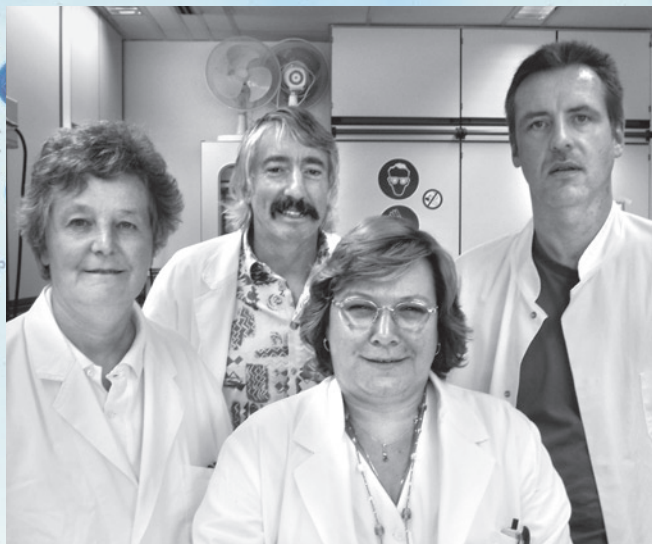


Probenahme und Probenvorbereitung in der Wasseranalytik

Automatisierte Bestimmung der Basekapazität



V.l.n.r.: Irene Pommerenke, Dr. Karl-Heinz Bauer, Ilka Wölfel, Mathias Wolf, Hessenwasser

Das Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht ist eine zentrale Größe in der Wasseranalytik. Es bestimmt ob ein Wasser kalklösend und damit aggressiv oder kalkabscheidend ist, die Wasserhärte, den Geschmack und letztendlich auch die Pufferfähigkeit. Eine wichtige Größe des Kalk-Kohlensäure Gleichgewichts ist die Konzentration an freier Kohlensäure bzw. gelöstem CO_2 . Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN 38409-7 (H7) Ausgabe: 2005-12 bei Wässern mit einem pH-Wert $< 8,2$ durch Titration mit Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,2 (Basekapazität KB8.2). Werden hohe Gehalte an Kohlenstoffdioxid erwartet, so empfiehlt die Norm einen Überschuss an Lauge zuzugeben und diesen mit Säure auf einen pH-Wert von 8,2 zurückzutitrieren. Da die Basekapazitäten des weitaus größten Teils unserer Proben durch die direkte Titration mit Natronlauge bis pH 8,2 bestimmt werden können, wird nachfolgend nur auf diese Vorgehensweise eingegangen.

Nach DIN 38409 Teil 7 wird im Zuge der Probenahme eine Probenflasche, deren Leergewicht bekannt ist, blasenfrei gefüllt und verschlossen. Zur Durchführung der Bestimmung im Labor wird die Probenflasche geöffnet und aus dieser ein entsprechendes Volumen zur Aufnahme der pH-Einstabmesskette, des Thermometers und des Titrators entnommen. Nach dem Wägen der Flasche und der Zugabe eines Magnetrührstabes erfolgt die titrimetrische Bestimmung der Basekapazität nach DIN 38409 - H 7-4-1 bzw. H 7-4-2 falls Tartrat-Citrat als Maskierungsreagenz eingesetzt wird.

Im Gegensatz zur automatisierten Bestimmung der Säurekapazität (Titrationsstand mit Autosampler) erfolgte die Bestimmung der Basekapazität unter weit größerem Personaleinsatz. So erfolgte das Öffnen der Probeflaschen, die Entnahme eines Probenaliquots und das Einsetzen bzw. die Entnahme der Elektrode, des Temperaturfühlers und der Titrerspitze von Hand, während die eigentliche Titration automatisch durchgeführt wurde. Bedingt durch die Zusammenführung verschiedener Laborstandorte zu einem Zentrallabor unter gleichzeitiger Reduktion der Mitarbeiter bei gleich bleibender Probenzahl erwies es sich als notwendig, auch diesen Arbeitsplatz weitgehend zu automatisieren.

