

## Přehledný referát

### ROZTOKOVÁ TERMOCHEMICKÁ ANALÝZA SILIKÁTŮ A JINÝCH NEROSTNÝCH SUROVIN

Základy metody, přístrojová technika a příklady aplikací

JIRÍ BRANDŠTETR

*Katedra chemie stavební fakulty Vysokého učení technického, Gorkého 7, 662 38 BRNO*

#### ÚVOD

Myšlenka využít měření teplotních změn provázejících průběh chemických reakcí pro účely analytické chemie je velmi stará [1], avšak praktického rozšíření doznala teprve v posledních patnácti letech, která jsou charakterizována prudkým rozvojem přístrojové měřicí a výpočetní techniky.

Podle způsobu provedení experimentu se odděleně vyvíjely termochemické (termometrické, kalorimetrické) titrace [2]—[8] a tzv. přímé injekční metody (direct injection enthalpimetry) [9]—[11], kdy se přidává roztok činidla najednou v malém přebytku a měří se reakcí vzniklý teplotní impuls, jehož velikost je úměrná obsahu stanovované složky. U tohoto způsobu, na jehož renezanci má hlavní zásluhu I. SAJÓ [12]—[15], není nutno znát přesnou koncentraci činidla, avšak oba mísené roztoky musí mít stejnou teplotu. K této variantě termochemické metody náleží též sledování tepelného zabarvení reakce tuhá látka—roztok, umožňující měření rozpouštěcích tepel, reakčních tepel tuhých vzorků v roztoku vhodného činidla, smáčecích tepel, též zředovacích tepel koncentrovaných roztoků aj. Bylo vypracováno rozdělení termochemických metod podle principů měření a navrženy některé úpravy nomenklatury [16].

Jak vyplývá z rovnice

$$n_A = C \frac{\Delta T}{\Delta H^\circ},$$

kde  $n_A$  látková koncentrace reagující (stanovované) složky A v mol/litr,

$C$  tepelná kapacita systému,

$\Delta T$  změna teploty,

$\Delta H^\circ$  změna entalpie (molární reakční teplo za stálého tlaku v kJ/mol),

změřený rozdíl teplot  $\Delta T$  před reakcí a po reakci je přímo úměrný látkové koncentraci stanovované složky v roztoku. Teoretické základy termochemických metod jsou publikovány např. v pracích [3]—[8], [15].

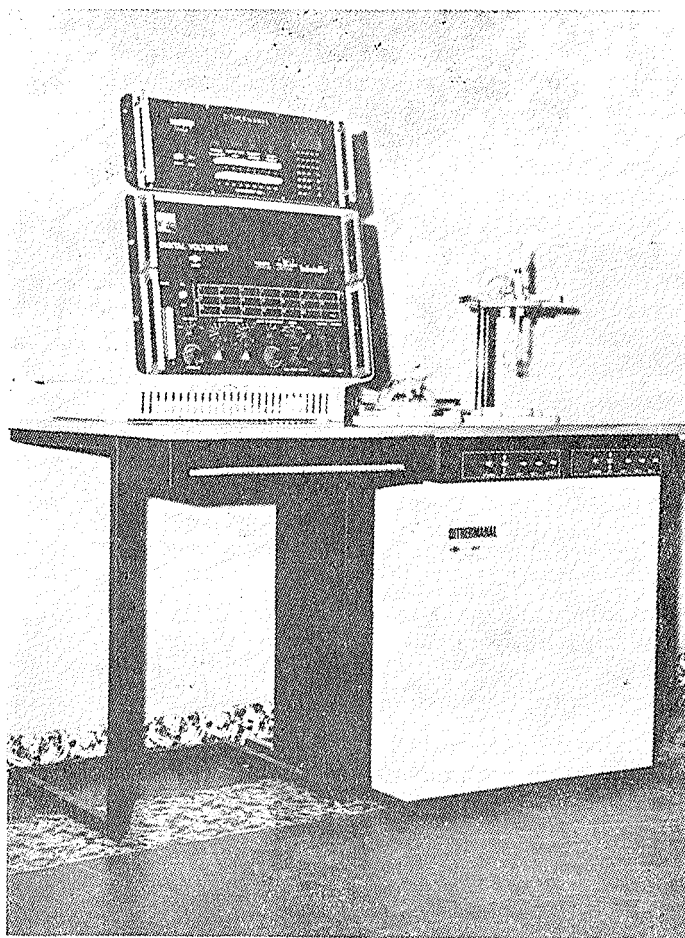
#### PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

Poněvadž titrační termochemické metody se uplatňují při analýze silikátů jen výjimečně, bude dále hovořeno pouze o přímých injekčních metodách.

