

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

KAPACITNÍ DETEKTOR
PRO STANOVENÍ OBSAHU
ORGANICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL VE VODĚ

Bakalářská práce
studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Praha 2008

Michaela Fišarová

UNIVERZITA KARLOVA v Praze

Přirodovědecká fakulta

Oborová knihovna chemie

Albertov 6, 128 43 Praha 2

IČO: 00216208, DIČ: CZ00216208

UK 22

pr.č. 76 b / 08 stud (anal.)

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

Prohlášení

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

Jsem si vědoma 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 1. května 2008.

Fišarová Michaela

Tímto bych chtěla velice poděkovat mému školiteli Prof. RNDr. Františku Opekarovi, Csc. za odborné vedení a všestrannou pomoc během realizace této práce.
Velké díky patří také mé rodině a přátelům, kteří mi byli oporou při mém studiu.

Obsah

1 Úvod

1.1 Dielektrimetrie

1.1.1 Dielektrikum a jeho vlastnosti

1.1.2 Polarizace dielektrika

1.1.3 Relativní permitivita

1.1.4 Vlastnosti permitivity

1.1.5 Binární kapalné směsi

1.1.6 Elektrody a měřicí nádoby

1.1.7 Použití dk-metrie

1.2 Cíl práce

2 Experimentální část

2.1 Detekční cely

2.2 Použité chemikálie

2.3 Pracovní postup

3 Výsledky a diskuse

3.1 Detektor s planárními elektrodami

3.1.1 Porovnání vypočtené a experimentální závislosti frekvence na složení roztoku

3.1.2 Kalibrační závislost

3.1.3 Stanovení relativní permitivity

3.2 Detektor s tubulárními elektrodami

3.2.1 Kalibrační závislost

3.2.2 Stanovení relativní permitivity

4 Závěr

5 Citovaná literatura

6 Použité symboly

1 Úvod

Ve většině elektroanalytických metod jsou elektrody tvořící příslušnou elektrochemickou celu v přímém kontaktu s analyzovaným prostředím. To zpravidla vede k tomu, že s časem, více či méně rychle, klesá aktivita indikační elektrody jako důsledek interakce elektrody s tímto prostředím. Elektroda může být pasivována některými látkami v analyzovaném prostředí, které se adsorbují na jejím povrchu nebo přímo produkty elektrodových reakcí, takže analytický signál s časem klesá i při stejné koncentraci detegované látky.

Jednou z elektroanalytických metod, kdy není nutné, aby byly elektrody v přímém kontaktu s analyzovaným prostředím, je dielektrimetrie. Je to metoda, při níž se měří relativní permitivita analyzovaného prostředí. Používá se při ní vysokofrekvenční signál, který může procházet vrstvou izolantu, takže elektrody mohou být na vnějších stěnách nádoby s analyzovaným prostředím či obecně od analyzovaného prostředí odděleny izolační vrstvou. Dielektrimetrickým stanovením roztoků organických rozpouštědel se zabývá tato práce. Úvodní část práce je vypracována z údajů v literatuře¹⁻³.

1.1 Dielektrimetrie

Dielektrimetrie, DK-metrie, je analytická metoda, kdy se analyt stanovuje na základě měření určité elektrické vlastnosti roztoku jako celku. Elektrickou vlastností je v tomto případě permitivita, někdy též nazývaná dielektrická konstanta, která vyjadřuje schopnost molekul vytvářet elektrické dipóly neboli se polarizovat, případně schopnost již vytvořených dipólů se orientovat v elektrickém poli.

DK-metrie patří spolu s konduktometrií (měření elektrické vodivosti) mezi neselektivní elektroanalytické metody. Poskytují tedy informace o celkovém obsahu látky v analyzovaném roztoku. Na hodnotě elektrické vodivosti a permitivity se podílí všechny látky v analytu, příspěvek jednotlivých látek nelze přesně určit. Obě metody patří mezi elektrometrické metody na rozdíl od elektrochemických metod, kde je stanovení analytu založeno na redoxních reakcích nebo na výměně iontů na rozhraní roztok – elektroda.

Relativní permitivita látky, ϵ , je definována jako podíl kapacity kondensátoru, jehož dielektrikem je analyzované prostředí (roztok, tuhá látka či plyn), C , a kapacity téhož kondensátoru, jehož dielektrikem je vakuum, C_0 , viz dále, takže vlastnosti dielektrik jsou pro DK-metrii zásadní.

1.1.1 Dielektrikum a jeho vlastnosti

Dielektrikum je každá nevodivá látka. Elektrické pole v dielektriku způsobuje tzv. dielektrickou polarizaci. Dielektrikum se skládá buď z polárních nebo nepolárních molekul. Elektrické náboje jsou v polárních molekulách díky polarizaci rozmístěny asymetricky a molekula má tak dipólový charakter. Jeho mírou je dipólový moment μ ,

$$\mu = Q \cdot l, \quad (1-1)$$

kde Q je kladný elektrický náboj, l vzdálenost středu pozitivních a negativních nábojů v molekule; jednotkou dipólového momentu je C.m. V nepolárních molekulách se těžiště kladných a záporných nábojů kryjí. V elektrickém poli však tyto molekuly podléhají indukované polarizaci a získávají tak indukovaný dipólový moment μ_i ,

$$\mu_i = Q \cdot l_i, \quad (1-2)$$

Indukovaný dipólový moment je přímo úměrný intenzitě elektrického pole, E , působícího na dielektrikum,

$$\mu_i = \alpha \cdot E, \quad (1-3)$$

kde α je konstanta polarizovatelnosti molekuly, udává se v cm^3 . Indukovaná polarizace se uplatňuje i v molekulách s permanentním dipólovým momentem. Výsledný dipólový moment je poté dán součtem indukovaného a permanentního dipólového momentu.

1.1.2 Polarizace dielektrika

V elektrickém poli se dielektrikum polarizuje. Elektrická polarizace P je definována jako elektrický moment objemové jednotky,

$$P = n \cdot \mu, \quad (1-4)$$

kde n je počet dipólů s dipólovým momentem μ v jednotce objemu dielektrika.

Polarizace je závislá na počtu dipólů, proto je výhodné ji vztahovat na 1 mol dielektrika, hovoříme o molární polarizaci P_M ,

$$P_M = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}, \quad (1-5)$$

ε je relativní permitivita (dielektrická konstanta), M je molekulová hmotnost, d je hustota látky, M/d je možno nazvat jako molární objem.

Vznik elektrického momentu lze vysvětlit orientací již existujících dipólů i tvorbou indukovaných momentů v molekulách. Dle toho rozlišujeme:

- A) P_o , orientační polarizace, orientace existujících dipólů v elektrickém poli, vykazují ji nesymetrické molekuly např. voda, nitrobenzen;
- B) P_d , deformační polarizace, posun elektrických nábojů v molekule a vznik dipólů z původně nepolárních molekul;
 - Ba) P_e , elektronová polarizace, posun elektronů vzhledem ke kladnému jádru;
 - Bb) P_a , atomová polarizace, posun atomů v molekule.

Všechny typy polarizací se uplatňují pouze při průchodu elektrického proudu látkou a to pouze po zcela krátkou dobu po vložení pole, kdy tento jev vzniká, nebo naopak, kdy polarizace zaniká, po zrušení pole. Proto jsou pozorovatelné pouze při použití střídavého elektrického pole. Při nízkých frekvencích je příspěvek polarizace k celkovému tekoucímu proudu zanedbatelný oproti migračnímu proudu iontů. Velikost proudu je srovnatelná až při vysokých frekvencích, tzv. radiofrekvencích, kdy se dipóly tvoří a orientují se stejnou frekvencí jakou má vložené vnější střídavé pole.

