DOI: 10.2478/cttr-2013-0194

Beiträge zur Tabakforschung · Band 4 · Heft 6 · November 1968

Wasserbestimmung im Rauchkondensat nach Karl Fischer mit einer halbautomatischen Apparatur*

von H. Buser

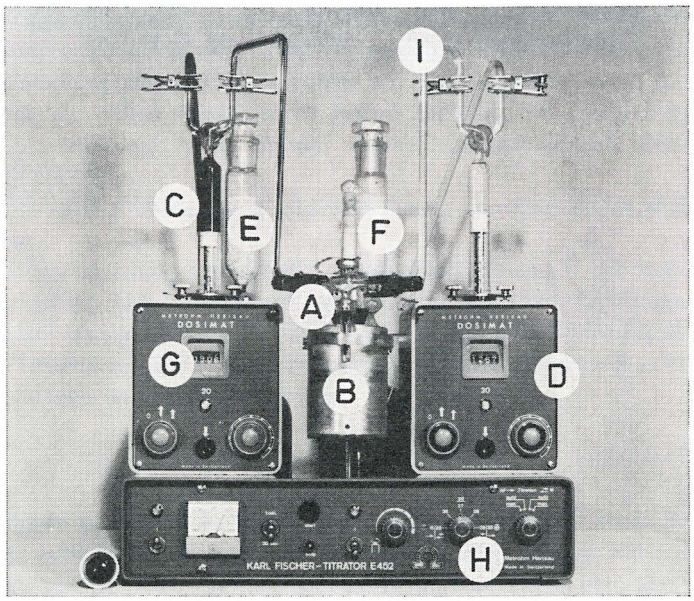
Vereinigte Tabakfabriken AG, Neuchâtel, Schweiz

EINFÜHRUNG

Gemäß DIN 10240 Punkt 8.6. wird der Wassergehalt des Feuchtkondensates aus Cigarettenrauch nach der Methode von *Karl Fischer* ermittelt. Die elektrische Endpunktsermittlung, die sogenannte *Dead-stop*-Methode, hat der Wasserbestimmung zu der heutigen Bedeutung verholfen. Bei der *Dead-stop*-Methode wird an zwei in die Titrationslösung eintauchenden Platinelektroden eine konstante Spannung angelegt und der durch die Lösung fließende Strom gemessen. Währenddem noch Wasser in der Lösung vorhanden ist, wird alles Jod zu Jodid umgesetzt. Dabei fließt nur ein kleiner Reststrom. Nach der vollständigen Umsetzung des Wassers befindet sich in der Titrationslösung freies Jod, welches als Depolarisator wirkt und eine starke Stromänderung verursacht. Umgekehrt ist es auch möglich, die Elektroden durch einen geringen konstanten Gleichstrom zu polarisieren. Solange kein überschüssiges Jod vorliegt, bleibt das Polarisationspotential bestehen, welches dann am Titrationsendpunkt durch die Anwesenheit freien Jods plötzlich ansteigt. Die klassische Endpunktsermittlung auf Grund des Farbumschlages ist subjektiven Faktoren unterworfen und versagt in gefärbten Lösungen wie aus Rauchkondensat. Die Verwendung der elektrischen Methode gewährleistet eine einwandfreie Endpunktindikation. Das Beobachten des Instrumentenzeigers und das Betätigen der Büretten zur Reagenzzugabe von Hand kann bei langsam verlaufenden Vorgängen langwierig und zeitraubend sein. Werden täglich 20 und mehr Analysen ausgeführt, so liegt der Wunsch nahe, den Titrationsvorgang zu automatisieren, um nach dem Starten der Titration von weiteren Manipulationen entbunden zu sein. Eine Möglichkeit zur teilweisen Automatisierung labormäßiger Routinetitrationen bietet uns eine vor nicht langer Zeit eingeführte Apparatur**.

