

NOVÁ CELA PRO MĚŘENÍ ROVNOVÁH KAPALINA-KAPALINA A KAPALINA-PEVNÁ LÁTKA PŘÍMOU ANALYTICKOU METODOU

KAREL ŘEHÁK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 16.IX.1999

Klíčová slova: rovnováha kapalina–kapalina, rovnováha kapalina–pevná látka, LLE, SLE, aparatura

Úvod

Měření rovnováhy kapalina–kapalina (konod) v systémech se třemi nebo více složkami je možné jen za použití přímých analytických metod pro stanovení obsahu jednotlivých složek v příslušných rovnovážných fázích. Přesnost měření pak závisí na přesnosti analytických přístrojů a na správné manipulaci se vzorky, které jsou určeny k analýze. Rychlý rozvoj elektroniky a výpočetní techniky umožňuje zkvalitňovat a zpřesňovat analytickou instrumentaci. Manipulace se vzorky určenými k analýze však stále zůstává do jisté míry subjektivní.

Při měření rovnováhy kapalina–kapalina (dále jen LLE) důležitou roli hraje správný odběr vzorků kapalných rovnovážných fází. Tato operace může být zdrojem velkých chyb, zejména v systémech s velmi malou rozpustností složek.

Nejjednodušší způsob odběru vzorků v systému s nemísitelnými kapalinami je přímé nasátí příslušných fází pipetou nebo injekční stříkačkou. Pokud však pipeta odebírající vzorek spodní fáze prochází fází horní, může se odebíraný vzorek kontaminovat kapalinou, která má podstatně odlišné složení. To pak (někdy významně) zkresluje konečné výsledky.

V literatuře¹ je uveden typ cely pro měření LLE, který umožňuje spodní kapalnou fázi vypouštět kohoutem vedoucím ze dna cely. Toto řešení také není zcela ideální, neboť vypouštěcí kohout obsahuje „mrtvé“ prostory a není termostátován.

Problém při měření rovnováhy kapalina–pevná látka (dále jen SLE) statickou metodou spočívá především v tom, jak oddělit pevnou a kapalnou fázi. Toto může být problematické zejména v případech, kdy systém obsahuje větší množství pevné fáze. Pro stanovení SLE v systémech neelektrolytů většinou postačuje analyzovat pouze kapalnou fázi, neboť je téměř vždy splněn předpoklad, že organická látka z roztoku krystaluje v čisté formě a ne ve formě směsných krystalů.

Pro měření LLE a SLE přímými analytickými metodami byla sestavena nová cela, která umožňuje přesnější odběr kapalných fází, zlepšuje manipulaci se vzorky a přitom obchází problémy nastíněné výše.

Popis cely

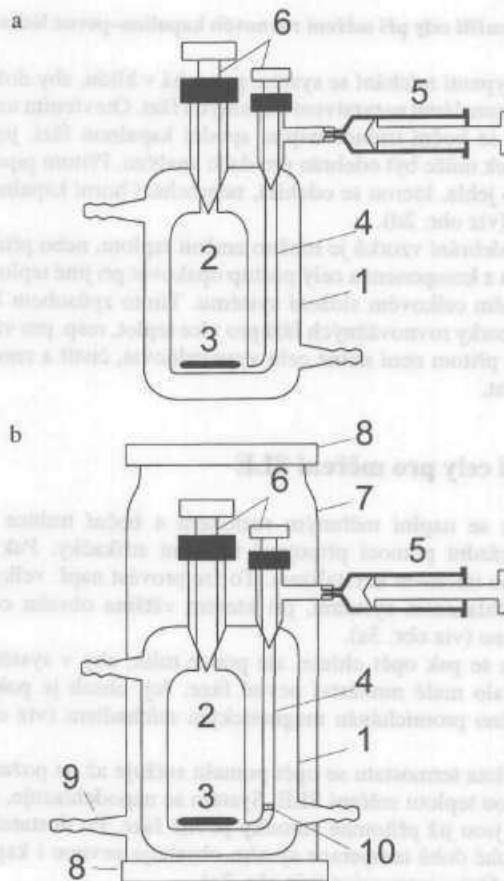
Na obr. 1a je zobrazena cela, která je používána při stanovení LLE, a na obr. 1b je uvedena její modifikace určená pro měření SLE.

Rovnovážná cela (viz obr. 1) se skládá z termostato vaného pláště 1, ve kterém je umístěna měřicí nádoba 2 s magnetickým míchadlem 3. Ze dna nádoby ústí boční trubice 4, která je opatřena injekční stříkačkou 5. Nádoba i trubice jsou uzavíratelné teflonovými uzávěry 6.