1.1.3 Relativní permitivita

Relativní permitivita či dielektrická konstanta látky je definována, jak již bylo uvedeno výše, podílem kapacity kondenzátoru jehož dielektrikum tvoří daná látka, C , a kapacity téhož kondenzátoru, jehož dielektrikem je vakuum, C_0 , v praxi postačí vzduch, C_{vz} :

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{C}{C_{vz}} \quad (1-6)$$

Relativní permitivita, ε , je veličina bezrozměrná. Vložení dielektrika mezi elektrody kondensátoru způsobí ε - násobné zvýšení kapacity oproti kapacitě kondenzátoru s vakuem nebo vzduchem mezi jeho elektrodami. To je způsobeno polarizací dielektrika, díky níž vznikají na rozhraní elektrod a dielektrika vázané náboje způsobující ε - násobné zmenšení intenzity pole, E , oproti intenzitě pole ve vakuu,

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} \quad (1-7)$$

Relativní permitivita běžných látek se pohybuje v rozmezí 2 – 100.

Absolutní permitivita, ε_a , je veličina mající rozměr $F \cdot m^{-1}$. Vztah mezi absolutní a relativní permitivitou lze vyjádřit rovnicí:

$$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \quad (1-8)$$

kde ε_0 je absolutní permitivita vakua (permitivita vzduchu se prakticky neliší od permitivity vakua, $\varepsilon_{vz}/\varepsilon_0 = 1,00054$).

Posun elektrických nábojů v dielektriku se projevuje jako tzv. posuvný proud. Jeho mírou je hustota dielektrického toku (posuvu), D , charakterizována jako elektrický náboj, který při nabíjení (vybíjení) kondensátoru, prošel plochou postavenou kolmo na směr posuvu. Mezi intenzitou elektrického pole, E , a hustotou posuvu, D , platí vztah:

$$D = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E. \quad (1-9)$$

Posuvný proud existuje i ve vodičích, lze proto mluvit o permitivitě v souvislosti i s vodivými materiály. Ve vodičích se tento posuvný proud projeví v prvním okamžiku po vložení stejnosměrného napětí, kdy vodičem teče větší proud než v ustáleném stavu.

1.1.4 Vlastnosti permitivity

Permitivita závisí na řadě parametrů elektrického pole.

A) závislost na frekvenci

Pokud je dielektrikum ve střídavém elektrickém poli, jeho polarizace závisí na jeho frekvenci. Při nízkých frekvencích se dipóly orientují okamžitě. Ovšem při vysokých frekvencích dipóly nestačí sledovat změny směru pole a při značně vysokých hodnotách frekvence orientační polarizace zaniká zcela. Se stoupající hodnotou frekvence klesá permitivita. V oblasti infračerveného světla začíná zanikat atomová polarizace a v oblasti viditelného světla také elektronová polarizace.

B) závislost na teplotě

V nepolárních látkách permitivita na teplotě nezávisí, pokud se hustota látek s teplotou nemění. V látkách s polárními molekulami se teplotní závislost uplatňuje tím více, čím je látka polárnější, jak je možno vidět v tab. 1.1. Permitivní teplotní koeficient, α_t , je definován vztahem:

$$\alpha_t = \frac{\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1)}{t_2 - t_1},$$

kde t_2 a t_1 jsou teploty látky 1 a 2.

(1-10)

Tabulka 1.1. Permitivní teplotní koeficienty některých kapalin.

Sloučenina	Teplotní koeficient
benzen	0,0016

ethylenchlorid	0,0553
nitrobenzen	0,185
voda	0,366

C) závislost na struktuře molekul

Látky s polárními molekulami, a tedy s velkým dipólovým momentem, mají permitivitu velkou. Nejpolarnější molekuly jsou ty, které mají na jedné straně celý kladný náboj a na druhé celý záporný náboj.

V elektricky symetrických molekulách je výsledný dipólový moment prakticky nulový, např. v methanu, dioxanu, benzenu, tetrachlórmetanu aj. Naopak v nesymetrických molekulách je dipólový moment velký. Obecné vztahy mezi permitivitou a strukturou molekul ještě zatím nebyly přesně definovány.

Relativní permitivita spolu s polárním charakterem alifatických sloučenin závisí na substituentu a stoupá v řadě $-C_6H_5$, $-COOH$, $-NH_2$, $-I$, $-Br$, $-Cl$ atd. Podobně u aromatických sloučenin stoupá v řadě $-CH_3$, $-I$, $-Br$, $-Cl$, $-NH_2$, $-OH$. Tyto řady platí pouze za předpokladu, že sloučenina neobsahuje další polární skupinu. Hodnota permitivity také významně závisí na izomerii, jak je vidět v tab. 1.2.

Tabulka 1.2. Vliv izomerie na hodnotu relativní permitivity.

Sloučenina	Relativní permitivita
o-dibrombenzen	7,5
m-dibrombenzen	4,7
p-dibrombenzen	2,9

1.1.5 Binární kapalně směsi

Při smísení dvou kapalin mohou nastat tři případy:

- A) roztoky nepolárních látek v nepolárních rozpouštědlech, kdy se molekuly látek navzájem neovlivňují a molární polarizace roztoku je v podstatě na koncentraci nezávislá;

- B) roztoky polárních látek v nepolárních rozpouštědlech, kdy může docházet k asociaci dipólových molekul. V případě zředěných roztoků je relativní permitivita přímo úměrná koncentraci, se vzrůstající koncentrací je možné pozorovat odchylky;
- C) roztoky polárních látek v polárních rozpouštědlech, pro tyto roztoky platí aditivní charakter molární polarizace dle rovnice:

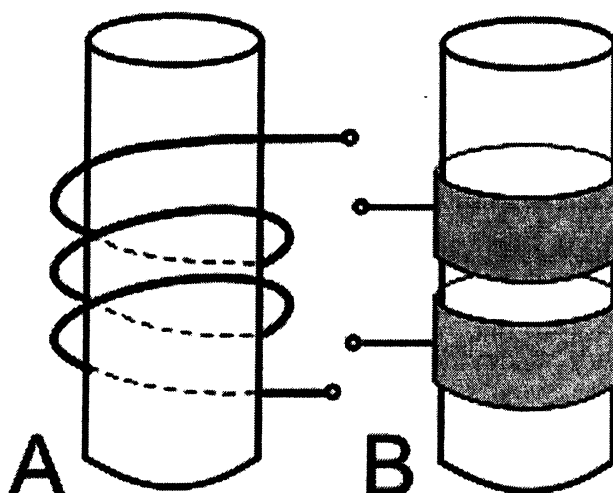
$$P_{AB} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{x_A M_A + x_B M_B}{d}, \quad (1-11)$$

kde x je molární zlomek a M molekulová hmotnost příslušné látky A a B. Ve skutečnosti ovšem může docházet ke vzniku směsných asociátů, což způsobuje odchylky od této rovnice.

1.1.6 Elektrody a měřicí nádoby

Téměř všechny metody na stanovení hodnoty permitivity střídavým proudem, (používány jsou frekvence 60 - 10⁸ Hz) jsou založeny na porovnávání kapacity kondensátoru s dielektrikem tvořeným analyzovaným prostředím a vzduchem, viz rov. 1-6. Při dostatečně vysokých frekvencích, elektrody kondensátoru mohou být i v nepřímém styku se zkoumanou látkou. V tom případě jde o tzv. bezelektrodové články s kapacitním nebo induktivním charakterem.

Podle tvaru elektrody se nejčastěji používají deskové nebo válcové kapacitní nádoby s jedním i více páry elektrod. Měřicí nádoby musí být zkonstruovány tak, aby je bylo možno temperovat a snadno naplnit analyzovanou látkou. Obecné schema kapacitních a induktivních nádobek je na obr. 1.1.



Obr. 1.1. Schema indukční (A) a kapacitní (B) nádoby pro dielektrická měření.

