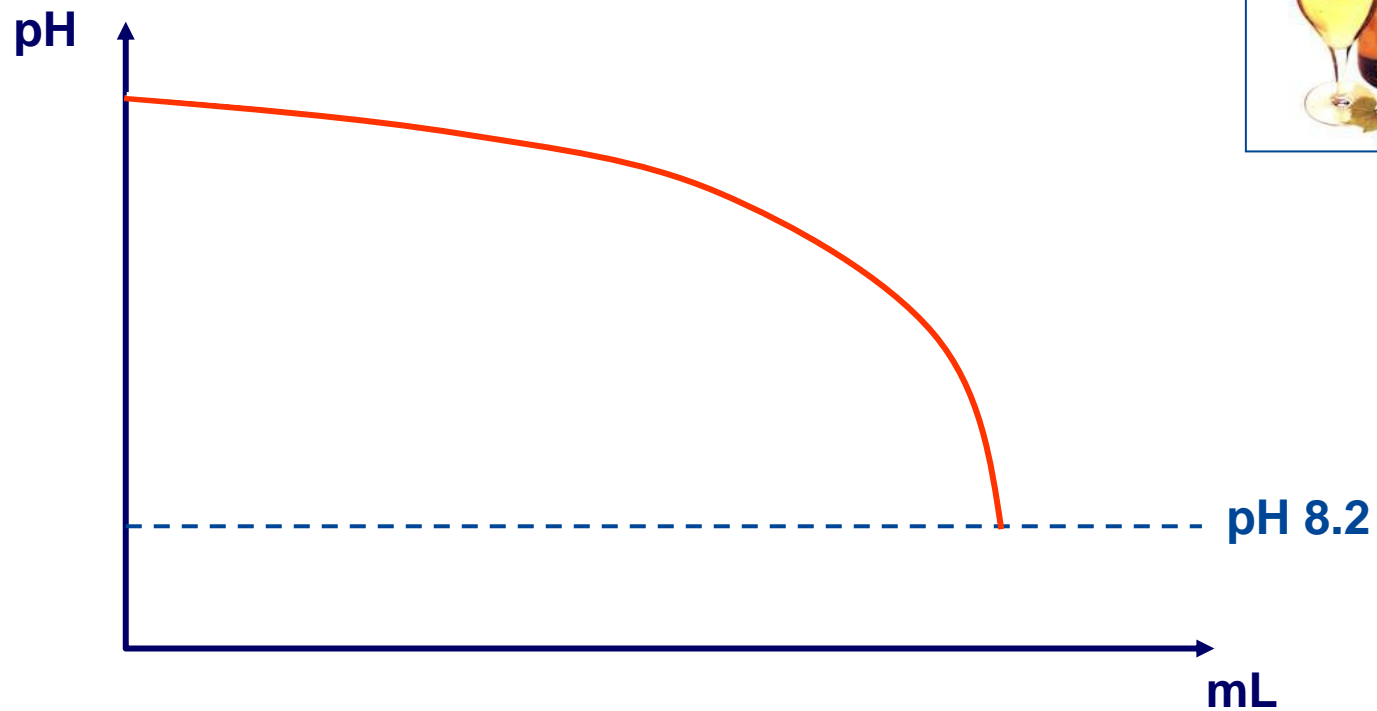
Neprecizní výsledek





- Zdroje chyb
- **Použití správné titrační metody**
- Manipulace s reagenty
- pH kalibrace a péče o senzory
- Vliv teploty
- Správné vzorkování & vážení
- Karl Fisher titrace

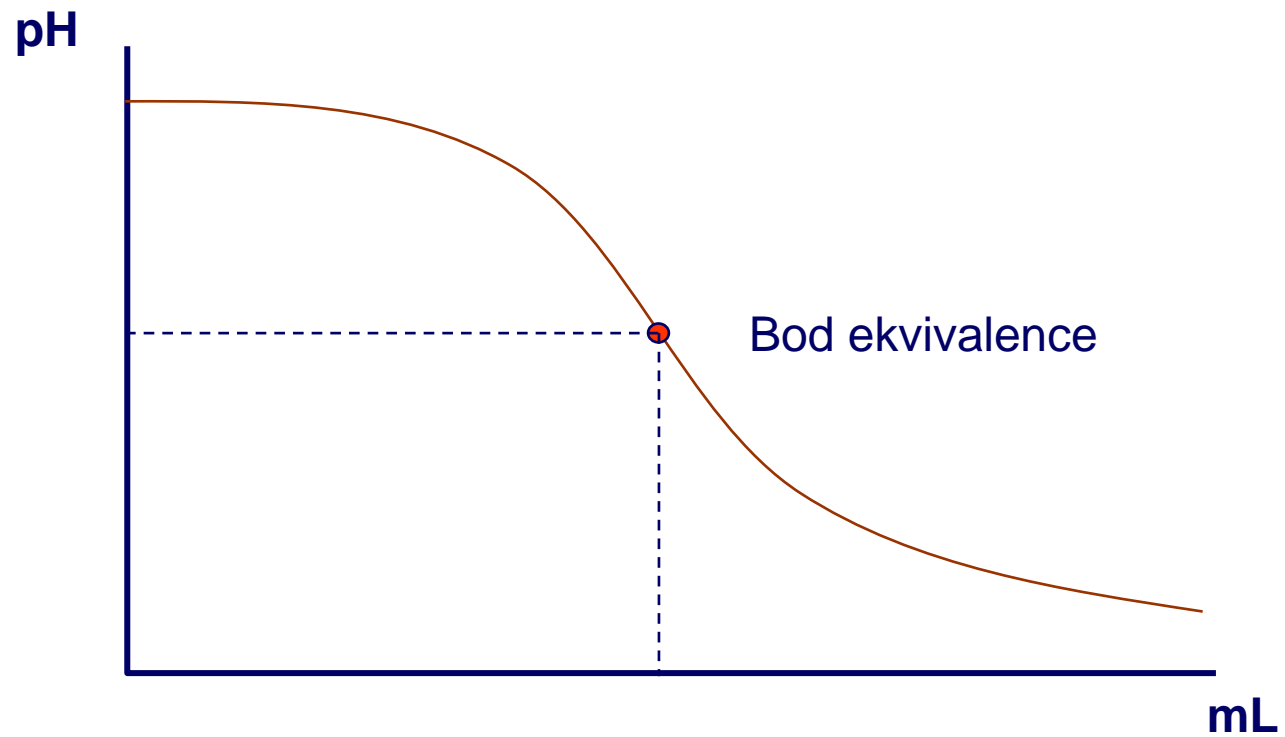
Titrace do koncového bodu



Titrace do koncového bodu

- Mnohdy rychlejší
- Aproximace
- Kalibrace elektrody
- Teplota
- Rychlost reakce
- Odezva elektrody

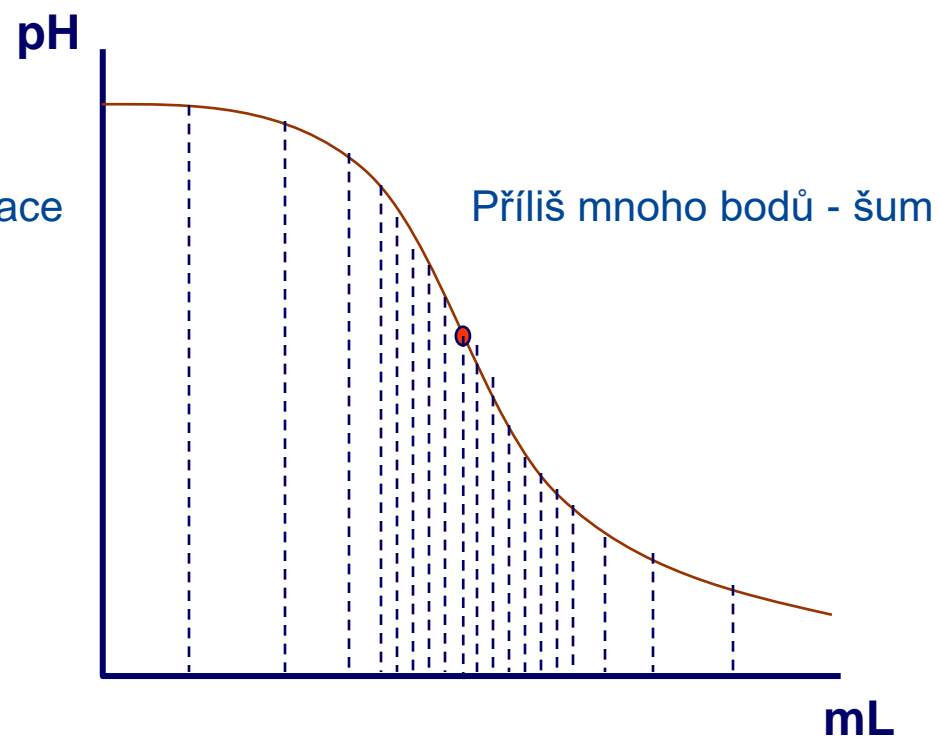
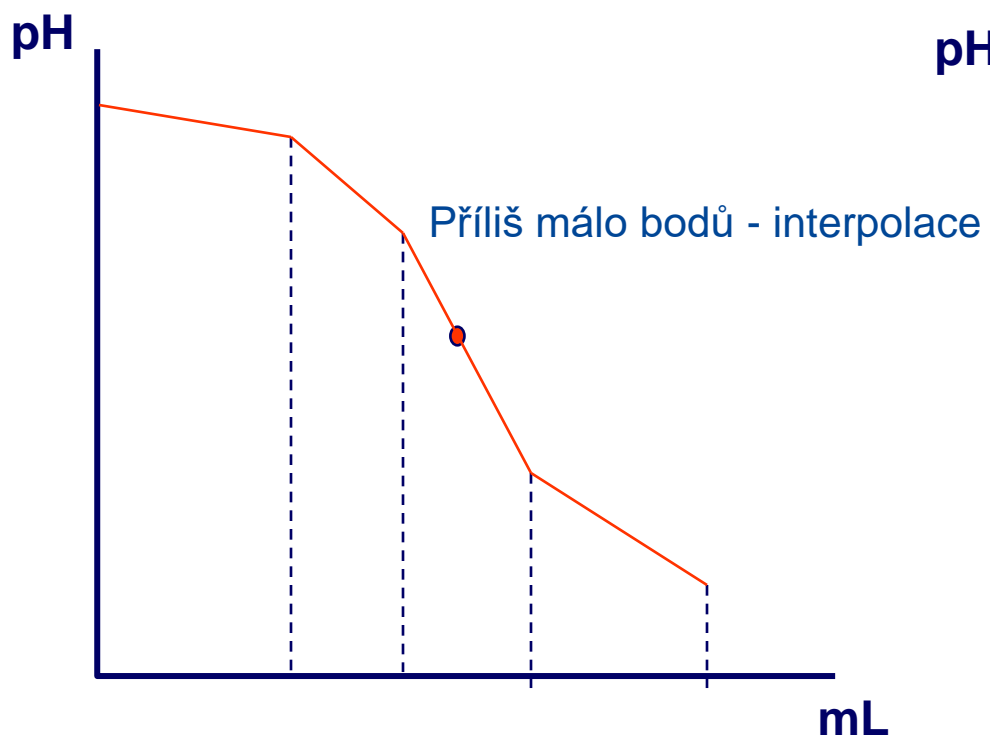
Titrace do bodu ekvivalence



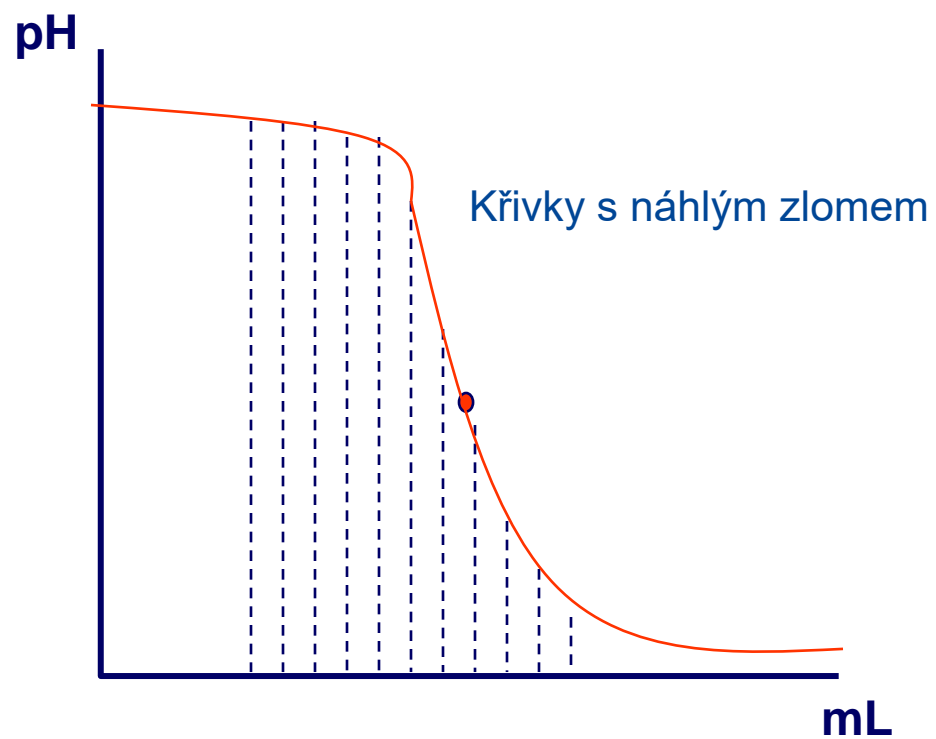
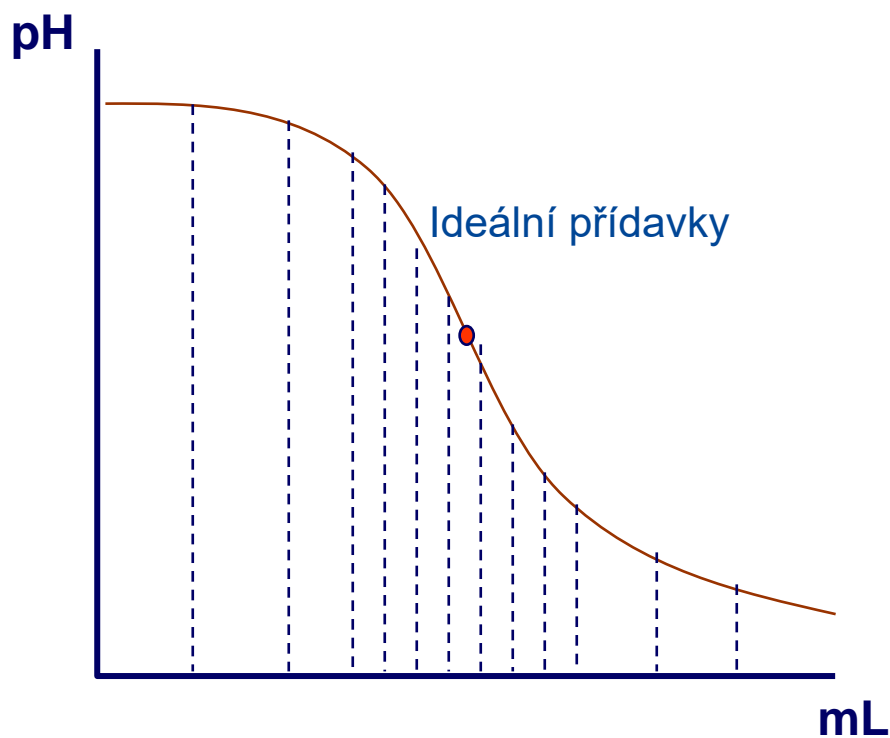
Titrace do bodu ekvivalence

- 'Skutečný' výsledek
- Tvar křivky
- Velikost inkrementu
- Čas mezi inkrementy
- Rozpoznání bodu ekvivalence

