



Brožura správné
titrační praxe

Rady a tipy

Jak dosáhnout nejlepších výsledků

Každodenní titrační praxe

METTLER TOLEDO

Obsah

1	Úvod.....	3
2	Komponenty titračního systému, které určují přesnost a opakovatelnost analýzy.....	4
2.1	Důležité aspekty obecných sestav titračních systémů	4
2.2	Důležité aspekty titračního systému pro coulometrickou Karl Fischer titraci	5
2.3	Důležité aspekty titračního systému pro volumetrickou Karl Fischer titraci	6
3	Rady a tipy pro každodenní použití.....	7
3.1	Obecná titrace	7
3.2	Karl Fischer (coulometrická) titrace	19
3.3	Karl Fischer (volumetrická) titrace	28
4	Teoretický popis faktorů ovlivňujících správnou titrační praxi (GTP).....	34
4.1	Přesnost, preciznost a pravdivost.....	34
4.2	Druhy chyb	35
4.3	Nejlepší metoda pro daný úkol	36
4.4	Zacházení s činidly	38
4.5	Zacházení se senzory a jejich údržba	40
4.6	Ovlivnění výsledků teplotou	41
4.7	Péče o přístroj a jeho údržba.....	42
4.8	Zacházení se vzorky.....	42
4.9	Jak získat nejlepší výsledky titrace.....	43

1 Úvod

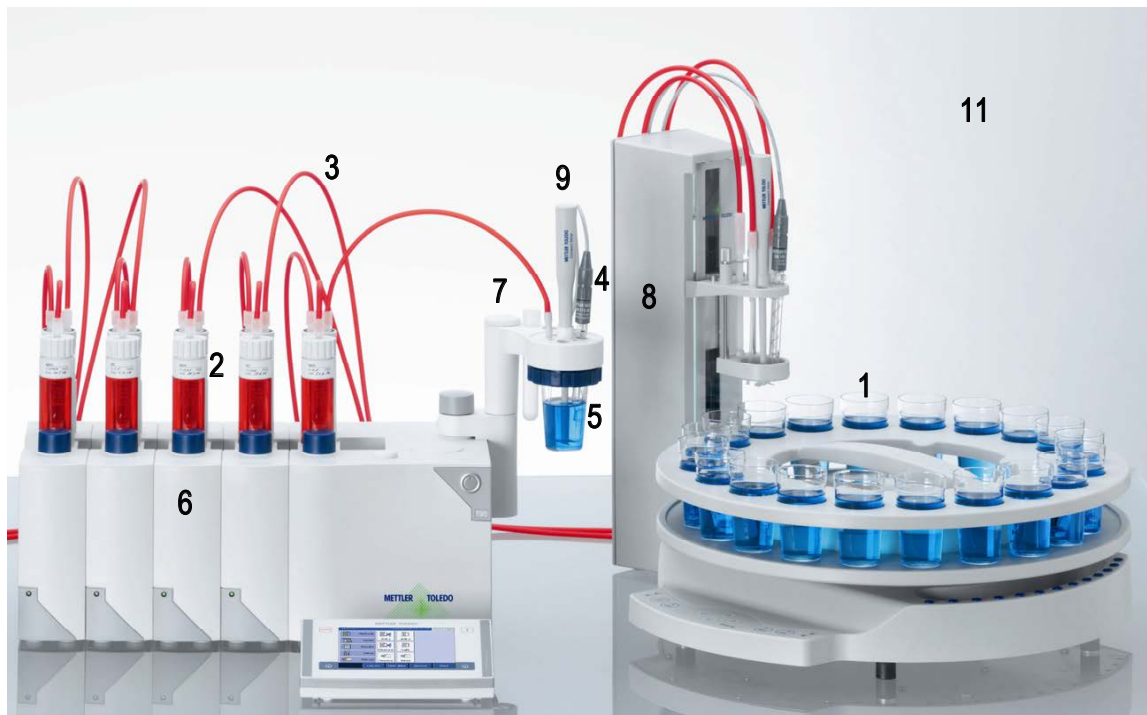
V této brožuře jsou uvedeny obecné rady a tipy, které se týkají titrací, zvláště pak coulometrických a volumetrických Karl Fischer titrací. Tyto rady a tipy jsou uspořádány podle jednotlivých komponent, z kterých je titrační aparatura složena.

V následující kapitole (tj. kapitole 2) jsou popsány typické části jednotlivých titračních soustav, určených pro různé typy titrací (obecnou, KF coulometrickou a KF volumetrickou). V obrázcích jednotlivých aparatur jsou u každé důležité komponenty umístěny číselné popisky. V další kapitole, kapitole 3, je pak stejné číslování použito při popisu těchto jednotlivých komponent. Popisy u jednotlivých komponent se mohou lišit v závislosti na tom, co je pro tu kterou komponentu nejdůležitější.

Tato brožura patří mezi publikace firmy METTLER TOLEDO, které pojednávají o správné titrační praxi a nesou společné označení „Good Titration Practice™“ neboli „GTP“. Byla vydána proto, aby pomáhala při školení profesionálů pracujících s titrátory METTLER TOLEDO i při vyhodnocování parametrů ovlivňujících přesnost a opakovatelnost výsledku titrace. Jsou zde navržena nejvhodnější opatření pro udržení kvality výsledku a pro bezpečný provoz titrační aparatury.

2 Komponenty titračního systému, které určují přesnost a opakovatelnost analýzy

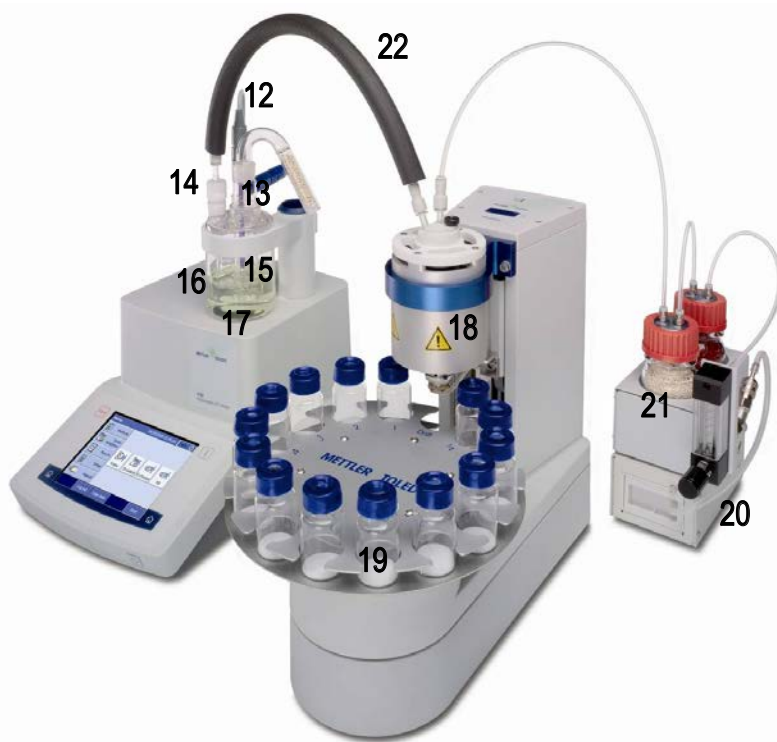
2.1 Důležité aspekty obecných sestav titračních systémů



Obrázek 1: Typické uspořádání moderního titračního systému. Titrátor řady Excellence s dotykovým displejem a s manuálním titračním stojanem i s podavačem vzorků Rondo.

1. Titrační kádinky (viz strana 7)
2. Byrety (viz strana 8)
3. Hadičky (viz strana 8)
4. Senzor (viz strana 10)
5. Roztok vzorku (viz strana 13)
6. Dávkovací jednotka (viz strana 14)
7. Titrační stojan (viz strana 14)
8. Automatizace (viz strana 14)
9. Míchadlo (viz strana 17)
10. Titrant (není zobrazen) / Standardy pro stanovení titru (viz strana 17)
11. Okolní prostředí (viz strana 18)

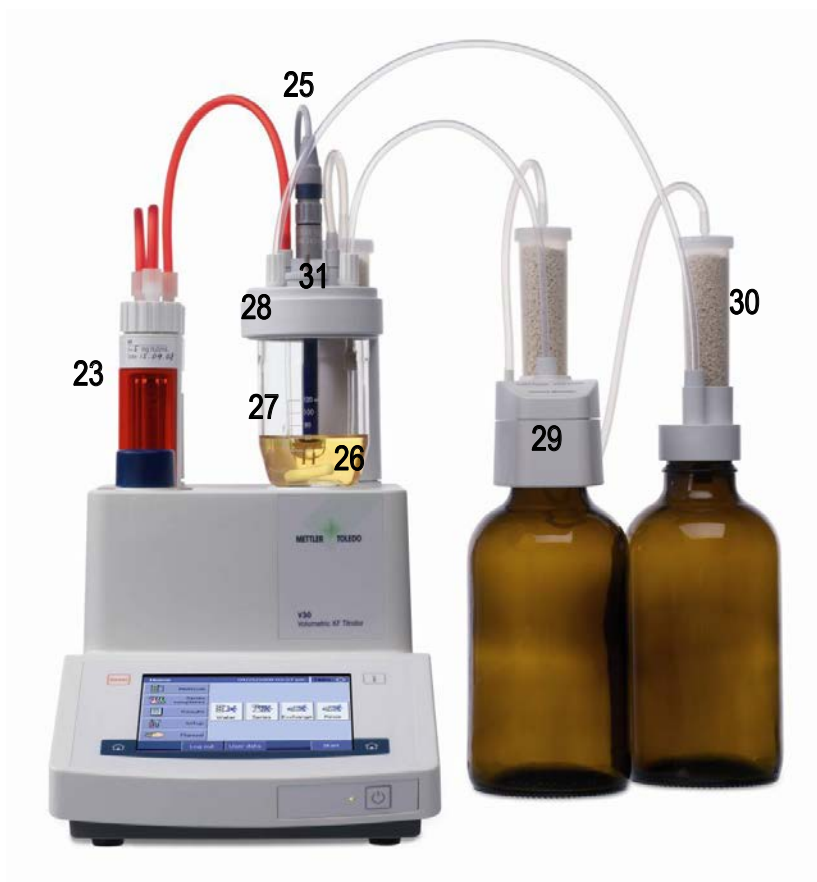
2.2 Důležité aspekty titračního systému pro coulometrickou Karl Fischer titraci



Obrázek 2: Systém určený pro automatizovanou coulometrickou Karl Fischer titraci. Titrátor C30 je připojen k podavači vzorků s píčkou Stromboli, vzduchovému čerpadlu a sušící jednotce.

12. Senzor (viz strana 19)
13. Generační elektroda (viz strana 20)
14. Vložení vzorku (viz strana 21)
15. Rozpouštědlo / činidlo / katolyt (viz strana 22)
16. Titrací kádinka / okolní prostředí (viz strana 23)
17. Magnetické míchadlo (viz strana 24)
18. Píčka Stromboli (viz strana 25)
19. Vialky (viz strana 26)
20. Přívod plynu (viz strana 27)
21. Sušící jednotka (viz strana 28)
22. Přenosová hadička (viz strana 28)

2.3 Důležité aspekty titračního systému pro volumetrickou Karl Fischer titraci



Obrázek 3: Volumetrický Karl Fischer titrátor V30 se soupravou Solvent Manager (Solvent Manager je zařízení pro manipulaci s KF činidly řízené titrátorem.)

23. Karl Fischer byreta (viz strana 28)
24. Titrant pro Karl Fischer titrace (není zobrazen) / Standardy pro stanovení titru (viz strana 29)
25. Senzor (viz strana 30)
26. Magnetické míchadlo (viz strana 30)
27. Sifon (viz strana 30)
28. Titrační kádinka / Okolní prostředí (viz strana 31)
29. Solvent Manager (viz strana 32)
30. Sušící patrona (viz strana 32)
31. Vložení vzorku (viz strana 33)

3 Rady a tipy pro každodenní použití

V této kapitole jsou podrobně popsány všechny položky vyjmenované v kapitole předchozí, a to s důrazem na řádné zacházení a údržbu, aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků analýzy. U všech položek je popsáno jejich správné používání a také jsou uvedeny některé rady a tipy pro každodenní použití.

3.1 Obecná titrace

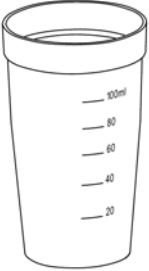
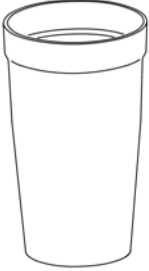




1. Titrační kádinky

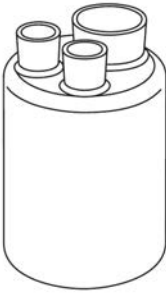

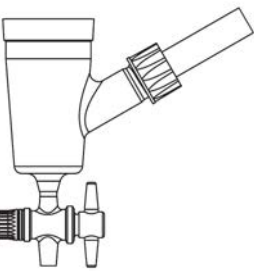
Čistota První a nejdůležitější pravidlo pro titrační kádinky říká, že pro analýzu by se měly používat jen pokud jsou absolutně čisté. K dostání jsou jednorázové polypropylenové kádinky, které jsou zaručeně čisté a není tedy nutné je čistit. Skleněné kádinky by před opětovným použitím měly být umyty v myčce na nádobí a alespoň dvakrát opláchnuty deionizovanou vodou.

Materiály Standardní titrační kádinky o objemu 100 ml, které METTLER TOLEDO nabízí do svých manuálních titračních stojanů a podavačů vzorků, jsou k dispozici jak v plastu tak ve skle. Plastové kádinky mohou být použity téměř pro jakékoli kapalné vzorky; jsou vyrobeny z polypropylenu, který je odolný prakticky vůči všem chemickým látkám. Vzhledem k tomu, že plastové kádinky mají tendenci akumulovat elektrický náboj, měly by být pevné vzorky (zejména pevné standardy pro stanovení titru), které jsou náchylné na statickou elektřinu, váženy a měřeny ve skleněných kádinkách. Skleněné kádinky by samozřejmě neměly být používány pro vzorky, které obsahují kyselinu fluorovodíkovou, protože roztoky obsahující HF sklo rozpouští. Také roztoky louhu sklo leptají, ale nejsou v tomto ohledu tak agresivní jako HF.

UV záření Pro vzorky, které obsahují analyty citlivé na ultrafialové záření, by měly být používány speciální titrační kádinky, které UV záření nepropouští a tak vzorek chrání. METTLER TOLEDO pro tento účel nabízí červené titrační kádinky (pod objednacím číslem 25777). Tyto kádinky jsou například používány při stanovení peroxidového čísla nebo obsahu vitamínu C.

Speciální kádinky Pro malé vzorky lze použít speciální kádinky (např. mikrotitrační kádinky (23516); termostatovací titrační kádinky (23517)), je-li zapotřebí zahřívání nebo chlazení vzorků nebo je-li požadováno alikvotní odměření vzorku.

		
Standardní titrační kádinka	Skleněná titrační kádinka	Skleněná kádinka, 250 ml
		
Mikro titrační kádinka	Alikvotní kádinka	Termostatovací kádinka

		
Coulometrická KF cela	Volumetrická KF cela	Kádinka pro dvoufázovou titraci

2. Byrety

Velikost Při výběru správných podmínek titrační analýzy hraje velikost byrety důležitou roli. V závislosti na předpokládané spotřebě titrantu je zvolena určitá velikost byrety. Obecně se velikost vzorku a byrety volí tak, aby při titraci bylo použito 20 až 90 % celkového objemu byrety. Dodržování tohoto pravidla zaručuje maximální přesnost přidávání titrantu, a tedy maximální přesnost stanovení obsahu analytu. K dispozici jsou byrety různých velikostí: 1 ml, 5 ml, 10 ml a 20 ml.

Ventil Standardní ventily používané v byretách jsou vyrobeny z PTFE (Teflon®) a mají velmi vysokou odolnost vůči chemikáliím. Pro aplikace, kde je potřebná robustnost a odolnost vůči opotřebením, by měly být použity ventily keramické. To mohou být některé aplikace např. při nepřetržitém provozu výroby (24 hodin / 7 dní v týdnu) a při testování kvality životního prostředí a/nebo aplikace používající titranty, které jsou náchylné ke krystalizaci, jako manganistan draselný (KMnO_4).

Plug & Play Byrety s funkcí Plug & Play automaticky předávají všechny potřebné informace o titrantu, které jsou v byretě uloženy, do titrátoru a také, je-li provedeno nové stanovení titru nebo jakákoli jiná změna titrantu, aktualizují informace na byretě. Tato praktická funkce zabráňuje chybnému přepisu informací a usnadňuje práci podle zásad správné laboratorní praxe. Nejdůležitější údaje, které jsou v byretě uloženy, jsou: název titrantu, koncentrace titrantu, titr, datum posledního stanovení titru, způsob stanovení titru a jméno uživatele, který stanovení titru provedl, číslo šarže titrantu, objem byrety, sériové číslo skleněné části byrety a datum ukončení použitelnosti (expirace) titrantu.

Recertifikace V prostředích, kde jsou uplatňovány velmi přísné požadavky na přesnost měření a návaznost na standardy, je důležité sledovat opotřebením skleněných byret v průběhu času. Vlivem dlouhodobého a pravidelného používání se objem skleněné byrety mění a tato změna je kontrolována v pravidelných recertifikačních intervalech. Během recertifikace jsou zákaznickovy byrety porovnávány s referenční byretou a ta je zase v pravidelných intervalech certifikována v Oddělení metrologie firmy METTLER TOLEDO ve Švýcarsku. Tam je ověřováno, zda referenční byrety vyhovují požadavkům normy ISO 8655-3 (používaný postup je v souladu s normou ISO 8655-6). Pokud zákaznickova byreta překročí během certifikace stanovené limitní hodnoty, je třeba ji vyměnit, protože již nedosahuje požadované přesnosti.

3. Hadičky

Bubliny Jedním z nejčastějších zdrojů chyb při odměrné analýze je výskyt bublinek plynu v titračních hadičkách. Bublínky plynu významně přispívají ke zvýšení spotřeby titrantu, i když k analytu nebyl přidán žádný titrant, který by s ním reagoval. Takto stanovený obsah analytu bude proto příliš vysoký.

Bubliny se mohou do hadiček dostat buď při nasávání titrantu, nebo se mohou v hadičkách vytvořit až po naplnění. Nasátí bublinek plynu do hadiček při naplňování lze zabránit, pokud byretu několikrát během plnění propláchneme a ujistíme se, že nasávací hadička je do roztoku titrantu zcela ponořena.


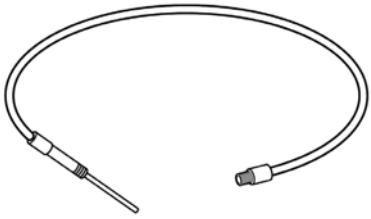
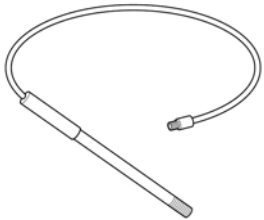
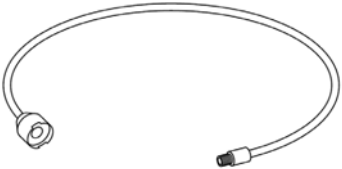
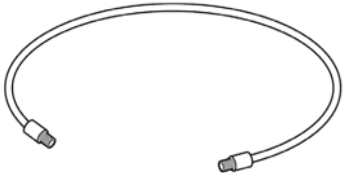
Vytvoření některých bublin je možné předejít umístěním roztoku titrantu ve stejné výšce jako titrátor (nebo o něco výše). Tak na titrant při nasávání působí menší síla, a tudíž se v něm netvoří tolik bublin.