Kapacitní cely jsou nejčastěji válcové skleněné nádoby, na jejichž vnějších stěnách jsou pevně upevněny dva kovové pásy představující elektrody. Při srovnávacích měřeních musí být vždy používány stejné typy cel, jelikož měření závisí na tvaru nádoby i výšce hladiny roztoku v nádobce.

Indukční cely většinou opět představuje skleněná válcová nádoba, která je jádrem indukční cívky. Vzdálenost mezi závitů a jejich počet je většinou stanovován experimentálně. Především u těchto cel je nutno dodržovat výšku hladiny analytu. Indukční cely se používají velmi zřídka.

Kapacitu nádoby s měřeným roztokem lze určit můstkovými metodami, kdy je nádoba zapojena v jedné větvi měřicího můstku a v druhé je proměnný kondenzátor o známé kapacitě, jímž se můstek vyrovnává; k napájení můstku se používá střídavé napětí o frekvenci 10^6 až 10^8 Hz. Při vyrovnaném můstku jsou si kapacity nádoby a proměnného kondenzátoru rovny. Při rezonanční metodě je měřená nádoba zapojena v rezonančním obvodu elektronického oscilátoru. Rezonanční kmitočet určovaný kapacitou nádoby se měří elektronicky různým způsobem a z něj lze kapacitu určit^{2,4-7,11}.

1.1.7 Použití dk-metrie

Dielektrimetrie je v současnosti využívána především v průmyslové praxi. Má uplatnění zvláště pro stanovení vody (vlhkosti) v materiálech jak kapalných (oleje, rozpouštědla), tak v pevných (uhlí, cement, obilí, mouka). Stanovení je poměrně citlivé, jelikož permitivita vody je výrazně vyšší než permitivita mnoha jiných látek. Tato metoda je přesná a ve srovnání s jinými metodami velmi rychlá, stanovení trvá zhruba 1 až 2 minuty. V látkách může být přítomna tzv. hygroskopická voda, též volná voda, kdy lze dielektrickou konstantu stanovit snadno. Ovšem látky mohou obsahovat i adsorbovanou vodu (vázanou v molekulách), v tomto případě bývá hodnota permitivity menší. Pokud obsah vody stoupne na hodnotu, kdy už k adsorpci nemůže docházet, bude v látkách vázaná voda i volná a permitivita začne opět stoupat. Při jedné z metod stanovení obsahu vody se nejprve stanoví permitivita vlhkého vzorku, poté se přidá sušící činidlo, např. CaCl_2 , které zreaguje s přítomnou vodou. Mírou obsahu vody je pak rozdíl získaných permitivit vlhkého a vysušeného vzorku. Stanovit obsah vody v látkách, které jsou samy vodivé a nerozpouští se v dioxanu, můžeme pomocí tzv. dioxanové eluční metody. Analyzovaná látka se protřepe s dioxanem, kam přejde adsorbovaná i volně vázaná voda. Kapaliny je poté nutno odfiltrovat a změřit její permitivitu. Z ní se pomocí kalibrační křivky stanoví obsah vody. Takovéto stanovení vody je velice citlivé. Tímto způsobem se stanovuje obsah vody v cementu, křídě, půdě, ale také v sýrech nebo sacharóze. Pomocí extrakční metody se voda stanovovala také v mase a masných výrobcích za použití směsi dioxanu a glykolu. Směs se eliminovaly chyby způsobené vyextrahovaným tukem. Jestliže je analyzovaná látka rozpustná v dioxanu, je možno tyto dvě metody kombinovat. Látka se nechá nejprve rozpustit v dioxanu, poté se stanoví permitivita roztoku před a po působení činidla. Rozdíl dielektrických konstant je opět mírou obsahu vody. Pro stanovení vlhkosti tuků a vyšších mastných kyselin se využívá právě tato kombinace metod. Obsah vody v alkoholech se stanovuje pomocí kalibrační křivky. Např. kalibrační křivka pro systém ethanol – voda je v rozsahu 0-15 % vody prakticky lineární. Právě takto je možno zjistit vlhkost v obilninách, mouce, uhlí, papíře nebo čerstvě vyrobených sušených mléčných výrobcích. Speciální vlhkoměr, vpichová elektroda, byl zaveden pro měření obsahu vody v tabáku a to v jakékoli části balíku².

Dále je tato metoda používána při stanovení jednotlivých složek v některých binárních směsích. Pro takové užití je důležitý vztah:

$$\varepsilon_{\text{měř}} = \varepsilon_1 \cdot \varphi_1 + \varepsilon_2 \cdot \varphi_2, \quad (1-12)$$

kde φ_1 a φ_2 jsou objemové zlomky obou složek a ε_1 , ε_2 jejich relativní permitivity. Tento vztah nám tedy říká, že celková změřená permitivita, $\varepsilon_{\text{měř}}$, je aditivní funkcí obou složek lišících se svojí permitivitou. Současně v binární směsi platí:

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1, \quad (1-13)$$

takže ze známých permitivit obou složek, které lze nalézt v tabulkách, a ze změřené permitivity směsi lze určit objemové zlomky (obj.%) obou složek.

Permitivita je pro chemické individua charakteristickou konstantou, proto je možno dk-metrii využít i pro kontrolu čistoty látek.

Dielektrimetrii je možno někdy použít i pro analýzu ternárních směsí.

Podmínkou je, aby dvě složky měly přibližně stejnou hodnotu permitivity, zatímco třetí výrazně jinou. Směs tak lze považovat za pseudobinární, kdy se bere průměrná hodnota dielektrické konstanty prvních dvou složek.²

Konkrétním příkladem z nedávné doby může být analýza sloučenin hliníku a galia MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) s dibutylaminem v benzenu právě pomocí dk-metrie. Dále také komplexy halogenidů Cl a Ga s vodou, polykrystalické komplexy ZnI_2 s pyridinem a 2,6-lutidinem.^{12,13}

Kromě dielektrimetrie je vysokofrekvenční napětí používáno i ve vysokofrekvenční konduktometrii. V současné době jsou vysokofrekvenční bezkontaktní vodivostní metody intenzivně využívány pro detekci v toku kapaliny, především v kapilární elektroforéze^{14,15}. Velký rozvoj této detekční techniky byl iniciován pracemi^{16,17}, v nichž byla navržena nová a jednodušší instrumentace pro zpracování vysokofrekvenčních signálů. Problematika vysokofrekvenční vodivostní

detekce je řešena v některých projektech na katedře analytické chemie⁸⁻¹⁰. Překládaná bakalářská práce na řešení této problematiky navazuje.