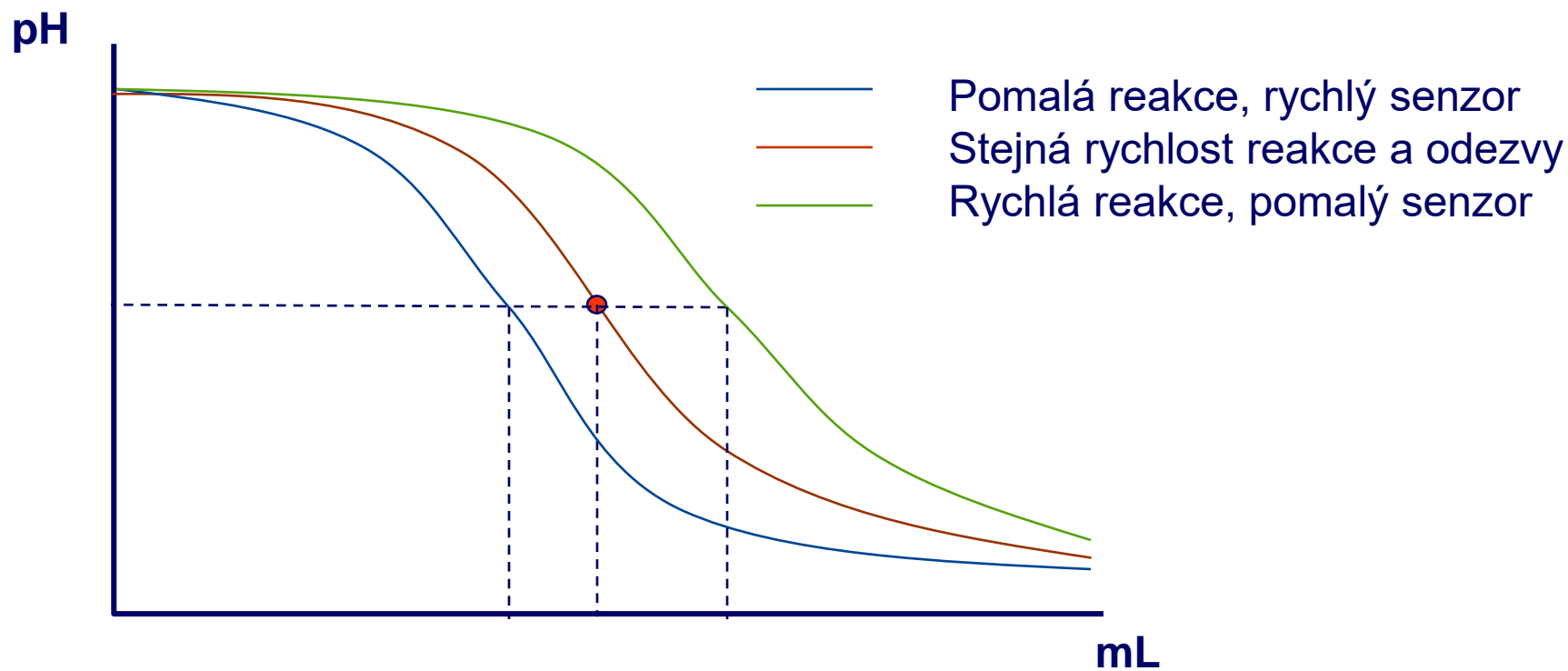
## Správné parametry metody



## Správné parametry metody



Titrace do bodu ekvivalence





- Zdroje chyb
- Použití správné titrační metody
- **Manipulace s reagenty**
- pH kalibrace a péče o senzory
- Vlivy teploty
- Správné vzorkování & vážení
- Karl Fisher titrace

## Příprava a uchovávání titrantů

- Voda bez CO<sub>2</sub>
- Ochrana před CO<sub>2</sub>
- Čerstvé titranty např. DPI pro vitamín C
- Citlivost na světlo
- Teplota
- Standardizace



- Znat přesnou koncentraci titrantu
- Získat přesné a precizní výsledky
- Použití jako kontrolní titrace
- Testování celého měřicího systému
  - Titrátor
  - Pohon byrety
  - Byreta
  - Senzor



Titrace *čistého primárního nebo sekundárního standardu* o přesně známé koncentraci pro stanovení skutečné koncentrace titrantu.

$$\text{Titr} = \frac{\text{Aktuální koncentrace}}{\text{Nominální koncentrace}}$$

Příklad:

Nominální konc. = 0.1 mol/L

Aktuální konc. = 0.09899 mol/L

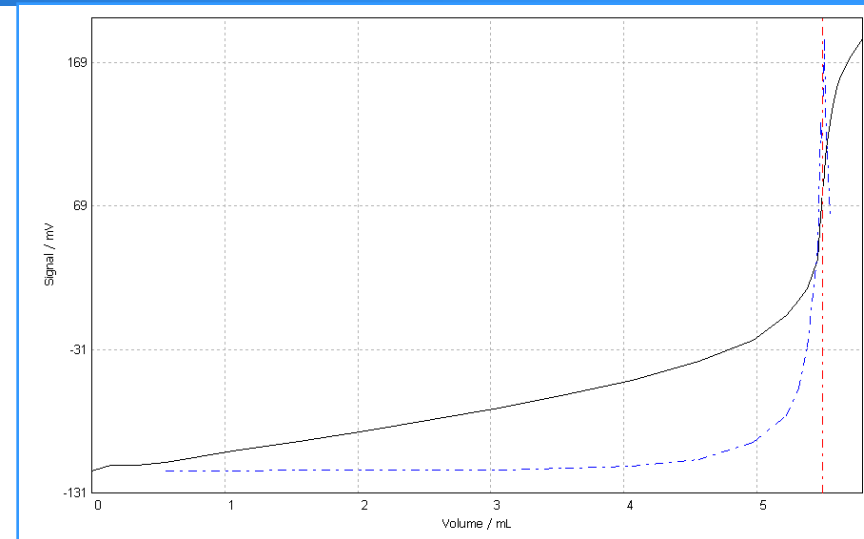
$$\text{Titr} = 0.9899$$

- Acido zásadické reakce:  
KHP, Tris (hydroxymetyl) aminometan (THAM),  
uhličitan sodný, kyselina benzoová (nevodné)
- Redox reakce:  
Dichroman draselný, šťavelan sodný, kyselina askorbová,  
jodičnan draselný
- Komplexometrické reakce:  
Uhličitan vápenatý, síran zinečnatý, Na-EDTA
- Srážecí reakce:  
Chlorid sodný, síran sodný, dodecylsulfát sodný (SDS)

- Známé složení a vysoká čistota
- Stabilní při pokojové teplotě, lze snadno vysušit:
  - Není hygroskopický
  - Nereaguje s kyslíkem a vzdušnou vlhkostí
  - Není citlivý na světlo
- Kompletní reakce se složkami (100%)
- Molekulová hmotnost by měla být vysoká pro snížení chyby při navažování
- Snadné rozpouštění v rozpouštědle:  
Zajistěte dostatečný míchací čas, např. 180 s pro vinan sodný

Roztoky primárních standardů nevyžadují další standardizaci, jsou-li připraveny přesným vážením a rozpuštěním standardu v rozpouštědle.

- Primární standard:  
50-80 mg THAM
- Skleněná titrační kádinka
- 50 ml deion. vody
- Výsledky:



Series start time 01.06.2010 17:00:04

No.	Comment / ID	Start time	Rx	Result	Unit	Name
1/3	TRIS	01.06.2010 17:00:04		R1 =	0.99604	-- Titer
2/3	TRIS	01.06.2010 17:03:35		R1 =	0.99958	-- Titer
3/3	TRIS	01.06.2010 17:08:16		R1 =	1.00074	-- Titer

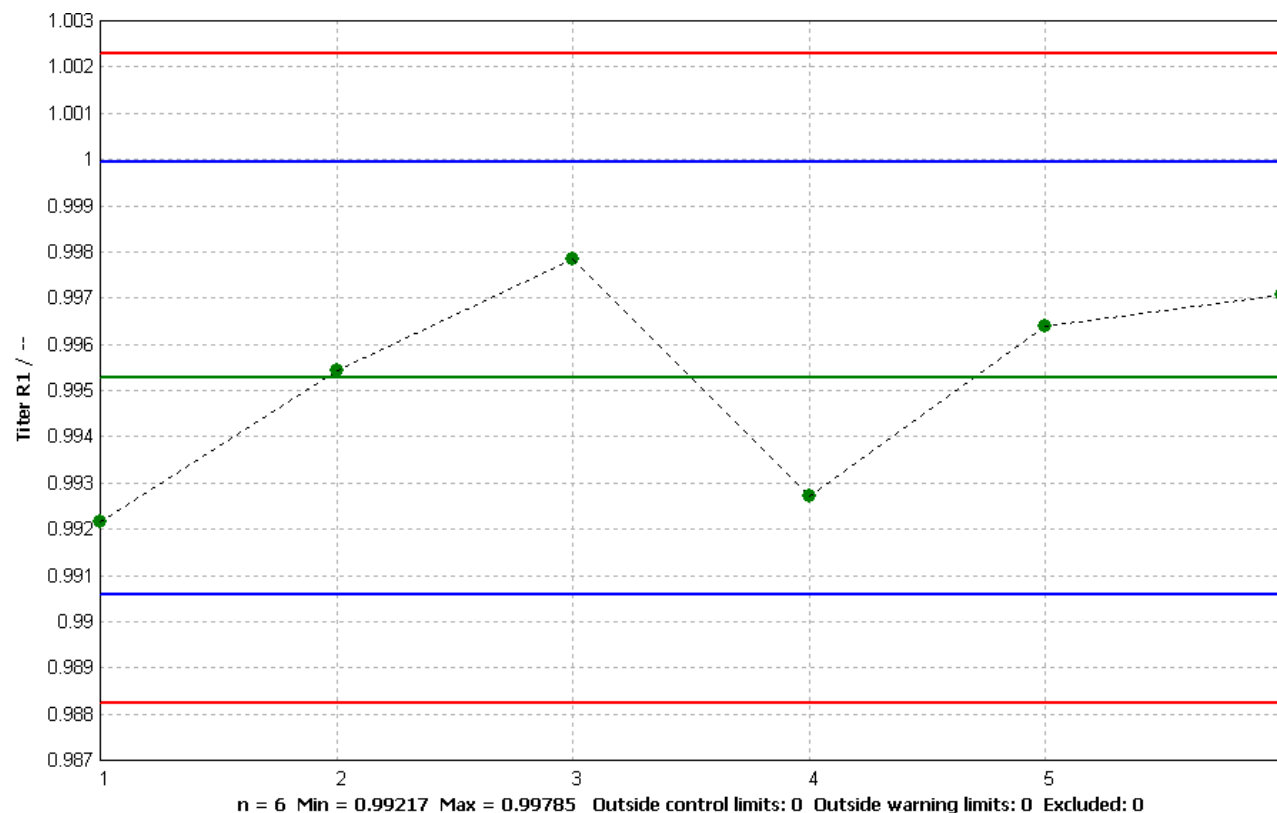
Rx	Name	n	Mean value	Unit	s	srel [%]
R1	Titer	3	0.99879	--	0.002447	0.245

- Primární standard: 70-120 mg KHP
- Skleněná titrační kádinka, 50 ml deion. vody

### Výsledky:

Rx	R1
Name	Titer
n	6
Mean value	0.99527
Unit	--
S	0.00234
srel [%]	0.235

(Method: CSTiter435,  
21.7.2010)





- Frekvence záleží na stabilitě titrantu
  - Karl Fischer činidla: denně
  - Louhy: denně až týdně
  - kyseliny / soli kovů: týdně nebo méně
- Kontrolujte každý titrant individuálně
- Titranty s nižší koncentrací např. 0.01 M NaOH vyžadují častější standardizaci
- Použijte stejné podmínky (např. teplotu, rychlost míchání,..) pro standardizaci i pro titraci vzorků

- Chraňte titranty před:
  - Vlhkostí (silikagel, molekulové síto)
  - Oxidem uhličitým
    - Sušící patrona ME-23961 a držák ME-23915
    - CO<sub>2</sub> absorbující materiály, NaOH na nosiči
- Dodržujte následující podmínky přípravy vzorků
  - Např. používejte skleněné kádinky pro KHP, aby se vyloučily problémy způsobené elektrostatickými efekty
  - Použijte vhodnou váhu a vhodnou manipulaci se vzorkem
- Standardizaci proveďte více než jedenkrát
  - Doporučeno: alespoň 3 x
  - Nastavte horní a dolní mez akceptance pro hodnotu srel
- Objednejte malé množství primárního standardu

- Označte chemikálie datem dodávky
- Používejte pouze deionizovanou vodu nebo lepší
- Skleněné kádinky snižují rušení elektrostatickými efekty
- Při použití stejného titrantu na dvou různých přístrojích:
  - Standardizujte na obou přístrojích.
- Při použití PP kádinek:
  - Nechejte stát několik minut, aby ztratil statický náboj, a potom navažte vzorek
  - Alternativně použijte antistatickou bránu



- *Velikost vzorku, velikost byrety a koncentrace titrantu* by měly být navrženy pro použití 30 až 80% objemu byrety pro dosažení koncového bodu.
- Doplnování byrety během titrace by nemělo nastávat, protože může vést k nestabilitě signálu nebo nepravidelnostech na profilu titrační křivky.

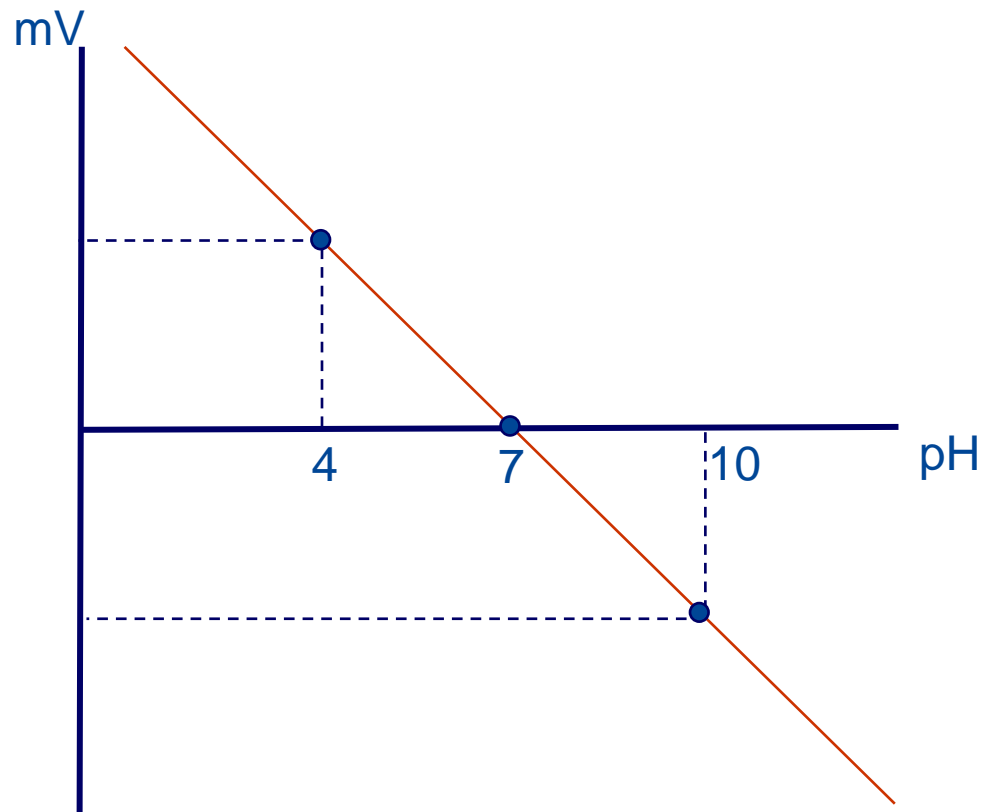
- Čištění
  - Vyprázdněte a vyčistěte byretu, hadičky a špičky alespoň jednou za 3 měsíce
- Proplachování
  - Propláchněte byretu, kdykoliv se objeví bublinky, alespoň jednou za den
- Výměna skleněného válce
  - Byrety kontrolujte každý rok, zvláště pokud jsou naplněny louhem
- Pravidelný servis
  - Servisujte přístroj jednou za rok, v závislosti na použití



- Zdroje chyb
- Použití správné titrační metody
- Manipulace s reagenty
- **pH kalibrace a péče o senzory**
- Vlivy teploty
- Správné vzorkování & vážení
- Karl Fisher titrace

Co je kalibrace?

- Stanovení vztahu mezi měřeným signálem a pH nebo pM/pX měřením roztoku o známé a navázané hodnotě



Kdy je nutné justování senzoru?

- Pokud je pH vzorku měřeno jako výsledek
- Pokud se provádí titrace do pH koncového bodu
- Pokud kalibrace zjistí, že je to nutné

Jak kalibrovat a justovat a jak často?

- Měřením potenciálu alespoň 2 známých pufrů, např. pH 4 a pH 7
- Kalibrovat alespoň jednou denně (v závislosti na fluktuacích teploty)
- Justovat když je to nutné na základě výsledků kalibrace



Pokud elektroda nepracuje správně, zkontrolujte, zda

- Membrána není dehydratovaná, kontaminovaná nebo poškozená
- Elektrolyt není kontaminovaný nebo nechybí
- Nejsou za membránou nebo diafragmou bubliny
- Není kontaminovaná diafragma
- Krystaly KCl neblokují výtok elektrolytu
- Elektroda není mimo specifikace

## Čištění elektrody

po každém měření opláchněte elektrodu destilovanou vodou



**Nikdy neotírejte membránu papírovým ubrouskem!**

## Suchá elektroda

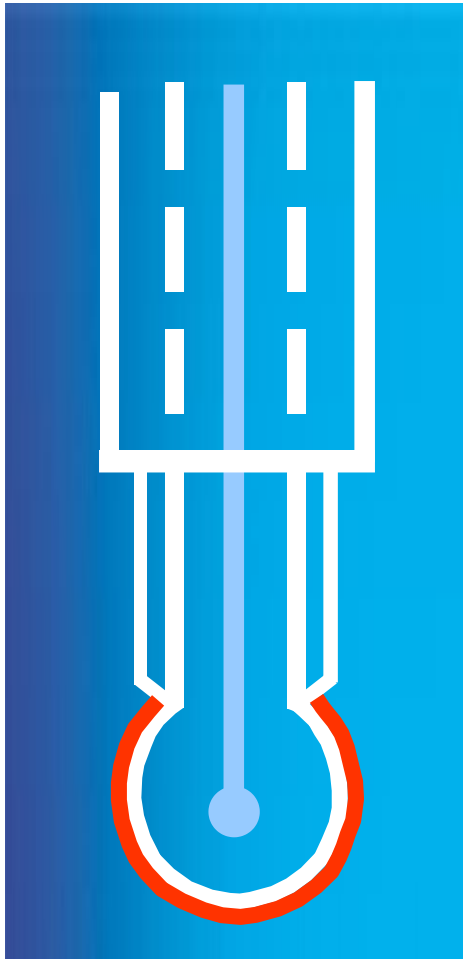
- *Suchá membrána:*  
Rekondicionace v 0,1 M HCl až 12 hodin

## Elektroda mimo specifikace

- *Regenerace membrány:*  
Vložte elektrodu do rekondicionačního roztoku ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) na 1 - 2 minuty. Upozornění: nebezpečná leptavá látka !

