

Titrace podle Karl Fischera



Příručka –
správná titrační
praxe (GTP)

Správná titrační praxe (GTP)[™] při titraci podle Karl Fischera

METTLER TOLEDO

ÚVOD

Milí čtenáři,

společnost METTLER TOLEDO může nabídnout rozsáhlé zkušenosti v oblasti stanovení obsahu vody a vlhkosti v rozsahu koncentrace od % po ppm. Pro získání spolehlivých výsledků měření je klíčová volba správné analytické metody. Pouze spolehlivé výsledky jsou zárukou správných vlastností a kvality vyrobených produktů v různých průmyslových odvětvích.

Titrace podle Karl Fischera je ideální metoda pro stanovení obsahu vlhkosti. S novou generací kompaktních volumetrických a coulometrických Karl Fischer titrátů V20/V30, C20/C30 a kombinovaných obecných a volumetrických KF titrátů T70 a T90 Excellence dosáhlo stanovení vody nedostižné úrovně jednoduchosti a bezpečnosti. Tyto titrátory vám pomáhají optimálním způsobem plnit každodenní úkoly v laboratoři.

V této příručce se zaměřujeme zejména na správné provedení analytické titrace podle Karl Fischera. Rádi bychom vám představili tuto příručku jako součást správné titrační praxe (Good Titration Practice™ – GTP) v oblasti titrace podle Karl Fischera. Tato příručka zahrnuje podrobné informace o tomto typu titrace a doporučení pro její vhodné provedení:

- Chemie a řízení titrace podle Karl Fischera
- Praktické tipy a rady při přípravě vzorků a obsluze přístroje
- Měření pro optimalizaci správnosti a přesnosti stanovení obsahu vody
- Volbu optimální metody pro stanovení obsahu vody ve vašem specifickém vzorku
- Odstranění potíží v případě, že výsledky neodpovídají očekávání

Tato GTP příručka ve spojení s aplikační příručkou 39 by vám měla posloužit jako efektivní průvodce při bezproblémovém stanovení obsahu vody po celou dobu životnosti vašeho METTLER TOLEDO Karl Fischer titrátory.

Přejeme vám hodně úspěchů.



Hans-Joachim Muhr,
zástupce marketingového manažera,
BA titrace



Rolf Rohner,
marketingový manažer,
BA titrace

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Základní údaje o titraci podle Karl Fischera | 4 |
| 1.1 | Historický přehled..... | 4 |
| 1.2 | Chemická reakce Karl Fischera | 5 |
| 1.3 | Důsledky pro praktické aplikace..... | 6 |
| 2 | Volumetrická a coulometrická Karl Fischer analýza..... | 7 |
| 2.1 | Volumetrická Karl Fischer čidla | 7 |
| 2.1.1 | Jednosložkové Karl Fischer čidlo | 7 |
| 2.1.2 | Dvosložkové Karl Fischer čidlo | 8 |
| 2.1.3 | Čidla s obsahem pyridinu | 8 |
| 2.1.4 | Speciální čidla pro aldehydy a ketony | 8 |
| 2.1.5 | Karl Fischer čidla s etanolem | 9 |
| 2.2 | Coulometrická Karl Fischer analýza | 9 |
| 2.2.1 | Karl Fischer coulometrie | 9 |
| 2.2.2 | Stechiometrie coulometrické Karl Fischer reakce | 10 |
| 2.2.3 | Tvorba jodu | 11 |
| 2.2.4 | Generační elektroda bez diafragmy | 11 |
| 2.2.5 | Omezení pro použití cely bez diafragmy | 12 |
| 3 | Řízení titrace a stanovení koncového bodu..... | 13 |
| 3.1 | Indikace..... | 13 |
| 3.1.1 | Princip bipotenciometrické indikace | 13 |
| 3.1.2 | Koncový bod a polarizační proud..... | 14 |
| 3.2 | Rychlost reakce..... | 16 |
| 3.3 | Rychlost míchání a disperze volumetrického KF titrantu | 16 |
| 3.4 | Řídicí parametry ve volumetrické Karl Fischer titraci | 18 |
| 3.4.1 | Řídicí pásmo | 18 |
| 3.4.2 | Minimální a maximální rychlost dávkování..... | 19 |
| 3.4.3 | Opatrný start | 19 |
| 3.4.4 | Polarizační proud a koncový bod..... | 19 |
| 3.4.5 | Tipy pro aplikace | 20 |
| 3.4.6 | Obecná doporučení..... | 21 |
| 3.5 | Řídicí parametry v coulometrické KF analýze..... | 21 |
| 3.6 | Parametry pro ukončení coulometrické a volumetrické KF titrace | 22 |
| 3.6.1 | Používání a optimalizace parametrů pro ukončení volumetrické a coulometrické titrace | 24 |
| 4 | Karl Fischer titrace | 26 |
| 4.1 | Vliv atmosférické vlhkosti (stanovení driftu)..... | 26 |
| 4.1.1 | Titrační stojan..... | 26 |
| 4.1.2 | Drift..... | 27 |
| 4.2 | Práce s coulometrickými Karl Fischer titrátory | 28 |
| 4.2.1 | Plnění coulometrické cely | 28 |
| 4.2.2 | Kdy je třeba vyměnit elektrolyt? | 29 |
| 4.2.3 | Bezpečné vypouštění a plnění titrační cely: SOLVENT MANAGER | 29 |
| 4.2.4 | Čištění coulometrické Karl Fischer titrační cely | 32 |
| 4.2.5 | Čištění indikační elektrody | 33 |
| 4.3 | Volumetrická Karl Fischer titrace: koncentrace titrantu | 33 |
| 4.3.1 | Jak často by se měla stanovovat koncentrace?..... | 33 |
| 4.3.2 | Stanovení koncentrace pomocí dihydrátu vinanu sodného | 34 |
| 4.3.3 | Stanovení koncentrace pomocí standardu vody 10,0 mg/g | 35 |
| 4.3.4 | Stanovení koncentrace čistou vodou | 36 |
| 4.3.5 | Rozpouštědlo | 37 |
| 4.3.6 | Rozpouštěcí kapacita rozpouštědla | 38 |

| | | |
|--------|---|----|
| 5 | Vzorkování..... | 39 |
| 5.1 | Odběr vzorku..... | 39 |
| 5.2 | Skladování vzorku..... | 39 |
| 5.3 | Množství vzorku | 40 |
| 6 | Přidání vzorku..... | 43 |
| 6.1 | Kapalné vzorky..... | 43 |
| 6.2 | Pevné vzorky..... | 45 |
| 7 | Uvolnění vody ze vzorku..... | 47 |
| 7.1 | Interní extrakce | 48 |
| 7.2 | Externí extrakce | 49 |
| 7.3 | Externí rozpouštění..... | 54 |
| 7.4 | Lyofilní vzorky v láhvi se septem..... | 55 |
| 7.5 | Stanovení vody v plynech | 57 |
| 7.6 | Stanovení pomocí sušící pícky..... | 58 |
| 7.6.1 | Princip | 58 |
| 7.6.2 | Proplachovací plyn (purge) | 58 |
| 7.6.3 | Postup | 59 |
| 7.6.4 | Manuální Karl Fischer sušící pícka | 60 |
| 7.6.5 | Automatický podavač vzorků STROMBOLI s píckou | 62 |
| 8 | Výsledky měření | 67 |
| 8.1 | Rozlišení a mez detekce..... | 67 |
| 8.2 | Správnost měření..... | 67 |
| 8.3 | Opakovatelnost | 68 |
| 9 | Interference..... | 70 |
| 9.1 | Vliv teploty..... | 70 |
| 9.2 | Vedlejší reakce..... | 70 |
| 9.2.1 | Reakce s metanolem | 71 |
| 9.2.2 | Reakce s vodou | 71 |
| 9.3 | Reakce s jodem | 71 |
| 9.4 | Příklad: přehodnocení vedlejších reakcí | 72 |
| 10 | Odstranění potíží | 73 |
| 10.1 | Coulometrie..... | 73 |
| 10.2 | Volumetrická Karl Fischer titrace..... | 75 |
| 11 | Karl Fischer titrace: metoda..... | 77 |
| 11.1 | Pevné vzorky..... | 77 |
| 11.1.1 | Organické chemické látky | 77 |
| 11.1.2 | Anorganické chemické látky..... | 78 |
| 11.1.3 | Technické produkty – organické | 78 |
| 11.1.4 | Technické produkty – neorganické | 79 |
| 11.1.5 | Technické přírodní produkty | 79 |
| 11.1.6 | Potraviny | 79 |
| 11.2 | Kapalné vzorky..... | 80 |
| 11.2.1 | Organické a anorganické chemické látky..... | 80 |
| 11.2.2 | Potravinářské a technické produkty | 81 |
| 11.3 | Titrační metody | 82 |
| 11.3.1 | Volumetrické metody..... | 82 |
| 11.3.2 | Coulometrické metody | 84 |
| 11.4 | Příprava vzorku a jeho nástřik..... | 85 |
| 11.4.1 | Pevné vzorky: charakteristika | 85 |
| 11.4.2 | Pevné látky: aplikace vzorku..... | 85 |
| 11.4.3 | Kapaliny: charakteristika | 86 |
| 11.4.4 | Kapaliny: aplikace vzorku..... | 86 |
| 11.4.5 | Příslušenství pro nástřik vzorku | 86 |
| 11.4.6 | Reference..... | 87 |

| | |
|--|----|
| 11.5 Další literatura | 88 |
| 12 Příloha | 89 |
| 12.1 Rovnice pro externí extrakci..... | 89 |
| 12.2 Rovnice pro externí rozpuštění | 90 |
| 12.3 Standardy pro Karl Fischer coulometry..... | 90 |
| 12.4 Činidla a rozpouštědla pro coulometrickou analýzu..... | 91 |
| 12.4.1 Pro vzorky rozpustné v metanolu nebo etanolu | 91 |
| 12.4.2 Pro vzorky špatně rozpustné v metanolu nebo etanolu | 91 |
| 12.4.3 Pro vzorky nerozpustné v metanolu nebo etanolu | 92 |
| 12.4.4 Pro ketony a aldehydy..... | 92 |
| 12.4.5 Pro kyseliny a zásady (hodnota pH) | 93 |
| 12.5 Standardy vody pro Karl Fischer volumetrické titrace..... | 94 |
| 12.6 Titranty a rozpouštědla pro volumetrickou analýzu..... | 94 |
| 12.6.1 Pro vzorky rozpustné v metanolu nebo etanolu | 94 |
| 12.6.2 Pro vzorky špatně rozpustné v metanolu nebo etanolu | 95 |
| 12.6.3 Pro vzorky nerozpustné v metanolu nebo etanolu | 95 |
| 12.6.4 Pro ketony a aldehydy..... | 95 |
| 12.6.5 Pro kyseliny a zásady (hodnota pH) | 96 |
| 13 Pokyny pro likvidaci nebezpečných látek..... | 97 |
| 13.1 Jednosložkové činidlo | 97 |
| 13.2 Dvousložkové činidlo..... | 97 |
| 13.3 Činidla pro coulometrii | 97 |
| 13.4 Bezpečnostní údaje o Karl Fischer a vedlejších roztocích..... | 97 |

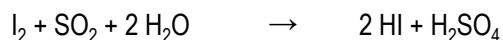
1 Základní údaje o titraci podle Karl Fischera

1.1 Historický přehled

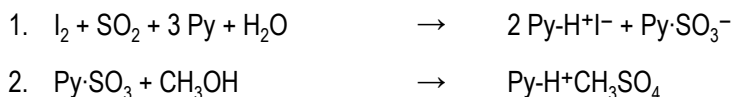
- 1935 Publikace: „Nové zkušenosti při analytickém stanovení obsahu vody v kapalinách a pevných látkách“, Karl Fischer (1)
- 1943 Publikace: „The Dead-Stop End Point“, G. Wernimont a F. J. Hopkinson (2)
- 1950 Komerčně jsou dostupná dvousložková čidla s obsahem pyridinu a přístroje pro titraci do koncového bodu
- 1952 Použití titrace podle Karl Fischera se rozšiřuje, popularizace články E. Eberia (3)
- 1955 Publikace o stabilním jednosložkovém Karl Fischerově čidle od E. D. Peterse a J. L. Jungnickela
- 1956 První německá DIN norma pro titraci podle Karl Fischera (DIN 51777, duben 1856, Analýza uhlovodíků v minerálních olejích a rozpouštědlech: Stanovení obsahu vody podle Karl Fischera – přímá metoda“)
- 1959 Publikace Coulometrická titrace podle Karl Fischera od A. S. Meyera a C. M. Boyda (4)
- 1960 Automatické přístroje pro titraci podle Karl Fischera s byretou s motorickým pístem. Rychlé a rozsáhlé rozšíření titrace podle Karl Fischera.
- 1970 Komerčně jsou dostupné první titrační přístroje pro titraci podle Karl Fischera.
- 1980 Komerčně jsou dostupná čidla bez pyridinu pro titraci podle Karl Fischera.
- 1984 První Karl Fischer titrátor řízený mikroprocesorem (METTLER DL18) s automatickou kompenzací driftu, dávkováním a odčerpáním rozpouštědla.
- 1985 První plně automatická titrace podle Karl Fischera s laboratorními roboty (METTLER DL18 a ZYMARK); DO185 sušicí pec pro volumetrický Karl Fischer titrátor DL18.
- 1989 První titrační cela bez membrány pro coulometrickou titraci podle Karl Fischera.
- 1990 DL37 KF coulometr METTLER TOLEDO.
- 1995 Vodné standardy (10,0, 1,0, 0,1 mg/g) s certifikáty o testu podle normy DIN 50049-2.3.
První titrátor (METTLER TOLEDO DL55) s online křivkami $E = f(t)$ a $V = f(t)$ pro titraci podle Karl Fischera.
- 1997 Nový Karl Fischer stojan DV705 s velmi nízkou hodnotou driftu ($< 2 \mu\text{g}/\text{min}$) pro titrátory METTLER TOLEDO DL53/55/58 a DL67/70ES/77.
- 1998 Uvedení KF titrátův METTLER TOLEDO DL31/DL38 s dedikovanou fuzzy logickou kontrolou, standardními parametry specifickými pro titrant a učební titrací LEARN. Tyto titrátory nahradili volumetrické přístroje DL18/35 KF.
Uvedení méně jedovatých KF činidel na bázi etanolového roztoku.
- 2000 Podavač vzorků METTLER TOLEDO RONDO s Karl Fischer sadou pro automatickou KF volumetrickou titraci.
- 2001 Zdokonalená manuální sušicí pec METTLER TOLEDO DO307 KF.
Pevné standardy s obsahem vody 5,5 % a 1 %, jednotlivě, pro KF pec.
- 2002 Uvedení METTLER TOLEDO coulometrů DL32/39 KF (cela s a bez membrány).
Uvedení podavače vzorků s píčkou METTLER TOLEDO Stromboli KF.
- 2008 Uvedení řady Karl Fischer titrátův METTLER TOLEDO Compact V20/V30 a C20/C30.

1.2 Chemická reakce Karl Fischera

Stanovení obsahu vody je založeno na reakci popsané R. W. Bunsenem (5):



Karl Fischer objevil možnost použití této reakce pro stanovení obsahu vody v nevodných systémech s přebytkem oxidu siřičitého (1). Jako rozpouštědlo se ukázal být vhodný metanol. Pro dosažení posunu rovnováhy doprava je nutné neutralizovat kyseliny, které jsou vytvářeny během procesu (HI a H₂SO₄). Karl Fischer použil pro tento účel pyridin. Smith, Brynz a Mitchell (6) formulovali dvoustupňovou reakci:

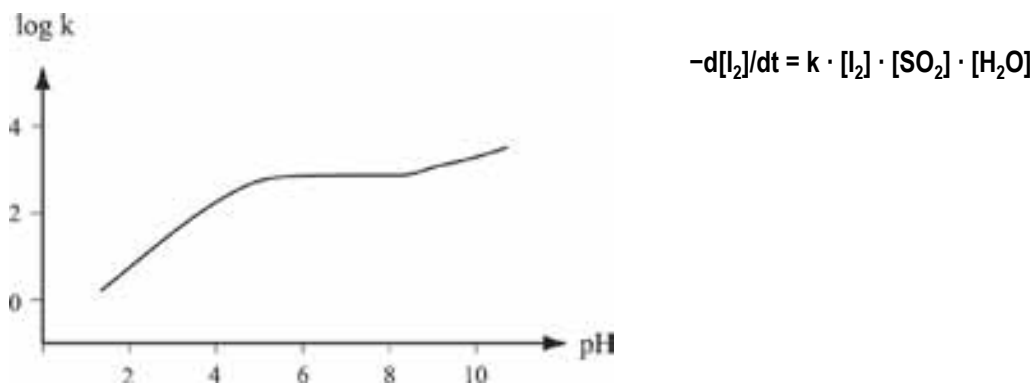


Podle těchto rovnic působí metanol nejen jako rozpouštědlo, ale také se přímo účastní vlastní reakce. V alkoholovém roztoku se pak odehrává reakce mezi jodem a vodou ve stechiometrickém poměru 1:1. V roztoku bez obsahu alkoholu se odehrává reakce mezi jodem a vodou ve stechiometrickém poměru 1:2:

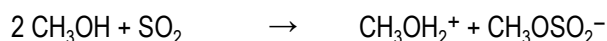


Další studie o titraci podle Karl Fischera provedené J. C. Verhoffem a E. Barenrechtem (7) odhalily:

- Pyridin se přímo neúčastní reakce. Působí pouze jako pufr a může být proto nahrazen jinou bází.
- Rychlost titrace podle Karl Fischera popsaná konstantou k závisí na hodnotě pH média (viz obrázek dole).



Jedno možné vysvětlení vlivu pH na rychlost reakce je, že nedochází k oxidaci oxidu siřičitého jodem vlivem vody, ale vlivem iontu metylsulfitu. Ten vzniká z oxidu siřičitého a metanolu podle následující rovnice:



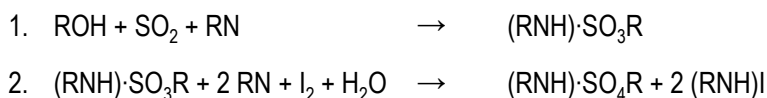
Čím vyšší je pH roztoku, tím více metylsulfitu se vytvoří zachycením protonů a tím je vyšší rychlost titrace podle Karl Fischera.

V rozsahu pH od 5,5 do 8 je všecken oxid siřičitý přítomen ve formě metylsulfitu. Pak je rychlost reakce maximální a nelze ji dále zvýšit.

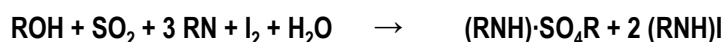
Při pH nad 8,5 se rychlost reakce zvyšuje díky vedlejším reakcím mezi jodem a hydroxidovými nebo metylátovými ionty. Při titraci to znamená méně zřetelný koncový bod titrace a vyšší spotřebu jodu.

Na základě znalosti uvedených faktů vyvinul E. Scholz Karl Fischer činidlo bez pyridinu s imidazolem jako bází (8). Toto činidlo nejenže nahradilo toxický pyridin, ale umožnilo rovněž rychlejší a přesnější titraci, protože imidazol pufruje v příznivějším rozsahu pH než u pyridinu.

Studie provedené E.Scholzem vyústily v následující chemické schéma pro titraci podle Karl Fischera:



Tyto rovnice vedly k následující obecné chemické rovnici:



E. Scholz dále dokázal potvrdit existenci bazického metylsulfitu v roztoku metanolu/SO₂/I₂ během titrace. V roce 1988 A. Seubert (9) identifikoval metylsulfát v Karl Fischer roztocích pomocí infračervené spektroskopie a izoloval a identifikoval metylsulfit jako sekundární produkt titrace podle Karl Fischera.

Pokusy provedené při stanovení stechiometrie reakce ukázaly, že metanol může být nahrazen jinými alkoholy (tzn. etanolem, 2-propanolem, metoxyetanolem, dietylen glykol monoetylerem) (10 a další reference tamtéž). To představuje zvýšení stability titru.

1.3 Důsledky pro praktické aplikace

- **Vliv pH na titraci podle Karl Fischera**

Jelikož je rychlost Karl Fischer titrace nejvyšší v rozsahu pH od 5,5 do 8, je třeba se v praxi vyhnout hodnotám pH pod 4 a nad 8. U kyselých a zásaditých vzorků je třeba nastavit hodnotu pH do ideálního rozsahu přidáním pufrů (pro kyseliny imidazol, pro zásady kyselina salicylová).

- **Vliv rozpouštědla na titraci podle Karl Fischera**

Stechiometrie (molární poměr H₂O:I₂) závisí na typu rozpouštědla:

Alkoholové rozpouštědlo H₂O:I₂ = 1:1 (tzn. metanol)

Nealkoholové rozpouštědlo H₂O:I₂ = 2:1 (tzn. dimetylformamid)

Studie provedené Eberiem (3) ukázaly, že voda a jod reagují v poměru 1:1 v případě, že je procentuální obsah metanolu v rozpouštědle vyšší než 20 %. V roztoku by tedy měl být vždy přítomen metanol v minimálním požadovaném množství. Pokud se má použít titrant bez metanolu (tzn. pro stanovení v ketonech nebo aldehydech), můžete použít jiné alkoholy, například etylenglykol monometyl eter.

- **Vliv obsahu vody ve vzorku na titraci podle Karl Fischera**

Obsah vody ve vzorku má na molární poměr H₂O:I₂ rovněž vliv. J. C. Verhoff a E. Barendrecht (7) pozorovali zvýšení titru při obsahu vody nad 1 mol/l. To ovšem nepředstavuje významné omezení, protože koncentrace vody v rozpouštědle je obvykle mnohem menší.

2 Volumetrická a coulometrická Karl Fischer analýza

Stanovení obsahu vody podle Karl Fischera se v současnosti provádí dvěma různými technikami:

- Volumetrickou Karl Fischer titrací, kde se přidává pomocí byrety s motorickým pístem roztok s obsahem jodu;
- Coulometrickou Karl Fischer titrací, kde je jod vytvářen elektrochemickou oxidací uvnitř titrační cely.

Výběr vhodné techniky závisí na odhadu obsahu vody ve vzorku:

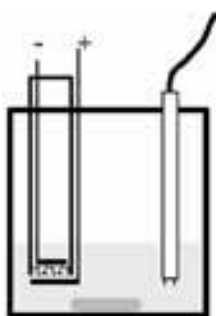


Volumetrická Karl Fischer titrace

Jod se přidává během titrace pomocí byrety.

Vhodný typ titrace pro vzorky, kde voda představuje hlavní složku:

100 ppm až 100 %



Coulometrická Karl Fischer titrace

Jod se vytváří elektrochemicky během titrace.

Vhodný typ titrace pro vzorky, kde je voda přítomná ve stopovém množství:

1 ppm až 5 %

2.1 Volumetrická Karl Fischer činidla

2.1.1 Jednosložkové Karl Fischer činidlo

Titran obsahuje jod, oxid siřičitý a imidazol rozpuštěný ve vhodném alkoholu. Rozpouštědlo je metanol. Použit můžete také metanolovou směs rozpouštědla speciálně upravenou pro vzorek jako rozpouštědlo.

Činidlo je možné skladovat po dobu přibližně dvou let. Pokles titru (tzn. pokles koncentrace) je přibližně 0,5 mg/ml za rok v utěsněné láhvi. Činidlo je dostupné ve třech různých koncentracích:

5 mg/ml pro vzorky s obsahem vody 1000 ppm až 100 %,

2 mg/ml pro vzorky s obsahem vody pod 1000 ppm,

1 mg/ml pro vzorky s obsahem vody pod 2000 ppm.

2.1.2 Dvousložkové Karl Fischer činidlo

Titrant obsahuje jod a metanol. Rozpouštědlo obsahuje oxid siřičitý, imidazol a metanol.

Rychlost titrace s dvousložkovým činidlem je dvakrát až třikrát vyšší. Obě složky jsou při skladování velmi stabilní. Titrant má stabilní titer za předpokladu utěsněné lahve. K dispozici je ve dvou různých koncentracích:

- 5 mg/ml pro vzorky s obsahem vody 1000 ppm až 100 %
- 2 mg/ml pro vzorky s obsahem vody pod 1000 ppm

| Činidla | + | - |
|---------------|---|---|
| Jednosložkové | Snadná manipulace, výhodná cena | Méně stabilní titer, menší rychlost titrace |
| Dvousložkové | Vysoká rychlost titrace, stabilní titer | Omezená kapacita rozpouštědla |

2.1.3 Činidla s obsahem pyridinu

Přestože existují činidla bez obsahu pyridinu, která umožňují rychlou a přesnou titraci podle Karl Fischera, činidla s obsahem pyridinu se stále používají, protože jsou levnější a je možné je snadno připravit v laboratoři.

Jednosložková činidla:

Titrant obsahuje jod, oxid siřičitý a pyridin rozpuštěný v metanolu. Rozpouštědlo je buď metanol nebo jde o směs metanolu. Někteří výrobci mírně zvýšili obsah pyridinu v titrantu pro dosažení vyšší rychlosti titrace. Toto činidlo je označováno jako „rapid“. Pro zvýšení stability někteří výrobci také prodávají titrant separovaný do roztoků A (oxid siřičitý, metanol a pyridin) a B (jod, metanol). Tyto roztoky se pak míchají v poměru 1:1 těsně před použitím a vytvářejí jednosložkový titrant.

Dvousložková činidla:

Titrant obsahuje jod rozpuštěný v alkoholu, např. metanolu. Rozpouštědlo se skládá z oxidu siřičitého a báze, kterou je imidazol rozpuštěný v alkoholu (obvykle metanolu) nebo směsi alkoholů. Separace na titrant a rozpouštědlo zvyšuje stabilitu Karl Fischer činidel, prodlužuje jejich životnost a zvyšuje rychlost titrace.

2.1.4 Speciální činidla pro aldehydy a ketony

Aldehydy (R-CH-O) a ketony (R-CO-R) vytvářejí při titraci standardními činidly s obsahem metanolu acetaly a ketaly. Výsledkem je, že se vytváří a zároveň titruje další voda, což vede k vyššímu obsahu vody a snížení ostrosti koncového bodu titrace. Pro vyřešení tohoto problému jsou komerčně dostupná speciální jednosložková Karl Fischer činidla bez metanolu, jako je HYDRANAL[®] (Composit 5K a Working Medium K od firmy Sigma-Aldrich) a *apura*[®] (CombiTitrant 5 Keto s CombiSolvent keto od firmy VWR/MERCK).

Jednosložková činidla:

Titrant obsahuje jod, imidazol, oxid siřičitý a 2 metoxyetanol, zatímco rozpouštědlo obsahuje 2-chlorethanol a trichlormetan. Titrace trvá o něco delší dobu než u standardního Karl Fischer činidla. Je třeba poznamenat, že může být nutné pro tato činidla přizpůsobit hodnotu koncového bodu titrace v titrační metodě. Toto speciální činidlo je vhodné rovněž pro látky, které reagují s metanolem, jako jsou aminy.

2.1.5 Karl Fischer činidla s etanolem

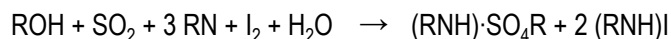
Jelikož etanol je méně toxický než metanol, používají se od roku 1998 dvousložková činidla na bázi etanolu. Tato činidla rovněž umožňují titraci několika ketonů, které vytvářejí ketalu pomaleji v etanolu než v metanolu.

Titrant obsahuje jod a etanol, zatímco rozpouštědlo obsahuje oxid siřičitý, imidazol, dietanolamin a etanol.

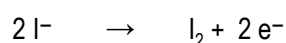
2.2 Coulometrická Karl Fischer analýza

2.2.1 Karl Fischer coulometrie

Coulometrické Karl Fischer stanovení vody je založeno na standardní reakční rovnici pro Karl Fischer reakci.

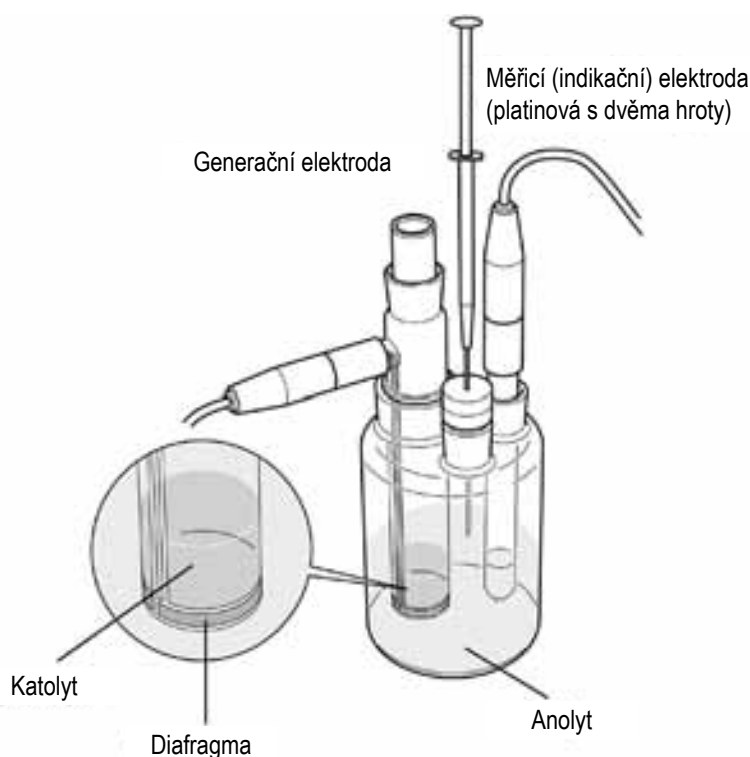


V coulometrii je jod vytvářen elektrochemicky anodickou oxidací v coulometrické cele podle následující částečné reakce:



Ke vzniku jodu dochází na generační elektrodě* (také se nazývá jako „generační cela“ nebo „vnitřní byreta“) vložené do skleněné titrační cely. Generátor je umístěn v blízkosti indikační elektrody* (dvouhrotá platinová elektroda), která monitoruje potenciál roztoku vzorku pomocí voltametrové techniky během coulometrické titrace.

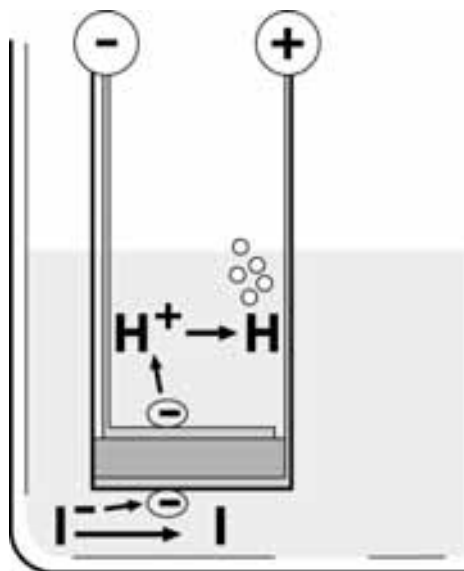
Klasická coulometrická cela se skládá ze dvou částí, anodové části a katodové části. Obě části jsou odděleny diafragmou.



* Termíny „generační elektroda“ a „indikační elektroda“ představují uspořádání dvou elektrod do elektrolytické cely (anody a katody).

Anodová část obsahuje anolyt, tzn. Karl Fischer elektrolyt potřebný pro oxidaci pro vytvoření jodu přivedením proudu na generační elektrodu. Elektrolyt obsahuje oxid siřičitý, imidazol a soli jodu. Jako rozpouštědlo se používá metanol nebo etanol. V závislosti na aplikaci je možné přidat i jiná rozpouštědla, jako je chloroform, oktanol, hexanol nebo etylenglykol.

Katodová část obsahuje katolyt, tzn. činidlo umožňující dokončení celé elektrochemické reakce: oxidační reakce v anodové části je dokončena redukční reakcí v katodové části. Katolyt je buď speciální činidlo specifické podle výrobce nebo stejné činidlo použité v anodové části.



Reakce na anodě

Na anodě je jod vytvářen elektrochemickou reakcí z jodidu. Záporné ionty jodidu uvolňují elektrony na anodě a vytvářejí jod, který následně reaguje s vodou.

Reakce na katodě

Na katodě jsou kladné vodíkové ionty redukovány na vodík. To je hlavní vytvořený produkt.

Do katolytu se přidává amonná sůl pro podpoření vzniku vodíku.



Amonné ionty jsou pak redukovány vytvořením vodíku a volného aminu.

Je třeba poznamenat, že kyselina metylsulfonová $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ přítomná v anodové části se může dostat na katodu a redukovat na sulfidické sloučeninu (výrazný zápach!). To může vést ke zčernání katody.

Abyste tomu zabránili, vyměňujte katolyt každé dva týdny.

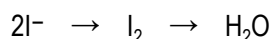
2.2.2 Stechiometrie coulometrické Karl Fischer reakce

Množství vody titrované coulometrickou technikou je stanoveno na základě hodnoty elektrického proudu v Coulombech (C) použitého pro tvorbu jodu. Pro výpočet je nutné si nejprve vzpomenout na definici 1 Coulombu. Jeden Coulomb (C) je množství náboje přeneseného proudem 1 A za 1 sekundu.

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$$

Na druhou stranu je známo, že vytvoření jednoho molu chemické látky, která vyžaduje jeden elektron, je potřeba proud 96485 C. Hodnota 96485 C/mol se nazývá jako Faradayova konstanta.

V Karl Fischer reakci jsou dva ionty jodu I^- oxidovány do jedné molekuly jodu I_2 s uvolněním dvou elektronů na anodě. Následně reaguje jod s vodou.



Pro 1 mol vody je tudíž třeba 2×96485 C/mol. Jelikož molární hmotnost vody je 18,015 g/mol, je možné výpočet vyjádřit takto:

1 mg vody odpovídá spotřebě 10,712 C elektrického proudu

Pro elektrochemicky optimalizovanou Karl Fischer celu je účinnost konverze proudu při tvorbě jodu považována za 100%.

Jelikož je možné přesně měřit proud a čas, není potřeba provádět standardizaci Karl Fischer činidel. Z tohoto důvodu je coulometrie označována jako absolutní metoda. Proto se používá jako referenční metoda pro stanovení obsahu vody.

Přesto velmi doporučujeme provádět pravidelnou kontrolu coulometru pomocí certifikovaného standardního vzorku vody.