Pro četná měření tímto způsobem lze použít buď přímo anebo po jistých úpravách komerčně vyráběných přesných reakčních středoteplotních kalorimetrů frem LKB

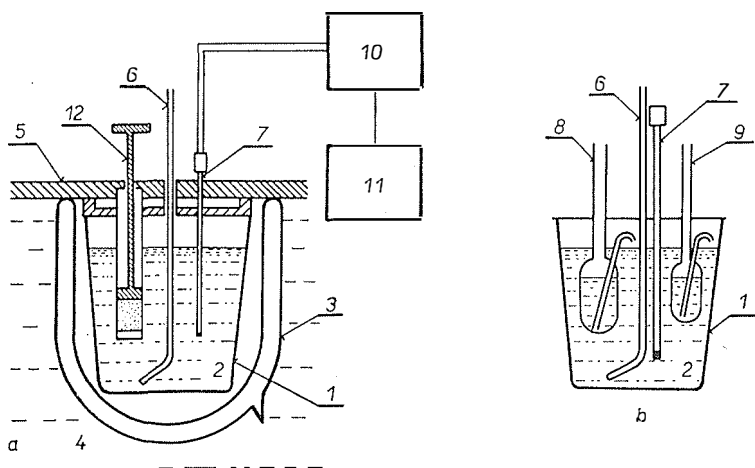
(Švédsko), PARR, LECO, TRONAC (USA), IKA (NSR), SETARAM (Francie) a dalších, avšak experimenty jsou většinou zdoluhavé, poněvadž zařízení slouží zpravidla pro přesná fyzikálně chemická měření.

Konstrukčně i aplikačně zajímavé je zařízení pro automatickou průtokovou termochemickou analýzu „Thermoanalyzer“ firmy Technicon (USA), které navrhli HAGEDORN A PEUSCHEL [17], vhodné pro rychlá sériová měření středních a vyšších koncentrací stanovované složky, a to diskontinuálně i při zapojení „on line“. Analyzovaný roztok se mísí s roztokem činidla nepřetržitě v reakční cele objemu 3 ml, ponořené ve vodní lázni o konstantní teplotě. Teplotní čidlo je umístěno ve víku cely. Vlastním měřicím přístrojem je zapisovač, výška zaregistrovaných píků je úměrná obsahu reagující složky. Poslední úpravy umožňují analyzovat i vzorky v tuhé formě [18]. Podrobnější popis těchto komerčně dostupných přístrojů je uveden v práci [19].



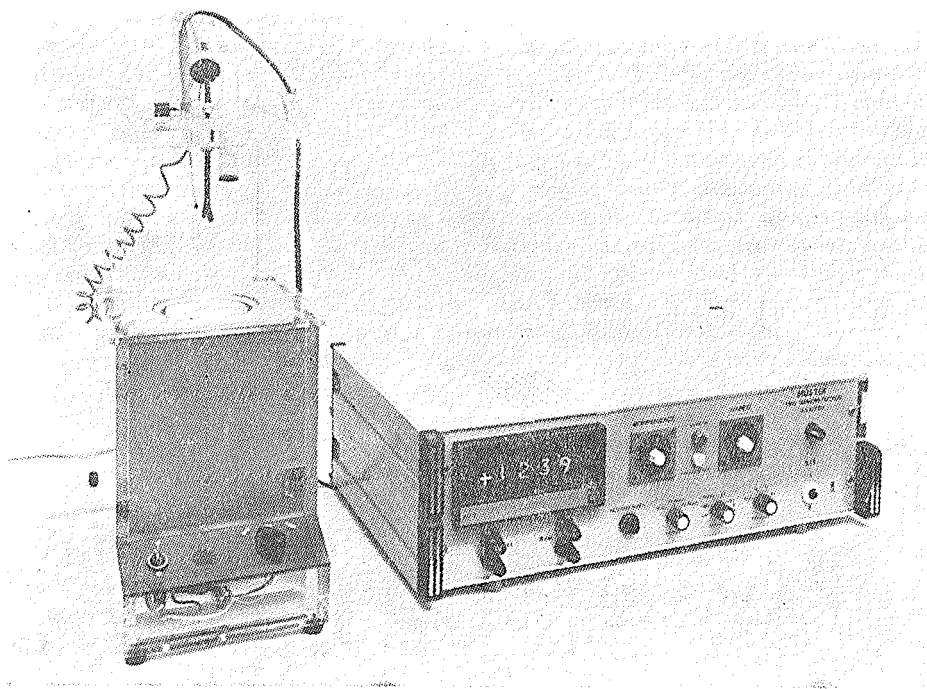
*Obr. 1. Přístroj pro termochemickou analýzu „Dithermanal“ (Vaskut — EMG, Maďarsko) s Thermorobotem.*

