

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

**Bezkontaktní konduktometrická indikace při titračních
metodách analýzy**

Contactless Conductometric Detection in Titrimetric Methods of Analysis

Bakalářská práce

studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Tato bakalářská práce byla vypracována na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v roce 2008.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 2008.

Tímto bych chtěl poděkovat mému školiteli Prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady, podnětné i kritické připomínky k mé práci a všestrannou pomoc během realizace této práce.

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a grantového projektu GAČR 203/07/0896.

1 Úvod	5
1.1 Obecný princip vysokofrekvenční konduktometrie.....	5
1.2 Použití vysokofrekvenční konduktometrie	8
1.2.1 Vysokofrekvenční titrace	9
1.3 Cíl práce	11
2 Experimentální část	12
2.1 Reagencie	12
2.2 Aparatura.....	12
2.3 Pracovní postup	15
3 Výsledky a diskuse	16
3.1 Optimalizace pracovních parametrů	16
3.1.1. Závislost odezvy na frekvenci pro různé koncentrace.....	16
3.1.2 Závislost odezvy na koncentraci při různých frekvencích.....	18
3.2 Určení optimální pracovní frekvence pro titraci.....	22
3.3 Titrační křivky	23
3.4 Určení zesílení obvodu	26
3.5 Matematický model průběhu frekvenční závislosti	26
5. Závěr	31
6. Citovaná literatura	32

1 Úvod

1.1 Obecný princip vysokofrekvenční konduktometrie

Konduktometrické analytické metody jsou založeny na měření vodivosti roztoku, tj. na jeho schopnosti vést elektrický proud. Konduktometrický článek [1, 2] je tvořen obecně dvěma kovovými elektrodami, mezi nimiž je analyzovaný roztok. Při galvanickém styku roztoku elektrolytu s elektrodami neplatí po vložení stejnosměrného napětí na elektrody jednoduchý Ohmův zákon, podle něhož je proud úměrný vodivosti systému, ale vztah:

$$I = \frac{1}{R} \cdot (U - P), \quad (1-1)$$

kde P je tzv. polarizační napětí na rozhraní mezi roztokem a elektrodami. Příčinou polarizačního napětí je elektrochemická reakce na tomto rozhraní probíhající. Aby jednoduchý Ohmův zákon, platný pro vodiče 1. třídy, platil i pro roztoky elektrolytů, musí se proud měřit za podmínek, kdy polarizace P je nulová. Je třeba buď pracovat se dvěma stejnými nepolarizovatelnými elektrodami [3], nebo místo stejnosměrného napětí použít napětí střídavého, např. sinusového. Pro sinusový průběh jsou okamžité hodnoty napětí a proudu popsány vztahy:

$$U = U_{\max} \sin(\omega t + \varphi); \quad I = I_{\max} \sin(\omega t + \varphi), \quad (1-2)$$

kde U_{\max} a I_{\max} jsou maximální hodnoty napětí a proudu, t je čas, $\omega = 2\pi f$ (f je frekvence) je úhlová rychlost a φ je fázový posuv. Ohmův zákon pro případ střídavého proudu je nutno psát ve formě

$$I = \frac{1}{Z} U. \quad (1-3)$$

Chemický systém se v tomto případě chová jako vodič elektrického proudu a zároveň i jako dielektrikum [4]. Vliv těchto vlastností chemického systému na velikost procházejícího proudu lze popsat veličinou nazývanou impedance, Z , která je vektorovým součtem ohmického odporu R a reaktance X .

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2}, \quad (1-4)$$

kde odpor R zastupuje vodivostní komponentu a reaktance X zastupuje kapacitní komponentu (není uvažována indukční komponenta, její vliv je v běžné elektrochemické cele možno zanedbat). Pro vodivost G platí:

$$G = \frac{1}{R}, \quad (1-5)$$

a velikost kapacitance X (kapacitní reaktance) je dána vztahem:

$$X = \frac{1}{\omega \cdot C}, \quad (1-6)$$

kde C je kapacita měřeného systému. Měřený parametr, elektrický proud ovlivňovaný složením chemického systému, bude tedy záviset na obou těchto komponentách, jak na vodivostní tak i na kapacitní. Velikost protékajícího proudu je komplexní funkcí složení chemického systému a zpravidla není lineární funkcí tohoto složení. Vhodnou konstrukcí měrné cely a způsobem měření procházejícího elektrického signálu, můžeme jednu z těchto komponent potlačit a získat téměř lineární závislost měřeného signálu na složení studovaného systému.

Po dosazení z rov. (1-5) a (1-6) do obecného výrazu (1-4), lze pro impedanci psát:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}} \quad Z = R + \frac{-i}{\omega C}, \quad (1-7)$$

kde i je imaginární jednotka.

Vodivostní článek lze chápat jako systém tvořený rezistorem o odporu R a kondenzátorem o kapacitě C v paralelním zapojení. V takovém zapojení se celková vodivost skládá z převrácených hodnot dílčích odporů, tj. ohmické vodivosti elektrolytu $G=1/R$ a kapacitní vodivosti $1/X = i\omega C$. Celková vodivost systému mezi elektrodami se nazývá admittance Y a je vektorovým součtem obou dílčích vodivostí:

$$|Y| = \sqrt{(G^2 + \omega^2 C^2)} \quad Y = G + i\omega C. \quad (1-8)$$

Hodnota kapacitního příspěvku k celkové vodivosti závisí na frekvenci střídavého proudu, viz rov. (1-6). Podle pracovní frekvence rozlišujeme konduktometrické metody nízkofrekvenční a vysokofrekvenční.

Za nízkofrekvenční označujeme metody, při nichž pracovní frekvence je řádově 10 až 10⁴ Hz. Při této relativně „malé“ frekvenci je příspěvek kapacitní složky k celkové vodivosti pro většinu elektrolytů zanedbatelný proti vodivosti G a naměřená hodnota proudu je tedy podle Ohmova zákona $I=(1/R)U$. Hodnota vodivosti elektrolytu v nízkofrekvenční konduktometrii závisí na migraci iontů přítomných v roztoku k elektrodám, tj. na jejich pohyblivosti. Při uvedených poměrně malých frekvencích dosahuje migrační rychlost iontů hodnot blízkých se hodnotám pohyblivosti jednotlivých iontů ve stejnosměrném elektrickém poli, i když se polarita pole podle použité frekvence mění. Velikost proudu je dána nábojem přenášeným ionty za časovou jednotku. Tento náboj, a tedy i vodivost systému, závisí především na počtu iontů v objemové jednotce, na náboji iontů a na tom, jakou rychlostí se pohybují směrem k elektrodám.

Analyticky je nejdůležitější koncentrační závislost vodivosti.

Při velké pracovní frekvenci, řádově 10^6 Hz a více se migrační dráha iontů zkracuje, ionty již nemohou za tak krátkou dobu mezi změnami v polaritě elektrod [5] střídavým proudem dosáhnout své plné migrační rychlosti. Na druhé straně se však při tak velké frekvenci uplatňují ve vedení proudu jiné pohyby nábojů, které souvisí s polarizací neutrálních molekul, tj. se vznikem a zánikem elektrických dipólů molekul při interakci s vysokofrekvenčním polem, jde o elektronovou polarizaci, a dále s orientací elektrických dipólů molekul s permanentním dipólem v tomto poli. Jde tedy o dvojí druh polarizace. Při orientační polarizaci dochází vlivem elektrického pole k posunu záporného náboje na molekule ve směru ke kladné elektrodě a kladného náboje ve směru k záporné elektrodě. S touto polarizací, je možno se setkat u polárních molekul s trvalými dipóly (u molekul vody, acetonitrilu, nitrobenzenu atd.). Trvalé dipóly jsou bez zapojení elektrického pole rozloženy ve sledovaném systému zcela neuspořádaně. V elektrickém poli se orientují ve směru pole a podle znaménka jeho pólů.

Oba uvedené druhy polarizace jsou spojeny s pohyby elektrických nábojů, a mohou se proto projevit ve vysokofrekvenčním elektrickém poli určitou hodnotou měřeného proudu, ovšem jen pro krátkou dobu (po vložení pole, kdy polarizační jev vzniká, a po zrušení pole, kdy polarizace zaniká). Protože tato doba je řádově 10^{-6} s, je vhodná pracovní frekvence řádu 10^6 Hz. Při nízké frekvenci je příspěvek polarizace k celkovému proudu zanedbatelný a proud je dán především migrací iontů. V radiofrekvenční [6] oblasti (10^6 Hz) jsou již oba příspěvky k hodnotě tekoucího proudu srovnatelné. Za této pracovní frekvence se při měření uplatňuje i orientační polarizace molekul polárního rozpouštědla (např. vody), protože jejich dipóly se orientují (kmitají) se stejnou frekvencí, jakou má vysokofrekvenční pole. Při ještě větší pracovní frekvenci (např. působením infračerveného, viditelného a ultrafialového záření o frekvenci větší než 10^{11} Hz) nemohou již trvalé dipóly pro setrvačnou hmotnost molekul sledovat změny pole a orientační polarizace se neprojevuje; uplatňuje se jen elektronová polarizace.

Schopnost systému polarizovat se je charakterizován relativní permitivitou [7] systému, která je definována vztahem:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0}, \quad (1-9)$$

kde C je kapacita kondenzátoru s dielektrikem tvořeným měřeným systémem mezi deskami (elektrodami) a C_0 je kapacita stejného kondenzátoru s dielektrikem tvořeným vakuem.

Jak vyplývá z rovnice pro celkovou vodivost Y , rov. (1-8), uplatňuje se při vysokofrekvenční konduktometrii jak jeho ohmická vodivost resp. konduktivita, G , tak i vodivost kapacitní, charakterizovaná relativní permitivitou systému, ε_r . Při vysokofrekvenční

konduktometrii systémů, jež obsahují elektrolyty, se uplatňuje především ohmická vodivost, a tedy konduktivita, kdežto při vysokofrekvenčním měření neiontových systémů je příspěvek konduktivity zanedbatelný. Proto lze vysokofrekvenční měření výhodně využívat pro měření relativní permitivity systému, popř. při sledování jejích změn.

