

## EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

### VYSOKOFREKVENČNÝ TITRIMETER A JEHO POUŽITIE\*

ERNÖ PUNGOR

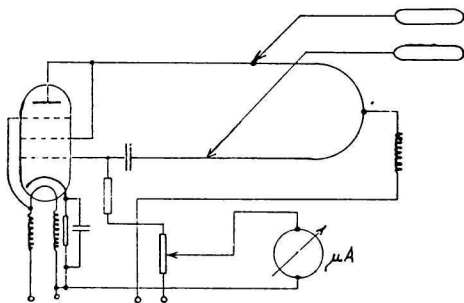
Ústav anorganickej a analytickej chémie univerzity L. Eötvösa v Budapešti

Vysokofrekvenčná titrácia je jedna z najmodernejších analytických metód. V podstate je blízka konduktometrii, od ktorej sa líši najmä v tom, že medzi elektródami a skúmaným roztokom nie je galvanický spoj. Meracia nádobka, ktorá obsahuje skúmaný roztok, vloží sa do vhodného kondenzátora alebo do solenoidu. Takto vytvorená jednotka môže slúžiť ako prvok rezonančného obvodu, hodnoty ktorého sa menia zmenou vodivosti alebo dielektrickej konštanty skúmaného roztoku.

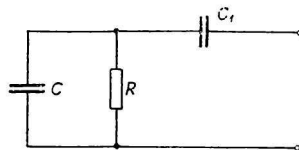
V posledných rokoch bolo vyvinutých viac prístrojov pre tieto merania. Na tomto mieste sa nimi nebudem podrobne zaoberať. Chcem len podať krátku zprávu o titrimetri, ktorý som vyvinul v posledných rokoch [1]. Tento titrimeter pracuje na frekvencii okolo 130 Mc/sek. Meracia nádobka sa vloží medzi dva kovové prstence, ktoré sú zapojené do vysokofrekvenčného rezonančného obvodu (obr. 1). Zmeny dielektrickej konštanty a vodivosti roztoku ovplyvňujú v rezonančnom obvode  $Q$ , ktorý meriame zo zmien mriežkového prúdu vysokofrekvenčnej elektrónky ako oscilátora.

Náhradné zapojenie meracej nádobky a dvoch už spomínaných elektród znázorňuje obr. 2. Reálnu časť admitancie meriame zmenou  $Q$  pomocou mriežkového prúdu a môžeme ho vyjadriť vzorcom

$$K_{\text{reálny}} = \frac{1}{R_{\text{reálne}}} = \frac{\omega R^2 C_1}{1 + \omega^2 \cdot R^2 (c + C_1)^2} \quad (1)$$



Obr. 1.

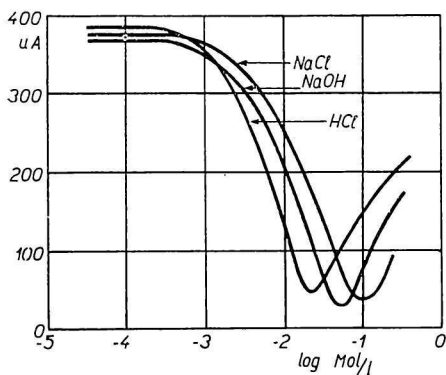


Obr.

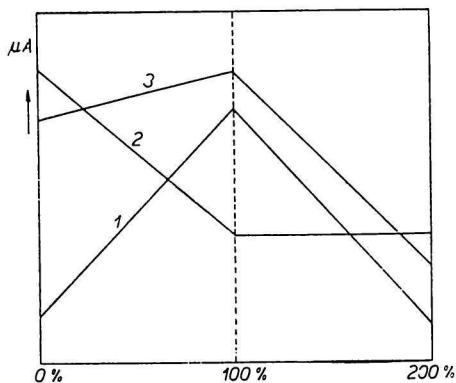
\* Preložil L. Molnár.