Pro účely analytické chemie musí být zařízení konstruováno tak, aby byla umožněna rychlá výměna roztoků. Prvé přístroje tohoto typu maďarské výroby (Directhermom, Silikotherm) se již nevyrábějí, takže dnes jediným komerčně vyráběným přístrojem pro přímou termochemickou analýzu je maďarský Dithermanal firmy VASKUT-EMG, který navrhl Dr István SAJÓ [63]. V ČSSR se vývojem měřicí techniky i nových metod zabývá katedra chemie stavební fakulty VUT v Brně. Maďarský Dithermanal je v podstatě dvojitý reakční středoteplotní kalorimetr izoperibolického typu (měřicí při konstantní teplotě okolí) sestávající z měřicí a reakční části s jednou kádinkou reakční objemu 250 ml a druhou srovnávací v Dewarových nádobách. Teplotní rozdíly se měří dvěma termistory zapojenými ve dvou samostatných Wheatstoneových můstcích. Činidla se přidávají z ponorných pipetek, což zajišťuje stejnou teplotu obou mísených roztoků. Do jedné kádinky lze ponořit až tři pipetky, takže je možné stanovit postupně i tři složky v jednom roztoku. Pipetky jsou vyprazdňovány elektromechanicky dmychadélkem. Míchání je elektromagnetické. Vlastním měřicím přístrojem je číslicový milivoltmetr, na kterém lze odečítat obsah stanovované složky přímo v procentech. K tomuto základnímu přístroji lze připojit periferní zařízení tzv. Thermorobot (viz obr. 1), umožňující automatický průběh celého měření včetně vyhodnocení výsledku pomocí vestavěné kalkulačky. Další možnost je v připojení interface s křemenným krystalem jakožto časovou základnou a stolního počítače, kterým se programují jednotlivé kroky celého experimentu včetně vyhodnocení výsledků. Dále lze připojit tiskárnu, která poskytuje písemný záznam obsahující všechna požadovaná data o analýze. Dithermanal v této sestavě používá Výzkumný ústav hutnictví železa v Dobré u Frýdku převážně pro rozbory rud a strusek. Bylo uzavřeno jednání maďarských firem VASKUT-EMG s francouzskou firmou HERRMANN—MORIS, která bude dodávat modernější a jednodušší programující a výpočetní část zařízení.



Obr. 2. Schéma Enthalpiografu s dávkovačem tuhých vzorků pro měření reakcí tuhých látek — roztok (a) a pro stanovení dvou složek v jednom roztoku vedle sebe s dvěma ponornými pipetkami (b). 1 — Reakční kádinka z plastu, 2 — analyzovaný roztok, 3 — Dewarova nádoba, 4 — vodní lázeň, 5 — vertikálně posuvné víko, 6 — míchadlo, 7 — termistor, 8, 9 — ponorné pipetky na roztoky činidel, 10 — Wheatstoneův můstek, 11 — zapisovač, 12 — dávkovač tuhých vzorků

Přístroje vyvíjené na katedře chemie VUT v Brně pod názvem Entalpiograf jsou dvojího typu. Jednoduché a levné zařízení pro rychlé sériové provozní rozborů a zkoušky sestává z jediné lehké reakční kádinky z plastu (s výhodou z pěnového polystyrénu o minimální tepelné kapacitě) v Dewarově nádobě, umístěné v bloku z pěnového polystyrénu. Ve vertikálně posuvném víku s termistorem a míchadlem je otvor pro dávkovač tuhých vzorků resp. pipetku pro přidání roztoku činidla. Schéma zařízení je na obr. 2. Měřicí část přístroje tvoří Wheatstoneův můstek s panelovým číslicovým milivoltmetrem pro odečtení výsledků přímo v procentech nebo jiných požadovaných jednotkách. Lze připojit zapisovač pro sledování kinetiky reakce. Podrobnější údaje jsou uvedeny v pracích [20]—[22]. Na obrázku 3 je reakční část a Wheatstoneův můstek vyrobený v kooperaci se Službou výzkumu v Bechyni.