**Je lepší udržovat elektrodu v dobrém stavu než ji rekondicionovat**

- Čištění elektrody
  - Opláchněte elektrodu čistým rozpouštědlem a potom vodou
  - Pokud se pro titraci používá nepolární činidlo, zvyšujte polaritu oplachovacího roztoku postupně, např. začněte s toluenem nebo xylenem, pokračujte 2-propanolem a potom vodou
- Kondicionace elektrody ve vodě
  - Po 1-3 vzorcích kondicionujte elektrodu asi 5 minut. Pokud je to nutné, kondicionujte po každém vzorku.
  - Před další titrací opláchněte kondicionovanou elektrodu rozpouštědlem
- Po denním používání:
  - Uložte elektrodu přes noc ve zředěné kyselině nebo 3M KCl kvůli hydrataci.
- Po regeneraci musí být elektroda najustována



V nevodných médiích ztrácí elektroda **vodnou vrstvičku** na membráně.

Bezvodá vrstvička způsobuje nesprávný a nestabilní signál elektrody.

## Řešení:

- Po každém vzorku kondicionujte ve vodě (nebo v roztoku pufru) při pH 4,5 – 5,5 minimálně 3-5 minut pro vytvoření vodné vrstvy na skleněné membráně citlivé na pH.
- Před dalším stanovením odstraňte přebytek vody opláchnutím v rozpouštědle.

## ■ Analýza

- Analýzy Metformine-HCl s  $\text{HClO}_4$  (USP 32, 2010) v kyselině octové jako titrant a kyselina mravenčí/anhydrid kyseliny octové jako solvent.

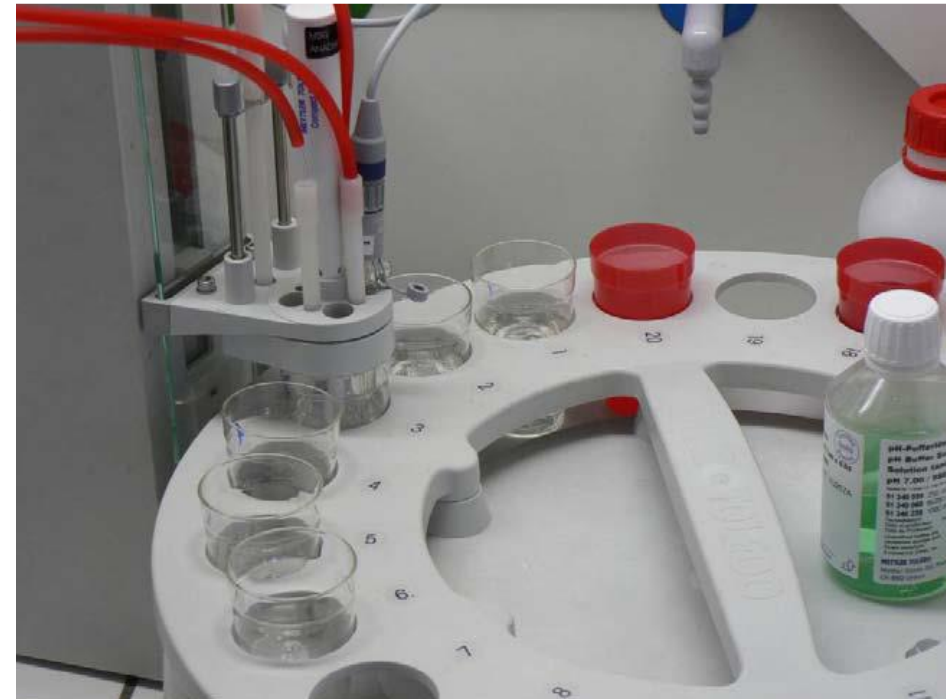
## ■ Problém:

- Po několika vzorcích v toleranci (výťažnost: 98-101%) je odchylka příliš vysoká a výťažnost je mimo specifikace.
- To lze těžko vidět na titrační křivce, protože ta vypadá dobře. Odchylky se začnou objevovat po 2-3 dnech titrací.

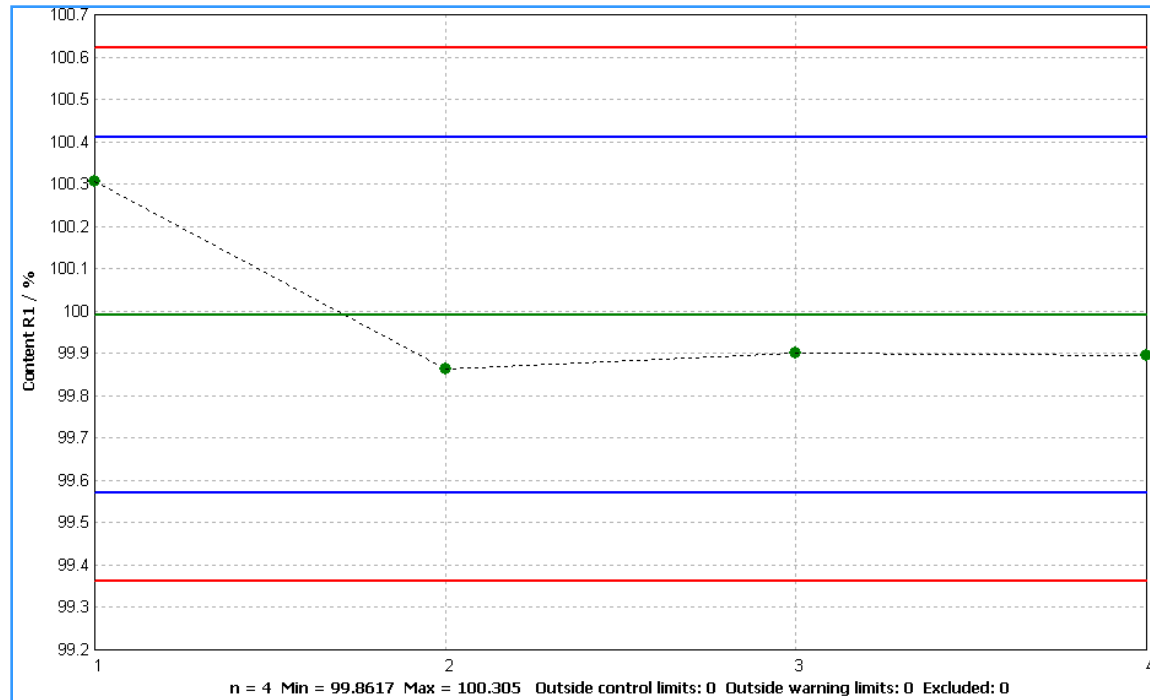
## ■ Řešení:

- Před další titrací je senzor kondicionován ve **vodné 0,02 M HCl** po dobu **180 s**.
- Na konci série vzorků je senzor zaparkován ve vodné **0,02 M HCl**.
- Možnost: další kondicionace v **anhydridu kyseliny octové** po **10 s**.

- Sestava přístroje



## ■ Výsledky



Rx	Name	n	Mean value	Unit	s	srel [%]
R1	Content	5	100.0140	%	0.2562	0.256

## ■ Rada:

- Vždy před spuštěním každé analýzy proveďte fiktivní analýzu, např. před stanovením blank hodnoty, stanovením titru a stanovením vzorku. Výsledek této titrace vyřadíte, protože se používá pouze pro kondicionaci elektrody v roztoku anhydridu kyseliny octové.



- Elektrolyt vyměňujte alespoň každé 3 měsíce
  - Pouze dolévání nestačí
  - Odstraňte starý elektrolyt a dolijte čerstvý
  - Ujistěte se, že se používá správný elektrolyt (s nebo bez AgCl)
- Úroveň elektrolytu musí být vyšší než hladina vzorku
  - Pokud je úroveň elektrolytu nižší než hladina vzorku, pak může vzorek natékat do referenčního systému; následkem jsou špatné výsledky
- Za diafragmou nesmí být žádné bubliny
  - Zatřepejte vertikálně s elektrodou

## Jaký elektrolyt?

- *Vodné roztoky:* 3 M KCl, 3 M KCl nasycený AgCl, 1 M KNO<sub>3</sub>,...
- *Nevodné roztoky:* 1 M LiCl v etanolu, 1 M LiClO<sub>4</sub> v kyselině octové, ...

## Leštění kroužku kovové elektrody (silně sulfidizovaný)

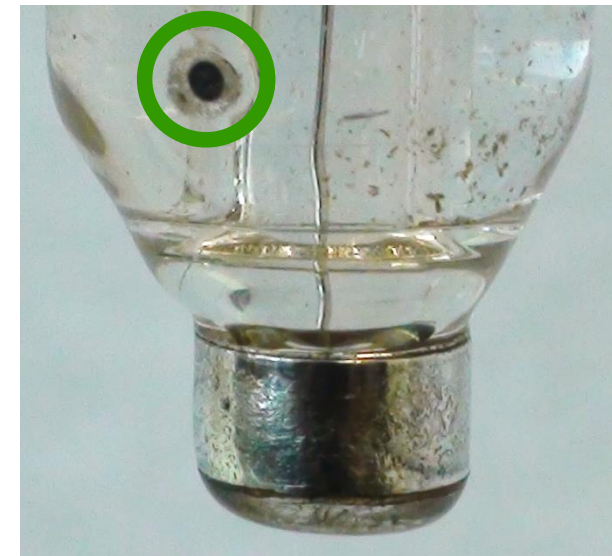


## Čištění keramické referenční diafragmy

Keramická referenční diafragma může být kontaminována sulfidy, proteiny a chloridem stříbrným (AgCl). Odstranění kontaminace:

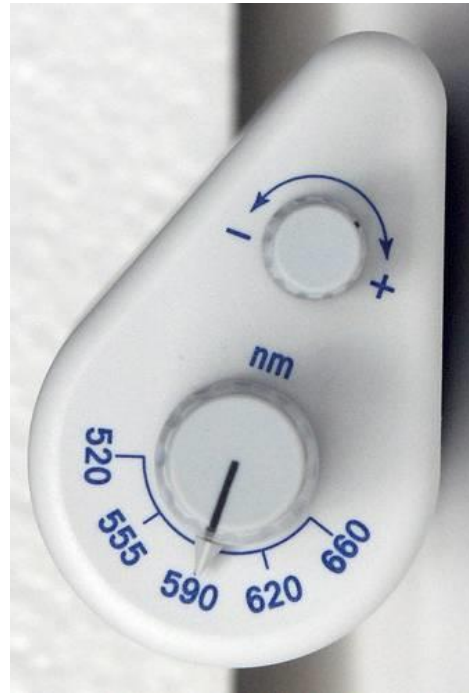
- **Kontaminace sulfidy**- ponořte elektrodu do 8% roztoku močoviny v 1 M roztoku HCl (ME-51340070) na jednu hodinu (poté důkladně očištěte kovový kroužek)
- **Kontaminace proteiny**- ponořte elektrodu na jednu hodinu do 5% roztoku pepsinu v 0.1 M HCl (ME-51340068)
- **Kontaminace chloridem stříbrným**- ponořte elektrodu přes noc do > 10% roztoku čpavku ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , potom elektrodu opláchněte ve zředěné kyselině dusičné nebo sírové po dobu jedné hodiny)

Kontaminace sulfidy  
DMi141-SC elektrody



## DP5 Phototrode™

- Měří transmitanci světla procházejícího rozpouštědlem
- 5 různých volitelných vlnových délek světla: 520, 555, 590, 620 a 660 nm



## Symptomy staré elektrody

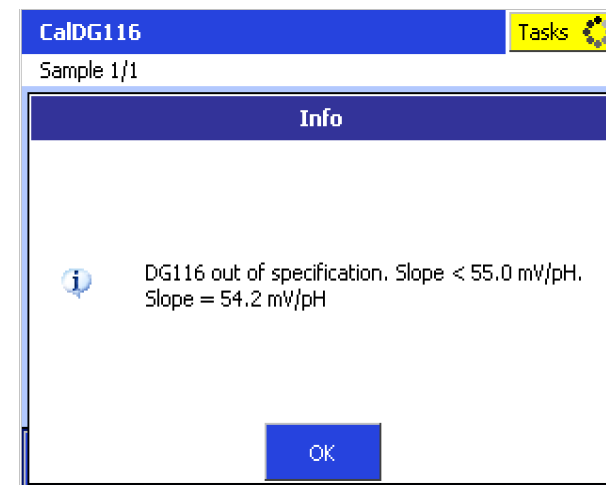
- Pomalá odezva
- Nízká směrnice
- Offset mimo specifikace
- Nestabilní signál, driftující hodnota pH

## Testy

- *Kalibrace s pufrů 4 a 7:*  
Offset:  $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ ;  
směrnice  $-55 \text{ mV/pH}$  až  $-59,2 \text{ mV/pH}$
- *Stanovení doby odezvy:*  
30 sekund po změně z pufru 4 do pufru 7 by se potenciál neměl změnit o více než 2 mV.

Test senzoru a justování pomocí zkratk na dotykovém displeji automatického titrátoru

- Jednoduchý test a justování senzoru.
- Hlášení a varování, Pokud je senzor mimo.
- Hlášení, když je nutné justování senzoru.



- **Životnost**

Přibližná životnost pH elektrod s dobrým skladováním, údržbou a měřením ve vodných roztocích v rozsahu pH od 1 do pH 12:

**při pokojové teplotě**

**při 90°C**

**při 120 °C**

**1 - 3 roky**

**3 - 9 měsíců**

**několik týdnů**

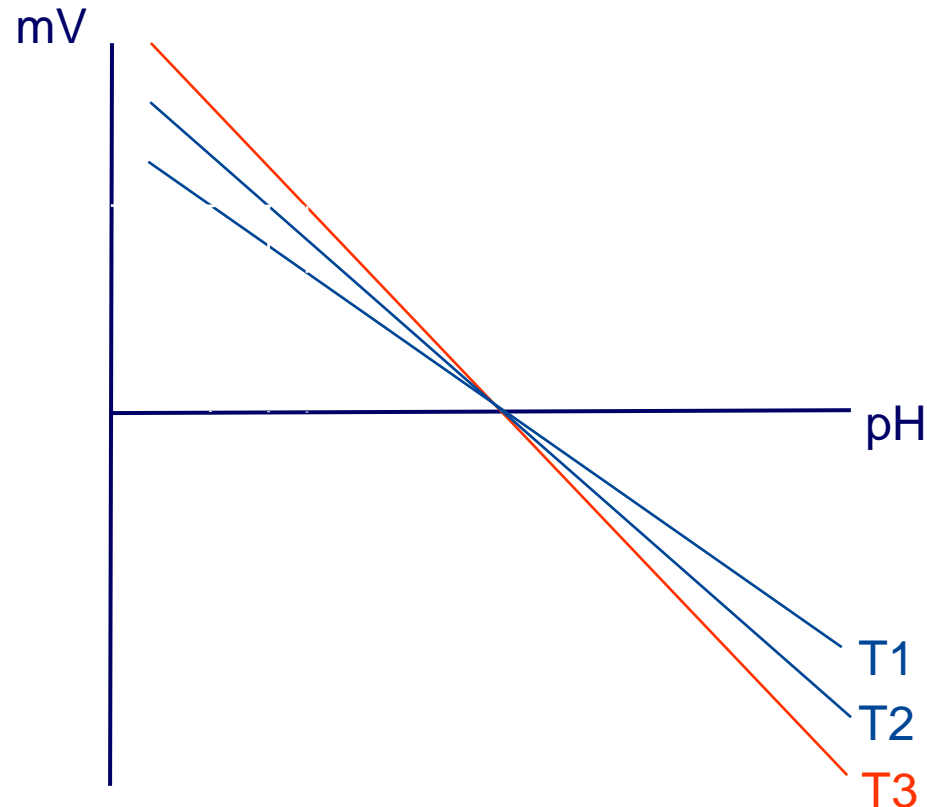
- Skladujte pouze v jednom z následujících roztoků
  - 3 M KCl
  - Ředěná HCl (cca 0.1 M)
  - Roztok pufrů pH 4 nebo 7
  
- Nikdy neskladujte elektrodu v destilované vodě nebo nasucho
  - Zkracuje se životnost
  - Elektroda vyžaduje před použitím rekondicionaci



- Redox elektrody - skladování
  - Kombinované: skladujte v referenčním elektrolytu (3 M KCl)
- Redox elektrody - pasivace (tenká vrstva oxidu)
  - Ponořte elektrodu do roztoku 0.5 g chinhydronu v 50 mL pufru pH a opláchněte vodou
- Ag kovové elektrody - skladování
  - Kombinované elektrody: v referenčním elektrolytu - nasycený  $\text{KNO}_3$
- Ag kovové elektrody - doplňování
  - Pouze s roztokem  $\text{KNO}_3$ ; nikdy nepoužívejte KCl
  - Krystaly  $\text{KNO}_3$ : vypláchněte vodou a doplňte čerstvý elektrolyt

- Zdroje chyb
- Použití správné titrační metody
- Manipulace s reagenty
- pH kalibrace a péče o senzory
- **Vliv teploty na pH**
- Správné vzorkování & vážení
- Karl Fisher titrace

## Směrnice elektrody a teplotní kompenzace



**Měřením teploty pufru a vzorku může titrátor (nebo pH metr) kompenzovat změny ve směrnici**

**Upozornění:  
Žádný přístroj nedokáže kompenzovat skutečné změny v pH jako výsledek změny teploty!**

**Závěr  
Přesné výsledky dosáhnete pouze jsou-li pufr a vzorek měřeny při stejné teplotě!**

- Zdroje chyb
- Použití správné titrační metody
- Manipulace s reagenty
- pH kalibrace a péče o senzory
- Vliv teploty
- **Správné vážení & vzorkování**
- Karl Fisher titrace

- Vzorek by měl být reprezentativní pro celý materiál
  - Homogenizujte vzorek před vzorkováním
  - Ujistěte se, že vzorek je dostatečně velký, aby mohl být reprezentativní
- Musí být stabilní během vážení (jsou možné i jiné metody než vážení)
  - Zvláštní pozornost věnujte hygroskopickým vzorkům u Karl Fischer stanovení
- Korekce na vodu jsou možné
- Musí reagovat stechiometricky s titrantem
- Nesmí probíhat sekundární nebo boční reakce



- Každá váha má své specifikace přesnosti a preciznosti
- MNOŽSTVÍ VZORKU MUSÍ BÝT PŘESNĚ ZNÁMO
- Váha by měla být vybrána aby splňovala požadavky minimální navážky při definované nejistotě měření se započítaným bezpečnostním faktorem (GWP™)  
- samostatný webinář



- Zdroje chyb
- Použití správné titrační metody
- Manipulace s reagenty
- pH kalibrace a péče o senzory
- Vliv teploty
- Správné vzorkování & vážení
- **Karl Fisher titrace**





- **Stanovení vody podle Karl Fischera**
- Coulometrie nebo volumetrie?
- Správná příprava vzorku
- Těsnost systému (drift)
- Stabilita titrantu (standardizace)
- Coulometr (kontrola titrátoru, anolyt)
- Elektroda, rychlost míchání, čištění

**Titrace ve dvou krocích**

Metylsulfit



Metylsulfát

Jód ( $\text{I}_2$ ) reaguje s vodou 1:1.