V nikoli mezních případech se při vysokofrekvenčních měřeních (frekvence 1 až 100 MHz) uplatňuje při průchodu vysokofrekvenčního proudu sledovaným systémem jak migrační chování iontů, tak i chování molekul jako dielektrika, přičemž dochází k posunu a orientaci elektrických nábojů v molekulách při vzniku a zániku vysokofrekvenčního pole. Z těchto skutečností vyplývají dvě výhody vysokofrekvenčního měření proti nízkofrekvenčnímu:

1) vysokofrekvenční měření lze použít jak pro práci s vodivými systémy, tj. pro měření změn vodivosti – vysokofrekvenční konduktometrie, tak i pro analýzu jednoduchých nevodivých směsí na základě měření změn relativní permitivity – dielektrimetrie.

2) protože vysokofrekvenční elektromagnetická energie proniká dielektrikem, jakým je např. skleněná stěna nádoby, lze toto měření provádět i v nádobkách, u kterých jsou vodivostní elektrody umístěny vně nádoby, tedy nejsou v přímém styku s měřeným roztokem.

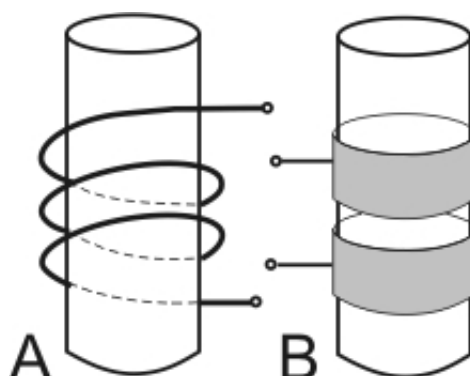
1.2 Použití vysokofrekvenční konduktometrie

Hlavní výhodou vysokofrekvenční konduktometrie je, že elektrody nejsou v přímém styku s roztokem. Jako další výhodou lze uvést okamžité ustálení údaje přístroje i časovou stabilitu, která se příznivě projeví při dlouhodobých měřeních. Nevýhodou je častá nelinearita závislosti údaje přístroje na koncentraci v širším rozmezí koncentrací, takže při určitých koncentracích může být metoda málo citlivá. Složitější přístrojová technika a rušivé kapacitní vlivy mohou být zdrojem poruch.

Analyzované roztoky se proměřují v bezkontaktních nádobkách kapacitního nebo řidčeji indukčního typu, viz. obr. 1.1. Jejich tvar a velikost jsou důležité. Srovnávací roztoky i vzorky je nutno měřit v téže nádobce a za stejných experimentálních podmínek. Důležitá je stálost teploty měřených roztoků. Při průchodu značnějšího proudu se roztoky zahřívají. Proto se někdy musí roztok temperovat a nádobka se s roztokem zapojuje do obvodu pokud možno jen po dobu měření.

Při přímé vysokofrekvenční konduktometrii, kdy se analyt stanovuje přímo z hodnot změřené vodivosti, se podobně jako v nízkofrekvenční konduktometrii, používá empirické

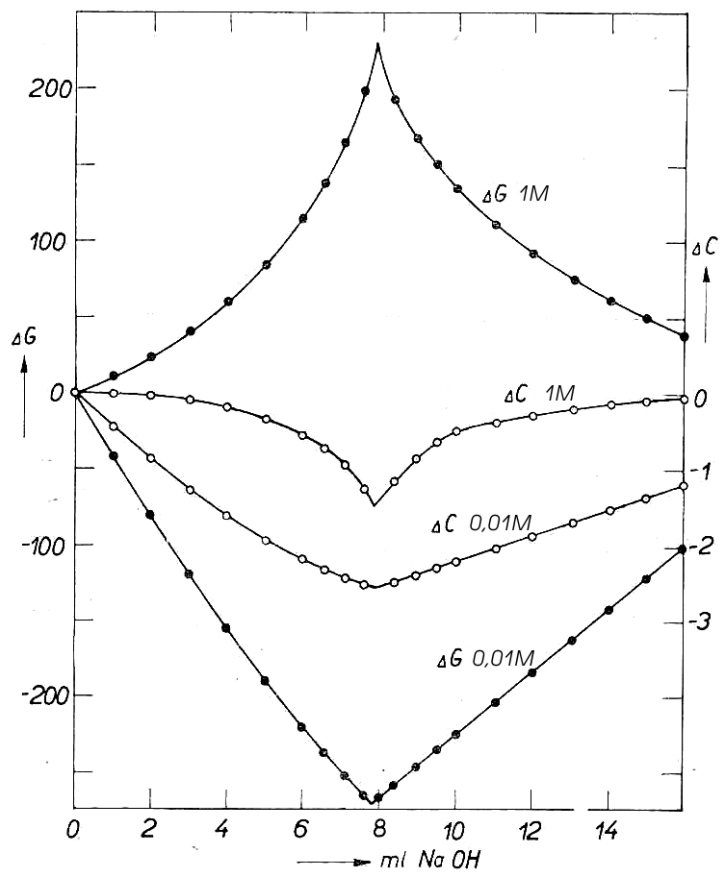
kalibrační křivky. Tato křivka platí pouze pro dané experimentální uspořádání. Bezkontaktní [8] technika je zvláště vhodná pro analýzy v uzavřených soustavách (ampule, potrubí) nebo tavenin .



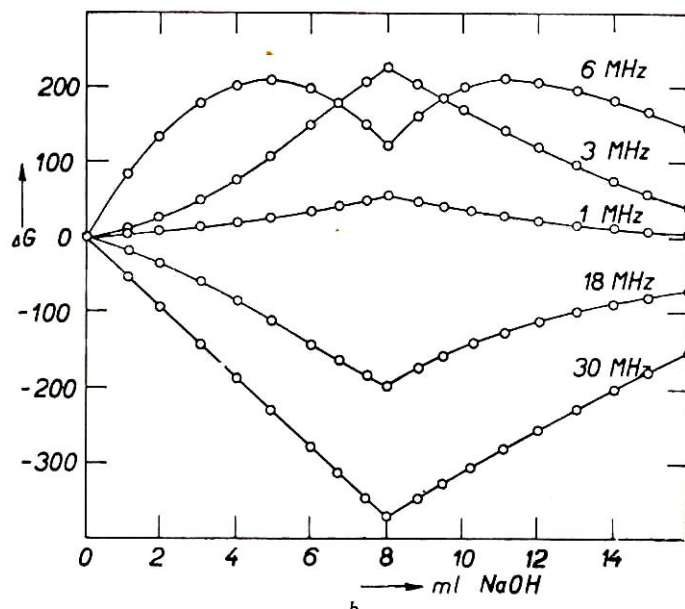
Obr. 1.1. Schema bezkontaktních nádobek pro vysokofrekvenční vodivostní měření induktivního (A) a kapacitního (B) typu.

1.2.1 Vysokofrekvenční titrace

Výhody vysokofrekvenční vodivostní detekce při titracích [9, 10] jsou v podstatě stejné jako u přímé vysokofrekvenční konduktometrie. V ještě větší míře se projevuje příznivý vliv bezkontaktního měření především u systémů, kde během titrace dochází ke vzniku nových fází (zákaly, sraženiny), jejich výskyt snižuje přesnost většiny jiných indikačních způsobů stanovení konce titrace. Volba nádoby, typ měřicího přístroje, pracovní frekvence, koncentrační oblast elektrolytu (konduktivita) i relativní permitivita rozpouštědla značně ovlivňují konečný tvar titrační křivky a přesnost určení konce titrace dané titrační reakce. Vliv uvedených parametrů na tvar titrační křivky je ilustrován na obr. 1.2 a 1.3 (obrázky byly převzaty s malými úpravami z práce [11]). Na obr. 1.2 je vidět, jak koncentrace analytu a titračního činidla výrazně ovlivní tvar titrační křivky zaznamenané jak pro vodivostní, tak kapacitní komponentu admitance. Na obr. 1.3 je pak vidět vliv frekvence na průběh titrační křivky při titraci roztoků o různé koncentraci.



Obr. 1.2. Vliv koncentrace na průběh titrační křivky při titraci 0,988 M HCl s 1,007 M NaOH a 0,0098 M HCl s 0,1 M NaOH při konstantní frekvenci 6 MHz. Podle [11].



Obr. 1.3. Titrační křivka 0,1 M HCl s 0,2 M NaOH při různých frekvencích. Podle [11].

Uvedené titrační křivky byly získány při použití složité instrumentace s vakuovými elektronkami a při použití velmi vysokých frekvencí. Z těchto důvodů se vysokofrekvenční konduktometrie a vysokofrekvenční titrace do praxe příliš nerozšířily. Velký rozvoj bezkontaktní konduktometrie v posledních asi 10 letech byl iniciován pracemi [12; 13], v nichž byla navržena nová a jednodušší instrumentace, umožňující bezkontaktní vodivostní detekci při použití relativně nízkých frekvencí vstupního střídavého signálu, řádu jednotek kHz až desítek kHz. V současné době jsou vysokofrekvenční vodivostní metody intenzivně využívány pro detekci v toku kapaliny, především v kapilární elektroforéze [14; 15]. Tato dostupná a jednoduchá instrumentace byla v předkládané práci testována pro bezkontaktní vodivostní detekci při vysokofrekvenčních titracích.

1.3 Cíl práce

Cílem práce bylo ověřit, zda lze pro detekci při vysokofrekvenčních titracích využít stejného jednoduchého elektronického zařízení, jaké je používáno při detekci v kapilární elektroforéze. Zařízení bude testováno na příkladě standardní acidobazické titrace hydroxidu sodného odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové.