U titrantů, které obsahují žádoucí nebo nežádoucí plyny (např. Karl Fischer titranty, SO₂), se mohou bubliny v titrantu objevit při příliš vysoké rychlosti plnění byrety, která vede k uvolnění plynu z titrantu. V tomto případě snižte rychlost plnění byrety, abyste se vzniku bublin vyvarovali. Pokud není plyn nedílnou součástí titrantu, je také možné jej z titrantu předem odstranit, např. zahřátím nebo odplyněním pomocí ultrazvuku, a tím se těchto problémů vyvarovat.

Pokud i přes všechna preventivní opatření bublinka plynu do hadiček vnikne, často ji lze odstranit lehkým poklepáním na hadičku v místě bubliny a následným opětovným propláchnutím hadiček titrantem.

Do titrantu mohou také být přidány jako pomocné činidlo některé anionické detergenty; detergent snižuje povrchové napětí a zamezí tak vzniku vzduchových bublin. Tenzid by však měl být do titrantu přidán pouze v případě, že jeho přidání neovlivní titrační reakci.

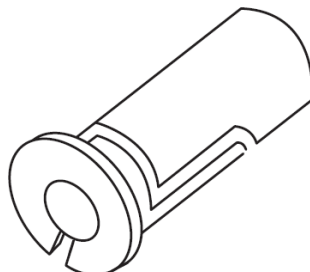
Speciální hadičky Standardní hadička určená pro manuální titrační stojan, která je dodávána s každým titrátorem, je co nejkratší a nemá žádné speciální možnosti propojení. Pro speciální aplikace, jako např. pro podavače vzorků nebo pro jiné automatizační sestavy nebo při použití speciálních zásobníků na titrant jako jsou zásobníky Titripac^{®1} firmy Merck, lze objednat speciální hadičky.

	
<p>Manuální titrační hadička</p>	<p>Hadička pro automatizaci (konec hadičky se závitem)</p>
	
<p>Přivodní hadička k oplachovací jednotce PowerShower</p>	<p>Sací hadička k oplachovací jednotce PowerShower</p>
	
<p>Sací hadička k zásobníku Titripac[®] firmy Merck</p>	

Obrázek 4: Různé typy titračních hadiček

¹ Speciální hadičky určené k propojení byret METTLER TOLEDO se zásobníky Titripac[®] firmy Merck jsou prodávány pod číslem 51108048.

Sifonová špička Aby v době, když neprobíhá titrace, nedocházelo k difuzi titrantu z titračních hadiček, měly by být všechny titrační hadičky opatřeny antidifúzními špičkami (sifony), které vytékání titrantu co možná nejvíce omezují. Bez nich by mohla difúze přesnost měření vážně ohrozit, zvláště je-li titrant těžší než roztok vzorku (např. jód při Karl Fischer titraci). Pokud je titrační hadička používána pro přidávání nebo odčerpávání činidla, musí být sifon odstraněn, protože by účinnost dávkování a odsávání snižovala.



Obrázek 5: Sifonová špička

4. Senzor

Vzhledem k tomu, že senzory jsou skutečná „měřicí zařízení“, mají na výsledek jakékoli titrace zcela zásadní vliv. Jejich chování ovlivňuje několik faktorů:

Odezva Pokud je odezva senzoru vinou jeho stáří nebo špatné údržby pomalá, budou jím naměřené hodnoty vždy nižší než „skutečné“ hodnoty daného parametru ve vzorku. Důsledkem toho je většinou příliš vysoká spotřeba titrantu, a tedy příliš vysoké hodnoty výsledků.

Kalibrace senzoru Kalibrace senzoru je důležitá zejména při titraci do koncového bodu, při které je přidávání titrantu ukončeno, je-li dosaženo přesně definované hodnoty měření. Ze změřené spotřeby titrantu se následně vypočítá požadovaný výsledek. Při tomto typu titrace tudíž přesnost stanovení měřené hodnoty přímo souvisí se stanovovaným množstvím analytu obsaženého ve vzorku. To také znamená, že přesně změřená hodnota, kterou bylo možné získat díky pečlivé kalibraci, umožňuje správné stanovení obsahu analytu. (Toto pravidlo platí pouze pro pH elektrody a iontově selektivní elektrody.)

Po jakékoli údržbě (čištění, regeneraci, atd.) musí být senzor znovu zkalibrován.

Zkouška senzoru Není-li třeba kalibrovat senzor kvůli správnému určení koncového bodu, ale je třeba otestovat jeho celkovou funkčnost, může být provedena zkouška senzoru. Při této zkoušce je pomocí dvou pH pufrů stanovena strmost, offset a drift senzoru, a tak je prověřeno, je-li elektroda v dobrém stavu. Při zkoušce senzoru nejsou do setupu zapsány žádné hodnoty.

Referenční elektroda Dalším důležitým faktorem pro senzor je odpovídající referenční elektroda, která poskytuje stabilní referenční signál, vůči němuž je stanovován měřicí signál. Referenční elektroda musí být inertní a musí poskytovat stabilní potenciál.

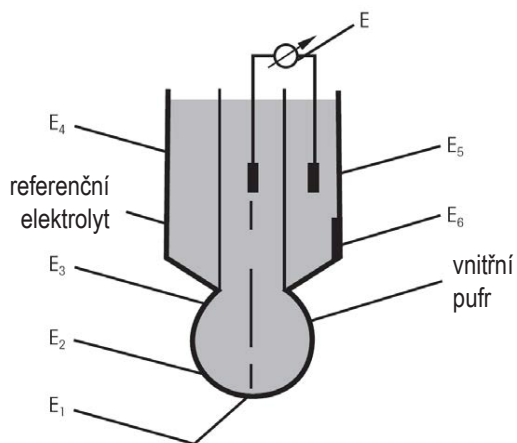
Důležité také je používat roztok elektrolytu, který je vůči vzorku i titrantu inertní, a udržovat jeho hladinu v referenční elektrodě vždy nad hladinou roztoku vzorku. Pokud to bude obráceně, nebude vytékat elektrolýt ven z elektrody, ale poteče vzorek do elektrody!

Další informace o pH senzorech a referenčních elektrodách hledejte, prosím, v brožuře „Průvodce teorií měření pH“ firmy METTLER TOLEDO (ME-51300047).

Kondicionace Před použitím senzoru potřebuje membrána pH elektrody nebo iontově selektivní elektrody kondicionaci. Není-li senzor před použitím kondicionován, bude jeho odpověď velmi pomalá a plochá (nevýrazná, bez větších rozdílů). Obvykle je nejlepší realizovat kondicionaci ponořením senzoru přes noc do zředěného roztoku iontů, které mají být měřeny, (např. 20 ppm). Podrobnější informace naleznete v návodu k obsluze příslušné elektrody.

Také pokud je pH senzor používán delší dobu v nevodném prostředí, musí být před dalším použitím kondicionován ve vodě nebo v pufru, aby se obnovila hydratovaná vrstva, bez níž pH senzor nemůže fungovat.

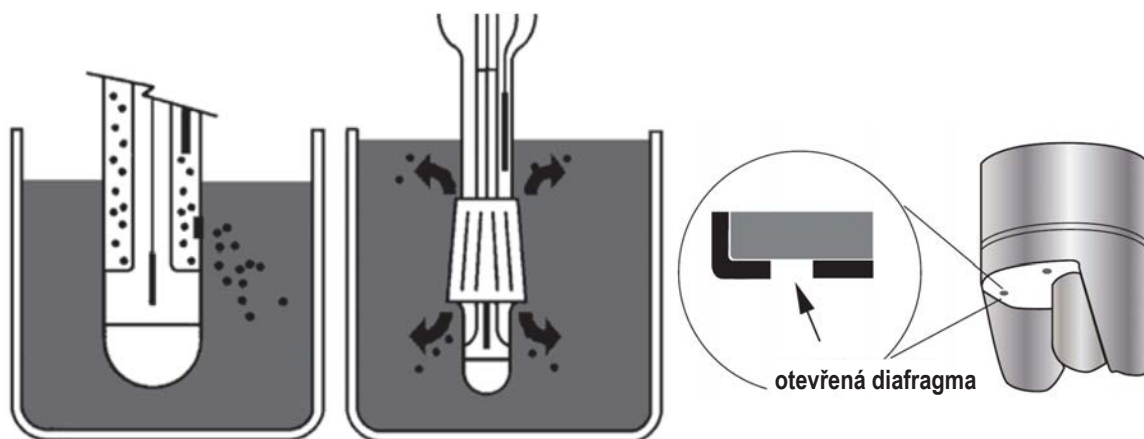
Diafragma / výtok elektrolytu Aby referenční elektroda pracovala správně, je nutný dobrý kontakt referenčního prvku s roztokem vzorku. Kontakt referenčního systému se vzorkem je zprostředkován diafragmou referenční elektrody. Mústek je v podstatě otevřený spoj mezi roztokem vzorku a referenčním systémem, který umožňuje průtok roztoku referenčního elektrolytu, který funguje jako solný můstek, umožňuje uzavření celého systému, který začíná senzorem selektivním k měřeným iontům, do elektrochemického obvodu (viz také „Průvodce teorií měření pH“).



Obrázek 6: Schematické znázornění elektrochemického systému kombinované pH elektrody.

Aby byl zajištěn co nejlepší kontakt pro různé druhy vzorků, byly vyvinuty různé diafragmy. Dnes nejběžněji používané diafragmy jsou: keramická diafragma, která je tvořena porézním keramickým materiálem umožňujícím pomalý průtok elektrolytu a který se používá především pro „čisté“ vzorky; objímková diafragma tvořená většinou zábrusovou diafragmou umožňující rychlejší průtok elektrolytu a používaný hlavně pro média chudá na ionty nebo špinavá; a otevřené diafragmy, které jsou pro elektrolyt zcela otevřené, a tudíž vyžadují, aby byl elektrolyt v referenční elektrodě v pevném skupenství.

Další informace o můstcích používaných u elektrod hledejte, prosím, v brožůře „Průvodce teorií měření pH“ firmy METTLER TOLEDO (ME-51300047).



Obrázek 7: Sensory s keramickou, objímkovou a otevřenou diafragmou

Čištění (čisticí roztoky) Pokud senzor není čistý, tj. když důležité části senzoru (citlivou membránu a diafragmu) pokrývá film, senzor není s roztokem vzorku v přímém kontaktu, a proto nemůže na vzorek reagovat a měřit jeho potenciál. V tomto případě budou změřeny špatné výsledky. V závislosti na druhu znečištění senzoru mohou být použity různé čisticí roztoky.

V případě kontaminujících látek rozpustných ve vodě může být senzor očištěn opláchnutím deionizovanou vodou. Je-li senzor pokryt oleji nebo tuky, může být k opláchnutí použit etanol nebo, je-li třeba, aceton. Nikdy při čištění neotírejte vlastní senzor tkaninou ani papírovým ubrouskem, protože to může vést k nahromadění statické elektřiny. Pro některé konkrétní kontaminace jsou také k dispozici speciální čisticí prostředky.

Bílkoviny: Bílkoviny mohou představovat problém jednak pro membránu, protože zanechávají na senzoru film; navíc některé konkrétní bílkoviny představují problém také proto, že svou objemnou strukturou blokují diafragmy. Je-li třeba se zbavit bílkovin, je možné použít čisticí roztok s pepsinem¹, který štěpí bílkoviny.

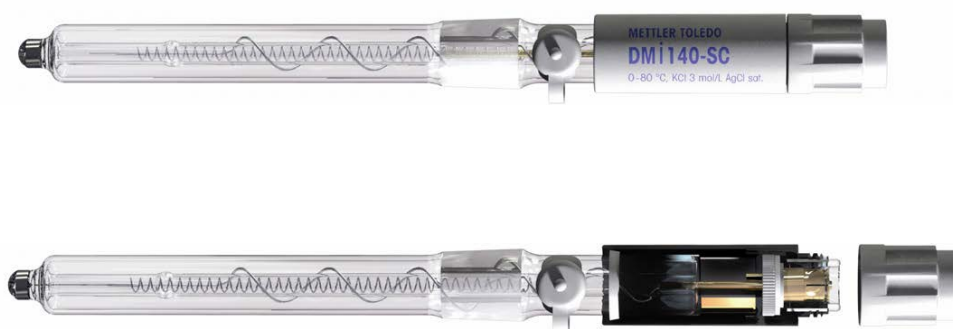
Ag₂S: Pokud jsou v měřeném vzorku přítomny sulfidy, může stříbro v referenční elektrodě tvořit se sulfidy sraženinu Ag₂S (v pevném skupenství). Pokud se tyto dva ionty setkávají v místě diafragmy elektrody, dochází obvykle k jejímu zablokování. Vzniku této sraženiny lze zabránit použitím elektrody s referenčním systémem Argenthal™, který zabrání úniku stříbra z referenčního prvku elektrody. V případě, že systém Argenthal™ není k dispozici, může být sraženina z diafragmy uvolněna vyčištěním v roztoku thiomocoviny².

AgCl: Mezi velmi běžné ionty, s nimiž stříbro také tvoří sraženiny, patří chloridy. Chloridové ionty jsou součástí kuchyňské soli (chloridu sodného), a proto se vyskytují v mnoha vzorcích. To znamená, že také AgCl často způsobuje ucpání referenční diafragmy a tím i selhání elektrody. Rozpuštění AgCl docílíte namočením elektrody do koncentrovaného vodného roztoku amoniaku.

Poškozený povrch membrány: Po dlouhodobém používání může být také poškozená a necitlivá skleněná membrána samotná. Pomocí regeneračního³ roztoku obsahujícího HF může být tato „unavená“ membrána zregenerována odleptáním tenké vrstvy pH skla, která je poškozena, a odkrytím nové a neporušené vrstvy pH skla. Tento postup může být opakován pouze několikrát, ačkoli je při každé regeneraci senzoru z membrány odstraněna jen tenká vrstva skla, protože pH citlivá vrstva má pouze omezenou tloušťku. Při regeneraci nenechávejte senzor v roztoku příliš dlouho, protože by mohlo dojít k rozpuštění celé vrstvy pH skla v jednom kroku a zůstal by vám jen nefunkční senzor.

Další informace o (pH) elektrodách hledejte, prosím, v brožuře „Průvodce teorií měření pH“ firmy METTLER TOLEDO.

Plug & Play Senzory s funkcí plug & play automaticky předávají všechny potřebné informace, které jsou v senzoru k dispozici, do titrátoru a po provedení nové kalibrace nebo při jiných změnách aktualizují informace na čipu. Tím je zaručeno – a to bez přičinění operátora – že je používán pouze správný senzor s konkrétními, platnými daty.



Obrázek 8: Sensor s funkcí Plug & Play a průřez s čipem

¹ Roztok pepsinu lze objednat od firmy METTLER TOLEDO pod číslem 51340068.

² Roztok thiomocoviny lze objednat od firmy METTLER TOLEDO pod číslem 51340070.

³ Regenerační roztok lze objednat od firmy METTLER TOLEDO pod číslem 51340073.

5. Roztok vzorku

Objem Objem vzorku by při jakékoli titraci měl být takový, aby aktivní část senzoru (diafragma a citlivá membrána nebo kovový kroužek) byla ve vzorku zcela ponořena. Vhodný objem by zpravidla měl být přibližně 50 ml, aby byl vhodný také pro titrační hadičky a dávkovací hadičky. Pro menší velikosti vzorků by měly být použity speciální kádinky, jako např. mikrotitrační kádinky (pro vzorky o objemu 15–20 ml, viz bod 1) nebo kádinky Rondo 30 (pro vzorky o objemu 30–80 ml).

Množství vzorku Množství analytu v měřeném vzorku by mělo být takové, aby v ideálním případě byla v průběhu titrace použita přibližně polovina objemu byrety. Je-li vzorek v kapalné formě, může být do roztoku pro měření vzorku přidán např. pomocí pipety, pomocí dávkovací jednotky nebo pomocí pokročilejšího dávkovacího zařízení, jako je Liquid Handler. Je-li vzorek v pevné formě, měla by být jeho hmotnost stanovena na vahách, jejichž odečitelnost je alespoň 0,1 mg. Přesnější informace o správném vážení a vhodné odečitelnosti vah hledejte, prosím, v příslušné teoretické části v kapitole 4.8.

Práškové vzorky: Mějte na paměti vliv elektrostatických sil na práškové vzorky. Jestliže jsou použité titrační kádinky elektrostaticky nabitě, budou práškové vzorky ulpívat na stěnách kádinek a nemusí být při titraci dostupné. Výsledky pak budou nesprávné. Jestliže jsou vzorky náchylné ke vzniku elektrostatického náboje, měly by být váženy buď ve skleněných kádinkách, nebo pomocí antistatické soupravy (AntiStatic Kit), která může být připojena k analytickým vahám METTLER TOLEDO.

Rozpouštědla Při většině titračních analýz je množství vzorku příliš malé, aby do něj bylo možné ponořit např. senzor nebo míchadlo a provést titraci. To znamená, že vzorek musí být naředěn roztokem, který se v případě titrace nazývá „rozpouštědlo“. Rozpouštědlo by mělo být inertní, mělo by být schopno vzorek rozpustit, a musí být snadno dostupné ve velkých množstvích, je-li třeba. Při titraci jsou nejvíce používanými rozpouštědly voda, organická rozpouštědla (a jejich směsi) a silné kyseliny. Vzhledem k tomu, že rozpouštědlo je inertní a reakce se neúčastní, je jeho množství nepodstatné.

Jestliže nejsou rozpouštědla 100% čistá (což je obvyklé u organických rozpouštědel), mohly by nečistoty titraci ovlivnit a způsobit nepřesnost výsledků. V tom případě musí být pro rozpouštědlo stanovena slepá hodnota (blank), tj. spotřeba titrantu při titraci samotného rozpouštědla bez přidání vzorku. Tato slepá hodnota by pak měla být odečtena od všech výsledků získaných při titraci vlastních vzorků. Je-li otevřena nová šarže rozpouštědla, musí být slepá hodnota stanovena znovu.

U většiny titrátorů METTLER TOLEDO mohou být slepé hodnoty rozpouštědel v rámci titrační metody, která byla použita k jejich stanovení, uloženy do uživatelem definovaných globálních proměnných. Tyto slepé hodnoty mohou být následně používány jinými titračními metodami, u kterých je úprava změřených hodnot slepou hodnotou potřebná. V případě potřeby může být sledována také doba použitelnosti těchto hodnot.

Jednou z aplikací, kde je to nezbytné, je stanovení obsahu volných mastných kyselin v pokrmových olejích. Při titraci jsou tyto oleje rozpouštěny ve směsi etanolu a diethyletheru. Daná rozpouštědla obsahují malé množství kyselin, které je při stanovení slepé hodnoty rozpouštědla změřeno a následně od hodnot změřených u vzorků smíchaných s rozpouštědlem odečteno.

Další informace týkající se teoretických základů titrace naleznete v brožurě firmy METTLER TOLEDO „Základy teorie titrace“ (51725311).

Hodnota pH Mnohé pro titrace důležité redox reakce a argentometrické reakce (např. reakce s manganistanem, dichromanem nebo dusičnanem stříbrným) probíhají v kyselém prostředí. Proto je důležité přidat k roztoku vzorku před titrací např. 20% kyselinu sírovou. Přesné množství a druh potřebné kyseliny naleznete v aplikačních brožurách METTLER TOLEDO pro konkrétní reakce.

GSST Titrační systém může být po nainstalování zkontrolován „normalizovaným“ roztokem pro přípravu vzorků. Tato kontrola se provádí při takzvané obecné zkoušce způsobilosti systému (General System Suitability Test, GSST) a je provedena kvalifikovaným zaměstnancem firmy Mettler-Toledo v rámci některého postupu instalace IPac nebo EQPac. V případě obecné titrace spočívá zkouška ve stanovení titru 0,1 M roztoku NaOH s pomocí pevného hydrogenufthalátu draselného ($C_8H_5KO_4$) jako standardu. Pro úspěšné absolvování zkoušky GSST je třeba dosáhnout stanovené přesnosti a preciznosti.