1.2 Cíl práce

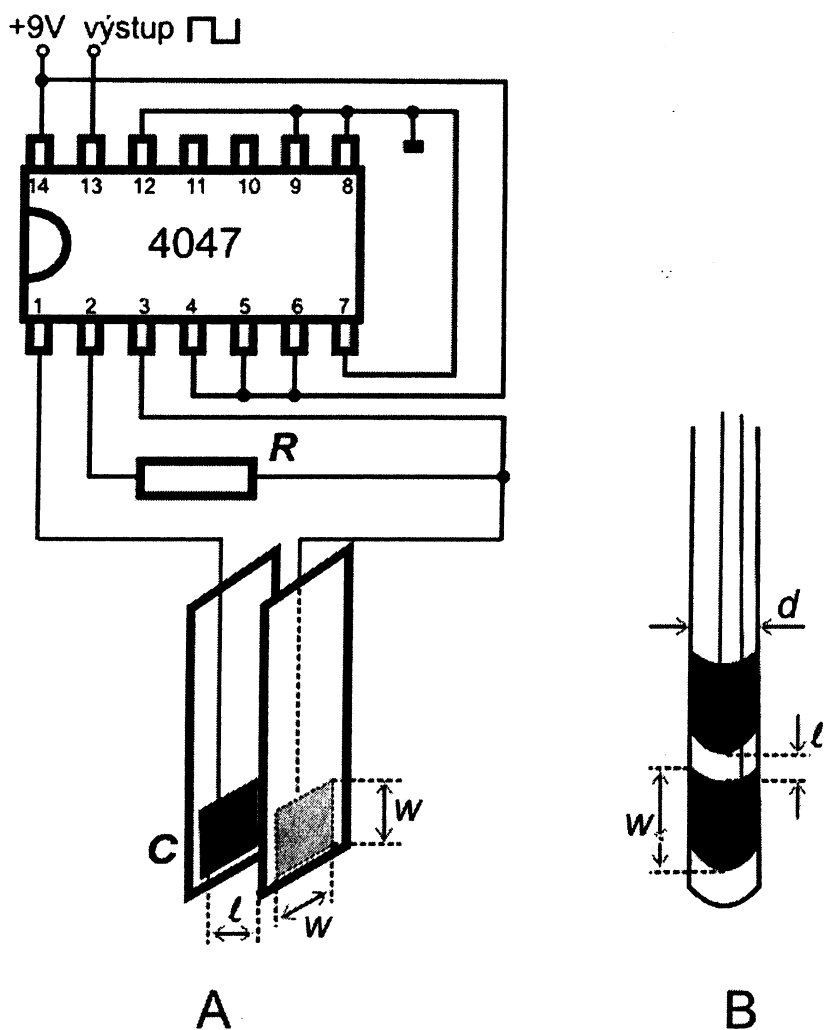
Cílem práce je otestovat bezkontaktní kapacitní detektor pro stanovení složení binárních směsí vybraných organických rozpouštědel ve vodných roztocích. Detektor je tvořen kapacitní detekční celou, která je zapojena jako kondensátor určující frekvenci elektronického integrovaného oscilátoru. Testovaná kapalina je dielektrikem tohoto kondensátoru a změna její permitivity v důsledku různého obsahu organického rozpouštědla změní jeho kapacitu. To se projeví změnou frekvence oscilátoru. Tato změna frekvence je analytickým signálem. Testována budou dvě různá geometrická uspořádání detekční cely – cely s planárními a válcovými elektrodami v obou případech odizolovaných od přímého kontaktu s analyzovaným roztokem filmem izolantu.

2 Experimentální část

2.1 Detekční cely

Čtvercové elektrody pro detekční celu s planárními elektrodami byly vyrobeny z kuprexitu (materiál používaný pro výrobu tištěných spojů) odleptáním nepotřebné měděné fólie. Elektrody byly pokryty izolační samolepící fólií značky Scotch. Vzdálenost mezi elektrodami byla nastavována distančními podložkami a elektrody byly drženy v potřebné vzdálenosti šroubky.

Cely s válcovými elektrodami byly vyrobeny na skleněné trubičce. Elektrody byly vystřiženy z aluminiové samolepící fólie o tloušťce 50 μ a přilepeny v požadované vzdálenosti na skleněnou trubičku po celém jejím obvodu. K oběma elektrodám byl přiletován drátek, jeden procházel vnitřkem skleněné trubičky, druhý byl veden vnějškem. Elektrody byly překryty teplem smršťovací fólií a trubička byla uzavřena teplem tavitelným plastem. Schema a geometrické rozměry obou typů detekčních cel jsou na obr. 2.1. a v tab. 2.1.



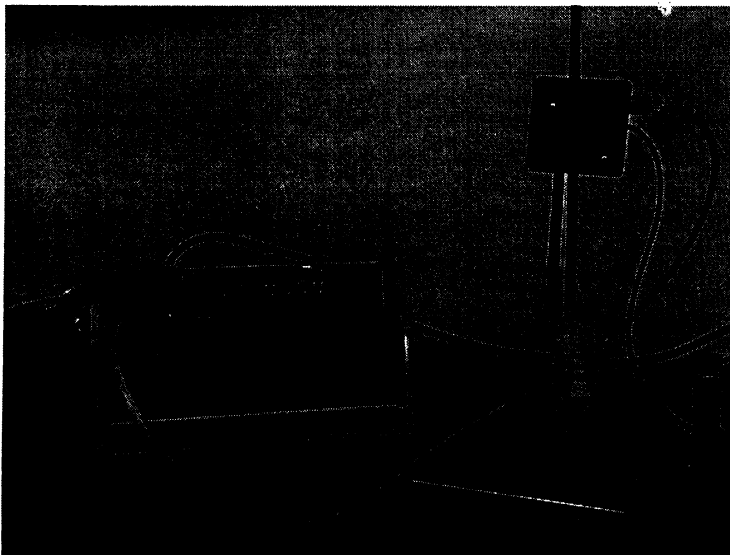
Obr. 2.1. Schema testovaných detekčních cel s charakteristickými rozměry a způsob jejich připojení k nestabilnímu integrovanému multivibrátoru. **A** – cely s planárními elektrodami (w^2 je plocha elektrod a l je vzdálenost mezi nimi), **B** – cely s tubulárními elektrodami (d je průměr skleněné trubičky, w je šířka elektrod a l vzdálenost mezi nimi).

Tabulka 2.1. Geometrické parametry cel v testovaných detektorech s planárními a tubulárními elektrodami.

Označení detektoru	Rozměry elektrod, w	Vzdálenost elektrod, l	Průměr trubičky, d
Planární elektrody			
P1	8mm	5mm	
P2	8mm	3mm	
Tubulární elektrody			

T1	10,3mm	0,8mm	7,7mm
T2	10,3mm	1,6mm	7,7mm
T3	9,4mm	3,7mm	7,7mm

Detekční cela byla zapojena jako kondensátor, C , určující frekvenci astabilního integrovaného multivibrátoru 4047, viz. obr. 2.1A. Rezistor R byl při všech měřeních 43 k Ω . Multivibrátor byl napájen z devítivoltové baterie. Frekvence byla měřena digitálním měřičem frekvence FC 7015U (LG, Korea). Měřené vzorky byly v polyethylenových nádobkách o objemu 50 ml. Detekční cely byly vždy ponořovány v roztoku do stejné hloubky. Celá aparatura je vidět na obr. 2.2.



Obr. 2.2. Fotografie aparatury pro stanovení obsahu rozpouštědel ve vodných roztocích. Vlevo měřidlo frekvence, vpravo detekční cela s elektronikou a testovací nádobka. Na obrázku je detektor s tubulární detekční celou.

2.2 Použité chemikálie

Pro testování detektoru byly používány následující chemikálie:

Deionizovaná voda (Milli-Q Plus, Millipore, USA)

Methanol p.a. (LACH-NER, Neratovice)

1,4-dioxan p.a. (LACH-NER, Neratovice)

Ethanol čistý (P-Lab, Praha)

Relativní permitivity testovaných rozpouštědel jsou v tab. 2.2 a v tab. 2.3 jsou relativní permitivity testovaných roztoků; permitivity jednotlivých analyzovaných roztoků byly vypočteny dle rovnic 1-12 a 1-13.

Tabulka 2.2. Hodnoty relativních permitivit testovaných rozpouštědel a vody.

Rozpouštědlo	Relativní permitivita
Methanol	32,70
Ethanol	24,55
1,4-dioxan	2,209
voda	78,54

Tabulka 2.3. Hodnoty objemového zlomku a příslušné vypočtené relativní permitivity roztoků všech testovaných rozpouštědel.