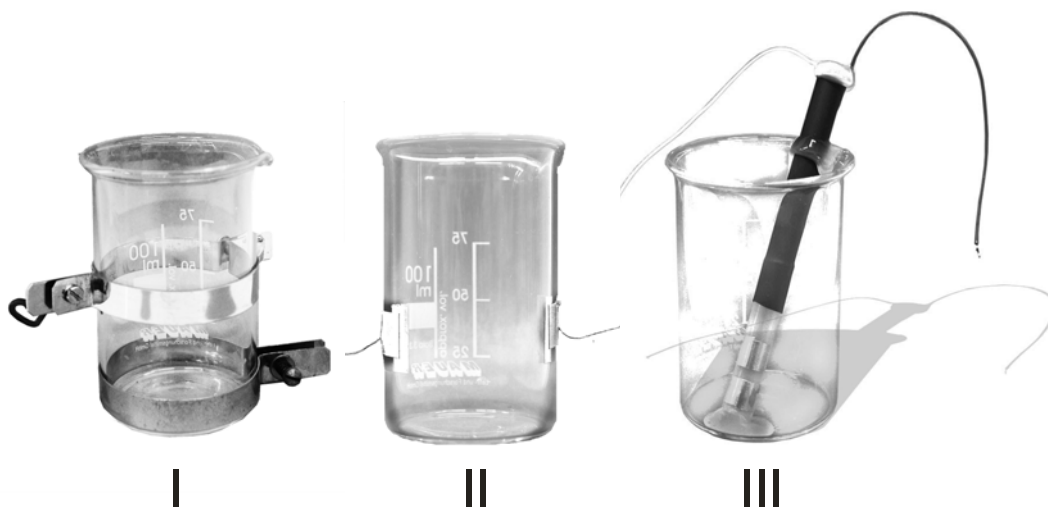
2 Experimentální část

2.1 Reagencie

Zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($f = 0,9948$) připravený z 35% roztoku této kyseliny o hustotě $\rho = 1,180 \text{ gcm}^{-3}$. Zásobní roztok hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($f = 1,075$) připravený ze 44% vodného roztoku o hustotě $\rho = 1,468 \text{ gcm}^{-3}$. Oba roztoky byly standardizovány na přesné navážky základních látek, kyselina chlorovodíková na tetraboritan sodný, hydroxid sodný na dihydrát kyseliny šťavelové. Zásobní roztok HCl byl uchováván v čiré skleněné zábrusové 1000mL odměrné baňce. Roztok NaOH byl uchováván v polyethylenové (PE) 1000mL lahvi s víčkem na závit. Roztok fenolftaleinu (dále FFT) jako indikátoru, byl ve 100mL lahvičce z tmavého skla opatřené skleněným kapátkem vně závitového víčka.

2.2 Aparatura

Titrace byly prováděny ve skleněných 100mL kádinkách opatřených vně vodivostními elektrodami – typ I a II, viz. obr. 2.1, a v kádince s cylindrickými elektrodami vloženými do titrační nádoby, ale odizolovanými plastovou fólií (teplem smršťovací polyethylenová trubička) od roztoku, typ III. Geometrické parametry všech nádobek jsou v tabulce 2.1. Nádoby byly při titraci umístěny ve stínícím krytu (Faradayova klec), v němž byla i potřebná elektronika. Odměrný roztok byl do titrovaného roztoku dávkován standardní skleněnou byretou o objemu 10 mL.



Obr. 2.1. Tři typy titračních nádobek testovaných pro vysokofrekvenční titrace.

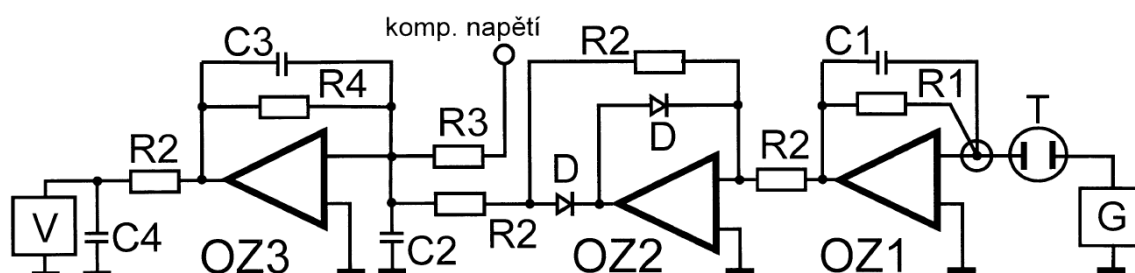
Tab. 2.1. Geometrické parametry titračních nádobek

Titrační nádobka		I.	II.	III.
Výška titrační nádobky	[m]	0.0796	0.0804	0.0801
Tloušťka skleněné stěny	[m]	0.0020	0.0020	0.0003*
Plocha elektrod	[m ²]	0.0016	0.0009	0.0005
Délka vodivostní cely	[m]	0.0270**	0.0450	0.0038**

*) tloušťka izolační fólie

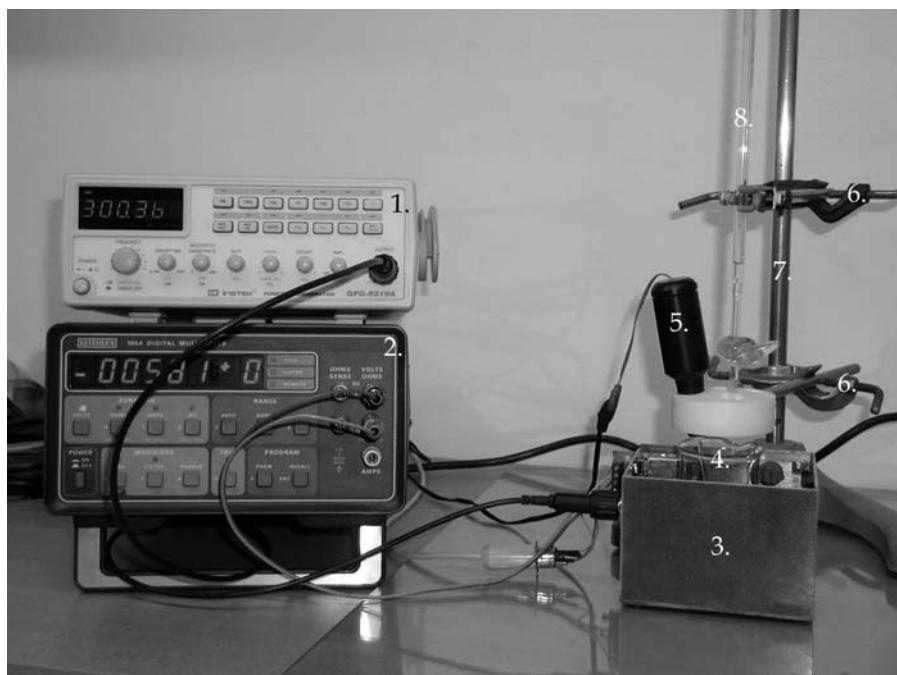
**) vzdálenost mezi elektrodami

Elektronický obvod pro bezkontaktní měření vodivosti titrovaného roztoku byl sestaven v laboratoři z operačních zesilovačů, schema je zobrazeno na obr. 2.2. Při všech měřeních byl použit generátor sinusového napětí (GF8219A, Instek, Korea) a voltmetr (195A, Keithley, USA). Při všech měřeních byla používána amplituda sinusového napětí 10,2 V (mezivrcholová hodnota). Celá aparatura je na fotografii, obr. 2.3.



Obr. 2.2. Schema elektronické části používané aparatury.

G - generátor sinusového napětí (GF8219A, Instek, Korea); T - titrační nádobka; OZ1 až OZ3 - operační zesilovače; V - voltmetr (195A, Keithley, USA); R1 (400k Ω), R2 (10 k Ω), R3 (100 k Ω), R4 (300 k Ω) - rezistory, C1 (6,8 pF), C2, C4 (1 μ F), C3 (0,1 μ F) - kondenzátory; D - diody.



Obr. 2.3. Experimentálně sestrojená aparatura pro bezkontaktní měření vodivosti titrovaného roztoku. 1 - generátor sinusového napětí (GF8219A, Instek, Korea); 2 - voltmetr (195A, Keithley, USA); 3 - Faradayova klec s veškerou elektronikou; 4 - titrační nádobka; 5 - elektrické míchadélko; 6 - klema kovová; 7 - stojan kovový laboratorní; 8 - byreta skleněná 10mL.

2.3 Pracovní postup

Byly připraveny roztoky NaOH, HCl a NaCl v oboru koncentrací 2×10^{-5} až 10^{-2} mol L⁻¹.

Roztoky NaOH a HCl byly připravovány odpipetováním příslušného objemu ze zásobního roztoku do 50mL odměrné skleněné baňky a doplněny deionizovanou vodou. Kalibrační roztoky NaCl byly připravovány odpipetováním příslušného objemu zásobního roztoku NaOH do 50mL skleněné odměrné baňky a ztitrovány odměrným roztokem HCl na indikátor FFT; baňka byla poté doplněna deionizovanou vodou. Roztoky byly připravovány každý pracovní den nové. Takto byly připravovány roztoky pro proměření závislosti odezvy přístroje na frekvenci a na koncentraci. Roztoky NaOH pro titraci byly po přípravě převedeny do titrační nádoby. Titrační nádobka byla po každém měřeném roztoku opakovaně propláchnuta deionizovanou vodou. Získaná data byla graficky zpracována programem OriginPro 7.5 (OriginLab; U.S.A.).