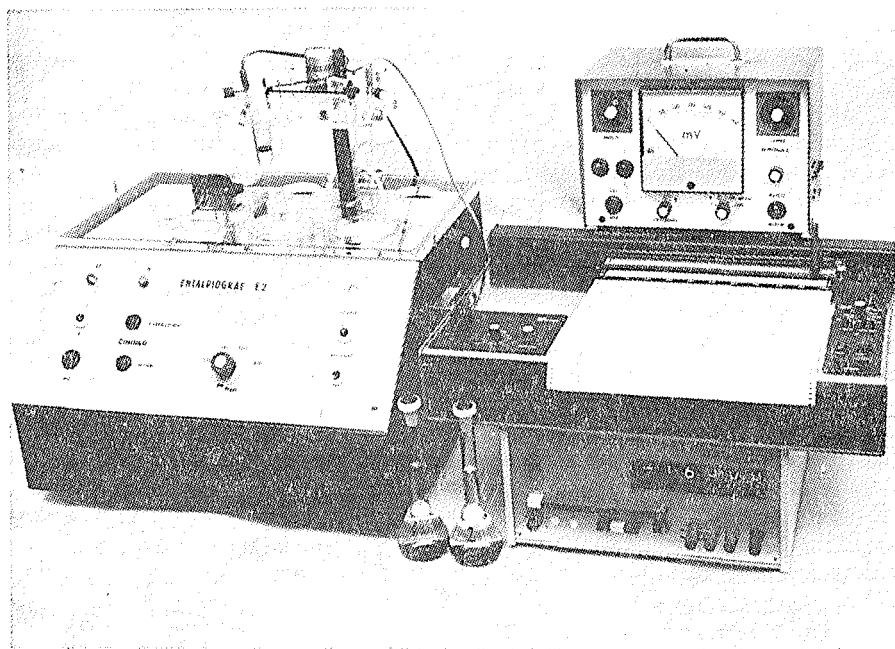


Obr. 3. Entalpiograf E 1 s Wheatstoneovým můstkem s digitální indikací

Druhý typ Entalpiografu E 2 je obdobný jako v předchozí kapitole popsany Dithermanal, s některými zásadními zlepšeními reakčního bloku. Ve dvou Dewarových nádobách jsou reakční a srovnávací kádinky z plastu pro 100 ml roztoku, čímž se podstatně sníží spotřeba chemikálií. Dewarovy nádoby jsou umístěny spolu se zásobními lahvemi na roztoky činidel i odměrnými baňkami objemu 100 ml s roztoky připravenými k analýze ve vodní lázni, takže se všechny roztoky i ostatní části zařízení vytemperují rychle na stejnou požadovanou teplotu, což zlepší re-produkovatelnost a urychlí měření. Ponorné pipetky z PE se nejen vyprazdňují, ale i plní elektromechanicky, takže je není nutno před každým měřením vytahovat

a po naplnění znovu připojovat. Termistor typu 13 NR 09 (Výzkumný ústav práškové metalurgie, Šumperk) o odporu 18 k při 20 °C je zabudován v tenké teflonové trubičce a má minimální tepelnou kapacitu. Napětí na můstek 0,2 až 3,5 V je odváděováno ze suchých článků nebo ze stabilizovaného zdroje a určuje citlivost měření, která může být až 25 mV/K. Použijeme-li číslicového milivoltmetru s poslední digitronkou ukazující mikrovoltly (např. MT 100, Metra Blansko), lze měřit teplotní rozdíly řádově v desetinách °C s přesností lepší než 0,2 %, setiny stupně s přesností okolo 1—2 %. Připojením zapisovače (např. řady EZ popř. novější TZ 4100, Laboratorní přístroje, Praha) je dána možnost sledovat průběh reakce v časové závislosti; rovněž lze připojit tiskárnu.