Z rovnice vidieť, že reálna časť admitancie nie je jednoduchou funkciou jednosmernej vodivosti roztoku. Ak funkciu znázorníme graficky, dostaneme krivku totožnú s krivkou získanou z pokusných výsledkov (obr. 3), kde je znázornená výchylka meracieho prístroja, ak sa mení koncentrácia roztokov NaCl, NaOH a HCl.

Od minima funkcie v oboch smeroch koncentračná zmena vyvoláva veľké výchylky meracieho prístroja. V prípade NaCl maximum citlivosti prístroja leží pri koncentračných hodnotách  $3 \cdot 10^{-2}$  a  $7 \cdot 10^{-1}$  M. Spodná koncentračná hranica, pri ktorej prístroj dáva ešte výchylku, je  $5 \cdot 10^{-5}$  M. Vzhľadom na to, že v našich analytických prácach sme museli pracovať v koncentračnej oblasti pod  $10^{-1}$  M, zo závislosti koncentrácie a výchylky prístroja využijeme tú časť, ktorá od minima vyjadruje nižšiu koncentráciu. Titračné krivky môžeme zostaviť z kriviek znázornených na obr. 3 pomocou metódy Reillyho a McCurdyho [2]. Na obr. 4 sú znázornené titračné krivky zodpovedajúce



Obr. 3.



Obr. 4. Spotreba titračného činidla v percentách ekvivalentnej spotreby.  
 1. titrácia 0,01 N-HCl s 0,1 N-NaOH;  
 2. titrácia 0,01 N kyseliny octovej s 0,1 N-NH<sub>4</sub>OH; 3. titrácia 0,01 N-AgNO<sub>3</sub> s 0,1 N-NaCl.

acido-bázickej a zrážacej titrácii. Titrácie prebiehali bez výnimky v nižšej koncentračnej oblasti, preto výchylky prístroja smerom k nižším hodnotám značia zmenšenú vodivosť roztoku. Z grafov vidieť, že pri acido-bázických meraniach silné elektrolyty môžeme titrovať aj silným aj slabým elektrolytom, pričom ekvivalentný bod môžeme bezpečne vyjadriť. Slabý elektrolyt však vždy podľa možnosti titrujeme slabým elektrolytom.

Zmena dielektrickej konštanty vyvoláva posun polohy minima, ako to vyplýva aj z rovnice (1). Ak derivujeme reálnu časť admitancie podľa odporu jednosmerného prúdu a celý výraz položíme rovný nule, dostaneme výraz

pre polohu minima. Zavedením špecifickej vodivosti a menšou úpravou získame výraz

$$z = \omega \varepsilon (c + C_1) \quad (2)$$

Poloha minima sa teda posúva lineárne s hodnotami dielektrickej konštanty.

Opísané zariadenie okrem titrácií je vhodné aj na sledovanie zmeny vodivosti v uzavretom systéme. S takým prípadom sa stretneme pri prevádzkovej kontrole zatavených injekčných ampúl, kde napríklad môžeme sledovať stabilitu injekčného roztoku. Pochopiteľne touto metódou môžeme sledovať len také chemické zmeny, pri ktorých dochádza k zmene vodivosti roztokov.

V našom ústave so svojimi spolupracovníkmi Takácsom a Scherrovou [3] som medziiným sledoval zmeny vyvolané státím injekcií Largaktil. Premeraním 1 % roztoku Largaktilu sme dostali výchylku 24 dielkov na stupnici prístroja. Po krátkodobom ožiarení injekčného roztoku ultrafialovými lúčmi sme už namerali 29 dielkov. Ak na roztok pôsobilo difúzne slnečné svetlo dva týždne, výchylka bola 60 dielkov a po ďalších dvoch týždňoch už 80 dielkov. Z meraní vyplýva, že státím na svetle prebieha v injekčnom roztoku chemický proces, dôsledok ktorého je tvorba iónov a samozrejme aj zvýšenie vodivosti. Súčasne sa zmenila aj farba injekčného roztoku. Neožiarený roztok bol bezfarebný, po ožiarení sa sfarbil na ružovo a na difúznom slnečnom svetle až tmavohnedo.