2.2.3 Tvorba jodu

Jod je vytvářen prostřednictvím proudových pulzů 400, 300, 200 a 100 mA. Rychlost tvorby jodu je řízena různou délkou a frekvencí pulzu a jeho výškou (v mA). Maximální výška pulzu závisí na následujících faktorech:

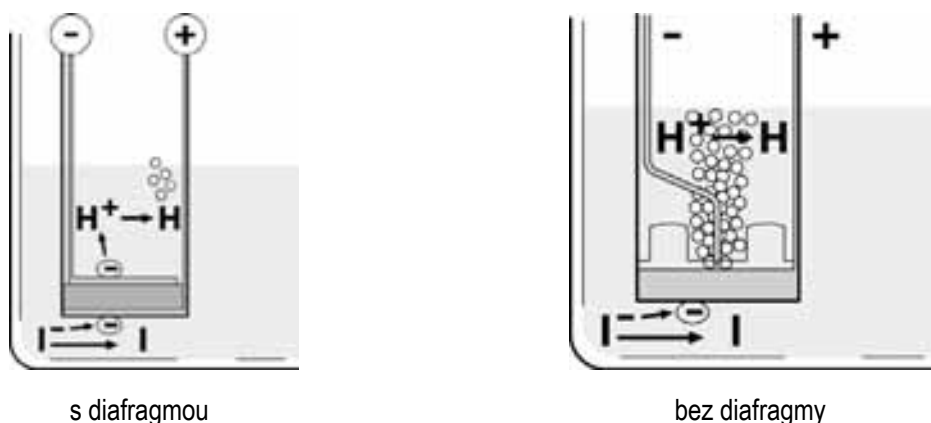
- vodivosti anolytu
- napětí na generační elektrodě
- povrchu generační elektrody

Napětí na generační elektrodě a povrch elektrody závisí na typu coulometru. Kromě toho je vodivost anolytu ovlivněna vzorky a přidanými rozpouštědly (chloroform, hexanol atd.).

Se standardními hodnotami vodivosti pracuje coulometr s proudovými pulzy 400 mA. Rychlost tvorby jodu pak odpovídá maximu 2240 μg vody/min.

Při velmi nízkých vodivostech (tzn. méně než 3–4 $\mu\text{S}/\text{cm}$) je maximální možný proud použitý v přístroji 100 mA.

2.2.4 Generační elektroda bez diafragmy



První komerčně dostupná cela bez diafragmy pro Karl Fischer coulometrii byla uvedena na trh v roce 1989. Její hlavní výhody v porovnání s celami s diafragmou jsou:

- žádná kontaminace nebo zablokování diafragmy
- snadnější čištění
- menší drift

Původně byla generační cela vyrobena z porézni keramické frity (diafragma) oddělující vnitřní katodovou část od anodové části. Účelem je zabránit na katodě okamžité redukci molekul jodu vzniklých na anodě místo toho, aby došlo k jejich reakci s vodou.

Aby se zabránilo této nežádoucí redukci, používá se odlišné uspořádání cely bez diafragmy. Katoda je menší a je vyrobena tak, že se jod nemůže na katodu dostat (katoda je malý hrot). Kromě toho umožňuje relativně vyšší rychlost míchadla rychlejší rozptýlení vytvořených molekul jodu. Molekuly jodu tak mohou efektivněji reagovat s vodou.

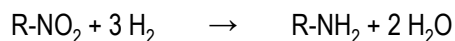
Je třeba poznamenat, že vodík vytvořený na katodě vytváří plynové bubliny kolem jejího povrchu. Takže jod se proto prakticky nemůže dostat na katodu a nemůže tam dojít k redukci na jodid. Tento efekt je dále posílen malými rozměry katody.

Přesto je možné, že velmi malé množství jodu se na katodu dostane. Relativní chyba vlivem tohoto efektu je ovšem minimalizována použitím většího množství vzorku.

V praxi poskytuje cela s diafragmou přesnější výsledky při měření vzorků s velmi malým obsahem vody (pod 50 µg vody/vzorek).

2.2.5 Omezení pro použití cely bez diafragmy

Cela bez diafragmy není vhodná pro vzorky, které se snadno redukují. Na katodě se vytváří vodík. Ten je velmi dobré redukční činidlo, zejména to platí pro dusíkaté látky jako je nitrobenzen.



Kromě toho může dojít k redukci na katodě a vzniku vody i u jiných snadno redukovatelných látek, jako jsou například nenasycené mastné kyseliny.

Cela bez diafragmy je ideální pro stanovení obsahu vody u následujících sloučenin:

- uhlovodíky – chlorované uhlovodíky
- alkoholy – fenoly (většina)
- estery – etery
- ketony (se speciálními činidly) – acetamidy
- éterické oleje a esence – jedlé oleje
- ropné oleje

Celu s diafragmou je třeba použít pro:

- vzorky s velmi malým obsahem vody (< 50 µg vody/vzorek)
- pro velmi přesná měření
- sloučeniny dusíku
- nenasycené uhlovodíky, zejména snadno redukovatelné

3 Řízení titrace a stanovení koncového bodu

Přidavek nebo tvorbu jodu je třeba řídit. V ideálním případě by měl být jod přidáván nebo se tvořit co nejrychleji a jeho přidavek nebo tvorba by se měla zastavit přesně v koncovém bodě titrace. Pouze tehdy je možné stanovit spotřebu titrantu nebo množství vytvořeného jodu s požadovanou přesností a následně pak obsah vody.

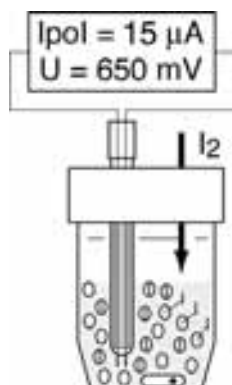
Řízení titrace je možné pouze je-li koncový bod definován. Výsledná rychlost titrace závisí na následujících faktorech:

- rychlost přidavku nebo rychlost tvorby jodu
- reakční rychlost Karl Fischer reakce
- rychlost míchání a míchání roztoku vzorku
- viskozita roztoku a jeho teplota
- řídicí algoritmus a jeho parametry
- ukončení analýzy

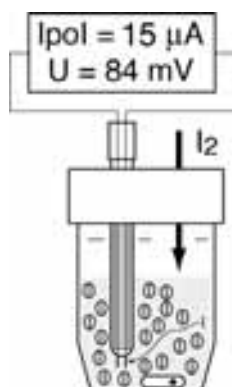
3.1 Indikace

3.1.1 Princip bipotenciometrické indikace

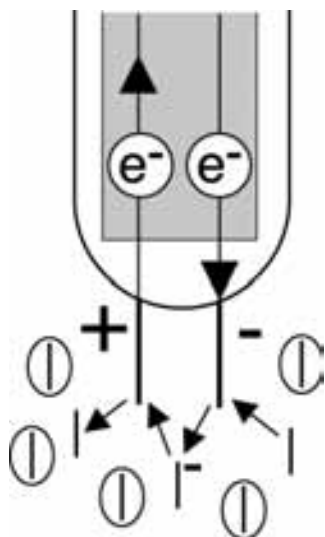
Bipotenciometrická indikace se používá pro volumetrickou Karl Fischer titraci i pro coulometrickou analýzu (v elektrochemické terminologii se rovněž nazývá „2 elektrodová potenciometrie“). Malý a konstantní stejnosměrný proud (polarizační proud „ I_{pol} “) se přivádí na dvouhrotou platinovou elektrodu.



- Dokud přidávaný jod reaguje s vodou, není v titračním/analytovém roztoku žádný volný jod.
- Pro udržení specifického polarizačního proudu na elektrodě je potřeba vysoké napětí.



- Jakmile všechna voda zreaguje s jodem, objeví se v titračním roztoku volný jod.
- Volný jod způsobí iontovou vodivost a je třeba snížit napětí pro udržení konstantního polarizačního proudu.
- Jakmile proud poklesne pod definovanou hodnotu, titrace je ukončena.



- Iontová vodivost má následující podobu: molekula jodu je přitahována záporně nabitým platinovým hrotem.
- Ten pak přijme dva elektrony a vytvoří ionty jodu ($2 I^-$).
- Dva záporně nabité ionty jodu jsou přitahovány kladně nabitým platinovým hrotem, kde odevzdají elektrony a opět vytvoří molekulu jodu I_2 .

Na začátku a během titrace:

Dokud přidávaný jod reaguje s vodou, není v titračním/analytovém roztoku žádný volný jod. Pro udržení nastaveného polarizačního proudu na elektrodě se dvěma hroty je nutné napětí cca 400 mV až 650 mV.

Na konci titrace:

Jakmile všechna voda zreaguje s jodem, objeví se v titračním/analytovém roztoku volný jod. Tento volný jod způsobí „iontovou vodivost“. Poté je pro udržení konstantního polarizačního proudu potřeba malé napětí 50 mV až 100 mV. Tento pokles napětí se používá pro indikaci konce titrace.

Iontová vodivost

Jod na záporně nabitěm hrotu platinové elektrody indikátoru odebere elektron a je redukován na jodid (I^-). Jodidové ionty, které jsou v titračním roztoku přítomny v nadbytku, pak opět uvolní elektron na kladně nabitěm hrotu platinové elektrody a jsou opět oxidovány na jod.

Pro dosažení konstantní „iontové vodivosti“ je tedy potřeba důkladné míchání titračního/analytového roztoku, Jod je přítomen pouze v nízké koncentraci. Pokud je míchání nedostatečné, nedostane se žádný jod na záporně nabitý hrot platinové elektrody. To vede k ukončení „iontové vodivosti“ a měřicí signál se stane nestabilním.

3.1.2 Koncový bod a polarizační proud

Titrace podle Karl Fischera je ukončena v případě, že je v titrační cele detekován nadbytek jodu. To znamená, že je dosažen koncový bod titrace a potenciál na polarizované platinové elektrodě se dvěma hroty poklesne pod specifickou předem definovanou hodnotu.

Hodnota koncového bodu titrace závisí zejména na:

- polarizačním proudem, I_{pol}
- (v menší míře) na typu elektrody (tzn. geometrii a rozměrech kovových částí)
- použitím rozpouštědla nebo analytu

Především tato hodnota závisí na polarizačním proudem.

Pro **volumetrickou Karl Fischer titraci** byly definovány následující koncové body pro metanolová **jednosložková a dvousložková** Karl Fischer činidla pro volumetrický Karl Fischer titrátor V20/V30 nebo titrátor Excellence T70/T90 (platinová elektroda se dvěma hroty, délka hrotů 3 až 4 mm, průměr hrotu 1 mm):

| AC polarizační proud / μA | Koncový bod / mV |
|--------------------------------------|------------------|
| 24 | 100 |

Pro **coulometrickou Karl Fischer titraci** byly definovány následující koncové body pomocí Karl Fischer coulometru C20/C30 (platinová elektroda se dvěma hroty, délka hrotů 3 až 4 mm, průměr hrotu 1 mm):

| AC polarizační proud / μA | Koncový bod / mV |
|--------------------------------------|------------------|
| 5 | 100 |

Stejné hodnoty koncových bodů je možné použít pro Karl Fischer coulometrická činidla.

Jaký polarizační proud je třeba použít?

Vyšší polarizační proud vyžaduje větší nadbytek jodu (indikovaný změnou barvy titračního roztoku v cele na žlutou) pro dosažení iontové vodivosti pro stanovení koncového bodu. Nadbytek jodu by měl být pro dosažení přesných výsledků co nejmenší. Polarizační proud by měl být tedy nastaven na co nejnižší hodnotu.

Na druhou stranu *nižší* polarizační proud poskytuje *menší a strmější* skok potenciálu na konci titrace. Titraci je tak obtížnější přesně ukončit ve správný okamžik přesně po dosažení bodu ekvivalence a zvyšuje se riziko přetitrování.

Vliv elektrody

Potenciálový skok na konci titrace je rovněž ovlivněn geometrií (povrchem a konstrukcí) platinové části elektrody. Elektrody s velkou platinovou plochou, např. s dlouhými hroty, dvojité kroužky nebo destičky místo kroužků, vykazují menší potenciálový skok. Obecně platí, čím větší je povrch platinové části elektrody, tím menší je proudová hustota. Proudovou hustotu je možné přirovnat k vodovodnímu potrubí, kterým protéká voda. Čím větší je průměr potrubí, tím menší tlak je potřeba pro přepravu požadovaného množství vody potrubím (= menší rozdíl tlaku). Elektrody s krátkými platinovými hroty (< 3 mm) na druhou stranu vykazují větší potenciálový skok a rovněž vyšší hodnotu koncového bodu titrace.

Stav elektrody má vliv na potenciálový skok

Platina je silně adsorpční materiál. Její povrch může snadno vázat vhodné chemické látky. Na povrchu platinového hrotu elektrody se tak tvoří vrstva a zvyšuje se odpor elektrody. U delší dobu používaných elektrod to vede k většímu potenciálovému skoku v porovnání s čistými, novými elektrodami (bez vytvořené vrstvy). Tato vrstva se vytváří během prvních deseti titrací a poté zůstává konstantní.

3.2 Rychlost reakce

Rychlost Karl Fischer titrace závisí na:

- koncentraci vody, [H₂O]
- koncentraci oxidu siřičitého, [SO₂]
- koncentraci jodu [I₂]

$$-d[I_2] / dt = k \cdot [I_2] \cdot [SO_2] \cdot [H_2O]$$

Kromě toho má hodnota pH roztoku silný vliv na rychlost a zejména na stechiometrii Karl Fischer reakce.

Na začátku je koncentrace vody vysoká, což představuje velkou rychlost reakce. Tvorba nebo přidávání jodu může rychle pokračovat, protože jod okamžitě reaguje s vodou. Ke konci titrace je koncentrace vody nižší a rychlost reakce se snižuje: jod je třeba přidávat nebo vytvářet pomaleji, protože je v roztoku stále přítomno malé množství vody. Tvorba nebo přídavek jodu je obvykle určujícím faktorem pro rychlost reakce.

Při **volumetrické Karl Fischer titraci** a použití jednosložkového titračního činidla je třeba si uvědomit, že oxid siřičitý se přidává s jodovým titračním roztokem pouze v mírném nadbytku. Na druhou stranu u dvousložkových činidel je oxid siřičitý v rozpouštědle přítomen ve velkém nadbytku.

U dvousložkových titračních činidel je tedy rychlost reakce dvakrát větší než u jednosložkových titračních činidel. Karl Fischer titrace s použitím dvousložkových titračních činidel jsou tedy významně rychlejší než s použitím jednosložkových titračních činidel.

Příklad (V20/V30/T70/T90):

| | |
|-----------------------|--|
| Jednosložkové činidlo | 2–3 min se spotřebou titrantu 2,0 ml |
| Dvousložkové činidlo | 1,5–2 min se spotřebou titrantu 2,0 ml |

Při **coulometrické Karl Fischer titraci** je oxid siřičitý v analytu přítomen ve *velkém nadbytku*. Spotřebovává se s každým měřeným vzorkem a koncentrace oxidu siřičitého se tak snižuje. Výsledkem je nižší rychlost reakce u analytů, které se používají delší dobu.

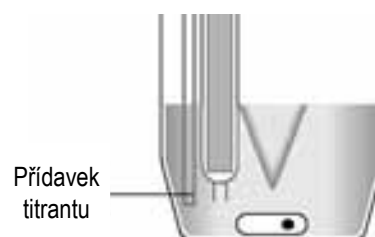
3.3 Rychlost míchání a disperze volumetrického KF titrantu

Pro rychlou a přesnou Karl Fischer titraci je potřeba dobré míchání. Míchání ovlivňuje:

1. rychlost míchání
2. místo přidání titrantu (volumetrická Karl Fischer titrace)
3. tvar nádoby (volumetrická Karl Fischer titrace)

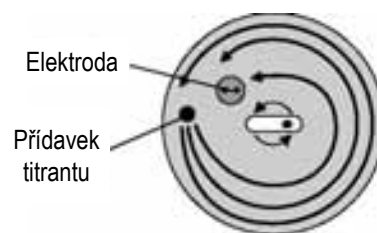
Rychlost míchání

Optimální rychlost míchání je dosažena, jakmile se objeví zřetelný vír. Pokud je rychlost míchání příliš pomalá, může být i titrace pomalá, nepravidelná a může dojít k přetitrování. Pokud se v roztoku objeví bublinky, je rychlost míchání příliš rychlá. Bublinky zkreslují naměřené hodnoty.



Místo přidavku titrantu

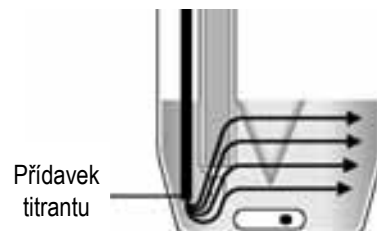
Titranť by měl přidáván tam, kde je turbulence nejvyšší, aby se zajistilo efektivní smíchání. Místo přidavku titrantu by mělo také ležet v dostatečné vzdálenosti od elektrody, aby byl ponechána dostatečně dlouhá doba pro reakci. Jinak může elektroda přímo detekovat přidávaný jod a to vede k delší době titrace a pomalejšímu přidavku.



Tvar nádoby

Kónický tvar nádoby a krátké míchadlo vedou k turbulenci v místě přidavku titrantu, která efektivně rozmíchá přidávaný titranť. To je nezbytné pro dostatečnou rychlost reakce a krátkou dobu titrace.

Při použití delších míchadel k turbulenci roztoku nedojde a účinnost smíchání je menší. Jod nebude rozmíchán směrem vzhůru, ale více podél dna nádoby směrem k elektrodě.



3.4 Řídicí parametry ve volumetrické Karl Fischer titraci

V titrační metodě může být definováno několik parametrů, které umožňují optimalizovat metodu pro požadovaný vzorek a činidla. Přehled řídicích parametrů je uveden v následujícím obrázku:

Volumetrická KF titrace

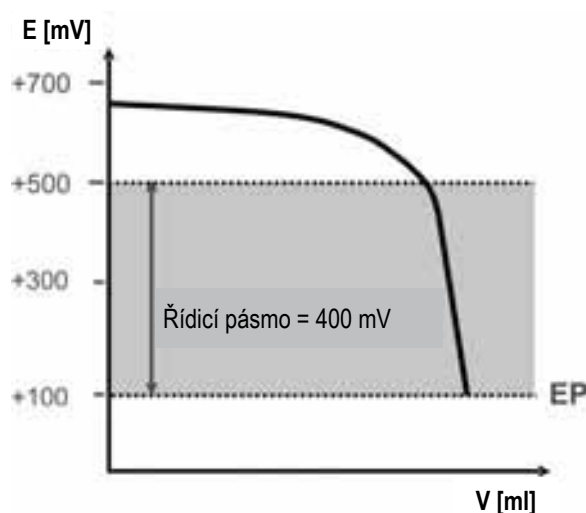
Koncový bod
Řídicí pásmo
Rychlost dávkování (max)
Rychlost dávkování (min)
Start: normální, opatrný

Volumetrické KF metody titrátorů V20/V30 a také titrátorů T70 a T90 pracují při titraci s řídicími parametry specifickými pro použitý KF titrant. Doporučené standardní hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce:

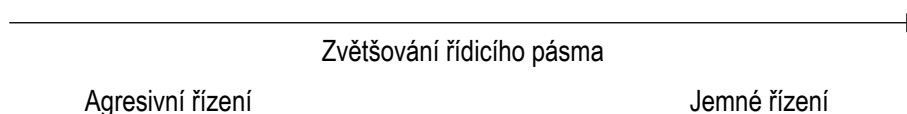
| Doporučená standardní hodnota | 1-složkový titrant | 2-složkový titrant |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| Senzor I _{pol} [µA] | 24 | 24 |
| Rychlost míchadla [%] | 35 | 35 |
| Koncový bod [mV] | 100 | 100 |
| Řídicí pásmo [mV] | 400 | 400 |
| Rychlost dávkování (min) [µl/min] | 80 | 100 |
| Rychlost dávkování (max) [ml/min] | 5 | 3 |
| Start | normální | normální |
| Relativní drift stop [µg/min] | 15 | 15 |

3.4.1 Řídicí pásmo

Řídicí pásmo je modifikovatelný řídicí parametr pro oba typy KF činidel. Dynamické chování řízení může být ovlivňováno změnami řídicího pásma. Následující graf ukazuje schématický náčrt řídicího pásma.



Přidávání titrantu je kalkulováno na jedné straně ze vzdálenosti aktuálního potenciálu od koncového bodu a na druhé straně ze vztahu dE/dt . Čím blíže je potenciál ke koncovému bodu, tím pomalejší je přidávání titrantu. Pokud tedy zmenšíte šířku řídicího pásma, řízení bude na změny potenciálu reagovat citlivěji, což povede k výraznějšímu snížení rychlosti dávkování. Dynamiku řízení můžete ovlivnit následujícím způsobem:



Pro jednosložkové a dvousložkové titranty jsou používány dvě různé regulace. Regulace dvousložkového titrantu reaguje citlivěji na pokles potenciálu než regulace jednosložkového titrantu.

3.4.2 Minimální a maximální rychlost dávkování

Obě rychlosti omezují rychlost dávkování titrantu na horní nebo dolní přípustnou míru. Maximální rychlost dávkování závisí na velikosti aktuálně používané byrety.

| Velikost byrety [ml] | Maximální rychlost dávkování [ml/min] |
|----------------------|---------------------------------------|
| 1 | 3 |
| 5 | 15 |
| 10 | 30 |
| 20 | 60 |

Poznámka: Pokud bude u jednosložkového titrantu maximální rychlost dávkování byrety o objemu 1 ml nižší než standardní parametr 5 ml/min, titrátor automaticky vygeneruje varovné hlášení.

3.4.3 Opatrný start

Pokud bude obsah vody ve vzorku velmi malý, titrace začne velmi rychle a může dojít k přetitrování. V takovém případě můžete aktivovat parametr „Start: Cautious“. V opatrném režimu bude titrace zahájena s menším zrychlením (náběhem) než v normálním režimu. Tento režim je vhodnější pro vzorky s malým množstvím vody. V obou případech (normálním i opatrném režimu) bude maximální rychlosti dávkování dosaženo na konci náběhu, při vyšším obsahu vody.

Doporučení

1. Pokud vzorek obsahuje vodu v množství menším než 500 μg , měli byste pro jednosložkovou a dvousložkovou činidla zvolit nastavení **Start: Cautious**.
2. Pokud si přejete provádět titraci opatrněji, např. pokud má být maximální rychlost dávkování = 2 ml/min, můžete při malém množství vody nastavit také maximální rychlost dávkování na nižší hodnotu. V případě většího množství vody však bude titrace trvat příliš dlouho.

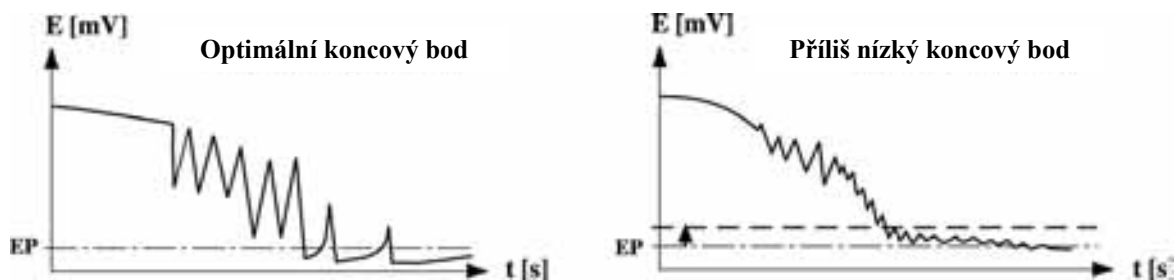
3.4.4 Polarizační proud a koncový bod

Každý koncový bod je platný pro specifický polarizační proud, tj. pokud se polarizační proud změní, musí být upraven koncový bod.

Na koncový bod titrace pro specifický polarizační proud má vliv použitá elektroda a rozpouštědlo. Obecně platí, že delší doba titrace a horší opakovatelnost je způsobena nastavením vyšší hodnoty potenciálu koncového bodu. Následující body představují faktory, které tento stav ovlivňují:

- kontaminované nebo staré elektrody
- elektrody s velmi krátkými platinovými hroty (< 3 mm)

- alkoholy s dlouhými alkylovými řetězci, např. 2-propanol použitý jako rozpouštědlo místo metanolu nebo etanolu



Ve výše uvedených obrázcích jsou zobrazeny důsledky volby příliš nízké hodnoty koncového bodu: Na obrázku vpravo je titrační křivka v blízkosti konce titrace víceméně plochá; výsledkem je nezřetelný koncový bod titrace, který vede k příliš dlouhé době titrace a příliš nízké přesnosti.

3.4.5 Tipy pro aplikace

Činidla založená na metanolu

- Standardní parametry uvedené v předcházející tabulce jsou pro titrace prováděné s činidly založenými na metanolu ideální.
- Pokud jsou používány jednosložkové titranty, titrace může být zrychlena zmenšením řídicího pásma na 300 mV.
- Při používání dvousložkových titrantů může být maximální rychlost dávkování nastavena u určitých činidel výše: na 4 ml/min pro Riedel de Haen 2-Comp 5 a až na 8 ml/min pro většinu dvousložkových činidel.

Činidla založená na etanolu

- V porovnání s činidly založenými na metanolu reaguje systém v případě činidel založených na etanolu pomaleji. Při používání dvousložkových etanolových činidel umožňuje nastavení titrantu jako jednosložkového KF titrantu dosahovat kratší doby titrace.
- Pokud jsou používány jednosložkové titranty s etanolem (např. Composolver E), standardní parametry pro jednosložková činidla (viz tabulka) budou vyhovující.
- Za účelem dosažení dobré opakovatelnosti měření by měl být proud senzoru snížen na 15 μ A. Toto měření umožní systému vypořádat se se sníženou vodivostí.

Pomocná činidla

- Pokud je do rozpouštědla přidáván formamid, zvyšuje se celková iontová vodivost. Následkem toho je pro udržování polarizačního proudu potřeba nižší napětí. Z tohoto důvodu je skok potenciálu na konci titrace v porovnání s obvyklými činidly menší. V případě používání jednosložkových činidel by mělo být řídicí pásmo sníženo na 100 mV a maximální rychlost dávkování by měla být snížena přibližně na 50 %.
- Pokud je přidáván chloroform nebo xylen za účelem rozpuštění olejnatých vzorků, celková iontová vodivost se sníží. Proto je vhodné snížit polarizační proud přibližně na 15 μ A.

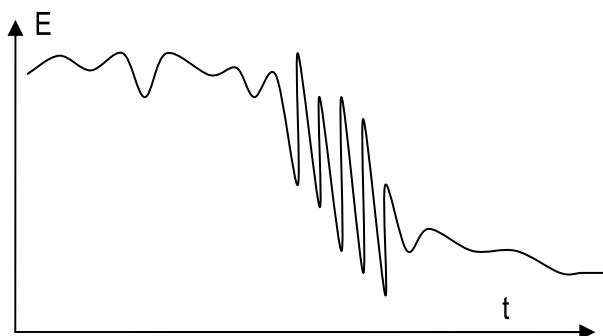
KF čidla pro ketony

- Při používání speciálních KF čidel pro aldehydy a ketony, ve kterých byl metanol nahrazen např. 2-metoxetanolem, je pro jednosložková i dvousložková čidla doporučována hodnota koncového bodu 150 mV. Kromě toho je doporučováno snížit hodnotu polarizačního proudu na 15 μ A.

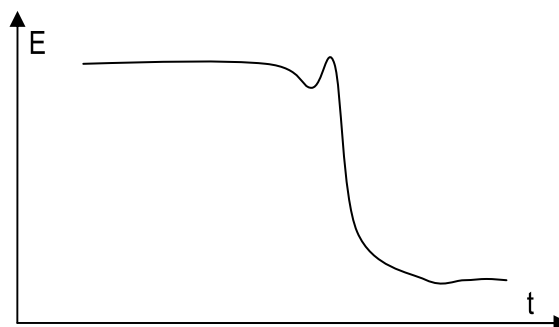
3.4.6 Obecná doporučení

1. Nejpřímějšího vlivu na chování řízení je dosahováno změnami maximální rychlosti dávkování. Při používání dvousložkových čidel lze přetitraci předejít snížením maximální rychlosti dávkování. Pokud titrace trvá příliš dlouho, je vhodné zvětšit řídicí pásmo.
2. Není nutné přesně nastavovat řídicí pásmo na aktuální počáteční potenciál. Nicméně řídicí pásmo by nemělo počáteční potenciál přesahovat. Ve většině případů je vhodné nastavení 300 – 400 mV.
3. Pro jemné doladění finální fáze titrace by měla být používána minimální rychlost dávkování.

Obecně platí, že řízení 1 složky je vhodné pro systémy, které vykazují oscilační chování potenciálu, které lze pozorovat u jednosložkových systémů. Toto řízení je také doporučováno pro dvousložkové systémy, které vykazují příliš výrazný signál na začátku titrace, což lze pozorovat u některých etanolových čidel.



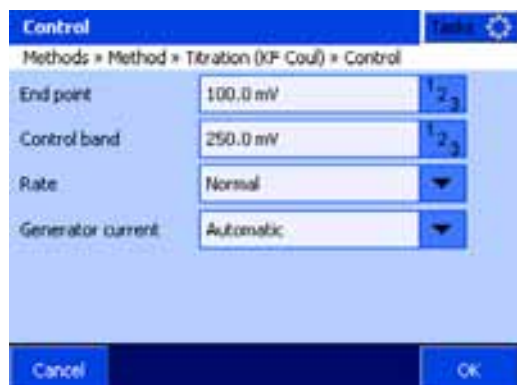
Oscilační chování systému
→ Použijte řízení 1 složky.



Rovnoměrné chování systému
→ Použijte řízení 2 složek.

3.5 Řídicí parametry v coulometrické KF analýze

Přehled příslušných řídicích parametrů je uveden v následujícím obrázku:



Koncový bod

Řídicí pásmo

Rychlost: normální, opatrná

Generační proud:

Automaticky, pevná hodnota (400, 300, 200, 100 mA)

Rychlost vytváření jódu v kompaktních coulometrických Karl Fischer přístrojích C20/C30 závisí na aktuální vzdálenosti od koncového bodu. Čím blíže je naměřená hodnota potenciálu k přednastavenému koncovému bodu, tím menší množství jódu je vytvářeno.

Přesněji řečeno, jód je generován prostřednictvím proudových pulzů o velikostech 400, 300, 200 a 100 mA. Jako proměnné hodnoty přístroj používá změny délky pulzu (čas), frekvenci pulzu a výšku pulzu (mA). Zejména výška pulzu může být automaticky měněna systémem, pokud je v titrační metodě řídicí parametr „Generator current“ nastaven na „Automatic“, nebo pokud je nastaven na specifickou hodnotu („Generator current“ = „Fix“). Pevně nastavená hodnota je používána u roztoků, které vykazují složitou charakteristiku s ohledem na vodivost.

Coulometr nabízí dva různé režimy generování jódu s využitím řídicího parametru „Rate“ (rychlost):

1. Opatrná (Cautious):
Toto nastavení je vhodné pro vzorky s nízkým obsahem vody (např. méně než 500 – 100 µg vody ve vzorku). Generování jódu je zahajováno pomalu, tj. strmost tempa generování jódu je na začátku titrace malá. V průběhu titrace se zvýší až na maximální rychlost při generačním proudu 400 mA.
2. Normální (Normal):
Tento režim generování jódu je obvykle používán pro stanovení při jakémkoliv obsahu vody. Zpočátku je generování jódu vyšší než v opatrném režimu, tj. strmost generování jódu je prudší a rychlost je zvyšována na základě naměřené hodnoty potenciálu. V průběhu titrace vzroste až na maximální rychlost při generačním proudu 400 mA.

3.6 Parametry pro ukončení coulometrické a volumetrické KF titrace

Karl Fischer titrace může být ukončována prostřednictvím různých parametrů. Jelikož první vyvinutá Karl Fischer činidla reagovala pomalu, byla v koncovém bodu nastavena časová prodleva 10 až 20 sekund, tj. jakmile byla hodnota potenciálu během definované časové prodlevy menší než koncový bod titrace, titrace byla ukončena. Později bylo možné časovou prodlevu zkrátit na 5 až 10 sekund díky zavedení:

- nových čidel neobsahujících pyridin, která mají větší reakční rychlost,
- byret s vysokým rozlišením (0,25 µl u byrety s objemem 5 ml) a
- zdokonalených Karl Fischer titračních stojanů (tj. dobře utěsněných stojanů).

Kromě toho umožnilo online stanovení driftu během analýzy používat jako parametr pro ukončení titrace také takzvaný „drift-stop“. Tento parametr zkracuje dobu titrace a poskytuje opakovatelné výsledky.

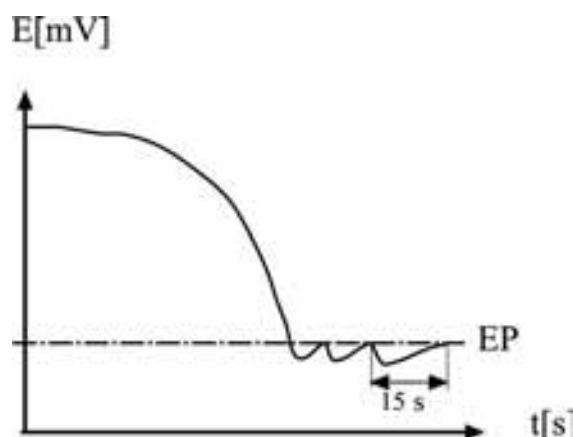
V titrační metodě lze definovat pět parametrů pro ukončení titrace: časovou prodlevu, absolutní drift stop, relativní drift stop, maximální dobu titrace, minimální dobu titrace.

Časová prodleva

Titrace bude ukončena, jakmile potenciál po přidání nebo vytvoření jódu zůstane po definovanou dobu (např. 15 s) pod hodnotou koncového bodu. Nejmenší přírůstek musí být dostatečně velký pro kompenzaci driftu, jinak nebude možné kritérium pro ukončení titrace nikdy splnit.

Typická časová prodleva: **5–15 sekund**
(coulometrická/volumetrická titrace)

- **Výhoda:** Dobře známá metoda.
- **Nevýhoda:** Minimální rychlost musí být přizpůsobena počátečnímu driftu a koncentraci titrantu.