Solvent (metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) vstupuje do reakce.

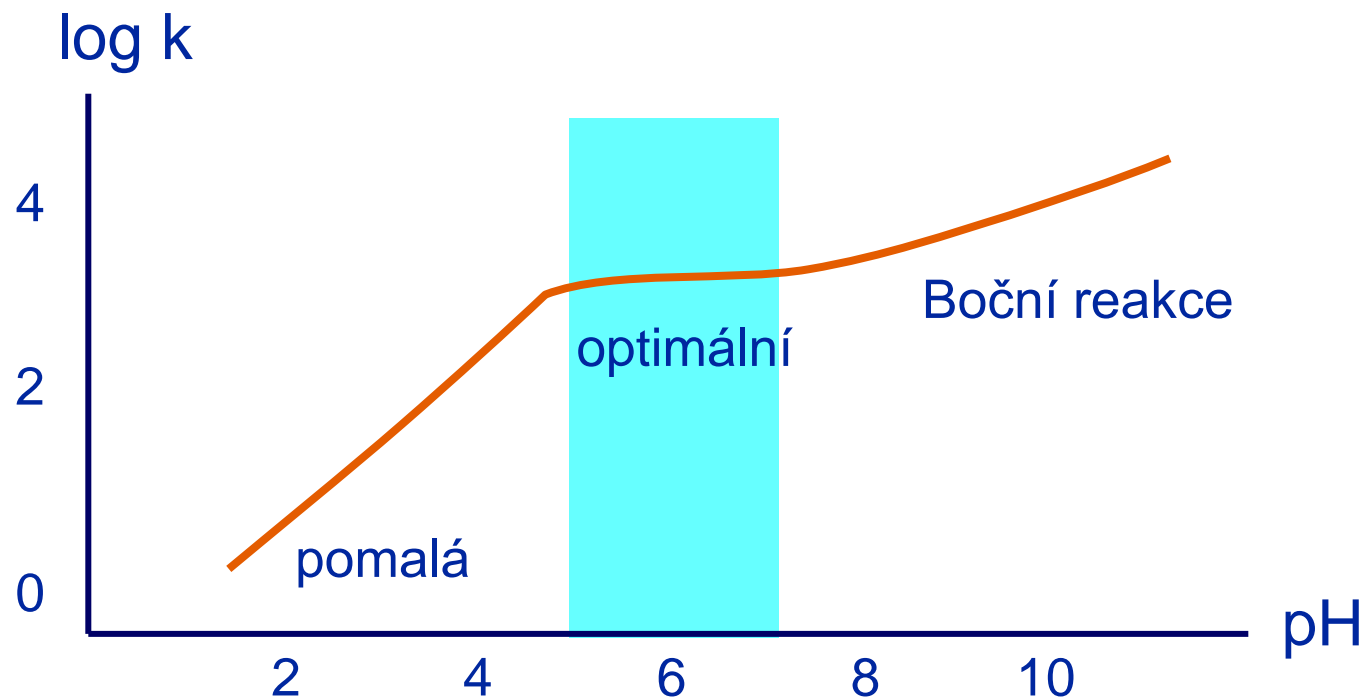
50 % solventu musí být metanol.

Vhodná báze (RN) udržuje pH mezi 5 – 7

V minulosti: Pyridin

Dnes: Imidazol

## Optimální rozsah pH: pH 5 - 7



Báze (imidazol) udržuje pH v rozmezí 5 – 7

Pyridin není ideální báze; pH 4 – 5.

- Stanovení vody podle Karl Fischera
- **Coulometrie nebo volumetrie?**
- Správná příprava vzorku
- Těsnost systému (drift)
- Stabilita titrantu (standardizace)
- Coulometr (Kontrola titrátoru, anolyt)
- Elektroda, rychlost míchání, čištění

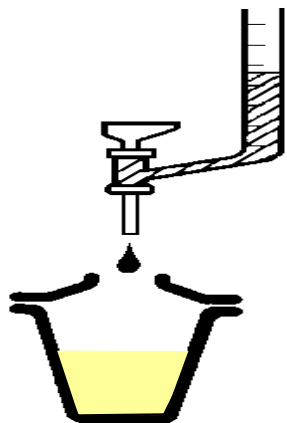
## Vyberte správnou analytickou techniku

Dva typy Karl Fischer titrátorů

– Volumetrické a coulometrické



## Volumetrická vs. coulometrická Karl Fischer titrace

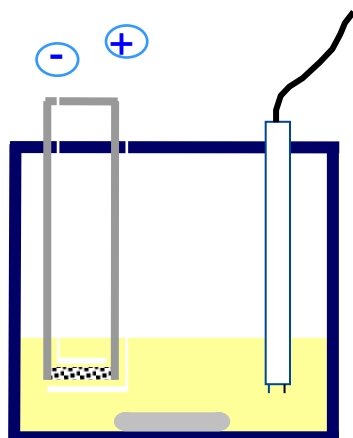


Volumetrická Karl Fischer titrace

Jód se přidává byretou

Voda jako hlavní složka:

100 ppm - 100 %



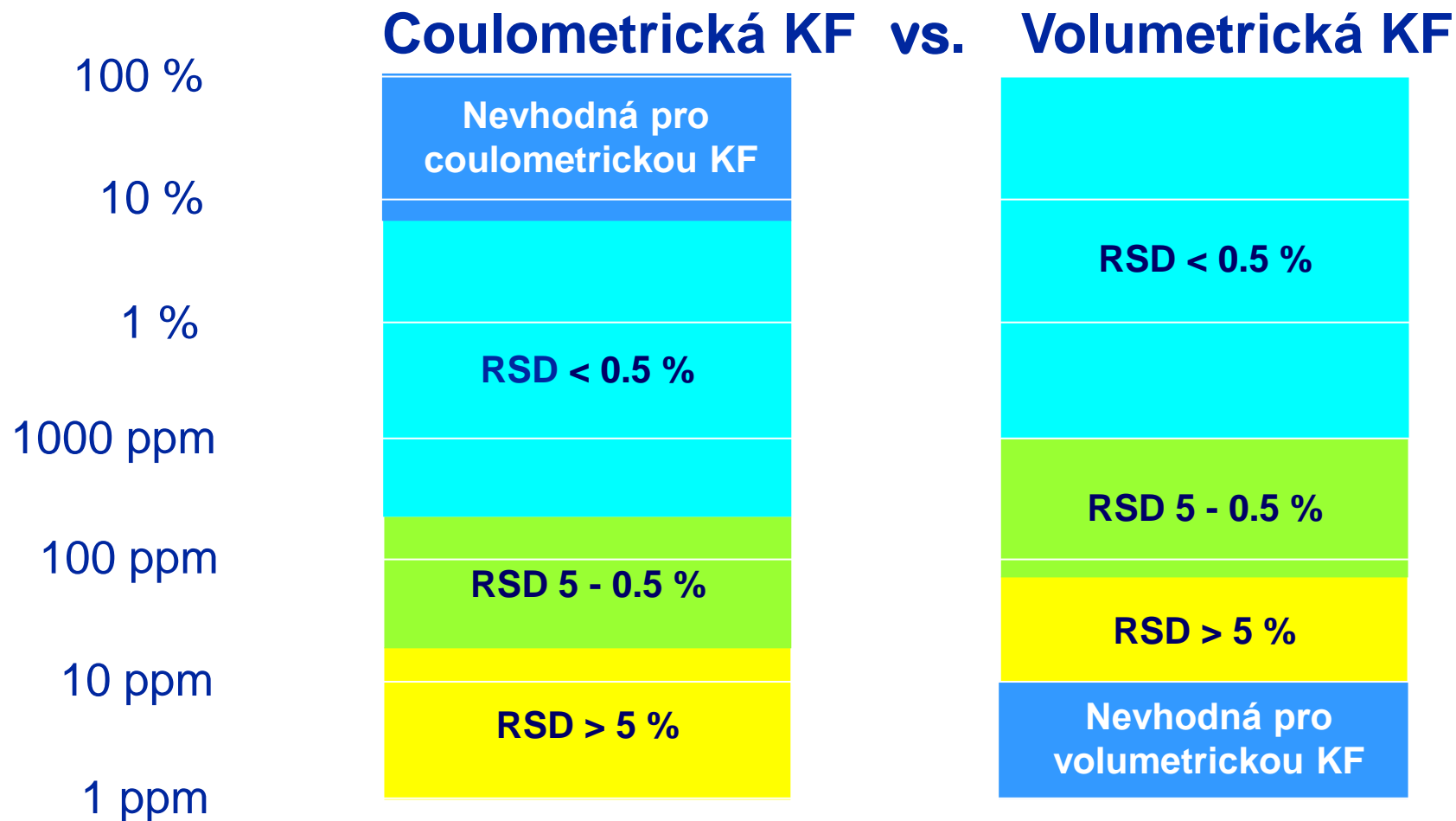
Coulometrická Karl Fischer titrace

Jód je generován elektrochemicky z jodidu

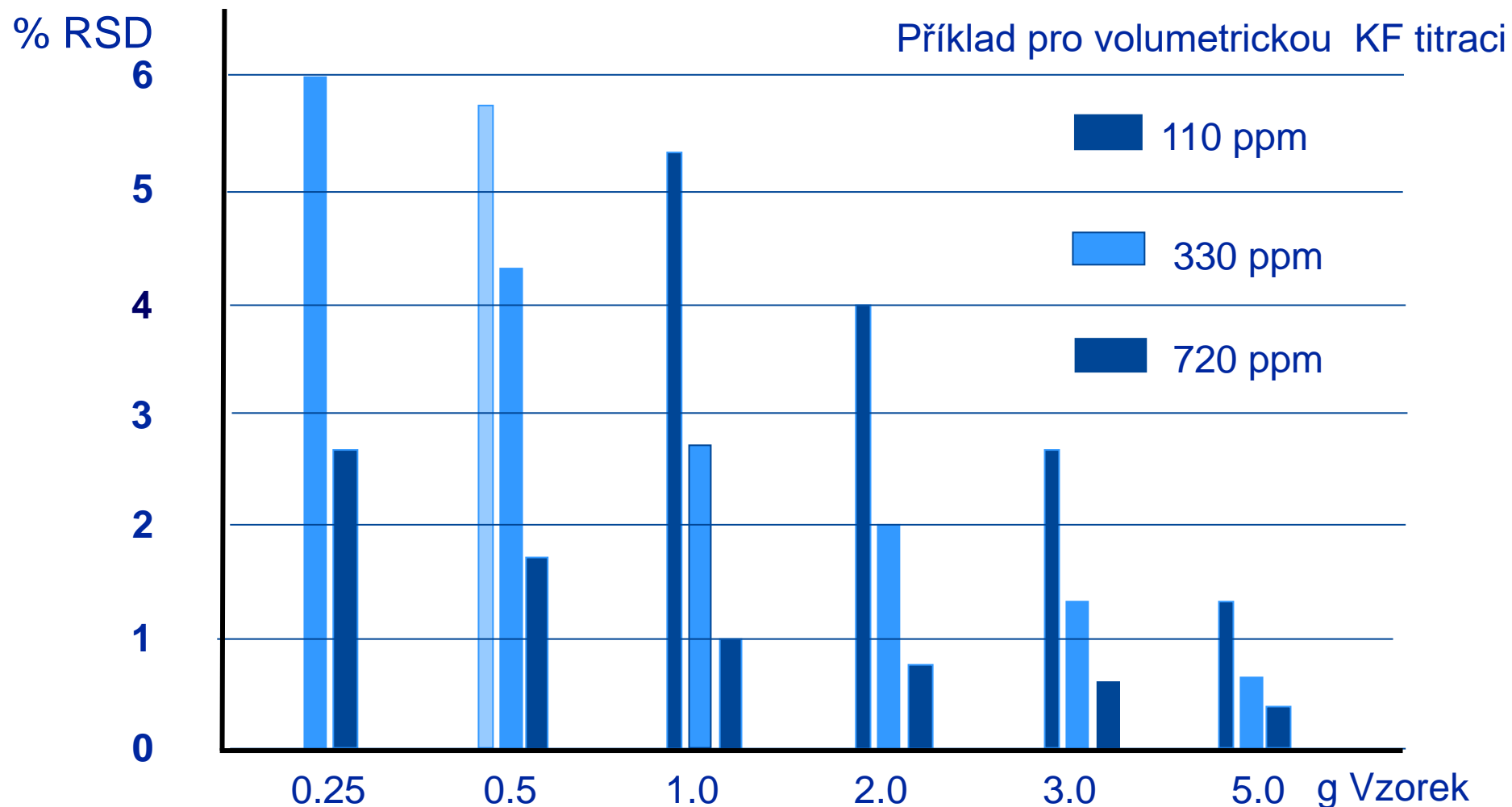
Voda ve stopových množstvích:

1 ppm - 5 %

## Opakovatelnost



## Výsledky závisí na množství vody ve vzorku





## Výhody coulometrické Karl Fischer titrace

- Absolutní metoda, není nutná standardizace
- Velmi citlivé a přesné řízení generace jódu, které umožňuje stanovení vody na úrovni ppm

*Pulsní proud 400 mA s délkou pulsu 100 ms  
generuje*

*$1.47 \times 10^{-8}$  mol nebo 3.73 mg jódu  $I_2$*

- Rychlá metoda
- In-situ generace titrantu, bez externího dávkování
- Jednoduché řízení



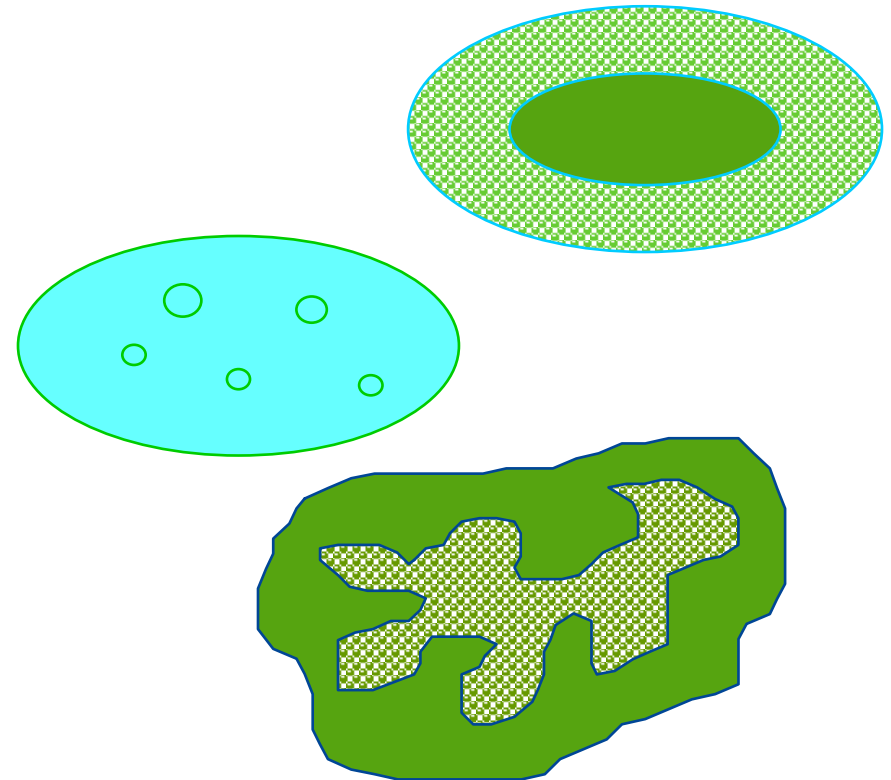
- Stanovení vody podle Karl Fischera
- Coulometrie nebo volumetrie?
- **Správná příprava vzorku**
- Těsnost systému (drift)
- Stabilita titrantu (standardizace)
- Coulometr (kontrola titrátoru, anolyt)
- Elektroda, rychlost míchání, čištění