3 Výsledky a diskuse

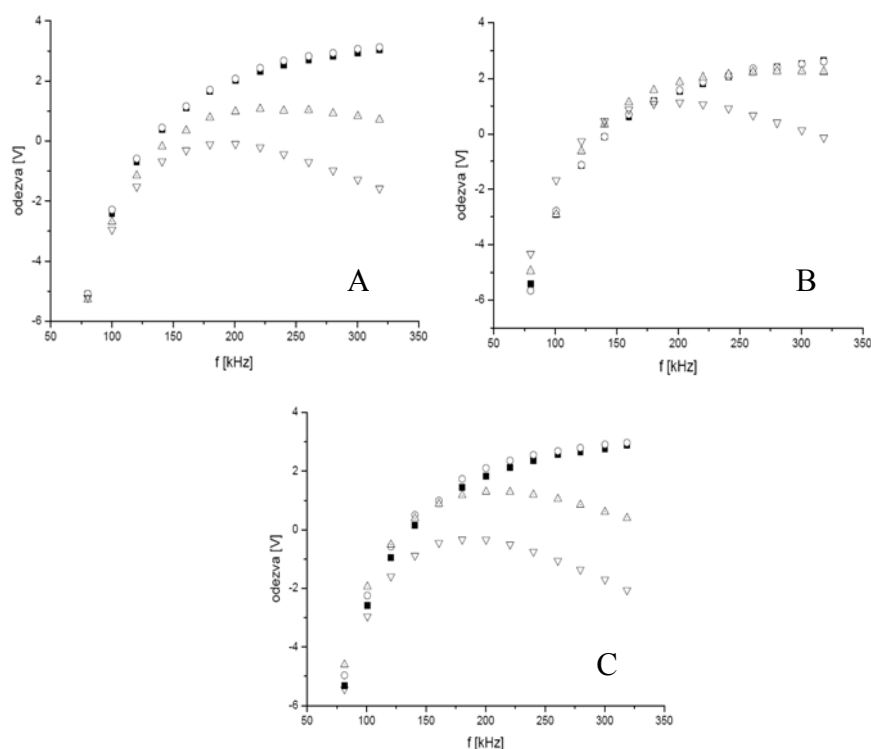
3.1 Optimalizace pracovních parametrů

Při acidobazické titraci hydroxidů sodného kyselinou chlorovodíkovou se v titrační nádobce tvoří chlorid sodný. Proto byla pro všechny tři elektrolyty, při jejich různých koncentracích v roztoku, proměřena závislost vysokofrekvenční vodivosti na frekvenci. Cílem bylo najít optimální podmínky pro záznam titrační křivky.

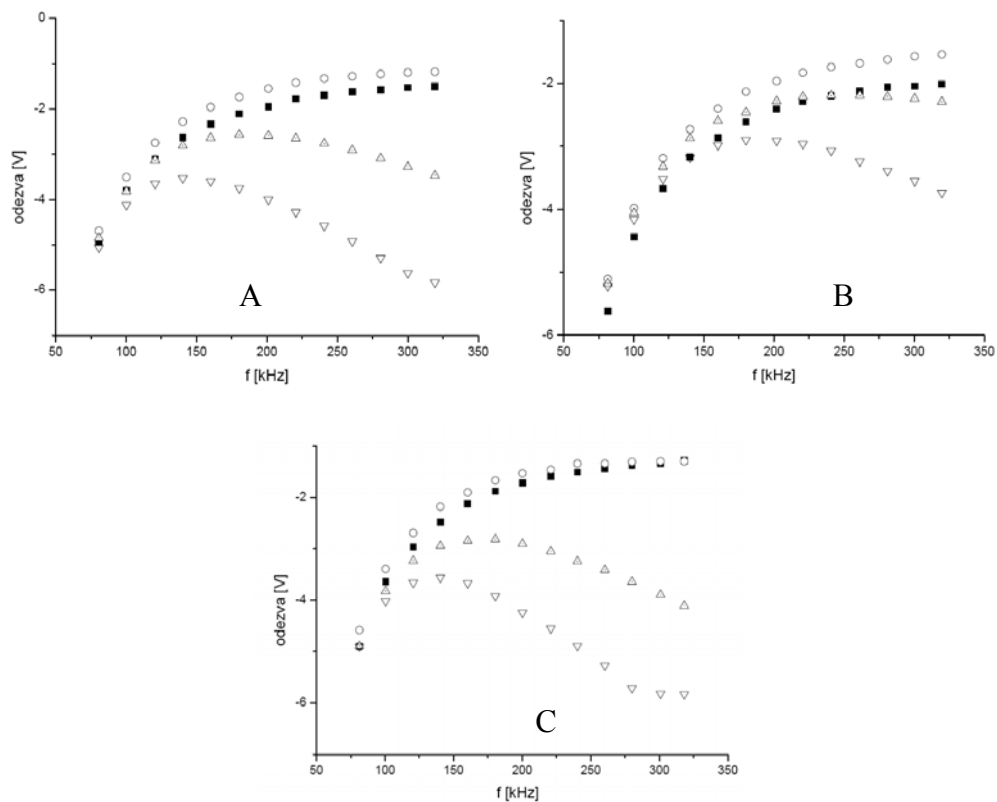
3.1.1. Závislost odezvy na frekvenci pro různé koncentrace měřených roztoků

Závislost odezvy na frekvenci byla sledována pro roztoky NaOH, HCl a NaCl o koncentracích 0,0001; 0,0002; 0,001 a 0,01 mol L⁻¹.

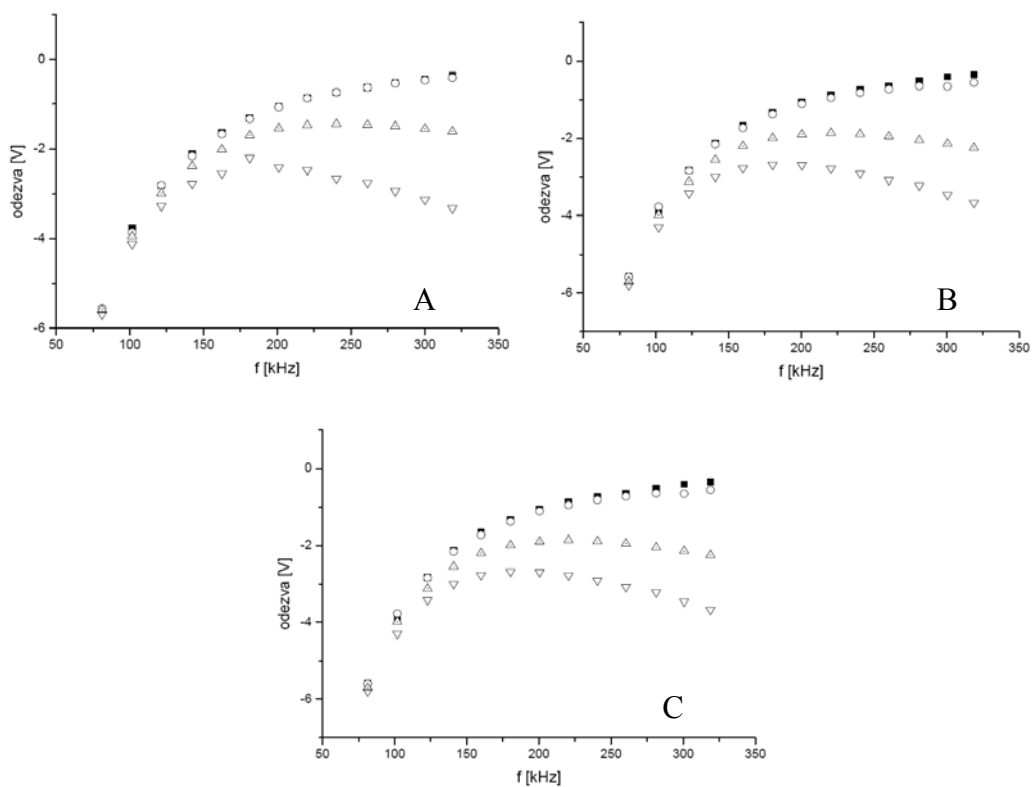
Připravené roztoky (viz kap. 2.3) byly v příslušné titrační nádobce postupně proměřeny od nejnižší koncentrace vzestupně v oboru frekvencí od 80 kHz až ke frekvenci 320 kHz s frekvenčním krokem 10 kHz. Byla zaznamenávána závislost signálu měřeného voltmetrem na frekvenci. Získané frekvenční závislosti pro všechny typy titračních nádobek a všechny testované roztoky jsou na obr. 3.1 až 3.3.



Obr. 3.1. Závislost odezvy na frekvenci pro roztoky NaOH (A), HCl (B) a NaCl (C) získané v titrační nádobce I; ■ - 0,01 mol L⁻¹, ○ - 0,001 mol L⁻¹, △ - 0,0002 mol L⁻¹, ▽ - 0,0001 mol L⁻¹.



Obr. 3.2. Závislost odezvy na frekvenci pro roztoky NaOH (A), HCl (B) a NaCl (C) získané v titrační nádobce II; ■ - 0,01 mol L⁻¹, ○ - 0,001 mol L⁻¹, △ - 0,0002 mol L⁻¹, ▽ - 0,0001 mol L⁻¹.



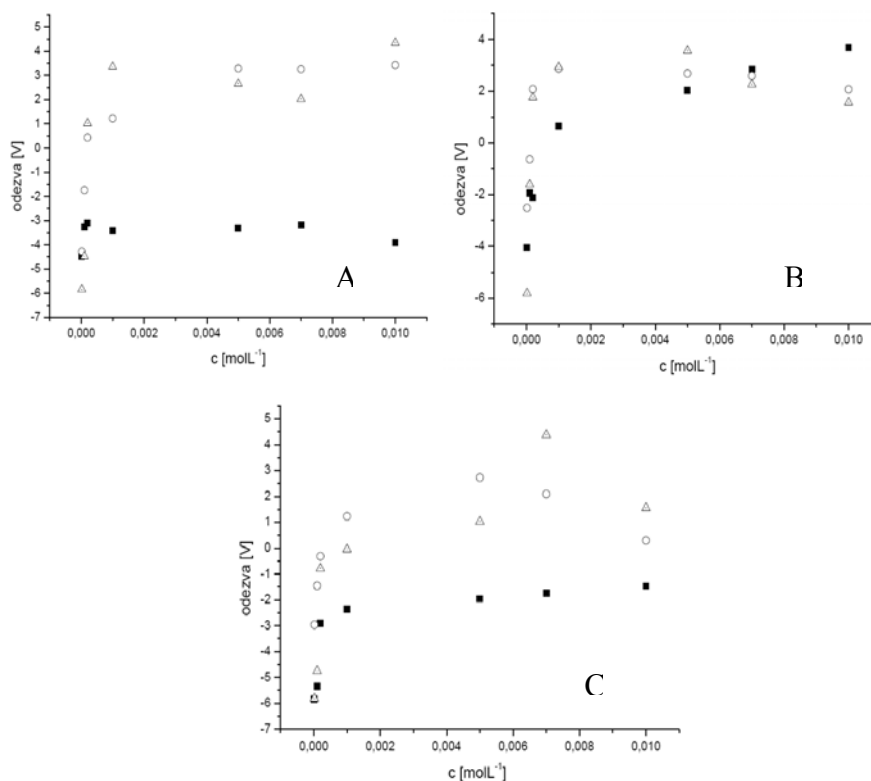
Obr. 3.3. Závislost odezvy na frekvenci pro roztoky roztoky NaOH (A), HCl (B) a NaCl (C) získané v titrační nádobce III; ■ - 0,01 mol L⁻¹, ○ - 0,001 mol L⁻¹, △ - 0,0002 mol L⁻¹, ▽ - 0,0001 mol L⁻¹.