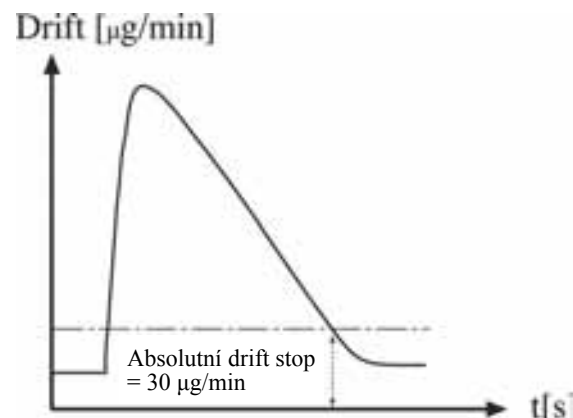
Absolutní drift stop

Titrace bude ukončena, jakmile aktuální drift poklesne pod předem definovanou absolutní hodnotu driftu.

Absolutní hodnota driftu pro ukončení titrace musí být tedy větší než počáteční drift, jinak by nikdy nemohlo být splněno kritérium pro ukončení titrace.

Typická absolutní hodnota driftu pro ukončení titrace:
3 µg/min (coulometrická titrace);
10 µg/min (volumetrická titrace)

- **Výhoda:** Nezávislost na koncentraci titrantu, snadná srozumitelnost (volumetrická titrace).
- **Nevýhoda:** Hodnota musí být optimalizována podle počátečního driftu.

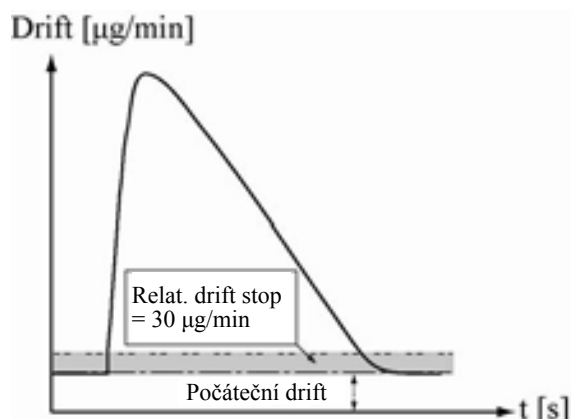


Relativní drift stop

Titrace bude ukončena, jakmile aktuální drift poklesne pod součet hodnoty počátečního driftu (tzn. driftu před zahájením titrace) a hodnoty relativního driftu.

Typická relativní hodnota driftu pro ukončení titrace:
2–5 µg/min (coulometrická titrace);
5–15 µg/min (volumetrická titrace)

- **Výhoda:** Nezávislost na počátečním driftu, koncentraci titrantu (volumetrická titrace) a vedlejších reakcích.



– Maximální doba titrace

Trvání titrace je určeno nastavením její doby. Po uplynutí této definované doby je titrace ukončena a na tiskárně je vytištěn její výsledek.

- **Výhoda:** Tento parametr zaručuje vysokou opakovatelnost výsledků, zejména při použití Karl Fischer pícky pro vzorek.

– Minimální doba titrace

Titrace nebude ukončena dříve, dokud neuplyne tato nastavená minimální doba v sekundách (výjimka: dosažení maximálního objemu).

- **Výhoda:** Tento parametr zaručuje vysokou opakovatelnost výsledků. Doporučuje se pro látky, které vodu uvolňují pomalu.

3.6.1 Používání a optimalizace parametrů pro ukončení volumetrické a coulometrické titrace

Při stanovování vody prostřednictvím Karl Fischer titrace jsou nejčastěji používána následující kritéria ukončení titrace:

Relativní drift stop pro bezproblémové, rozpustné vzorky

Jako parametr pro ukončení titrace byste obvykle měli zvolit *relativní drift stop*. Tento parametr je nezávislý na počátečním driftu (u coulometrické i volumetrické titrace) a na koncentraci titrantu (u volumetrické titrace). Jedná se tedy o nejjednodušší a univerzální parametr. Hodnota relativního driftu pro ukončení titrace ovlivňuje opakovatelnost a dobu titrace:

- Drift stop (nízká hodnota) → Lepší opakovatelnost → Delší doba titrace
- Drift stop (vysoká hodnota) → Horší opakovatelnost → Kratší doba titrace

Pro volumetrické Karl Fischer titrace pak doporučujeme použít následující hodnoty:

Jednosložkové činidlo: Hodnota 5–15 µg/min relativního driftu pro ukončení titrace je optimální pro dosažení dobré opakovatelnosti. Hodnota 20–30 µg/min relativního driftu pro ukončení titrace zkracuje dobu titrace, ale zahrnuje riziko příliš brzkého ukončení titrace a následné horší opakovatelnosti a stanovení menšího obsahu vody, než je v roztoku ve skutečnosti. Tato skutečnost je velmi významná zejména u „pomalejších“ činidel pro ketony a aldehydy.

Dvosložkové činidlo: Hodnota 5–15 µg/min relativního driftu pro ukončení titrace je optimální pro dosažení dobré opakovatelnosti. Hodnota 20–40 µg/min relativního driftu zkracuje dobu titrace bez vlivu na opakovatelnost.

Tento parametr ukončení titrace je rovněž velmi vhodný v případě, že je pro stanovení obsahu vody v nerozpustných vzorcích potřeba *interní extrakce*:

Voda obsažená v nerozpustných vzorcích je během titrace extrahována. Poslední stopové množství vody se extrahuje velmi pomalu. Pokud je obsah vody relativně vysoký, můžete toto stopové množství vody ignorovat, tj. titraci můžete ukončit při vyšším driftu (relativní drift stop = 40–70 µg/min). Pro stanovení této hodnoty použijte křivku závislosti driftu na čase.

Maximální doba titrace pro stanovení pomocí Karl Fischer sušící pícky

Při použití sušící pícky je drift na konci často větší než počáteční drift. Důvodem je buď *velmi pomalé* uvolňování posledních stop vody nebo *pomalý teplotní rozklad* vzorku. V poslední fázi je rovněž nepravidelné odpařování vody, takže opakovatelnost ukončení titrace pomocí sledování driftu je špatná. Vyšší drift je tedy výrazně ovlivněn povahou vzorku.

Z tohoto důvodu se v praxi jako nejlepší kritérium pro ukončení titrace ukazuje maximální doba titrace. Poskytuje nejvyšší přesnost a opakovatelnost výsledků. (Minimální dobu titrace nastavte shodnou s maximální dobou titrace.)

Poznámka: Pro dosažení přesných a spolehlivých výsledků byste měli použít coulometr pouze v případě, že je drift *menší než 10 µg/min*. Pokud je drift větší než 10 µg/min, měli byste provést opatření ke snížení driftu.

Relativní drift stop / maximální doba titrace u problematických vzorků

Některé vzorky vykazují na konci titrace vysokou hodnotu driftu. To je i případ vzorků, které uvolňují poslední stopové množství vody jen velmi pomalu nebo které vytvářejí vedlejší reakce. Osvědčeným řešením pro vzorky tohoto typu je kombinace *relativního driftu pro ukončení titrace a maximální doby titrace*. Pokud nebude dosaženo hodnoty driftu nastavené pro ukončení titrace, titrace bude ukončena nejpozději po uplynutí definované maximální doby titrace.

4 Karl Fischer titrace

Pro dosažení správných výsledků Karl Fischer titrace je třeba vzít v úvahu několik různých faktorů:

- atmosférická vlhkost
- pracovní médium
- pH vzorku
- vedlejší reakce mezi vzorkem a Karl Fischer činidlem

4.1 Vliv atmosférické vlhkosti (stanovení driftu)

Atmosférická vlhkost představuje hlavní zdroj chyby při Karl Fischer titraci. Do vzorku, titrantu a titračního stojanu se může dostávat vlhkost. Tento problém je významný zejména v tropickém pásmu nebo v přímořských oblastech, kde relativní vlhkost vzduchu může překračovat hodnotu 80 %.

Předpoklad, že klimatizované místnosti mají nižší vlhkost vzduchu, není často pravdivý. Většina klimatizačních systémů pouze ochlazuje vzduch. Jelikož ale chladný vzduch nedokáže absorbovat tolik vlhkosti, relativní vlhkost se zvyšuje. Krátce řečeno, čím vyšší je atmosférická vlhkost v laboratoři, tím větší má vliv na výsledky Karl Fischer titrace. Klimatizační systém v laboratoři by měl tedy být vybaven kondenzátorem vlhkosti.

Karl Fischer titrátor by neměl být nikdy instalován v blízkosti ventilátoru klimatizačního systému!

4.1.1 Titrační stojan

Titrační stojan je třeba proti vzdušné vlhkosti co nejlépe utěsnit. Je třeba dodržovat následující pravidla:

- Uzavřít všechny otvory v titračním stojanu.
- Kondicionovat titrační celu před použitím.

Při prvním sestavení titrační cely bude na veškerém vloženém příslušenství a na skleněném povrchu titrační cely vlhkost. Vzduch uvnitř titrační nádoby také obsahuje vlhkost. Po přidání anolytu (coulometrický titrátor) nebo rozpouštědla (volumetrický titrátor) dojde během předtitrace k titraci veškeré vlhkosti, takže titrační systém neobsahuje žádnou vodu.

Drift zůstává přesto vysoký, protože vlhkost na skleněných stěnách a ve vzduchu v titrační cele může pouze pomalu difundovat do anolytu (rozpouštědla). To může trvat 1–3 hodiny. Celkovou vlhkost je možné titrovat rychleji opatrným pohybem nádoby ze strany na stranu, takže rozpouštědlo začne vířit po stěnách nádoby a strhne vlhkost adsorbovanou na skleněných stěnách. Tímto způsobem se zbytková vlhkost rychleji rozpustí v anolytu (rozpouštědlo). Nádobkou netřepejte příliš silně, aby se rozpouštědlo nedostalo na kryt nádoby.

- Chraňte titrační celu desikantem (3 Å molekulární síto a silikagel).

Desikant absorbuje vlhkost a ochraňuje titrační celu proti pronikání vlhkosti. Sušicí kapacita desikantu je omezená, závisí na vlhkosti a vyčerpá se za 2–4 týdny (změní se barva silikagelu).

Silikagel je možné regenerovat přes noc při teplotě 150 °C a molekulární síto při teplotě 300 °C.

4.1.2 Drift

Žádný titrační stojan není úplně vodotěsný. stopové množství vody si cestu do titrační cely vždy najde. Na druhou stranu dojde během analýzy k titraci tohoto množství vody. Při výpočtu obsahu vody je tedy třeba brát v úvahu i toto stopové množství.

Proto je nutné kvantifikovat množství vody vstupující do titrační cely během titrace. **Drift** tedy indikuje množství vody vstupující do titračního stojanu během definované periody t a udává se v **μg vody/minutu**. Toho je dosaženo titrací suchého rozpouštědla po definovanou dobu (stanovení driftu).

Při klidové (standby) titraci Karl Fischer titrátor kontinuálně titruje vodu, která difunduje do cely, a její koncentrace je zobrazena na displeji. Na začátku titrace vzorku je automaticky uložena naposledy naměřená hodnota driftu, pokud je definován jako parametr „**Source for drift: Online**“ ve funkci metody „Titration stand (KF stand)“.

Na druhou stranu je rovněž možné použít hodnotu dříve stanoveného driftu („Determination“) nebo je v titrační metodě možné definovat pevnou hodnotu („**Fix value**“) nebo ji může zadat uživatel („**Request**“).

| Source for drift | Vysvětlení |
|------------------|--|
| Online | Naposledy naměřená hodnota ve standby režimu |
| Determination | Drift je stanoven a uložen jako hrubý výsledek DRIFT |
| Fix value | Pevná hodnota je definována v metodě |
| Request | Hodnotu je možné přímo zadat po začátku titrace vzorku |

Hodnota driftu se pak použije při výpočtu výsledku pro kompenzaci vlhkosti vstupující do titrační cely podle následující rovnice:

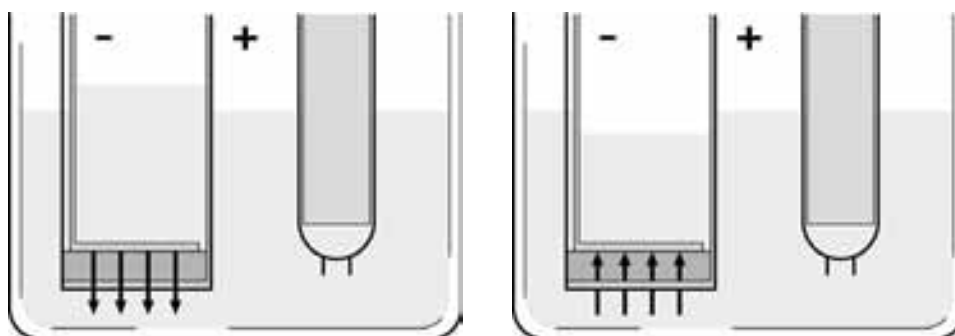
$$\text{Výsledek vzorku} = \text{celkové množství stanovené vody} - (\text{drift} * \text{doba titrace})$$

Pro dosažení správných výsledků by tedy měla být hodnota driftu co nejmenší a před zahájením titrace stabilní!

4.2 Práce s coulometrickými Karl Fischer titrátory

4.2.1 Plnění coulometrické cely

- *Cela s generační elektrodou s diafragmou*
 - Nejprve přidejte do katodové části 5 ml katolytu.
 - Injekční stříkačkou odeberte přibližně 5 ml z lahve a vstříkněte ji do generační elektrody nebo vyprázdněte ampuli katolytu do generační elektrody.
 - Poté naplňte anodovou část přibližně 100 ml anolytu.
 - Zkontrolujte, že hladina anolytu je přibližně 3-5 mm nad hladinou katolytu. Katolyt vždy obsahuje stopové množství vody. Pokud je hladina katolytu stejná nebo vyšší, dojde k průtoku z katodové části do anodové části, vlhkost pronikne do diafragmy a pomalu se uvolňuje do anodové části, což vede k vyššímu driftu. Tomu můžete zabránit následujícím způsobem:
 1. Katolyt je možné dehydratovat několika kapkami volumetrického Karl Fischer jednosložkového titrantu.
 2. Zajistit, že hladina anolytu je vyšší než hladina katolytu.



Vyšší hladina anolytu → nízký drift

Nižší hladina anolytu → drift je vysoký

- Rozdíl v hladinách anolytu a katolytu je udržována po celou dobu, kdy se používá míchadlo. Jakmile je míchadlo vypnuto, hladiny se pomalu vyrovnají.
 - Po nástřiku vzorku do anodové části se hladina anolytu zvýší. Při použití sušící pícky hladina anolytu poklesne kvůli odpařování. V tomto případě je třeba občas doplnit anolyt bezvodým metanolem.
- *Titrační cela s generační elektrodou bez diafragmy*
 - Do titrační nádoby nalijte přibližně 100 ml roztoku elektrolytu (anolyt).
 - Generační elektrodu ponořte přibližně 2,5 cm do roztoku elektrolytu.

Poznámka:

Ve výrobě některé roztoky anolytů obsahují nadbytek jodu a mají hnědou barvu. Za normálních okolností hnědá barva zmizí po doplnění titrační cely, protože nadbytek jodu je spotřebován. Pokud tomu tak není, je třeba dodat metanol nebo vzorek, takže se barva změní na žlutou.

4.2.2 Kdy je třeba vyměnit elektrolyt?

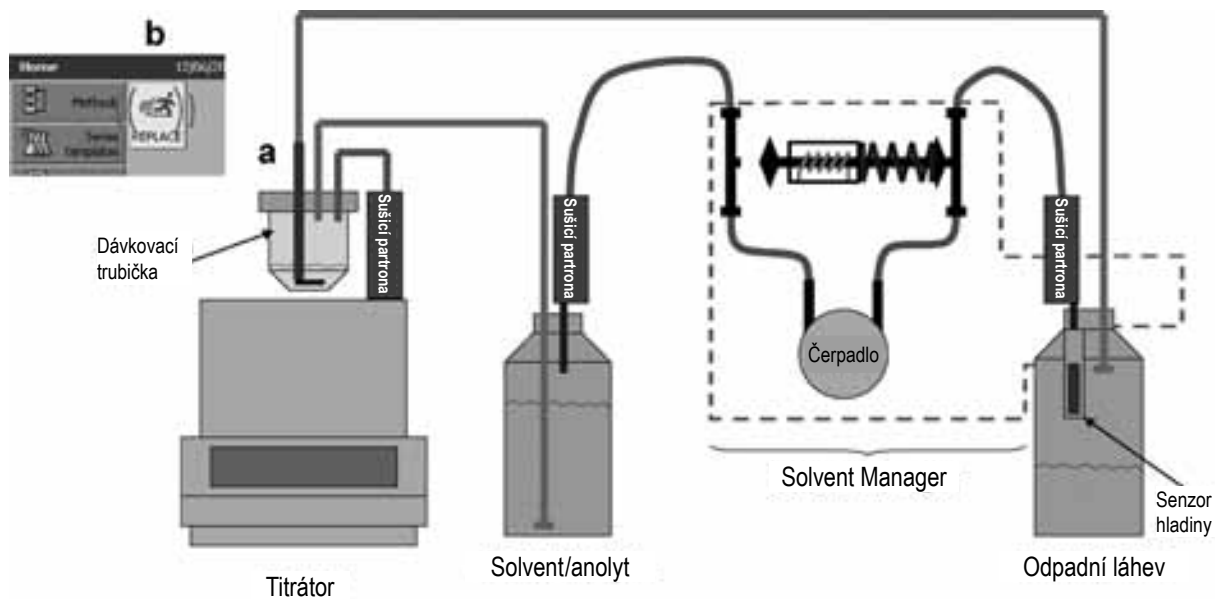
Elektrolyt je třeba vyměnit v následujících situacích:

- Pokud dojde k překročení kapacity elektrolytu.
 - Roztoky anolytu (100 ml): po 1000 mg vody,
 - Roztoky katolytu (5 ml): po 200 mg vody.Kapacita je monitorována coulometry (viz návod k obsluze).
V *praxi* je při použití generační elektrody s diafragmou běžné vyměnit anolyt a katolyt současně.
- Pokud po přidání vzorků hladina rozpouštědla nebo anolytu překročí 150 ml.
Čím vyšší je hladina v anodové části, tím nižší je účinnost míchání a nebezpečí přetitrování.
- Pokud vodivost anolytu poklesne na velmi nízkou hodnotu, například pod 10 μS .
K tomu může dojít, pokud je titrováno velké množství vzorku s nízkou vodivostí.
- Pokud dojde k vytvoření emulze v anodové části.
U špatně rozpustných vzorků je rozpouštěcí kapacita anolytu (coulometrická Karl Fischer titrace) vyčerpána a dojde k vytvoření emulze. To vede k chybným výsledkům.
- Pokud je příliš vysoký drift.
Pokud se elektrolyt používá po dlouhou dobu bez výměny, drift se pomalu zvyšuje.
- Po dvoutýdenním používání.
V katodové části se vytvářejí sulfidy a merkaptany, které vedou k nepříjemnému zápachu a vyššímu driftu.

4.2.3 Bezpečné vypouštění a plnění titrační cely: SOLVENT MANAGER

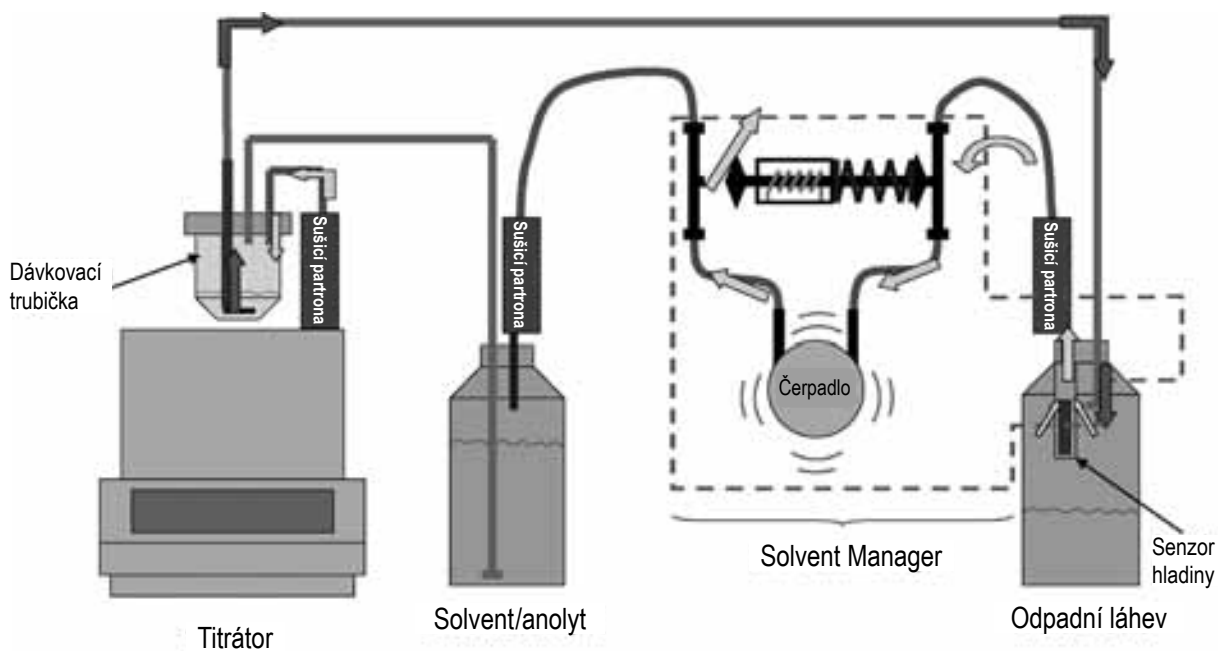
Bezpečné a snadné plnění a vypouštění coulometrické titrační cely se nejlépe provádí pomocí externího Karl Fischer zařízení Solvent Manager pro manipulaci s kapalinami. Solvent Manager je umístěn na horní části odpadní lahve a obsahuje silné vzduchové čerpadlo (membránové čerpadlo) a elektromagnetický ventil. Zařízení je plně řízeno titrátorem. Senzor hladiny odpadní lahve zabraňuje jejímu přetečení. Během vypouštění a doplňování titrační cely se vyhnete jakémukoliv kontaktu s činidlem.

Provozní princip zařízení Solvent Manager je uveden na následujícím schématu:

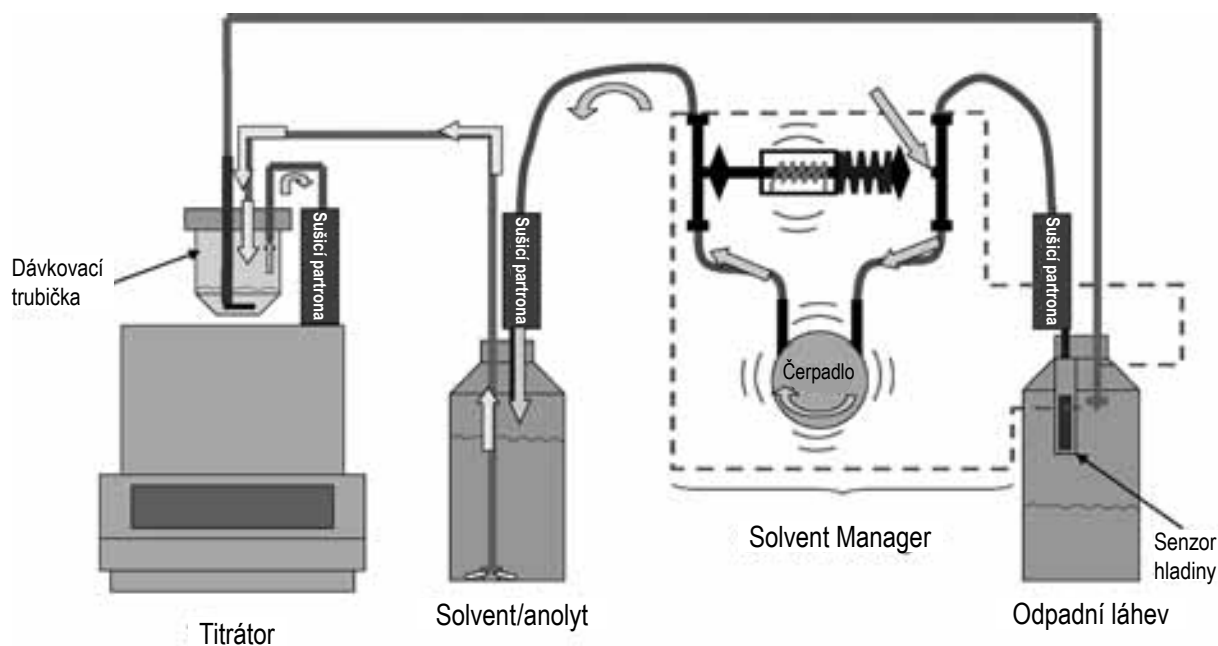


Krok 1a: Vložte vypouštěcí a plnicí trubičku činidla do coulometrické titrační cely.

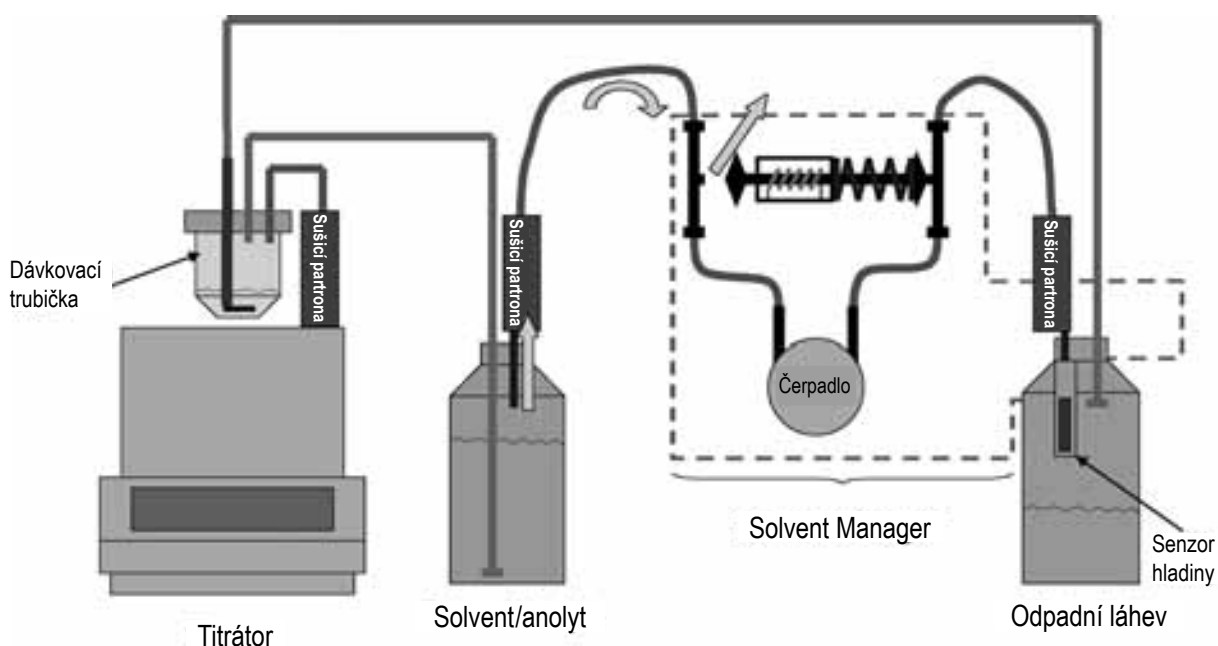
Krok 1b: Zahajte výměnu činidla pomocí manuální funkce „Replace reagent“ nebo zkratky na domovské masce dotykového displeje.



Krok 2: Anolyt je vypuštěn do odpadní láhve za použití vakua.



Krok 3: Směr čerpadla se přepíná aktivací magnetického ventilu a následně je do titrační cely načerpáno čerstvé rozpouštědlo za použití přetlakového suchého vzduchu.



Krok 4: Po předem definovaném čase nebo manuálním ovládním je tlak v láhvi rozpouštědlo/anolyt uvolněn přepnutím magnetického ventilu do počáteční polohy.

Zařízení Solvent Manager je součástí standardní dodávky kompaktních C20 a C30 coulometrických Karl Fischer titrátů. V této konfiguraci je možné pouze vypuštění titrační nádoby. Volitelná sestava pro výměnu a vypuštění činidla zahrnuje hadičky, sušící patronu a držák patrony. V závislosti na typu cely generátoru je možné provést následující úkony:

- Generační cely bez diafragmy: výměna anolytu
- Generační cely s diafragmou: výměna anolytu a vypuštění katolytu

Poznámka: Hadičky pro výměnu anolytu nejsou během titrace ponechány v titrační cele, jelikož by způsobily vyšší hodnotu driftu.

C30 poskytuje monitoring činidla s názvem Reagent Control, který umožňuje následující funkce:

- Monitoring třech parametrů činidel
 - Použitelnost ve dnech
 - Kapacitu v mg vody
 - Počet vzorků
- Těsně před uplynutím doby použitelnosti je možné činidla vyměnit
- Volba okamžité nebo pozdější výměny činidla na výzvu

4.2.4 Čištění coulometrické Karl Fischer titrační cely

Titrační celu a obě elektrody je třeba vyčistit zejména v případě, že jsou analyzovány znečištěné vzorky. Generační elektrodu s diafragmou je třeba *periodicky* čistit, protože kontaminace se usazuje na membráně po dlouhou dobu a to vede k *vyššímu driftu*. Kontaminující látky mohou být obsaženy ve vzorcích nebo se jedná o produkty z vedlejších reakcí, které vznikly redukcí v katodové části.

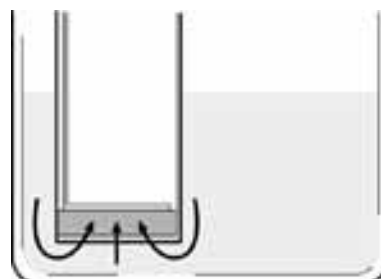
- **Čištění titrační nádoby**

Vyčistíte titrační nádobku vodou nebo vhodným rozpouštědlem. Poté vysušte nádobku při 100 °C v pícce nebo v horkovzdušné sušičce. Pokud je třeba použít titrační nádobku neprodleně, vyčistíte ji pomocí bezvodého metanolu.

- **Jednoduché čištění a sušení generační elektrody**

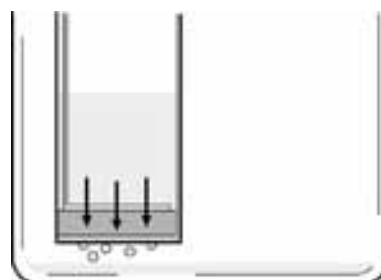
Metoda A:

- Vložte prázdnou generační elektrodu do bezvodého metanolu.
- Metanol protéká diafragmou do katodové části. Vlhkost a kontaminanty se vypláchnou z diafragmy.



Metoda B:

- Vložte prázdnou generační elektrodu do bezvodého metanolu. Metanol protéká diafragmou do katodové části. Vlhkost a kontaminanty se vypláchnou z diafragmy.
- Tuto proceduru je třeba opakovat alespoň jednou.
- Poté vysušte generační elektrodu při maximální teplotě 50 °C v pícce nebo v horkovzdušné sušičce. Pokud elektrodu použijete ihned, není třeba provádět její sušení.



- **Kompletní čištění generační elektrody**

Pokud je generační elektroda a diafragma silně kontaminovaná, je nejvhodnější použít pro jejich vyčištění kyselinu chromovou. Postup je stejný jako ve výše uvedeném případě. Vložte prázdnou generační elektrodu do kyseliny chromové nebo naplňte generační elektrodu kyselinou chromovou.

Poté propláchněte elektrodu generátoru vodou, následně bezvodým metanolem a poté ji vysušte podle výše uvedených pokynů.

4.2.5 Čištění indikační elektrody

Obecně platí, že indikační elektrodu není třeba čistit. Jak bylo uvedeno výše, na platinové elektrodě se po prvních několika titracích vytvoří vrstva. Ta vede k vyššímu potenciálovému skoku. Během čištění tedy není cílem odstranit tuto vytvořenou vrstvu.

Na povrchu elektrody ale může docházet k ukládání vzorků. Pak se zvyšuje odpor elektrody a snižuje se správnost indikace. Zároveň dochází ke ztmavnutí anolytu v koncovém bodu titrace. V takovém případě je třeba provést vyčištění měřicí elektrody:

- Vyčistíte hrot platinové elektrody papírovým kapesníkem. To ve většině případů stačí.
- U silně znečištěných elektrod vložte elektrodu do 0,5 mol/l kyseliny sírové a ponechejte platinovými hroty procházet elektrický proud 400 mA po dobu 60 s spuštěním Karl Fischer titrace:
 - 1) Odpojte S7 konektor indikační elektrody.
 - 2) Připojte S7 konektor generační elektrody s indikační elektrodou.
 - 3) Po ukončení čištění zastavte metodu, takže se zastaví i polarizační proud indikační elektrody.

4.3 Volumetrická Karl Fischer titrace: koncentrace titrantu

Koncentrace titrantu se může měnit z následujících důvodů:

1. Titrant *není chemicky stabilní*. Jedná se o jednosložkové činidlo.
2. Titrant může absorbovat vzdušnou vlhkost a pak se snižuje jeho koncentrace (bezvodý metanol v titrantu je velmi hygroskopický)
 - pokud je desikant na titrační láhvi dlouho používán
 - pokud není titrační láhev dobře utěsněná.
3. Může dojít k významné změně teploty. Karl Fischer titranty se skládají z přibližně 90% metanolu nebo etanolu. Jejich objem se rychle zvyšuje s teplotou, takže dochází k ostrému poklesu koncentrace.

4.3.1 Jak často by se měla stanovovat koncentrace?

Frekvence stanovení koncentrace závisí na *výběru titrantu, těsnosti titrační láhve a požadované přesnosti měření*.

Na základě chemické stability titrantu je dostatečné měřit titr jednou týdně (koncentrace jednosložkového činidla se mění o 0,01 mg/ml za týden, zatímco dvousložkový titrant je stabilnější).

Koncentraci titrantu doporučujeme kontrolovat denně.

V zemích s výraznými změnami teploty během dne a bez klimatizace v laboratoři je lepší stanovit koncentraci titrantu každé 2–4 hodiny.