Pomocou vysokofrekvenčného titrimetra môžeme bez otvorenia ampulky priebehom pol minúty zistiť, či státím injekčného roztoku nastala zmena vodivosti. Ak si o tejto zmene chceme vytvoriť bližší obraz, musíme použiť aj iné analytické metódy.

Opísané zariadenie možno použiť i na skúmanie roztokov prúdiacich potrubím. V našom ústave sme však využili vysokofrekvenčný titrimeter na sledovanie činnosti chromatografických stĺpcov a stĺpcov s vymieňačmi iónov.

V krátkosti sa musím zmieniť o tom, akú výhodu poskytuje mnou použitá vysoká frekvencia voči všeobecne rozšíreným zariadeniam, ktoré pracujú pod 50 Mc/sek. Ako možno vypočítať z rovnice (2), poloha minima sa posúva s frekvenciou. Čím nižšia je frekvencia, tým bude minimum funkcie pri menšej hodnote vodivosti. V minime merací prístroj nie je citlivý na malé koncentračné zmeny, z čoho vyplýva, že v takejto koncentračnej oblasti nemôžeme ani pracovať. V analytickej chémii používaná koncentračná oblasť pri prístroji pracujúcom nad 100 Mc/sek. nikdy nespadá do oblasti minima. Tým sa stáva, že titračné krivky nie sú skreslené a dajú sa aj dobre zhodnotiť.

### Súhrn

Opisuje sa schematické zapojenie vysokofrekvenčného titrimetra, ktorý pracuje na frekvencii asi 130 Mc/sek. na princípe zmeny  $Q$  pomocou mriežkového

prúdu elektrónky zapojenej ako vysokofrekvenčný generátor. Vysvetľuje sa zapojenie titračnej nádoby do okruhu rezonančného obvodu. Diskutuje sa o výhodách frekvencie vyššej než 100 Mc. Podávajú sa príklady na použitie prístroja pri acido-bázických titráciách a pri sledovaní stability injekčných roztokov v zatavených sklenených ampulkách.

## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ТИТРИМЕТР И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ЭРНЕ ПУНГОР

Кафедра неорганической и аналитической химии Университета им. Л. Этвеша,  
Будапешт

Выводы

Описано схематическое включение высокочастотного титриметра, которой работает при частотах приблизительно 130 Mc сек., на принципе изменения  $Q$ , с помощью сеточного тока радиолампы включенной как генератор. Объясняется включение сосуда для титрования в цен резонансного круга. Дискутируется о преимуществах более высокой частоты, над 100 Mc. Приведены примеры для применения аппарата при кислотно-основных титрованиях и при изучении стабильности вспрыскивающих растворов в запаянных стеклянных ампулах.

## HOCHFREQUENZ-TITRIMETER UND SEINE ANWENDUNG

ERNÖ PUNGOR

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität L. Eötvös in Budapest

Zusammenfassung

Der Autor beschreibt die schematische Schaltung eines Hochfrequenz-Titrimeters, welches auf einer Frequenz von etwa 130 Mc/Sek. arbeitet, u. zw. nach dem Prinzip der Änderung  $Q$  mittels eines Gitterstroms der Elektronenröhre, die als H. F. — Generator geschaltet ist. Es wird ferner die Schaltung des Titrationsgefäßes im Kreise des Resonanzstromkreises erläutert. Die Vorteile einer höheren Frequenz, d. i. über 100 Mc, werden einer Diskussion unterzogen. Es werden Beispiele der Anwendung dieses Gerätes bei azido-basischen Titrationsen und bei der Untersuchung der Stabilität von Injektionslösungen in zugeschmolzenen Glasampullen angeführt.

LITERATÚRA

1. Pungor E., *Z. anal. Chem.* 154, 1 (1957). — 2. Reilley C. N., Mc Curdy W. H., *Anal. Chem.* 25, 86 (1953). — 3. Pungor E., Takács E., Scherr E. (v tlačí).