6. Dávkovací jednotka

Pohon byrety (dávkovací jednotka) je nezbytnou součástí každého titrátoru, protože posun pístu uvnitř byrety o určitém objemu přímo souvisí s objemem dávkovaného titrantu. Při jakékoli titraci do koncového bodu / do bodu ekvivalence spočítá titrátor spotřebu titrantu z pozice pístu v okamžiku vyhodnocení konce titrace. Samozřejmě že přesné určení pozice pístu není důležité pouze pro přímé titrace, ale také pro ostatní dávkování, např. pro zpětnou titraci, pro přidávání standardu, atd.

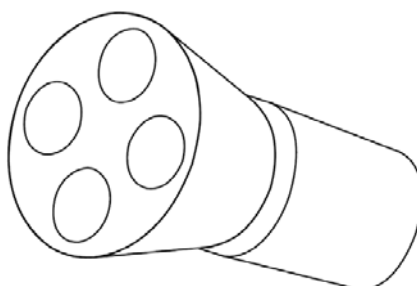
Z tohoto důvodu je velmi důležité posun pístu každé dávkovací jednotky pravidelně kalibrovat a případné odchylky odpovídajícím způsobem upravit. Servisní oddělení Mettler-Toledo může v požadovaných intervalech údržby zajistit recertifikaci dávkovací jednotky. Další informace lze nalézt na www.mt.com/service.

7. Titrační stojan (manuální)

Manuální titrační stojan je připojen přímo k titrátoru. Ke každému titrátoru může být připojen jeden titrační stojan, k titrátorům řady Excellence mohou být připojeny až dva titrační stojany. Titrační stojany lze přišroubovat nahoru na titrátor, aby byla zajištěna jejich stabilita.

U manuálních titračních stojanů je k dispozici několik průchodek pro umístění senzorů, titračních hadiček, míchadel, čerpacích hadiček, atd., a to v různých velikostech standardních kónických spojů (např. NS 7.5 pro titrační hadičky, NS 14.5 pro senzory). Pro tyto průchodky jsou k dispozici také zátky (pod objednávacími čísly 23452 (pro NS 7.5) a 23451 (pro NS 14.5)), aby bylo možné při analýze oxidujících vzorků minimalizovat kontakt se vzduchem.

V případě, že je počet průchodek pro titrační hadičky nedostatečný (je-li třeba připojit např. několik byret pro dávkování činidel a čerpadla pro ředění a odvodnění), je možné použít „adaptér pro dávkovací hadičky 4 v 1“ (51108356), který rozšíří jednu kónickou průchodku pro senzor na čtyři vstupy pro titrační hadičky.



Obrázek 9: Adaptér pro dávkovací hadičky 4 v 1

Manuální oplachovací jednotka Pro důkladné opláchnutí všech senzorů, hadiček a míchadla může být do manuálního titračního stojanu přidána oplachovací vložka (která je ekvivalentem oplachovací jednotky PowerShower™ pro Rondo / Rondolino).

8. Automatizace

Podavače vzorků Aby bylo možné při titraci rychleji zpracovat více vzorků, je k dispozici několik podavačů vzorků. Který z nich je nejvhodnější, to závisí na množství vzorků, které mají být měřeny, a na požadované míře automatizace. U všech podavačů vzorků může titrační hlava pojmout více hadiček a senzorů než u manuálního titračního stojanu, protože automatizace často vyžaduje připojení více hadiček a senzorů. Také zde může být počet připojených hadiček zvýšen pomocí adaptéru 4 v 1 umístěného do průchodky pro senzor.

Vzhledem k tomu, že při použití automatizace nejsou senzory a titrační stojany mezi měřeními jednotlivých vzorků čištěny manuálně, je velmi důležité zařadit do metody po změření každého vzorku dostatečný počet kroků čištění a kondicionování, aby bylo jisté, že senzor je před zahájením měření dalšího vzorku čistý a kondicionovaný. Tyto kroky jsou velmi důležité zejména u olejovitých vzorků a u nevodných titrací.

Například při stanovování čísla kyselosti použitých olejů by se úplný proplachovací, kondicionovací a namáčecí cyklus mohl skládat z: 1) oplachování předchozího vzorku rozpouštědlem vhodným pro stanovování čísla kyselosti pomocí oplachovací jednotky PowerShower™, po němž je většina oleje opláchnuta a zanechána v kádince pro vzorek; 2) přemístění do oplachovací kádinky, kde dojde k několikanásobnému opláchnutí (postříkáním a následným ponořením) např. chloroformem, přičemž jsou odstraněny poslední stopy vzorku; 3) přemístění do kondicionovací kádinky, ve které je senzor několik minut inkubován ve vodném pufu 4, aby došlo k opětné hydrataci membrány a ke kondicionování senzoru tak, aby mohl být další vzorek změřen opět správně; 4) opláchnutí ponořením do speciální oplachovací kádinky naplněné rozpouštědlem vhodným pro stanovování čísla kyselosti, aby byly odstraněny poslední stopy vody, protože ty by mohly při následující titraci vadit (interferovat).

Oplachovací jednotka PowerShower™ Všechny podavače vzorků METTLER TOLEDO určené pro titrace mohou být vybaveny oplachovací jednotkou PowerShower™. Tento systém umožňuje opláchnutí senzorů a hadiček během jejich vyndávání z roztoku vzorku při pohybu titrační hlavy vzhůru. Tak oplachovací kapalina skončí v použitém vzorku a čas potřebný k přemístění do dalšího vzorku je optimálně využit k očištění všech nástrojů před jejich ponořením do dalšího vzorku. Voda stříká z perforovaného prstence směrem ke středu titrační hlavy. V závislosti na zvoleném množství oplachovací kapaliny je oplachování buď nepřetržité nebo s intervaly.

Vezměte prosím na vědomí, že standardně dodávaný o-kroužek do oplachovací jednotky PowerShower™ je vyroben z FPM (fluoroelastomer), který není odolný vůči acetonu, eterům nebo kyselině octové. Pokud budou pro oplachování používána některá z těchto rozpouštědel, měly by být objednány speciální o-kroužky. Níže je uveden přehled odolnosti několika materiálů, z kterých mohou být o-kroužky vyrobeny, k většině rozpouštědel, která jsou při titraci běžně používána:

Tabulka 1: Přehled chemické odolnosti některých materiálů o-kroužků a některá nejběžnější při titraci používaná rozpouštědla.

Rozpouštědlo	Materiál	FPM (standardní dodávka)	EPDM	Kalrez™
Kyselina octová		-	+	+
Aceton		-	+	+
Alkoholy		+	+	+
Chlorbenzen		+	-	+
Chloroform		+	-	+
Etery		-	-	+
Anorganické kyseliny/zásady		+	+	+
Oleje		+	-	+
Toluen		+	-	+

Čerpadla / Dávkovací jednotky Další automatizace může být zajištěna připojením přídavných dávkovacích jednotek a/nebo čerpadel pro přidávání pomocných činidel a/nebo rozpouštědel do titračního systému. Na tomto místě je třeba poznamenat, že čerpadla mohou přidávat kapaliny velmi rychle, ale ne tak přesně, např. pro membránové čerpadlo je maximální rychlost přidávání 600 ml/min a pro peristaltické čerpadlo 250 ml/min. Z tohoto důvodu jsou čerpadla nejvhodnější pro přidávání inertních rozpouštědel, jako např. vody, kde přesné odměření objemu není tak důležité. Vezměte prosím na vědomí, že toto většinou neplatí pro organická rozpouštědla, neboť ta mají často nenulovou slepou hodnotu, a proto je třeba je přidávat přesněji pomocí dávkovací jednotky!

Pokud je však vyžadováno přiměřeně přesné dávkování, může být čerpadlo „upraveno“ podle následujícího postupu: Pomocí čerpadla je do titrační kádinky o známé hmotnosti přidán určitý objem deionizované vody.

Po přidání vody je titrační kádinka s vodou znovu zvážena a následně je vypočtena hmotnost a tím i objem přidané vody. Pokud se stanovený a požadovaný objem liší, může být jejich poměr použit při změně zadání rychlosti čerpání v nastavení (setupu) titrátoru.

Pokud je požadované přesné dávkování, např. jsou-li činidla přidávána při zpětné titraci, měla by být k titrátoru připojena doplňková dávkovací jednotka nebo Liquid Handler.

Zpracování vzorku V případě potřeby může být automatizovaná také další příprava vzorků. Příkladem je např. zahřívání/vaření vzorků, hlídání správné čekací/reakční doby, provádění měření různými senzory, postupné ředění, po sobě jdoucí kalibrace senzoru, stanovení titru a měření série vzorků bez zásahu uživatele (obsluhy), a mnoho dalších.

Některé praktické příklady použití automatizace jsou:

Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem: poté, co byly pomocí dávkovací jednotky a/nebo čerpadla přidány nezbytné reagenty, je vzorek (většinou pitné nebo povrchové vody) nejprve zahříván topným tělesem DH100. Poté je pomocí zpětné titrace manganistanem draselným stanoveno množství oxidovatelných látek ve vodě. Dále mohou být elektrody v několika krocích opláchnuty a kondicionovány a vzorek může být automaticky odčerpán, o to zcela bez zásahu operátora (obsluhy). Celý tento proces může být s pomocí podavače vzorků, čerpadel, přídatné dávkovací jednotky a topného tělesa úplně automatizován.



Obrázek 10: Topné těleso DH100

Měření pH a vodivosti v jednom vzorku: ve vodním hospodářství se velmi často měří vodivost a pH ve stejném vzorku. Problémy mohou nastat, pokud elektrolyt vytékající z pH elektrody ovlivňuje měření vodivosti. S pomocí podavače vzorků je možné zabránit tomu, aby byl vzorek před měřením vodivosti kontaminován. V případě podavače vzorků Rondo lze tento problém vyřešit použitím dvou různých věží, první s elektrodou pro měření vodivosti, druhé s pH elektrodou.

Další řešení je realizováno u manipulátoru vzorků; kde je elektroda pro měření vodivosti v titračním stojanu umístěna níže než pH elektroda a z-rameno se nejprve zastaví v první poloze (ve které je do roztoku vzorku ponořena pouze elektroda pro měření vodivosti), aby mohla být nejprve změřena vodivost. Teprve při přesunu z-ramena do druhé polohy dojde k namočení pH elektrody do roztoku vzorku a ke změření hodnoty pH.

Příprava kalibračních roztoků pro ISE (iontově selektivní elektrody) a kalibrace: pokud laboratoř provádí každodenní měření s iontově selektivními elektrodami, může automatickou přípravou kalibračních standardů a následnou automatickou kalibrací elektrod ušetřit každé ráno hodně času. To je možné, pokud je v podavači vzorků Rondo k dispozici kádinka se zásobním roztokem, který má být naředěn, a prázdné kádinky pro čerstvě připravené kalibračních roztoky. Pro přidávání (T)ISA(B)¹ může být použita přídatná dávkovací jednotka a Liquid Handler zajistí postupné ředění – (například) ze zásobního roztoku 1000 ppm naředí kalibrační standardy 100, 10 a 1 ppm.

1 Pufr pro úpravu celkové iontové síly ((Total) Ionic Strength Adjustment (Buffer)): roztok pro úpravu iontové síly (ISA) se používá k vyrovnání iontové aktivity všech roztoků vzorků, čímž je ISE umožněno měření roztoků vzorků. Pokud je třeba z roztoku vzorku navíc odstranit interferující ionty a/nebo upravit hodnotu pH, nenazývá se tento roztok ISA, ale TISAB.

9. Míchadlo

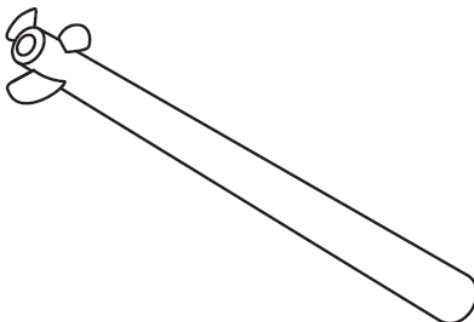
Rychlost Rychlost míchání (a také doba míchání) by měla být upravena podle druhu měřených vzorků. Pro běžné vodné roztoky s dobře rozpustnými vzorky, které nejsou viskózní, je vhodná standardní rychlost titrace 30%. U pevných vzorků by měla být doba a rychlost míchání vyšší, aby bylo zaručeno, že se vzorek úplně rozpustí a že nebude stanoven nižší obsah kvůli jeho neúplnému rozpuštění. To je důležité zejména v případě pevných standardů při stanovení titru, protože jejich neúplné rozpuštění by znehodnotilo nejen stanovení titru samotného, ale i měření všech následujících vzorků. Je třeba důsledně dbát na to, aby rychlost míchání nebyla příliš vysoká a nedocházelo tak ke ztrátám vzorku v důsledku jeho vystříknutí přes okraj titrační kádinky.

Dutiny senzoru U senzorů s dutinami je třeba dbát na to, aby při příliš vysoké rychlosti míchání nebyl v těchto dutinách zachycen žádný vzduch. K tomu může dojít například u Fototrody nebo u senzoru pro měření vodivosti. Pokud se vzduchová bublina v těchto senzorech zachytí, vzroste náhle šum signálu a dojde ke změně intenzity. Bublina je možné ze senzoru odstranit vytřepáním podobně jako u lékařského teploměru.

Povrchově aktivní látky (tenzidy) Nadměrná rychlost míchání způsobuje problémy i při stanovování obsahu povrchově aktivních látek. Také v tomto případě se tvoří bubliny, ale jejich vznik vede k jiným problémům. Všechny molekuly tenzidů se hromadí na povrchu bublin, což vede ke snížení jejich koncentrace v roztoku a k nesprávnému měření. Tomuto problému se lze vyhnout snížením rychlosti míchání, nebo, pokud to není možné, přidáním trochy metanolu do roztoku vzorku, aby se omezilo pění.

Zablokování Pokud v průběhu titrace k dojde k zablokování míchadla v titrační kádince hadičkami, vzorek nebude dále míchán a zůstane nedostatečně zhomogenizován. Reakce se pak úplně zastaví, nebo probíhá pouze lokálně a v titrační křivce se objeví značně kolísavý potenciál senzoru. Toto nevyrovnané chování zmizí, jakmile je míchadlo uvolněno a vzorek může být opět homogenizován.

Mini-míchadlo Pro malé titrační kádinky (např. kádinky Rondo 30 nebo mikrotitrační kádinky) jsou vrtule kompaktního míchadla příliš velké. Aby se do těchto menších kádinek vešly, mohou být jednotlivé lopatky vrtule zkráceny nůžkami na cca 1/3 své původní velikosti. Případně lze objednat „mikrovrtulové míchadlo“ (655073).



Obrázek 11: Mikrovrtulové míchadlo

10. Titrant / Standardy pro stanovení titru

Stanovení titru Aby bylo možné stanovit obsah analytu v roztoku vzorku, je třeba přesně znát koncentraci titrantu. Je-li koncentrace titrantu neznámá nebo nepřesná, nelze obsah analytu stanovit. Ze stanovené a nominální koncentrace titrantu se vypočítá titr. Titr je poměr „stanovené koncentrace / nominální koncentrace“ a obecně je ~ 1.

Standardy Pro stanovení titru by měly být používány přednostně primární standardy. Primární standard je látka, která s titrantem reaguje ve známém poměru a která je k dispozici ve vysoké čistotě, je velmi stabilní, není hygroskopická a má vysokou molekulovou hmotnost. Kombinace všech těchto vlastností zaručuje,

že koncentrace titrantu může být přesně stanovena. Mezi primární standardy patří např. TRIS/THAM pro kyseliny, hydrogenftalát draselný pro zásady, NaCl/KCl pro argentometrické titrace a dichroman draselný pro redox reakce. Další informace o primárních standardech pro konkrétní titrace lze nalézt v regulační dokumentaci, viz např. Standardní referenční materiály (SRM) NIST.

Doba použitelnosti Titranty v průběhu času stárnou vinou různých vnějších vlivů, jako je oxidace, srážení, absorpce oxidu uhličitého nebo degradace UV zářením. Některé z těchto vlivů mohou být eliminovány, například pomocí sušících patron naplněných NaOH na nosiči (absorpce CO₂) nebo lahvemi z hnědého skla (UV záření), ale toto není vždy možné a často je působení nežádoucích vnějších vlivů eliminováno jen částečně. Stárnutím titrantu se mění jeho koncentrace; rychlost stárnutí určuje, jak dlouho může být titrant používán bez provedení nového stanovení titru. Tato doba se nazývá doba použitelnosti titrantu. Po jejím uplynutí musí být před další analýzou nejprve provedeno nové stanovení titru. U titrátů řady Excellence může být definována doba použitelnosti konkrétního titrantu a dříve než je povoleno pokračování analýzy může být vyžadováno nové stanovení titru.

Životnost Životnost titrantu je doba, po které by měl být titrant vyměněn. Každý titrant má jinou životnost. Kyseliny jsou například stabilnější než zásadité titranty, a proto mohou mít kyseliny životnost rok, zatímco zásady jen půl roku. Aby byly zajištěny spolehlivé výsledky, musí být v průběhu celé doby životnosti pravidelně prováděno stanovení titru.

11. Okolní prostředí

Teplota Teplota prostředí, ve kterém je titrátor umístěn, je důležitá pro správnou funkci hardwaru titrátoru. Pro většinu titrátů je přijatelný rozsah teplot 5 až 40 stupňů Celsia.

Vlhkost S teplotou souvisí vlhkost. S rostoucí teplotou se také zvyšuje maximální množství vody ve vzduchu. Většina titrátů bez problémů snáší maximální relativní vlhkost vzduchu 80 % při teplotě do 31 °C. Při teplotě nad 31 °C by se měla vlhkost vzduchu lineárně snižovat až na 50% relativní vlhkost vzduchu při 40 °C. U KF titrací je vlhkost obzvláště kritická, protože množství vody ve vzduchu ovlivňuje nejen správnou funkci titrátoru, ale především průběh vlastní analýzy. To bude podrobněji popsáno v bodech 16 a 28.

Řízené prostředí Některé titrátory musí být částečně nebo zcela umístěny ve speciálních prostředích, jako jsou rukavicové skříně, digestoře a další. Aby byl možný provoz titrátoru v těchto prostředích, jsou pro tyto aplikace k dispozici delší kabely a titrační hadičky.

Elektrické prostředí Nezbytným předpokladem nepřetržitého provozu jakéhokoliv elektronického zařízení je stabilní napájecí zdroj. Jestliže dochází k častým výpadkům napájení, nepřetržitý provoz není možný a zpracování série vzorků bude ukončeno předčasně.

3.2 Karl Fischer (coulometrická) titrace



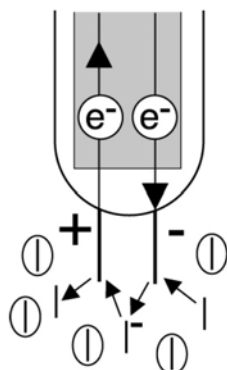
Obrázek 12: Coulometrická titrační cela zblízka

12. Senzor

Princip Karl Fischer senzor má dva platinové hroty. Mezi těmito dvěma hroty prochází střídavý proud 20 μA (toto nastavení může být uživatelem změněno). Napětí mezi hroty závisí na množství iontů v roztoku.

V průběhu KF reakce, kdy ještě všechna voda nezreagovala, nejsou k dispozici žádné volné ionty, protože všechny přidaný jód okamžitě reaguje s vodou. To znamená, že vodivost v roztoku je velmi nízká, a tudíž potenciální musí být vysoký, aby byl proud o velikosti 20 μA zachován.