Těsnost titračního stojanu a správná funkce byrety a indikace koncového bodu se kontroluje zároveň s kontrolou koncentrace titrantu. Tento test kompletního systému pomocí stanovení titru je nezbytnou podmínkou správnosti a opakovatelnosti výsledků měření.

Volumetrické Karl Fischer titrátory umožňují monitoring doby použitelnosti titrantu. Systém umožňuje nastavit zobrazení upomínky pro uživatele na počátku každé titrace o tom, že uplynul předem definovaný časový interval (dny).

V rámcovém nastavení v menu titrátoru je možné nastavit akce, které se použijí po překročení životnosti nebo použitelnosti titrantu. Buď se pouze zobrazí varování pro uživatele nebo se úplně zablokuje možnost použití prošlého titrantu, takže nebude možné provést další titrace.

Poznámka:

1. Před stanovením koncentrace titru dvakrát propláchněte byretu do odpadní láhve. Plastové hadičky *nejsou zcela těsné vůči průniku vodních par*, takže koncentrace titrantu se pomalu a nepřetržitě snižuje, pokud jej necháte delší dobu stát.
2. Stanovte koncentraci za stejných okolních podmínek, jako za kterých bude probíhat analýza vzorků, tzn.:
 - použijte *stejný titrační stojan se stejným objemem rozpouštědla*
 - a při *stejných teplotě*

4.3.2 Stanovení koncentrace pomocí dihydrátu vinanu sodného

Obecně

Vinan sodný dihydrát $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 230,08 \text{ g/mol}$) je primární standard pro Karl Fischer titrace, protože je stabilní a není hygroskopický. Za normálních podmínek obsahuje 15,66 % vody. Jelikož se pomalu rozpouští v metanolu, je třeba jej nejprve rozdrtit na jemný prášek nebo použít speciální vinan sodný dihydrát pro Karl Fischer titrace.

Postup

- Použijte optimalizovanou metodu METTLER TOLEDO M301
- Odvažte 0,04 až 0,08 g vinanu sodného pomocí navažovací lodičky. Velikost vzorku by měla odpovídat spotřebě titrantu 1,3 až 2,5 ml u 5 ml byrety. Byreta by tedy měla být zaplněna z 26–50 %.
- Přidejte jej do titrační nádoby. Přesvědčte se, že nic neulpělo na stěnách titrační nádoby ani na elektrodě.
- Stanovte hmotnost zpětným vážením a zadejte ji jako hmotnost vzorku.
- Před zahájením titrace míchejte roztok po dobu tří minut, aby se vzorek úplně rozpustil.

Rozpustnost dihydrátu vinanu sodného

Dihydrát vinanu sodného musí být v roztoku kompletně rozpuštěn, jinak by výsledky analýzy nebyly správné. Zakalený roztok výsledky znehodnotí (tzn. příliš velký titr). Proto je třeba vzít v úvahu omezenou možnost rozpustnosti dihydrátu vinanu sodného ve většině běžně používaných rozpouštědel pro Karl Fischer titrace:

| | |
|--|--|
| V Solventu* | Vysoce rozpustné, míchání po dobu 1 minuty. Ve 30 ml <i>Solventu*</i> můžete provést šest stanovení, teprve pak je třeba jej vyměnit. |
| Ve směsi Solvent*/chloroform 1:1 nebo ve směsi Solvent*/dekanol 1:1 | Slabě rozpustné, doba míchání 5 minut. V 50 ml směsi 1:1 můžete provést pouze jedno stanovení (s 0,05 g dihydrátu vinanu sodného). Rozpouštědlo je tedy třeba buď vyměnit po každém měření nebo pro stanovení použít čistý <i>Solvent*</i> . |
| Ve směsi Solvent*/formamid 1:1 | Vysoce rozpustné, míchání po dobu 1 minuty. |
| V metanolu | Méně rozpustné, doba míchání 2 až 3 minuty. Ve 40 ml metanolu můžete provést maximálně tři stanovení (s 0,045 g dihydrátu vinanu sodného). |
| Ve směsi metanol/chloroform 1:1 nebo ve směsi metanol/dekanol 1:1 | Částečně rozpustné. Získané hodnoty jsou přibližně o 10 % vyšší. Je třeba provést stanovení v čistém metanolu! |
| Ve směsi metanol/formamid 1:1 | Vysoce rozpustné, doba míchání 1 minuta. Ve 40 ml směsi 1:1 můžete provést osm stanovení. Pak je rozpouštědlo nutné vyměnit. |
| V rozpouštědle pro aldehydy a ketony (jednosložkové činidlo) | Částečně rozpustné. Získané hodnoty jsou přibližně o 30 % vyšší. Je třeba provést stanovení v čistém metanolu! |
| V etanolu | Méně rozpustné, doba míchání 2 až 3 minuty. Ve 40 ml etanolu můžete provést maximálně jedno stanovení (s 0,05 g dihydrátu vinanu sodného). |

*Solvent**: rozpouštědlo pro dvousložková činidla

4.3.3 Stanovení koncentrace pomocí standardu vody 10,0 mg/g

Obecně

Standardy vody se skládají ze směsi organických rozpouštědel obsahujících specifické množství vody. Například HYDRANAL[®]-Water Standard 10,0 od Sigma-Aldrich[®] obsahuje 10 mg vody v 10 g standardu. Obsah vody ve standardu je v každém balení potvrzen přiloženým certifikátem.

Standardy vody se dodávají ve skleněných ampulích. Standardy jsou tedy ochráněny před pronikáním vlhkosti a je možné je uložit po dobu pěti let.

Postup

Pro dosažení optimální spotřeby titrantu 2 až 3 ml s koncentrací 5 mg/ml je třeba navázat 1,0 až 1,5 g standardu vody 10,0.

- Těsně před měřením otevřete ampuli podle pokynů v příbalovém letáku.
- Propláchněte 10 ml injekční stříkačku 1 ml standardu vody.
- Natáhněte celý obsah ampule do 10 ml injekční stříkačky.
- Nadávkujte vždy 1 až 1,5 ml standardu vody.
- Zpětným vážením stanovte hmotnost. Obsah ampule postačuje na 3 až 5 analýz.
- Začněte titraci bez míchání roztoku.

Poznámky:

1. Použijte metodu METTLER TOLEDO M300.
2. Standard vody je snadno rozpustný ve všech běžně používaných rozpouštědlech pro Karl Fischer titrace a je možné jej tedy používat bez omezení.
3. Pro koncentraci titrantu 2 nebo 1 mg/ml můžete použít pouze standard vody 1,0 mg vody/g.
4. Pro každé nové stanovení koncentrace použijte novou ampuli. V otevřené ampuli je standard vody vystaven působení vzdušné vlhkosti, obsah vody se zvyšuje a znehodnotí tak správnost výsledků analýzy.
5. Abyste zabránili působení vzdušné vlhkosti na standard, natáhněte celý obsah ampule do injekční stříkačky.
6. Plastové stříkačky mohou obsahovat malé množství vlhkosti. Abyste minimalizovali tento zdroj chyby, stříkačku před použitím propláchněte a kondicionujte. Skleněné stříkačky jsou lepší než plastové.

4.3.4 Stanovení koncentrace čistou vodou

Obecně

Při použití čisté vody pro stanovení koncentrace je třeba pro dosažení správných výsledků pracovat velmi přesně a mít velmi dobré praktické zkušenosti. V tomto případě je totiž třeba nastříknout *velmi malé množství vzorku* (10 až 20 μ l). Proto velmi doporučujeme stanovení koncentrace buď pomocí standardu vody 10,0 mg/g nebo pomocí dihydrátu vinanu sodného.

Postup

- Odvažte 10 až 20 μ l deionizované vody nebo vody podle normy ISO 3696, abyste dosáhli spotřeby 2 až 4 ml titrantu s koncentrací 5 mg/ml.
- Vzorek odvažte pomocí *váhy s rozlišením 0,01 mg* (například váhy METTLER TOLEDO XP205) nebo pomocí *přesné injekční stříkačky 10 nebo 20 μ l* (například mikrolitrová injekční stříkačka Hamilton). Váhy s rozlišením 0,1 mg nesplňují požadavky na opakovatelnost titrace.
- Vstříkněte pomocí 10 μ l injekční stříkačky přesně 10,0 μ l deionizované vody.
- Jako velikost vzoru zadejte 0,01 g.
- Začněte titraci bez míchání roztoku.

Poznámky

1. Koncentraci titrantu pomocí vody je možné stanovit ve všech běžně používaných rozpouštědlech pro Karl Fischer titrace.
2. Při stanovení koncentrace pomocí injekční stříkačky 10 µl je třeba vždy dodržovat následující pokyny:
 - Injekční stříkačku 10 µl je třeba naplnit vodou a ponechat ji kondicionovat. Všechny závitky na injekční stříkačce musí být pevně dotaženy.
 - Bublínek vzduchu v injekční stříkačce se můžete zbavit rychlým nasátím vody.
 - Injekční stříkačku nezahřívejte. Vždy používejte injekční stříkačku s dlouhým kovovým pístem, abyste se vyhnuli doteku skleněné části.
 - Píst nastavte přesně na 10,0 µl.
 - Podržte injekční stříkačku přesně v pravém úhlu před vašimi očima pro odečtení přesné hodnoty na stupnici.
 - Po nastavení objemu otřete kapky z jehly pomocí dvou prstů (Pokud použijete papírový kapesník, buďte opatrní. Pokud papír absorbuje vodu, může ji vytáhnout z jehly ven!).
 - Každý vzorek dávkujte přesně stejným způsobem.
 - Zasuňte injekční stříkačku do 1mm otvoru v adaptéru se třemi otvory, položte ji na adaptér a injekční stříkačku zcela vyprázdněte.

4.3.5 Rozpouštědlo

Pro stanovení obsahu vody ve vzorku musí vzorek uvolnit všechnu vodu. Pouze volně přístupná voda projde reakcí s Karl Fischer činidlem. Pro dosažení úplného rozpuštění vzorku můžete použít směsi rozpouštědel.

Hlavní složkou směsi rozpouštědel musí ale vždy být alkohol (nejlépe metanol), aby se zajistila správná stechiometrie Karl Fischer reakce.

| Rozpouštědlo | Maximální množství | Vzorky |
|--|--------------------|---|
| Metanol | 100 % | Rozpouštědla: toluen, dioxin, alkoholy, ester Organické produkty: močovina, kyselina salicylová Potraviny: med, jogurt, nápoje Kosmetika: mýdla, krémy, emulze |
| Chloroform | 70 % | Petrochemické produkty: ropa, hydraulický olej, transformátorový olej, tuk |
| Dekanol Oktanol Hexanol Dodekanol | 50 % | Oleje: jedlé oleje, masážní oleje, éterické oleje Petrochemické produkty: benzín, nafta, kerosín Farmaceutické produkty: masti, tukové krémy |
| Toluen | 50 % (30 %) | Vosky, asfaltové produkty, čípky |
| Formamid | 50 % (30 %) | Cukrářské produkty: želé, karamel, želé medvídci Škrobové produkty: mouka, kukuřice, nudle, bramborové lupínky |

Poznámky:

1. Použitá rozpouštědla by měla obsahovat co nejméně vody (< 100 ppm). Jinak bude předtitrace trvat příliš dlouhou dobu a spotřebuje se mnoho titrantu.
2. Pokud se budou titrovat kyselé nebo zásadité vzorky, je třeba do rozpouštědla nejprve přidat pufovací činidla, která zajistí rychlou titraci bez vedlejších reakcí:
 - pro kyselé vzorky se používá imidazol
 - pro zásadité vzorky se používá kyselina salicylová nebo benzoová
3. Jediným typem vzorku, který se rozpouští ve formamidu, je cukr. Škrobové produkty se v něm nerozpouští. Na druhou stranu formamid efektivně extrahuje vodu ze škrobových produktů. Extrakční kapacita se zvyšuje zvýšením teploty (například na 50 °C). Podíl formamidu při 50 °C by neměl překročit 30 % nebo dojde ke změně stechiometrie Karl Fischer reakce a výsledky nebudou správné.

4.3.6 Rozpouštěcí kapacita rozpouštědla

Rozpouštěcí nebo extrakční kapacita rozpouštědla je při Karl Fischer titraci klíčovým faktorem. Pokud je kapacita vyčerpána, voda se přestane uvolňovat. To vede k nesprávným výsledkům Karl Fischer titrace, jelikož stanovený obsah vody bude nižší než ve skutečnosti. Proto je třeba včas rozpouštědlo měnit.

Rozpouštědlo pro dvousložková činidla obsahuje oxid siřičitý, který se při titraci velkého počtu vzorků s vysokým obsahem vody může zcela spotřebovat. V takovém případě bude titrace dalších vzorků velmi pomalá. Znovu tedy platí, že rozpouštědlo je třeba včas vyměnit.

Řada titrátů Compact Karl Fischer umožňuje monitorovat kapacitu rozpouštědla. Uživatel může definovat, kdy je třeba rozpouštědlo vyměnit. Může to být na základě doby použitelnosti, množství vytitrované vody v mg nebo udáním maximálního počtu titrovaných vzorků. Titrátor ukládá informaci o celkovém množství vody během jednotlivých titrací a po vyčerpání kapacity rozpouštědla se na jeho displeji zobrazí zpráva „Solvent capacity exhausted“.

5 Vzorkování

5.1 Odběr vzorku

Při odběru vzorku pro stanovení vody musíte být velmi opatrní, abyste vyloučili průnik vzdušné vlhkosti – jde o nejčastější zdroj chyb. Pokud se mění obsah vody ve vzorku během jeho odběru vlivem absorpce nebo desorpce vzdušné vlhkosti, nebude možné provést přesné stanovení obsahu vlhkosti ve vzorku.

„Analýza nemůže být lepší než vlastní vzorek!“

Při odběru vzorku je třeba vzít v úvahu následující pokyny:

1. Vzorek musí být reprezentativní. Musí obsahovat průměrně stejné množství vody jako celý materiál, z něhož se vzorek odebírá.
2. Vzorek je třeba odebrat rychle, aby se zabránilo absorpci vzdušné vlhkosti.
3. Heterogenní rozložení vody ve vzorcích:
U *nepolárních kapalin* (například oleje) *není voda rovnoměrně rozložena*. Voda vytváří vrstvu na povrchu nebo na dně. Kapaliny tohoto typu je tedy třeba před odběrem vzorku důkladně promíchat (třepáním).
U *nepolárních pevných látek* (například máslo), které nelze promíchat jako kapaliny, je třeba odebrat tím větší vzorek čím větší je heterogenost rozložení vody v materiálu.
4. Hygroskopické pevné látky vykazují vyšší obsah vody na povrchu než uvnitř v případě, že během skladování absorbovaly vzdušnou vlhkost.
5. Látky s **velmi malým množstvím vody**:
Látky s velmi malým množstvím vody jsou často silně hygroskopické. Vzorek je proto třeba odebrat velmi rychle pomocí injekční stříkačky nebo špachtle, které jsou zcela suché.

5.2 Skladování vzorku

Po odebrání vzorku je třeba stanovit obsah vody **co nejdříve**. Pokud musíte odebraný vzorek skladovat, uložte je do utěsněné láhve:

- Skleněné láhve jsou lepší než plastové, protože plast není zcela těsný a do plastové lahve tak může pronikat vzdušná vlhkost, která je absorbována do vzorku.
- Používejte láhve s *malým otvorem* pro minimalizaci průniku vlhkosti.
- Pro kapaliny s *velmi malým obsahem vlhkosti* používejte láhve se *septovým uzávěrem*.
- Pro vzorek používejte láhve s *optimálním objemem*: čím menší je volný prostor nad kapalinou v láhvi, tím nižší je absorpce vzdušné vlhkosti.
- U **kapalných vzorků** láhve před použitím dvakrát nebo třikrát propláchněte.

U kapalných vzorků, které nerozpouštějí vodu (například oleje), se voda při delším stání oddělí od vzorku. Dochází k tomu i v případě, že se vzorek ochladí a rozpustnost vody klesne. V takových případech je možné zvýšit rozpustnost vody přidáním vhodné rozpouštěcího činidla, jako je například 2-propanol.

5.3 Množství vzorku

Použité množství vzorku závisí na:

- očekávaném množství vody
- požadované správnosti a přesnosti měření

Pro **coulometrické analýzy** je optimální množství vody ve vzorku v rozsahu **od 0,5 do 2 mg vody**. Opakovatelné výsledky získáte při obsahu 0,1 mg vody na vzorek. Za optimálních podmínek měření je možné detekovat 10–50 µg vody za předpokladu, že požadavky na opakovatelnost měření nejsou příliš vysoké.

Obecně se správnost měření zvýší při použití **většího množství vzorku**, protože absorpce vzdušné vlhkosti během odběru nebo dávkování vzorku je méně významná.

Pro optimální správnost měření v rozsahu **od 1 ppm do 1% vody** doporučujeme použít minimální množství vzorku podle tabulky:

| Obsah vody [ppm] | 1 | 10 | 50 | 100 | 500 | 1000 | 5000 | 10000 = 1% |
|-------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|------|------------|
| Minimální velikost vzorku [g] | 10 | 8 | 5 | 4 | 2 | 1 | 0,2 | 0,1 |
| Množství vody [mg] | 0,01 | 0,08 | 0,25 | 0,4 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

Pro **volumetrické analýzy** je optimální množství vody ve vzorku přibližně **10 mg vody**. Obecně se správnost měření zvýší při použití většího množství vzorku, protože absorpce vzdušné vlhkosti během odběru nebo dávkování vzorku je méně významná.

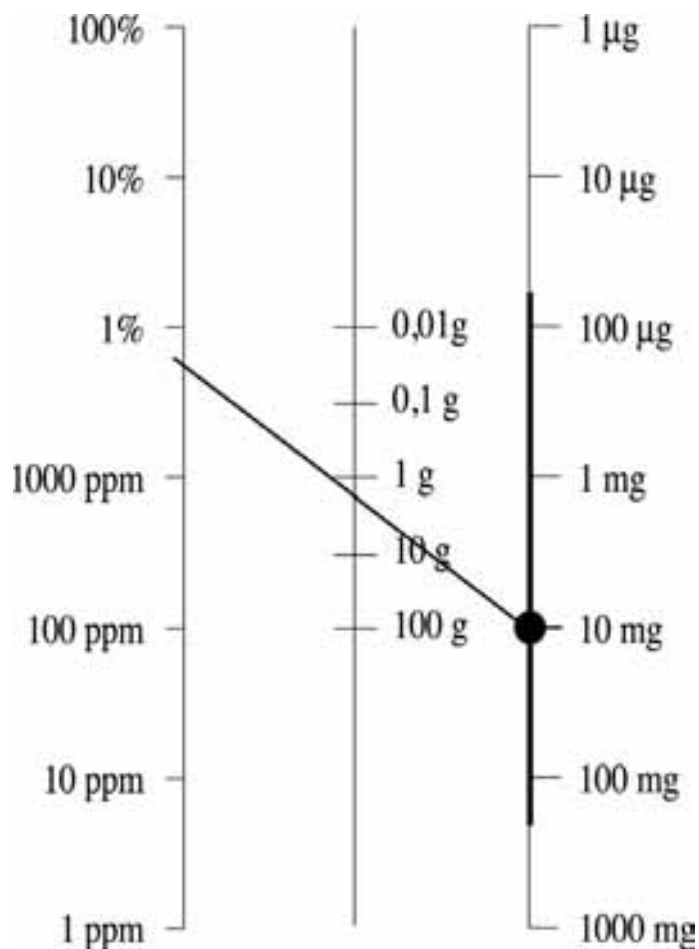
Pokud je požadována vysoká správnost měření, je třeba při měření vzorku spotřebovat titrant ze **30–70 %** nominálního objemu byrety. To odpovídá **7,5 až 17,5 mg** vody na vzorek pro **5 ml** byrety s koncentrací titrantu **5 mg/ml**.

Při stanovení obsahu vody pod 1000 ppm není potřeba dosáhnout vysoké přesnosti. Jako přijatelná se považuje relativní směrodatná odchylka 1 až 5 %. Při použití 5 ml byrety je tedy přijatelná spotřeba titrantu **0,1 až 0,05 ml**. To odpovídá **0,1 až 0,05 mg** vody ve vzorku s koncentrací titrantu **1 mg/ml**.

Pro přesnější stanovení stopového množství vody (10 ppm až 1000 ppm) volumetrickou Karl Fischer titrací je třeba použít Karl Fischer titrant s nižší koncentrací (1 nebo 2 mg/ml) a následující minimální velikosti vzorku:

| Obsah vody [ppm] | 10 | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 |
|-------------------------------|----|----|-----|-----|-----|------|
| Minimální velikost vzorku [g] | 8 | 7 | 5 | 4 | 3 | 2 |

Stanovení množství vzorku pro měření obsahu vody v rozsahu od 1000 ppm do 100%



Princip:

Doporučenou velikost vzorku je možné stanovit jako funkci očekávaného obsahu vody pro optimální Karl Fischer analýzu.

Postup:

- Začněte od *optimálního bodu* (10 mg pro volumetrickou Karl Fischer titraci, 1 mg pro coulometrickou Karl Fischer titraci) nebo doporučeného rozsahu
- Optimální bod je spojen přímkou s očekávaným obsahem vody
- Průsečík této přímky s osou „množství vzorku“ představuje doporučené množství vzorku, který se má použít.

Poznámka: Logaritmická stupnice!

Příklad:

Očekávaný obsah vody: 5000 ppm

Optimální množství vody: 10 mg/vzorek

Optimální množství vzorku: 2 g

Kompaktní volumetrické a coulometrické Karl Fischer titrátory podporují rutinní výpočet doporučené velikosti vzorku, který je online k dispozici na displeji:

| Suggested sample size | |
|---|--------|
| Sample 1/1 > KF functions > Sample size | |
| Determination: | Sample |
| Content: | 5 g |
| Unit: | % |
| Lower limit: | 0.15 g |
| Upper limit: | 0.35 g |
| Cancel Calculate OK | |

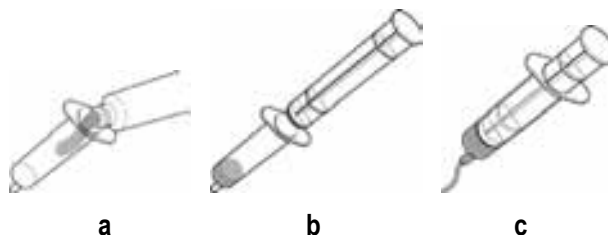
V závislosti na očekávaném obsahu vody je výpočtem stanoven doporučený hmotnostní rozsah vzorku.

6 Přidání vzorku

6.1 Kapalně vzorky

Při přidávání kapalných vzorků je třeba přijmout opatření k redukci absorbované vzdušné vlhkosti. Platí to zejména v případě vzorků s nízkým obsahem vody. V následující tabulce jsou uvedeny pokyny pro různé typy kapalných vzorků:

| Charakteristika vzorku | Příklady | Postup |
|---|---|--|
| Vysoký obsah vody, nízká viskozita | Parfémy, vodné emulze, alkoholické nápoje | Přes septum (Karl Fischer coulometr) nebo přes otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory vstříkněte vzorek pomocí injekční stříkačky s objemem 1 ml do titrační nádoby. |
| Nízký obsah vody, hygroskopický vzorek | Metanol, jedlé oleje, hexan, toluen, benzen | Vzorek uložte do láhve se septovým uzávěrem, abyste zabránili pronikání vlhkosti do vzorku. Injekční stříkačku 10 ml propláchněte dvakrát až třikrát vzorkem. Přes septum vstříkněte vzorek pomocí injekční stříkačky s objemem 1 ml nebo 10 ml do titrační nádoby. |
| Viskózní vzorek | Glycerol, hydraulické oleje, silikonový olej, minerální oleje, masážní olej | Vstříkněte vzorek pomocí injekční stříkačky s tlustou jehlou s objemem 5 ml nebo 10 ml do titrační nádoby. Pro snížení viskozity je vhodné vzorek mírně zahřát. V případě volumetrického Karl Fischer titrátoru můžete použít injekční stříkačku bez jehly, jelikož vzorek je možné přidat velkým otvorem v adaptéru se třemi otvory. |
| Vysoce viskózní vzorek | Masti, krémy, jogurt, med | Vzorek ze zadu naplňte do 5 nebo 10 ml injekční stříkačky a vstříkněte vzorek pomocí injekční stříkačky s jehlou s velkým otvorem do titrační nádoby. V případě volumetrického Karl Fischer titrátoru můžete použít injekční stříkačku bez jehly , jelikož vzorek je možné přidat velkým otvorem v adaptéru se třemi otvory. |
| Voskovité vzorky | Svíčkový vosk, parafin, lyžařský vosk, čípky | Vzorek zkapalněte v pánvi při teplotě přibližně 50 °C a naplňte jej do injekční stříkačky. Injekční stříkačku ohřejte společně se vzorkem. Tím zabráníte tuhnutí vzorku v injekční stříkačce během vážení. |



Odběr vzorku z láhve se septovým uzávěrem

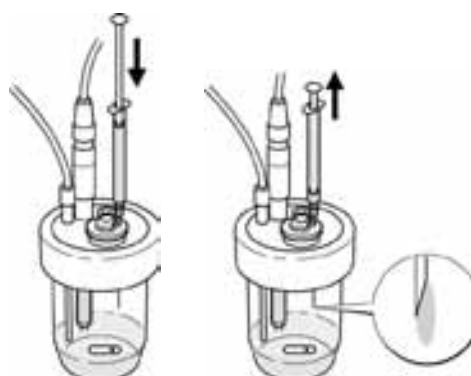
Po odběru několika vzorků se v láhvi se septovým uzávěrem vytvoří podtlak a další vzorek nebude možné odebrat. Abyste tomu zabránili, je třeba doplňovat do láhve suchý vzduch (vyrovnávat tlak).

Naplňte injekční stříkačku bez pístu molekulovým sítem, utěsněte ji vatou a vložte ji do septa pomocí krátké jehly. Vzduch pak bude při odběru vzorku do láhve pronikat přes molekulové síto.



Přidání kapalného vzorku pomocí techniky zpětného vážení

- Naplňte injekční stříkačku vzorkem do jedné čtvrtiny. Pokud je vzorek hygroskopický nebo má malý obsah vody (pod 1000 ppm), použijte láhve se septovou zátkou a vyrovnáním tlaku.
- Vytáhněte píst a zatřepáním propláchněte injekční stříkačku vzorkem.
- Vyprázdněte injekční stříkačku (do odpadní láhve) a opakujte propláchnutí dvakrát nebo třikrát.
- Naplňte injekční stříkačku vzorkem a otřete jehlu papírovým ubrouskem.
- Vložte injekční stříkačku pístem dolů do nádoby na vážicí ploše a váhy vytárujte.
- Spusťte titrační metodu pomocí tlačítka <Start>.
- Nastříkněte vzorek do titrační cely přes septovou zátku.
- Vytáhněte píst injekční stříkačky tak, aby se kapka na konci jehly dostala dovnitř jehly. Jinak by po vytažení injekční stříkačky zůstala kapka vzorku na septu.
- Vložte injekční stříkačku se zbytkem vzorku zpět na vážicí plochu a proveďte zpětné vážení.
- Zadejte velikost vzorku do titrátoru nebo nechejte informace automaticky přenést.
- Spusťte titraci.

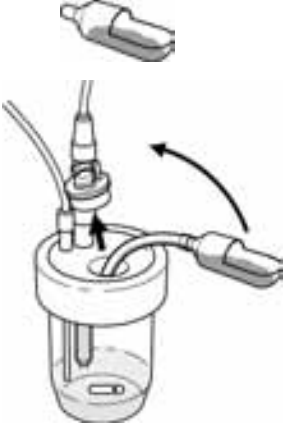



6.2 Pevné vzorky

Pevné vzorky **nelze** pomocí **Karl Fischer coulometrie** přímo titrovat. Po otevření titrační nádoby pro přidání vzorku se do anodové části dostane 50–100 µg vody v závislosti na vlhkosti prostředí. Při optimální velikosti vzorku 1 mg vody/vzorek to vede k chybě 5 až 10 %. Z tohoto důvodu se musí pro stanovení nízkého obsahu vody v pevných vzorcích pomocí Karl Fischer coulometrie použít jiné metody:

- externí extrakce
- externí rozpuštění
- sušicí pícka

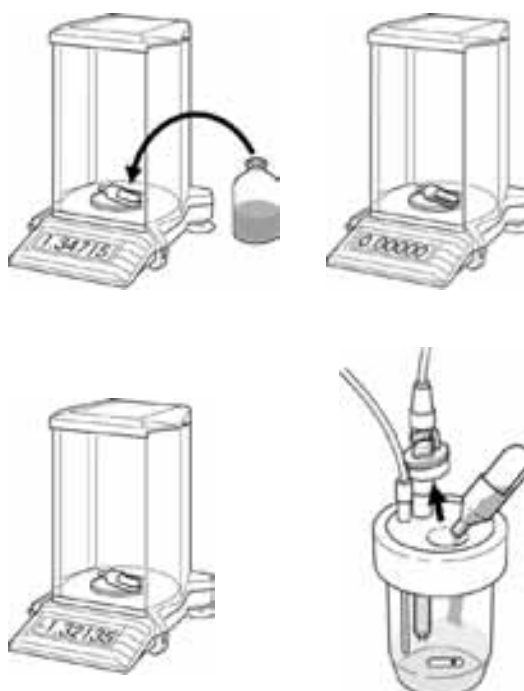
Na druhou stranu u **volumetrického Karl Fischer titrátoru** je možné pevné vzorky přímo vložit do titrační nádoby. Vzorek je třeba rychle zvážit a přidat do nádoby, aby se minimalizoval jeho kontakt se vzduchem. Pokud je to možné, je třeba vzorek přidat *za stejných vnějších podmínek*, jako za kterých byl převážen a ukládán. Uložení vzorku například v lednici může vést ke kondenzaci vody. Proto je nutné vzorek ohřát na pokojovou teplotu v uzavřené nádobce a teprve pak provést jeho vážení.

| Charakteristika vzorku | Postup |
|---|---|
| Křehký, tvrdý/měkký, porézní | <p><i>Například soli, krystalické vzorky:</i></p> <p>Navážovací lodička</p> <ul style="list-style-type: none"> – Tvrdé vzorky s velkými zrny rozemelte v uzavřeném a chlazeném analytickém mlýnku. Méně tvrdé vzorky rozdrťte v třecí misce. – Vzorek přidejte pomocí navážovací lodičky.  |
| Jemný práškovitý vzorek, prašný | <ul style="list-style-type: none"> – Pro přidání vzorku použijte navážovací lodičku s <i>pružnou hadičkou</i>: zabraňuje přilnutí vzorku na stěnu titrační nádoby nebo elektrody. |
| Jemný prášek s velmi nízkým obsahem vody | <p><i>Například kyselina salicylová, celulóza:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorek buď odvažte v suché krabičce nebo jej externě extrahujte. |
| Měkký vzorek | <p><i>Například ovocné želé, želé medvídci, marcipán:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorek nakrájejte na malé kousky pomocí nože nebo nůžek a pak jej přidejte pomocí špachtle. |
| Tvrdý vzorek s obsahem tuků | <p><i>Například čokoláda, ztužený tuk:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorek rozetřete a přidejte jej pomocí špachtle. |

| Charakteristika vzorku | Postup |
|---|---|
| Měkký, nehomogenní, s obsahem tuků | <p><i>Například máslo, margarín, jedlý tuk:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorek dobře homogenizujte, protože voda je nerovnoměrně rozložena. Obsah vody je často nižší na povrchu než uvnitř vzorku. – Vzorek přidejte pomocí špachtle. Nepoužívejte injekční stříkačku, protože voda by se pod tlakem vytlačila. |
| Voskovité vzorky | <p><i>Například svíčky, parafín, lyžařský vosk, čípky:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorky zkapalňte v sušící pídce při teplotě 50 °C a naplňte je do injekční stříkačky. – Injekční stříkačku zahřejte společně s voskem. Tím zabráníte zatvrdnutí vzorku v injekční stříkačce během vážení. |
| Krémovité vzorky, vysoce viskózní | <p><i>Například čokoládový krém, med, cukrové produkty</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Manipulaci s krémovitými vzorky usnadňuje speciální lžička METTLER TOLEDO Visco-SpoonTM, kterou je možné přímo nainstalovat na titrační stojan.  |

Stanovení hmotnosti pevných vzorků pomocí zpětného vážení

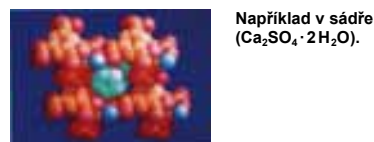
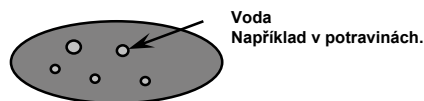
- Vzorek navažte do navažovací lodičky.
- Vytárujte váhy na nulu.
- Přidejte vzorek do titrační nádoby. Pokud je třeba, použijte navažovací lodičku s pružnou hadičkou, abyste zabránili ulpívání vzorku na stěny nádoby nebo elektrodu.
- Proveďte zpětné vážení navažovací lodičky.
- Zadejte hmotnost do titrátoru nebo ji automaticky přeneste.
- Spusťte titraci.



7 Uvolnění vody ze vzorku

Titrace podle Karl Fischera je možná pouze v případě, že je voda ve vzorku volně dostupná. To neplatí pro pevné látky, kde je voda vázána, například:

- Zachycená voda
- Krystalická voda (soli)
- Voda adsorbovaná na povrchu
- Kapilárně vázaná voda (například v rostlinách)



Pro uvolnění vody z těchto vzorků je tedy potřeba použít vhodnou úpravu vzorků a speciální Karl Fischer metody.