Automatisierung

Zur automatischen Bestimmung der Säurekapazität bis pH 4.3 war im Zentrallabor von Hessenwasser schon ein Metrohm Titrationssystem (Messplatz 1) bestehend aus einem 730 Sample Changer, einem 721 NET Titrimo und einem 716 DMS Titrimo vorhanden. Entsprechend wurde bei Metrohm angefragt, ob sich eine weitgehende automatische Bestimmung der Basekapazität unter Verwendung der vorhandenen Basekapazitätsflaschen (Probenahme- und Titrationsgefäß nach DIN 38409 Teil 7 Ausgabe: 1979-05) realisieren ließe. Diese Glasflaschen (siehe Abb. 1 und 2) mit NS 29er Schliiff haben ein kalibriertes Volumen von 100 ml. Verschlossen werden sie mit einem speziellen Glasstopfen, der tief in die Flasche hinein ragt, so dass nach dem Entfernen des Stopfens die Bestimmung der Basekapazität KB 8,2 in der Probenahme flasche durchgeführt werden kann.

Als Lösung wurde von Metrohm ein Autosampler (815 Robotic USB Sample Prozessor XL) mit einem Greifer und dem Messzubehör ausgestattet. Der Bestimmungsablauf wurde mit der Steuer- und Automatisierungssoftware tiamo programmiert.

Der Greifer entfernt den Glasstopfen der Basekapazitätsflaschen erst kurz vor der Titration.



Abb. 1: Probenahme- und Titrationsgefäß nach DIN 38409 Teil 7 (DEV-H7, 1979-05)

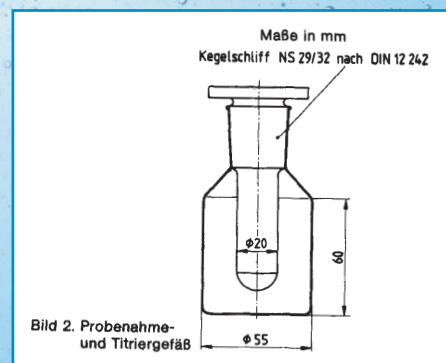


Abb. 2: Bemaßung

on (s. Abb. 3, 4 und 5). Anschließend wird die Probenflasche in die Titrierposition gedreht und es erfolgt die automatische Titration der Probe (siehe Bild 6). Hierbei ist zu beachten, dass die Titration selbst zügig erfolgt, um Verluste durch CO₂-Ausgasung so gering wie möglich zu halten.

Nach Beendigung der Titration und Berichtserstellung werden die Elektrode und die Dosierspitzen an einer Spezialposition (2. braune Flasche in den Bildern 3–6) gespült und der zu Beginn entfernte Stopfen wieder auf die zugehörige Probenflasche aufgesetzt. Im Gegensatz zur Titration im offenen Becherglas ist es so möglich, das Probenrack zur vollautomatischen Bestimmung der Basekapazität mit bis zu 32 Probengefäßen zu bestücken. Durch Neubestückung innerhalb eines Analysenlaufes lässt sich die Probenzahl bei Bedarf entsprechend erhöhen. Nach Beendigung einer Probenserie wird die Titrationseinheit nochmals gespült und anschließend in Aufbewahrungslösung für pH-Elektroden geparkt (Spezialposition: 1. braune Flasche in den Abb. 3–6).

Die Titration selbst erfolgt mit einem Metrohm 809 Titrando, der mit zwei Dosinos 800 und Dosiereinheiten versehen ist, um wahlweise je nach Anforderung sowohl die Basekapazität unter Verwendung von NaOH als auch die Säurekapazität unter Verwendung von HCl als Titrator bestimmen zu können. Über einen Dosimaten 725 ist die Zugabe der Taträt-Citrat-Lösung vor dem Start der Basekapazitätstitration möglich (Messplatz 2). Als pH-Elektrode kommt eine Metrohm pH-Einstabmesskette (Aquatrode plus 6.0257.100) mit integriertem Temperaturfühler zum Einsatz.

Die Steuerung sowie die Auswertung der Titrationen erfolgt über die tiamo Software, wobei über eine Excel-Zwischenstufe eine Übernahme der Messergebnisse nach Beendigung des Probenlaufs ins Lims (Blomesystem, AJ Blomesystem) stattfindet. Auch die Übernahme des Probenplans aus dem Lims ist möglich.