Při porovnání závislostí na obr. 3.1. až 3.3. je patrné, že charakter závislosti odezvy na frekvenci je pro všechny testované titrační nádobky obdobný. Pro vyšší koncentrace je průběh závislosti monotónní, odezva v použitém intervalu frekvencí roste s růstem frekvence. Při nízkých koncentracích prochází závislost maximem, přičemž frekvence, kdy je maxima dosaženo, se posunuje s růstem koncentrace do vyšších hodnot. Lze předpokládat, že i při nejvyšších testovaných koncentracích bude závislost procházet maximem, ale při podstatně vyšších hodnotách frekvence, než byly používány. Pozorovaný průběh frekvenčních závislostí lze matematicky modelovat, nahradí-li se reálná titrační nádobka jejím náhradním obvodem tvořeným rezistory a kondenzátory, viz dále kap. 3.5.

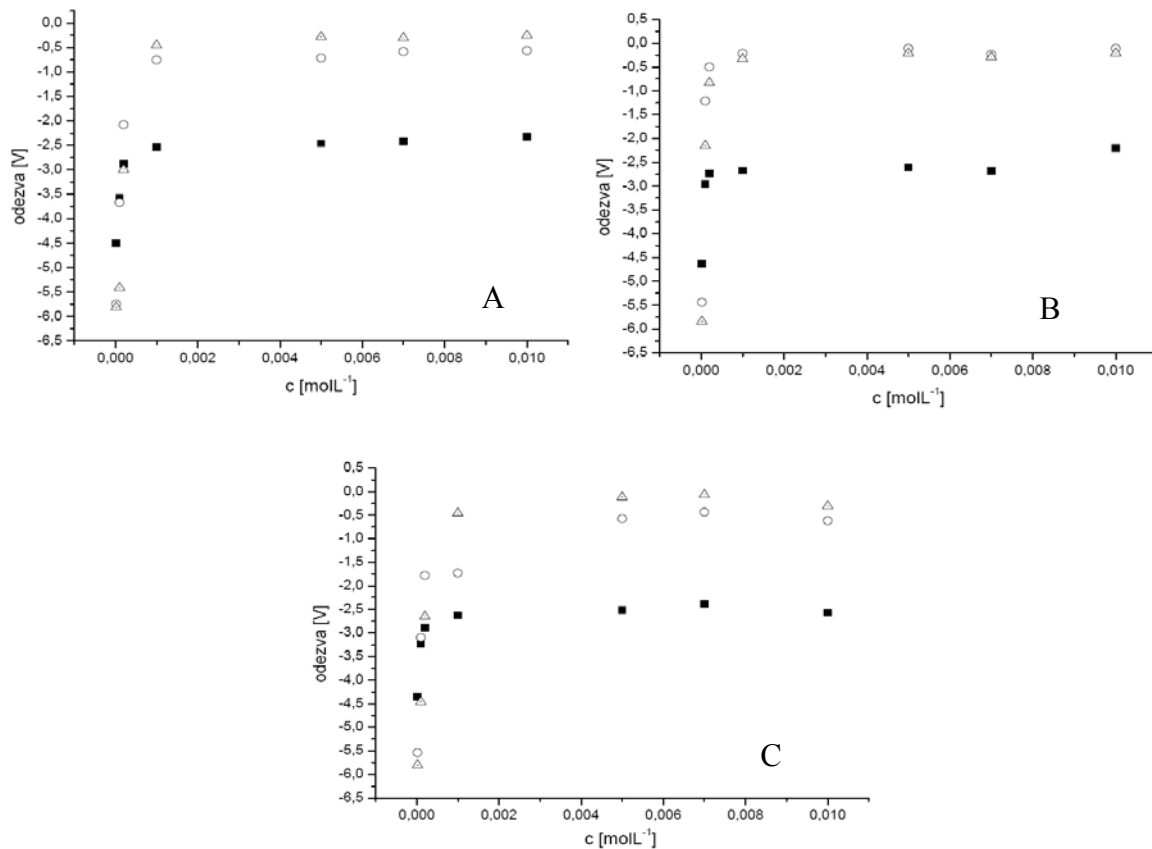
3.1.2 Závislost odezvy na koncentraci při různých frekvencích

Cílem tohoto měření bylo určit závislost odezvy na koncentraci měřeného roztoku.

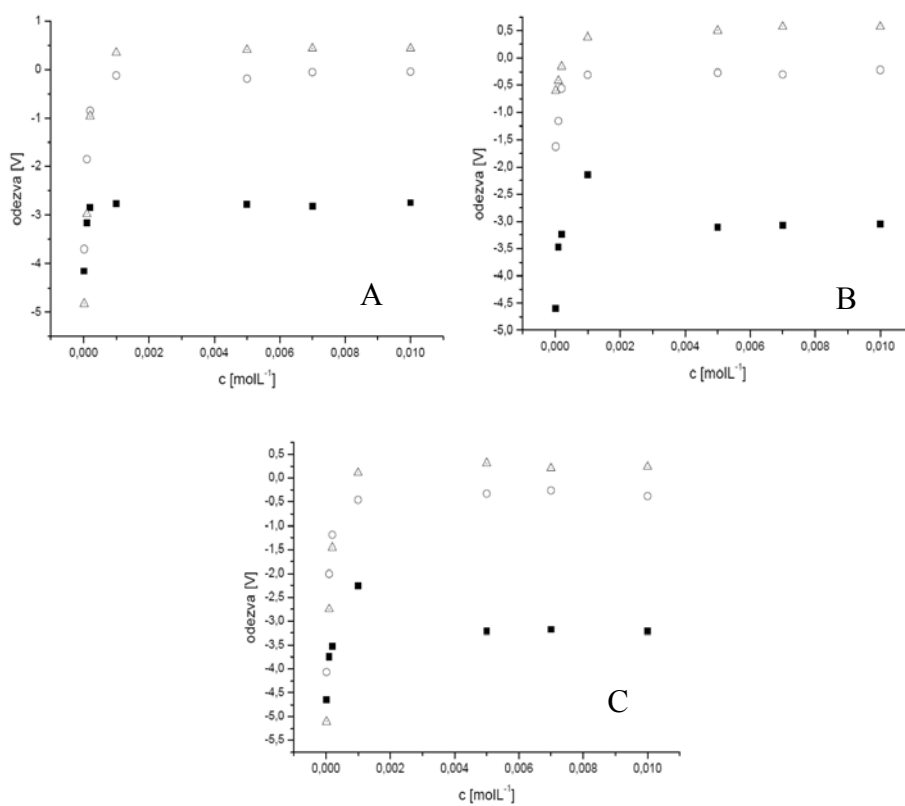
Připravené roztoky (viz kap. 2.3) byly v příslušné titrační nádobce jednotlivě proměřeny od nejnižší koncentrace vzestupně v oboru frekvencí od 100 kHz až ke frekvenci 300 kHz s frekvenčním krokem 100 kHz. Byla zaznamenávána závislost signálu měřeného voltmetrem pro danou koncentraci elektrolytu.



Obr. 3.4. Závislost odezvy na koncentraci pro roztoky NaOH (A), HCl (B) a NaCl (C) získané v titrační nádobce I; ■ - 100 kHz, ○ - 200 kHz, △ - 300 kHz.



Obr. 3.5. Závislost odezvy na koncentraci pro roztoky NaOH (A), HCl (B) a NaCl (C) získané v titrační nádobce II; ■ - 100 kHz, ○ - 200 kHz, △ - 300 kHz.



Obr. 3.6. Závislost odezvy na koncentraci pro roztoky NaOH (A), HCl (B) a NaCl (C) získané v titrační nádobce III; ■ - 100 kHz, ○ - 200 kHz, △ - 300 kHz.

Na obr. 3.4 až 3.6 je vidno, že odezva v použitém intervalu frekvencí vzrůstá s rostoucí koncentrací měřeného roztoku elektrolytu, až k mezní hodnotě, poté přestává odezva na koncentraci záviset.

Proložením přímkou hodnotami odezev v počáteční části lineární závislosti, tj. v rozmezí koncentrací 0,00002 až 0,0001 mol L⁻¹, byla zjištěna směrnice, která by měla charakterizovat vliv typu nádoby na citlivost detekce. Regresní rovnice přímkou jsou zaznamenány v tabulkách 3.1, 3.2 a 3.3, pro jednotlivé typy titračních nádobek.

Tab. 3.1. Parametry regresních přímkou v počáteční části koncentrační závislosti pro titrační nádobku I.

Měřený roztok	Frekvence [kHz]		
	100	200	300
NaOH	$y = 15375x - 4,7975$	$y = 31625x - 4,9125$	$y = 17000x - 6,1800$
HCl	$y = 26375x - 4,5875$	$y = 23375x - 2,9775$	$y = 52375x - 6,8575$
NaCl	$y = 6000x - 5,9600$	$y = 18875x - 3,3375$	$y = 13375x - 6,0775$

Tab. 3.2. Parametry regresních přímkou v počáteční části koncentrační závislosti pro titrační nádobku II.