Bezprostředně poté, co poslední molekula vody zreagovala s titrantem, objeví se přebytek jódu (I_2). Tento jód bude na záporně nabitěm hrotu senzoru redukován na jodid (I^-) a způsobí tok náboje k pozitivně nabitěmu hrotu: potenciál mezi oběma hroty může být nyní snížen a stále mezi nimi bude protékat proud 20 μA . Toto snížení potenciálu způsobené přebytkem jódu je měřeno a označuje koncový bod titrace¹.



Obrázek 13: Princip funkce KF senzoru. Pokud je v roztoku nadbytek jódu, bude na katodě redukován na jodid a poputuje k anodě, kde je opět oxidován na jód. Vzniklý proud snižuje potenciál a je detekován.

¹ Podrobnější informace o titraci podle Karl Fischera (volumetrické i coulometrické) hledejte, prosím, v aplikační příručce „Správná titrační praxe (GTP)[™] při titraci podle Karl Fischera“ firmy METTLER TOLEDO (51725145).

Potenciál senzoru Potenciál senzoru závisí hlavně na vodivosti roztoku a na udržovaném polarizačním proudu. U nových senzorů je potenciál poněkud vyšší než u senzorů, které byly již při titraci několikrát použity. Toto je proto, že během několika prvních titrací se vytvoří neodstranitelná vrstva tvořená komplexem platiny a jódu, která zvyšuje potenciál.



Obrázek 14: Dvouhrotý platinový senzor pro KF titrace

13. Generační elektroda

Generační elektroda vytváří při coulometrické Karl Fischer titraci jód pro KF reakci „in situ“. V coulometrickém rozpouštědle je jako činidlo přítomen jodid a ten se na anodě oxidační na jód. Tak je zajištěno, že je jód generován podle potřeby. Jakmile na konci reakce senzor detekuje přebytečný jód, přestane ho generační elektroda tvořit. K dispozici jsou dva druhy generačních elektrod:

S diafragmou Tato elektroda má mezi anodou a katodou fyzickou bariéru, která je vyrobena z porézního keramického materiálu a zaručuje, že se snadno redukovatelné vzorky nemohou dostat ke katodě a být zde redukovány uvolňovaným vodíkem. To se týká hlavně nitroderivátů a nenasycených uhlovodíků: při redukcí vodíkem (H_2) vzniká voda a tím jsou zkresleny výsledky.

Nevýhodou generační elektrody s diafragmou je, že diafragma i katolyt v prostoru katody mohou obsahovat vodu. Diafragma absorbuje vodu během čištění, pokud metanol (nebo jiné rozpouštědlo) používaný k čištění nebude 100% bezvodý. Poté se při používání elektrody bude voda opět pomalu uvolňovat a způsobí vysoký drift. Aby byl tento drift minimalizován, může být generační elektroda sušena přes noc v sušárně při teplotě 70–80 °C.

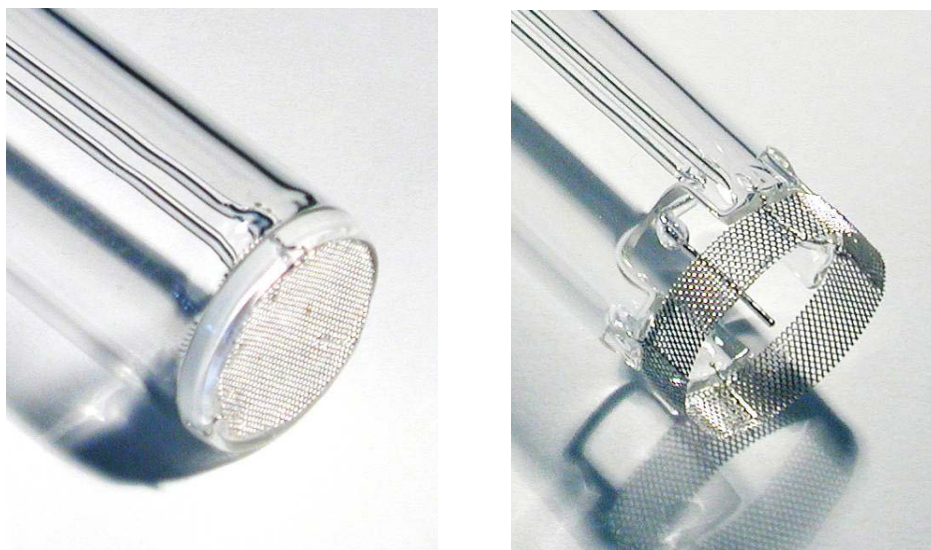
Pokud příčinou vysokého driftu není obsah vody v diafragmě, je přítok vody do titrační cely pravděpodobně způsoben přítomností vody v katolytu (samozřejmě za předpokladu, že titrační cely je dostatečně uzavřena a nemůže do ní pronikat vlhkost ze vzduchu v laboratoři). Abyste zamezili difúzi vody z katolytu do prostoru anolytu, můžete: 1) se ujistit, že hladina kapaliny v prostoru katolytu je níže než hladina v prostoru anolytu, takže kapalina proudí směrem ke katodě. Tento výškový rozdíl bude zachován, pokud je roztok rozpouštědla míchán. 2) přidat ke katolytu trochu KF titrantu, takže voda v prostoru katolytu zreaguje s jódem a nemůže difundovat do anolytu.

Diafragmu je možné čistit ponořením elektrody na několik hodin do vhodného rozpouštědla (např. metanolu), aby se kontaminující látky rozpustily. Nečistěte diafragmu interferujícími látkami, jako je voda nebo aceton, neboť ty se z ní během dalšího používání elektrody zase pomalu uvolňují.

Bez diafragmy V této elektrodě nejsou anoda a katoda fyzicky odděleny. To znamená, že titrační kádinka je naplněna pouze jedním rozpouštědlem, které je zároveň anolyt i katolyt. Tyto generační elektrody mají mnoho výhod, neboť je s nimi obecně snadnější manipulace. Je zapotřebí pouze jedno rozpouštědlo, diafragma neabsorbuje žádné nečistoty ani vodu, která by se mohla později uvolňovat, není zde žádný drift způsobený přítomností vody v katolytu, atd.

Vzhledem k tomu, že u generačních elektrod bez diafragmy je prostor katody spojen s prostorem vzorku a anody, může zde docházet k malým chybám způsobeným redukcí vzorků nebo vznikajícího jódu na katodě. Umístěním katody uvnitř generační elektrody je tento vliv minimalizován; může být zaznamenán pouze u velmi malých vzorků (< 50 mg vody/vzorek) nebo citlivých (snadno redukovatelných) vzorků jako jsou nitroderiváty a nenasycené uhlovodíky. U takovýchto vzorků by bylo lepší použít elektrodu s diafragmou.

Bez ochrany diafragmy za sítkou, která je kontaktním místem mezi anodou a jodidem, je diafragma velmi citlivá na mechanické poškození při manipulaci nebo v důsledku skákání magnetických míchadel. Pokud dojde k ohnutí sítky, může být opět zformována do původního tvaru bez ztráty výkonu.

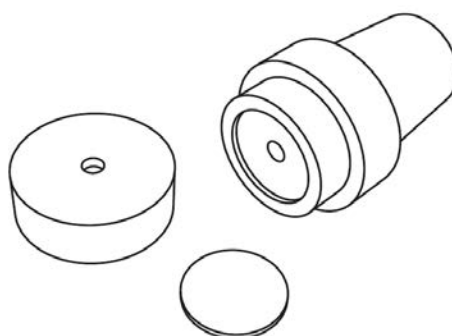


Obrázek 15: Generační elektroda s diafragmou a bez diafragmy

14. Vložení vzorku

Septum Vzorek by měl do coulometrické titrační cely být vždy vpraven pomocí stříkačky, která pronikne septem titrační cely. Obsah vody, který je stanovován coulometrem, je tak nízký, že při jakémkoli jiném způsobu vkládání by do cely proniklo tolik vody, že by to zabránilo přesnému stanovení obsahu vody ve vzorku.

Protože při každém vložení vzorku přibude v septu další dírka, musí být septum pravidelně vyměňováno, aby byl průnik vlhkosti a drift stále nízký¹.



Obrázek 16: Na obrázku jsou zobrazeny zátka se septem k vkládání vzorku do coulometrického KF titrátoru a septum. Silikonové septum lze vyměnit po otevření zátka.

Plyn Výjimkou z výše uvedeného pravidla je případ, kdy je voda do cely vnesena nosným plynem. Může to být buď plyn z tlakové lahve, pokud je vzorkem samotný plyn, nebo z pícky, přičemž vzorek zůstává ve vialkách, a plyn funguje jako nosič odpařené vody. V obou případech je plyn do kádinky zaváděn pomocí skleněné trubice, která je připojena ke zdroji plynu (pícce nebo tlakové lahvi). Uvnitř titrační kádinky skleněná trubice končí hluboko pod hladinou rozpouštědla, aby bylo jisté, že hygroskopický metanol, který je v rozpouštědle, vodu z plynu během probublávání plynu rozpouštědlem absorbuje.

¹ Objednací číslo balíčku obsahujícího 12 sept je 51108740.

Hmotnost vzorku Postup používaný při vážení vzorku se nazývá zpětné vážení. Při tomto postupu je na váhu položena stříkačka se vzorkem uvnitř a váha je vynulována. Poté je vzorek stříkačkou vstříknut do titrační cely a stříkačka je vrácena na váhu. Absolutní hodnota získané hmotnosti může být nyní přenesena do titrátoru, buď manuálně nebo automaticky pomocí spojení mezi váhou a titrátorem.

Množství vzorku Jaké množství vzorku musí být vloženo závisí na očekávaném obsahu vody ve vzorku. Při coulometrické KF titraci může být měřen obsah vody nižší než 1–5 %. Pokud je obsah vody příliš vysoký, stane se coulometrická metoda pomalou a nepřesnou. Je-li obsah vody velmi nízký (pod 100 ppm), musí být velikost vzorku hodně velká, aby bylo měření provedeno s přijatelnou přesností. Je-li obsah vody např. 10 ppm, musí být velikost vzorku nejméně 8 g. Čím větší je velikost vzorku, tím menší obsah vody lze stanovit. V případě, že je pro určitý vzorek očekávaný obsah vody znám, může být u všech Karl Fischer titrátů METTLER TOLEDO optimální velikost vzorku vypočítána také automaticky.

Stříkačka Aby bylo zajištěno plynulé vstříkávání vzorku, měla by mít stříkačka gumový (pryžový) píst. Při vystřikování vzorku se ujistěte, že celý vzorek byl vpraven do rozpouštědla a nevystříkl na stěny titrační kádinky. Po vstříknutí vzorku pomocí stupnice na injekční stříkačce odhadněte potřebné množství, mírně zatáhněte za píst, abyste případné kapky visící na jehle injekční stříkačky vytáhli zpět. Pokud tyto kapky zůstanou na konci jehly, uvíznou při tažení stříkačky ven na vnitřku septa. Výsledkem pak bude vyšší drift, protože voda se bude pomalu odpařovat a pronikat do rozpouštědla.

Drift Při přidávání vzorku, je důležité, aby drift v titrační kádince byl nízký (drift ~ 4 µg/min by měl být dosažitelný, je-li připojena pícka, lze očekávat drift trochu vyšší). Postup při složitějším ošetření driftu hledejte, prosím, v bodě 16.

GSST Důkaz, že systém funguje správně, lze získat provedením takzvaného obecného testu způsobilosti systému (General System Suitability Test, GSST). Při této zkoušce je provoz systému testován měřením certifikovaného standardu. Zkoušku provádí kvalifikovaný servisní technik firmy Mettler-Toledo v rámci některého kvalifikačního balíčku IPac nebo EQPac.

15. Rozpouštědlo / činidlo / katolyt

Kapacita / naplnění rozpouštědlem Titrační kádinka by měla být naplněna až k rysce 100 ml coulometrickým rozpouštědlem, které obsahuje jodid. Rozpouštědlo má obvykle kapacitu přibližně 1000 mg vody (při naplnění k rysce 100 ml). Dříve než je kapacita rozpouštědla vyčerpána, musí být obvykle vyměněno z jiných důvodů, např. proto, že titrační kádinka je po přidání mnoha vzorků nebo vzorků o velkém objemu příliš plná, nebo kvůli zbytkům, které v titrační kádince zůstaly po měření „špinavých“ vzorků, nebo bylo-li činidlo v titrační kádince po dobu delší než 2 týdny (vzniknou páchnoucí sulfidy a merkaptany).

Druhy rozpouštědel Pro coulometrické Karl Fischer titrace je komerčně dostupných mnoho různých rozpouštědel od několika různých výrobců. Rozpouštědla lze zakoupit pro specifické vzorky, jako oleje, ketony, vysušené vzorky, atd. Kompletní přehled titrantů a rozpouštědel naleznete v brožurě GTP (správné titrační praxe) pro Karl Fischer titrace. Pro některé vzorky jsou zde k dispozici i speciální katolyty, např. pro aldehydy a ketony, které by s metanolem v katolytu reagovaly, ale také pro vysušené vzorky.

Solvent Manager Pro usnadnění procesu vyprazdňování a plnění titračních kádinek může být výměna rozpouštědel zautomatizována pomocí Solvent Manageru. Solvent Manager je účelně vyrobená sestava čerpadla a ventilu, která umožňuje uživateli snadnou výměnu, odsávání a plnění rozpouštědla v KF titrační kádince. Pro všechny tyto funkce mohou být v domovské masce titrátoru definovány zkratky a u titrátů C30 může být zvolena/vynucena dokonce i automatická výměna rozpouštědla např. vždy po několika vzorcích nebo určitém časovém intervalu. (Další informace o Solvent Manageru si prosím přečtěte v bodě 29. Solvent Manager.)

16. Titrační kádinka / okolní prostředí

Drift Titrační kádinka by měla být co nejlépe (vzduchotěsně) uzavřena a tím chráněna před pronikáním vzduchu z vnějšího prostředí. Ve vzduchu je vždy přítomna vzdušná vlhkost, tedy voda, která by při proniknutí do titrační cely ovlivnila výsledky měření obsahu vody ve vzorku. Proto jsou všechny zátky a veškeré nástroje/příslušenství vsunuté do titrační kádinky namazány silikonovou vazelínou, aby byla zajištěna vzduchotěsnost spojů. Případný přetlak uvnitř cely, způsobený H_2 tvořícím se na generční elektrodě, je uvolňován přes sušící patronu umístěnou uvnitř generační elektrody. Tato sušící patrona umožňuje kontakt mezi titrační kádinkou a okolním prostředím.

Navzdory všem těmto opatřením se do titrační cely vždy nějaká voda dostane a jejímu obsahu v titrační cele odpovídá tzv. základní hodnota měření (baseline) a je nazývána drift. Obvykle by mělo být možné dosáhnout hodnoty driftu maximálně 4 $\mu\text{g}/\text{min}$ nebo méně.

Vysoký drift Pokud to není možné v průběhu standby fáze KF titrace udržet nízkou hodnotu driftu, měly by být nejprve zkontrolovány následující možnosti:

Silikonová vazelína: Zkontrolujte, zda všechny zátky a elektrody, které jsou do titrační kádinky ponořeny, jsou dobře namazány silikonovou vazelínou a zkuste je několikrát vyndat a znovu zasunout, aby se vazelína pravidelně rozetřela a vytvořila souvislý spoj bez jakýchkoli mezer, kterými by mohl dovnitř pronikat vzduch.

Septum: Zkontrolujte, zda je septum stále neporušené. Po vstříknutí většího počtu vzorků může být septum od vpichů jehel děravé. V případě potřeby septum vyměňte.

Vlhkost a teplota: Jsou-li teplota a vlhkost příliš vysoké, bude vyšší i drift. Pokud je to možné, zajistěte stabilní teplotu a vlhkost. Mějte na paměti, že i v klimatizovaných laboratořích může být vlhkost poměrně vysoká, protože většina klimatizací vzduch pouze ochladí, ale nezbaví ho vlhkosti.

Kapičky: Z kapek činidla, které ulpěly na stěnách titrační kádinky, může být voda pomalu uvolňována, a to může způsobit vyšší drift. Zatřepání titrační kádinkou pomůže tyto kapky ze stěn odstranit.

Vedlejší reakce: Ujistěte se, že vyšší drift není způsoben vedlejšími reakcemi s předchozími vzorky. U vzorků obsahujících ketony/aldehydy může voda vznikat při reakci s methanolem a zvyšovat tak drift. Pokud jsou vzorky hodně viskózní nebo špatně rozpustné, může být voda uvolňována z neúplně rozpuštěných vzorků a zvyšovat drift. V případě pochybností vyměňte anolyt (a katolyt) a začněte s čerstvě naplněnou titrační celou, abyste jako zdroj vysokého driftu vyloučili předchozí vzorky.

Katolyt / diafragma: Pokud je pro uvolňování jódu používána generační elektroda s diafragmou, může být zdrojem vysokého driftu jak diafragma, tak katolyt. Diafragma může obsahovat vodu, pokud byla předtím čištěna nebo byla na nějakou dobu mimo rozpouštědlo. Katolyt bude také obsahovat malé množství vody. Tato voda může být z katolytu odstraněna přidáváním volumetrického KF titrantu do prostoru katolytu, dokud veškerý jodid nezreaguje (dokud roztok nezůstane tmavě hnědě zbarvený). Z diafragmy může být voda odstraněna umístěním generační elektrody na několik hodin do sušárny (při 70–80 °C). Případně pokud by měla být měření zahájena ráno, je možné připravit titrační kádinku předchozí večer, během předtitrace/pohotovostního stavu přes noc odstranit všechnu vodu z cely, a tímto způsobem dosáhnout nízkého driftu ranních hodinách.

Coulometrická termostatovací kádinka Pro coulometrickou KF titraci je k dispozici termostatovací titrační kádinka (51109416). Tuto kádinku je možné použít při měřeních, která musí být provedena při teplotách vyšších nebo nižších než laboratorní teplota. Provádíte-li měření při vyšší teplotě, zajistěte prosím, aby teplota vzorku/rozpuštědla nepřekročila 50 °C, protože při teplotách vyšších než 50 °C se mohou některé uhlovodíky rozpadat a uvolňovat vodu.



Obrázek 17: Termostatovací kádinka pro coulometrickou Karl Fischer titraci

17. Magnetické míchadlo

Rychlost Míchadlo zajišťuje, aby vzorek a rozpouštědlo byly naprosto homogenně promíchány, tak, aby všechna voda ze vzorku mohla zreagovat s jódem. Proto je třeba nastavit dostatečně vysokou rychlost magnetického míchadla. Na druhou stranu by však rychlost míchání neměla být příliš vysoká, aby v titrační kádince nedošlo ke vzniku turbulentního proudění rozpouštědla a vzorku. Při coulometrické KF titraci je rychlost míchání obvykle nastavena na 45 %.

Velikost Magnetické míchadlo musí být dostatečně velké, aby mohlo zamíchat celý obsah kádinky. Pokud je míchadlo příliš malé, je možné, že se míchá pouze část objemu tekutin a že se tvořící se jód nemůže dostat k veškerému vzorku (k veškeré vodě ze vzorku) nebo dokonce k senzoru. V tomto případě je vytvořeno příliš mnoho jódu a výsledky budou příliš vysoké. Z tohoto důvodu zkuste, prosím, používat pouze standardně dodávané magnetické míchadlo, nebo míchadlo stejné velikosti.

Výměna rozpouštědla Jestliže se měřené vzorky v anolytu nerozpouští, je užitečné nechat míchadlo zapnuté také při výměně činidel. Míchání činidla během jeho odsávání zajišťuje, že vzorek a činidlo vytvoří suspenzi a vzorek bude odčerpán spolu s činidlem. Bez míchání by vzorek zůstal na dně kádinky a bylo by třeba ho odstranit ručně.