V přístrojích katedry chemie typu Entalpiograf lze na rozdíl od maďarských zařízení měřit též reakce tuhá látka—roztok, kde se výhodně uplatňuje jednoduchý dávkovač tuhých vzorků, připravený z polyetylenové injekční stříkačky, jejíž dno bylo odříznuto a nahrazeno vodotěsným víčkem z novoduru [26]. Tato úprava umožňuje stanovovat snadno a rychle např. hydratační tepla cementů [27], [28], obsah použitelného CaO ve vápně [21], [29], zjišťovat pucolaničnou aktivitu popílků [30], [31], rozpouštěcí tepla event. smáčecí tepla různých látek atd.



Obr. 4. Entalpiograf E 2 s Wheatstoneovým můstkem (katedra chemie VUT Brno), digitálním voltmetrem MT 100 (Metra, Blansko) a zapisovačem TZ 4100 (Laboratorní přístroje, Praha).

Obrázek 4 ukazuje Entalpiograf E 2 s Wheatstoneovým můstkem napájeným suchými články (Katedra chemie VUT Brno), zapisovačem TZ 4100 (Laboratorní přístroje, Praha) a číslicovým voltmetrem MT 100 (Metra Blansko). Podrobnější popis zařízení uvádějí práce [23]—[25].

Podle nového čs. patentu [32] lze u Entalpiografu přidávat i činidlo o jiné, avšak přesně známé teplotě než má analyzovaný roztok a příslušné korekce vztáhnout do výpočtu [33].

### Standardní postup měření

Při měření na Entalpiografu se roztoky k analýze doplňují v odměrných baňkách objemu 100 ml, u Dithermanalu má měřený roztok objem 200 ml. Pokud je při přípravě roztoku k analýze zapotřebí kyseliny fluorovodíkové, je nutno použít odměrných baněk z polypropylenů. Odměrných baněk se používá jakožto nádob na vylití. Je-li roztok příliš teplý, je výhodné předem jej v odměrné baňce ochladit pod tekoucí vodou za míchání přibližně na teplotu laboratoře a teprve potom doplnit po značku a vložit do vodní lázně.

Ponorná pipetka se naplní předepsaným objemem roztoku činidla. U Entalpiografu lze tento objem předem nastavit vertikálním posunováním trubičky přivádějící roztok činidla ze zásobní láhve [56]. Plnění i vyprazdňování pipetky se děje elektromechanicky pomocí dmychadélka. U Dithermanalu se pipetky plní jejich ponořením do kádinky s roztokem činidla.

Vytemperovaný roztok z první odměrné baňky se přelije do reakční kádinky z plastu. Srovnávací kádinka obsahuje 100 ml vody stejné teploty jako má analyzovaný roztok a není ji zpravidla nutno vyměňovat. Pak se spustí víko, zapne míchání a nechá se asi 2 minuty temperovat. Ohřívá-li se (nebo ochlazuje) měřený roztok vlivem výměny tepla s okolím, můžeme přidat do srovnávací kádinky několik ml studené (teplé) vody, aby předreakční část křivky na zapisovači resp. hodnota výstupního napětí na číslicovém voltmetru se neměnila. Pak se nastaví písátko zapisovače na kraj stupnice, popř. nula na číslicovém voltmetru, zapíše se předreakční část křivky, pipetka se vyprázdní, zaznamená se reakční impuls a ještě poreakční část křivky. Při použití číslicového voltmetru se zapisuje několik hodnot před vstřikem činidla a několik i po dosažení maxima. Nejvýhodnější je pochopitelně automatický přístroj, kde všechny tyto starosti odpadají, poněvadž počítač si řídí jednotlivé kroky postupu podle předem nastaveného programu a provede i výpočet s příslušnými korekcemi. Po skončení reakce se víko vysune, termistor, míchadlo a pipetka se opláchnou vodou a osuší. Reakční kádinka se opláchnou a vytře do sucha.

Hlavní výhodou termochemických stanovení na popsaných zařízeních je jejich rychlost při současně plně vyhovující přesnosti, za hodinu lze provést až 20 měření. Jejich uplatnění bude především tam, kde jiné metody jsou příliš zdlouhavé, někdy dokonce nepoužitelné. Nejnovější zařízení umožňují provádět i různé arbitrážní rozborů [34].