Měřený roztok	Frekvence [kHz]		
	100	200	300
NaOH	$y = 11625x - 4,7425$	$y = 26000x - 6,2700$	$y = 5000x - 5,9100$
HCl	$y = 20875x - 5,0475$	$y = 52875x - 6,4975$	$y = 46125x - 6,7625$
NaCl	$y = 13875x - 4,6275$	$y = 30500x - 6,1500$	$y = 16750x - 6,135$

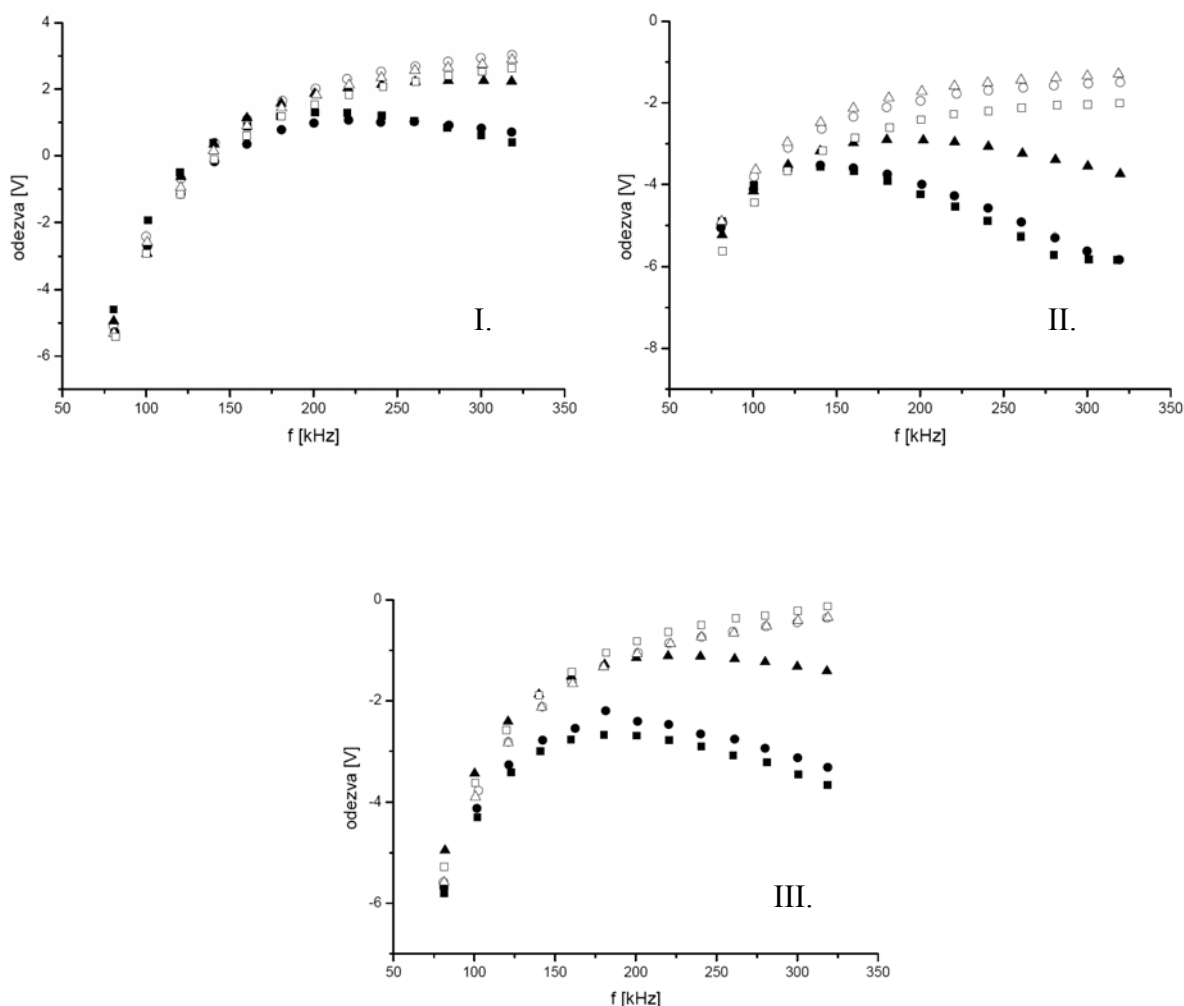
Tab. 3.3. Parametry regresních přímkou v počáteční části koncentrační závislosti pro titrační nádobku III.

Měřený roztok	Frekvence [kHz]		
	100	200	300
NaOH	$y = 12500x - 4,4100$	$y = 23125x - 4,1625$	$y = 23125x - 5,2925$
HCl	$y = 14125x - 4,8825$	$y = 5875x - 1,7475$	$y = 2250x - 0,6450$
NaCl	$y = 11250x - 4,8750$	$y = 25750x - 4,5850$	$y = 29500x - 5,700$

Velikost směrnice závisí na vodivosti příslušného roztoku elektrolytu a měla by postupně klesat od kyseliny chlorovodíkové, jejíž H^+ ionty jsou nejvíce vodivé, přes hydroxid sodný s méně vodivými OH^- ionty, až po chlorid sodný s nejméně vodivými ionty. Tento trend je v mnoha případech z hodnot směrnic patrný, avšak neplatí obecně. Z uvedených měření proto nelze vliv typu nádoby na citlivost detekce jednoznačně posoudit.

3.2 Určení optimální pracovní frekvence pro titraci

Cílem měření bylo najít optimální pracovní frekvenci a titrační nádobku. Vhodné podmínky jsou ty, při nichž je registrován největší rozdíl odezev mezi jednotlivými roztoky, které jsou v průběhu titrace v titrační nádobce, tj. mezi roztoky NaOH, HCl a NaCl. Získané průběhy závislosti odezev na frekvenci pro dvě různé koncentrace testovaných látek a pro všechny titrační nádoby jsou zobrazeny na obr. 3.7. Rozdíl v odezvách pro jednotlivé látky je patrný u všech typů nádobek při vyšších frekvencích, avšak u nádoby typu II je nejzřetelnější. Frekvence 300 kHz byla zvolena jako nejvhodnější pracovní frekvence pro další experimentální měření.

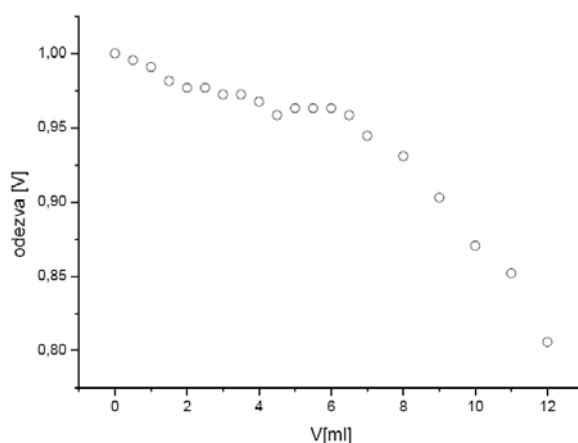


Obr. 3.7. Získané průběhy závislosti odezev na frekvenci pro dvě různé koncentrace testovaných látek a pro všechny titrační nádoby; I, II a III; ● - 0,0001 mol L⁻¹ NaOH; ■ - 0,0001 mol L⁻¹ HCl; ▲ - 0,0001 mol L⁻¹ NaCl; ○ - 0,01 mol L⁻¹ NaOH; □ - 0,01 mol L⁻¹ HCl; △ - 0,01 mol L⁻¹ NaCl.

3.3 Titrační křivky

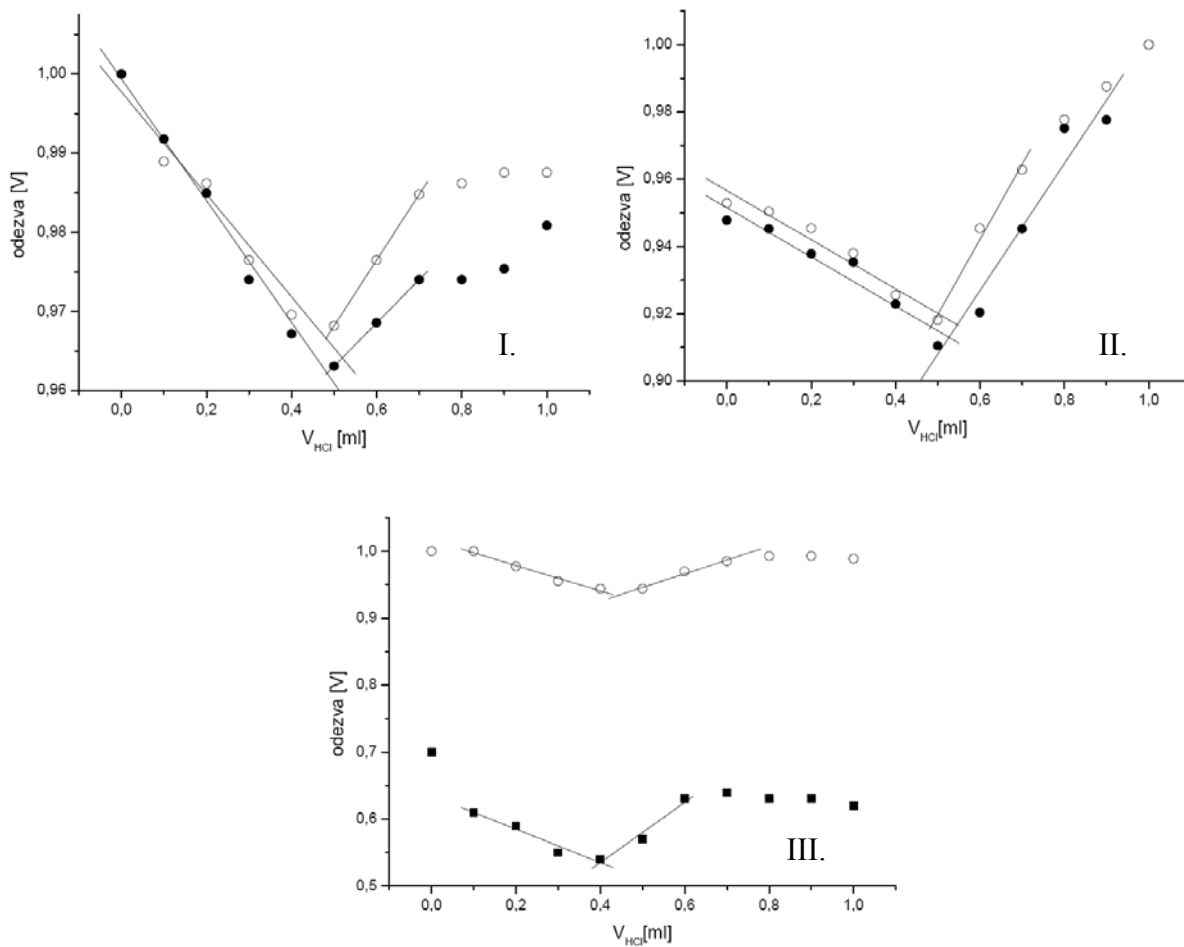
Cílem měření bylo ověřit vhodnost testovaných titračních nádobek pro jednoduchou acidobazickou titraci hydroxidu sodného kyselinou chlorovodíkovou při optimální frekvenci 300 kHz. Ve všech případech bylo titrováno 50,0 mL roztoku NaOH o příslušné koncentraci.