Výměna rozpouštědla může být zautomatizována pomocí Solvent Manageru, který vyprazdňování a plnění titrační kádinky usnadní. Solvent Manager je účelně vyrobená sestava čerpadla a ventilu, která umožňuje uživateli snadnou výměnu, odsávání a plnění rozpouštědla v KF titrační kádince. Pro všechny tyto funkce mohou být v domovské masce titrátoru definovány zkratky a u titrátorů C30 může být zvolena/vynucena dokonce i automatická výměna rozpouštědla např. vždy po několika vzorcích nebo určitém časovém intervalu.

Při použití Solvent Manageru při coulometrické titraci musí být před výměnou rozpouštědla do titrační kádinky vložena hadička; pokud by hadička byla připojena neustále, mohlo by do titrační kádinky proniknout příliš mnoho vody a interferovat s analýzou.

Solvent Manager je podrobněji popsán v bodě 29.

18. Pícka Stromboli

V KF píckce je každý vzorek hermeticky uzavřený ve vialce (lahvičce) zahříván za současného průtoku suchého inertního nosného plynu. Při zahřívání bude voda ze vzorku uvolněna a prostřednictvím plynu dopravena do titrační kádinky. Celkové množství vody ve vzorku je pak stanoveno pomocí titrace v KF cele.

Vzorky Karl Fischer pícka se obvykle používá pouze v případě, že to vlastnosti vzorku vyžadují. Existuje několik důvodů, proč vzorek nemůže být měřen přímo:

Rozpustnost: Pokud není vzorek rozpustný v metanolu nebo nějakých jiných rozpouštědlech, která jsou do KF činidla obvykle přidávána, musí být voda ze vzorku uvolněna jiným způsobem. Pro mnoho vzorků, jako je ropa, anorganické látky nebo polymery, je zahřátí nejjednodušší a nejspolehlivější způsob, jak z nich vodu uvolnit.

Vedlejší reakce: Také pokud vzorek vykazuje vedlejší reakce s činidlem v titrační kádince (např. s metanolem nebo jodidem), nemůže být měřen přímo, protože výsledky by byly chybné.

„Špinavé“ vzorky: Dalším důvodem, proč je nepřijatelné přidávat vzorky přímo do titrační kádinky, je případná tvorba kalu na dně titrační kádinky, kvůli které by bylo nutné rozpouštědlo vždy po malém počtu vzorků vyměnit. Příliš častá výměna rozpouštědla je problematická nejen kvůli vyššímu driftu a nižší přesnosti měření, i také kvůli vysokým nákladům.

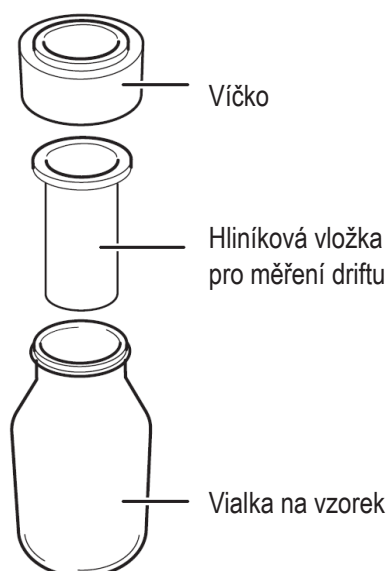
Drift Při použití pícky je hodnota driftu tvořena nejen vodou, která pronikne do titrační cely, ale i zbytkovou vodou přítomnou v nosném plynu a vodou, která se dostane do sestavy tvořené píckou, vialkami a hadičkami. V systému s píckou je drift zpravidla vyšší, protože obsahuje více míst, kterými do něj může voda vniknout. Proto by při použití pícky měly být použity také speciální sušicí patrony vsazené do generační elektrody. Tyto patrony jsou ohnuté a sušicí prostor je umístěn mimo vlastní generační elektrodu, aby se zabránilo skapávání zkondenzovaných rozpouštědel zpět do titrační kádinky.



Obrázek 18: Ohnutá sušicí patrona generační elektrody používaná s KF píckou

Před vstupem do systému by měl být nosný plyn vysušen nejprve pomocí silikagelu a následně pomocí molekulového síta, aby z něj před vstupem do vialky se vzorkem bylo odstraněno co možná nejvíce vody.

Při stanovení driftu v systému s KF píckou probíhá měření za naprosto stejných podmínek, jako při normálním měření vzorku. Teplota, průtok plynu a uspořádání jsou naprosto stejné jako při měření vzorku, jediný rozdíl oproti stanovení běžného vzorku je, že vialka obsahuje vložku pro měření driftu. To stanovení driftu urychluje. Navíc drift vialky nemusí být brán v úvahu, protože je součástí slepé hodnoty neboli blanku (viz níže), která je při analýze s píckou rovněž stanovována. Takto sestavený systém je v provozu určitou dobu (většinou stačí ½ hodiny), během níž je možné drift pozorovat, dokud neklesne na stabilní hodnotu. Pokud se drift ustálí na přijatelné hodnotě, může být zahájena titrace. Vhodná hodnota driftu pro pícku Stromboli je 8–9 $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$ nebo i nižší. V závislosti na prostředí jsou přijatelné hodnoty driftu až do 15–20 $\mu\text{g H}_2\text{O}/\text{min}$.



Obrázek 19: Při stanovení driftu je ve vialce umístěna hliníková vložka

Náhlé zvýšení driftu bez zjevného důvodu je pravděpodobně způsobeno vyčerpáním kapacity vysoušedel (desikantů). Vyměňte molekulové síto a silikagel a drift by se měl snížit.

Slepá hodnota (blank) Vzhledem k tomu, že u metody s píčkou je pro každý vzorek použita nová vialka, je třeba počítat s obsahem vody ve vialkách jako se slepou hodnotu, která se odečítá od výsledku měření vzorku. Tato slepá hodnota je před měřením konkrétního vzorku stanovena pro jednu nebo několik vialek (doporučeny jsou tři). Chcete-li získat správné slepé hodnoty, je důležité, aby bylo s prázdnými vialkami zacházeno naprosto stejným způsobem jako s vialkami určenými pro vzorky (viz Vialky). Je naprosto nezbytné, aby bylo stanovení slepé hodnoty prováděno za úplně stejných podmínek jako stanovení vzorku, to znamená, že teplota, průtok a doba míchání musí být stejné.

Jaká teplota Teplota pícky je předurčena vzorkem, který má být měřen. Ovšem že by se voda ze vzorku měla odpařit a být přenesena do titrátoru, takže by teplota neměla být výrazně nižší než 100 °C. Na druhé straně by však teplota neměla být příliš vysoká, aby se vzorek nemohl rozložit nebo poškodit tak, že by část vody zůstala uzavřena uvnitř vzorku.

Pokud pro daný vzorek ideální teplota není známa, může být určena pomocí stanovení obsahu vody při postupně se zvyšující teplotě, které je provedeno pro několik vzorků. Při použití teplotní rampy se teplota pro každý vzorek zvyšuje např. o 20 °C. Na začátku se bude množství vody s rostoucí teplotou zvyšovat, protože se bude uvolňovat stále více a více vody. Po několikerém zvýšení teploty se již množství vody s rostoucí teplotou zvyšovat nebude. Veškerá voda se již odpařila při předchozí teplotě. Tato teplota je ideální teplota pro daný vzorek. (Viz např. aplikační poznámka Mettler-Toledo M396 jako příklad.)

GSST Pro kontrolu funkčnosti pícky/sestavení přístroje může vyškolený servisní technik Mettler-Toledo provést takzvanou obecnou zkoušku způsobilosti systému (General System Suitability Test, GSST), aby se zjistilo, zda jsou všechny komponenty systému stále v dobrém stavu. Při této zkoušce jsou používány certifikované standardy vody určené pro stanovení s pomocí pícky. Tyto standardy s různým obsahem vody (např. 5,55 % nebo 1 %) mohou být zakoupeny pod obchodními značkami Hydranal® nebo Apura®.

19. Vialky

Zacházení s vialkami Aby bylo dosaženo co možná nejlepší opakovatelnosti a přesnosti, mělo by být se všemi vialkami použitými v rámci jedné série vzorků (pro slepé hodnoty i vzorky) zacházeno stejným způsobem. To znamená, že všechny potřebné vialky by měly být v myčce na nádobí myty společně. Po umytí by měly být všechny společně přeneseny do sušárny a uloženy na jednom místě. Prázdné vialky by měly být měřeny bezprostředně před vialkami se vzorky, aby atmosférické podmínky byly co nejpodobnější, a měly by také být uzavřeny hliníkovou fólií ve stejnou dobu jako vialky se vzorky. Všechny tyto kroky zaručují, že

obsah vody ve všech vialkách, tedy prázdných i se vzorkem, je srovnatelný, a že slepá hodnota odčítaná od hodnoty vzorků je stanovena korektně.

Prázdné vialky Je důležité, aby před a během měření bylo s prázdnými vialkami nakládáno naprosto stejným způsobem jako s vialkami se vzorkem, aby bylo zaručeno, že slepá hodnota je správná. Mytí, sušení, skladování, uzavření fólií, měření teploty, průtok plynu a délka měření by měly být přesně takové, jako u vialek se vzorkem.

Vložka do vialky pro stanovení driftu Pro stanovení driftu není vialka sama o sobě důležitá, používá se pouze proto, aby vzduch/plyn mohl systémem projít a mohl být změřen obsah vody ve vzduchu/plynu, který končí v titrační kádince. Drift lze tedy změřit s normální vialkou, ale protože její slepá hodnota může být poměrně vysoká, mohlo by trvat příliš dlouho, než se hodnota driftu ustálí. Ke zmenšení objemu systému a k urychlení stabilizace driftu a procesu měření jsou k dispozici vložky do vialek určené pro stanovení driftu (viz také bod 18).

Příprava vzorků V rámci jedné série jsou všechny vialky naplněny vzorkem ve stejnou dobu a spolu s prázdnými vialkami uzavřeny lepící hliníkovou fólií. Pro vialky se vzorky je do dat příslušné série vzorků v titrátoru uložena jejich hmotnost. Poté jsou přes fólii nasazena pryžová víčka. Úkolem pryžového víčka s vystouplým okrajem je zajistit vzduchotěsné spojení vialky s píčkou, aby nedošlo k dalšímu zvýšení driftu, a to ani po propíchnutí hliníkové fólie. Pro vialky se vzorkem jsou určena modrá pryžová víčka, pro prázdné vialky zelená.

20. Přívod plynu

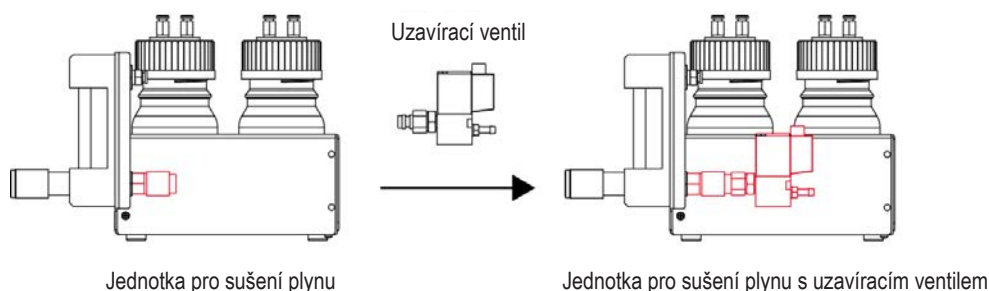
Je-li jako nosný plyn pro měření s píčkou použit normální vzduch, je třeba použít čerpadlo, aby pohánělo vzduch přes filtry sloužící k odstranění vlhkosti a sestavou tvořenou píčkou a titrátozem. Je-li nosný plyn (např. dusík) odebírán z tlakové lahve, tlak v lahvi je dostatečně velký, aby plyn mohl sestavou proudit, a žádné čerpadlo není tudíž potřeba.

Průtok Průtok plynu sestavou je regulován průtokoměrem. Rychlost průtoku je důležitá, protože plyn musí proudit dostatečně pomalu, aby jím nesená voda stačila přejít do metanolu v titrační kádince. Pokud je průtok příliš rychlý, rozpouštědlo nestačí vodu absorbovat, a obsah vody ve vzorku nebude tudíž změřen správně. Pro většinu vzorků je dostačující průtok asi 100 ml/min. Průtok plynu by ale neměl být ani příliš pomalý, protože pak by mohla voda ze vzorku kondenzovat v hadičkách a do titrační kádinky by se nikdy nedostala.

Který plyn? Druh použitého plynu závisí na teplotě pícky a na druhu měřeného vzorku. Kdykoli hrozí nebezpečí oxidace, měl by být jako nosný plyn přednostně použit dusík. Pokud to není možné, je důležité, aby teplota v pícce byla co možná nejnižší (rozhodně nižší než 160 °C), aby nedošlo k oxidaci kyslíkem ze vzduchu. Pro všechny ostatní vzorky, u kterých riziko oxidace nehrozí, může být jako nosný plyn použit vzduch.

Uzavírací ventil pro nosný plyn Při použití jiného nosného plynu než normální vzduch může být do sestavy s píčkou Stromboli zařazen doplňkový uzavírací ventil, který zajišťuje, že drahý nosný plyn je používán pouze během měření. Když přístroj neměří, ventil vypne průtok nosného plynu a zajistí, aby byl systém odvětráván.

Další funkcí tohoto ventilu je větší bezpečnost při neplánovaném zastavení měření. Odvětrání systému v tomto případě zabrání zpětnému toku KF činidel do pícky, protože kdyby byl systém uzavřený, mohlo by se vinou chlazení nosného plynu vytvořit vakuum a vysoce hořlavá KF činidla by se mohla dostat do horké pícky.



Obrázek 20: Sestava sušící jednotky a průtokoměru bez uzavíracího ventilu a s uzavíracím ventilem

21. Sušicí jednotka

Sušicí jednotka suší nosný plyn, který přichází z čerpadla (nebo z plynové lahve) a jde do vzorku. Sušicí jednotka má dvě oddělené části, které mohou být naplněny vysoušedly (desikanty). Obecně platí, že první láhev je naplněná silikagelem, protože ten má velkou schopnost absorbovat vodu. Protože po průchodu přes silikagel zůstane v plynu vždy nějaká zbytková voda, je druhá jednotka naplněná molekulovým sítem, které téměř úplně odstraní zbývající vodu. Podstatnou výhodou obou těchto vysoušedel je, že mohou být sušena a opakovaně použita.

Vysoušedla mají samozřejmě omezenou kapacitu, a proto musí být po svém nasycení vyměněna. U silikagelu lze nasycení vodou pozorovat jako změnu jeho barvy, a pokud k ní dojde, je nejbezpečnější vyměnit obě vysoušedla (silikagel i molekulové síto). Pokud nejsou vysoušedla vyměněna včas, drift systému se zvýší a může být opět snížen pouze výměnou vysoušedel.

Výhodou použití silikagelu a molekulového síta je, že mohou být po použití vysušeny a použity opakovaně. Silikagel lze sušit při 150 °C; molekulové síto potřebuje teploty až 300 °C. Obě látky by měly být sušeny několik hodin, nejlépe přes noc.

22. Přenosová hadička

Když se voda ze vzorku v troubě odpařuje, odvádí nosný plyn vodní páry pryč směrem k titrační kádince. Aby dospěly do titrační kádinky, musí vodní páry z pícky do titrátoru putovat přenosovou hadičkou. Pokud je teplota vzorku příliš nízká, hrozí, že budou páry při průchodu hadičkou kondenzovat. Aby bylo možné tomuto nežádoucímu jevu předejít, je k dispozici vyhříváná přenosová hadička¹, která zajistí, že se všechna voda odpařená ze vzorku dostane do titrační kádinky.

3.3 Karl Fischer (volumetrická) titrace

23. Karl Fischer byreta

Velikost byrety Pro volumetrickou Karl Fischer titraci je standardní velikost byrety 5 ml. Tento objem je dostačující pro všechny kombinace velikosti vzorku/obsah vody, které jsou doporučovány v literatuře i „kalkulátorem velikosti vzorku“ v titrátorech. Pokud by bylo prostřednictvím vzorku přidáno v rámci jednoho měření příliš mnoho vody, byla by doba titrace velmi dlouhá, ale přesnost výsledků by se tím již nezvýšila. U vzorků s velmi nízkým obsahem vody mohou být použity také byrety o objemu 1 ml, ale i v tomto případě by mělo být upřednostněno použití méně koncentrovaných titrantů (např. 2 mg vody/ml titrantu místo 5 mg/ml).

Rychlost plnění Rychlost plnění byrety je obzvláště důležitá u dvousložkových činidel, protože ta mají tendenci uvolňovat při plnění byrety bublinky plynu. U jednosložkových činidel to není takový problém. Riziko uvolňování plynů se s rostoucí teplotou zvyšuje. Pokud zpozorujete v průběhu plnění byrety vznik bublinek plynu, snižte rychlost plnění byrety na 60 %.

Bublíný plyn K uvolňování bublinek plynu může také dojít, pokud je titrant přinesen do laboratoře z chladnějšího prostředí (např. ze suterénu) a okamžitě použit při titraci. V teplejším prostředí může být v kapalině rozpuštěno méně plynu, a tudíž se v hadičce mohou tvořit bubliny. Před použitím nového titrantu nechte vždy nejprve teplotu vyrovnat.

Ucpání Pokud nejsou Karl Fischer titranty po delší dobu používány, ujistěte se, že jsou byrety prázdné. Pokud jsou uloženy byrety plné titrantu, budou pomocné zásady obsažené v titrantu v byretě krystalizovat a způsobí ucpání ventilu nebo sifonu. Vinou ucpání bude se zvýšit tlak a titrant bude z byrety unikat. Chcete-li ucpání odstranit, namočte postižené části sestavy na delší dobu do vody.

¹ Vyhříváná přenosová hadička má objednávací číslo 51108836.

Přídavná dávkovací jednotka Aby mohla být do titrační kádinky automaticky přidávána pomocná činidla, může být k volumetrickému Karl Fischer titrátoru V30 připojena přídavná dávkovací jednotka. Přidávána mohou být různá činidla, například pufr, aby byla při měření kyselých nebo zásaditých vzorků v titrační KF kádince udržena hodnota pH v požadovaném rozsahu, nebo roztoky rozpouštědel, jako např. chloroform, aby se zvýšila rozpustnost.

Červený kryt byrety Vzhledem k tomu, že KF titrant (tj. jód) snadno podléhá rozkladu vyvolanému UV zářením, měl by být v byretě před světelným zářením chráněn pomocí červeného krytu namontovaného přes sklo byrety.

24. Titrant pro Karl Fischer titrace / Standardy pro stanovení titru

Titrantry Komerčně jsou dostupné různé druhy titrantů. Který z nich má být použit závisí na stanovovaném vzorku a na požadavcích uživatele. Pro vzorky s nižším nebo vyšším obsahem vody jsou k dispozici titrantry s různými koncentracemi jódu. Titrantry se speciálními rozpouštědly (ne methanolem) jsou k dispozici pro vzorky obsahující aldehydy nebo ketony, které by s metanolem reagovaly. K dispozici jsou také titrantry šetrné k životnímu prostředí obsahující místo metanolu jako rozpouštědlo etanol. Podrobnější informace hledejte, prosím, v příručce „Správná titrační praxe (GTP)[™] při titraci podle Karl Fischera“ (51725145).

Stanovení koncentrace Vzhledem k tomu, že titrantry pro KF titraci nejsou stabilní po delší dobu, musí být pravidelně prováděna nová stanovení koncentrace. Pokud tomu tak není, nemůže být přesnost analýzy zaručena.