## Přesnost měření závisí:

- Odběr vzorku (včetně vhodného skladování, podle potřeby)
- Manipulace se vzorkem a jeho příprava
- Očekávaném obsahu vody a volbě vhodného přístroje
- Volbě optimální velikosti vzorku
- Stav Karl Fischer činidla (stáří činidel, předtitrace, nízká hodnota driftu atd.)
- Těsnosti titrační nádoby a hadiček
- Kondicionování indikační elektrody
- V případě coulometrického Karl Fischer titrátoru pak na stavu generační cely
- Nastavení parametrů v titrační metodě

## Pevné látky obsahují vodu jako

- Povrchovou vlhkost
- Kapilárně vázanou vodu
- Buněčnou vodu
- Krystalickou vodu



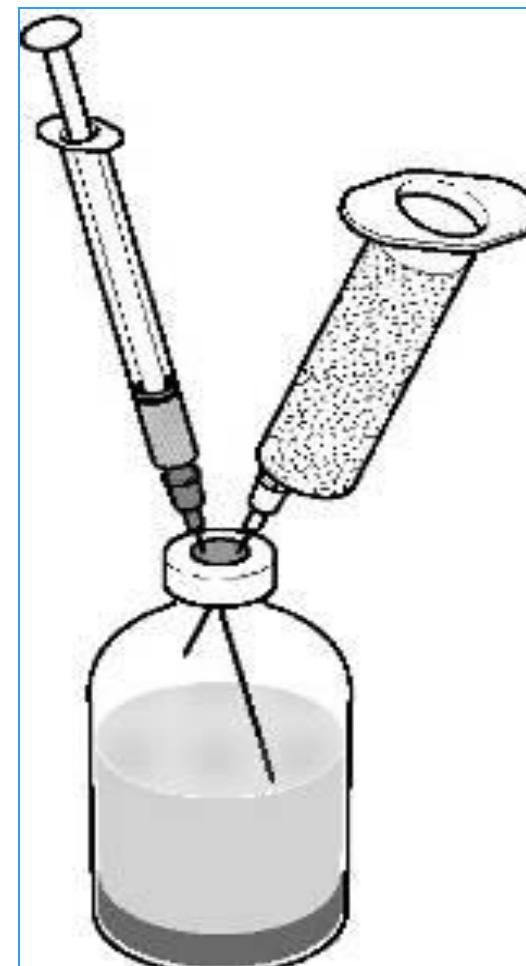
Váš vzorek určuje typ Karl Fischer titrace

Typ vzorku

- Zcela rozpustný
- Částečně rozpustný

Typy Karl Fischer titrace

- Přímá titrace
- Interní extrakce (v titrační cele)
- Externí extrakce
- Externí rozpouštění
- Extrakce do plynné fáze



## Přímá titrace

Rozpustné vzorky, které nevykazují boční reakce

- Jednoduchá (pouhé přidání vzorku)
- Použijte speciální směsi solventů pro rozpuštění

Speciální příprava je nutná když

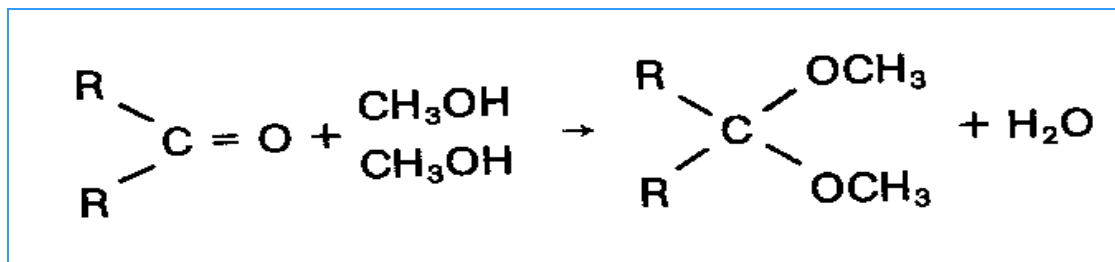
- Voda se neuvolňuje ze vzorku při pokojové teplotě → ohřev, reflux
  - Příklady: výrobky z cukru, káva
- Vzorky jsou kyselé nebo zásadité → přidejte pH pufr
  - Příklady: Imidazol pro kyselé vzorky, kys. benzoová pro zásadité vzorky
- Vzorek je viskózní → Použijte stříkačku nebo lžičku zafixovanou v kádince
- Vzorky, které reagují s jódem (např. oxidy, hydroxidy, karbonáty, kyselina askorbová, merkaptany, atd.)
  - Nevhodné pro přímé titrace (externí rozpouštění, sušicí pícka)



## Přímá titrace

Pro aldehydy a ketony

- Ketony,  $R_1-C=O-R_2$ , a aldehydy ( $R_1-C=O-H$ ) reagují s metanolem za tvorby ketalů (acetalů) a vody



- Řešení: Použijte speciální KF činidla pro ketony/aldehydy

Pro karboxylové kyseliny (esterifikace)

- Karboxylové kyseliny ( $R-COOH$ ) reagují za přítomnosti silných kyselin (např. kyseliny sírové) s metanolem ( $CH_3OH$ ) za tvorby esteru ( $R-O-CO-CH_3$ ) a vody.
- Řešení: Neutralizujte vzorek pomocí báze (imidazol)

## Interní extrakce

Nerozpustné vzorky, které nevykazují boční reakce

- Před dávkováním vzorek rozmělněte
- Rozmělněte vzorek v titrační cele (→ homogenizér)
- Prodlužte dobu míchání
- Použijte speciální směsi rozpouštědel

Příklady nerozpustných vzorků, které vyžadují externí extrakci

- Mouka, bramborové lupínky (pomleté), lískové ořechy (pomleté)
  - Speciální směs rozpouštědel (formamid/metanol 2:3 při 50°C)
- Aspirin, optická zjasňovadla
  - Prodlužte dobu míchání
- Bonbóny, čokoláda, sušené mléko, rozpustná káva
  - Použijte homogenizér





## Externí extrakce

Použijte definované množství solventu se známým obsahem vody pro

- Nerozpustné pevné vzorky
- Vzorky, které pomalu uvolňují vodu
- Vzorky s velmi malým obsahem vody (→ spotřeba velkého množství vzorku)
- Pro coulometrické titrace: všechny pevné vzorky

Příklady rozpouštědel

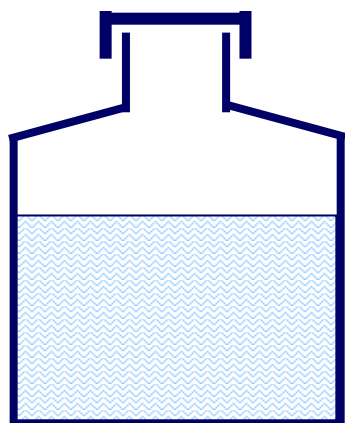
- Metanol (obilí, nudle, tabák, káva, nerozpustné organické vzorky)
- Formamid (např. cukr – celková vlhkost, mandle, koření, kakao, ovoce,..)
- Formamid s 1-dekanolem (mastné přírodní produkty, např. sýr, hořčice)
- Chloroform (pro cukr– povrchová vlhkost)

Poznámka

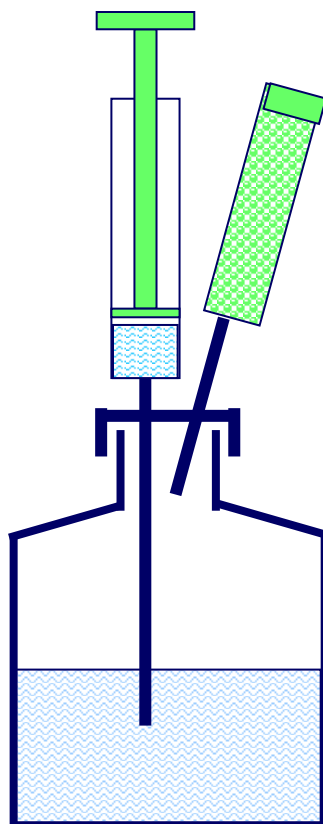
Pokud je hodnota blanku vysoká, vyměňte solvent, vysušte solvent.

Solvent může být vysušen pomocí molekulového síta.

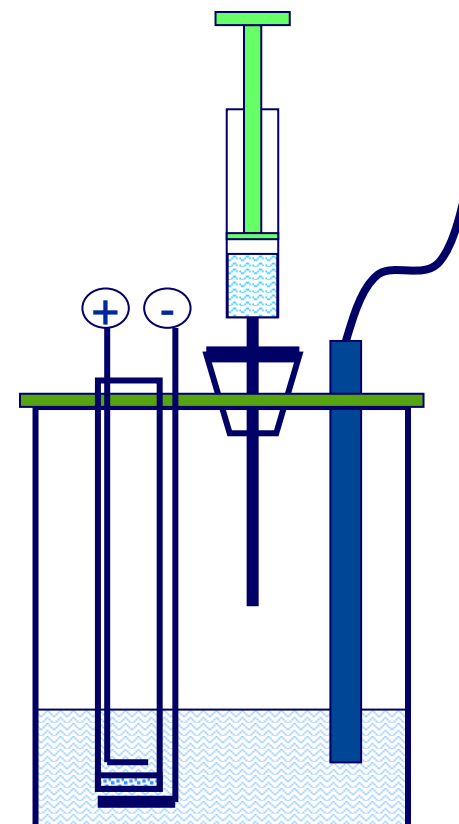
## Externí extrakce krok 1: stanovení hodnoty blanku



Solvent v láhvi  
se septem

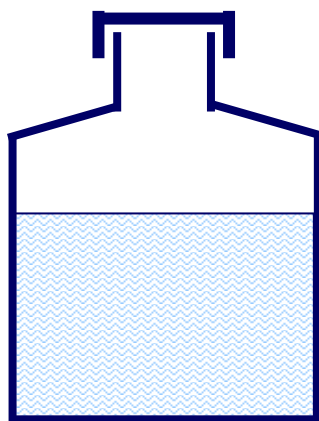


Odeberte vzorek  
solventu

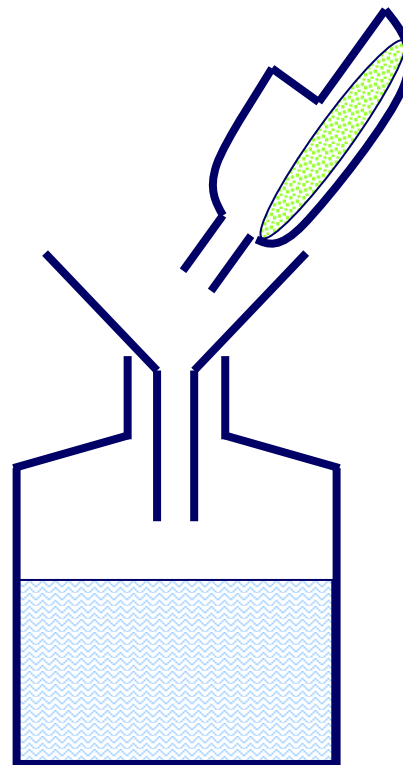


Stanovte obsah vody v  
solventu = blank hodnota

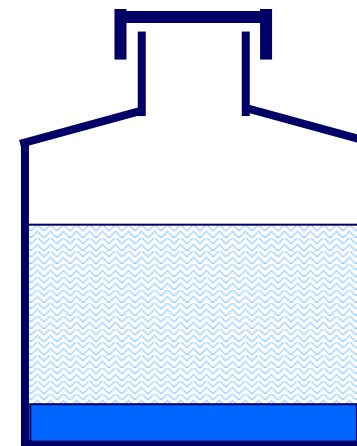
## Externí extrakce krok 2: zvážení solventu a vzorku



Zvážení solventu

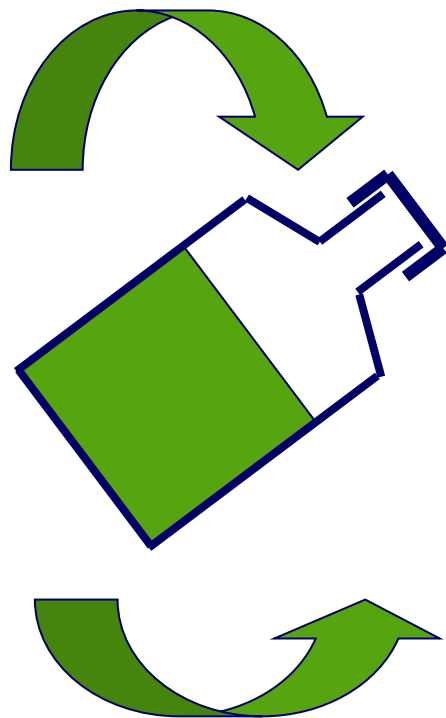


Vložení pevného  
vzorku

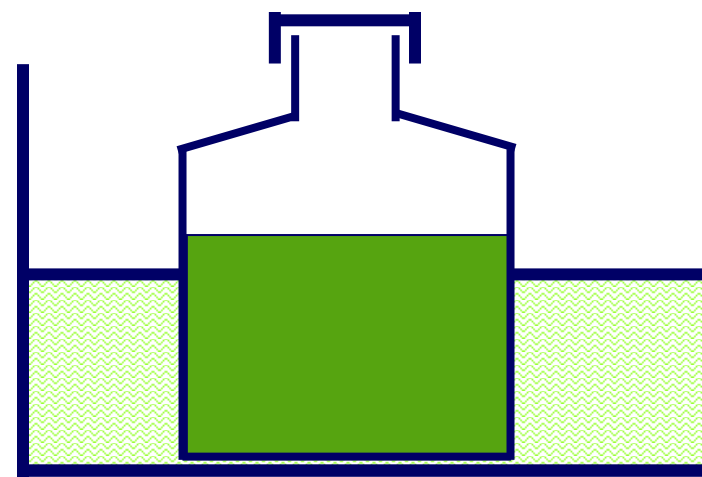


Zvážení vzorku

## Externí extrakce krok 3: extrakce vody

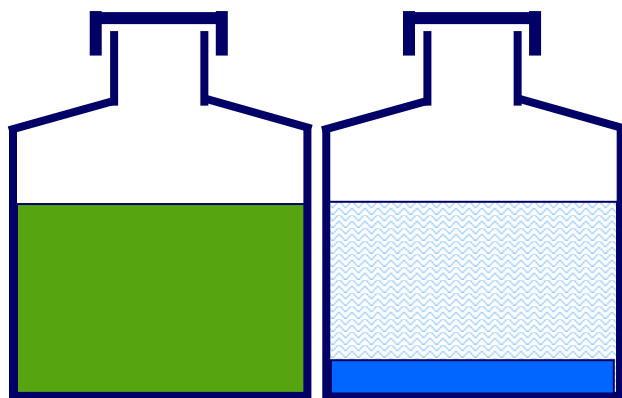


Vytřepáním

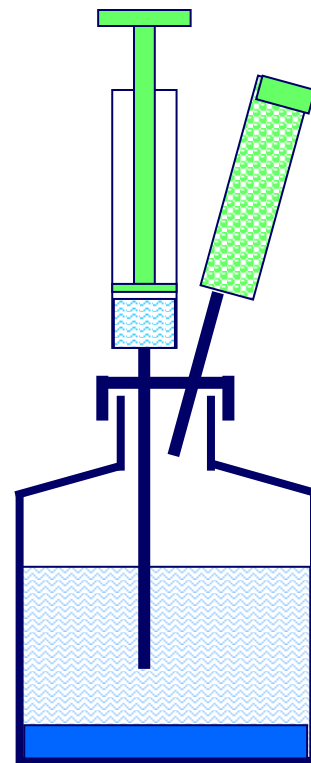


V ultrazvukové nebo  
vodní lázni

## Externí extrakce krok 4: titrace vzorku



Usazení



Odebrání vzorku



Titrace vzorku

## Externí rozpouštění

Použijte definované množství solventu se známým obsahem vody

- Pevné rozpustné vzorky
- Vzorky s nehomogenní distribucí vody
- Vzorky s velmi nízkým obsahem vody  
(→ je nutné větší množství vzorku)
- Pro coulometrické titrace: všechny pevné vzorky