ABBILDUNG 1

Gesamtansicht des Wasserbestimmungsgerätes



A Titrationsgefäß
B Magnet-Rührer
C Kolbenbürette
D Motor-Kolbenbürette
E Vorratsflasche (hinter der Apparatur) für Karl-Fischer-Lösung und Trockenrohr
F Vorratsflasche (hinter der Apparatur) für die Lösung zur Titerbestimmung der Karl-Fischer-Lösung (1 g Wasser in 1 Liter absolutem Methanol) und Trockenrohr
G Digitalablesung (ablesbar auf Zählwerk)
H Dead-stop-Gerät mit Anzeigeinstrument und Bedienungselementen
I Vollglas-Schliffverbindungen für Karl-Fischer-Reagenz und Eichlösung, so daß die Luftfeuchtigkeit vollständig ausgeschaltet und möglichst große Titerkonstanz gewährleistet ist.

* Eingegangen am 9. Mai 1968.

** Karl-Fischer-Titrator E 452 (Preis: 4600 DM), Metrohm AG, 9100 Herisau (Schweiz).

AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE DER APPARATUR

Der allgemeine Aufbau soll an Hand der Abbildung 1 illustriert werden. Die technischen Daten zeigt Tabelle 1.

Diese Apparatur stellt eine vollständige Ausrüstung für Wasserbestimmungen dar, mit der ohne weitere Zusatzeinrichtungen sicher und schnell gearbeitet werden kann. Alle Apparateteile sind zu einer kompakten, handlichen Einheit zusammengebaut. Der Sockel mit den Bedienungselementen und der Elektronik trägt die beiden Motor-Kolbenbüretten und das Rührwerk. Die Endpunktindikation erfolgt automatisch und wird durch eine aufleuchtende Lampe angezeigt. Der Titrationsverbrauch läßt sich direkt ablesen. Die eingebauten Motor-Kolbenbüretten dosieren die Lösungen selbsttätig. Der gesamte Titrationsraum ist durch Trockenrohre vor Luftfeuchtigkeit geschützt, kann aber auch durch ein Schutzglas mittels eines Gas-Ein- und Ableitrohres vor Feuchtigkeit bewahrt werden. Sowohl Direkt- als auch Rücktitrationen können automatisch ablaufen; es kann selbstverständlich auch von Hand titriert werden. Das Gerät ist voll transistorisiert, wartungsfrei und beim Einschalten sofort betriebsbereit. Die Bedienung ist denkbar einfach.

TABELLE 1

Technische Daten

Anzeigeinstrument	0 . . . 40 µA		
Polarisationsspannung	fest eingestellt; auf die Automatik ausgerichtet		
Endpunkteinstellung	Direkttitration	15 . . . 25 µA	
	Rücktitration	25 . . . 29 µA	
Abschaltverzögerung für Stopautomatik	20 Sekunden bzw. 1 Minute		
Kolbenbüretten	20 ml	Richtigkeit	± 0,03 ml
		Reproduzierbarkeit	± 0,01 ml
Titriergefäß	Eigene Konstruktion (siehe Abb. 3)		
Magnetrührer	Drehzahl regelbar (200 . . . 2600 U/min)		
Gewicht	15 kg		
Dimensionen	Grundfläche	400 × 420 mm	
	Höhe	500 mm	

AUSFÜHRUNG

a) Vorbereitung der Versuchsprobe

Zur Niederschlagung des Cigarettenrauches dient eine elektrostatische Rauchfalle gemäß Abbildung 2. Es werden 10 Cigaretten in eine Falle eingeraucht. Das Kondensat wird in 25 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Die Rauchfalle wird unmittelbar nach dem Abrauchen und der Lösungsmittelzugabe verschlossen. Nach dem Auflösen der Probe werden mit Hilfe einer Plastikspritze, welche mit einer Injektionsnadel aus rostfreiem Stahl versehen ist, 5 ml der zu untersuchenden Lösung herausgenommen. Dabei wird die Nadel durch eine auf einen kleineren, unteren Schliffkopf aufgebrachte Gummimembrane gestoßen.

b) Titrationsvorgang

Aus der Injektionsspritze werden die 5 ml Rauchlösung ebenfalls durch eine Membrane hindurch in das Titriergefäß gegeben. Die Titrierzelle ist aus der Abbildung 3 ersichtlich. Das in der Mitte der Apparatur (siehe hierzu Abb. 1) angebrachte Magnet-Rührwerk ist fest montiert. Die Zelle, an welche eine Grundplatte angeklebt ist, wird auf dem Rührwerk mit zwei Verschraubungen fixiert. Vor Beginn jeder Titrationsreihe wird die in der Zelle befindliche Lösung zugegeben und folgendermaßen titriert:

- Titrationsrichtung und Polarisationsstrom für Endpunktsindikation wählen,
- Starttaste drücken,
- und nach dem Aufleuchten der Stoplampe Reagenzverbrauch an der Digitalbürette direkt auf 0,01 ml genau ablesen.