Koncentrace čerstvě vyrobených titrantů bude vyšší než nominální koncentrace uvedená na lahvi, aby bylo zaručeno, že i na konci doby použitelnosti stále mají nominální koncentraci. Takže pokud titrant s nominální koncentrací 5 mg H₂O/ml titrantu přijde přímo z výroby, může být jeho skutečná koncentrace 5,5 mg H₂O/ml. Koncentrace titrantu se postupně snižuje; pokud není titrant použit se do určité doby (v řádu měsíců, pokud je láhev otevřená, v řádu let, pokud je uzavřená), může být koncentrace dokonce příliš nízká. Pokud titrant zestárne natolik, že jeho koncentrace klesne pod 4 mg H₂O/ml titrantu, měl by být zlikvidován, protože titrace s ním by byla příliš pomalá.

Také při stanovení koncentrace je důležité nechat titrant nejprve vytemperovat na laboratorní teplotu (viz „Bubliny plynu“ výše). Objem KF titrantů se výrazně mění se změnou teploty, takže pokud byla koncentrace titrantu stanovena při jiné teplotě než při které jsou měřeny vzorky, budou výsledky pro všechny vzorky chybné.

Standardy vody Ke stanovení aktuální koncentrace titrantu jsou k dispozici různé standardy vody.

Certifikované standardy vody: Standardy, jejichž použití je nejjednodušší, jsou certifikované kapalné standardy vody, které lze zakoupit např. od firem Sigma-Aldrich nebo Merck. Tyto standardy mají certifikovaný obsah vody na jednotku hmotnosti a mohou být dávkovány injekční stříkačkou. K dispozici jsou standardy s obsahem vody: 10 mg/g, 1 mg/g a 0,1 mg/g (což při vyjádření v procentech je 1 %, 0,1 % a 0,01 %). Kromě toho jsou k dispozici speciální standardy pro stanovení vody v olejích.

Pevné standardy vody: Další možností je používat pevné standardy s pevně stanoveným množstvím hydratační vody. Nejpoužívanějším standardem je dihydrát vinanu disodného (Na₂C₄H₄O₆ · 2 H₂O), který obsahuje 15,66 % vody, a který také může být pro účely stanovení koncentrace KF titrantu komerčně zakoupen.

Vzhledem k tomu, že se vinan sodný velmi špatně rozpouští v metanolu (a ještě hůře v etanolu), je při používání tohoto standardu třeba dbát velké opatrnosti. Je-li rozpouštědlo nasycené, jsou získány příliš vysoké výsledky koncentrace titrantu. Po třech stanoveních koncentrace v metanolem (40 ml v titrační kádince) s ~ 40 mg vinanu sodného, bude muset být rozpouštědlo vyměněno.

Pevné standardy vody jsou k dispozici také ve formě tablet. V tomto případě je v každé tabletě pevně stanovené množství vody (10 mg). V tomto případě je manipulace podstatně zjednodušena, protože tableta může být do titrační kádinky přidána přímo z balení. (Varování: tabletu přidávejte pomocí pinzety, protože ruce obsahují hodně vlhkosti!) Všimněte si, že tablety se nerozpustí úplně a rozpouštědlo třeba pravidelně vyměňovat. Přesnost těchto tablet není tak vysoká jako u některých jiných standardů.

Voda: Pro kontrolu obsahu vody KF titrantu může být také použita čistá voda. To je nejlevnější, ale také nejobtížnější a potenciálně nejvíce nepřesná možnost. Při použití čisté vody je nutné zacházení s mikrostříkačkou předem nacvičit. Také je nutné velmi přesně znát objem nebo hmotnost vstříknuté vody. Každá odchylka od očekávaného množství vody a jakákoli ztráta vody během manipulace způsobí velkou chybu, protože „ztracená“ voda je 100% čistá.

25. Senzor

Senzor a princip volumetrické Karl Fischer titrace jsou stejné jako u coulometrické Karl Fischer titrace. Proto podrobnější informace o senzoru hledejte, prosím, v bodě 12 na straně 19.

26. Magnetické míchadlo

Rychlost Míchadlo umožňuje dokonalou homogenizaci vzorku v rozpouštědle tak, aby veškerá voda ve vzorku mohla reagovat s jódem. Aby bylo promíchání dostatečné, je třeba nastavit dostatečně vysokou rychlost magnetického míchadla. Na druhou stranu by však rychlost míchání neměla být příliš vysoká, aby v titrační kádince nedošlo ke vzniku turbulentního proudění rozpouštědla a vzorku. Při volumetrické KF titraci je rychlost míchání obvykle nastavena na 35 %.

Velikost Magnetické míchadlo musí být dostatečně velké, aby mohlo zamíchat celý obsah kádinky. Pokud je míchadlo příliš malé, je možné, že se míchá pouze vnitřní část celého objemu rozpouštědla, zatímco rozpouštědlo u stěn kádinky zůstává nehybné a oddělené od vnitřní části. V tomto případě nebude přidáný jód schopen reagovat s veškerou vodou a pravděpodobně se nedostane senzoru. Výsledkem bude nesprávné měření. Z tohoto důvodu zkuste, prosím, používat pouze standardně dodávané magnetické míchadlo, nebo míchadlo stejné velikosti.

Výměna rozpouštědla Jestliže se měřené vzorky v anolytu nerozpouští, je užitečné nechat míchadlo zapnuté také při výměně činidel. Míchání činidla během jeho odsávání zajistí, že vzorek a činidlo vytvoří suspenzi a vzorek bude odčerpán spolu s činidlem. Bez míchání by vzorek zůstal na dně kádinky a bylo by třeba ho odstranit ručně.

Výměna rozpouštědla může být zautomatizována pomocí Solvent Manageru, který vyprazdňování a plnění titrační kádinky usnadní. Solvent Manager je účelně vyrobená sestava čerpadla a ventilu, která umožňuje uživateli snadnou výměnu, odsávání a plnění rozpouštědla v KF titrační kádince. Pro všechny tyto funkce mohou být v domovské masce titrátoru definovány zkratky a u titrátorů V30/T70/T90 může být zvolena/vynucena dokonce i automatická výměna rozpouštědla např. vždy po několika vzorcích nebo určitém časovém intervalu.

27. Sifon

Při volumetrické KF titraci je důležité používat sifonovou špičku, a to ze dvou důvodů:

Únik jódu: Sifonová špička obvykle brání difúzi titrantu do roztoku vzorku. V případě KF titrantu je to velmi důležité, protože titrant má vyšší hustotu než KF rozpouštědlo a působením gravitace by celý obsah titrační hadičky mohl vytéci do kádinky se vzorkem. K tomuto hustotnímu gradientu přispívá jak vysoká hustota titrantu, způsobená přítomností jódu, tak nízká hustota metanolu v titrační kádince. Sifonová špička tomuto procesu zabrání a zaručí tak důvěryhodnost měření.

Ucpání v důsledku krystalizace: Pokud není titrant delší dobu používán, metanol, ve kterém jsou jód a ostatní KF činidla rozpuštěna, se odpaří a dojde ke krystalizaci pomocných zásad v činidlech. Tyto krystaly následně ucpou sifon a hadičky. Proto při ukládání KF titrantu na delší dobu titrační hadičky vždy vyprázdněte, abyste tomuto ucpání předešli. V případě, že k ucpání již došlo, namočte hadičky na nějakou dobu do vody, aby se krystaly rozpustily.

28. Titrační kádinka / Okolní prostředí

Drift Titrační kádinka by měla být co nejlépe (vzduchotěsně) uzavřena a tím chráněna před pronikáním vzduchu z vnějšího prostředí. Ve vzduchu je vždy přítomna vzdušná vlhkost; jakýkoli vzduch, který by se do titrační cely dostal, tedy výsledky měření obsahu vody ve vzorku ovlivní. Proto jsou všechny zátky a veškeré nástroje/příslušenství vsunuté do titrační kádinky namazány silikonovou vazelinou, aby byla zajištěna vzduchotěsnost spojů. Případný přetlak, který uvnitř titrační cely vznikne (např. díky vzniku plynů nebo díky přidávání titrantu), může uniknout krátkou hadičkou, která je vsunuta do víčka titrační kádinky a připojena k sušicí patroně umístěné za titrační kádinkou. Tím je umožněno vyrovnání tlaku v titrační cele s tlakem v okolním prostředí. (Viz také bod 31.)



Obrázek 21: Na pravé straně fotografie je vidět hadička spojující titrační celu a sušicí patronu; tímto uspořádáním je zajištěno, že v systému nevzniká žádný přetlak

Navzdory všem těmto opatřením se do titrační cely vždy nějaká voda dostane a jejímu obsahu v titrační cele odpovídá tzv. základní hodnota měření (baseline) a je nazývána drift. Obvykle by mělo být možné dosáhnout hodnoty driftu maximálně 4 $\mu\text{g}/\text{min}$ nebo méně.

Vysoký drift Pokud to není možné v průběhu standby fáze KF titrace udržet nízkou hodnotu driftu, měly by být nejprve zkontrolovány následující možnosti:

Silikonová vazelína: Zkontrolujte, zda všechny zátky a senzory, které jsou do titrační kádinky ponořeny, jsou dobře namazány silikonovou vazelinou a zkuste je několikrát vyndat a znovu zasunout, aby se vazelína pravidelně rozetřela a vytvořila souvislý spoj bez jakýchkoli mezer, kterými by mohl dovnitř pronikat vzduch.

Vlhkost a teplota: Jsou-li teplota a vlhkost příliš vysoké, bude vyšší i drift. Pokud je to možné, zajistěte stabilní teplotu a vlhkost. Mějte na paměti, že i v klimatizovaných laboratořích může být vlhkost poměrně vysoká, protože většina klimatizací vzduch pouze ochladí, ale nezbaví ho vlhkosti.

Kapičky: Z kapek činidla, které ulpěly na stěnách titrační kádinky, může být voda pomalu uvolňována, a to může způsobit vyšší drift. Zatřepání titrační kádinkou pomůže tyto kapky ze stěn odstranit.

Vedlejší reakce: Ujistěte se, že vyšší drift není způsoben vedlejšími reakcemi s předchozími vzorky. U vzorků obsahujících ketony/aldehydy může voda vznikat při reakci s metanolem a zvyšovat tak drift. Pokud jsou vzorky hodně viskózní nebo špatně rozpustné, může být voda uvolňována z neúplně rozpuštěných vzorků a zvyšovat drift. V případě pochybností vyměňte anolyt (a katolyt) a začněte s čerstvě naplněnou titrační celou, abyste jako zdroj vysokého driftu vyloučili předchozí vzorky.

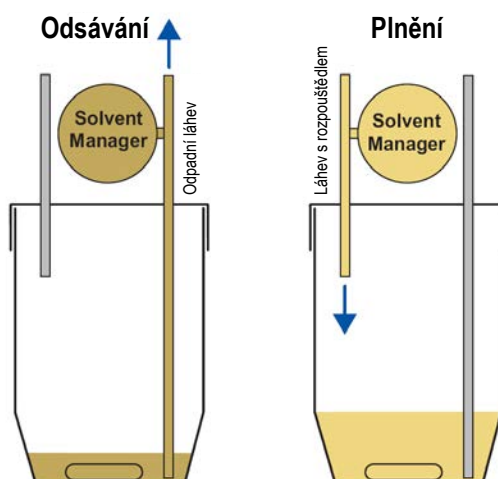
Volumetrická termostatovací kádinka Je-li měření prováděno při vyšší teplotě, zlepši se rozpustnost některých vzorků. Pro tyto případy je k dispozici termostatovací titrační kádinka (p/n 51107497). Tuto kádinku je možné použít při měřeních, která musí být provedena při teplotách vyšších nebo nižších než laboratorní teplota. Provádíte-li měření při vyšší teplotě, zajistěte prosím, aby teplota vzorku/rozpouštědla nepřekročila 50 °C, protože při teplotách vyšších než 50 °C se mohou některé uhlovodíky rozpadat a uvolňovat vodu. Nejčastěji je KF titrace při vyšších teplotách využívána při analýze cukerných produktů, další informace hledejte, prosím, v aplikační brožuře 38, „Karl Fischer Titrace“ (ME-51725075A).

29. Solvent Manager

Při Karl Fischer titraci musí být rozpouštědla pravidelně měněna. Aby byl tento proces pro uživatele jednodušší a bezpečnější, lze použít Solvent Manager. Solvent Manager je účelně vyrobená sestava čerpadla a ventilu, která umožňuje uživateli snadnou výměnu, odsávání a plnění rozpouštědla v KF titrační kádince. Pro všechny tyto funkce mohou být v domovské masce titrátoru definovány zkratky. Při volumetrické titraci mohou všechny hadičky zůstat neustále připojeny a připraveny k použití až do chvíle, kdy je bude uživatel potřebovat.

U KF titrátorů C30 a V30 (a také T70/T90) může být zvolena/vynucena také automatická výměna rozpouštědla/činidla např. vždy po několika vzorcích nebo určitém časovém intervalu.

Poznámka Solvent Manager může být použit také při coulometrické titraci. V tomto případě musí být před výměnou rozpouštědla do titrační kádinky vložena hadička; pokud by hadička byla připojena neustále, mohlo by do titrační kádinky proniknout příliš mnoho vody a interferovat s analýzou.



Obrázek 22: Princip fungování Solvent Manageru. Při odsávání je ventil přepnut tak, aby bylo rozpouštědlo z kádinky odčerpáváno do odpadu, během plnění je ventil čerpadla nastaven tak, aby bylo do kádinky napuštěno čerstvé rozpouštědlo.

Při obecné titraci lze Solvent Manager také použít pro odčerpávání použitého vzorku. Jelikož při obecné titraci je množství přidaného činidla obvykle důležité, není možné Solvent Manager k tomuto účelu použít. Množství načerpaného činidla se mění v závislosti na výšce jeho hladiny v lahvi.

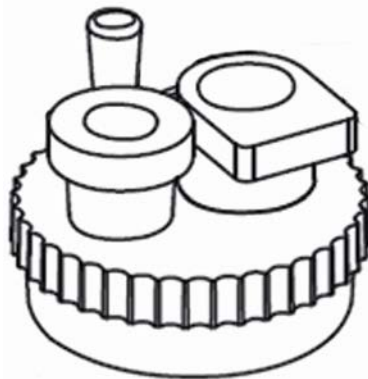
30. Sušící patrona

Při Karl Fischer titraci je k poškození vinou atmosférické vlhkosti náchylná nejen titrační kádinka, také titranty. Aby se do lahve s titrantem nemohla voda dostat, jsou k lahvim připevněny sušící patrony naplněné molekulovým sítem. Toto molekulové síto obsahuje příměs silikagelu pro indikaci nasycení vodou.

Sušící patrony by měly být na všech lahvích s KF titrany a rozpouštědly, na odpadní lahvi Solvent Manageru a také k titrační kádince by měla být sušící patrona připojena. Při coulometrické titraci je navíc ještě na horní části generační elektrody, protože generační elektroda musí být kvůli plynnému vodíku vznikajícímu na katodě propojena s vnějším prostředím.

31. Vložení vzorku

Při volumetrické Karl Fischer titraci není vkládání vzorku tak kritické jako při titraci coulometrické. Při vkládání pevného nebo kapalného vzorku může být titrační kádinka na malou chvíli otevřena. Množství vody stanovované při volumetrické KF titraci je mnohem větší, takže případná atmosférická vlhkost, která by se do titrační kádinky spolu se vzorkem dostala, neovlivní měření tak hodně, jako při coulometrické KF titraci.



Obrázek 23: Adaptér s třemi otvory pro vkládání vzorku při volumetrické Karl Fischer titraci

Adaptér s třemi otvory Většina vzorků bude při volumetrické KF titraci vložena prostřednictvím adaptéru s třemi otvory umístěného ve víku titrační kádinky. Adaptér s třemi otvory má zátky různé velikosti, které mohou být při vkládání vzorku vyjmuty, a také celý adaptér může být při vkládání vzorku sejmout. Níže jsou uvedeny nejběžnější způsoby vkládání vzorků při volumetrické KF titraci:

Navážovací lodička: U pevných látek je často nejjednodušší zvážit vzorek na navážovací lodičce, vložit ho do kádinky a zpětným vážením stanovit jeho hmotnost pro analýzu. Nejvhodnější lodičky jsou vyrobeny ze skla (bez rizika vzniku elektrostatického náboje) a mají násypku usnadňující vložení vzorku do titrační kádinky. V závislosti na velikosti a délce násypky musí být při tom z titrační kádinky sejmout buď celý adaptér s třemi otvory, nebo jen jedna ze zátek.

Kusy: Jestliže je vzorek ve formě pevných kusů (např. tablety), může být vložen pomocí pinzety. Nikdy se KF vzorků nedotýkejte obnaženou kůží, protože by došlo ke kontaminaci vzorků kožní vlhkostí a ke stanovení vyššího obsahu vody!

Stříkačka: U kapalin je zdaleka nejjednodušší přidat vzorek do kádinky pomocí stříkačky. Stejně jako v případě coulometru, i zde je nejprve zvážena stříkačka se vzorkem, vzorek je vložen do kádinky a zpětným vážením je z rozdílu hmotností stanovena hmotnost samotného vzorku. Při přidávání vzorku pomocí stříkačky stačí z adaptéru se třemi otvory vyjmout nejmenší zátku. Před vytažením injekční stříkačky se ujistěte, že na špičce jehly neulpěly po vytlačení vzorku ze stříkačky žádné kapičky. Pokud na špičce jehly kapka zůstala, nejprve trochu povytáhněte píst a tím vtáhněte kapku zpět do jehly.

Lžička Visco-Spoon™: Vzorky, které jsou něco mezi pevnými látkami a kapalinami, mohou být vloženy pomocí lžičky Visco-Spoon™. Tímto nástrojem podobným špachtli je možné odebrat trochu velmi viskózního vzorku a vložit ho do titrační kádinky. Vzhledem k délce lžičky Visco-Spoon™ bude vzorek pod hladinou kapaliny a bude se pomalu rozpouštět a uvolňovat vodu, kterou obsahuje.



Obrázek 24: Lžička Visco-Spoon™ pro vkládání viskózních vzorků jako jsou krémy a pasty

4 Teoretický popis faktorů ovlivňujících správnou titrační praxi (GTP)

Tato kapitola obsahuje teoretický přehled možných zdrojů chyb, které je třeba při titraci brát v úvahu. Podrobnější popis teorie titrace hledejte, prosím, v brožurce správné titrační praxe „Základy teorie titrace“ (objednací číslo 51725311).

4.1 Přesnost, preciznost a pravdivost

Pravdivost

Pravdivost výsledku je definována jako těsnost střední hodnoty výsledku série měření skutečné hodnoty. Ale co je to „skutečná“ hodnota? Teoreticky je tato „skutečná“ hodnota výsledek získaný dokonalým měřením. V praxi je za „skutečnou“ hodnotu považován všeobecně uznávaný výsledek nebo certifikovaná (tabulková) hodnota. Synonymy „skutečné“ hodnoty jsou referenční hodnota, nejlepší odhad nebo přiřazená hodnota.

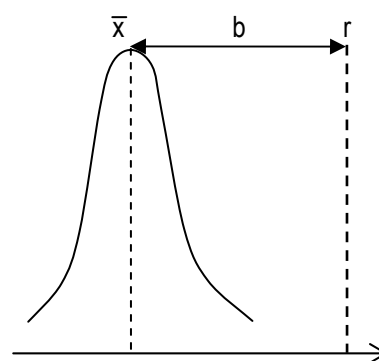
Matematicky je pravdivost definována vztahem:

$$b = \bar{x} - r$$

kde r = skutečná hodnota

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

\bar{x} = střední hodnota série n měření



Obrázek 25: Pravdivost výsledku

Odchylka od „skutečné“ hodnoty je důsledkem systematických chyb a obvykle může být odstraněna.