Příprava vzorku

Nerozpustné pevné vzorky je třeba nejprve rozdrtit, aby se uvolnil přístup k zachycené vodě. Možné jsou následující metody:

| Charakteristika vzorku | Postup |
|------------------------------|--|
| Velmi tvrdý | <i>Například minerály, pevné soli</i> Vzorek rozemelte v uzavřeném a chlazeném analytickém mlýnku. |
| Tvrdý, křehký | <i>Například anorganické soli, zrna, nudle, kávová zrna:</i> Vzorek rozsekejte v mixéru. |
| Středně tvrdý, křehký | <i>Například organické soli, krystalické produkty:</i> Vzorek rozetřete v třecí misce. |
| Viskózní | <i>Například ovocné želé, marcipán:</i> Vzorek rozkrájejte na malé kousky pomocí nože nebo nůžek. |
| Tvrdé, s obsahem tuků | <i>Například čokoláda, pevný tuk:</i> Vzorek rozetřete. |
| Měkký, s obsahem tuků | <i>Například párek, maso, sýr:</i> Vzorek nakrájejte a poté jej homogenizujte v externím rozpouštědle a homogenizéru. |
| Přírodní vláknina | <i>Například sušené ovoce a zelenina:</i> Homogenizujte v externím rozpouštědle a homogenizéru. |
| Suspenze | <i>Například ovocné nebo zeleninové džusy:</i> Homogenizujte v externím rozpouštědle a homogenizéru. |

7.1 Interní extrakce

Interní extrakce je vhodná pro **nerozpustné vzorky**, které uvolňují vodu **rychleji** při rozdrcení:

- Přidejte rozdrcený vzorek do titrační nádoby a jako rozpouštědlo použijte metanol nebo směs metanolu.
- Pokud je doba míchání definovaná v titrační metodě dostatečně dlouhá, dojde k extrakci vody.

Extrakci vody ze vzorku můžete urychlit následujícím způsobem:

- Ohřevem vzorku v termostatované titrační nádobce.
- Dalším rozemletím vzorku pomocí integrovaného homogenizéru (viz foto dole).

V mnoha případech homogenizér eliminuje potřebu použít přídatná činidla, jako je formamid. Platí to například pro oříšky, bramborové lupínky apod.



Termostatovaná nádobka



Vysokorychlostní homogenizér

Příklady:

| Vzorek | Výsledek / % | Relativní směrodatná odchylka / % | Rozpouštědlo |
|--------------------|--------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Mouka | 12,1 | 0,4 | formamid:metanol 2:3 při 50 °C |
| Bramborové lupínky | 4,8 | 0,8 | formamid:metanol 2:3 při 50 °C |
| Rozemleté oříšky | 4,8 | 1,2 | formamid / metanol 2:3 při 50 °C |
| Čokoláda | 1,3 | 1,1 | metanol / homogenizér |
| Instantní káva | 2,5 | 1,4 | metanol / homogenizér |
| Sušená pažitka | 8,0 | 1,0 | metanol / homogenizér |
| Sušený estragon | 7,3 | 1,4 | metanol / homogenizér |
| Aspirin | 1,5 | 1,9 | metanol / homogenizér |
| Tablety sladidla | 1,1 mg/kus | 0,9 | metanol / homogenizér |
| Bělící prostředek | 3,9 | 0,8 | metanol |

7.2 Externí extrakce

Externí extrakce je vhodná pro nerozpustné pevné látky, které po rozdrcení uvolňují vodu pomalu a pro vzorky s extrémně nerovnoměrným rozložením vody uvnitř vzorku. Voda se extrahuje ze vzorku prostřednictvím definovaného množství rozpouštědla se známým obsahem vody.

Krátce řečeno se rozemletý vzorek přidá do rozpouštědla s velmi malým obsahem vody a ponechá se stát, dokud se voda ze vzorku neuvolní. Extrakci vody je možné zlepšit následujícím způsobem:

- Třepáním roztoku (mechanické zařízení nebo lázeň na třepání vzorku).
- Vložením vzorku do ultrazvukové lázně na určitou dobu.
- Rozdrcením vzorku pomocí integrovaného homogenizéru.

Jako organická rozpouštědla se nejčastěji používají:

- Metanol pro nerozpustné organické pevné látky.
- Dekanol/oktanol pro tukové a jiné potravinářské produkty (máslo, tučné mléko, jedlý tuk).
- Formamid pro přírodní látky (mandle, pepř, kari), pro dehydratované produkty, pro cukry (celkový obsah vody), cukrové a škrobové produkty.
- Chloroform pro cukry (povrchová voda).

Externí extrakce se provádí ve čtyřech krocích:

Krok 1: Stanovení slepé hodnoty (blank) extrakčního rozpouštědla



Rozpouštědlo v láhvi se septem



Odeberte alikvotní podíl rozpouštědla



Stanovení obsahu vody v rozpouštědle = **slepá hodnota B**

- Obsah vody v rozpouštědle musí být mnohem menší než ve vzorku.
- Nezapomeňte na kapacitu chloroformu (max. 350 ppm) a toluenu (max. 600 ppm) vzhledem k vodě.
- Pro stanovení slepé hodnoty rozpouštědla zvolte vhodné rozpouštědlo tak, aby bylo pro extrakci k dispozici dostatek rozpouštědla.

Krok 2: Odvažte rozpouštědlo a vzorekOdvažte rozpouštědlo = **msolv**

Přidejte vzorek

Odvažte vzorek = **mext**

- Nakrájejte vzorek na malé kousky, aby se voda rychleji a účinněji uvolnila.
- Přidejte *dostatek* vzorku. Čím větší je vzorek, tím menší je relativní chyba, protože celková chyba se počítá s ohledem na velikost vzorku.
- Standardně se používá faktor ředění **10–20**.

Krok 3: Extrakce

- Vzorek protřepejte nebo použijte ultrazvukovou lázeň s ohřevem nebo použijte homogenizér.
- Pro extrakci se obvykle používá metoda protřepání.
- Pro protřepání se obvykle používá mechanické zařízení, protože doba extrakce je dlouhá (alespoň dvě hodiny nebo přes noc).
- pro extrakci tablet se ukázal jako vhodný přídavek suchého křemičitého písku, který usnadňuje a urychluje extrakci.



Krok 4: Vzorek ponechejte odstát, odeberte alikvotní podíl a proveďte titraci

Vzorek nechejte odstát



Odeberte alikvotní podíl extrakčního roztoku



Proveďte titraci vzorku

Pro výpočet obsahu vody extrahovaného vzorku se používají následující rovnice:

$$\text{Pro \%: } R(\%) = \frac{100}{100 - C} \cdot \left(C \cdot \frac{msol}{mext} - \frac{B \cdot msol}{mext} \right)$$

$$\text{Pro ppm: } R(ppm) = \frac{10^6}{10^6 - C} \cdot \left(C \cdot \frac{msol}{mext} - \frac{B \cdot msol}{mext} \right)$$

R: Obsah vody ve vzorku P (% nebo ppm)

C: Obsah vody v supernatantu – extrakčním rozpouštědle (% nebo ppm)

$$\%: C = (VEQ \cdot CONC - TIME \cdot DRIFT / 1000) \cdot 0,1 / m$$

$$ppm: C = (VEQ \cdot CONC - TIME \cdot DRIFT / 1000) \cdot 1000 / m$$

B: Slepá hodnota (obsah vody v rozpouštědle, % nebo ppm)

msol: Množství rozpouštědla (g)

mext: Množství vzorku extrahovaného s rozpouštědlem (g)

m: Hmotnost alikvotního vzorku (g)

Poznámka:

Podrobný postup při stanovení této rovnice je uveden v příloze.

Příklady externí extrakce:

Karl Fischer coulometrie

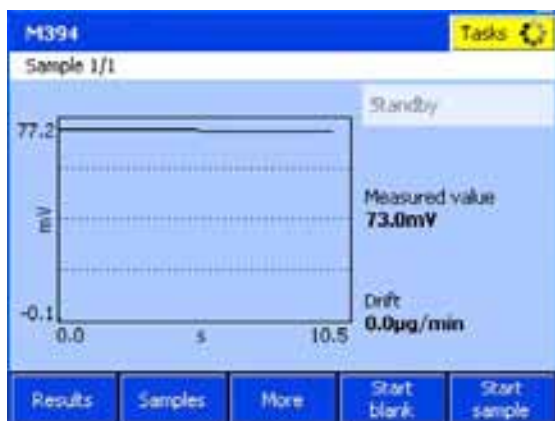
| Vzorek | Výsledek / ppm | Relativní směrodatná odchylka / % | Extrakční rozpouštědlo |
|-------------------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------|
| Sacharóza (povrchová voda) | 72 | 4,2 | chloroform |

Karl Fischer volumetrie

| Vzorek | Výsledek / % | Relativní směrodatná odchylka / % | Extrakční rozpouštědlo |
|----------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Sýr | 27,6 | 0,4 | dekanol:formamid:metanol 8:2:1 |
| Játrový salám | 61,6 | 0,4 | dekanol:formamid:metanol 8:2:1 |
| Hořčice | 72,4 | 0,6 | dekanol:formamid 1:1 |
| Kuřecí vývar | 4,9 | 0,3 | dekanol:formamid:metanol 8:2:1 |
| Tabák | 11,5 | 0,5 | metanol |
| Vlna | 9,8 | 0,4 | metanol |
| Akrylová barva | 54,3 | 0,5 | formamid |

Existuje speciální Karl Fischer metoda „externí extrakce“. Metody METTLER TOLEDO M305 pro volumetrický Karl Fischer titrátor a M394 pro coulometrický Karl Fischer titrátor jsou k dispozici s optimalizovanými parametry a je možné je ihned spustit.

Slepá hodnota rozpouštědla se stanovuje přímo z metody ve standby režimu stiskem tlačítka „Start blank“.



Do příslušných polí pro data o vzorku se zadávají hmotnost rozpouštědla (msol), hmotnost vzorku (mext) a hmotnost alikvotního podílu výchozího roztoku obsahujícího extrahovanou vodu (velikost vzorku m):

| Sample 1/1 | | Tasks |
|---------------------------|----------|-------|
| Sample list » Sample data | | |
| Number | 1 | 1 |
| ID 1 | --- | A B C |
| Sample size | 0 g | 1 2 3 |
| Density | 1.0 g/ml | 1 2 3 |
| Solvent weight | 0.0 g | 1 2 3 |
| Wt. extracted sample | 0.0 g | 1 2 3 |
| Cancel | | OK |

Rovnice pro výpočet obsahu vody extrahovaného vzorku je předdefinována v metodě. Volbou vhodného výpočtu (tzn. „External extraction“) ve funkci metody „Calculation“ je rovnice pro výpočet automaticky dána.

Poznámka:

1. Obsah vody v rozpouštědle by měl být *co nejmenší*, aby se maximalizoval efekt extrakce a rozdíl mezi obsahem vody před a po extrakci byl *co největší*.
2. Množství vzorku by mělo být *dostatečně velké*, aby byl obsah vody ve vzorku výrazně větší než obsah vody v rozpouštědle před extrakcí.
3. Při volbě velikosti vzorku je třeba vzít v úvahu absorpční kapacitu rozpouštědla. Chloroform například dosahuje saturační limit pro vodu již při 350 ppm!

7.3 Externí rozpouštění

Externí rozpouštění je definováno jako **úplné rozpouštění** vzorku v definovaném množství rozpouštědla se známým obsahem vody. Externí rozpouštění je vhodné pro rozpustné pevné látky:

- s extrémně nerovnoměrným rozložením vody ve vzorku
- s velmi malým obsahem vody
- s vysokým obsahem vody

Pro rozpouštění vzorků je možné použít čistá rozpouštědla. Metanol není třeba přidávat. Nejčastěji se používají následující rozpouštědla:

- metanol pro organické pevné látky
- formamid pro cukerné produkty
- chloroform pro ropné oleje a lepidla
- toluen pro asfalt, vosky a čípky

Příklad:

| Vzorek | Výsledek / ppm | Relativní směrodatná odchylka / % | Extrakční rozpouštědlo |
|--|----------------|-----------------------------------|------------------------|
| Sacharóza (celková oda) | 533 | 4,2 | formamid |
| Naftalen | 35 | 10,2 | metanol |
| Fenol | 174 | 1,8 | metanol |
| Kyselina salicylová | 116 | 2,9 | metanol |
| Kontaktní lepidla („kaučukové lepidlo“) | 278 | 5,3 | chloroform |

Metoda odpovídá externí extrakci s výjimkou toho, že vzorek se rozpouští v externím rozpouštědle úplně. Existuje speciální Karl Fischer metoda „External Extraction“. Metody METTLER TOLEDO M305 pro volumetrický Karl Fischer titrátor a M394 pro coulometrický Karl Fischer titrátor jsou k dispozici jako šablony. Je třeba pouze přizpůsobit metodu výpočtu ze seznamu navrhovaných výsledků.

$$\text{Pro \% a ppm: } R(\%, \text{ ppm}) = C \cdot \left(\frac{msol + mext}{mext} \right) - \left(\frac{B \cdot msol}{mext} \right)$$

- R:** Obsah vody ve vzorku P (% nebo ppm)
C: Celkový obsah vody (vzorek + rozpouštědlo) v % nebo ppm.
 %: $C = (VEQ \cdot CONC - TIME \cdot DRIFT / 1000) \cdot 0,1 / m$
 ppm: $C = (VEQ \cdot CONC - TIME \cdot DRIFT / 1000) \cdot 1000 / m$
B: Slepá hodnota (obsah vody v rozpouštědle, % nebo ppm)
msol: Množství rozpouštědla (g) po stanovení slepé hodnoty
mext: Množství vzorku extrahovaného s rozpouštědlem (g)
m: Hmotnost alikvotního vzorku (g)

U látek s nerovnoměrným rozložením vody ve vzorku se používá větší množství vzorku pro dosažení přesnějších výsledků. Přímá titrace není vhodná, protože při použití velkého vzorku je doba titrace příliš dlouhá a spotřebuje se příliš mnoho titračního činidla.

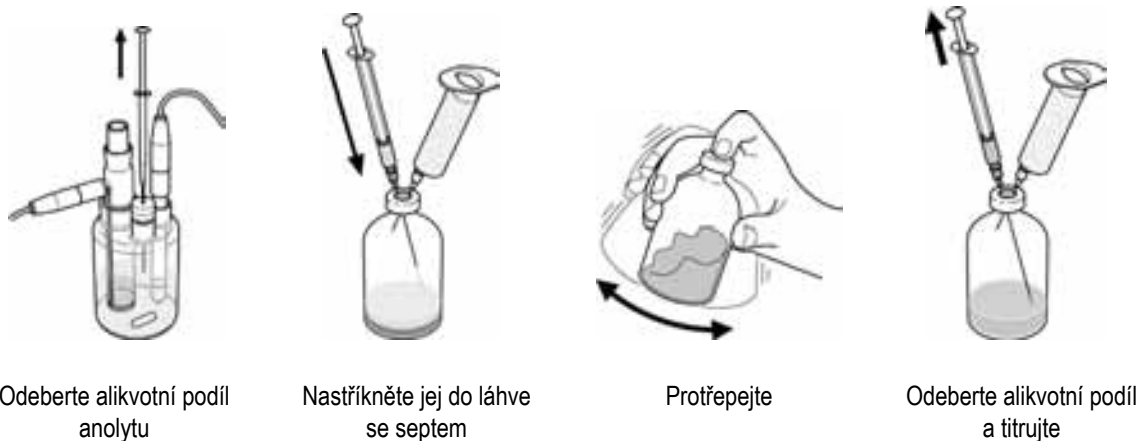
Pokud je obsah vody v pevném vzorku příliš malý (pod 200 ppm), je chyba titrace způsobená otevřením titračního stojanu pro přidání pevného vzorku příliš velká. Pokud například obsahuje 1g vzorek 100 ppm vody (= 100 µg), bude chyba způsobená otevřením titračního stojanu pro přidání vzorku mezi 10 a 30 µg. Pokud můžete tedy pracovat s větším množstvím vzorku při použití této techniky, chyba se redukuje.

Na druhou stranu není coulometrická Karl Fischer titrace vhodná pro vzorky s obsahem vody 10–100%, protože by se použilo pouze velmi malé množství vzorku. Vzorek se proto nejprve naředí externím rozpouštědlem, aby bylo možné titrovat větší alikvotní podíl vzorku.

7.4 Lyofilní vzorky v láhvi se septem

Zmražené a vysušené vzorky s velmi malým obsahem vody (například biologické tkáně, séra, potraviny) uzavřené v láhvi se septem se nedoporučuje připravit výše uvedenými metodami externí extrakce nebo externího rozpuštění.

Slepá hodnota je v porovnání s množstvím vody ve vzorku příliš velká. Postupujte podle následujících pokynů:



Postup:

1. Pomocí 20 ml injekční stříkačky s dlouhou jehlou odeberte z titrační nádoby přibližně 10 ml anolytu vytitrovaného do sucha a vraťte jej zpět do titrační nádoby.
2. Stejným způsobem pak propláchněte injekční stříkačku ještě dvakrát nebo třikrát.
3. Pomocí injekční stříkačky odeberte z titrační nádoby 10–20 ml anolytu vytitrovaného do sucha, zvažte jej a poté jej vstříkněte do láhve se septem.
4. Stanovte hmotnost odebraného anolytu zpětným vážením.
5. Láhev protřepejte nebo ji vložte na 5 minut do ultrazvukové lázně, aby se lyofilní látka rozpustila nebo vytvořila suspenzi.
6. Pomocí injekční stříkačky opět odeberte alikvotní podíl vzorku, zvažte jej a poté jej vstříkněte do titrační nádoby.
7. Stanovte hmotnost vzorku zpětným vážením.

Pokud je vzorek *úplně rozpuštěný* použijte typ metody „External Extraction“ a typ výpočtu „External Dissolution“.

Pokud se vytvoří *suspenze* použijte typ metody „External Extraction“ a typ výpočtu „External Extraction“.

Poznámka:

V obou případech je třeba zadat jako slepou hodnotu (B) nulu, protože analyt titrovaný do sucha má slepou hodnotu „0“.

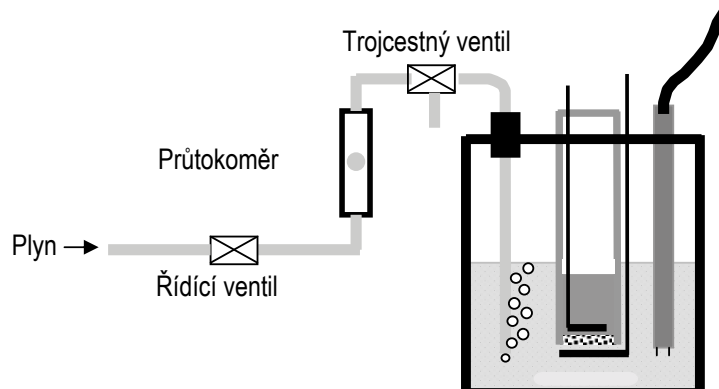
Alternativní postup:

1. Pomocí 20 ml injekční stříkačky s dlouhou jehlou odeberte z titrační nádoby přibližně 10 ml analytu vytitrovaného do sucha a vraťte jej zpět do titrační nádoby.
2. Stejným způsobem pak propláchněte injekční stříkačku ještě dvakrát nebo třikrát.
3. Pomocí injekční stříkačky odeberte z titrační nádoby přesně 20 ml analytu vytitrovaného do sucha a poté jej vstříkněte do láhve se septem. Přesnost plastové stříkačky je dostatečná.
4. Láhev protřepejte nebo ji vložte na 5 minut do ultrazvukové lázně, aby se lyofilní látka rozpustila nebo vytvořila suspenzi.
5. Pomocí injekční stříkačky odeberte 5 ml vzorku z láhve se septem a poté jej vstříkněte do titrační nádoby pomocí stejné injekční stříkačky. Stanoví se hmotnost vody v μg .
6. Pomocí standardní metody výpočtu se stanoví obsah vody v μg .
7. Jelikož jste nastříkli pouze čtvrtinu celkového množství vzorku, bude obsah vody v láhvi se septem čtyřikrát větší. Výsledek je tedy třeba vynásobit čtyřmi (faktor $f = 4$).
8. Pokud znáte množství lyofilního vzorku v láhvi se septem, můžete dodatečně vypočítat výsledek v ppm.

Tímto způsobem není třeba použít výpočet pro externí extrakci nebo externí rozpuštění, jelikož se místo hmotnosti používá objem.

7.5 Stanovení vody v plynech

Pro stanovení obsahu vody v plynech musí plyn procházet titrační nádobkou po definované časové periodě.



Pro stanovení objemu potřebného pro výpočet obsahu vody musí být rychlost průtoku konstantní:

$\text{objem plynu} = \text{rychlost průtoku plynu} \times \text{čas}$.

Obsah vody v ppm se vypočítá zadáním objemu a hustoty.

Odběr a přidání vzorku

- Pokud je to možné, měli byste titrovat vzorek plynu přímo ze zdroje. Pokud to není možné, naplňte plyn do speciálních plynových vzorkovnic nebo do malých kovových válců.
- Předem pak propláchněte vzorkovnici a hadičky plynem.
- U nádobek na vzorek je možné stanovit množství plynu diferenčním vážením.

Stanovení

- Pomocí řídicího ventilu nastavte konstantní rychlost průtoku plynu: 50 až 200 ml/min v závislosti na obsahu vody v plynu.
- Před zahájením měření propláchněte systém plynem.
- Otočte trojcestný ventil, abyste zabránili průtoku plynu do titrační nádoby.
- Jakmile se opět ustálí drift, začněte s titrací a vraťte trojcestný ventil zpět do původní polohy tak, aby se tok plynu opět přesměroval do titrační nádoby.
- Jakmile se spotřebuje 1 až 2 ml titrantu, zastavte průtok plynu.
- Na základě času a rychlosti toku plynu spočítejte objem plynu.

Poznámky:

- Při stanovení obsahu vody u *kyselých plynů* (například chlorovodíku) přidejte do titrační nádoby dostatečné množství roztoku pufru.
- Při titraci velkého množství plynu ve stejném rozpouštědle je třeba nahradit odpařený metanol z toku plynu v závislosti na době titrace a počtu měření.
- Oxid uhličitý nelze titrovat přímo kvůli reakci jodu s CO_2 . Plyn musí být veden přes absorpční kapalinu bez obsahu vody, kde se CO_2 nerozpouští. Kapalina pak absorbuje vodu obsaženou v plynu, kterou je možné stanovit pomocí titrace podle Karl Fischera podobným způsobem jako při externí extrakci.
- Jako parametry pro ukončení titrace nastavte „Max. time“ a „Delay time“ na hodnotu 6000 s, abyste zajistili, že titrace bude **ukončena** po vypršení maximální doby.

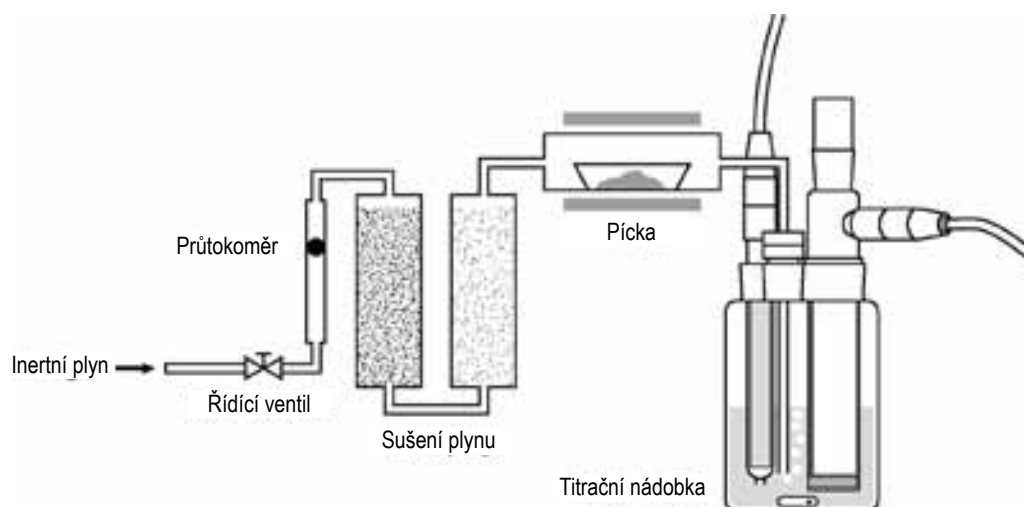
7.6 Stanovení pomocí sušící pícky

Tato metoda je vhodná pro *pevné látky a kapaliny*, které:

1. Vytvářejí vedlejší reakce s Karl Fischer činidlem
nebo
2. uvolňují vodu velmi pomalu.

7.6.1 Princip

Vzorek je zahřát v pícce, takže dojde k odpaření vody. Voda se převede do titrační nádoby v proudu suchého vzduchu (proplachovací plyn) a stanoví se její množství.



7.6.2 Proplachovací plyn (purge)

- Vzduch obsahuje kyslík, který by mohl reagovat se vzorkem při vyšších teplotách. Vzduch je tedy možné použít pouze pro neoxidovatelné, anorganické vzorky.
- Pokud použijete vzduch pro organické vzorky, teplota pícky by neměla překročit 160 °C.
- Pokud používáte dusík z plynových bomb, použijte dvoustupňový tlakový regulátor, aby výsledný tlak byl v rozsahu 0,5 až 1 bar (viz kapitola 7.6.4).
- Pro pícku DO308 je ideální průtok plynu přibližně 150 ml/min a pro pícku Stromboli je to 70 ml/min (automatizovaná KF pícka, viz kapitola 7.6.5). Na základě pokusů byly stanoveny následující hodnoty pro různé průtoky plynu:

| | | | |
|---|------|------|------|
| Rychlost průtoku plynu [ml/min]: | 108 | 166 | 500 |
| Výtěžnost [%]: | 99,9 | 99,7 | 97,1 |

- Výtěžnost se **zřetelně snižuje s rostoucí** rychlostí toku plynu. Pro vyšší správnost výsledků tedy volte nižší rychlost průtoku plynu.
- Běžně používaný proplachovací plyn obsahuje vlhkost:
 - vzduch s 50% vlhkostí: přibližně 11 mg/l
 - dusík z bomby: 1,4 až 8,0 mg/l

Před vstupem do Karl Fischer pícky je tedy třeba proplachovací plyn nejprve vysušit. Pro titrace podle Karl Fischera musí být zbytková vlhkost proplachovacího plynu menší než 10 µg/l (pro coulometrickou titraci) a 20 µg/l (pro volumetrickou titraci), aby byly výsledky správné a opakovatelné.

Pro sušení proplachovacího plynu je k dispozici několik látek:

| Metoda | Zbytková vlhkost | Zbytková vlhkost pro rychlost průtoku plynu 200 ml/min (drift) |
|--|-----------------------------|--|
| Kyselina sírová, 100% | 50–80 µg H ₂ O/l | 10–15 µg H ₂ O/min |
| Oxid fosforečný, P ₂ O ₅ | 40–50 µg H ₂ O/l | 8–10 µg H ₂ O/min |
| Jednosložkové Karl Fischer činidlo | 15–20 µg H ₂ O/l | 3–4 µg H ₂ O/min |
| Silikagel | 50–60 µg H ₂ O/l | 10–12 µg H ₂ O/min |
| Molekulové síto 3 Å | 5–10 µg H ₂ O/l | 1–2 µg H ₂ O/min |

Pro sušení proplachovacího plynu je možné použít následující desikanty:

- Pokud jde o odstranění zbytkové vlhkosti, jsou nevhodnější volbou *molekulová síta*. Jejich absorpční kapacita je ovšem malá a rychle se vyčerpá.
- *Silikagel* je v tomto ohledu mnohem lepší řešení. Doporučujeme proto použít pro sušení plynu kombinaci silikagelu a molekulového síta. Pro pohlcení většiny vody použijte silikagel a pro odstranění zbytkové vlhkosti pak molekulové síto.

Silikagel a molekulové síto mají na rozdíl od jiných desikantů výhodu zpětné regenerace. Silikagel je možné regenerovat přes noc při teplotě 150 °C a molekulové síto při teplotě 300 °C.

7.6.3 Postup

Existují dvě různé metody titrace podle Karl Fischera s použitím sušicí pícky:

1. Metoda 1: Kontinuální titrace uvolňované vody

Po krátké době míchání (20–60 s) se zahájí titrace a kontinuálně se titruje uvolňovaná voda. Aby nevedlo opožděné odpařování vody k předčasnému ukončení titrace, je třeba titrační roztok míchat krátce. Z tohoto důvodu se jako parametr ukončení titrace používá minimální doba.

Na konci titrace je odpařování velmi nepravidelné. Abyste zajistili opakovatelnost měření, nastavte jako parametr ukončení titrace „*maximální dobu titrace*“. To znamená, že vypnete parametr drift stop.

2. Metoda 2: Voda se nejprve odpaří a titrace se provede následně

Během definované dlouhé doby míchání se odpaří všechna voda, která se převede do titrační nádoby. Poté se spustí titrace podle Karl Fischera. Jako parametr ukončení titrace se použije maximální doba titrace nebo relativní drift stop.

U některých vzorků je drift na konci titrace výrazně větší než na začátku. To je způsobeno pomalým uvolňováním posledního stopového množství vody nebo pomalým teplotním rozkladem vzorku. V takových případech použijte jako parametr ukončení titrace „*maximální dobu titrace*“. To znamená, že vypnete parametr drift stop.

Tok plynu procházející do titrační nádoby způsobí odpařování analytu (v Karl Fischer coulometru) a rozpouštědla (v Karl Fischer volumetrickém titrátoru obvykle metanol). Množství odpařeného metanolu závisí na rychlosti průtoku plynu a typu Karl Fischer činidla v titrační nádobce.

V případě Karl Fischer coulometrů existují dva typy roztoků analytu:

- Standardní analytové roztoky obsahující metanol (tzn. Coulomat AG nebo CombiCoulomat frit): ztráta analytu při **150–200 ml/min** a teplotě pícky **200 °C** je přibližně **3,5 až 4,5 ml/hod.**
- Analyt obsahující etylenglykol, např. speciální analyt pro Karl Fischer pícku (Coulomat AG Oven): ztráta analytu při **150–200 ml/min** a teplotě pícky **200 °C** je přibližně **1 ml/hod.**

Čas od času je třeba doplnit odpařený analyt novým bezvodým metanolem. Zkontrolujte, že hladina analytu neklesla pod hladinu katolytu (vyšší drift!).

Vlivem *odpařování metanolu* dochází k malému úbytku vody. Výtěžnost tedy není 100%. Výtěžnost tedy závisí na množství odpařeného metanolu a použité metodě. V tabulce uvádíme jako příklad data z coulometrického stanovení:

| Metoda | Analyt | Rychlost průtoku plynu | Výtěžnost/% |
|--------|------------------|------------------------|-------------|
| 1 | Coulomat AG | 166 ml/min | 99,7 |
| 1 | Coulomat AG Oven | 183 ml/min | 99,95 |
| 2 | Coulomat AG | 166 ml/min | 98,2 |
| 2 | Coulomat AG Oven | 106 ml/min | 99,1 |

Stručně řečeno:

Čím méně metanolu se odpaří, tím rychleji se bude voda titrovat a tím vyšší bude výtěžnost.

7.6.4 Manuální Karl Fischer sušící pícka

Sušící pícka METTLER TOLEDO DO308 pracuje s teplotním rozsahem 50 až 300 °C. Pícka má velkou skleněnou lodičku pro až 10 cm³ vzorku. Velikost lodičky na vzorek je důležitá zejména pro vzorky s velmi nízkou hmotností (například vlákna) nebo pro vzorky s nízkým obsahem vody.

Pícka DO308 je vybavena jednotkou pro sušení plynu s dvěma láhvemi silikagelu a molekulového síta a průtokoměrem pro měření rychlosti toku plynu. Volitelně je k dispozici vzduchové čerpadlo.

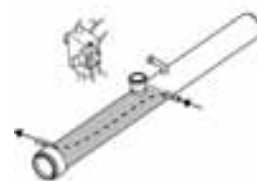
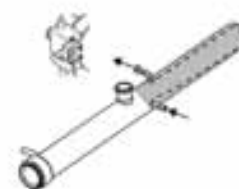
Postup při stanovení obsahu vody je uveden v příručce k obsluze.