Experimentálně bylo zjištěno a i z grafů na obr. 3.7 je patrné, že odezvy v koncentrovanějších roztocích všech testovaných látek jsou si velice blízké, takže v průběhu titrace se prakticky nemění a zjištění konečného bodu titrace není možné. Toto je demonstrováno na příkladě titrace roztoku hydroxidu sodného kyselinou chlorovodíkovou o koncentracích $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH s $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl; získanou titrační křivku nelze vyhodnotit, jak je zobrazeno na obr. 3.8.

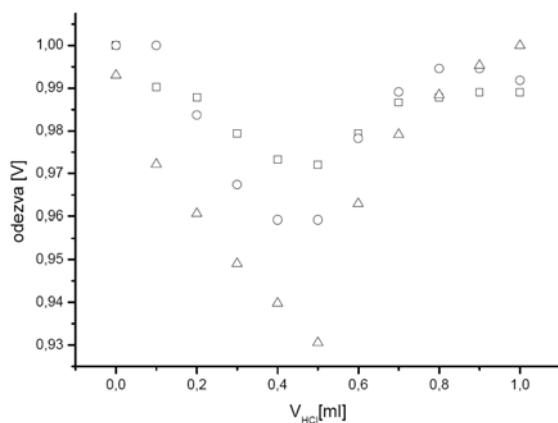


Obr. 3.8. Titrační křivka při titraci $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH s $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Teoretická spotřeba roztoku HCl je 5,4 mL.

Příznivější situace je pro titraci roztoků zředěných. Proto byla metoda dále testována na příkladě titrace $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH odměrným roztokem $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl za vizuální kontroly indikátorem FFT. Registované titrační křivky pro jednotlivé titrační nádoby jsou na obr. 3.9. Vzájemné porovnání titračních křivek získaných v jednotlivých titračních nádobkách je na obr. 3.10; odezvy jsou v tomto případě normovány (každá hodnota příslušné titrační křivky je vydělena hodnotou největší), aby je bylo možno zobrazit v jednom grafu. Titrační nádoba II byla vyhodnocena jako nejlepší.

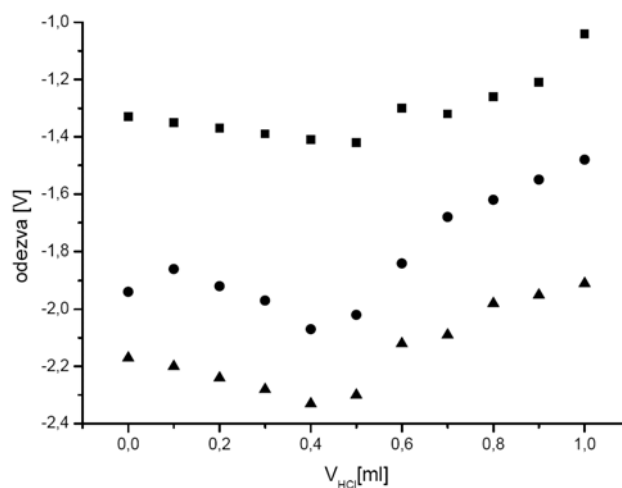


Obr. 3.9. Záznam průběhu titračních křivek pro všechny titrační nádobky; I, II a III. Titrace 0,001 mol L⁻¹ NaOH odměrným roztokem 0,1 mol L⁻¹ HCl, teoretická spotřeba roztoku HCl je 0,54 mL.



Obr. 3.10. Titrační křivky titrace 0,001 mol L⁻¹ NaOH odměrným roztokem 0,1 mol L⁻¹ HCl při frekvenci 300 kHz; ○ - titrační nádobka I, △ - titrační nádobka II, □ - titrační nádobka III.

Pro ověření vlivu frekvence na průběh titrační křivky byly zaznamenány titrační křivky při frekvencích nižších a vyšších než používaná frekvence 300 kHz. Ukázalo se, viz obr. 3.11, že frekvence vyšší nebo nižší než pracovní, má významný vliv na průběh titrační křivky. Zvolená frekvence 300 kHz je optimální.



Obr. 3.11. – Tvar titračních křivek získaných v titrační nádobce II, při titraci 0,001 molL⁻¹ NaOH roztoku NaOH 0,1 molL⁻¹ roztokem HCl při různých frekvencích; ■ - 200,6 kHz, ● - 401,4 kHz, ▲ - 351,2 kHz.

S titrační nádobkou II při frekvenci 300 kHz bylo provedeno 6 opakovaných titrací. Získané hodnoty byly zaneseny do tabulky 3.4 a statisticky zhodnoceny. Z údajů v tab. 3.4 je patrné, že za používaných experimentálních podmínek je možno titrovat s 10% relativní standardní odchylkou (RSD).

Tab. 3.4. Výsledky opakované titrace roztoku 0,001 mol L⁻¹ NaOH odměrným roztokem 0,1 mol L⁻¹ HCl v titrační nádobce II při frekvenci 300 kHz. Teoretická hodnota spotřeby je 0,54 mL.

Titrace	Spotřeba, [mL]
1.	0,40
2.	0,50
3.	0,50
4.	0,40
5.	0,50
6.	0,50
Medián [mL]	0,50
SD [mL]	0,05
RSD [%]	10

3.4 Určení zesílení obvodu

Cílem tohoto měření bylo určit zesílení pro elektronický obvod bezkontaktního měření vodivosti titrovaného roztoku. Titrační nádobka byla nahrazena rezistorem R o určité velikosti. Byl vypočítán protékající proud, $I = U/R$, kde $U = 10,2$ V je amplituda používaného sinusového napětí a zaznamenána odpovídající odezva určená voltmetrem, při pracovní frekvenci 300 kHz. Zesílení obvodu je pak dáno podílem odezvy a hodnoty protékajícího proudu. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.5.

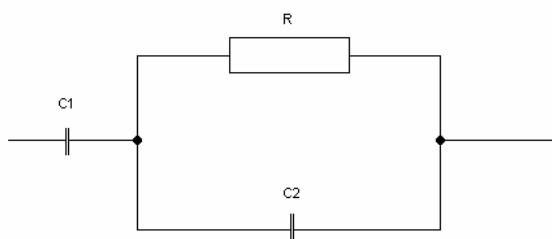
Tab. 3.5. Naměřené hodnoty k určení zesílení obvodu.

Rezistor [Ω]	Proud [A]	Odezva [V]	Zesílení
$1,00 \cdot 10^8$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	5,1	$5,1 \cdot 10^7$
$1,47 \cdot 10^8$	$6,80 \cdot 10^{-8}$	3,6	$5,3 \cdot 10^7$
$2,00 \cdot 10^8$	$5,00 \cdot 10^{-8}$	2,5	$5,0 \cdot 10^7$

3.5 Matematický model průběhu frekvenční závislosti

Cílem této kapitoly bylo matematicky modelovat závislost odezvy na frekvenci, viz. experimentální závislosti na obr. 3.1 až 3.3. Simulace byla provedena pro elektrolyt NaOH v oboru koncentrací 0,0001; 0,0002; 0,001; 0,01 molL⁻¹ pro titrační nádobku II. K simulaci bylo využito programu MathCad13 Enterprise.

Pozorovaný průběh frekvenčních závislosti byl matematicky modelován, nahrazením reálné titrační nádoby jejím ekvivalentním obvodem, tvořeným rezistorem a kondensátory.



Obr. 3.11. Ekvivalentní obvod bezkontaktní titrační nádoby.

Kapacity elektroda/roztok můžeme nahradit jednou kapacitou, kterou představuje kondenzátor C1, rezistor R představuje odpor elektrolytu mezi elektrodami a kondenzátor C2 kapacitu mezi elektrodami. Náhradní obvod se tím zjednoduší na sérioparalelní obvod, zobrazený na obr. 3.11.