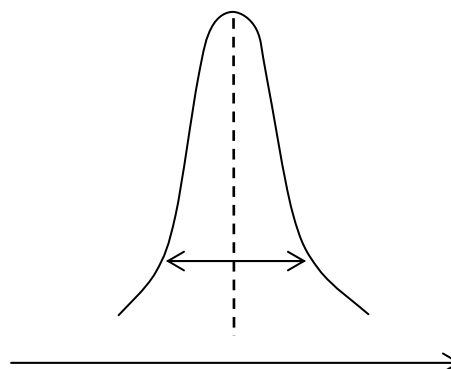
Preciznost

Preciznost výsledku je definována jako těsnost jednotlivých výsledků v sérii od sebe navzájem a ve statistice je dána směrodatnou odchylkou s nebo relativní směrodatnou odchylkou s_{rel} série měření.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad a$$

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

(také známa jako %RSD)



Obrázek 26: Preciznost výsledku

Termín preciznost zahrnuje opakovatelnost měření (měřených za stejných podmínek) stejně jako reprodukovatelnost měření při změněných podmínkách, např. na jiném přístroji, jinou obsluhou, v jinou denní dobu atd.

Nízká preciznost je obecně způsobena náhodnými chybami, přičemž příčinu nepřeciznosti je těžké určit.

Přesnost

Přesnost je termín používaný při současném popisu pravdivosti a preciznosti výsledku a je ovlivněna jak systematickými tak náhodnými chybami.

4.2 Druhy chyb

Chyby jsou definovány jako jakékoli odchylky od skutečné hodnoty. Dělíme je na systematické, náhodné a hrubé chyby.

Systematické chyby

Systematická chyba je chyba, která je stále stejná (konstantní) nebo se u jednotlivých měření jen lehce liší a je způsobena principiální chybou prováděnou v průběhu analýzy. Mezi typické systematické chyby při titracích patří:

- pro získání výsledků měření je použita analytická metoda, která je vzhledem k metodě, kterou byla získána „skutečná“ hodnota, odlišná nebo nesprávná,
- použití nesprávného vzorce při výpočtu,
- chyby při odebrání vzorků,
- chybné stanovení velikosti vzorku, způsobené např. konstantní chybou při vážení,
- nesprávná koncentrace titrantu,
- nesprávná nebo chybějící slepá hodnota (blank),
- senzor nebyl seřízen, nebo byl seřízen nesprávně,
- titrace je vzhledem k průběhu chemické reakce příliš rychlá,
- titrace je příliš rychlá vzhledem k odezvě elektrody.

Jakmile je příčina systematické chyby odhalena, je obvykle jednoduché se této chybou při dalších měřeních vyvarovat.

Náhodné chyby

Náhodná chyba je součástí celkové neboli globální chyby, která se nepředvídatelně mění. Tyto chyby je většinou obtížné identifikovat. Mezi typické zdroje náhodných chyb patří:

- chybné zacházení se vzorkem,
- nevhodné vybavení, např. příliš malé rozlišení vah, nedostatečně kvalitní skleněné nádoby (s nedostatečně jemnou stupnicí) atd.,
- nesprávné parametry metody, např. příliš velké množství přidávaného titrantu, nedostatečná čekací doba mezi přidáváním titrantu,
- bubliny v hadičkách byrety,
- nedostatečné promývání mezi vzorky,
- nedostatečné zaškolení nebo nezkušenost obsluhy,
- nevhodné podmínky prostředí, např. kolísání teploty a vlhkosti.

Pokud zdroj náhodných chyb nelze určit, pak jediným řešením je zvýšit počet opakování měření a získat tak věrohodnější střední hodnotu. To většinou vede k plýtvání se vzorkem, s činidly i s časem.

Hrubé chyby

Hrubé chyby jsou systematické i náhodné chyby způsobené nějakým omylem nebo přehmatem a je snadné je odhalit. Hrubým chybám můžeme také říkat chyby, kterých se můžeme vyvarovat. Mezi typické hrubé chyby patří:

- chybný zápis,
- chybný výpočet,
- smíchání vzorků a/nebo činidel,
- nevhodná velikost vzorků,
- chybná obsluha přístroje,
- chybný opis.

Dostatečnou praxí obsluhy a pečlivostí v průběhu analýzy jsou obvykle zdroje hrubých chyb eliminovány.

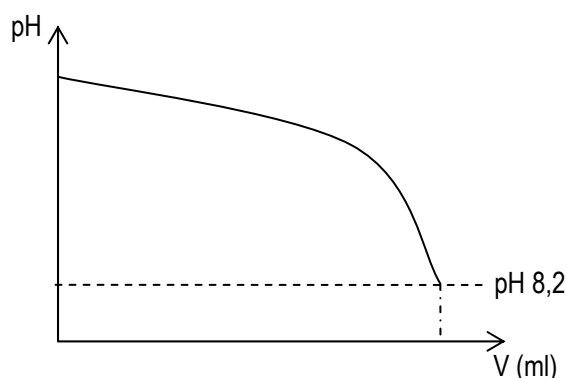
Některé běžné zdroje chyb jsou podrobněji popsány níže.

4.3 Nejlepší metoda pro daný úkol

Při titrování s moderním automatickým titrátorem existují obvykle dvě možnosti výběru typu metody. Je to titrace do koncového bodu do dosažení předdefinované hodnoty potenciálu, nebo titrace do bodu ekvivalence.

Titrace do koncového bodu

Pro tuto metodu titrování je charakteristické nastavení předdefinovaného koncového bodu, který je obvykle historicky dán změnou barvy indikátoru nebo specifikován některými normami. Nejběžnějším druhem titrace do koncového bodu je pH koncový bod.



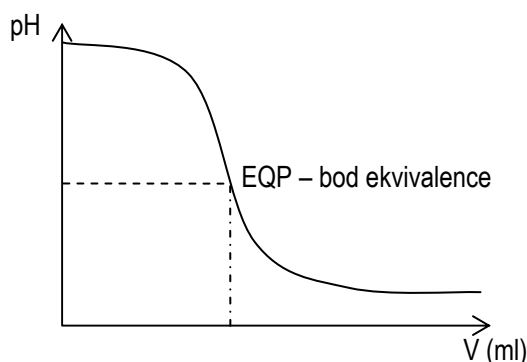
Obrázek 27: Titrace do koncového bodu při hodnotě pH 8,2

Titrace do koncového bodu má tu výhodu, že je snadné jí porozumět, je obvykle velmi rychlá a přesně odpovídá manuální titraci.

Největšími nevýhodami titrace do koncového bodu je to, že se výsledek nemusí shodovat se „skutečným“ výsledkem, obvykle vyžaduje pravidelné justování elektrody a obvykle závisí na teplotě. Teplotní závislost titrace je způsobena teplotní závislostí měřeného pH. V důsledku toho je třeba měřit teplotu vzorku a kompenzovat každou změnu, liší-li se od teploty naměřené během justování (kalibrace) elektrody.

Titrace do bodu ekvivalence

Jak název napovídá, tato metoda titrace zahrnuje stanovení bodu, ve kterém množství přidaného titrantu je přesně ekvivalentní množství analytu přítomného ve vzorku. Tento bod odpovídá chemicky „skutečnému“ výsledku a je metodou preferovanou. Za výsledek je obecně považován inflexní bod na titrační křivce.



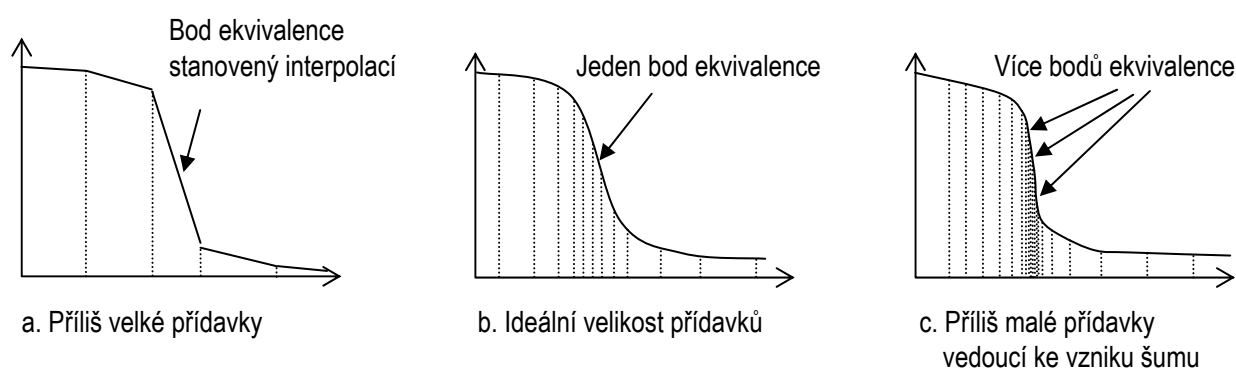
Obrázek 28: Titrace do bodu ekvivalence

Tato metoda má výhody v tom, že poskytuje „skutečný“ výsledek, nevyžaduje kalibraci čidla a samotná titrace není závislá na teplotě. Nevýhodami je pouze to, že může být o něco pomalejší a je použitelná pouze v případě, že na křivce je jasný inflexní bod.

Správné parametry metody

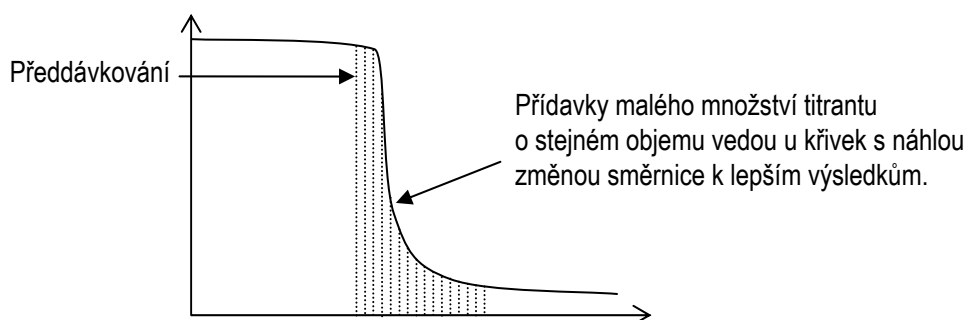
Z výše uvedeného je zřejmé, že metoda titrace bodu ekvivalence je metodou preferovanou, ale bez ohledu na zvolenou metodu mohou parametry kontroly a hodnocení kriticky ovlivnit přesnost a preciznost výsledku. Obecně řečeno existují tři hlavní způsoby přidávání titrantu a dva způsoby určování, jak dlouho mezi jednotlivými přidávkami čekat.

Při dynamickém přidávání titrantu závisí velikost přidavku na tvaru titrační křivky. V plochých úsecích křivky jsou přidávky velké, zatímco ve strmém úseku, kde se očekává bod ekvivalence, přidává titrátor malé objemy titrantu. Výsledkem takového postupu je rychlá, ale přesná titrace, která však vyžaduje určitou péči při výběru vhodných parametrů. Jsou-li ve strmém úseku titrační křivky přidávány příliš velké přidávky, utrpí tím přesnost, neboť přístroj musí proložit křivku velmi malým počtem bodů. Na druhou stranu, pokud jsou minimální přidávky příliš malé, dochází k šumu a vyhodnocení bodu ekvivalence je pro přístroj obtížné.



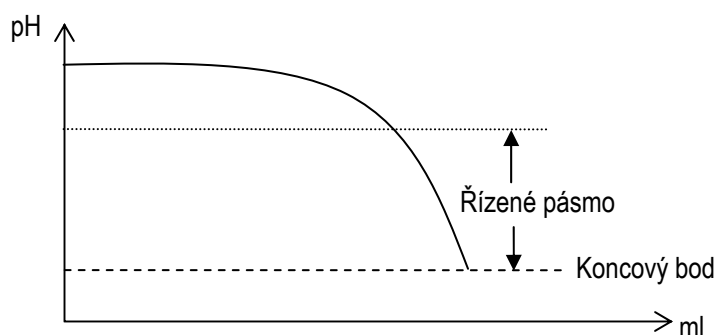
Obrázek 29: Velikost přidavku při dynamickém přidávání titrantu

Pro velmi strmé titrační křivky nebo křivky s náhlou změnou směrnice je často lepší použít inkrementální přidávání titrantu nebo přidávání titrantu o stejném objemu spíše než dynamické přidávání. Tato situace je znázorněna na následujícím obrázku. Velké počáteční přidávky následované sérií přidávek o malých objemech zde vedou k lepšímu proložení křivky, a tedy větší preciznosti.



Obrázek 30: Inkrementální přidávání titrantu

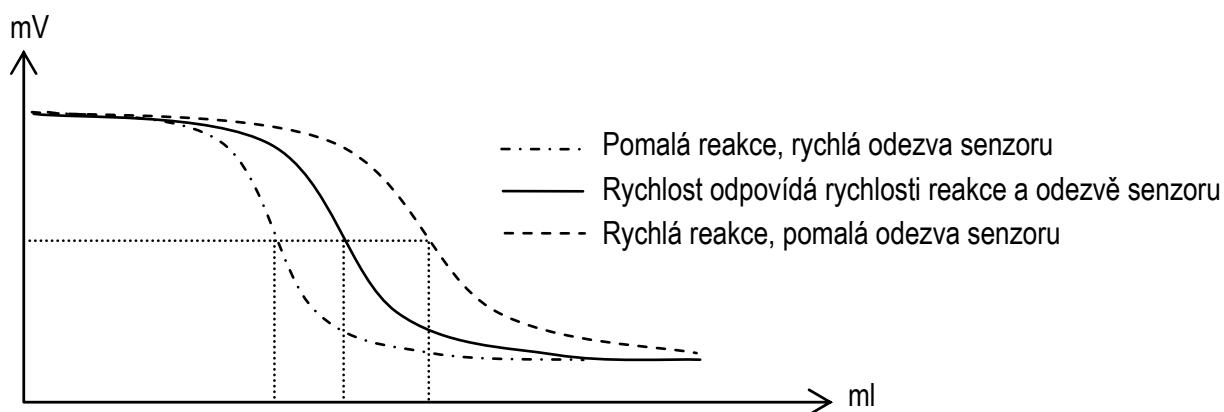
Poslední metoda přidávání titrantu, nazývaná kontinuální přidávání titrantu, je používána pouze při titraci do koncového bodu. Při tomto způsobu přidávání titrantu přidává přístroj titrant kontinuálně vysokou rychlostí až do určité vzdálenosti od přednastaveného koncového bodu. Od tohoto bodu je rychlost přidávání snižována až na minimální rychlost nebo minimální velikost přidavku v koncovém bodě. Vzdálenost od koncového bodu, někdy nazývaná řízené pásmo, určuje dobu analýzy, ale také přesnost a preciznost titrace. Je-li řízené pásmo malé, je titrace sice rychlejší, ale u strmé titrační křivky může dojít k přetitrování. Čím je titrační křivka strmější, tím větší musí řízené pásmo být.



Obrázek 31: Kontinuální přidávání titrantu

Co se týká doby mezi jednotlivými přidávkami, buď je nastaven fixní časový interval, nebo se čeká na dosažení rovnovážného stavu určeného podle stanovených kritérií rovnováhy. V případě rovnovážného stavu se buď čeká na ukončení reakce, nebo na změnu v odezvě elektrody. Tato metoda je nejlepší, protože umožňuje definovat maximální drift signálu elektrody před přidáním dalšího titrantu. Pokud však je tento maximální drift nastaven na hodnotu, která je příliš vysoká, nebo je fixní časový interval mezi jednotlivými přidávkami příliš krátký, je titrant přidáván příliš rychle.

V takovém případě mohou nastat dvě situace. Buď je titrant přidáván vyšší rychlostí, než je rychlost chemické reakce mezi titrantem a analytem, a v důsledku toho dochází k nahromadění přebytečného titrantu a k následnému předčasnému ukončení titrace. Hodnoty takto získaných výsledků jsou vždy příliš nízké. Nebo je titrant přidáván vyšší rychlostí, než je rychlost odezvy elektrody, což vede ke zpoždění signálu elektrody oproti průběhu chemické reakce. Hodnoty takto získaných výsledků jsou naopak vždy příliš vysoké.



Obrázek 32: Čekací doba mezi jednotlivými přidávkami titrantu

4.4 Zacházení s činidly

Příprava a skladování titrantů

Pro získání přesných a precizních výsledků je naprosto nutné titranty pečlivě připravovat a náležitě skladovat. To je obzvláště důležité u titrantů, které nejsou stabilní. V případě zásad, např. hydroxidu sodného a draselného, je důležité, aby titranty byly připraveny z vody nebo rozpouštědla zbavených oxidu uhličitého, a byly chráněny před stykem s atmosférickým oxidem uhličitým. To může být zajištěno připojením sušicí patry s absorbentem (např. NaOH na granulích nosiče) k lahvi s titrantem. Pokud tomu tak není, CO_2 je titrantem absorbován a se zásadami reaguje za vzniku uhličitánů. Konečným důsledkem je, že se z titrantu stane směs zásad a je nemožné získat s jeho pomocí správné výsledky.

Jako alternativou je možné použít vzduchotěsně uzavřené nádoby s titrantem, které vyrábí např. společnost Merck pod názvem Titripac® nebo Sigma-Aldrich pod názvem VOLPAC®.



Obrázek 33: Patrona naplněná NaOH na nosiči, která brání absorpci CO₂ titrantem

Mnohé titranty, např. jod, manganistan a dichroman, jsou citlivé na světlo a musí být při krátkodobém skladování uchovávány v hnědých skleněných lahvích a při dlouhodobějším skladování ve tmě. Jeden z nejchoulostivějších titrantů, pokud jde o zacházení, je činidlo pro stanovení vody podle Karl Fischera. Tento titrant musí být chráněn jak před světlem, tak před vniknutím vlhkosti ze vzduchu. To je zajištěno připojením sušící patrony se silikagelem nebo s molekulovým sítem.

V neposlední řadě by měla být kontrolována teplota titrantů, aby se předešlo jejich rozpínání a smršťování vedoucím ke změnám koncentrace a ke vzniku bublin v hadičkách byrety v důsledku uvolňování plynů z roztoku titrantu.

Bez ohledu na to, zda jsou titranty připraveny a uloženy správně, je důležité pravidelné stanovování titru nebo skutečné koncentrace titrantů.

Stanovení titru

Je třeba poznamenat, že volumetrická (neboli odměrná) titrace není metodou absolutní, protože výsledek je ovlivněn koncentrací titrantu nebo titrem. Skutečná hodnota koncentrace titračního činidla se obvykle liší od nominální koncentrace v důsledku nepřesné přípravy, čistoty použitého titrantu, nebo změn způsobených nestabilitou. Skutečná koncentrace je určována pomocí stanovení titru nebo pomocí titrace látky, obvykle primárního standardu, o přesně známé koncentraci.

Před prvním použitím je nezbytné provést stanovení titru všech titrantů. To platí i pro zakoupená činidla o certifikované koncentraci, neboť stanovení titru odhalí nejen chybnou koncentraci, ale také případné drobné nepřesnosti byrety. To je zvláště důležité u korozivních zásad, protože ty narušují skleněné stěny byrety, což vede k malým změnám objemu.

V závislosti na stabilitě titrantu musí být stanovení titru prováděno více či méně často. Tabulka 1 uvádí některé běžné titranty spolu s doporučeními pro stanovení titru.

Tabulka 2: Běžné titranty a doporučení pro stanovení jejich titru

Titrant	Použitý standard	Četnost	Poznámky
hydroxid sodný, NaOH	hydrogenftalát draselný (KHP)	týdně	Chraňte před CO ₂ .
kyselina sírová, H ₂ SO ₄	tris(hydroxymethyl)aminometan (THAM) nebo uhličitan sodný	každých 14 dní	–
2,6-dichlorfenol indofenol (DPI)	kyselina askorbová	denně	Chraňte před světlem. Skladujte ve tmě a v chladu. Vyměňte každé 2 dny.
jod, I ₂	šřavelan disodný	denně	Chraňte před světlem a udržujte v chladu. Skladujte ve tmě
manganistan draselný, KMnO ₄	šřavelan disodný	každých 14 dní	Chraňte před světlem. Skladujte ve tmě.
dusičnan stříbrný, AgNO ₃	chlorid sodný	každých 14 dní	Chraňte před světlem.
čínidlo Karl Fischer	dihydrát vinanu disodného	denně	Chraňte před světlem a vlhkostí.