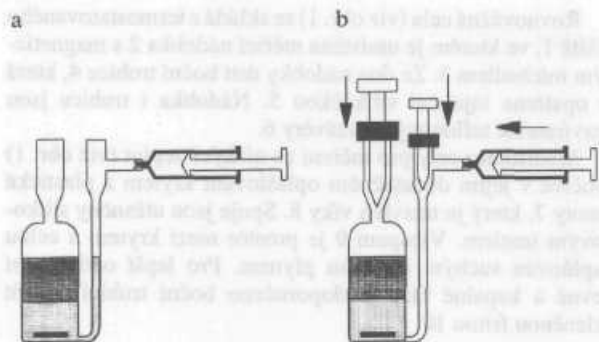
Modifikace cely pro měření za nízkých teplot (viz obr. 1) spočívá v jejím dodatečném opláštování krytem z plastické hmoty 7, který je uzavřen víky 8. Spoje jsou utěsněny silikonovým tmelem. Vstupem 9 je prostor mezi krytem a celou naplňován suchým inertním plynem. Pro lepší oddělování pevné a kapalné fáze je doporučeno boční trubici opatřit skleněnou fritou 10.

Použití cely pro měření LLE

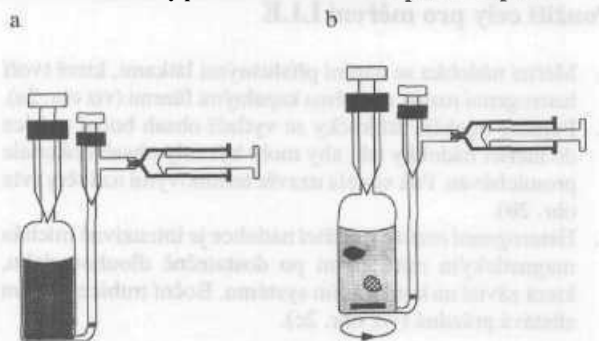
1. Měřicí nádoba se naplní příslušnými látkami, které tvoří heterogenní roztok se dvěma kapalnými fázemi (viz obr. 2a).
2. Pomocí injekční stříkačky se vytlačí obsah boční trubice do měřicí nádoby tak, aby mohl být celý obsah dokonale promíchán. Pak se cela uzavře teflonovými uzávěry (viz obr. 2b).
3. Heterogenní roztok v měřicí nádobce je intenzivně míchán magnetickým míchadlem po dostatečně dlouhou dobu, která závisí na konkrétním systému. Boční trubice při tom zůstává prázdná (viz obr. 2c).



Obr. 1. Cela pro měření rovnováh kapalina–kapalina a její modifikace pro měření rovnováh kapalina–pevná látka



Obr. 2. Použití cely při měření rovnováh kapalina–kapalina



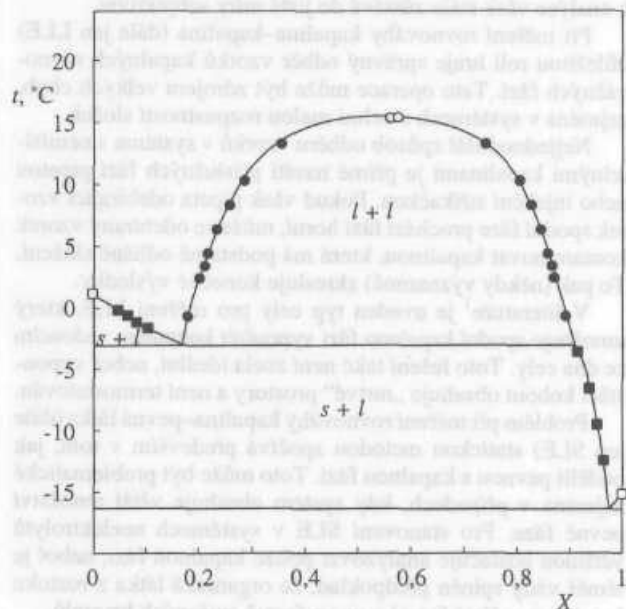
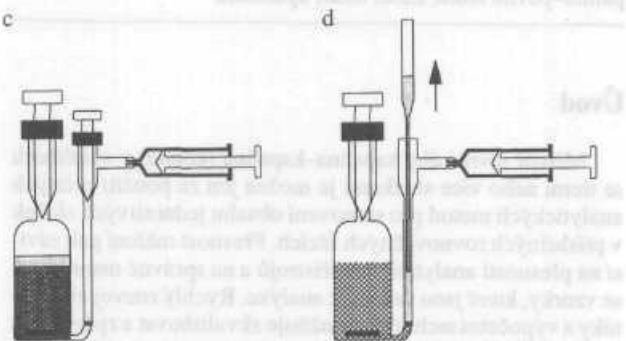
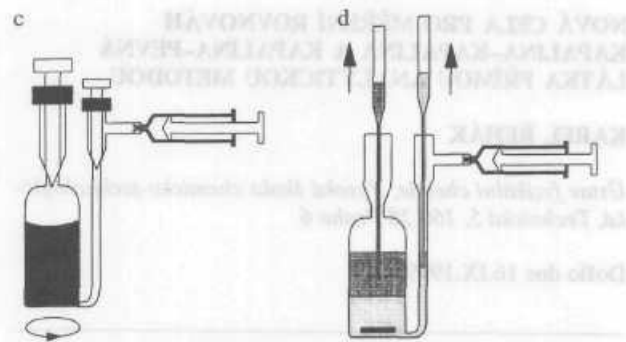
Obr. 3. Použití cely při měření rovnováh kapalina–pevná látka