Podobný postup jako pro  
externí extrakci  
ale s jiným výpočtem

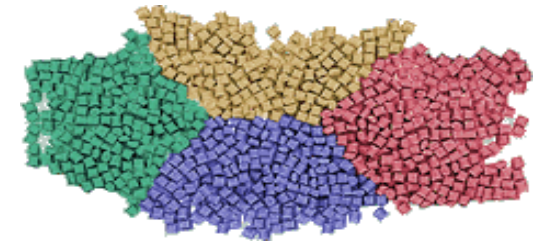
Příklady rozpouštědel

- Metanol (pro organické látky jako naphthalen, močovina)
- Chloroform (pro oleje, maziva a výrobky z pryže)
- Toluén (pro dehty, vosky, čípky)
- 1-dekanol (pro margaríny, máslo, rtěnky)

## Extrakce do plynné fáze

### Použití sušicí pícky pro

- Vzorky, které při vyšší teplotě jsou termicky stabilní
- Vzorky, které vykazují boční reakce s KF činidly
- Vzorky, které jsou špatně rozpustné nebo nerozpustné a které uvolňují vodu velmi pomalu
- Všechny pevné vzorky pro KF coulometrii, tj. s nízkým obsahem vody



Polymery

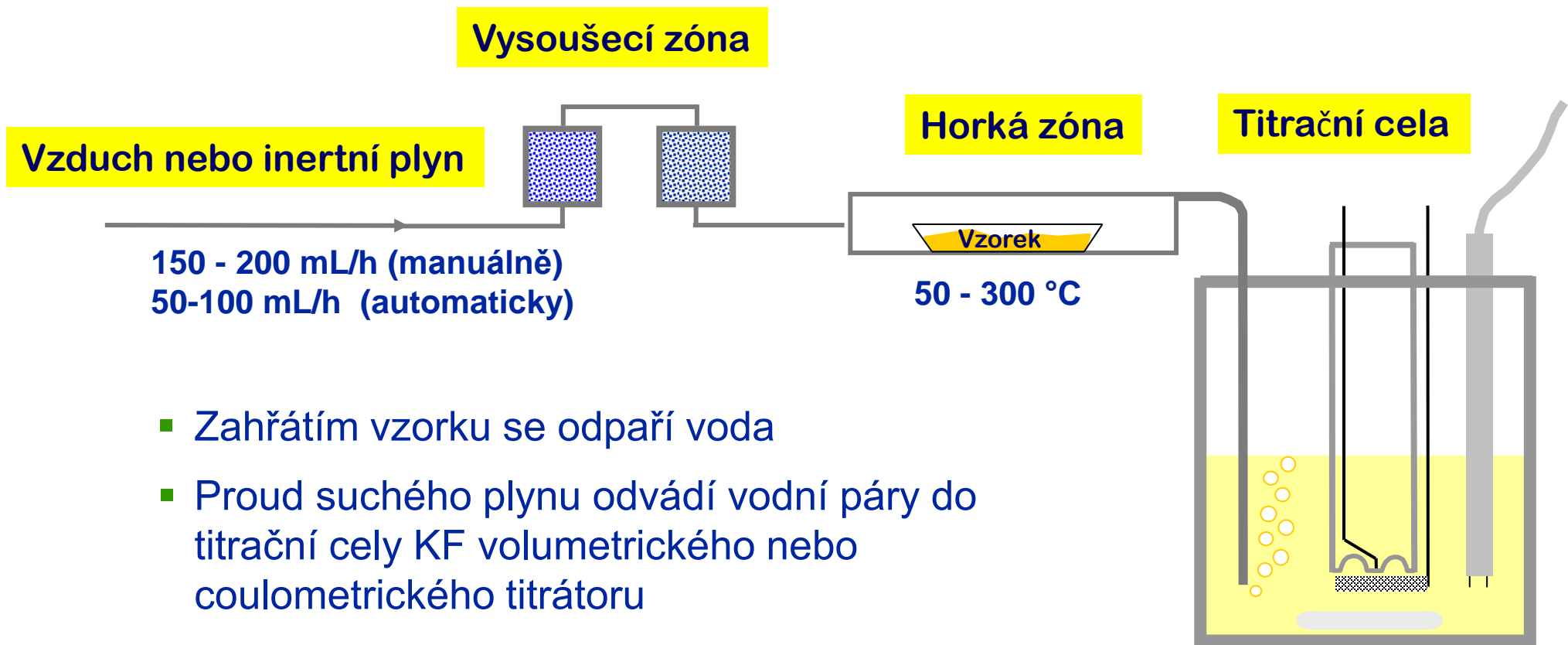


Motorový olej



Anorganické materiály  
např. síran měďnatý

## Princip extrakce do plynné fáze





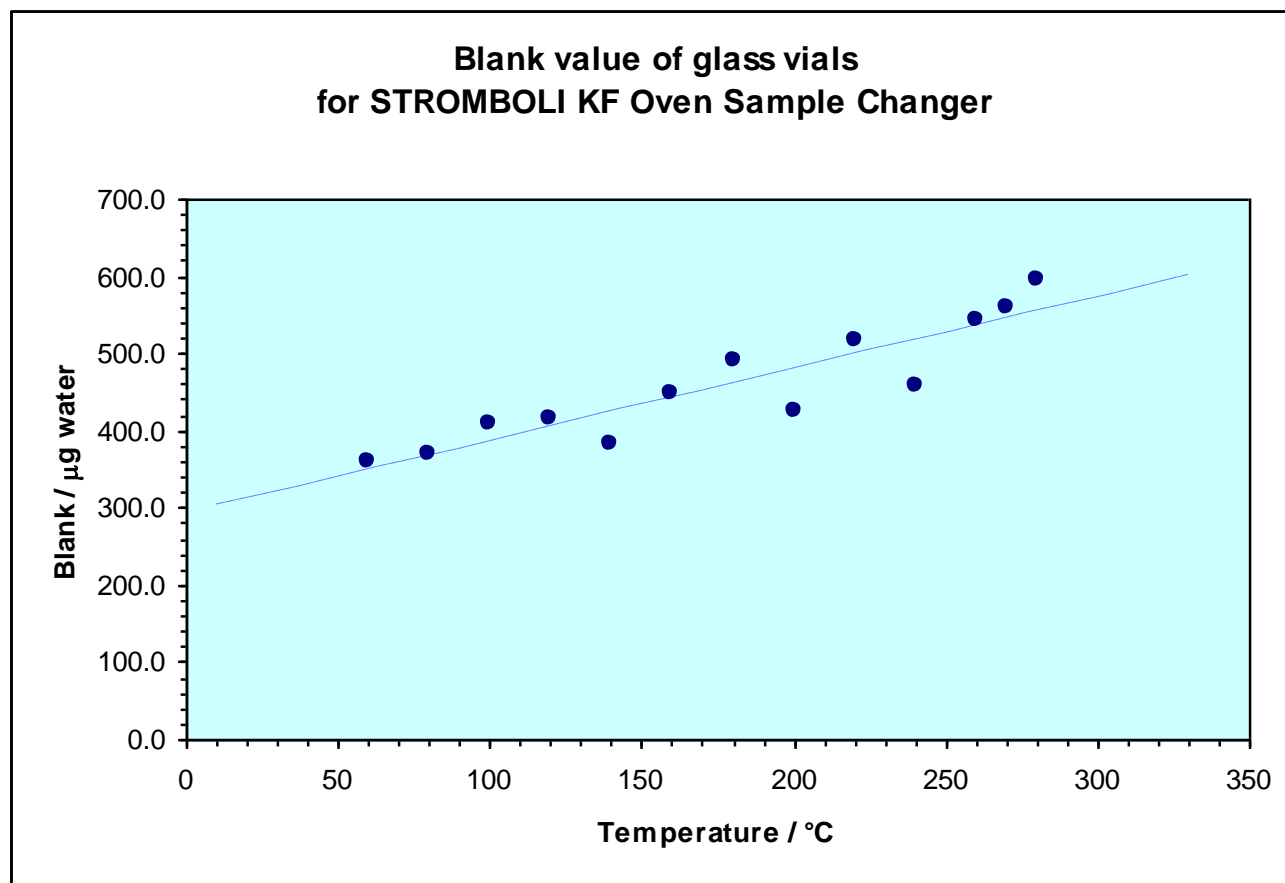
## Kompenzace vlhkosti z vialky, která ulpěla na skleněném povrchu

- Používejte stejné vialky jako pro vzorek
- Uzavřete vialku
- Použijte stejný extrakční čas jako pro vzorek
- Stanovte blank víckrát
- Očekávaná hodnota blanku: 100 – 300  $\mu\text{g}$  vody



## Hodnota blanku je teplotně závislá

- Proveďte stanovení blanku pro **každou teplotu**



## Optimální teplota pícky

Jak zvolit nejvhodnější teplotu pícky?

### ■ Vzorek

- Zkontrolujte bod tání vzorku
- Ověřte, zda se vzorek neoxiduje na vzduchu (literatura)
- Zvolte teplotu o 10-20°C nižší než je bod tání
- Použijte dusík jako nosný plyn pro teploty nad 160°C nebo když vzorek obsahuje organické složky

### ■ Teplota

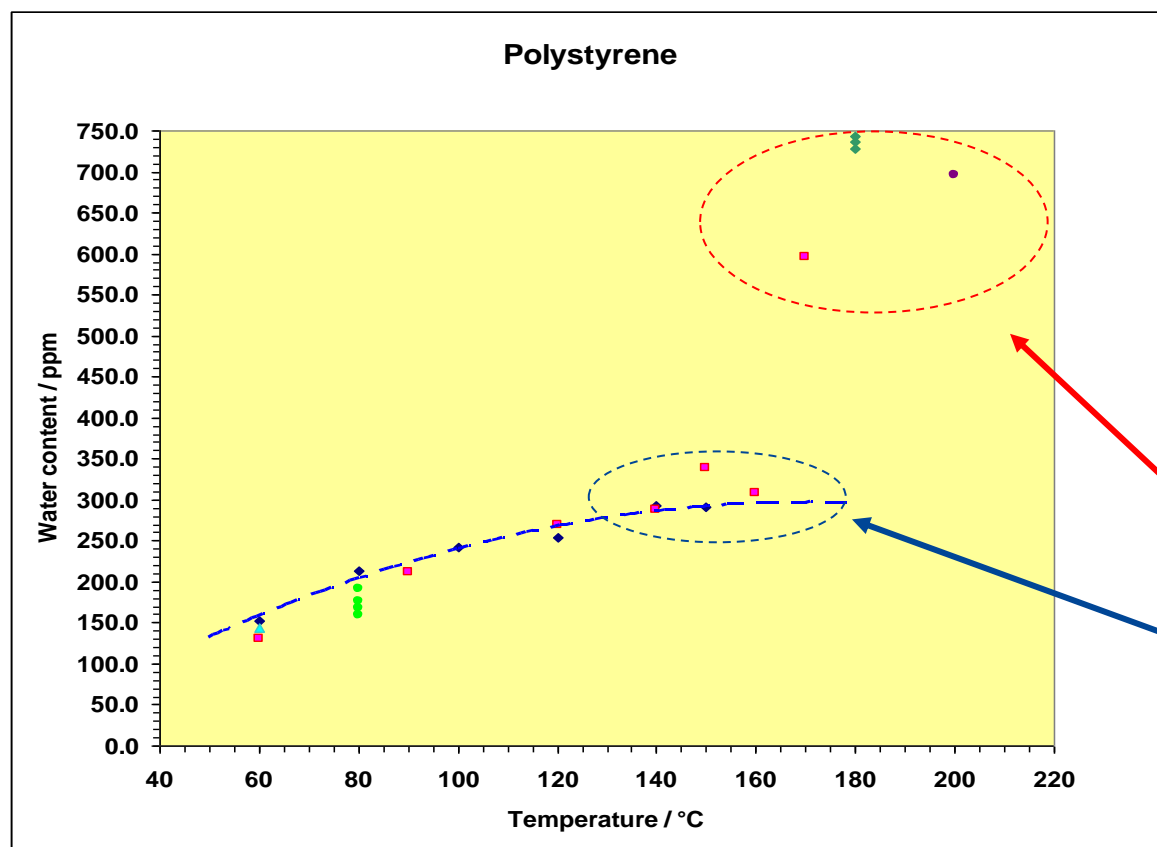
- Zvolte rozumný čas ohřevu, tj. mezi min. 10 a max. 30 min.
- Zvolte různé teploty pod bodem tání
- Proved'te sérii stanovení na podavači vzorků s KF píčkou nebo se podobným množstvím vzorku
- Vyneste obsah vody (ppm, or %) jako funkci teploty pícky .

## Optimalizace teploty pícky pro polystyren (PS)

Přístroj: C30 Compact Coulometer se Stromboli, vzduchové čerpadlo

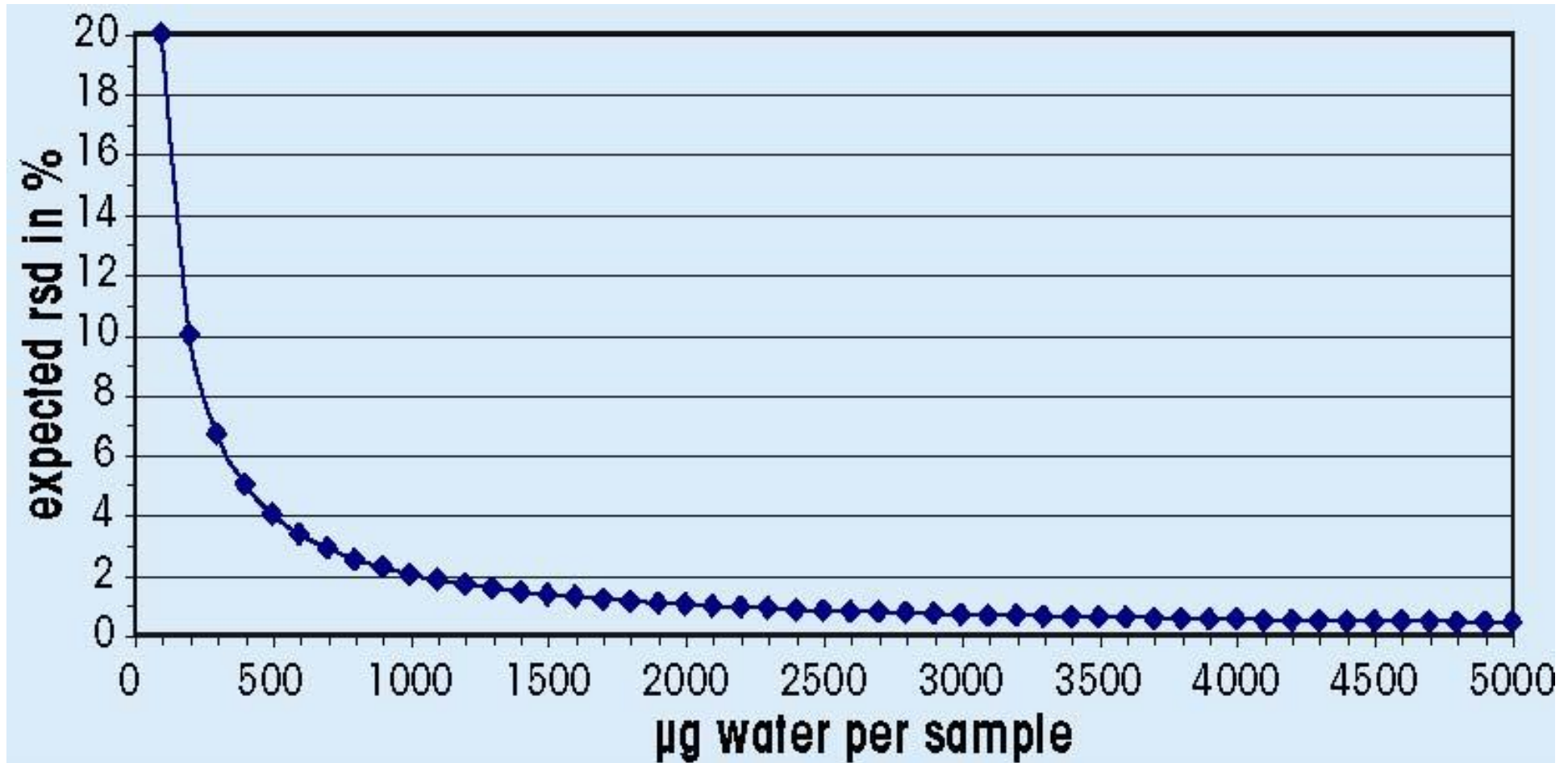
Doba ohřevu: 10 min (nosný plyn: vzduch, 80 mL/min)

Velikost vzorku: 2 g



Rozklad při  
 $T > 160^{\circ}\text{C}$  na vzduchu

Při  $140 - 160^{\circ}\text{C}$  je  
obsah vody konstantní



- Stanovení vody podle Karl Fischera
- Coulometrie nebo volumetrie?
- Správná příprava vzorku
- **Těsnost systému (drift)**
- Stabilita titrantu (standardizace)
- Coulometr (kontrola titrátoru, anolyt)
- Elektroda, rychlost míchání, čištění

## Vzdušná vlhkost, velký nepřítel KF titrací

0,5 - 3 mg vody v 10 mL vzduchu

*Drift je množství vody vstupující do titračního stojanu za minutu*

Drift pro KF titrační cely by měl být  
1 - 5  $\mu\text{g H}_2\text{O}$  / minuta

Často pokládaná otázka:  
Drift je příliš vysoký! Co mám dělat?