Příklady:

| Vzorek | Výsledek / pm | Počet vzorků | srel / % | T / °C | Čas/min | Komentář |
|---------------|---------------|--------------|----------|--------|---------|----------|
| Polyamid | 5547 | 6 | 0,8 | 190 | 15 | Max. čas |
| Polyethylen | 68 | 6 | 6,9 | 280 | 10 | Max. čas |
| Motorový olej | 842 | 6 | 9,9 | 140 | 15 | Max. čas |
| Cement | 8200 | 6 | 2,2 | 300 | 20 | Max. čas |
| Kuchyňská sůl | 360 | 5 | 4,2 | 300 | 10 | Max. čas |
| Saze | 3583 | 5 | 1,5 | 200 | 15 | Max. čas |

Poznámky:

- Nastavte průtok plynu na 150–200 ml/min.
- Titraci vždy spusťte *před* vložením vzorku do pícky, abyste zajistili použití správné hodnoty driftu v metodě (online drift).
- Při průtoku plynu 150 ml/min by hodnota driftu měla být **5–10 $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$** . Pokud je drift vyšší než 15 $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$, vyměňte silikagel a molekulové síto v jednotce pro sušení plynu a/nebo vyměňte anolyt v Karl Fischer coulometru.
- Karl Fischer coulometr*: Interní sušící patronu generační elektrody je třeba vyměnit za externí zahnutou sušící patronu. Tímto způsobem nedochází ke kondenzaci odpařeného rozpouštědla v sušící patroně a nedochází k odkapávání do katodové části.
- Některé vzorky potřebují delší dobu, než se voda začne odpařovat. Abyste zabránili předčasnému končení titrace, definujte *krátkou dobu míchání* (15 až 60 s) nebo minimální titrační dobu. Ze stejného důvodu nevybírejte parametr „Auto start“.
- U některých vzorků dojde při proplachování pícky suchým vzduchem ke ztrátě *povrchové vody*. To pak vede k příliš malému výsledku. V takových případech postupujte podle následujících pokynů:
 - Otevřete zavírací ventil a propláchněte „chladnou zónu“.
 - Zavřete zavírací ventil a propláchněte „horkou zónu“.
 - Pokud je drift konstantní, zahajte titraci a hodnota driftu se automaticky zadá.
- Vložte vzorek kónickým otvorem na lodičku a zasuňte skleněnou lodičku se vzorkem do pícky:

Propláchnutí chladné zóny
nebo zpětné propláchnutí

Propláchnutí horké zóny nebo celý



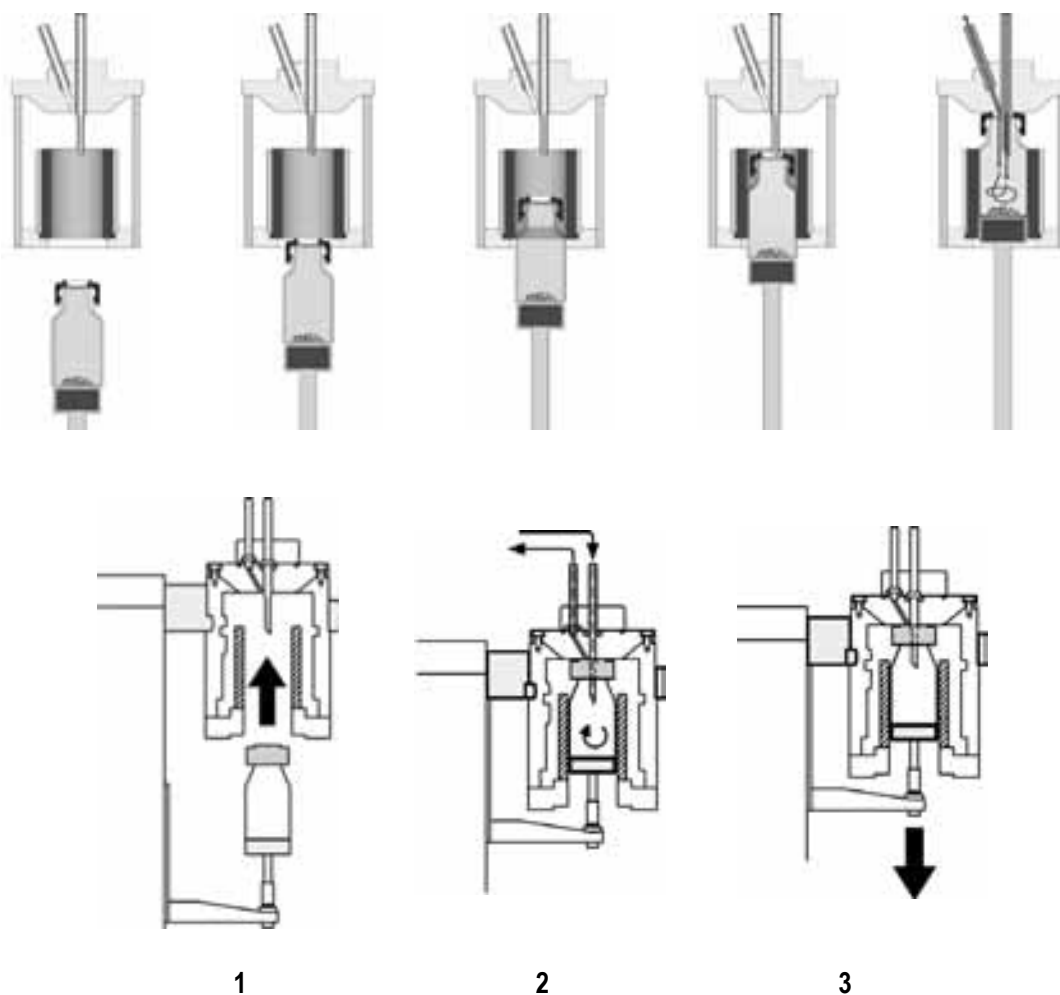
- Pro kontrolu výkonu systému titrátor/sušící pícka můžete použít Karl Fischer standard vody 5,55 % SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®] nebo Karl Fischer standard vody 1 % VWR/VWR/MERCK pro pícku.
- Velké množství odpařené vody nemůže rozpouštědlo zcela absorbovat. K tomu může dojít, pokud titrace začne pouze po úplném odpaření. Při pokusech s metanolem jako rozpouštědlem byla stanovena výtěžnost 98 % pro rychlost toku plynu 166 ml/min. Pokud titrace začala ihned, jakmile se voda začala odpařovat, zvýšila se výtěžnost na 99,7 %.
- Pokud se provádí několik stanovení se stejným rozpouštědlem, je třeba nahradit rozpouštědlo ztracené v proudu plynu. Například u volumetrické Karl Fischer titrace je ztráta metanolu přibližně 3,5 až 4 ml/hod pro teplotu pícky 200 °C a rychlost průtoku 200 ml/min. Odpařování se sníží přidáním etylenglykolu (vyšší bod varu) na maximální poměr rozpouštědla 20–30 %.

7.6.5 Automatický podavač vzorků STROMBOLI s píčkou

Automatický podavač vzorků METTLER TOLEDO Stromboli s píčkou je sušicí píčka pro automatickou Karl Fischer titraci pomocí KF kompaktního volumetrického titrátoru V30, coulometrického titrátoru C30 a titrátorů řady Excellence T70 a T90.

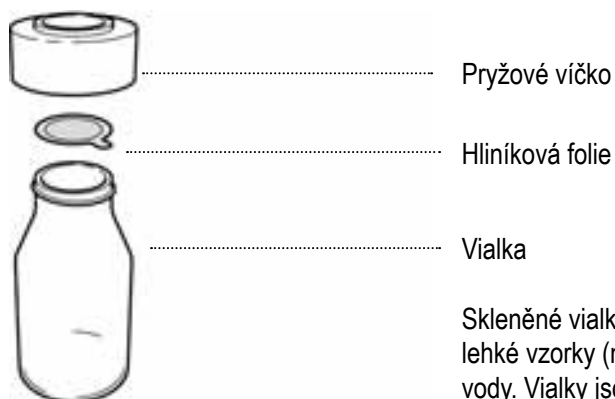
Sušicí píčka je možné používat v teplotním rozsahu 50–300 °C. STROMBOLI je kompletně řízen z titrátoru. Všechny parametry včetně teploty píčky jsou zahrnuty v titrační metodě.

Kromě 14 pozic pro skleněné vialky se vzorky nabízí automatický podavač vzorků METTLER TOLEDO Stromboli s píčkou pozice pro prázdné vialky pro stanovení hodnoty driftu.



Během analýzy série vzorků:

1. Vialky se vzorky se přesouvají nahoru do píčky pomocí zdvihacího zařízení. Vialku těsně uzavře modré pryžové víčko a skleněná trubička pronikne hliníkovou folií. Píčka zahřeje vzorek na nastavenou teplotu.
2. Vialkou se vzorkem projde proplachovací plyn a odpařená voda se přenesse do titrační cely coulometru.
3. Po ukončení analýzy se zdvihací zařízení posune dolů a vialka se vysune z píčky.

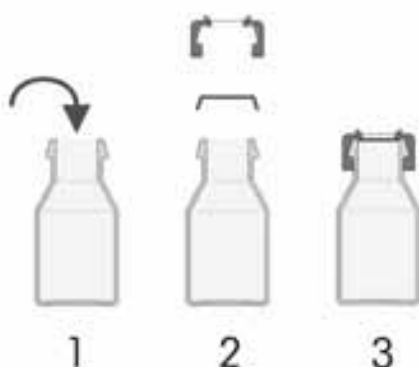
Vialky se vzorkem:

Pryžové víčko

Hliníková folie

Vialka

Skleněné vialky mají velký objem až 25 ml. To je důležité hlavně pro lehké vzorky (například vlákna) nebo pro vzorky s nízkým obsahem vody. Vialky jsou utěsněny samotěsnicí hliníkovou folií a pryžovým uzávěrem.



1

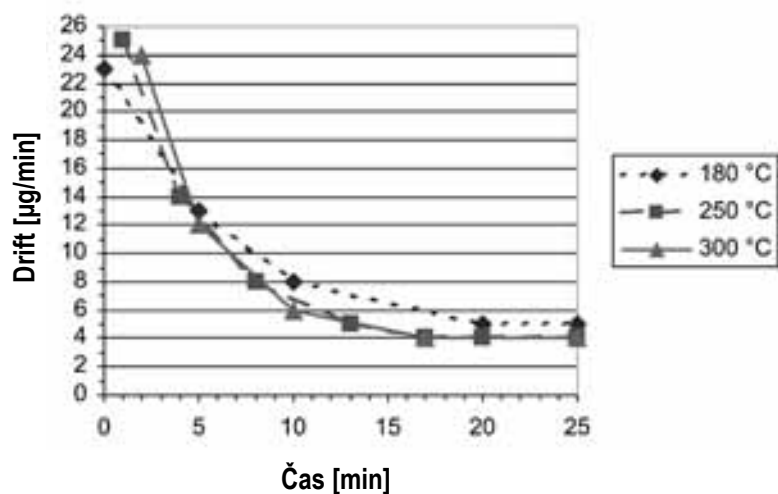
2

3

Stanovení driftu:

Stanovení driftu se provádí pomocí prázdné vialky, která se vloží na první pozici v zásobníku. Hodnota driftu je stanovena při průchodu vlhkosti do titrační cely pomocí proplachovacího plynu.

Pro přesné stanovení hodnoty driftu je třeba nejprve odstranit vlhkost z prázdné vialky. Jak je vidět z následujícího obrázku, zabere to 10 až 20 minut:

Drift při 180–300 °C / 150 ml/min

Stanovení slepé hodnoty:

Slepá hodnota je množství vody obsažené v prázdné vialce (tzn. vlhkost obsažená ve vzduchu ve vialce a adsorbovaná vlhkost na skleněných stěnách vialky) minus množství vody způsobené driftem (tzn. drift × čas).

Slepotu hodnotu je třeba stanovit před každou sérií vzorků, protože vlhkost se může měnit a vlhkost adsorbovaná na skleněných stěnách tedy není vždy stejná.

Optimální slepá hodnota je v rozsahu **70–300 µg vody**.

Důležité:

Po stanovení slepé hodnoty už nemají použité vialky stejné vlastnosti jako „nové“ vialky, takže obsah vlhkosti je o něco nižší. Pro stanovení slepé hodnoty je tedy třeba použít nové vialky (tzn. vialky se stejnými vlastnostmi jako vialky, které již byly naplněny vzorkem).

Stanovení slepé hodnoty a driftu

Obecně platí, že stanovení driftu je třeba provést **před** každou sérií vzorků, jelikož okolní podmínky jsou vždy mírně odlišné (vzdušná vlhkost, vlhkost obsažená ve vialce, průtok plynu apod.).

Pokud se jako kritérium pro ukončení titrace používá **maximální doba titrace** (doporučujeme), je doba analýzy pro stanovení slepé hodnoty a každého vzorku stejná. V takovém případě se bere v úvahu při *stanovení slepé hodnoty* aktuální drift. Pak není potřeba provádět stanovení slepé hodnoty před *každou sérií vzorků*. Takže se nechá použít hodnota driftu uložená z předchozího stanovení.

Bez ohledu na to je třeba provést stanovení driftu *alespoň jednou za den*, aby se provedla kontrola, zda není drift příliš vysoký (tzn. > 15 µg H₂O/min). Pokud by tomu tak bylo, je možné vyměnit silikagel a molekulové síto v lahvích jednotky pro sušení plynu a anolyt v případě coulometrické analýzy.

Analýza více sérií vzorků při různých teplotách

Systém umožňuje spustit analýzu více sérií vzorků na stejném podavači a dokonce při různých teplotách. Pokud je třeba například provést měření různých vzorků plastu s různými teplotami tavení, je možné provést jejich analýzu při různých teplotách pomocí stejné metody. Pro každou sérii vzorků obsahuje metoda takzvanou smyčku. Na začátku metody můžete zadat počet vzorků v sérii pro každou smyčku. Smyčky proběhnou jedna za druhou a vzorky ve smyčkách jsou zpracovány jeden za druhým. Pokud se teplota následných smyček liší, zůstane vialka s posledním vzorkem v pince, dokud se neustálí teplota pro další smyčku a drift je nízký a stabilní. První vzorek z další smyčky je pak přenesen do pícky a zahájí se stanovení obsahu vody. Titrátory V30 (M313) a C30 (M396) zahrnují speciální metody METTLER TOLEDO pro analýzu více sérií vzorků. Tyto šablony metod jsou založeny na specifické Karl Fischer metodě s názvem „Stromboli“.

Slepá hodnota může být také závislá na teplotě. V takovém případě je možné provést stanovení slepé hodnoty mezi dvěma sériemi měření. Nová slepá hodnota se automaticky použije pro korekci slepé hodnoty. Pro co nejpřesnější stanovení slepé hodnoty je možné provést několik měření slepé hodnoty jedno po druhém ve smyčce vzorků a na základě výsledků stanovit průměrnou hodnotu. Stejným způsobem je pak možné na konci série vzorků opět provést měření slepé hodnoty a porovnat ji s hodnotou stanovenou na počátku.

S rychlou změnou okolních podmínek se může rychle měnit i hodnota driftu. Měřením driftu na konci série vzorků nebo mezi jednotlivými sériemi vzorků můžete zkontrolovat, zda je drift konstantní a novou hodnotu driftu použít pro další sérii vzorků.

Komentáře k použití podavače vzorků STROMBOLI s píčkou:

- 1 Průtok plynu nastavte na 40–60 ml/min. Vstupní hadička obsahuje T-kus, který zajišťuje únik plynu. To je nutné proto, aby Karl Fischer rozpouštědlo nebo anolyt nebyly nasáty do horké vialky když zařízení Stromboli není správně vypnuto a je ještě příliš horké.
- 2 Místo T-kusu zmíněného v bodu 1 je možné použít volitelný 3/2-cestný ventil, který je automaticky řízen pomocí podavače SROMBOLI. Tento ventil se používá zejména v případě použití zdroje inertního plynu, jelikož za normálního provozu zajišťuje bezúnikový průtok inertního plynu. Při náhlém výpadku elektrického proudu se ventil přepne, takže se uzavře přívod inertního plynu a systém je naplněn okolním vzduchem. Nedojde tedy ke ztrátě drahého inertního plynu a v systému nevznikne vakuum, které by způsobilo zpětné nasátí anolytu do horké pícky.
- 3 *Karl Fischer coulometr C30*: Interní sušící patrona generační elektrody je třeba vyměnit za externí zahnutou sušící patronu. Odpařené rozpouštědlo pak nekondenzuje v sušící hadičce a neodkapává do katodové části.
- 4 Podavač vzorků STROMBOLI umožňuje nejen stanovení pevných látek, ale také kapalných látek. Tyto látky jsou částečně odpařeny (např. motorový olej) nebo zcela odpařeny (např. toluen, viz seznam výsledků). Pro zajištění probublávání plynu do kapaliny se používá speciální (dlouhá) skleněná trubička pro přívod plynu.
- 5 Množství vlhkosti ulpívající na skleněném povrchu vialky silně závisí na předchozí manipulaci s vialkou (čištění, sušení a skladování). To má velký vliv na slepou hodnotu a tudíž i na výsledek měření. Vialky, které prošly odlišnou manipulací, mohou vykazovat rozdíly ve slepé hodnotě 50–150 µg vody.
- 6 Pro měření série vzorků použijte stejné vialky jako pro stanovení slepé hodnoty.
- 7 Vyčištěné nebo použité vialky ponechejte před použitím odstát přes noc v podmínkách pro kondicionování.
- 8 Pro kontrolu systému titrátor/sušící pícka můžete použít Karl Fischer standard vody SIGMA-ALDRICH HYDRANAL® 5,55 % nebo Karl Fischer standard vody 1% VWR/VWR/MERCK pro pícku. Tento test slouží i pro kontrolu těsnosti pícky a připojovacích hadiček.

Příklady:

| Vzorek | Výsledek [ppm] | Počet vzorků | srel [%] | T [°C] | Max. doba [s] | Komentáře |
|---|----------------|--------------|------------|----------------|---------------|---|
| Kyselina polymléčná 0,5g | 2589 | 3 | 1,1 | 160, vzduch | – | Stir time: 600s, Max time: 300 s, rel. Drift: 3 µg/min |
| Polymer ABS-50 T 10014, 3g | 736 | 5 | 1,1 | 190, dusik | 300 | Stir time: 900 s, Delay time: 300 s |
| Polymer ABS-50 T 10014, 2g | 1312 | 13 | 0,9 | 170, dusik | 300 | Stir time: 900 s, Delay time: 300 s |
| Motorový olej, 1120/03 (AA), 2g | 241 261 | 3 4 | 4,4 7,9 | 165, vzduch | 1500 | Stir time: 60 s, Delay time: 300 s. Velmi pomalé odpařování, není rychlejší při 180 °C, nad 180 °C rozklad |
| Motorový olej, 1034/03 (AA), 1,5g | 426 438 | 4 3 | 2,7 4,5 | 180, vzduch | 1800 | Stir time: 60 s, Delay time: 300 s. Velmi pomalé odpařování, nad 180 °C rozklad |

8 Výsledky měření

8.1 Rozlišení a mez detekce

V následující tabulce jsou uvedeny *teoreticky nejmenší* přírůstky proudu (coulometrický Karl Fischer titrátor) a titrantu (volumetrický Karl Fischer titrátor), které je možné dosáhnout při daných technických parametrech přístrojů. Jedná se tedy pouze o indikativní hodnoty:

| | C20/C30, kompaktní coulometrický přístroj | V20/V30, kompaktní volumetrický titrátor |
|-----------------------------------|--|--|
| Teoreticky nejmenší přírůstek | 0,1 mC (100 mA×1ms) Teoreticky: 0,01 µg H ₂ O Rozlišení: <0,1µg H ₂ O | Rozlišení: 20 000 kroků byrety, 5 ml byreta: 0,25 µl c=5 mg H ₂ O/ml: 1,25 µg H₂O/krok |
| Mez detekce (mez detekce, LOD) | 10 µg Příklad: 10 g vzorku → stanovení 1 ppm Předpoklady: – Pro tvorbu jodu se používá proud – Vytvořený jod reaguje ze 100% pouze s vodou. | Rozlišení 50 × 5ml byreta: 12,5 µl c=5 mg H ₂ O/ml: 62,5 µg H₂O Příklad: 5 g vzorku → stanovení 12,5 ppm |

Teoreticky nejmenší přírůstek proudu, který je možné vytvořit pomocí kompaktních coulometrů C20/C30 je 0,10712 mC, což odpovídá 0,01 µg vody. Dosažitelné rozlišení je o řád menší než 0,1 µg H₂O, zatímco mez detekce je přibližně 10 µg vody na vzorek. To znamená, že u 10 g vzorku je možné stanovit 1 ppm vody.

U kompaktních volumetrických titrátů V20/V30 závisí mez detekce hlavně na:

- Rozlišení pohonu byrety, tzn. maximálním počtu kroků, které je možné provést pomocí krokového motoru.
- Objemu byrety. Obecně se pro Karl Fischer volumetrické titrace používá 5 ml byreta.
- Koncentraci titrantu.

8.2 Správnost měření

Správnost měření silně závisí na technických parametrech přístrojů a také na několika parametrech uvedených v předchozích kapitolách:

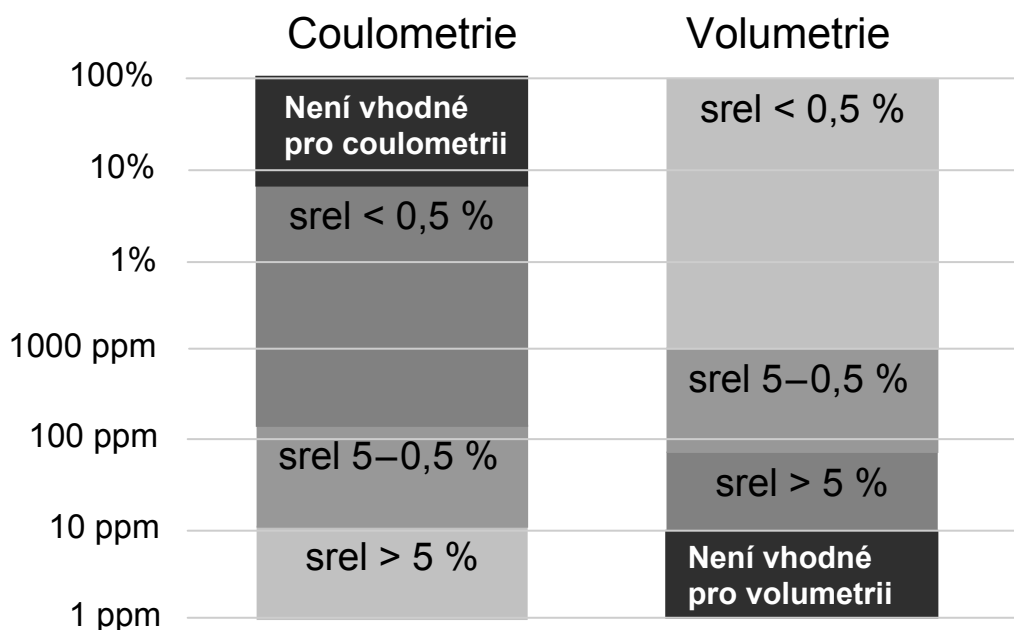
1. Odběr vzorku (včetně vhodného skladování, podle potřeby)
 2. Manipulace se vzorkem a jeho příprava
 3. Očekávaném obsahu vody a volbě vhodného přístroje
 4. Volbě optimální velikosti vzorku
 5. Podmínkám Karl Fischer čidla (stáří čidel, předtitrace, nízká hodnota driftu atd.)
 6. Těsnosti titrační nádoby a hadiček
 7. Kondicionování indikační elektrody
 8. V případě coulometrického Karl Fischer titrátoru pak na stavu generační cely
 9. Nastavení parametrů v titrační metodě
- atd.

Pro kontrolu kvality měření a shody naměřeného a skutečného obsahu vody ve vzorku se provádí titrace standardů vody nebo titrace vzorků se známým obsahem vody. Správnost měření závisí na různých faktorech a je vysvětlena v předchozích kapitolách. Klíčovými faktory jsou optimální řízení titrace, obsah vody a celkové množství vzorku.

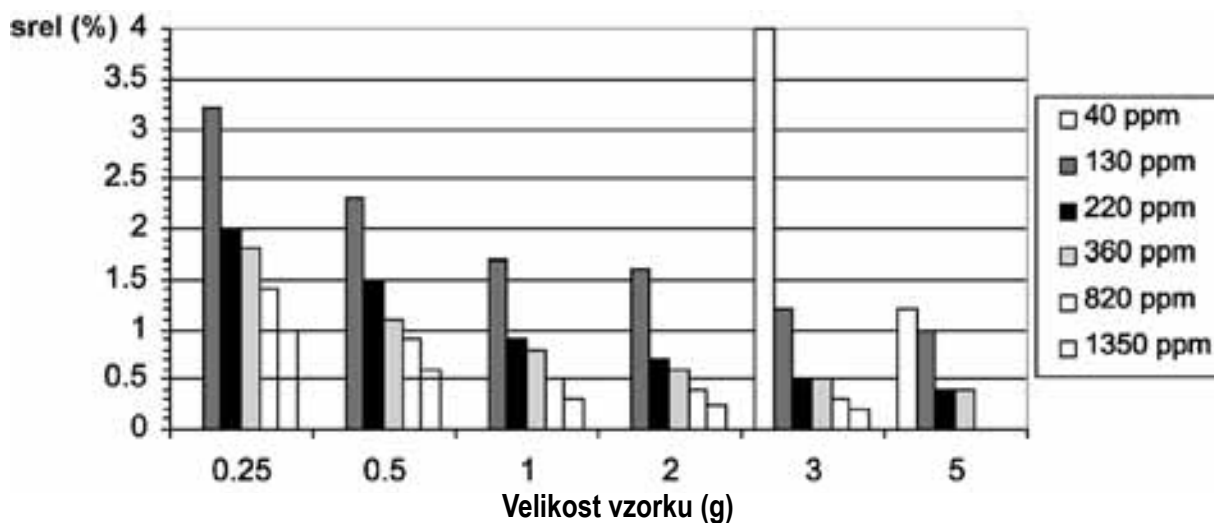
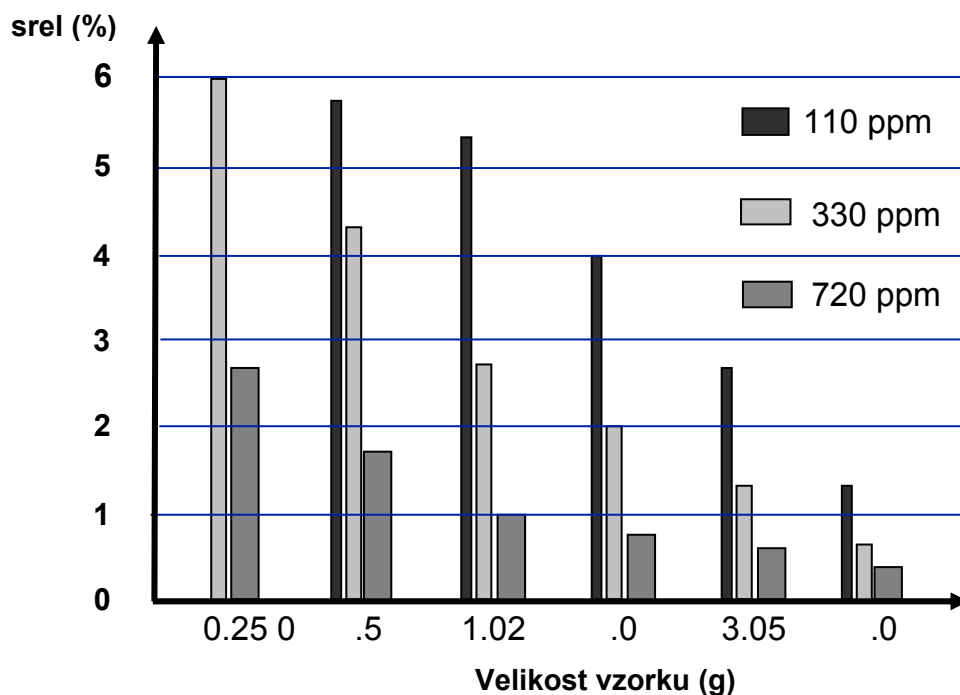
8.3 Opakovatelnost

Blížkost výsledků následného měření stejného vzorku několikrát po sobě je možné kvantitativně vyjádřit jako směrodatnou relativní odchylku (srel) vyjádřenou v %. Za podmínek testu pro opakovatelnost je možné dosáhnout s optimálním množstvím vzorku a řízením analýzy následujících hodnot.

V grafu je znázorněna směrodatná relativní odchylka pro různý obsah vody. Obecně se opakovatelnost série vzorků zhoršuje s poklesem obsahu vody. Pokud je obsah vody menší než 10 ppm, nedoporučuje se pro jeho stanovení použít volumetrická technika.



V následujících grafech je uvedena směrodatná relativní odchylka srel (%) několika sérií vzorků s různým obsahem vody jako funkce závislosti na velikosti vzorku:

Relativní směrodatná odchylka srel vs. velikost vzorku pro stanovení různého obsahu vody:*Karl Fischer coulometrie**Karl Fischer volumetrická titrace:*

V obou případech se při poklesu velikosti vzorku zhoršuje relativní směrodatná odchylka. Pro dosažení přesných výsledků je tedy nutné použít optimální velikost vzorku. Optimální opakovatelnosti výsledků měření dosáhnete, pokud zvýšíte velikost vzorků pro nízký obsah vody.

9 Interference

9.1 Vliv teploty

Teplotní vlivy na Karl Fischer titrant

Karl Fischer titranty se skládají z přibližně 90 z metanolu nebo etanolu. Jejich objem se výrazně zvyšuje při růstu teploty a stejně tak se snižuje jejich koncentrace. S.Eberius (3) specifikoval pro metanolové Karl Fischer roztoky korekční faktor 0,0012 na stupeň Celsia. Podle normy ISO 760 znamená vzrůst teploty o 1 °C pokles koncentrace o 0,1%.

Při růstu teploty titrant (a zejména dvousložkové Karl Fischer rozpouštědlo) může ztrácet oxid siřičitý. Rostoucí teplota způsobí vznik bublinek v hadičkách s titrantem. Čím rychleji se byreta plní, tím je tento negativní vliv výraznější.

Tyto titrátory umožňují definovat rychlost plnění byrety zvlášť pro každý titrant, tzn.:

| Teplota / °C | <15 | 15–30 | >30 |
|--|-----|-------|-----|
| Rychlost plnění jednosložkového Karl Fischer volumetrického titrantu / % | 100 | 100 | 70 |
| Rychlost plnění dvousložkového Karl Fischer volumetrického titrantu / % | 80 | 60 | 40 |

Titrace při nízkých teplotách

Pro eliminaci vedlejších reakcí je možné provést Karl Fischer titrace při nízké teplotě. Obsah vody v peroxidech je možné například provést při teplotě –40 °C. Pro tento typ měření je třeba použít dvousložkové činidlo, protože rychlost reakce jednosložkového činidla je při této teplotě příliš pomalá.

Titrace při vysokých teplotách

Zvýšením titrační teploty se urychluje rozpouštění vzorku nebo extrakce vody ze vzorku a tím se zkracuje i doba titrace. Titrace při vyšší teplotě jsou efektivní pro analýzu potravinářských produktů, jako jsou cukry, mouka, bramborové lupínky, oříšky apod. Maximální teplota závisí na bodu varu činidla (bod varu metanolu je 64 °C, bod varu etanolu je 78 °C).

9.2 Vedlejší reakce

Vedlejší reakce znehodnocují výsledky měření a mohou se při titraci objevovat paralelně s hlavní Karl Fischer reakcí. Výsledky měření mohou ovlivnit hlavně tři vedlejší reakce:

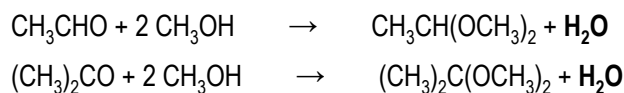
1. Reakce s metanolem, CH₃OH
 - Aldehydy a ketony reagují s metanolem a vzniká *další voda*
 - Esterifikace karboxylové kyseliny a vzniká *další voda*
2. Reakce s vodou, H₂O
 - Ketony a aldehydy reagují s oxidem siřičitým, zásadou a vodou (tj. *dojde ke spotřebě vody*).
3. Reakce s jodem, I₂
 - Reakce jodu s oxidy, hydroxidy, uhlovodíky, aminy, kyselinou askorbovou a merkaptany vede k vyšší *spotřebě jodu* a stanovení vyššího obsahu vody.

9.2.1 Reakce s metanolem

Aldehydy a ketony:

Metanol, CH₃OH, reaguje s *aldehydy* (R-CHO) a *ketony* (R-CO-R) a vzniká voda a *acetaly* (CH₃-CH(OR₂)₂) a (CH₃)₂C(OR₂)₂; druhá látka bývá také nazývána *ketal*):

Vznik acetalů:

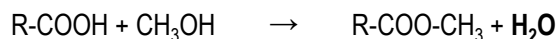


Řešení:

- Pro aldehydy a ketony použijte speciální činidla (nazývají se K činidla). Tyto látky obsahují jiné alkoholy než metanol.
- Bez ohledu na tato činidla přesto dochází k vedlejším reakcím. Při každém stanovení acetonu se například zvýší drift před titrací. Čím větší je vzorek, tím větší je drift. Proto doporučujeme provést stanovení malého množství vzorku a rozpouštědlo vyměnit po každých dvou až třech vzorcích.

Esterifikace:

Metanol, CH₃OH, reaguje za přítomnosti silných kyselin (například kyselina sírová) s karboxylovou kyselinou (R-COOH) a vzniká ester (R-O-CO-CH₃) a další voda:



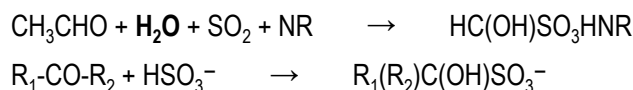
Řešení:

- Vzorek před Karl Fischer titrací nejprve neutralizuje pomocí vhodné zásady (imidazol).

9.2.2 Reakce s vodou

K další vedlejší reakci (*bisulfitová adice*) dochází v případě, že v roztoku se nacházejí *aldehydy* a *ketony* za přítomnosti SO₂. Během tohoto procesu dochází ke spotřebě vody.

Bisulfitová adice:



Poznámka: SO₂ + H₂O = HSO₃⁻ + H⁺

Řešení:

- Titraci zahajte ihned po přidání vzorku.
- Proveďte rychlou titrací předávkováním 90% spotřeby titrantu.

To způsobí rychlé provedení titrace, ještě než dojde k bisulfitové adici. Parametr „Autostart“ umožňuje automatické spuštění titrace po přidání vzorku a detekci vody.

9.3 Reakce s jodem

Karl Fischer reakce je redox reakce s jodem jako oxidačním činidlem. Jod tedy může reagovat se snadno oxidovatelnými látkami. Na druhou stranu je u některých vzorků jod redukován oxidem siřičitým (například oxidy). Obě vedlejší reakce způsobují *nadbytečnou spotřebu jodu* a chybné vyšší výsledky.

Následující látky mohou reagovat s jodem:

| | | |
|--|---|--|
| Kyselina askorbová | Arsenitan, AsO_2^- | Arseničnan, AsO_4^{3-} |
| Kyselina boritá, H_3BO_3 | Tetraboritan, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ | Uhličitany, CO_3^{2-} |
| Disiřičitan, $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ | Železité soli | Hydrazin, N_2H_4 a jeho deriváty |
| Hydroxid, OH^- | Hydrogenuhličitan, HCO_3^- | Měďné soli |
| Merkaptany, R-SH | Dusitan, NO_2^- | Oxidy, např. CaO, MgO, MnO_2 |
| Peroxid, R-O-O-R | Seleničitan, SeO_3^{2-} | Silanoly, $\text{R}_3\text{-Si-OH}$ |
| Siřičitan, SO_3^{2-} | Teluričitan, TeO_3^{2-} | Thiosířany, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ |
| Cínaté soli | | |

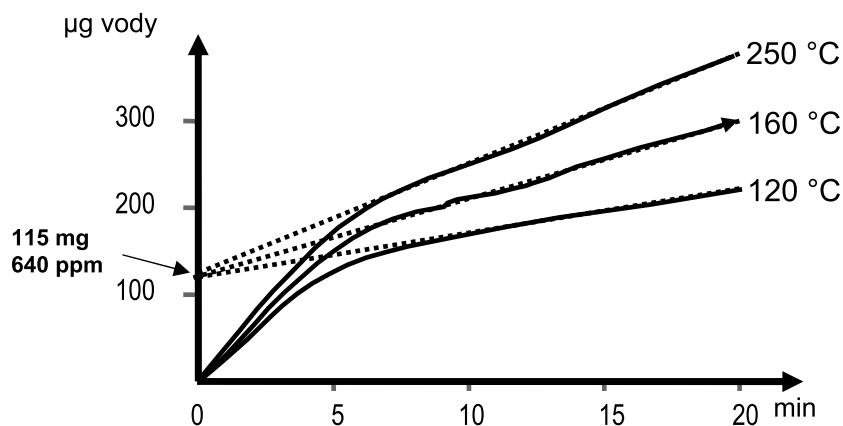
Řešení:

Titrace podle Karl Fischera pro většinu těchto roztoků je možné provést pomocí *sušící pícky* nebo pomocí *externí extrakce*.