Obj.%	Relativní permitivita		
	Methanol	Ethanol	1,4-dioxan
0	78,54	78,54	78,54
10	73,956	73,141	70,907
20	69,372	67,742	63,274
30	64,788	62,343	55,641
40	60,204	56,944	48,008
60	51,036	46,146	32,741
80	41,868	65,348	17,475
100	32,7	24,55	2,21

2.3 Pracovní postup

Měřené roztoky methanolu, ethanolu a 1,4-dioxanu byly vždy ve 50ml nádobkách, jejich hladina dosahovala při měření do stejné výšky. Do roztoku byla ponořena testovaná detekční cely a byla odečtena hodnota frekvence na měřiči frekvence. Pro každý roztok a každou detekční celou bylo provedeno pět měření. Výsledky byly zpracovány programem Origin 7.5.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Detektor s planárními elektrodami

3.1.1 Porovnání vypočtené a experimentální závislosti frekvence na složení roztoku

Elektrody detektoru tvoří planární kondensátor, pro jehož kapacitu, C [F], platí vztah:

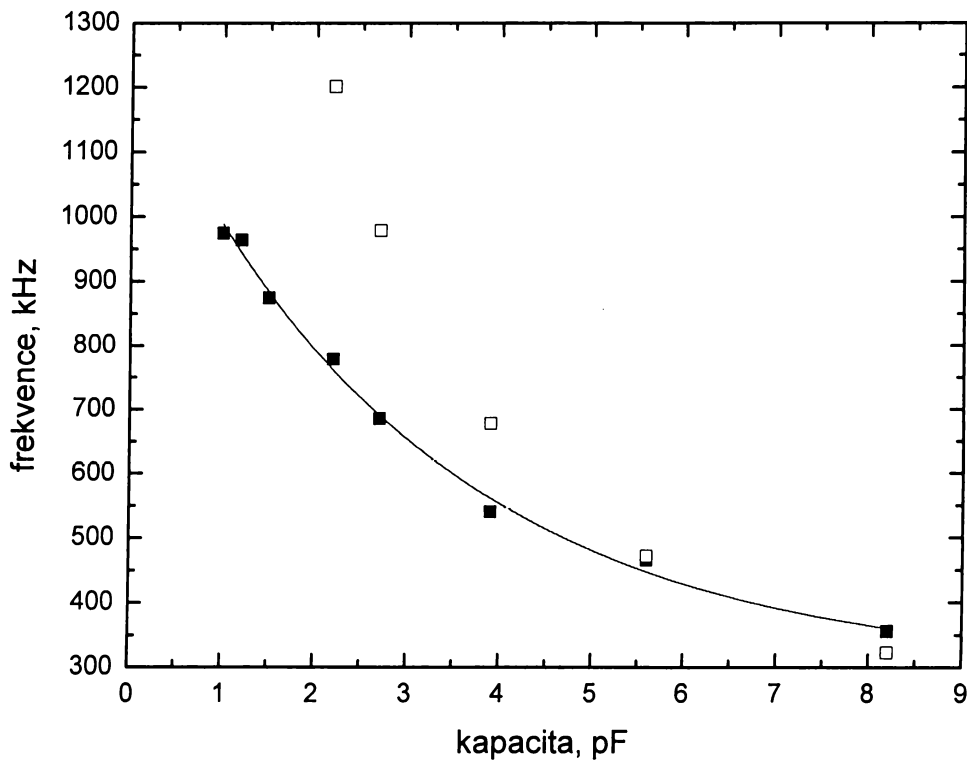
$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \frac{A}{l}, \quad (3-1)$$

kde permitivita vakua $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$, ε je relativní permitivita prostředí mezi elektrodami (roztoku), $A = w^2 [\text{m}^2]$ je plocha elektrod a l [m] je vzdálenost mezi nimi. S použitím této rovnice lze pro detektor s planárními elektrodami vypočítat kapacitu detekční cely v různých roztocích a podle její velikosti i odpovídající frekvenci multivibrátoru. Pro frekvenci použitého multivibrátoru platí vztah:

$$f = \frac{0,5}{4,4RC}, \quad (3-2)$$

kde R je rezistor o hodnotě $4,3 \cdot 10^4 \Omega$ a C je kapacita použitého pevného kondensátoru nebo detekční cely. Tento vztah však podle výrobce obvodu platí pouze pro kapacity vyšší než zhruba 100pF. Používaná cely má kapacitu mnohem menší, takže vztah mezi

kapacitou, C , a frekvencí, f , bylo nutno zjistit experimentálně. To bylo provedeno tak, že na místo detekční cely byly k multivibrátoru připojovány pevné kondensátory o kapacitách od 1 až do 8,2pF. Získaná kalibrační závislost je na obr. 3.1, z níž je rovněž vidět, jak se vypočítaná frekvence odchyľuje od experimentální z důvodů neplatnosti rov. (3-2) pro malé hodnoty kapacit.

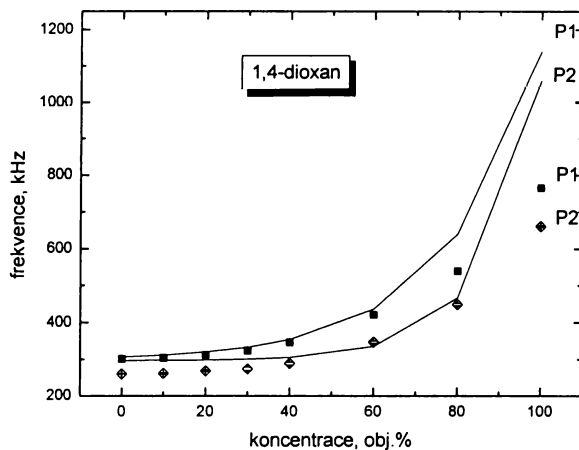


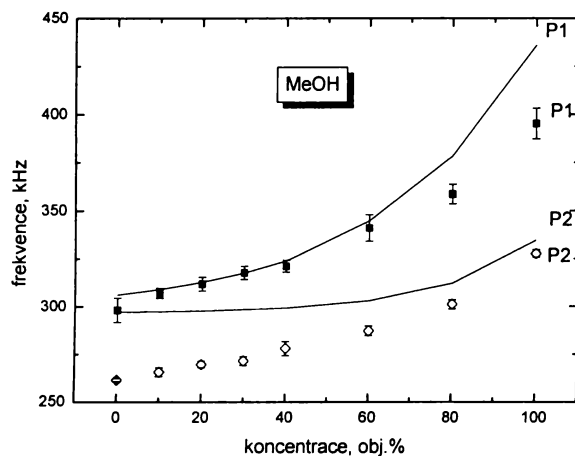
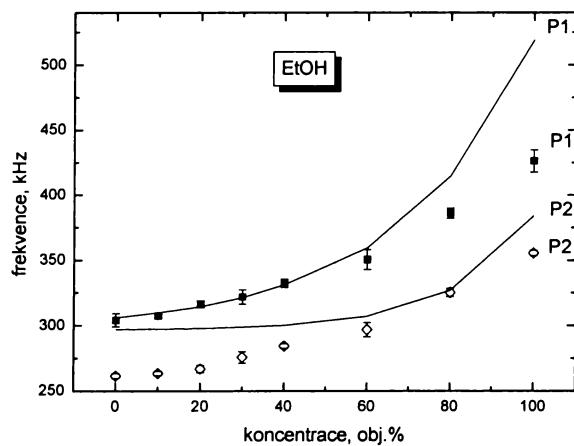
Obr. 3.1. Závislost výstupní frekvence multivibrátoru na kapacitě frekvenci určujícího kondensátoru. □ představuje vypočtené hodnoty z rovnice (3-2), ■ experimentálně získané body.