## Vzdušná vlhkost, velký nepřítel KF titrací



Titrační stojan není 100% těsný proti vzdušné vlhkosti.

➔ Online Drift determination  
během standby titrace

Drift je množství vody vstupující do titračního stojanu za minutu

1 – 3  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  / minutu pro coulometr

1 – 5  $\mu\text{g}$   $\text{H}_2\text{O}$  / minutu pro volumetr

➔ Automatická kompenzace driftu ve  
výpočtu výsledků



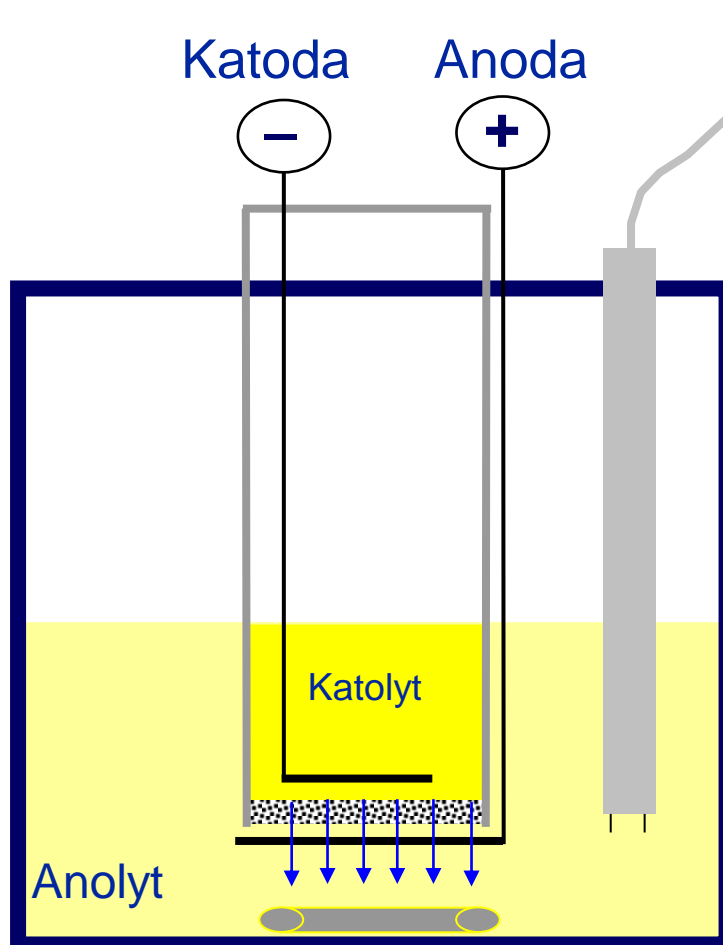


## Ochrana proti vzdušné vlhkosti



- Pobřežní oblasti - 98% vlhkost  
Nutnost klimatizace
- Dobře utěsněná titrační cela  
Zkontrolujte, zda je titrační stojan dobře utěsněn, pravidelně mažte silikonovým tukem
- Chraňte titrační stojan, solvent a titrant před vodou  
Vyměňte molekulové síto 0,3 nm a silikagel v sušicích patronách
- Kondicionace titračního stojanu  
Odstraňte vodu ve vzduchu titrační cely zatřepáním s titrační celou  
Životnost molekulového síta: 2 – 3 měsíce  
Regenerace: při 300 °C minimálně 5 hodin

## Coulometr

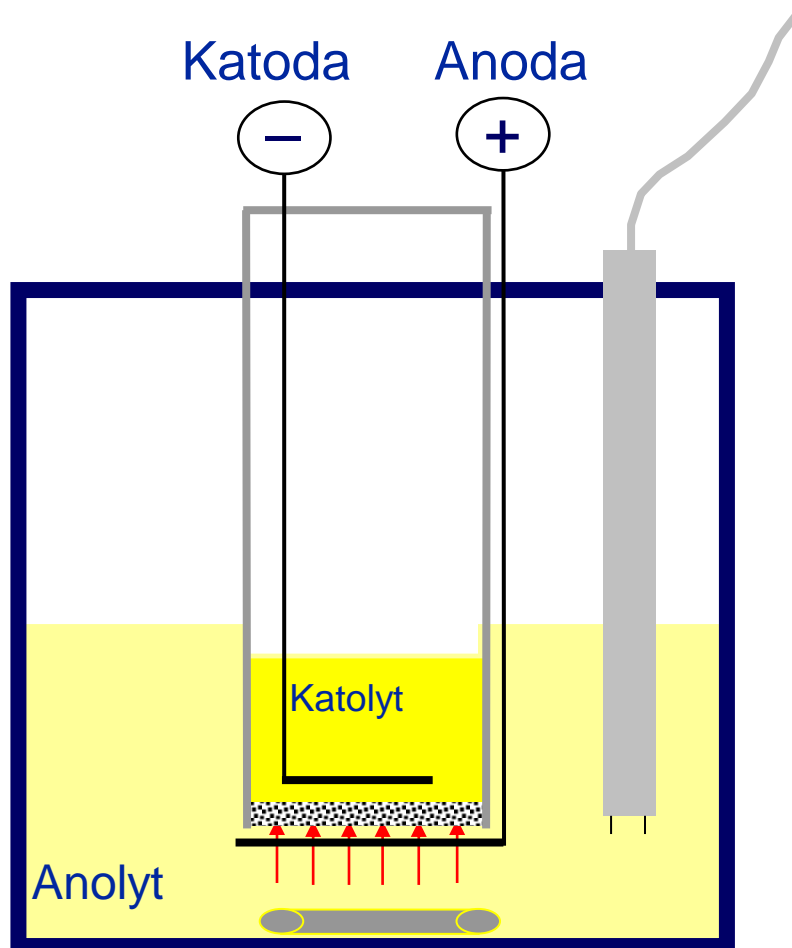


Katolyt vždy obsahuje vodu!

Voda přechází přes fritu do katolytické části, zvláště když je hladina katolytu na stejné nebo nižší úrovni než hladina anolytu

- Vysoká hodnota driftu  
5 - 15  $\mu\text{g}/\text{min}$

## Coulometr



1. Katolyt: naplňte 5 ml katolytu (metanol, pufr, soli)

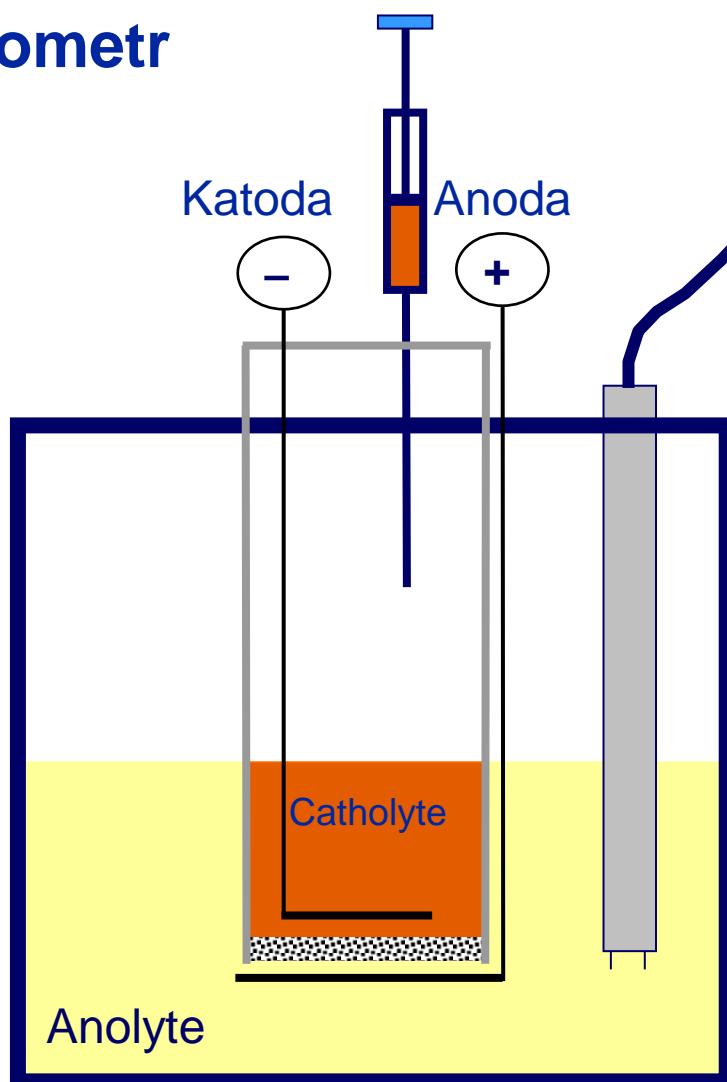
2. Anolyt: naplňte ~ 100 ml anolytu (jodid, oxid siřičitý/imidazol, pufr)

Hladina anolytu by měla být o 3 - 5 mm výše než hladina katolytu, jinak dochází k toku z analytické části do katolytické části

□ Nízká hodnota driftu

Mícháním se rozdíl hladin anolytu a katolytu snižuje

## Coulometr



Katolyt vždy obsahuje vodu!

Eliminujte vodu v katolytu přidáním několika ml jednosložkového KF titrantu, např. Composite 5.

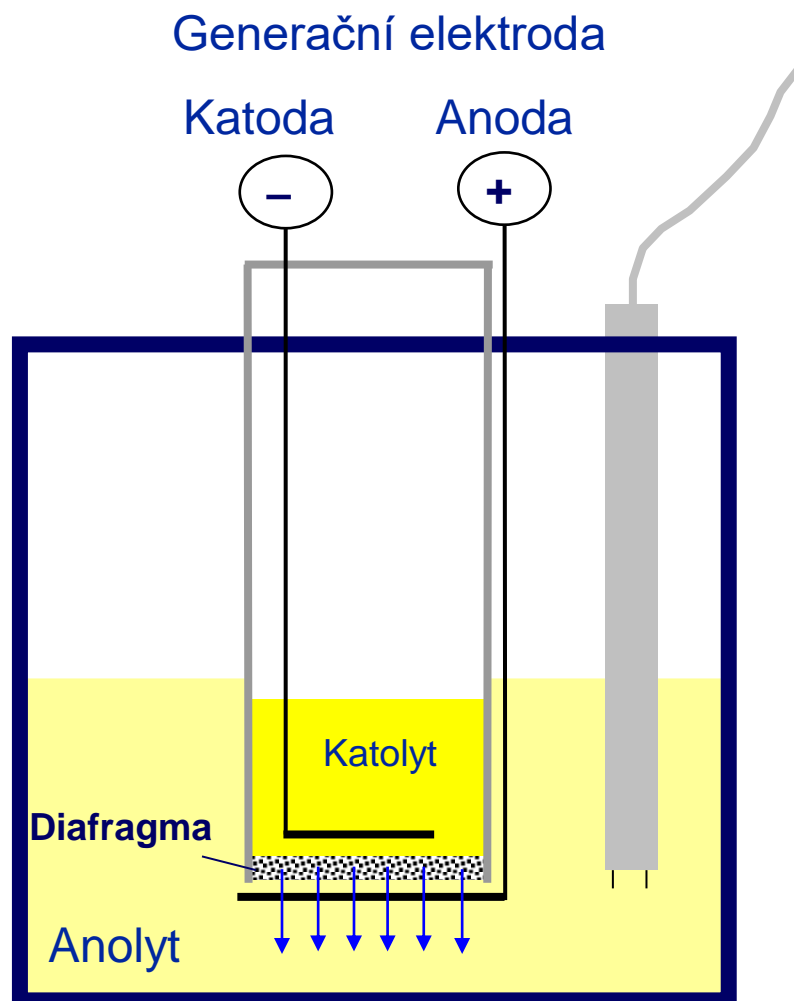
Obsahuje metanol,  $\text{SO}_2$ , imidazol a jód

Použijte směs

Composite 5/metanol 1:1

→ Nízká hodnota driftu 1 - 2  $\mu\text{g}/\text{min}$

## Coulometr

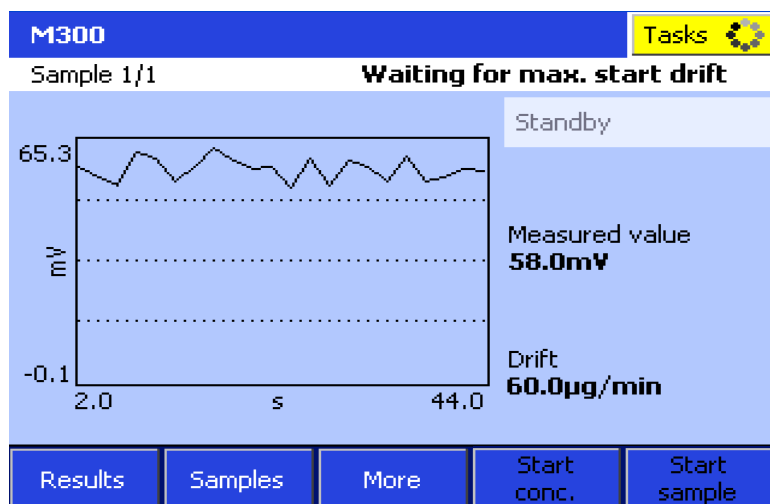


Keramická diafragma může obsahovat velké množství vody!

- Vysoký obsah vody na několik hodin
- Vyčistěte generační elektrodu např. kyselinou chromsírovou a pak opláchněte metanolem
- Vložte generační elektrodu do sušárna při max. 70°C na 5 – 10 h. Vyšší teplota může poškodit plastové části konektorů anody a katody
- Po 10 – 20 minutách by měl být drift pod 5 µg/min.

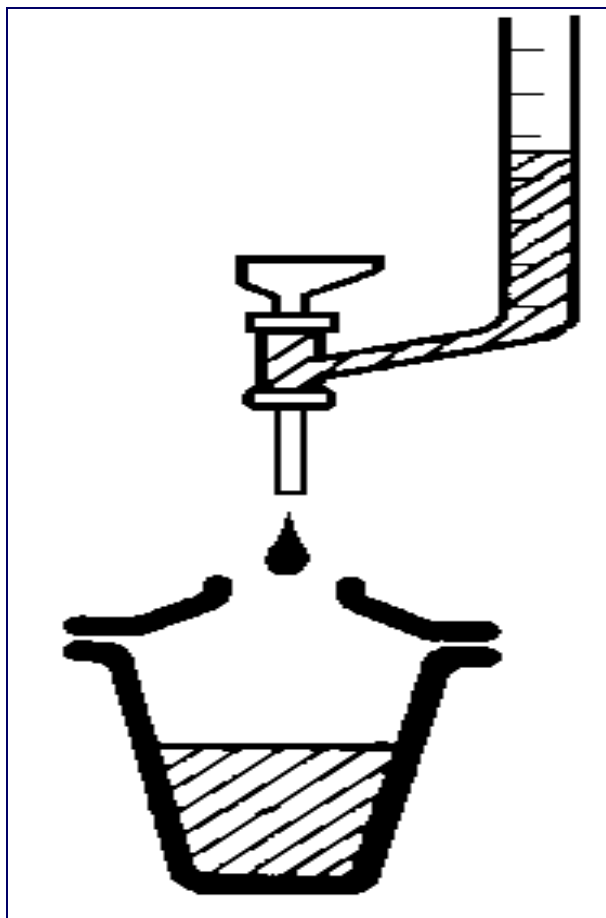


- Boční reakce např.
  - Ketony: použijte speciální činidla
  - Oxidy: použijte externí extrakci
- Vzorky jsou nerozpustné nebo voda není zcela uvolněná
  - dlouhá doba míchání
  - výměna solventu
  - jiný solvent
  - jiná metoda, např. píčka, externí extrakce



- Stanovení vody podle Karl Fischera
- Coulometrie nebo volumetrie?
- Správná příprava vzorku
- Těsnost systému (drift)
- **Stabilita titrantu (standardizace)**
- Coulometr (kontrola titrátoru, anolyt)
- Elektroda, rychlost míchání, čištění

## Různé titranty



### Jednosložková činidla

Titrant:  $I_2$ ,  $SO_2$  a imidazol v metanolu a dietylen glykol monoetyleru

Solvent: Metanol

→ Jednoduchá, pomalejší reakce, nestabilní, levná

### Dvousložková činidla

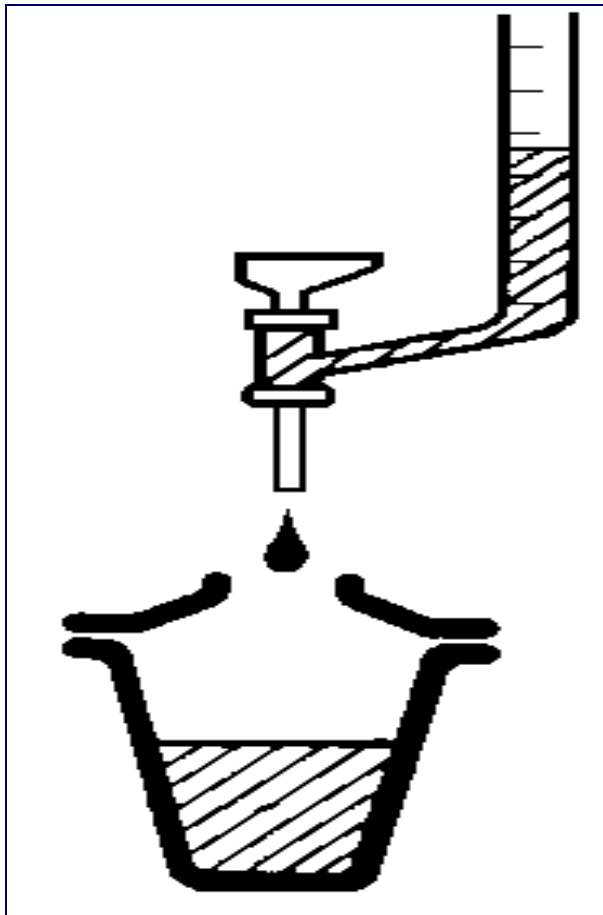
Titrant:  $I_2$  a metanol

Solvent:  $SO_2$ , imidazole a metanol

→ Rychlejší reakce, chemicky stabilní, dražší



## Koncentrace titrantu není stabilní



- Vzdušná vlhkost
  - Chemická reakce (jednosložkové)  
0,1 mg/mL změna v koncentraci za týden
  - Vliv teploty:  
+ 1°C →  
- 0,1% změna v koncentraci
- Kontrolujte koncentraci titrantu pomocí referenčního materiálu (standardizace)