9.4 Příklad: přehodnocení vedlejších reakcí

Stanovený obsah vody je příliš vysoký, pokud se vyskytnou dříve popsané vedlejší reakce. To platí i v případě použití sušící pícky a pomalého rozkladu vzorku. Bez ohledu na to je možné provést přehodnocení na správné výsledky a jejich grafickou extrapolací.

Příklad: Stanovení vody v červených polypropylenových vláknech



Stanovení bylo prováděno po dobu 20 minut (max. time) v sušící píckce nastavené na 120 °C, 160 °C a 250 °C. Byly získány následující výsledky:

| 120 °C | 160 °C | 250 °C |
|----------|----------|----------|
| 1186 ppm | 1442 ppm | 1955 ppm |

Křivka závislosti objemu na čase jasně indikuje výskyt vedlejších reakcí, které se zrychlují s rostoucí teplotou. „Obsah vody“ se zvyšuje s teplotou. Při přehodnocení pomocí PC softwaru LabX[®] titration je možné získat aktuální obsah vody extrapolací titrační křivky do času $t = 0$ min (zeleně tečkovaná čára). Obsah je 115 mg a to odpovídá obsahu vody 640 ppm na vzorek o hmotnosti 0,18 g. Extrapolovaný výsledek byl potvrzen externí extrakcí v metanolu. Ve skutečnosti byl výsledek získáný touto metodou **610 ppm**.

10 Odstranění potíží

10.1 Coulometrie

| Problém | Možná příčina a odstranění problému |
|---|--|
| Anolyt nemá jasně žlutou barvu, ale je tmavě žlutý nebo hnědý | <ul style="list-style-type: none"> – Vyčistěte platinové hroty indikační elektrody papírovým ubrouskem. – Indikační elektroda není zapojená. – Indikační elektroda je vadná. |
| Po předtitraci čerstvého anolytu je drift příliš vysoký | <p><i>Titrační stojan není chráněn proti vlhkosti</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte molekulové síto a silikagel v sušící patroně. – Zkontrolujte úplnou těsnost titračního stojanu. – Promažte kónické spoje. |
| Během standby titrace zůstává drift příliš vysoký | <p><i>Vlhkost z katodové části a diafragma</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte anolyt. – Přidejte malé množství jednosložkového Karl Fischer titrantu do katolytu. – Hladina anolytu by měla být vyšší než u katolytu. – Vyčistěte titrační nádobku a generační elektrodu a vysušte je při teplotě 50–80 °C. – Zkontrolujte těsnost titračního stojanu. <p><i>Pícka:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte molekulové síto a silikagel v jednotce pro sušení plynu. |
| Po titraci vzorku je drift příliš vysoký | <p><i>Vedlejší reakce s anolytem</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte jinou metodu. <p><i>Pícka: voda se nevypařila úplně</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Zvyšte teplotu pícky. – Zvyšte dobu odpařování, tzn. zvyšte t(max) |
| Dlouhá doba titrace, titrace nemůže skončit | <p><i>Chybné řídicí parametry</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Jako parametr ukončení titrace použijte rel. drift stop. – Zvyšte hodnotu pro rel. drift stop. – Zvyšte hodnotu koncového bodu. <p><i>Pícka: voda se odpařuje velmi pomalu a nepravidelně</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Jako parametr ukončení titrace použijte t(max). – Použijte vyšší teplotu pícky. – Prodlužte dobu odpařování (zvyšte tmax). – Použijte menší vzorek. |
| Velmi dlouhá předtitrace | <p><i>Vlhký anolyt</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte anolyt. |
| Špatná opakovatelnost | <p><i>Množství vzorku je příliš malé</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Zvyšte množství vzorku tak, aby bylo přítomno přibližně 1 mg vody/vzorek. <p><i>Rozložení vody ve vzorku je nehomogenní</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Homogenizujte vzorek. Pokud to je možné, zvyšte jeho množství. <p><i>Chybná příprava vzorku a chybné přidání vzorku</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Opakovatelnost silně závisí na vhodné přípravě a přidání vzorku. To platí zejména při nízkém obsahu vody (< 1000 ppm). |

| Problém | Možná příčina a odstranění problému |
|--|---|
| Hodnoty jsou příliš nízké | <p><i>Titrace byla ukončena příliš brzy</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Snižte hodnotu rel. drift stop. – Zvyšte tmin (minimální doba titrace). <p><i>Neúplný přídavek vzorku</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte zpětné vážení. – Vzorek přidejte do KF činidla, nerozstříkejte ho na stěny titrační cely. <p><i>Vzorek není rozpuštěný (emulze)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte anolyt. – Přidejte do anolytu chloroform nebo jiné rozpouštědlo (maximálně 30 %), aby se vzorek rozpustil. <p><i>Pícka:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte vyšší teplotu pícky. – Prodlužte dobu odpařování (zvyšte tmax). – Použijte menší vzorek. |
| Hodnoty jsou příliš vysoké | <p><i>Titrace byla příliš rychlá → přetitrování</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte nebo změňte anolyt – Vyčistěte titrační celu a indikační elektrodu <p><i>Chybná příprava a přídavek vzorku</i></p> <p>Vzorky s nízkým obsahem vody (<1000 ppm) jsou vždy hygroskopické. Pokud není příprava a přídavek vzorku provedena pečlivě, dojde ke kontaminaci vzorku vzdušnou vlhkostí.</p> <p><i>Pro vzorky s velmi nízkým obsahem vody < 30 ppm</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte fixní generační proud 100 mA – Použijte opatrný start. <p><i>Pícka</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorek není tepelně stabilní. Použijte nižší teplotu pícky. – Vzorek se oxiduje. Použijte jako proplachovací plyn dusík. |
| Kontrola coulometru, mimo tolerance, špatná reprodukovatelnost | <p><i>Pomocí standardu vody 1,0 nebo 0,1 mg/g</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Příliš vysoká hodnota: viz nahoře – Příliš nízká hodnota: viz nahoře. Pokud to nepomůže, coulometr musí být najustován. |
| Kontrola sušicí pícky, mimo tolerance, špatná reprodukovatelnost | <p><i>Pomocí standardu vody Karl Fischer Oven 1% při 170 °C, 10–15 minut</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Kontrola driftu a slepé hodnoty. – Použijte větší vzorek až 0,2–0,3 g |
| Platinové části generátoru zčernají | <p><i>Generační elektroda je kontaminovaná</i></p> <p>Černé zbarvení nelze odstranit. Nemá žádný vliv na výsledky měření.</p> |
| Varování: „Conductivity too low“ | <p><i>Anolyt má nízkou vodivost</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte anolyt <p><i>Pokud to nepomůže, zkontrolujte generační elektrodu.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte nebo opravte generační elektrodu, pokud je vadná. |

10.2 Volumetrická Karl Fischer titrace

| Problém | Možná příčina a odstranění problému |
|---|--|
| Titrační roztok je tmavý | <i>Přetitrováno</i> – Vyčistěte platinové hroty elektrody papírovým ubrouskem. |
| Po předtitraci čistým rozpouštědlem je drift příliš velký | <i>Titrační stojan není chráněn proti vlhkosti</i> – Vyměňte molekulové síto a silikagel v sušící patroně. – Zkontrolujte úplnou těsnost titračního stojanu. – Promažte kónické spoje. <i>Kondicionujte titrační stojan</i> – Protřepejte titrační nádobku. |
| Během standby titrace zůstává drift příliš vysoký | <i>Titrační stojan není chráněn proti vlhkosti</i> – Vyměňte molekulové síto a silikagel v sušící patroně. – Zkontrolujte úplnou těsnost titračního stojanu. – Promažte kónické spoje. <i>Pícka:</i> – Vyměňte molekulové síto a silikagel v jednotce pro sušení plynu. |
| Po titraci vzorku je drift příliš vysoký | <i>Vzorek s úplně nerozpustil a nepřetržitě uvolňuje vodu</i> – Použijte delší dobu míchání nebo jiné rozpouštědlo, které rozpustí vzorek nebo extrahuje vodu rychleji. <i>Vedlejší reakce vzorku s Karl Fischer činidlem</i> – Použijte jinou metodu, například externí extrakci, sušící pícku apod. <i>Pícka: voda se nevypařila úplně</i> – Zvyšte teplotu pícky. – Zvyšte dobu odpařování, tzn. zvyšte t(max). |
| Dlouhá doba titrace, titrace nikdy neskončí | <i>Chybné parametry pro ukončení titrace</i> – Použijte jako parametr ukončení titrace rel. drift stop. – Zvyšte hodnotu relativního driftu pro ukončení titrace. – Použijte tmax (maximální doba titrace). – Zvyšte koncový bod. <i>Pícka: voda se odpařuje velmi pomalu a nepravidelně</i> – Jako parametr ukončení zvolte t(max). – Použijte vyšší teplotu pícky. – Prodlužte dobu odpařování (zvyšte tmax). – Použijte menší vzorek. |
| Špatná opakovatelnost výsledků | <i>Množství vzorku je příliš malé</i> – Zvyšte množství vzorku tak, aby bylo přítomno přibližně 10 mg vody/vzorek. <i>Rozložení vody ve vzorku je nehomogenní</i> – Homogenizujte vzorek. Pokud to je možné, zvyšte jeho množství. <i>Chybné řídicí parametry</i> – Zkontrolujte a optimalizujte řídicí parametry. <i>Nízký obsah vody</i> – Opakovatelnost silně závisí na vhodné přípravě a přidání vzorku. To platí zejména při nízkém obsahu vody (< 1000 ppm). |

| Problém | Možná příčina a odstranění problému |
|---|---|
| Hodnoty jsou příliš nízké | <p><i>Titrace byla ukončena příliš brzy</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Snižte hodnotu rel. drift stop. – Zvyšte tmin (minimální doba titrace). <p><i>Neúplný přídavek vzorku</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte zpětné vážení. <p><i>Vzorek není rozpuštěný</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte rozpouštědlo. – Přidejte chloroform nebo jiné rozpouštědlo do metanolu, který rozpustí vzorek. <p><i>Pícka:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte vyšší teplotu pícky. – Prodlužte dobu odpařování (zvyšte tmax). – Použijte menší vzorek. |
| Hodnoty jsou příliš vysoké | <p><i>Řídící parametry příliš rychlé (= mírné přetitrování)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Snižte dVmax a dVmax faktor. <p><i>Chybná příprava a přídavek vzorku</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorky s nízkým obsahem vody (< 1000 ppm) jsou vždy hygroskopické. Pokud není příprava a přídavek vzorku provedena pečlivě, dojde ke kontaminaci vzorku vzdušnou vlhkostí. <p><i>Pro vzorky s velmi nízkým obsahem vody < 400 ppm</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Použijte titrant 2 nebo 1 mg/ml. <p><i>Pícka</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vzorek není tepelně stabilní. Použijte nižší teplotu pícky. – Vzorek se oxiduje. Použijte jako proplachovací plyn dusík. |
| Výsledky v sérii postupně klesají | <p><i>Rozpouštěcí kapacita rozpouštědla je vyčerpána</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte rozpouštědlo nebo použijte čerstvé rozpouštědlo po každém vzorku. |
| Velmi pomalá titrace dvousložkovým titrantem | <p><i>V rozpouštědle už není žádný oxid siřičitý.</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Vyměňte rozpouštědlo. |
| Chybné nebo silně kolísavé hodnoty koncentrace při stanovení vody | <p><i>Použití vody jako standardu vyžaduje zkušenost a praxi</i></p> <p>Použití vody pro stanovení koncentrace v případech, kdy je požadováno získání opakovatelných a přesných výsledků, vyžaduje zkušenost. Stanovení koncentrace pomocí vinanu sodného nebo standardu vody 10,0 je snazší a spolehlivější metoda.</p> |
| Zvýšení hodnoty při stanovení koncentrace pomocí vinanu sodného | <p><i>Vinan sodný má pouze omezenou rozpustnost.</i></p> <p>V metanolu max. 0,12 g ve 40 ml.</p> <ul style="list-style-type: none"> – Rozpouštědlo často vyměňujte. Stanovení koncentrace je správné pouze v případě, že byl vinan sodný kompletně rozpuštěn. |
| Kontrola sušící pícky, mimo limit, špatná reprodukovatelnost | <p><i>Pomocí standardu vody Karl Fischer Oven 5,55 % při 220 °C, 15–20 minut</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Kontrola driftu a slepé hodnoty. – Zvětšete množství vzorku až na 0,4 g. |

11 Karl Fischer titrace: metoda

11.1 Pevné vzorky

11.1.1 Organické chemické látky

| Látka | Příklad | Metoda |
|---------------------------------------|---|----------------------------|
| Acetaly | $R_1-CH-(OR_2)_2$ | V2, C20 |
| Aldehydy | chlorbenzaldehyd, nitrobenzaldehyd | V11, C0 |
| Mono/ polyalkoholy | > C ₁₂ stearylalkohol, difenylmetanol | V2, V3, V4, C20 |
| Aminy | <i>Slabě zásadité</i> pK _a < 8: imidazol, indol, karbazol | V2, C20 |
| | <i>Silně zásadité:</i> aminopyridin | V16, C0 |
| | <i>Reakce s metanolem:</i> naftylamin, anisidin, toluidin | V10, C0 |
| | <i>Oxidovatelný jodem:</i> aminofenol | V0, C0 |
| Karbamáty | RO-CONH ₂ | V2,V3,V4 |
| Amidy karboxylových kyselin | R-CONR': Benzamid, stearamid | V2, V3, V4, C20 |
| Mono/poly karboxylové kyseliny | <i>Slabě kyselé:</i> kyselina benzoová | V2, V3, V4, C20 |
| | <i>Silně kyselé:</i> kyselina malonová, kyselina šťavelová | V15, C20 |
| | <i>Oxidovatelný jodem:</i> kyselina askorbová | V0, C0 |
| Etery | Lineární a cyklické | V2, V4, V5, C20 |
| Estery | Ester kyseliny karboxylové R-COOR' Anhydridy karb. kyselin ROCOOR' | V2, V3, V4, C20 |

| Látka | Příklad | Metoda |
|--------------------------------|--|---------------------------------|
| Halogenované uhlovodíky | R-Cl, R-Br, R-I | V2, V4, V5, C20, C22 |
| Izokyanáty | R-NCO | V2, V4, V8, C20 |
| Ketony | Benzofenon | V10, C24 |
| Uhlovodíky | >C ₁₂ bifenylyl, antracen, pyren, naftalen | V4, V5, C20, C22 |
| | >C ₂₀ asfalt, bitumen | V3, V7 |
| Nitro sloučeniny | Dinitrobenzen, nitrotoluen, nitrochlorbenzen | V2, V3, C20 |
| Peroxidy | Dialkylperoxid R-OO-R, Alkylperoxid R-OOH | V2, V3, V4, C20 |
| | Diacylperoxid | V0, C0 |
| Fenoly | <i>Nízká hodnota pK_a:</i> fenol, kresol, kyselina salicylová | V2, C20 |
| | <i>Vysoká hodnota pK_a:</i> 2-chlorofenol, o-kresol | V15 |
| | <i>Vedlejší reakce:</i> naftol, aminofenol | V0, C0 |
| Sloučeniny síry | Aromatické/alifatické kyseliny síry Sulfidy R-S-R' Disulfidy R-SS-R' Thiokyanáty R-SCN | V2, V4, V5, C20 |
| | Merkaptany | V0, C0 |

11.1.2 Anorganické chemické látky

| Látka | Příklad | Metoda |
|--|--|---|
| Sloučeniny arsenu | Na ₂ HAsO ₃ , NaAsO ₂ | V30 C30 |
| Hydrogen-uhličitaný, uhličitaný | KHCO ₃ , NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ | V34 C32 |
| Sloučeniny boru | B ₂ O ₃ , HBO ₃ , H ₃ BO ₃ | V31 C32 |
| Hydroxidy, oxidy | NaOH, KOH, MgO, CaO | V21, V32, C21, C34 |
| Halogenidy | NaCl, KI, CaCl ₂ , MgCl ₂ | V2, V32, C20, C34 |
| | Mědné soli: CuCl | V31, C33 |
| Dusičnany | NaNO ₃ , NH ₄ NO ₃ | V2, V31, C20, C32 |

| Látka | Příklad | Metoda |
|-----------------------------|--|------------------------------------|
| Dusitany | NaNO ₂ | V31, C32 |
| Fosfáty | NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ | V2, V31, C20, C32 |
| | Terc. fosfáty, např. Na ₃ PO ₄ | V15, V31, C32 |
| Křemičité sloučeniny | Oxid křemičitý, dioxid křemičitý | V2, V32, C20, C34 |
| | Silanoly R ₃ Si(OH) | V10 |
| Sírany | Na ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ | V2, V32, C21, C34 |
| Thiosírany | Na ₂ S ₂ O ₃ , NaSO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₅ | V2, V31, C20, C32 |
| Cínaté soli | SnCl ₂ | V31, C32 |

11.1.3 Technické produkty – organické

| Látka | Příklad | Metoda |
|--------------------------|--|-------------------------------------|
| Agrochemikálie | Insekticidy, fungicidy, herbicidy | V2 |
| Barviva | <i>Rozpuštěná:</i> barviva na vlnu, indikátory atd. | V2 |
| | <i>Nerozpuštěná:</i> pigmenty, disperzní barviva | V2, V8 |
| Kosmetika | Krémy, mléka | V4, V5 |
| | Rtěnky | V5 |
| | Mýdla | V2 |
| | Zubní pasta | V20 |
| Lepidla | Univerzální lepidla | V2 |
| | Kaučukové lepidlo | V5 |
| Plastové polymery | Polyethylen, PVC, polypropylen, polyamidy, polystyren, polyuretan atd. | V30, V31, C31, C32 |

| Látka | Příklad | Metoda |
|-------------------------------|---|-----------------|
| Petrochemické látky | Vosky, parafíny, leštidla na boty, lyžařské vosky | V12, C0 |
| | Asfalt, bitumen | V7 |
| | Lubrikační gely, víceúčelové gely | V5, V30 |
| Farmaceutické produkty | Antibiotika, dezinfekční látky | V2 |
| | Krémy, masti | V4, V5 |
| | Čípky | V12 |
| | Tablety | V2 |
| | Lyofilní preparáty | V40, C40 |
| Textilní aditiva | Práškovité optické zjasňovače látek | V2 |

11.1.4 Technické produkty – neorganické

| Látka | Příklad | Metoda |
|---------------------------|-----------------------|------------------|
| Stavební materiály | Omítka, cement, malta | V32 (C34) |
| Hnojiva | Adherentní vlhkost | V6 |
| | Celkový obsah vody | V30 |

| Látka | Příklad | Metoda |
|-------------------|---|-----------------|
| Minerály | Zeolity | V32 |
| Detergenty | Prací prostředky se zjasňovači (hydroxidy, perboráty) | V30, V21 |
| | Prací prostředky bez zjasňovačů | V2 |

11.1.5 Technické přírodní produkty

| Látka | Příklad | Metoda |
|-----------------------------|--------------------|-----------------|
| Celulóznové produkty | papír, dřevo | V30, C30 |
| | Celulóznový prášek | V2 |
| Vláknité materiály | Vlna, hedvábí | V20 |

11.1.6 Potraviny

| Látka | Příklad | Metoda |
|----------------------------|---|-----------------|
| Bílkovinné produkty | Sýr, maso pomazánka, bujón | V23 |
| | Jogurt, zmrzlina | V2 |
| | Sušený bílek | V13 |
| | Sušené mléko | V2, V23 |
| Tuky | Máslo, margarín, majonéza | V4, V5 |
| | Ztužený tuk, tuk do pečiva | V5 |
| Koření | Pepř, kari, směsi koření | V23 |
| | Hořčice | V24 (V5) |
| | Adherentní vlhkost: kamenná sůl, mořská sůl | V6, C23 |
| | Celkový obsah vody: kamenná sůl, mořská sůl | V32, C34 |

| Látka | Příklad | Metoda |
|--------------------------------------|---|-------------------|
| Obilné a škrobovitě potraviny | Sušenky, suchary, nudle, pšenice, rýže, kukuřice, bramborové hranolky | V13, (V30) |
| | Bramborové lupínky | V22, V23 |
| | Těsto, nudle, suchary | V30, (V25) |
| Rostlinné produkty | Kakao, káva, fazole, čaj, instantní káva, tabák, sušená zelenina a ovoce | V22, V23 |
| | Lískové oříšky, mandle, instantní káva | V13 |
| Cukr a cukrové produkty | Cukr: celkový obsah vody, želé ovoce, želé medvídci, karamel, bonbony, pudíngový prášek, marcipán | V13 |
| | Instantní ledový čaj, džem | V8 |
| | Med, želé | V2 |
| | Cukr: adherentní vlhkost | V6 |
| | Čokoláda | V5 |

11.2 Kapaln  vzorky

11.2.1 Organick  a anorganick  chemick  l tky

| L tka | P klad | Metoda | L tka | P klad | Metoda | | |
|----------------------------------|---|---------------------------|-------------------------------|---|---|--------------------------|-------------------------------|
| Acet ty | Acetal, etylal, metylal | V1, C1 | Uhlovodíky | <i>C₁ a  C₇</i> hexan, pentan, izobutan, cyklohexan, cyklohexen, benzen, toluen, xylen | V1, C1 | | |
| Aldehydy | Acetaldehyd benzaldehyd | V11 C0 | | Nasycen  a nenasycen  | <i>C₇ a  C₁₄</i> benzín, petrolej, dodekan | V4, C1 | |
| Alkoholy | Propanol, hexanol benzylalkohol | V1 C1 | | | <i>> C₁₄</i> t  k  olej, ropa, paraf n | V5, C30 | |
| Amidy | <i>Slab  z sadit :</i> N-metylanilin, heterocyklick  amidpyridin, chinolin | V1 C1 | Miner ln  kyseliny | | H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl | V15, C0 | |
| | <i>Siln  z sadit :</i> alifatick  amidy, N-butylamid, hexylamid | V16 C0 | | Nitroderiv ty | Nitrobenzen, nitrotoluen, nitrochlorbenzen | V1, C1 | |
| | <i>Reakce s metanolem:</i> anilin, toluidin, diamin | V10 C10 | | | Nitrily | Acetonitril | V1, C1 |
| | <i>Snadno oxidovateln  jodem:</i> hydrazin, hydroxylamid | V0 C0 | | | | Peroxidy | H ₂ O ₂ |
| Karboxylov  kyseliny | <i>C₁ a  C₂</i> kyselina mravenčí, kyselina octová | V15 C0 | Kysel  amidy | | Dimetylformamid | | V1, C1 |
| | <i>> C₂</i> kyselina propionov , kyselina akrylov  | V1 C1 | | Sloučeniny s ry | Sulfidy, bisulfidy, sulfonov  kyseliny | V1, C1 | |
| Etery | Dimetyleter, dioxan, anizol | V1, C1 | Merkaptany | | V0, C0 | | |
| Estery | Metylbenzo t, etylacet t | V1, C1 | | | | | |
| Halogenov  uhlovodíky | Metylchlorid, t-butyl chlorid, chlorbenzen, chlortoluen | V1, C1 | | | | | |
| Ketony | Aceton, acetofenon, metyletylketon | V10, C10 | | | | | |

11.2.2 Potravinářské a technické produkty

| Látka | Příklad | Metoda |
|--------------------------------------|--|---------------------|
| Vodné roztoky | Potraviny: kořeněné omáčky: sojová omáčka, nápoje: pivo, víno, likéry | V1 |
| | Farmaceutické přípravky: extrakty, tinktury | V1 |
| | Kosmetika: parfémy, šampóny | V1 |
| Vodné emulze | Detergenty a tenzidy | V1 |
| | Mléčné produkty: mléko, smetana, kondenzované mléko | V4 |
| | Agrochemikálie (spreje): herbicidy, fungicidy | V1 |
| Emulze v rozpouštěd- lech | Akrylové barvy | V29 |
| | Agrochemikálie (spreje): insekticidy | V4, C1 |
| | Syntetické barvy | V7 |
| Rostlinné oleje | Potraviny: salátové oleje, slunečnicový olej | V4, C1 |
| | Farmaceutické a kosmetické oleje: éterové oleje, masážní oleje | V4, C1 |
| Technické oleje | Hydraulické oleje, brzdná kapalina, transformátorový olej, silikonový olej | V5, C1 |
| | Motorové oleje | V30, C30 |

Další podrobnosti o přípravě vzorků, vložení vzorku a metodě titrace jsou uvedeny v kapitole 11.3.

11.3 Titrační metody

11.3.1 Volumetrické metody

Titrační metody byly vyvinuty pomocí dvousložkových činidel. Metody je možné použít rovněž pomocí jednosložkových činidel. V takovém případě se jako rozpouštědlo používá metanol.

| | |
|------------|---|
| V1 | Přímá titrace Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla Doba míchání: 10 s |
| V2 | Přímá titrace Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla Doba míchání: 60–120 s |
| V3 | Přímá titrace s přidavkem 2-propanolu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/propanol 1:1 Doba míchání: 60–120 s |
| V4 | Přímá titrace s přidavkem 1-dekanolu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/1-dekanol 1:1 Doba míchání: 60–120 s |
| V5 | Přímá titrace s přidavkem chloroformu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/chloroform 1:1 až 1:2 Doba míchání: 60–120 s |
| V6 | Přímá titrace s přidavkem chloroformu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/chloroform 1:5 Doba míchání: 60–120 s Doba prodlevy: 7 sekund |
| V7 | Přímá titrace s přidavkem toluenu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/toluen 1:1 Doba míchání: 60–120 s |
| V8 | Přímá titrace s přidavkem formamidu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/formamid 1:1 Doba míchání: 5–10 min |
| V10 | Přímá titrace bez metanolu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml pro keton a aldehyd Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla pro keton a aldehyd Doba míchání: 30–60 s |
| V11 | Přímá titrace bez metanolu Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml pro keton a aldehyd Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla pro keton a aldehyd Okamžitý start (autostart) |
| V12 | Přímá titrace s ohřevem (při 50 °C) Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla Doba míchání: 5–10 minut |

| | |
|------------|--|
| V13 | Přímá titrace s přidavkem formamidu a ohřevem na 50 °C Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/formamid 1:1 Doba míchání: 10–15 minut |
| V15 | Přímá titrace s neutralizací Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla a 20 ml pufru nebo 7 mg imidazolu Doba míchání: 60–120 s |
| V16 | Přímá titrace s neutralizací Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla a 5 g kyseliny benzoové Doba míchání: 1–2 minuty |
| V20 | Externí extrakce s metanolem při pokojové teplotě Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V21 | Externí extrakce s metanolem při pokojové teplotě v ultrazvukové lázni Pomocí injekční stříkačky odeberte alikvotní podíl extrakčního roztoku přes filtr membrány. Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V22 | Externí extrakce s metanolem při teplotě 50 °C Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V23 | Externí extrakce s formamidem Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V24 | Externí extrakce s 1-dekanolem/formamidem 1:1 Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V25 | Externí extrakce s 1-dekanolem/formamidem/metanolem 8:2:1 Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 30 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V29 | Externí extrakce s formamidem Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 40 ml Karl Fischer rozpouštědla/formami 1:1 |
| V30 | Se sušením v pínce při teplotě 110–150 °C Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 50 ml Karl Fischer rozpouštědla Doba míchání: 10–20 min |
| V31 | Se sušením v pínce při teplotě 160–200 °C Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 50 ml Karl Fischer rozpouštědla Doba míchání: 10–20 min |
| V32 | Se sušením v pínce při teplotě 300 °C Titřant: dvousložkové titrační činidlo 5 nebo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 50 ml Karl Fischer rozpouštědla Doba míchání: 10–20 min |
| V40 | Speciální metoda pro přípravu lyofilních vzorků Vzorek rozpustíte v láhvi se septem pomocí 10–20 ml titračního rozpouštědla a celý roztok vstříknete do titrační nádoby a provedete titraci. Titřant: dvousložkové titrační činidlo 2 mg H ₂ O/ml Rozpouštědlo: 50 ml Karl Fischer rozpouštědla |
| V0 | Vedlejší reakce: Karl Fischer titrace není možná |

11.3.2 Coulometrické metody

| | |
|------------|--|
| C1 | Přímá titrace Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C5 | Přímá titrace s přidaným chloroformem Anolyt: 70 ml anodového činidla a 30 ml chloroformu Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C10 | Přímá titrace bez metanolu Anolyt: 100 ml anodového činidla pro ketony Katolyt: 5 ml katodového činidla pro ketony |
| C20 | Externí extrakce s metanolem nebo externí rozpuštění v metanolu Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C21 | Externí extrakce s metanolem v ultrazvukové lázni Odeberete alikvotní podíl extrakčního roztoku přes membránu filtru pomocí injekční stříkačky. Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C22 | Externí extrakce s 1-dekanolem nebo externí rozpuštění v 1-dekanolu Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C23 | Externí extrakce s chloroformem nebo externí rozpuštění v chloroformu Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C24 | Externí extrakce s chloroformem nebo externí rozpuštění v chloroformu (bez metanolu) Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C30 | Se sušicí píčkou při teplotě 110–130 °C Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla Doba titrace: 10–20 minut |
| C31 | Se sušicí píčkou při teplotě 140–150 °C Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla Doba titrace: 10–20 minut |
| C32 | Se sušicí píčkou při teplotě 160–190 °C Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla Doba titrace: 10–20 minut |
| C33 | Se sušicí píčkou při teplotě 200–250 °C Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla Doba titrace: 10–20 minut |
| C34 | Se sušicí píčkou při teplotě 300 °C Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla Doba titrace: 10–20 minut |
| C40 | Speciální metoda pro přípravu lyofilních vzorků Vzorek rozpustíte v láhvi se septem pomocí 10–20 ml titračního anolytu a celý roztok vstříkněte do titrační nádoby a provedte titraci. Anolyt: 100 ml anodového činidla Katolyt: 5 ml katodového činidla |
| C0 | Coulometrické stanovení není možné |

11.4 Příprava vzorku a jeho nástřik

11.4.1 Pevné vzorky: charakteristika

| Látka | Příklad | Metoda | Látka | Příklad | Metoda |
|-------------------------------------|--|-------------------------|----------------------------------|--|--------------------|
| Velmi tvrdá | Minerály, kameny, např. CaCO ₃ , SiO ₂ | S1 | Měkké, tučné produkty | Máslo, margarín | S7, S10 |
| Tvrdá, křehká | Soli, krystalické látky | S1, S2 | Měkké, křehké produkty | Fenoly, naftalen, bramborové lupínky | S2, S3 |
| Tvrde přírodní produkty | Pšenice, nudle, pepř, mandle, káva, suchary | S1, S3, S10, S11 | Měkké, pryskyřičné | Asfalt, bitumen | S2, S5, S10 |
| Vlákninové přírodní produkty | Sušená zelenina a ovoce, tabák, čaj, maso | S4, S10, S11 | Vosky | Parafíny, vosk na boty | S8 |
| Houževnaté produkty | Želé, gumoví medvídci, papír, vlna, hedvábí | S4, S10, S11 | Krémy, pasty | Masti, krémové gely, med, želé, zmrzlina, jogurt | S9 |
| Měkké produkty | sýr, marcipán (mandlová hmota), bujón | S10, S11 | Rozemleté rozpustné látky | Soli, aktivní látky, vinan sodný | S12 |
| Tvrdé, tučné produkty | Ztužený tuk, čokoláda | S6, S8, S10 | | | |

11.4.2 Pevné látky: aplikace vzorku

| | | |
|------------|---|--|
| S1 | Jemně rozemletý vzorek pomocí navažovací lodičky | Vzorek rozemelte v utěsněném, chlazeném analytickém mlýnku. |
| S2 | Jemně rozemletý vzorek pomocí navažovací lodičky | Vzorek rozetřete v třecí misce. |
| S3 | Jemně rozemletý vzorek pomocí navažovací lodičky | Vzorek rozmixujte. |
| S4 | Pomocí špachtle | Vzorek protlačte malými otvory podobně jako tomu je u mlýnku na maso. |
| S5 | Pomocí špachtle nebo navažovací lodičky. | Vzorek nakrájejte na malé kousky nůžkami nebo nožem. |
| S6 | Pomocí špachtle nebo navažovací lodičky. | Vzorek rozetřete v třecí misce. |
| S7 | Pomocí špachtle. Nepoužívejte injekční stříkačku, vlhkost by byla vytlačena ven. | Vzorek dobře homogenizujte. Po vyjmutí vzorku jej ponechte utěsněný. |
| S8 | Pomocí předehřáté injekční stříkačky (s jehlou o průměru 8 mm) | Vzorek roztavte (předehřejte injekční stříkačku pomocí fénu na vlasy nebo v sušiči píccce). |
| S9 | Vzorek naplňte do zadního konce injekční stříkačky. | Vzorek dobře homogenizujte. Po vyjmutí vzorku jej ponechte utěsněný. Použijte injekční stříkačku s jehlou o průměru 1,5 mm nebo bez jehly. Pro velmi silné prstovité vzorky vyvrtejte otvor ve spodní části injekční stříkačky. |
| S10 | Injekční stříkačka s jehlou o průměru 0,8 mm. | V externím extrakčním rozpouštědle (metanol, 1-dekanol, formamid). Vzorek rozpusťte nebo proveďte extrakci vody. Vzorek zamíchejte, protřepejte nebo jej vložte do ultrazvukové lázně. Při pokojové teplotě nebo až do 60 °C. Ponechte pevné látky usadit a odeberte pomocí injekční stříkačky alikvotní podíl zbývajícího roztoku. Vzorek nastříknete do titrační nádoby. |
| S11 | Injekční stříkačka bez jehly (husté vzorky naplňte do injekční stříkačky zezadu). | Vzorek rozmíchejte pomocí vysokorychlostního mixéru (až 24000 otáček/min) v externím extrakčním rozpouštědle (metanol, 1-dekanol, formamid). |
| S12 | Navažovací lodička | Žádná další příprava není nutná. Zvolte dobu míchání, aby se vzorek zcela rozpustil. |