Qualitätssicherung

In Ermangelung eines Wassers mit definierter Basekapazität wird neben der messtäglichen Elektrodenkontrolle durch eine pH-Standardlösung eine 1 mmol/l HCl-Lösung titriert und das Titrationsergebnis in einer Mittelwert-Kontrollkarte geführt (Qualitätsziel: in Kontrolle). Wie Abbildung 5 zeigt, liegt ein kleiner systematischer Fehler bedingt durch den von pH 8,2 verschiedenen Äquivalenzpunkt (pH 7 bei Titration von HCl mit NaOH) vor. Der Mittelwert der durch Endpunkttitration auf pH 8,2 bestimmten HCl-Konzentration liegt dadurch bei 1,02 mmol/l mit einer Standardabweichung von 0,008 mmol/l. Unter Verwendung des Erweiterungsfaktors $k=2$ lässt sich somit aus der Kontrollkarte eine Messunsicherheit von 1,6% für die Basekapazitätstitration abschätzen.



Abb. 3: Greifen des Stopfens



Abb. 5: Zur Titrationsposition fahren



Abb. 4: Anheben des Stopfens



Abb. 6: Titration der Probe

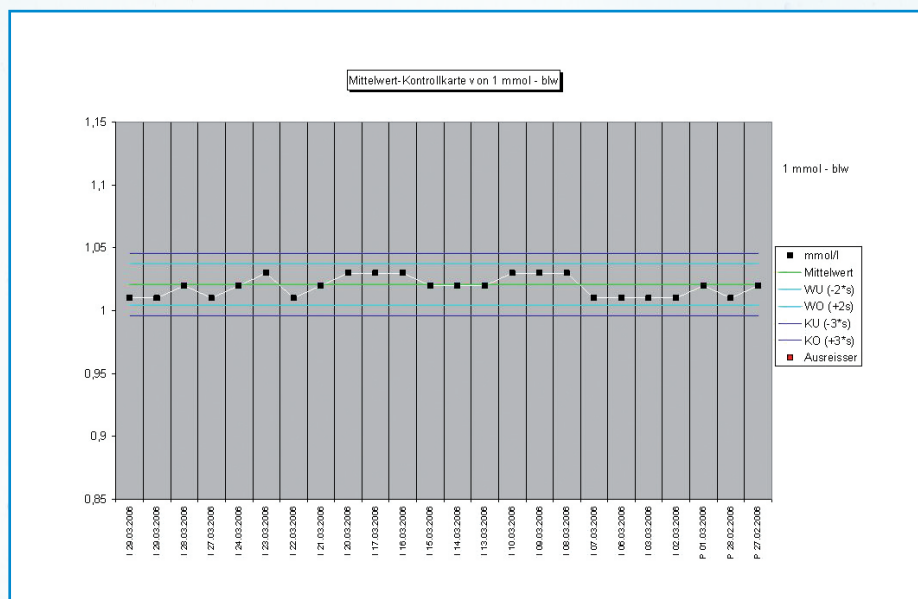


Abb. 7: Mittelwert-Kontrollkarte der Endpunkttitration auf pH 8.2 einer 1 mmol/l HCl

Resümee

Durch die Automatisierung der Basekapazitätsbestimmung konnte der personelle Zeitaufwand erheblich reduziert werden. So war es früher notwendig die Basekapazitätsflaschen von Hand zu öffnen und mit der Titrationseinrichtung zu versehen, wodurch der Laborant, auch wenn die anschließende Titration automatisch erfolgte, an den Arbeitsplatz gebunden war.

Der 815 Robotic Sample Processors, der die Probenflaschen ebenso erst direkt vor der Titration öffnet und somit Fehler bedingt durch den CO₂-Austausch minimiert, ermöglicht eine weitestgehend automatische Bestimmung der Base-

kapazitäts-Proben. Somit gelang es die Effizienz dieses Arbeitsplatzes erheblich zu steigern.

KONTAKT

Dr. Karl-Heinz Bauer
Irene Pommerenke
Ilka Wölfl
Mathias Wolf
Hessenwasser GmbH & Co. KG
Groß-Gerau
Tel.: 069/25490-5600
Fax: 069/25490-5009
karl-heinz.bauer@hessenwasser.de
www.hessenwasser.de