Experimentální body lze proložit regresní exponenciální křivkou a popsat rovnicí:

$$f = 296,6 + 963,9 \cdot \exp\left(-\frac{C}{3}\right), \quad (3-3)$$

kde f je frekvence v kHz a C kapacita v pF. S použitím této kalibrační rovnice lze pro testované roztoky o různém složení, tj. různé dielektrické konstantě a tudíž různé kapacity detekční cely, C , vypočítané podle rovnice (3-1), vypočítat odpovídající frekvenci, f , a porovnat ji s frekvencí naměřenou experimentálně. Výsledky porovnání jsou na obr. 3.2. Je vidět, že shoda je uspokojivá především pro detekční celu P1 s elektrodami vzdálenějšími. Odchyłky od výpočtu jsou způsobeny tím, že není uvažován vliv ohmického odporu roztoku mezi elektrodami na frekvenci oscilátoru, ale pouze vliv relativní permitivity. Větší odchyłky jsou pozorovány pro celu s elektrodami blíže u sebe, protože odpor roztoku je v ní menší než v cele s elektrodami dále od sebe. Proto se více podílí na hodnotě frekvence. V cele s elektrodami dál od sebe je odpor mezi elektrodami relativně velký a frekvenci určuje především kapacita. V roztoku dioxanu je shoda mezi experimentem a výpočtem nejlepší, protože dioxan má z testovaných látek nejnižší hodnotu relativní permitivity, je tudíž nejméně polární a jeho roztoky mají velký odpor, takže vliv odporu cely na frekvenci je malý i v případě elektrod blízko u sebe.





Obr. 3.2. Porovnání experimentálních a vypočtených kalibračních závislostí frekvence na koncentraci pro všechny tři testované roztoky a obě detekční cely s planárními elektrodami. Body zde představují experimentální hodnoty, plná čára hodnoty z výpočtu. Body jsou doplněny intervalem spolehlivosti, jelikož všechna měření proběhla 5krát.

3.1.2 Kalibrační závislost

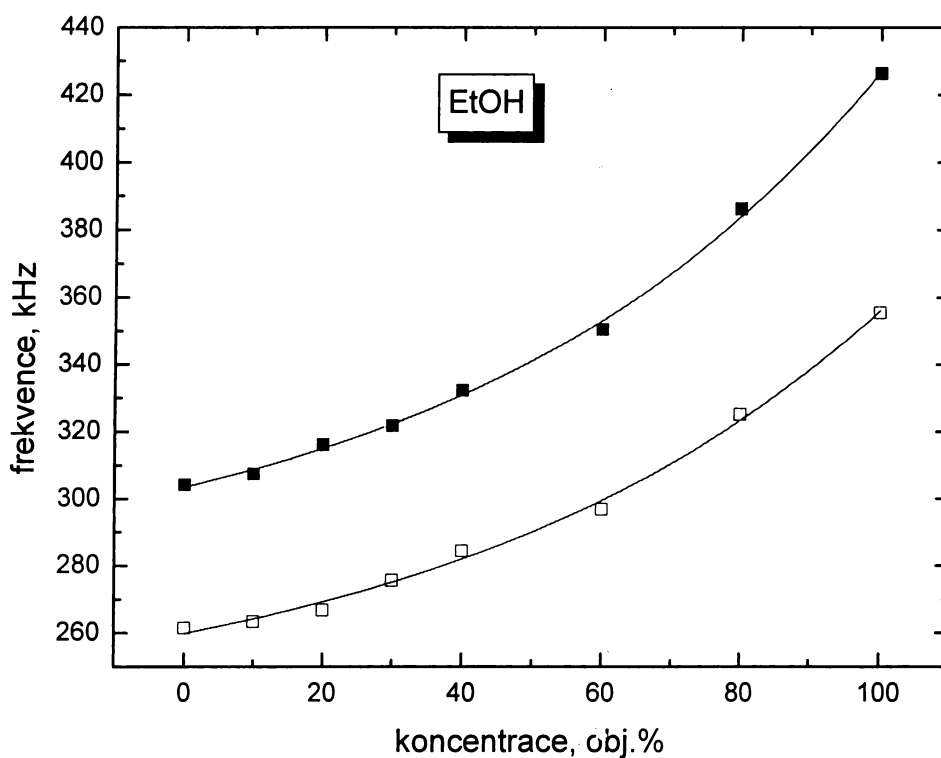
Závislost frekvence na objemovém zlomku pro roztoky jednotlivých rozpouštědel byla studována v oboru 0 až 100 %. Experimentálními body kalibračních

závislostí na obr. 3.2 lze proložit regresní exponenciální křivku a s použitím příslušné rovnice lze pak objemový zlomek rozpouštědla, ϕ , stanovit ze změřené frekvence.

Obecná rovnice regresní křivky upravená pro výpočet objemového zlomku je:

$$\phi[\%] = t \ln \frac{f[\text{kHz}] - y_0}{A1}. \quad (3-4)$$

Její koeficienty pro jednotlivá rozpouštědla a obě detekční cely s planárními elektrodami jsou uvedeny v tab. 3.1. Pro ilustraci je na obr. 3.3 uvedena kalibrační závislost pro ethanol s experimentálními body proloženými regresní křivkou. Z grafu je rovněž vidět, že pro nízké koncentrace ethanolu (do 15 až 20 %) lze považovat závislost za lineární, jak je zmíněno v úvodu v odstavci 1.1.7.



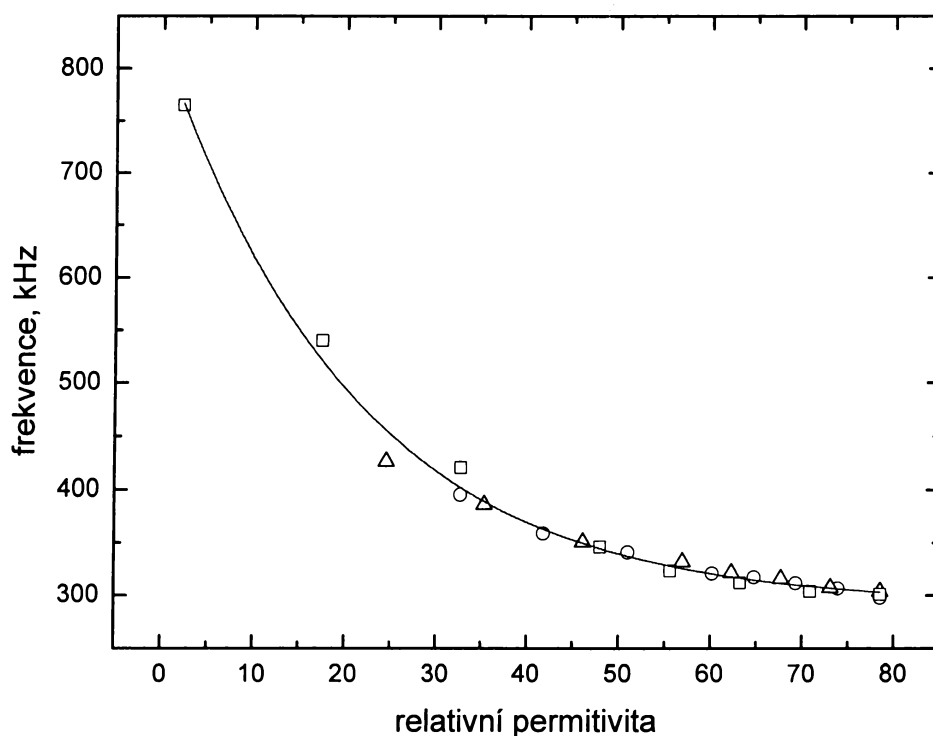
Obr. 3.3. Závislost frekvence detektoru s planárními elektrodami na koncentraci ethanolu a příslušné regresní křivky. ■ představuje celu P1, □ celu P2.

Tab. 3.1. Koeficienty regresní rovnice (3-4) pro stanovení jednotlivých rozpouštědel. V posledním sloupci je koeficient determinace, r^2 .