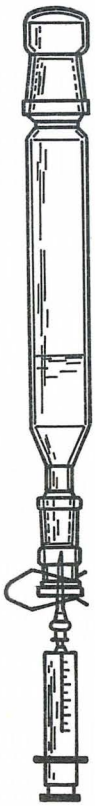


ABBILDUNG 2

Entnahme des Rauchlösungs-Aliquots aus der Rauchfalle

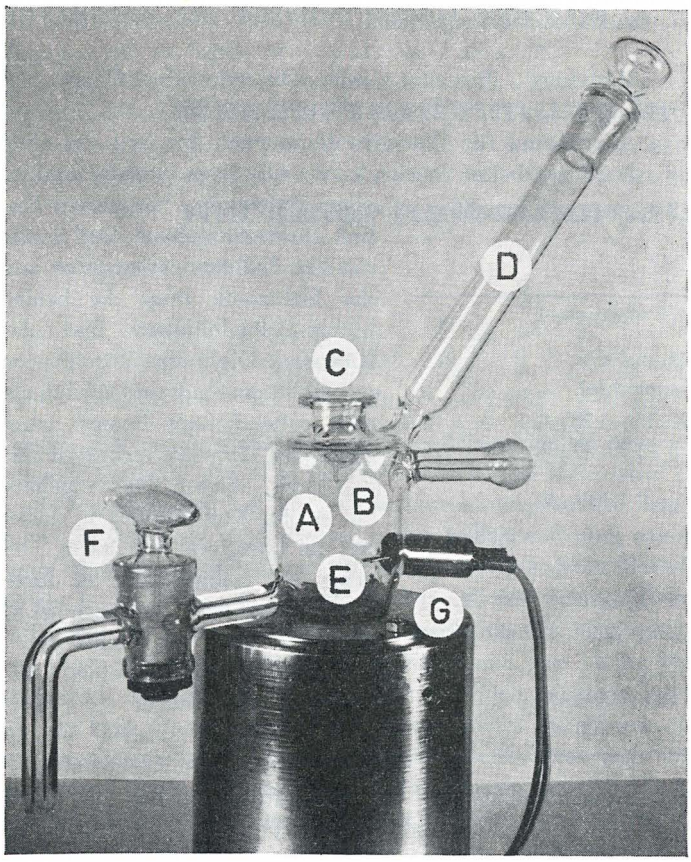


ABBILDUNG 3

Gesamtansicht des Titriergefäßes

A ca. 20 ml fassender Titrierraum
B Lösungszulauf-Spitzen
C Titrationslösungs-Zugabekopf
D Trockenrohr
E Platinelektroden (in die Zellwandung eingeschmolzen)
F Ablaufsystem
G Grundplatte (zum Fixieren auf Rührwerk)

Die Titrationsdauer einer Bestimmung vom Startpunkt bis zum Aufleuchten der Stoplampe bei einer Abschaltverzögerung von 20 Sekunden beträgt bei mittlerer Titrationsgeschwindigkeit kaum mehr als 100 Sekunden.

DISKUSSION DER METHODE

In den wesentlichen Grundzügen ist dieses Verfahren identisch mit der konventionellen *Dead-stop*-Methode. Die Abweichungen bestehen in der Wahl eines modifizierten Titriergefäßes und in der Probenahme mit Hilfe einer Spritze. Eine Verbesserung ist vor allem im Hinblick auf die größere Arbeitskapazität erfolgt. Die Apparatur wird in unserem Laboratorium seit einem Jahr für laufende Wasserbestimmungen im Rauchkondensat eingesetzt. Sie hat die in sie gesetzten Erwartungen erfüllt und arbeitet zuverlässig und reproduzierbar. Mit dieser Anordnung kann eine Hilfskraft in der Stunde ca. 25 Titrationen ausführen. Während des Titrationsablaufes können andere Arbeiten durchgeführt werden.