Příspěvky jednotlivých komponent; C1, C2 a R, k celkové impedanci můžeme psát ve tvaru:

$$Z(C1) = -\frac{2 \cdot i}{\omega \cdot C1} \quad Z(C2) = -\frac{i}{\omega \cdot C2} \quad Z(R) = R, \quad (3-1)$$

Výslednou impedanci náhradního obvodu bezelektrodového kapacitního článku lze odvodit poté, co je určena impedance Z(1) pro paralelně spojený odpor R a kapacitu C2:

$$\frac{1}{Z(1)} = \frac{1}{Z(R)} + \frac{1}{Z(C2)}$$

$$\frac{1}{Z(1)} = \frac{Z(C2) + Z(R)}{Z(C2) \cdot Z(R)}, \quad (3-2)$$

$$Z(1) = \frac{Z(C2) \cdot Z(R)}{Z(C2) + Z(R)}$$

Celková impedance Z je pak součtem jednotlivých příspěvků:

$$Z = Z(1) + Z(C1)$$

$$Z = \frac{Z(R) \cdot Z(C2)}{Z(R) + Z(C2)} + Z(C1) \quad (3-3)$$

Hodnoty jednotlivých komponent náhradního obvodu; C1, C2, a R, byly počítány podle vztahů:

$$C1 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_r \cdot A}{L} \quad (3-4)$$

$$C2 = \frac{\varepsilon_{H_2O} \cdot \varepsilon \cdot A}{l} \quad (3-5)$$

$$R = \left(\frac{1}{\kappa} \right) \cdot \frac{l}{A}, \quad (3-6)$$

kde význam jednotlivých symbolů je uveden v tab. 3.7. Vypočítané hodnoty kapacit, ($C_1 = 9,96 \cdot 10^{-12}$ F a $C_2 = 7,08 \cdot 10^{-12}$ F) neodpovídají přesně kapacitám reálným, jelikož v případě titrační nádoby II nejde přesně o planární kondenzátory. Navíc změna permitivit jejich dielektrik je teoreticky konstantní, v případě kondensátoru C2 je určena vodou (vliv malé koncentrace NaOH je zanedbatelný), v případě kondensátoru C1 je dielektrikem sklo. Při simulaci reálného systému byly proto hodnoty kapacit měněny tak, aby výsledek simulace nejlépe odpovídal experimentu.

Tab. 3.6. Hodnoty kapacit C1 a C2 pro elektrolyt NaOH v oboru koncentrací 0,01; 0,001; 0,0002; 0,0001 mol L⁻¹ použité v simulačních výpočtech.

Koncentrace [molL ⁻¹]	Kapacita [F]	
	C1	C2
0,01	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$5,00 \cdot 10^{-11}$
0,001	$1,20 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$
0,0002	$7,50 \cdot 10^{-12}$	$2,80 \cdot 10^{-11}$
0,0001	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$2,20 \cdot 10^{-12}$

Tab. 3.7. Použité veličiny a jejich hodnoty použité pro matematické modelování průběhu frekvenční závislosti elektrolytu NaOH.

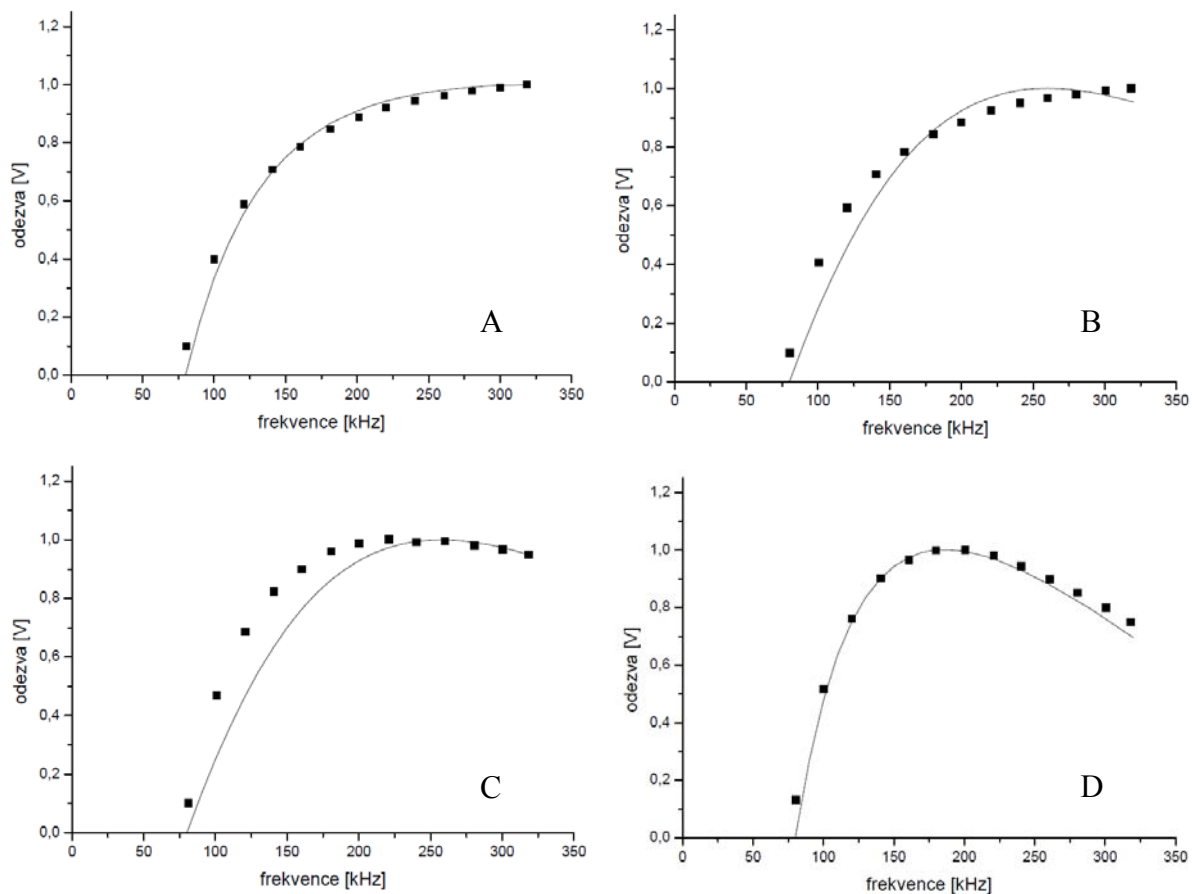
Symbol	Jednotka	Hodnota	Veličina - význam symbolu
ε_r		5	Relativní permitivita skla
ε	F m ⁻¹	8,85.10 ⁻¹²	Permitivita vakua
ε_{H_2O}		80	Relativní permitivita vody
L	m	0,002	Tloušťka skleněné stěny
A	m ²	0,00045	Plocha elektrod
l	m	0,0450	Délka vodivostní cely
$\lambda(Na^+)$	S cm ² mol ⁻¹	50,1	Iontová vodivost
$\lambda(OH^-)$		76,4	
c	mol L ⁻¹	*	Koncentrace roztoku
U	V	10,2	Napětí
Z_{es}		5,2.10 ⁷	Zesílení
f	Hz	**	Frekvence
κ	S m ⁻¹	***	Měrná vodivost
κ_{H_2O}		10 ⁻⁴	

*) koncentrace měřeného roztoku elektrolytu NaOH 0,0001; 0,0002; 0,001; 0,01 mol L⁻¹;

***) rozsah v oboru frekvencí $f = 10$ až 320 kHz;

****) měrná vodivost počítána pro jednotlivé koncentrace roztoku NaOH z iontových vodivostí;

Získané frekvenční závislosti pro titrační nádobku typu II k jednotlivým koncentracím NaOH jsou zobrazeny na obr. 3.12. Závislosti jsou normovány, aby je bylo možno srovnávat, protože absolutní hodnoty experimentálních a teoretických odezev se liší. Je vidět, že pozorované závislosti lze poměrně dobře kvalitativně modelovat.



Obr. 3.12. Závislost odezvy na frekvenci pro roztok elektrolytu NaOH o koncentracích 0,01 (A); 0,001 (B); 0,0002 (C); 0,0001 (D) mol L⁻¹ získané v titrační nádobce II; ■ - experimentálně získaná křivka odezvy na frekvenci, plná čára - matematický model průběhu frekvenční křivky .

5. Závěr

- a) Byly hledány optimální podmínky pro bezkontaktní konduktometrickou indikaci bodu ekvivalence při jednoduché acidobazické titraci hydroxidu sodného kyselinou chlorovodíkovou,
- b) bylo zjištěno, že průběh titrační křivky je silně ovlivněn jak vstupním signálem frekvence, tak i koncentracemi všech elektrolytů v titrační nádobce,
- c) metoda je použitelná pouze pro titrace roztoků o nízkých koncentracích NaOH koncentrovanějšími odměrnými roztoky HCl,
- d) vlastnosti titrační cely lze kvalitativně modelovat s použitím ekvivalentního obvodu popisujícího titrační nádobku.

Cíl práce byl splněn. Ze získaných výsledků lze vyvodit závěr, že bezkontaktní vodivostní indikace v testovaném uspořádání má význam pouze při určitých omezených experimentálních podmínkách, ale obecně pro přímé zjišťování bodu ekvivalence není vhodná. Její použití leží především v oblasti detekce v kapilární zónové elektroforéze nebo jiných průtokových metodách.

6. Citovaná literatura

1. K. Šandera, M. Drachovská, *Konduktometrie*, Nakladatelství ČSAV, Praha 1957
2. M. Hejtmánek, *Vodivostní a dielektrická měření*, v knize: *Analytická příručka* (J. Zýka, Ed. 1. díl, kap. 19.), SNTL, Praha 1988
3. J. Berčík, *Vodivostné a dielektrické merania v chemickej analýze*, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry Bratislava 1962
4. K. Štulík, J. Barek: *Elektrochemické analytické metody*, SPN, Praha 1984
5. J. Berčík, D. Bustín, *Elektrochémia - 1. vyd.*, Edičné stredisko Slovenské vysoké školy technické, Bratislava 1982
6. W. Grzybowski, *Conductometric and potentiometric titration*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2002
7. Christopher M.A. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, London 1993
8. F. Opekar, K. Štulík, *Electroanalysis* 18, 2006
9. E. Yotger, J. A. Salkindr, *Techniques of elektrochemistry*, 1973
10. G. H. Jeffery, *Vogel's TEXTBOOK OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS 5th ed.*, Longman Scientific & Technical, 1989
11. Hall, J. A. Gobson, *Anal. Chem.* 23 (1951) 966
12. J. Zemann, E. Schnell, D. Volgger, G. K. Bonn, *Anal. Chem.* 1998, 70, 563
13. J. A. Fracassi da Silva, C. L. do Lago, *Anal. Chem.* 1998, 70, 4339
14. P. Kubáň, P. C. Hauser, *Electroanalysis* 2004, 16, 2009
15. V. Kašička, V. Šolínová, *J. Sep. Sci.* 2006, 29, 1743