Typ cely	t	y0	A1	r^2
Methanol				
P1	62,7 ± 10,0	277,7 ± 9,1	23,6 ± 7,5	0,995
P2	53,1 ± 6,5	251,8 ± 4,0	11,4 ± 3,1	0,996
Ethanol				
P1	60,7 ± 4,9	274,1 ± 5,9	29,4 ± 4,8	0,999
P2	63,6 ± 8,2	234,8 ± 7,7	25,2 ± 6,4	0,997
1,4-dioxan				
P1	32,4 ± 1,1	272,6 ± 5,0	22,5 ± 2,5	0,999
P2	27,8 ± 0,8	244,6 ± 3,1	11,5 ± 1,2	1,000

3.1.3 Stanovení relativní permitivity

Vzhledem k tomu, že změna kapacity, na kterou reaguje detektor změnou frekvence, závisí na permitivitě roztoku, lze předpokládat, že frekvence nebude závislá na druhu rozpouštědla, ale pouze na výsledné permitivitě roztoku. To bylo prokázáno, jak je vidět na obr. 3.4. Proto v případě, že roztok není pouhou binární směsí rozpouštědlo – voda, nelze uvedeným způsobem provést stanovení obsahu jednotlivých složek roztoku, ale lze stanovit pouze relativní permitivitu roztoku jako celku a to bez ohledu na druh rozpouštědla. Stanovení relativní permitivity lze provést s použitím regresní kalibrační rovnice popisující křivku proloženou experimentálními body v obr. 3.4.



Obr. 3.4. Závislost frekvence na permitivitě roztoků všech testovaných rozpouštědel a příslušná regresní křivka pro detektor P1 . ○ představuje roztok methanolu, Δ ethanolu a □ 1,4 – dioxanu.

Rovnice regresní křivky upravená pro výpočet relativní permitivity ze změřené frekvence detektorem P1 je:

$$\varepsilon = -t \cdot \ln \frac{f[\text{kHz}] - y_0}{A1} \quad (3-5)$$

3.2 Detektor s tubulárními elektrodami

Geometrie detektorů s tubulárními elektrodami neumožňuje, na rozdíl od detektorů s planárními elektrodami, vypočítat jednoduše kapacitu tohoto uspořádání, takže srovnání vypočítané a změřené kapacity detektoru nebylo možné. Byla proto

sledována pouze závislost frekvence na objemovém zlomku rozpouštědla či závislost na permitivitě roztoku pro jednotlivé detektory s tubulárními elektrodami.

3.2.1 Kalibrační závislost

Stejně jako u detektorů s planárními elektrodami popsány v části 3.1 lze závislostmi frekvence na objemovém zlomku proložit regresní exponenciální křivkou, a to pro všechny analyzované roztoky. Objemový zlomek rozpouštědla lze pak stanovit s použitím příslušné rovnice ze změřené frekvence. Obecná regresní rovnice je opět ve tvaru:

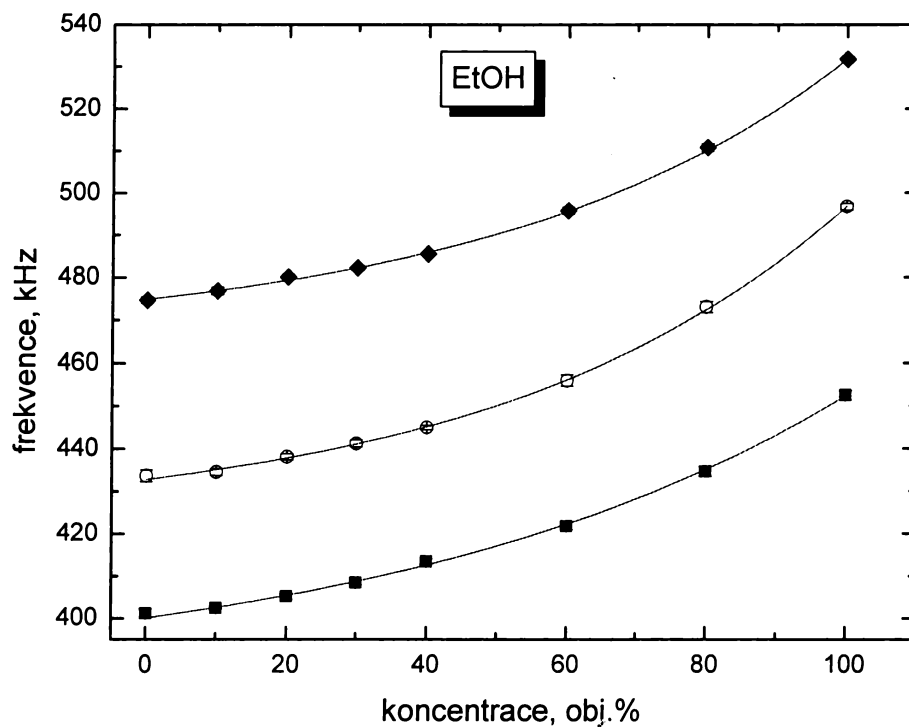
$$\phi[\%] = t \ln \frac{f[\text{kHz}] - y_0}{A1} \quad (3-6)$$

Jednotlivé koeficienty pro všechna použitá rozpouštědla a všechny tři druhy detekčních cel s tubulárními elektrodami jsou v tab. 3.2.

Tabulka 3.2. Koeficienty regresní rovnice (3-6) pro stanovení jednotlivých rozpouštědel. V posledním sloupci je koeficient determinace, r^2 .

Typ cely	t	y_0	$A1$	r^2
Methanol				
T1	71,3 ± 9,3	389,9 ± 3,2	11,4 ± 2,8	0,997
T2	54,2 ± 2,4	425,1 ± 1,0	8,1 ± 0,8	1,000
T3	43,1 ± 1,3	468,8 ± 0,5	4,3 ± 0,3	1,000
Ethanol				
T1	68,3 ± 5,8	384,4 ± 2,7	15,7 ± 2,5	0,999
T2	49,9 ± 3,4	422,9 ± 2,2	10,0 ± 1,6	1,000
T3	50,2 ± 2,9	465,9 ± 1,7	9,0 ± 1,2	1,000
1,4-dioxan				
T1	26,3 ± 1,6	397,8 ± 2,5	5,6 ± 0,9	0,999
T2	24,9 ± 0,3	427,5 ± 0,8	5,6 ± 0,3	1,000
T3	25,6 ± 0,3	466,8 ± 0,9	5,4 ± 0,3	1,000

Pro ilustraci jsou na obr. 3.5 kalibrační závislosti pro ethanol s experimentálními body proloženými regresní křivkou.



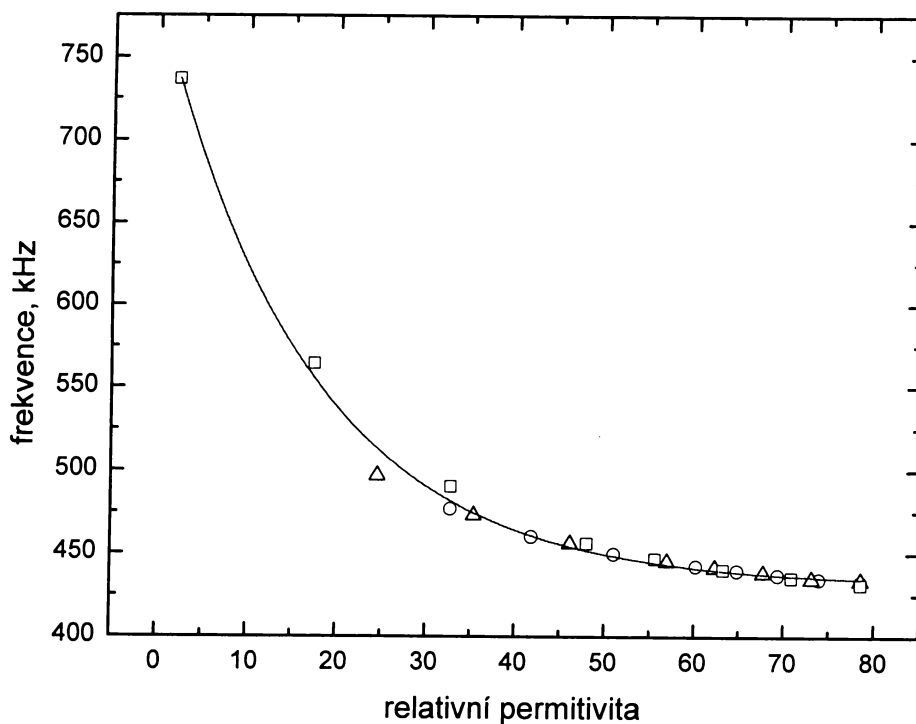
Obr. 3.5. Závislost frekvence detektoru s tubulárními elektrodami na koncentraci ethanolu a příslušné regresní křivky. ■ celo T1, ○ celo T2 a ♦ celo T3.