VERGLEICH MIT DER GASCHROMATOGRAPHISCHEN METHODE*

Die Tabelle 2 zeigt einen Vergleich zwischen der Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* und dem gaschromatographischen Verfahren. Die gaschromatographischen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Unter Berücksichtigung des Eichfaktors, der im Falle *Karl Fischer* über eine bekannte Wasserzugabe, im Falle Gaschromatographie über einen inneren Standard (Aethanol) berechnet wurde, fanden wir

TABELLE 2 **Vergleich zwischen der Karl-Fischer-Methode und der gaschromatographischen Methode**

	Karl Fischer		Gaschromatographie	
Muster	I	II	I	II
Anzahl Einzelwerte n	20	20	20	20
Mittelwert m (mg H_2O/10 Cigaretten)	45,75	45,28	42,91	47,23
Standardabweichung s (mg)	1,12	1,25	1,60	3,99
Variationskoeffizient v (%)	2,5	2,8	3,7	8,5

* Für die Durchführung der gaschromatographischen Versuche gebührt Herrn Fritz Moser besonderer Dank.

TABELLE 3 **Gaschromatographische Daten**

Gaschromatograph	Aerograph A 90–P3
Kolonne	Gepackte Säule (1/8 Zoll)
Kolonnenfüllung	Porapak Q
Kolonnentemperatur	170° C
Trägergas	Helium, 30 ml/min
Detektorsystem	Hitzdraht-Detektor

für die 20 Bestimmungen die in der Tabelle 2 aufgeführten Werte. Die beiden Methoden ergaben nicht ganz übereinstimmende Resultate. Bei der Gaschromatographie ist die Varianz der Methodik größer als bei der *Karl-Fischer*-Methode. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei der quantitativen Erfassung einer bekannten Wassermengen-Zugabe zum Untersuchungs-Lösungsmittel gemacht (siehe hierzu Tab. 4).

TABELLE 4

Quantitative Erfassung einer bekannten Wassermenge in Methanol

	Karl Fischer	Gaschromatographie
Anzahl Einzelwerte n	10	10
Zugabe (mg H_2O/25 ml Methanol)	50,0	50,0
Mittelwert m (mg H_2O/25 ml Methanol)	50,3	49,7
Standardabweichung s (mg)	1,01	2,66
Variationskoeffizient v (%)	2,0	5,3

SCHLUSSFOLGERUNG

Das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Rauchkondensat ist präzis und genau genug für die Anforderungen der Abrauchpraxis. Es hat sich gezeigt, daß die gaschromatographische Methode in der hier verwendeten Form stärker streut.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine bestehende Methode zur Titration des Wassergehaltes im Cigaretten-Rauchkondensat nach *Karl Fischer* wurde automatisiert. Dadurch wird das ganze Verfahren zur Wasserbestimmung im Rauchkondensat *schneller* (die Titration dauert weniger als 2 Minuten), *anspruchsloser* (die automatische Titration benötigt keine Beaufsichtigung) und *zuverlässiger* (gute Reproduzierbarkeit; Variationskoeffizient 2,5 % bezogen auf den Wassergehalt). In bezug auf diese drei Kriterien ist die automatische *Karl-Fischer*-Methode der vergleichsweise durchgeführten gaschromatographischen Bestimmung überlegen.

SUMMARY

The current method of determination of the water content of cigarette smoke condensate was improved by using a *Karl Fischer* titrator with automatic end-point stop. The overall procedure thus becomes *faster* (the titration time is less than 2 minutes), *easier* (no supervision is needed during the titration) and better *reproducible* (coefficient of variation 2.5 % on the amount of water determined). In these three criterions, the automated *Karl Fischer* method is superior to a gas-chromatographic procedure having served as a method of comparison.

RÉSUMÉ

La méthode de détermination d'eau dans les condensats de fumée de cigarettes a été améliorée par l'utilisation d'un instrument *Karl Fischer* à titration automatique. La nouvelle méthode est *rapide* (une titration dure moins de 2 minutes), *facile* (pas de surveillance pendant la titration) et *reproductible* (coëfficient de variation 2,5 % par rapport à l'eau déterminée). Dans ces trois critères, la méthode est supérieure à un procédé de détermination de l'eau par chromatographie en phase gazeuse utilisé à titre de comparaison.

Anschrift des Verfassers:

Vereinigte Tabakfabriken AG, 2003 Neuchâtel-Serrières (Schweiz)