### Standardizační materiály:

Voda	100 %
Vinan sodný dihydrát	15.66 %
Fastrate™	10 mg/tablet

### Certifikované materiály:

Water Standard	10.0 mg/g
Water Standard	1.0 mg/g



**Standardizace s čistou vodou je velmi náročná kvůli malé hmotnosti vzorku (10 – 30 mg).**

**Nedoporučuje se používat pro standardizaci.**

## Důležité vědět



- Každý den; alespoň jednou za týden!
- Po velké teplotní změně v laboratoři (více než 10 °C)
- Před standardizací propláchněte hadičky byrety
- Minimální koncentrace pro:
  - Titrant 5 mg/mL: 4 mg/mL
  - Titrant 2 mg/mL: 1,5 mg/mL

Pod touto koncentrací KF titrátor nepracuje optimálně (delší titrační časy)

- Nízká rozpustnost vinanu sodného v KF solventech:
  - max. 0,15 g in 40 mL metanol
  - max. 0,05 g in 40 mL etanol

Dihydrát vinanu sodného musí být kompletně rozpuštěn

→ čirý roztok

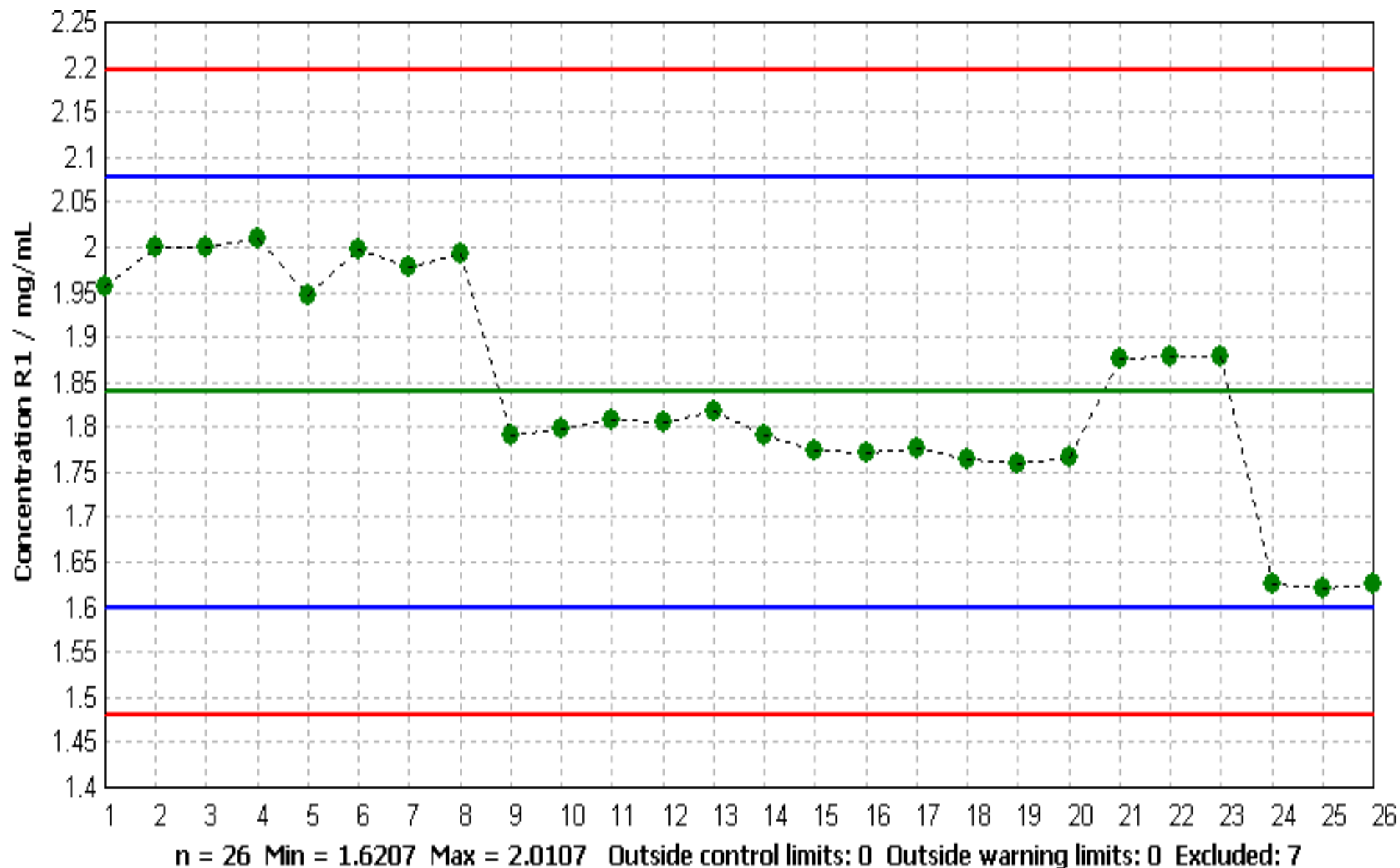
pokud roztok není čirý

→ špatné výsledky!

## Důležité vědět

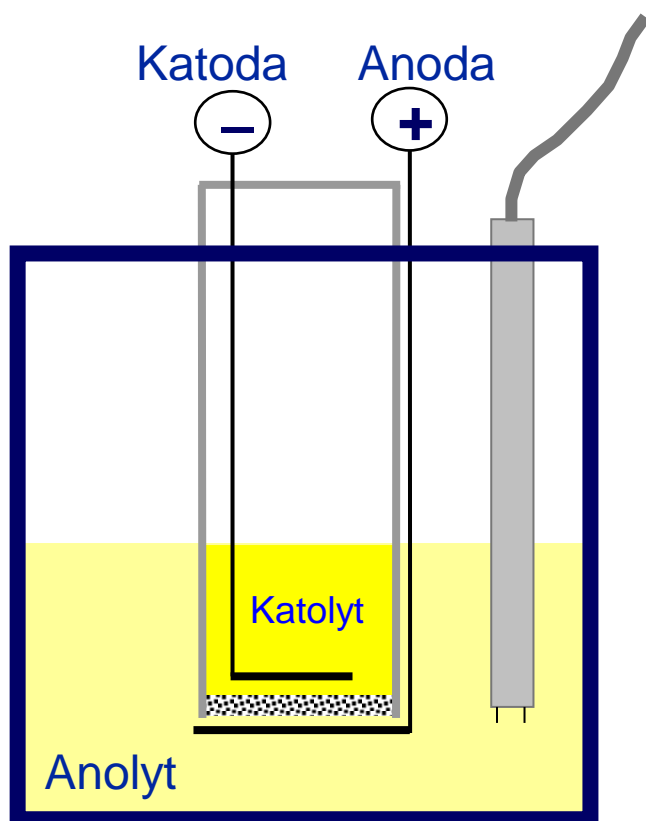


- **Jednosložkový KF titrant:**  
Jednosložkové titranty skladujte dlouhodobě s prázdnou dávkovací hadičkou!  
Zabráníte tak krystalizaci imidazolu ve špičce byrety
- **Dvousložkový KF titrant:**  
Problémy s bublinami v titračních hadičkách  
Titrant se odplyňuje během plnění byrety.  
Snižte rychlost plnění na 50 %.



- Stanovení vody podle Karl Fischera
- Coulometrie nebo volumetrie?
- Správná příprava vzorku
- Těsnost systému (drift)
- Stabilita titrantu (standardizace)
- **Coulometr (kontrola titrátoru, anolyt)**
- Elektroda, rychlost míchání, čištění

## Důležité vědět



- Příliš nízká hodnota na standard 1,0 mg/g Výsledek: 900 ppm místo 1000 ppm.

Důvodem pro příliš nízkou hodnotu je špatné najustování KF coulometru. Coulometr (generační proud) musí být najustován servisním technikem.

- Špatná opakovatelnost se standardem 1,0 mg/g použijte větší navážku: 2 - 3 g
- Příliš vysoký obsah vody nebo špatná opakovatelnost se standardem 0,1 mg/g

Chyba při zpracování vzorku. Standard 0,1 mg/g je silně hygroskopický!

Doporučujeme používat standard 1,0 mg/g!

## Výměna anolytu

- Po přidání vzorků, hladina elektrolytu překročí značku 150 mL
- Pokud se vzorek již nerozpouští, vytvoří emulzi
- Pokud je překročena kapacita elektrolytu  
U anolytu po 300 - 500 mg vody, u katolytu (5 mL) po 200 mg vody
- Varování “Low conductivity” může také znamenat:
  - Špatně utěsněná generační cela
  - Zkontrolujte odpor generační cely



## Lepší řešení pro většinu vzorků



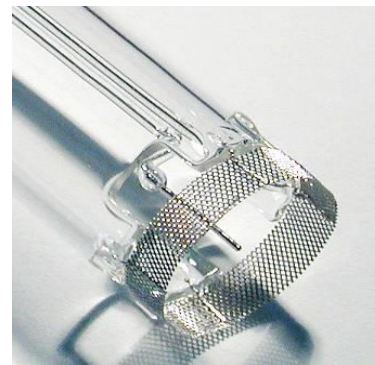
- Titrační celu lze snadno vyčistit
- Rychlejší a jednodušší ustálení driftu
- Pouze jedno činidlo

Nejsou problémy s:

- Uhlovodíky
- Halogenovanými uhlovodíky
- Alkoholy
- Estery
- Étery
- Acetamidy
- Ketony
- Minerálními oleji
- Pokrmovými oleji
- Éterickými oleji

- O něco málo přesnější pro nízké obsahy vody (< 50 µg/vzorek)
- Nedoporučuje se pro snadno redukovatelné vzorky např. nitrobenzen

## Příklad: transformátorový olej

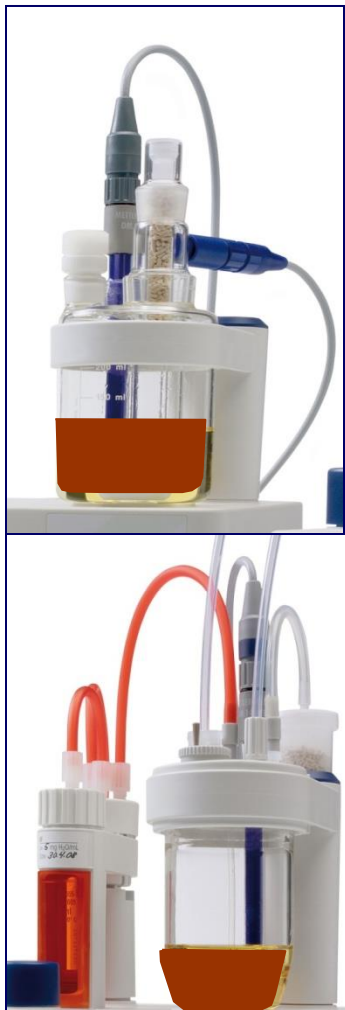


O něco málo přesnější pro malé obsahy vody (< 50  $\mu\text{g}$ /vzorek)

Stř.	n	srel	$\mu\text{g}$ vody/vzorek	s/bez diafragmy
16,3 ppm	6	1,5 %	34 - 40	s diafragmou
19,6 ppm	6	5,7 %	39 - 43	bez diafragmy

- Stanovení vody podle Karl Fischera
- Coulometrie nebo volumetrie?
- Správná příprava vzorku
- Těsnost systému (drift)
- Stabilita titrantu (standardizace)
- Coulometr (kontrola titrátoru, anolyt)
- **Elektroda, rychlost míchání, čištění**

## Roztok nebo analyt zhnědne

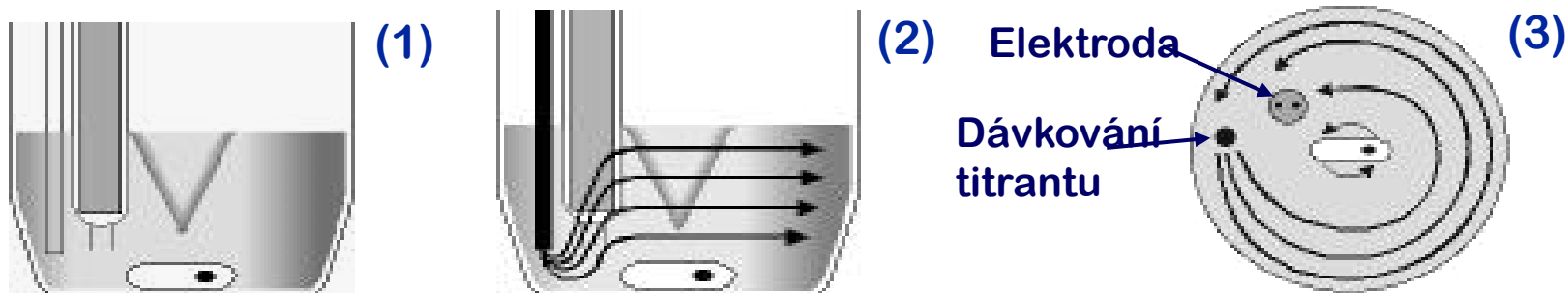


### Přetitrování?

- Pravidelně čistěte platinové hroty buničtinovým ubrouskem
  - Senzor není připojen
  - Senzor je vadný
  - Přítomnost solventu, který snižuje konduktivitu
- Řešení:  
Zvyšte koncový bod z 100 mV na 175 nebo až na 200 mV.



- Dobré míchání závisí na rychlosti míchání
- Rychlost míchání ovlivňuje dobu titrace:  
Příliš nízká rychlost míchání → delší titrační čas
- Neměly by se tvořit bubliny nebo hluboký vír (1)
- Dobré míchání je ovlivněno tvarem nádoby a velikostí míchací tyčinky (2)
- Správný směr míchání (3)  
Bod pro dávkování musí být dostatečně daleko od elektrody



- **Titrační kádinka**

- Pro pokračování v analýze vylijte a vypláchněte čerstvým metanolem
- Pro delší odstávku: vyčistěte detergentem, opláchněte vodou a potom metanolem a nechejte vysušit v sušárně

- **Při delší odstávce vyprázdněte titrační hadičky**

- Imidazol krystalizuje ve špičce byrety a může zablokovat hadičku → ucpání ventilů byrety
- Propláchněte hadičky a byretu metanolem!

- **Titranty a solventy ukládejte v originálním balení**

- **Vylévejte odpadní láhev:**

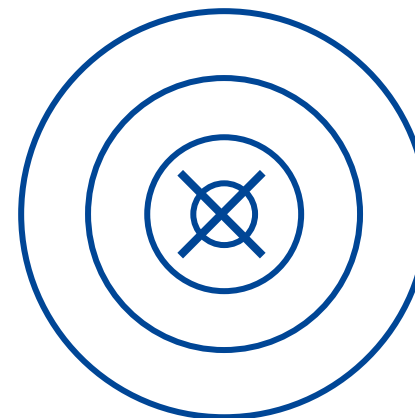
vysoký obsah vody v odpadní láhvi může ovlivnit drift! Pokud je to nutné, neutralizujte vodu přidáním KF volumetrického titrantu do odpadní láhve

- **Nepoužívejte velké láhve na odpad (ovlivnění driftu!)**

- Uvolnění vody ze vzorku
  - Mohou být titrovány pouze volně přístupné molekuly vody
- Příprava vzorků
  - Přímá titrace
  - Interní extrakce (uvnitř titrační cely)
  - Externí extrakce
  - Externí rozpouštění
  - Extrakce do plynné fáze
- Drift & vzdušná vlhkost
  - Systém musí být těsný, aby se zabránilo penetraci vlhkosti do cely
- Údržba
  - KF-titrant, KF-solvent, bureta, hadičky, titrační kádinka, elektroda

Pro přesné a precizní výsledky potřebujete....

- Vhodnou a optimalizovanou titrační metodu
- Kalibrovaný a fungující přístroj
- Kalibrovanou a fungující váhu
- Správně připravený a skladovaný titrant
- Správná činidla a rozpouštědla
- Vhodnou a najustovanou elektrodu
- Údržbu







Jozef Priboj  
obchodní zástupce Morava  
Laboratorní váhy a Analytická chemie



[jozef.priboj@mt.com](mailto:jozef.priboj@mt.com)