11.4.3 Kapaliny: charakteristika

| Vlastnosti | Příklady | Metoda |
|---|---|--------|
| Kapalné | Propanol, aceton, benzín, kyselina octová | L1 |
| Zakalené | Silikonový olej, ropa, glycerin | L2 |
| Nízký bod varu | 5–15 °C Acetaldehyd | L3 |
| Hygroskopický | Metanol, H ₂ SO ₄ , glycerin | L4 |
| Nízký obsah vlhkosti | (< 1000 ppm) Hexan, toluen, petrolej, aceton, olej do salátu | L4 |
| Nehyroskopický, průměrný obsah vlhkosti | Parfémy, voda po holení | L1 |
| Vysoký obsah vlhkosti | (> 50%) Nápoje, detergenty, mléko, vodné emulze | L5 |
| Nehomogenní | Akrylové barvy, syntetické barvy, krémy | L6 |

11.4.4 Kapaliny: aplikace vzorku

| | | |
|----|--|--|
| L1 | Nástřík pomocí injekční stříkačky (s jehlou o průměru 0,8 mm) | Kapalný vzorek Vzorek nastříkněte pomocí injekční stříkačky 1 ml nebo 10 ml do titrační nádoby přes septum nebo otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory. |
| L2 | Nástřík pomocí injekční stříkačky (s jehlou o průměru 1,5 mm) | Kalné kapalný vzorek Vzorek nastříkněte pomocí injekční stříkačky 1 ml nebo 10 ml do titrační nádoby přes septum nebo otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory. |
| L3 | Nástřík pomocí injekční stříkačky po ochlazení vzorku (s jehlou o průměru 0,8 mm) | Bod varu 5–15 °C – Vzorek ochladte v ledové lázni na teplotu přibližně 0 °C. – Vzorek nastříkněte pomocí injekční stříkačky 1 ml nebo 10 ml do titrační nádoby přes septum nebo otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory. |
| L4 | Nástřík pomocí injekční stříkačky | Hygroskopický vzorek nebo vzorek s nízkým obsahem vlhkosti (<1000 ppm) – Vzorek ponechte v láhvi se septem. – Vzorek nastříkněte pomocí injekční stříkačky 10 ml do titrační nádoby přes septum nebo otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory (s jehlou o průměru 0,8 mm). – Injekční stříkačku propláchněte 2–3krát a ponechte ji kondicionovat po dobu 5 minut. – Ztráta tlaku způsobená odběrem vzorku z láhve musí být kompenzována suchým vzduchem. |
| L5 | Nástřík pomocí injekční stříkačky | Vzorek s vysokým obsahem vlhkosti (>50%) – Injekční stříkačku propláchněte 2–3krát. – Pro každou titraci použijte 1 ml injekční stříkačku (s jehlou o průměru 0,8 mm) pro odebrání čerstvého vzorku z láhve se vzorkem a vzorek nastříkněte pomocí injekční stříkačky do titrační nádoby přes septum nebo otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory. |
| L6 | Nástřík vzorku po homogenizaci pomocí injekční stříkačky (s jehlou o průměru 0,8 mm) | Nehomogenní emulze – Vzorek před odběrem homogenizujte třepáním nebo mícháním. – Vzorek ihned odeberte. – Vzorek nastříkněte pomocí injekční stříkačky 1 ml nebo 10 ml do titrační nádoby přes septum nebo otvor pro jehlu v adaptéru se třemi otvory. |

11.4.5 Příslušenství pro nástřík vzorku

| | | | | |
|------------------------------|--------|-------------|-------------------------|----------|
| Injekční stříkačka | 1 ml | ME-71492 | 10 ml | ME-71482 |
| Jehla | 1,2 mm | ME-71483 | 0,8 mm | ME-71484 |
| Navažovací lodička, skleněná | | ME-23951 | Septum NS24 | ME-23950 |
| Visco-Spoon TM | | ME-51107669 | Adaptér se třemi otvory | ME-23982 |

11.4.6. Reference

- (1) FISCHER, K., „Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern“, *Angew. Chem.* 48, 394–396 (1935).
- (2) WERNIMONT, G.; HOPFKINSON, F.J., „The Dead-Stop End Point – As Applied to the Karl Fischer Method for Determining Moisture“, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15 (4), 272–274 (1943).
- (3) Viz odkazy na literaturu v:
EBERIUS, E., „Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung“, 1. Auflage, Verlag Chemie Weinheim (1954) / (německy).
- (4) MEYER, A.S.; BOYD, C. M., „Determination of Water by Titration with Coulometrically Generated Karl Fischer Reagents“, *Anal. Chem.* 31 (2), 215–219 (1959).
- (5) BUNSEN, R.W., *Liebigs Ann. Chem.* 86, 265 (1853).
- (6) SMITH, D.M.; W. M. BRYANT; J. MITCHELL jr., „Analytical Procedures Employing Karl Fischer Reagent I. Nature of the Reagent“, *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 2407–2412 (1939).
- (7) VERHOFF, J.C.; E. BARENDRECHT, „Mechanism and reaction rate of the Karl Fischer titration reaction. Part I. Potentiometric measurements“, *J. Electroanal. Chem.* 71, 305–315 (1976).
VERHOFF, J.C.; E. BARENDRECHT, „Mechanism and reaction rate of the Karl Fischer titration reaction. Part II. Rotating ring disk electrode measurement“, *J. Electroanal. Chem.* 75, 705–717 (1976).
VERHOFF, J.C.; E. BARENDRECHT, „Mechanism and reaction rate of the Karl Fischer titration reaction. Part V. Analytical implications“, *Anal. Chim. Acta.* 94, 395–403 (1977).
VERHOFF, J.C.; KOK, W. Th., „Mechanism and reaction rate of the Karl Fischer titration reaction. Part III. Rotating ring disk electrode measurement - comparison with the aqueous system“, *J. Electroanal. Chem.* 86, 407–415 (1978).
VERHOFF, J.C.; COFINO, W. P., „Mechanism and reaction rate of the Karl Fischer titration reaction. Part IV. First and second order catalytic currents at a rotating disk electrode“, *J. Electroanal. Chem.* 93, 75–80 (1978).
- (8) SCHOLZ. E., „Karl-Fischer Reagentien ohne Pyridin“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 303, 203–207 (1980).
SCHOLZ. E., „Karl-Fischer Reagentien ohne Pyridin Genauigkeit der Wasserbestimmung“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 306, 394–396 (1981).
SCHOLZ. E., „Karl-Fischer Reagentien ohne Pyridin. Einkomponenten Reagentien“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 309, 30–32 (1981).
SCHOLZ. E., „Karl-Fischer Reagentien ohne Pyridin. Neue Eichsubstanzen“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 309, 123–125 (1981).
SCHOLZ. E., „Karl-Fischer Reagentien ohne Pyridin. Zweikomponenten Reagentien mit Imidazol“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 312, 460–464 (1982).
- (9) WÜNSCH, G; SEUBERT A., „Stöchiometrie und Kinetik der Karl-Fischer –Reaktion in Methanol als Reaktionsmedium“, *Fres. Z. Anal. Chem.* 334, 16–21 (1989) (německy).
SEUBERT A.; WÜNSCH, G; „Nebenreaktionen in Karl-Fischer-Reagenzien“, *Fres. Z. Anal. Chem.* 334, 256–260 (1989) (německy).
Obě publikace z:
SEUBERT, A., „Untersuchungen zur Karl-Fischer-Reaktion“, Diploma-Thesis at the University of Hannover / Germany, 1988 (německy).
- (10) GRÜNKE, S.; WÜNSCH, G., „Kinetics and stoichiometry in the Karl Fischer solution“, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368, 139–147 (2000).
GRÜNKE, S., „Reaktionsmechanismen in der Karl-Fischer-Lösung“, PhD. Thesis University of Hannover, 1999 (německy).
- (11) LANZ, M., DE CARO C.A., RÜEGG K., DE AGOSTINI A., „Coulometric Karl Fischer titration with a diaphragm-free cell: Cell design and applications“, *Food Chemistry* 96, 431–435 (2006).

11.5 Další literatura

HYDRANAL[®]-Manual, „Eugen Scholz Reagents for Karl Fischer Titration“,
Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, D- 30918 Seelze / Germany, 2006.

SCHOLZ. E., „Karl Fischer Titration“, Springer Verlag Berlin, 1984.

WIELAND, G., „Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration - Theorie und Praxis“,
GIT Verlag GmbH, Darmstadt / Germany, 1985.

SCHÖFFSKI, K., „Untersuchungen einer Karl-Fischer-Reaktion“,
Diploma-Thesis at the University of Hannover / Germany, 1989 (German)

12 Příloha

12.1 Rovnice pro externí extrakci

Princip:

- Množství vody (v gramech) *po extrakci* se rovná množství vody *před extrakcí*.
- Vzorek P použitý pro extrakci se nerozpustí.

Množství vody po extrakci = množství vody před extrakcí

$$W_{\text{TOT}} \cdot (m_L + (m_P \cdot W_P)) = W_P \cdot m_P + W_L \cdot m_L$$

kde:

| | | |
|--------------------|--|-------------|
| W_P : | Obsah vody ve vzorku P (% nebo ppm) To je výsledek výpočtu z Karl Fischer metody. | R |
| W_{TOT} : | Obsah vody základního extrakčního rozpouštědla (% nebo ppm) | C |
| W_L : | Slepá hodnota (obsah vody v rozpouštědle, % nebo ppm) | B |
| m_L : | Množství rozpouštědla (g) po stanovení slepé hodnoty | msol |
| m_P : | Množství vzorku (g) extrahovaného rozpouštědlem | mext |

Tudíž:

$$1) \quad C \cdot [msol + (mext \cdot R)] = R \cdot mext + B \cdot msol$$

$$2) \quad C \cdot msol + C \cdot mext \cdot R = R \cdot mext + B \cdot msol$$

$$3) \quad C \cdot mext \cdot R - R \cdot mext = B \cdot msol - C \cdot msol$$

$$4) \quad R \cdot (C \cdot mext - mext) = B \cdot msol - C \cdot msol$$

$$5) \quad R = \frac{1}{(mext \cdot (C - 1))} \cdot (B \cdot msol - C \cdot msol)$$

$$6) \quad R = \frac{1}{(mext \cdot (1 - C))} \cdot (C \cdot msol - B \cdot msol) \quad \text{protože} \quad \frac{1}{1 - C} = - \frac{1}{C - 1}$$

$$7) \quad R = \frac{1}{1 - C} \cdot \left(C \cdot \frac{msol}{mext} - \frac{B \cdot msol}{mext} \right)$$

$$\text{Pro \%:} \quad R(\%) = \frac{100}{100 - C} \cdot \left(C \cdot \frac{msol}{mext} - \frac{B \cdot msol}{mext} \right) \quad \text{protože } 1 = 100\%$$

$$\text{Pro ppm:} \quad R(\text{ppm}) = \frac{10^6}{10^6 - C} \cdot \left(C \cdot \frac{msol}{mext} - \frac{B \cdot msol}{mext} \right) \quad \text{protože } 1 = 10^6 \text{ ppm}$$

12.2 Rovnice pro externí rozpuštění

Princip:

- Množství vody v gramech stanovené při titraci je součtem množství vody v rozpouštědle a ve vzorku.
- Vzorek P použitý pro externí rozpuštění se zcela rozpustí v rozpouštědle. Tak se získá celkový objem.

Množství vody po rozpuštění = množství vody před rozpuštěním

$$W_{\text{TOT}} \cdot (m_L + m_P) = W_P \cdot m_P + W_L \cdot m_L$$

kde:

| | | |
|--------------------|--|-------------|
| W_P : | Obsah vody ve vzorku P (% nebo ppm) To je výsledek výpočtu z Karl Fischer metody. | R |
| W_{TOT} : | Celkový obsah vody (vzorek + rozpouštědlo, % nebo ppm) | C |
| W_L : | Slepá hodnota (obsah vody v rozpouštědle, % nebo ppm) | B |
| m_L : | Množství rozpouštědla (g) po stanovení slepé hodnoty | msol |
| m_P : | Množství vzorku (g) extrahovaného rozpouštědlem | mext |

Tudíž:

$$1) \quad C \cdot [msol + mext] = R \cdot mext + B \cdot msol$$

$$2) \quad C \cdot msol + C \cdot mext = R \cdot mext + B \cdot msol$$

$$3) \quad R \cdot mext = C \cdot msol + C \cdot mext - B \cdot msol$$

$$4) \quad R = C \cdot \left(\frac{msol + mext}{mext} \right) - \left(\frac{B \cdot msol}{mext} \right)$$

Pro % a ppm:

$$R(\%, \text{ ppm}) = C \cdot \left(\frac{msol + mext}{mext} \right) - \left(\frac{B \cdot msol}{mext} \right)$$

12.3 Standardy pro Karl Fischer coulometry

a) Pro přímé měření:

VWR/VWR/MERCK APURA Water Standard 0,01 %

VWR/VWR/MERCK APURA Water Standard 0,1 %

SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®]-Water Standard 0,1 mg/g (100 ppm)

SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®]- Water Standard 1,00 mg/g (100 ppm)

b) pro měření v pícce

VWR/VWR/MERCK APURA Water Standard oven 1 % (wolframan)

SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®]- Water Standard KF-Oven 5,55% (citrát draselný monohydrát)

Obsah vody je deklarován na certifikátu dodávaném s každou vialkou se standardem.

12.4 Činidla a rozpouštědla pro coulometrickou analýzu

Pro stanovení celkového množství vody se musí vzorek úplně rozpustit v analytu. Pokud se vzorek nerozpustí úplně, vytvoří se emulze. V takovém případě se část vody nezměří, takže výsledný obsah vody bude nižší než ve skutečnosti.

Pokud se v analytu tedy vytvoří emulze, je třeba jej ihned vyměnit.

Pro rozpouštění různých typů vzorků je k dispozici celá řada různých analytů. Do analytu je pak možné podle potřeby přidat rozpouštědlo.

12.4.1 Pro vzorky rozpustné v metanolu nebo etanolu

Jedná se o vzorky: uhlovodíky (až po C10), chlorované uhlovodíky (až po C10), alkoholy, etery, estery, dusíkaté sloučeniny, acetamidy atd.:

Pro titrační cely s diafragmou:

- Činidla na bázi metanolu:
Anolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AG (SIGMA-ALDRICH)
APURA combiCoulomat frit (VWR/VWR/MERCK)
Katolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat CG (SIGMA-ALDRICH)
APURA combiCoulomat frit (VWR/VWR/MERCK)

- Činidla na bázi etanolu:
Anolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat E (SIGMA-ALDRICH)
Katolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat E (SIGMA-ALDRICH)

Pro titrační cely bez diafragmy:

- Činidla na bázi metanolu:
Elektrolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AG (SIGMA-ALDRICH)
APURA combiCoulomat fritless (VWR/VWR/MERCK)

12.4.2 Pro vzorky špatně rozpustné v metanolu nebo etanolu

Jedná se o eterické oleje, jedlé oleje, masti, uhlovodíky (C10 až C20) atd.

Pro zlepšení rozpustnosti těchto vzorků je možné do analytu přidat oktanol nebo hexanol. Aby neklesla vodivost příliš nízkou, je omezen přídavek na 30%.

Pro titrační cely s diafragmou:

- Činidla na bázi metanolu:
Anolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AG-H (SIGMA-ALDRICH), obsahuje přibližně 30% hexanolu
APURA combiCoulomat frit (VWR/VWR/MERCK), obsahuje přibližně 30% hexanolu
Katolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat CG (SIGMA-ALDRICH)
APURA combiCoulomat frit (VWR/VWR/MERCK)

Pro titrační cely bez diafragmy:

- Činidla na bázi metanolu:
Elektrolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AG (SIGMA-ALDRICH), obsahuje přibližně 20% hexanolu
APURA combiCoulomat fritless (VWR/VWR/MERCK), obsahuje přibližně 20% hexanolu

12.4.3 Pro vzorky nerozpustné v metanolu nebo etanolu

Jedná se o petrolejové oleje, transformátorové oleje, silikonové oleje, uhlovodíky (nad C20) atd.

Pro zajištění rozpustnosti těchto vzorků je třeba do anolytu přidat chloroform. Aby neklesla vodivost příliš nízkou, je omezen přírůstek na 30%.

Pro titrační cely s diafragmou:

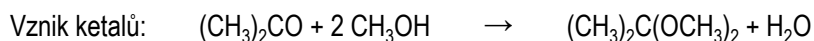
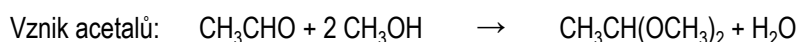
- Činidla na bázi metanolu:
Anolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat A (SIGMA-ALDRICH), obsahuje 20% chloroformu
HYDRANAL[®] Coulomat AG (SIGMA-ALDRICH), obsahuje 30% chloroformu
APURA combiCoulomat frit (VWR/VWR/MERCK), obsahuje 30% chloroformu
Katolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat CG (SIGMA-ALDRICH)
APURA combiCoulomat frit (VWR/VWR/MERCK)

Pro titrační cely bez diafragmy:

- Činidla na bázi metanolu:
Elektrolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AD (SIGMA-ALDRICH), obsahuje 30% chloroformu
APURA combiCoulomat fritless (VWR/VWR/MERCK), obsahuje 30% chloroformu

12.4.4 Pro ketony a aldehydy

Ketony a aldehydy reagují s metanolem a vytvářejí ketaly nebo acetaly a vodu.



Pro tyto látky je třeba použít speciální činidla bez metanolu.

Pro titrační cely s diafragmou:

- Činidla bez metanolu:
Anolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AK (SIGMA-ALDRICH)
Katolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat CG-K (SIGMA-ALDRICH)

Pro titrační cely bez diafragmy:

- Činidla bez metanolu:
Elektrolyt:
HYDRANAL[®] Coulomat AK (SIGMA-ALDRICH)

Poznámky ke ketonům:

- Při změně normálního Karl Fischer anolytu za ketonové činidlo je třeba vyčistit celou titrační celu, protože stopy metanolu mohou způsobit silné interference.
- Pokud provádíte měření ketonů pravidelně, doporučujeme používat druhou titrační celu.
- Pokud jste prováděli titraci více vzorků ketonů, drift bude vyšší kvůli vedlejším reakcím. Po několika dnech v klidovém režimu je možné, že kapacita anolytu je vyčerpána a nelze jej použít pro další titrace.
- U reaktivních ketonů zvolte relativně malé vzorky (přibližně 1 ml) – například u cyklohexanů zvolte pouze 0,2 ml až 0,5 ml. Čím větší je vzorek, tím větší dopad budou mít vedlejší reakce a rostoucí drift, takže stanovení koncového bodu bude velmi obtížné.
- Pro jiné vzorky je možné použít speciální činidlo pro ketony. Jako titrační činidlo se nesmí používat alkoholy, které reagují s ketony.

Poznámky k aldehydům:

- Aldehydy s krátkým řetězcem (například acetaldehyd) oxidují na anodě a vytvářejí vodu. Coulometrický Karl Fischer titrátor nelze pro stanovení těchto látek použít. Tyto látky lze měřit pomocí volumetrického Karl Fischer titrátoru.
- Aromatické aldehydy (například benzaldehyd) je možné stanovit rovněž pomocí coulometrického Karl Fischer titrátoru. Je třeba poznamenat, že bisulfitová adice je u aromatických uhlovodíků velmi silná. Proto je třeba před ukončením titrace třeba vyčkat na proběhnutí reverzní štěpné reakce bisulfitové sloučeniny (zkontrolujte, že drift poklesl na počáteční hodnotu).

12.4.5 Pro kyseliny a zásady (hodnota pH)

Nejasný koncový bod titrace nebo titrace zatížená velkým šumem může být způsobena posunem pH. V těchto případech je třeba stanovit hodnotu pH anolytu.

- Proveďte měření pH pomocí skleněné elektrody kalibrované pomocí vodných kalibračních roztoků. Pro měření odeberte alikvotní podíl anolytu z titrační nádoby. Měření pH neprovádějte v titrační nádobce, protože pH elektroda je zdrojem příliš velkého množství vody.
- Indikaci pH anolytu poskytuje rovněž měření pomocí lakmusového papírku.
- U Karl Fischer titrací kyselých a zásaditých vzorků je třeba nastavit hodnotu pH anolytu v rozsahu 5,5 až 7 (další podrobnosti jsou uvedeny v kapitole 1.2).

Pro kyselé vzorky, například kyselina octová, kyselina mravenčí apod.:

- Použijte pufr HYDRANAL[®] (SIGMA-ALDRICH). Použitím imidazolu se zvyšuje hodnota pH anolytu.
- Oddělení anody naplňte přibližně 80 ml anolytu a 20 ml pufru HYDRANAL[®].

Pro zásadité vzorky, například aminy:

- Zásadité vzorky je třeba neutralizovat kyselinou salicylovou nebo benzoovou.
- Anodovou část naplňte přibližně 90 ml anolytu a 5 g kyseliny salicylové nebo benzoové.

12.5 Standardy vody pro Karl Fischer volumetrické titrace

a) Pro přímá měření:

VWR/VWR/MERCK APURA[®] Water Standard 0,1 %

VWR/VWR/MERCK APURA[®] Water Standard 1 %

SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®]- Water Standard 1,0 mg/g (1000 ppm)

SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®]- Water Standard 10,0 mg/g (10000 ppm)

b) pro měření v píccce

VWR/VWR/MERCK APURA[®] Water Standard oven 1 % pro pícku (wolframan)

SIGMA-ALDRICH HYDRANAL[®]- Water Standard KF-Oven 5,55 % (citrát draselný monohydrát)

Obsah vody je deklarován na certifikátu dodávaném s každou vialkou se standardem.

12.6 Titranty a rozpouštědla pro volumetrickou analýzu

Pro stanovení celkového množství vody se musí vzorek úplně rozpustit v anolytu. Pokud se vzorek nerozpustí úplně, vytvoří se emulze. V takovém případě se část vody nezměří, takže výsledný obsah vody bude nižší než ve skutečnosti. Pokud se v anolytu tedy vytvoří emulze, je třeba jej ihned vyměnit.

Pro rozpouštění různých typů vzorků je k dispozici celá řada různých anolytů. Do anolytu je pak možné podle potřeby přidat rozpouštědlo.

12.6.1 Pro vzorky rozpustné v metanolu nebo etanolu

Jedná se o vzorky: uhlovodíky (až po C10), chlorované uhlovodíky (až po C10), alkoholy, etery, estery, dusíkaté sloučeniny, acetamidy atd.:

Jednosložková činidla:

- Činidla na bázi metanolu:

| | | |
|---------------|---------------------------------|-----------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Composite | (SIGMA-ALDRICH) |
| | apura [®] CombiTitrant | (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | Suchý metanol | |

Dvousložková činidla:

- Činidla na bázi metanolu:

| | | |
|---------------|-------------------------------|-----------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Titrant | (SIGMA-ALDRICH) |
| | apura [®] Titrant | (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | HYDRANAL [®] Solvent | |
- Činidla na bázi etanolu:

| | | |
|---------------|---------------------------------|-----------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Titrant E | (SIGMA-ALDRICH) |
| Rozpouštědlo: | HYDRANAL [®] Solvent E | (SIGMA-ALDRICH) |

12.6.2 Pro vzorky špatně rozpustné v metanolu nebo etanolu

Jedná se o eterické oleje, jedlé oleje, masti, uhlovodíky (C₁₀ až C₂₀) atd.

Pro zlepšení rozpustnosti těchto vzorků je možné do analytu přidat oktanol nebo hexanol. Aby neklesla vodivost příliš nízkou, je omezen přídavek na 50 %.

Jednosložková činidla:

- Činidla na bázi metanolu:

| | | |
|---------------|---|--------------------------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Composite apura [®] CombiTitrant | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | HYDRANAL [®] LipoSolver CM, CH apura [®] CombiSolvent Fats | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |

Dvousložková činidla:

- Činidla na bázi metanolu:

| | | |
|---------------|--|--------------------------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Titrant apura [®] Titrant | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | HYDRANAL [®] Solvent CM, Oil apura [®] Solvent Oil and Fats | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |

12.6.3 Pro vzorky nerozpustné v metanolu nebo etanolu

Jedná se o petrolejové oleje, transformátorové oleje, silikonové oleje, uhlovodíky (nad C₂₀) atd.

Pro zajištění rozpustnosti těchto vzorků je třeba do analytu přidat chloroform. Aby neklesla vodivost příliš nízkou, je omezen přídavek na 50%.

Jednosložková činidla:

- Činidla na bázi metanolu:

| | | |
|---------------|--|--------------------------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Composite apura [®] CombiTitrant | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | HYDRANAL [®] Solver (Crude) apura [®] CombiSolvent Fats | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |

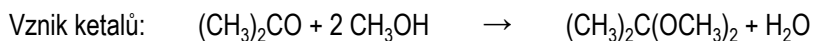
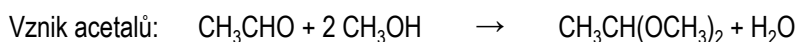
Dvousložková činidla:

- Činidla na bázi metanolu:

| | | |
|---------------|--|--------------------------------|
| Titrant: | HYDRANAL [®] Titrant apura [®] Titrant | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | HYDRANAL [®] Solvent CM, Oil apura [®] Solvent Oil and Fats | (SIGMA-ALDRICH) (VWR/MERCK) |

12.6.4 Pro ketony a aldehydy

Ketony a aldehydy reagují s metanolem a vytvářejí ketaly nebo acetaly a vodu.



Pro tyto látky je třeba použít speciální činidla bez metanolu.

Jednosložková činidla:

| | | |
|-------------------------|--|-----------------|
| – Činidla bez metanolu: | | |
| Titrant: | HYDRANAL [®] Composite 5K | (SIGMA-ALDRICH) |
| | apura [®] CombiTitant 5 Keto | (VWR/MERCK) |
| Rozpouštědlo: | | |
| | HYDRANAL [®] Medium K | (SIGMA-ALDRICH) |
| | HYDRANAL [®] Working Medium K | (SIGMA-ALDRICH) |
| | HYDRANAL [®] KetoSolver | (SIGMA-ALDRICH) |
| | apura [®] CombiSolvent Keto | (VWR/MERCK) |

Poznámky ke ketonům:

- Při změně normálního Karl Fischer anolytu za ketonové činidlo je třeba vyčistit celou titrační celu, protože stopy metanolu mohou způsobit silné interference.
- Pokud provádíte měření ketonů pravidelně, doporučujeme používat druhou titrační celu.
- Pokud jste prováděli titraci více vzorků ketonů, drift bude vyšší kvůli vedlejším reakcím. Po několika dnech v klidovém režimu je možné, že kapacita anolytu je vyčerpána a nelze jej použít pro další titrace.
- U reaktivních ketonů zvolte relativně malé vzorky (přibližně 1 ml) – například u cyklohexanů zvolte pouze 0,2 ml až 0,5 ml. Čím větší je vzorek, tím větší dopad budou mít vedlejší reakce a rostoucí drift, takže stanovení koncového bodu bude velmi obtížné.
- Pro jiné vzorky je možné použít speciální činidlo pro ketony. Jako titrační činidlo se nesmí používat alkoholy, které reagují s ketony.

Poznámky k aldehydům:

- Aldehydy s krátkým řetězcem (například acetaldehyd) oxidují na anodě a vytvářejí vodu. Coulometrický Karl Fischer titrátor nelze pro stanovení těchto látek použít. Tyto látky lze měřit pomocí volumetrického Karl Fischer titrátoru.
- Aromatické aldehydy (například benzaldehyd) je možné stanovit rovněž pomocí coulometrického Karl Fischer titrátoru. Je třeba poznamenat, že bisulfitová adice je u aromatických uhlovodíků velmi silná. Proto je třeba před ukončením titrace třeba vyčkat na proběhnutí reverzní štěpné reakce bisulfitové sloučeniny (zkontrolujte, že drift poklesl na počáteční hodnotu).

12.6.5 Pro kyseliny a zásady (hodnota pH)

Nejasný koncový bod titrace nebo titrace zatížená velkým šumem může být způsobena posunem pH. V těchto případech je třeba stanovit hodnotu pH anolytu.

- Proveďte měření pH pomocí skleněné elektrody kalibrované pomocí vodných kalibračních roztoků. Pro měření odeberte alikvotní podíl anolytu z titrační nádoby. Měření pH neprovádějte v titrační nádobce, protože pH elektroda je zdrojem příliš velkého množství vody.
- Indikaci pH anolytu poskytuje rovněž měření pomocí lakmusového papírku.
- U Karl Fischer titrací kyselých a zásaditých vzorků je třeba nastavit hodnotu pH anolytu v rozsahu 5,5 až 7 (další podrobnosti jsou uvedeny v kapitole 1.2).

Pro kyselé vzorky, například kyselina octová, kyselina mravenčí apod.:

- Použijte pufr HYDRANAL[®] buffer (SIGMA-ALDRICH). Použitím imidazolu se zvyšuje hodnota pH anolytu.
- Oddělení anody naplňte přibližně 80 ml anolytu a 20 ml pufru HYDRANAL[®] buffer.

Pro zásadité vzorky, například aminy:

- Zásadité vzorky je třeba neutralizovat kyselinou salicylovou nebo benzoovou.
- Oddělení anody naplňte přibližně 90 ml anolytu a 5 g kyseliny salicylové nebo benzoové.

13 Pokyny pro likvidaci nebezpečných látek

13.1 Jednosložkové činidlo

Složení: oxid siřičitý, jod, pufr (imidazol) a rozpouštědlo (metanol, 2-metoxyetanol nebo dietylglykolmonometyleter).

Bezpečnost: Hořlavý až silně hořlavý. Nepříjemné při inhalaci. Zdraví nebezpečné při inhalaci, polknutí nebo při kontaktu s pokožkou. Zásobník udržujte utěsněný. Ukládejte mimo dosah otevřeného ohně nebo jisker. Neponechávejte činidlo v kontaktu s pokožkou nebo očima.

Likvidace: jako organické rozpouštědlo.

13.2 Dvousložkové činidlo

Složení: jod a rozpouštědlo (metanol, 2-metoxyetanol, xylen nebo trichlorethylen).

Karl Fischer rozpouštědlo obsahuje: oxid siřičitý, pufr (imidazol) a rozpouštědlo (metanol, 2-metoxyetanol nebo dietylglykolmonometyleter).

Bezpečnost: Hořlavý až silně hořlavý. Nepříjemné při inhalaci. Zdraví nebezpečné při inhalaci, polknutí nebo při kontaktu s pokožkou. Zásobník udržujte utěsněný. Ukládejte mimo dosah otevřeného ohně nebo jisker. Neponechávejte činidlo v kontaktu s pokožkou nebo očima.

Likvidace: jako organické rozpouštědlo.

13.3 Činidla pro coulometrii

Složení: jod, oxid siřičitý, pufr (imidazol) a rozpouštědlo (metanol, chloroform, tetrachlormetan, 2-metoxyetanol).

Bezpečnost: Hořlavý až silně hořlavý. Nepříjemný při kontaktu s pokožkou. Jedovatý při inhalaci, polknutí nebo při kontaktu s pokožkou. Ukládejte mimo dosah otevřeného ohně nebo jisker. Neponechávejte činidlo v kontaktu s pokožkou nebo očima.

Likvidace: jako organické rozpouštědlo.

13.4 Bezpečnostní údaje o Karl Fischer a vedlejších roztocích

| | |
|----------------------------|--|
| Oxid siřičitý: | MAK-hodnota: 200 ppm |
| Jod: | MAK-hodnota: 0,1 ppm, oxidant |
| Dietylglykolmonometyleter: | Teplota vzplanutí 87 °C |
| 2-metoxyetanol: | Teplota vzplanutí 46 °C, MAK hodnota 5 ppm Hořlavý. Potenciální teratogen. Nebezpečí zdraví při inhalaci, polknutí nebo při kontaktu s pokožkou. Při inhalaci nepříjemný. |
| Metanol: | Teplota zažehnutí 11 °C, MAK hodnota 200 ppm Vysoce hořlavý. Jedovatý při inhalaci nebo polknutí. |
| o-xylen: | Teplota vzplanutí 28 °C, MAK hodnota 100 ppm Hořlavý. Zdraví nebezpečný při inhalaci. |
| Chloroform: | Teplota vzplanutí – nehořlavý, MAK hodnota 200 ppm Zdraví nebezpečný při inhalaci. Možnost trvalých zdravotních následků. |
| 1-dekanol: | Teplota vzplanutí 95 °C. Nepříjemný pro pokožku a oči. |
| Formamid: | Teplota vzplanutí – nehořlavý, MAK hodnota 20 ppm Nepříjemný pro pokožku a oči. Potenciální teratogen. |
| Toluen: | Teplota vzplanutí 6 °C, MAK hodnota 20 ppm Extrémně hořlavý. Zdraví nebezpečný při inhalaci. |

Správná titrační praxe při stanovení vody

Good Titration Practice™ (GTP) obecně zahrnuje tři důležité kroky:

1. **Vyhodnocení** vhodného titračního systému (DQ), tj. zhodnocení, specifikaci analytických požadavků a rozhodnutí o nákupu
2. **Instalaci** zvoleného analytického systému zahrnující IQ a OQ a vyškolení obsluhy
3. Uvolnění do **běžného provozu** zahrnující PQ, metodu validace, vydání SOP a údržbu validovaného stavu analytického systému.

Tato příručka se konkrétně zaměřuje na správnou titrační praxi při stanovování vody pomocí coulometrické a volumetrické Karl Fischer titrace. Popisuje specifické aspekty rozvoje a zachování správnosti běžné praxe s kompaktními coulometrickými a volumetrickými KF titrátory a titrátory Excellence od METTLER TOLEDO.

GTP KF příručka a aplikační příručka 38 obsahují vybrané aplikace použité na vzorcích z různých odvětví průmyslu a představují tak dva účinné nástroje, které Vám pomohou usnadnit Vaší každodenní práci při analýzách stanovení vody a přispějí ke spolehlivosti výsledků měření po celou dobu životnosti Vašeho zařízení.

www.mt.com

Pro více informací

Česko | **Mettler-Toledo, s. r. o.**
Třebohostická 2283/2, 100 00 Praha 10
Tel.: +420 226 808 150, Fax: +420 226 808 170
Servis: +420 226 808 163, E-mail: sales.mtcz@mt.com

Slovensko | **Mettler-Toledo s. r. o.**
Hattalova 12, 831 03 Bratislava
Tel.: +421 244 441 220, 22, Fax: +421 244 441 223
Servis: +421 244 441 221, E-mail: predaj@mt.com

Technické změny vyhrazeny, 30625759
© 8/2020 Mettler-Toledo, s.r.o.
Vytisknuto v České republice