4. Po vypnutí míchání se systém ponechá v klidu, aby došlo k dokonalému rozvrstvení kapalných fází. Otevřením uzávěrů se boční trubice naplní spodní kapalnou fází, jejíž vzorek může být odebrán pro další analýzu. Přitom pipeta nebo jehla, kterou se odebírá, neprochází horní kapalnou fází (viz obr. 2d).

Po odebrání vzorků je možno změnit teplotu, nebo přidat některou z komponent a celý postup opakovat při jiné teplotě, resp. jiném celkovém složení systému. Tímto způsobem lze získat vzorky rovnovážných fází pro více teplot, resp. pro více konod a přitom není nutné celu vyprazdňovat, čistit a znovu naplňovat.

Použití cely pro měření SLE

1. Cella se naplní měřeným roztokem a boční trubice se vyprázdní pomocí připojené injekční stříkačky. Pak je nutno iniciovat krystalizaci. To lze provést např. velkým podchlazením systému, při kterém většina obsahu cely ztuhne (viz obr. 3a).
2. Cella se pak opět ohřeje, ale pouze tolik, aby v systému zůstalo malé množství pevné fáze. Její obsah je pokud možno promícháván magnetickým míchadlem (viz obr. 3b).
3. Teplota termostatu se opět pomalu snižuje až na požadovanou teplotu měření SLE. Systém se nepodchlazuje, neboť jsou již přítomné zárodky pevné fáze. Po dostatečně dlouhé době temperace systém obsahuje pevnou i kapalnou fázi v rovnováze (viz obr. 3c).
4. Pootevřením uzávěrů cely a mírným podtlakem vyvolaným stříkačkou je možno kapalinu nasát do boční trubice



Obr. 4. Fázový diagram v systému oktanol + dimethylfuralát (X molární zlomek oktanolu); • přímá anal. metoda (LLE), • přímá anal. metoda (SLE), ○ zákalová metoda¹

a odebrat její vzorek pro analýzu. Pevná fáze zůstává v nádobce oddělená fritou (viz obr. 3d).

Aby se zabránilo kondenzaci nebo namrzání vlhkosti na stěnách nádoby, je pro měření SLE za nízkých teplot vhodné použít dodatečný plášť, do kterého se malým průtokem napouští suchý plyn. Během manipulace s uzávěry cely a při odebrání vzorku (tj. při otevřeném horním víku 8) se doporučuje

průtok suchého plynu mírně zvýšit, aby se minimalizovalo pronikání vzdušné vlhkosti do cely.

Nemodifikovanou celu (obr. 1a), tj. bez dodatečného pláště a bez skleněné frity, je možno rovněž používat při stanovení SLE. V tomto případě je však její použití méně pohodlné.

Závěr

Uvedená cela byla s úspěchem použita pro měření rovnováhy kapalina-kapalina v několika binárních i ternárních systémech. Pro stanovení koncentrace organických látek bylo použito plynové chromatografie a pro stanovení obsahu vody Karlova-Fischerova titrace.

Mimo jiné byly měřeny i systémy s velmi malou vzájemnou rozpustností, např. oktanol + voda, dibutylftalát + voda (rozpustnost dibutylftalátu ve vodě je řádově 10 ppm), dimethylftalát + voda + oktanol, kde správný odběr vzorku hraje důležitou roli. Získaná data se dobře shodují s některými literárními údaji a mají menší experimentální rozptyl, což dokazuje dobrou funkci uvedené cely a správnost našich analytických metod.

Jako příklad získaných dat je na obr. 4 uveden fázový diagram pro systém oktanol + dimethylftalát, který zahrnuje oba dva typy fázových rovnováh LLE i SLE.

Autor děkuje panu J. Vanišovi za výrobu skleněných cel. Práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 203/97/0055

LITERATURA

1. Novák J. P., Matouš J., Pick J.: *Liquid-Liquid Equilibria*. Elsevier, Amsterdam 1987.

K. Řehák (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **New Cell for Measurement of Liquid-liquid Equilibria and Solid-liquid Equilibria by Direct Analytical Methods**

Measurement of liquid-liquid equilibria (LLE) and solid-liquid equilibria (SLE) by direct analytical methods means performing analyses of liquid phases. The precision of results depends not only on analytical methods used but also on sample handling. - The contribution shows new cells for measuring LLE and SLE by direct analytical methods. The cells allow the samples to be handled in a more comfortable way and so to reduce possible errors. - As an example of applications the phase diagram (LLE and SLE) for the system 1-octanol and dimethyl phthalate is presented.