Titř (neboli faktor) titračního činidla, titrantu, je definován jako poměr skutečné koncentrace a nominální koncentrace.

4.5 Zacházení se senzory a jejich údržba

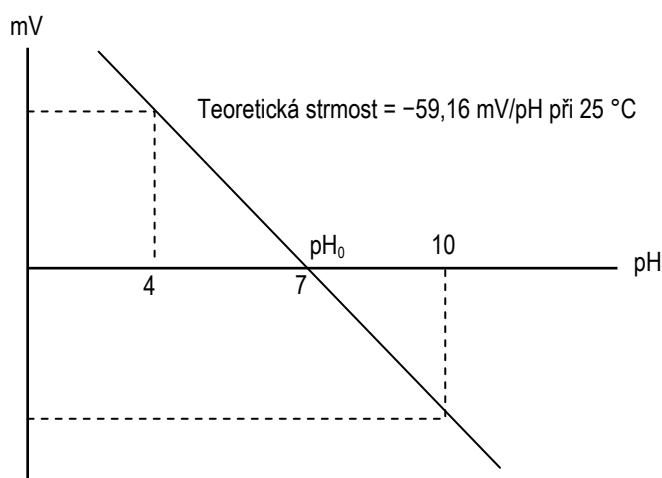
V případě pH titrace do koncového bodu jsou kritickými faktory ovlivňujícími přesnost výsledku, strmost a nulový bod elektrody. Oba tyto parametry jsou použity pro přepočítání signálu z elektrody (v mV) na pH roztoku vzorku podle Nernstovy rovnice:

$$\text{pH} = \text{pH}_0 - \frac{E}{S}, \text{ kde je}$$

E = měřený signál (v mV)

S = strmost elektrody = $-2,3RT/nF$

pH₀ = nulový bod elektrody = E₀/S



Obrázek 34: Kalibrační křivka pH

V závislosti na kolísání teploty a podmínkách měření by kalibrace čidla (je-li třeba) měla být provedena nejméně jednou za den. Kromě tohoto je pro všechny elektrody důležité, aby byl elektrolyt nejméně jednou za 3 měsíce vyměněn a aby elektroda byla pravidelně čištěna. Vhodný čisticí prostředek závisí na potenciálních znečišťujících látkách: thiomocovina pro odstranění sulfidů, pepsin pro bílkoviny, aceton pro pokrmové tuky a oleje nebo toluen či podobné rozpouštědlo pro minerální oleje nebo maziva.

Jsou-li skleněné elektrody používány v nevodných aplikacích, pak je také důležité zajistit, aby membrána elektrody byla mezi jednotlivými vzorky vždy hydratována kondicionováním (ponořením) elektrody ve vodě nebo zředěné kyselině. Pokud se tak nestane, odezva elektrody bude stále pomalejší, což může ovlivnit přesnost výsledků. Konečně, nejsou-li elektrody používány, měly by být vždy uchovávány v elektrolytu, nikdy ne v deionizované vodě, a ve většině případů nesmí nikdy vyschnout. Výjimkou jsou některé iontově selektivní elektrody, které mohou být skladovány suché.

4.6 Ovlivnění výsledků teplotou

Teplota může titraci ovlivnit dvěma způsoby. První se projeví při titraci koncového bodu na předdefinovanou hodnotu pH. Hodnota pH vzorku závisí na stupni disociace kyselin a zásad v roztoku, a ten je závislý na teplotě. V důsledku změny teploty tudíž reálně dochází ke změně pH vzorku, která nemůže být korigována bez znalosti přesného složení vzorku. Také samotné měření a směrnice kalibrační křivky elektrody jsou teplotou ovlivněny.

Směrnice kalibrační křivky závisí na teplotě, a proto je důležité buď provádět analýzu při stejné teplotě, při jaké byla elektroda kalibrována, nebo obě teploty měřit a změnu směrnice kalibrační křivky kompenzovat (výpočtem). Naštěstí většina moderních přístrojů je schopna současně měřit také teplotu vzorku a automaticky kompenzovat tuto chybu.

Druhou možností, jak může teplota zásadně ovlivnit titraci, je změna hustoty, a tedy i koncentrace titrantu. Pokud byl například titer titrantu stanoven ráno při laboratorní teplotě 20 °C a vzorky jsou titrovány odpoledne při teplotě 30 °C, pak tento rozdíl teplot 10 °C může způsobit podstatné snížení koncentrace titrantu, které není zohledněno. Toto je zvláště důležité pro nevodné titranty, u kterých je koeficient tepelné roztažnosti mnohem vyšší. Následující tabulka ukazuje typické chyby, ke kterým dochází, není-li vliv teploty na titraci brán v úvahu.

Tabulka 3: Chyba při stanovení koncentrace v důsledku změn teploty

Titrant	% chyby při změně o °C
0,1 M NaOH	0,027
1 M NaOH	0,036
0,1 M HCl	0,026
1 M HCl	0,029
1 složka 5 mg/ml Karl Fischer činidla	0,092

Existují tři možnosti, jak minimalizovat tuto chybu. Nejlepším řešením je udržovat v laboratoři konstantní teplotu. Jsou-li titer a vzorky měřeny při stejné teplotě, k žádné chybě nedochází.

V mnoha případech to však není proveditelné a musí být nalezeno alternativní řešení. Chyba může být snížena, pokud je titer znovu stanoven při každé významnější změně teploty. Poslední možností je měřit teplotu titrantu a změnu v jeho koncentraci způsobenou teplotou korigovat vynásobením korekčním faktorem.

Pro Karl Fischer činidlo, uvedené v tabulce výše, se korekční faktor vypočítá takto:

$$\text{Factor, } f = 1 + (T_{\text{titru}} - T_{\text{vzorku}}) \times 0,092/100$$

Při rozdílu teplot 10 °C ($T_{\text{titru}} - T_{\text{vzorku}} = -10$) dostaneme korekční faktor

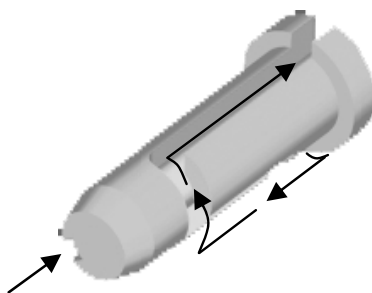
$$\begin{aligned} f &= 1 - 10 \times 0,00092 \\ &= 0,9908 \end{aligned}$$

Po vynásobení získaných výsledků tímto faktorem je chyba odstraněna.

4.7 Péče o přístroj a jeho údržba

Péče o byrety

Čisté a dobře udržované byrety jsou pro získání spolehlivých výsledků rozhodující. Je doporučováno, aby byrety byly vyprázdněny a řádně vyčištěny nejméně jednou za 3 měsíce. Především je třeba pečovat o špičku byrety. Většina byret pro komerčně dostupné titrátory má takzvanou antidifúzní špičku. Tato špička slouží dvěma účelům. Prvním je zabránit difúzi titrantu do vzorku nebo vzorku do byrety (mezi jednotlivými přídavky) a druhým je zajistit, aby byl titrant přidáván ke vzorku po malých kapkách nebo velmi tenkým proudem. Obvykle je v hadička na jednom konci zúžená, a pokud není prováděna pravidelná údržba, může dojít k jejímu ucpání. Ucpání hadičky vede často k netěsnosti byrety v důsledku vzniklého tlaku. Unikání titrantu pak negativně ovlivňuje přesnost výsledku. Přesto nesmí být antidifúzní špičky za žádných okolností odstraněny, protože to by vedlo k daleko větším nepřesnostem.



Obrázek 27: Typická antidifúzní špička

Při rutinním používání je třeba zajistit, aby v hadičkách byrety nebyly žádné bubliny. Bubliny se mohou objevit buď v důsledku uvolňování plynů z titrantu během plnění byrety, nebo vinou netěsností. Snížení rychlosti plnění vede často ke snížení podtlaku titrantu, a tím k zamezení uvolňování plynů. Bubliny v dávkovací hadičce mohou způsobit náhodné chyby, a tím negativně ovlivnit preciznost.

Kromě čištění se rovněž doporučuje, aby byrety byly nejméně jednou za rok kalibrovány, a tak byla ověřena přesnost dávkování objemu. To je zvláště důležité u titrantů, které leptají sklo, jako jsou roztoky silných zásad. V souladu s normou ISO8655, částí 6, by toto ověření mělo být provedeno gravimetricky. V případě, že byreta nespĺňuje požadavky normy, měly by být skleněný válec nebo celá byreta vyměněny.

Údržba přístroje

V zájmu zajištění správných a přesných výsledků je doporučeno, aby titrátory podstupovaly pravidelnou technickou prohlídku alespoň jednou do roka.

4.8 Zacházení se vzorky

Zdaleka nejvíce náhodných chyb, které negativně ovlivňují přesnost titrace, vzniká při přípravě vzorků. Z mnoha chyb jmenujme alespoň homogenitu vzorku, problémy uchovávání vzorků, nesprávnou velikost vzorku, chyby vzniklé při vážení a nedbalé zacházení. Ve většině případů je kritická velikost vzorku. Vzorek by měl být dostatečně velký, aby byl reprezentativní, ale současně by neměl být tak velký, aby bylo nutné během titrace byretu opakovaně plnit. Při ideální titraci by měla spotřeba titrantu být od 20 do 90 % objemu jedné byrety. Pokud kvůli nehomogenitě musí být vzorek větší, měl by být použit koncentrovanější titrant.

Na druhou stranu by měl být vzorek natolik velký, aby chyby plynoucí z vážení nebo měření vzorku byly omezeny na minimum. Pro vážení vzorku musí být použity vhodné váhy, takové, aby hmotnost váženého vzorku byla vyšší než minimální navážka na těchto váhách. Tato minimální navážka je definována jako hmotnost, jejíž hodnota opakovatelnosti při desetinásobném opakování vážení je nižší než předdefinovaná hodnota, např. podle Lékopisu Spojených států amerických (United States Pharmacopoeia, USP) by tato hodnota měla být nižší než 0,1 %. Například při standardizaci KF titrantu obsahujícího dihydrát vinanu disodného je typická velikost vzorku jen 50 mg, protože je v metanolu obtížně rozpustný. Aby byla v tomto případě chyba vážení menší než 0,1 %, jsou zapotřebí váhy s ode-

čitelností alespoň 0,01 mg. Je-li ke standardizaci KF činidla použita čistá voda, pak musí kvůli zajištění spotřeby titrantu v rozmezí od 30 do 80 % objemu byrety být použit vzorek vody o hmotnosti 7,5 až 20 mg. V tomto případě, pokud chceme dosáhnout chyby vážení 0,1 % nebo nižší, jsou váhy s rozlišením pouze 0,01 mg nevyhovující.

V případě kapalných vzorků musí být používáno odměrné sklo nebo jiné zařízení na měření objemu s dostatečným rozlišením (dostatečně jemnou stupnicí). Současně je třeba dbát na jeho správné používání, aby nedocházelo k chybnému měření objemu, například vinou paralaxy. (Paralaxa způsobuje zdánlivou změnu polohy hladiny kapaliny v odměrném válci při změně úhlu pohledu.)

Závěr

Získání pravdivých a současně precizních výsledků není vůbec jednoduché. Chceme-li toho dosáhnout, je nutné dbát na mnoho věcí, a to od začátku až do konce, počínaje použitím správné metody, přes přípravu čerstvých titrantů, jejich standardizaci a kalibraci elektrody, až po pečlivou přípravu vzorku. Jen tak získáme opravdu spolehlivé výsledky. Ale trvale můžeme vysoce kvalitních výsledků dosahovat pouze při pravidelné údržbě celého systému.

4.9 Jak získat nejlepší výsledky titrace

Prvořadým úkolem každé analýzy je získat přesné a precizní výsledky v nejkratším možném čase. Zanedbání sebemenší maličkosti může často hodnověrnost a kvalitu konečného výsledku významně ovlivnit. Tato kapitola pojednává o některých klíčových faktorech, které ovlivňují výsledek titrace, a poddhaluje, jak se vyvarovat nejčastějších chyb.

Kontrola kvality při titraci

Při používání analytických přístrojů je kontrola kvality velmi důležitá. Je založené především na dokumentaci osvědčení technické specifikace, měření a používaných analytických metod. Dokumentace tvoří základ každého systému řízení kvality a je při pravidelných kontrolách auditory vyžadována.

Proč kontrola kvality?

- Zákazníci vyžadují bezchybné výsledky, zejména pokud jde o přesnost, preciznost a opakovatelnost.
- Farmaceutické firmy a vládní organizace (např. FDA, EPA) požadují možnost návaznosti výsledků, a tudíž způsobilost přístrojů.

Obojího může být dosaženo kompletní dokumentací výsledků, technické způsobilosti a kontrol metod.

Postup dokumentace analytické práce v laboratoři je stanovený aplikovaným QM Systémem (systémem kontroly kvality, např. GLP – zásadami správné laboratorní praxe), důkaz o technické způsobilosti je shrnut v aprobačním procesu a specifické analytické metody musí být testovány, aby poskytovaly bezchybné výsledky, to znamená, že metody musí být validovány. V neposlední řadě přístroj musí být po celou dobu své životnosti řádně udržován, aby bylo možné správnost výsledků neustále zaručit.

Jednotlivé výše uvedené oblasti zahrnují následující:

GLP (Zásady správné laboratorní praxe):

Kvalita plánování, provádění, kontrolování a dokumentace práce v laboratoři

Kalibrace:

Kvalita přístroje a jím naměřených hodnot

Validace:

Kvalita analytické metody a tedy i získaných výsledků

Kvalifikace:

Kvalita kontroly po celou dobu životnosti přístroje

GLP – Zásady správné laboratorní praxe

Mezinárodní tým odborníků vypracoval soubor pravidel pro analytickou práci v laboratoři, která by měla být standardně uznávaná a dodržovaná ve všech zemích světa. Tato pravidla jsou obecně známa jako pravidla GLP (GLP, Zásady správné laboratorní praxe). GLP je oficiální systém pro testování chemických látek a sestává z deseti bodů. Cílem GLP je:

- Garantování kvality výsledků testů
- Všeobecné přijímání (akceptování) výsledků testů
- Předcházení zbytečnému opakování testů

Zejména zamezení zbytečnému opakování testů šetří peníze i čas. Například zákazník nemusí opakovat test, který výrobce provedl v závěru procesu výroby daného chemického produktu.

Kalibrace automatických titrátů

Kalibrace je kontrola přístroje s cílem:

- Ověření správnosti technické specifikace
- nebo ověření, že konkrétní specifikace vyhovuje daným požadavkům

Kalibrace je jen jedním z několika měření, která zaručují správnost výsledků. Další faktory, které by měly být brány v úvahu, jsou testy vhodnosti systému, kalibrace senzoru, standardizace titrantu a validace metody, o nichž je v této kapitole také pojednáváno.

Kompletní kalibrace titrátů může být provedena otestováním následujících součástí:

Senzorový vstup a zesilovač:

- Měření potenciálu (napětí) kalibrovaným voltmetrem
- Teplotní senzorový vstup (měření kalibrovanými rezistory)

Přesnost dávkování:

- Motor pohonu byrety: měření posunu pístu kalibrovaným mikrometrem
- Skleněná byreta: Měření odchylek od udávané hodnoty průměru skleněného válce. Odměřování vzorků vody o různých objemech a porovnání jejich hmotnosti se vzorky odměřenými kalibrovanou referenční byretou.

Kvalifikace

Systém kontroly kvality vyžaduje, aby bylo nakládání s přístrojem dokumentováno po celou dobu jeho životnosti, tj. od projektu přes výrobu, instalaci a provoz až po jeho likvidaci.

Všechny tyto kroky jsou shrnuty ve všeobecném konceptu **kvalifikace**:

- Kvalifikace specifikace (Specification Qualification, **SQ**): požadavky, funkce, design, HW/SW
- Kvalifikace konstrukce (Construction Qualification, **CQ**): kontrola výroby každého přístroje
- Kvalifikace návrhu (Design Qualification, **DQ**): výběr správného přístroje pro zamýšlené použití
- Instalační kvalifikace (Installation Qualification, **IQ**): doklad korektní instalace přístroje u zákazníka
- Operační kvalifikace (Operational Qualification, **OQ**): doklady o shodě se specifikací, SOP, o počáteční kalibraci, o školení uživatelů
- Procesní kvalifikace (Performance Qualification, **PQ**): pravidelná kalibrace a aprobace
- Kvalifikace údržby (Maintenance Qualification, **MQ**): stanovení preventivní údržby a intervalů kalibrace/certifikace

Titratory METTLER TOLEDO jsou podporovány v následujících oblastech:

- Speciálně školení servisní technici MT provádějí kalibraci hardwaru titrátoru specifickými nástroji pro kalibraci (CertiCase, Excellence Test Unit), aby byla zaručena návaznost podle mezinárodních norem.
- Prohlášení o validaci systému dokládající, že titrátor byl vyvinut a vyroben ve shodě s přísným systémem řízení kvality.
- IPac: produktový servis nabízející počáteční posouzení způsobilosti přístroje včetně posouzení způsobilosti instalace a provozuschopnosti (IQ/OQ) titrátoru v daném místě a včetně příslušných dokladů.
- EQPac: produktový servis nabízející kompletní posouzení způsobilosti včetně úplné dokumentace minulosti přístroje.
- EduPac: s tímto vzdělávacím balíčkem jeden z našich specialistů zajistí uživatelům kurz obsluhy nově nainstalovaných přístrojů. V případě potřeby mohou být vyučovány také doplňkové opakovací kurzy pro další uživatele.



Obrázek 36: Na obrázku jsou brožury IPac a EQPac pro titratory řady Titration Excellence

Validace titračních metod

Přestože cílem každé analýzy je získání správných (bezchybných) výsledků, velmi často „správné, bezchybné“ výsledky nejsou nutně výsledky „věrohodné“ a neodpovídají realitě. Ve skutečnosti je naším cílem získat nejlepší možné výsledky. To znamená výsledky tak správné, přesné a věrohodné, jak je to jen možné. Abychom toho dosáhli, je důležité kriticky posuzovat faktory ovlivňující každou z těchto charakteristik a minimalizovat negativní vlivy. Dříve, než to uděláme, je zapotřebí definovat, co znamenají termíny přesnost, preciznost a pravdivost (definice zde použité jsou v souladu s normou ISO 5725-1:1994).

Shrnutí

Různé oblasti kontroly kvality se týkají různých fází procesu získávání dat, pro přehled lze uvést následující:

GLP	↔	Formální rámec, předpisy
Kalibrace	↔	Hardware, (technická) specifikace
Validace	↔	Chemie, metody měření
Kvalifikace	↔	Důkaz životnosti měřicího systému

GTP – Rady a tipy

Každodenní titrační praxe

V této brožuře jsou uvedeny obecné rady a tipy, které se týkají titrací, zvláště pak coulometrických a volumetrických Karl Fischer titrací.

Rady a tipy pro všechny typy titrací jsou uspořádány podle jednotlivých komponent, z kterých je titrační aparatura složena.

Brožura GTP – Rady a tipy nastiňuje specifické aspekty celé soustavy s jediným cílem – dosáhnout lepších výsledků titrace.

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, 30625758
© 7/2020 Mettler-Toledo, s.r.o.
Vytlačeno v České republice