3.2.2 Stanovení relativní permitivity

Z grafu na obr. 3.6 je vidět, že frekvence není závislá na druhu rozpouštědla, ale jen na výsledné permitivitě roztoku, podobně, jako tomu bylo u detektorů s planárními elektrodami. To je dáno tím, že změna kapacity, na kterou reaguje detektor změnou frekvence závisí i v případě detektorů s tubulárními elektrodami především na permitivitě roztoku. Proto v případě, že roztok není pouhou binární směsí rozpouštědlo – voda, nelze uvedeným způsobem provést stanovení obsahu jednotlivých složek roztoku, ale lze stanovit pouze relativní permitivitu roztoku jako celku a to bez ohledu

na druh rozpouštědla. Stanovení lze provést s použitím regresní rovnice popisující křivku proloženou experimentálními body na obr. 3.6:

$$\varepsilon = -t \cdot \ln \frac{f[\text{kHz}] - y_0}{A_1} \quad (3-7)$$



Obr. 3.6. Závislost frekvence na permitivitě roztoků všech testovaných rozpouštědel a příslušná regresní křivka pro detektor T2. ○ představuje methanol, Δ ethanol a □ 1,4 – dioxan.

Tabulka 3.3. Koeficienty regresních rovnic (3-5) a (3-7) pro stanovení relativní permitivity roztoku.

Typ cely	t	y0	A1	r ²
P1	21,0 ± 0,9	290,7 ± 4,4	528,7 ± 10,5	0,992
T2	16,9 ± 0,5	431,4 ± 1,8	348,4 ± 5,9	0,995

4 Závěr

V této práci jsem testovala kapacitní detektor s dvěma typy detekčních cel – tubulární a planární uspořádání. Detekční cely byly zapojeny jako kondensátor určující frekvenci jednoduchého elektrického oscilátoru. Testované kapaliny, methanol, ethanol a 1,4-dioxan, byly dielektrikem tohoto kondensátoru. Změna permitivity v důsledku různého obsahu organického rozpouštědla změnilo jeho kapacitu, což se projevovalo změnou frekvence, která byla analytickým signálem.

Bylo ukázáno, že testovaný detektor může být použit pro rychlé stanovení obsahu organických rozpouštědel v binárních vodných roztocích. Dále bylo prokázáno, že změna kapacity, na kterou reaguje detektor změnou frekvence, závisí především na permitivitě roztoku a případně na jeho odporu. Frekvence tedy není měřitelně závislá na druhu rozpouštědla.

U planárních cel jsem porovnávala vypočtené hodnoty frekvence s naměřenými. Shoda je poměrně dobrá u malých obsahů rozpouštědla. Rovněž jsem došla k závěru, že lepší shoda výpočtu s experimentem je u detekční cely se vzdálenějšími elektrodami (P1), protože odpor mezi elektrodami je relativně velký a frekvenci určuje především kapacita. Vliv odporu použitý matematický model neuvažoval. Navíc v roztoku dioxanu je shoda nejlepší z testovaných kapalin, protože dioxan má nejnižší hodnotu relativní permitivity, je nejméně polární, jeho roztoky mají velký odpor, takže vliv odporu cely na frekvenci je malý i v případě elektrod blízko u sebe.

Lze tedy konstatovat, že cíl práce, tak jak byl formulován v kap. 1.2, byl splněn.

5 Citovaná literatura

1. F. Opekar, I. Jelínek, P. Rychlovský, Z. Plzák, *Základní analytická chemie*, Karolinum, Praha (2002), kap. 13.6
2. J. Berčík, *Vodivostné a dielektrické merania v chemickej analýze*, SVTL, Bratislava (1962), kap. DK-metria
3. E. Puhgor, *Oscillometry and Conductometry*, Pergamon Press, Oxford (1965), kap. 5
4. K. Štulík, J. Barek, *Elektrochemické analytické metody*, Státní pedagogické nakladatelství Praha, (1984), kap. 7
5. J. Doležal, J. Ševčík, K. Štulík, *Metody základního chemického výzkumu I.*, Státní pedagogické nakladatelství Praha, (1970), kap. Konduktometrie a vysokofrekvenční měření
6. J. Barek, F. Opekar, K. Štulík, *Elektroanalytická chemie*, Karolinum, (2005), kap.6
7. J. Vohlídal, A. Julák, K. Štulík, *Chemické a analytické tabulky*, Grada Publishing spol.s.r.o., Praha (1999)
8. P. Tůma, F. Opekar, K. Štulík, *Electrophoresis*, **23**, (2002),
9. M. Novotný, F. Opekar, K. Štulík, *Electroanalysis*, **17**, (2005), 1181
10. Z. Hoherčáková , F. Opekar, K. Štulík, *Electroanalysis*, **17**, (2005), 1924
11. *Encyclopedia of analytical science (vol 2)* , Academic press limited, London,(1995), kap. Conductometry and oscillometry
12. S. P. Ponomarenko, P. G. Duľnev, Y. Y. Borovikov, T. E. Sivache, V. P.

- Makovetskij, Russian journal of general chemistry, (2001), 1694-1700
13. A. A. Mal'kov, E. V. Petrushchenko, T. V. Minyaeva, S. A. Lebedev, I. P. Romm, Russian journal of general chemistry, (2006), 563-569
14. P. Kubáň , P. C. Hauser, Electroanalysis, **16**, (2004), 2009
15. V. Šolínová, V. Kašička, J. Sep. Sci., **29**, (2006), 1743
16. A. J. Zemann , E. Schnell , D. Volger, G. K. Bonn, Anal. Chem., **70**, (1998), 563
17. J. A. Fracassi da Silva, C. L. do Lago, Anal. Chem., **70**, (1998), 4339

6 Použité symboly

ε	relativní permitivita
C	kapacity kondensátoru, jehož dielektrikem je analyzované prostředí
C_0	kapacity kondensátoru, jehož dielektrikem je vakuum
C_{vz}	kapacity kondenzátoru, jehož dielektrikem je vzduch
μ	dipólový moment [C.m]
Q	kladný elektrický náboj
l	vzdálenost středu pozitivních a negativních nábojů v molekule
μ_i	indukovaný dipólový moment
E	intenzita elektrického pole
E_0	intenzita elektrického pole ve vakuu
α	konstanta polarizovatelnosti molekuly [cm ³]
P	elektrická polarizace
n	počet dipólů
P_M	molární polarizace
M	molekulová hmotnost
d	hustota látky
P_o	orientační polarizace
P_d	deformační polarizace
P_e	elektronová polarizace
P_a	atomová polarizace
ε_a	absolutní permitivita [Fm ⁻¹]
ε_0	absolutní permitivita vakua
D	hustota dielektrického toku (posuvu)
α_t	permitivitní teplotní koeficient
x	molární zlomek
M	molekulová hmotnost
φ	objemový zlomek