### KRITÉRIA VHODNOSTI REAKCÍ PRO TERMOCHEMICKOU ANALÝZU

Je třeba předeslat, že měřené reakční teplo (změna entalpie,  $\Delta H$ ) je integrální teplo, zahrnující řadu dílčích dějů, jako např. hydrataci a dehydrataci iontů, disociaci sloučenin, iontových párů či asociátů popř. naopak jejich tvorbu (některé tyto děje se často zahrnují pod pojem „zřetřovací teplo“), změny kinetické energie částic v roztocích, změny v tepelné kapacitě reakcí vzniklých částic atd. Při reakci tuhá látka—roztok k tomu pak ještě přistupuje energie potřebná k destrukci krystalové mřížky. Součet tepelných zabarvení proběhlých dějů pak rozhodne o tom, bude-li uvažovaná reakce celkově exotermická nebo endotermická. Detailně-

ji pojednávají o těchto dějích četné monografie, např. [35]–[37] i učebnice fyzikální chemie.

Zásadně lze při termochemických analýzách využít všechny typy reakcí. Největší hodnoty molárních reakčních tepel nacházíme zpravidla u reakcí redukčně oxidačních, dále u reakcí neutralizačních a srážecích, poměrně velké rozdíly v hodnotách  $\Delta H^\circ$  nalezneme mezi reakcemi komplexotvornými. V některých případech lze využít kombinace dvou exotermních reakcí, např. komplexotvorné i srážecí, což zvyšuje citlivost stanovení. Rozpouštění tuhých látek je až na některé bezvodé sloučeniny nejčastěji endotermním dějem; rozklad tuhých vzorků v kyselinách bývá exotermní.

Obecně jsou za nejvhodnější považovány takové analytické postupy, které vyžadují minimální chemických operací, jako např. oddělování rušivých iontů. To platí plně i pro termochemickou analýzu, která je velice rychlá, neboť vlastní stanovení trvá pouze 1 až 2 minuty a této výhody bychom se zbavili zdoluhavou úpravou vzorku či roztoku k analýze.

Je-li vzorek ve formě roztoku, je analýza velice usnadněna. Jde-li o tuhý vzorek nerozpustný ve vodě, volíme co nejrychlejší způsoby jeho rozkladu, např. tavení s KOH ve stříbrné misce [38], kyselý rozklad v tlakové teflonové bombičce (autoklávku), u tzv. kyselinami nerozložitelných silikátů rozklad kyselinami v přítomnosti HF v polyetylenových lahvíčkách se zpětným chladičem za horka [39] apod.

Pro termochemická stanovení jsou nejvýhodnější specifické reakce, popř. takové, které za daných podmínek probíhají prakticky specificky [40]. Např. při termochemickém stanovení síranů ve vzorcích komplikovanějšího složení je srážení chloridem barnatým v prostředí zřed. HCl prakticky specifické [41]; vyhýbáme se použití při úpravě vzorku kyselinu fluorovodíkovou, poněvadž z komplexních fluoroaniontů se  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  sráží ve formě barnaté soli ihned spolu s  $\text{BaSO}_4$ , anion  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  se sráží až s jistým zpožděním.

Při stanovení hliníku z prostředí zřed. kyseliny fluorovodíkové v přítomnosti kyseliny fluorokřemičité srážíme komplexní  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  raději strontnatou solí nežli barnatou, poněvadž rozdíl v rozpustnosti mezi fluorohlinitanem a fluorokřemičitanem strontnatým je větší nežli u barnatých solí [42].

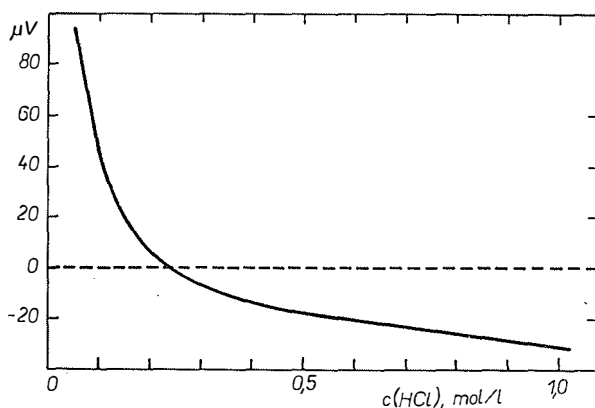
Při termochemickém stanovení vápníku vedle hořčíku chelatonem máme hned dvě zajímavé výhodné možnosti. Poněvadž tvorba stálejšího chelatonátu vápenatého je exotermní, kdežto chelatonátu hořečnatého endotermní (vzhledem k silné hydrataci kationtu  $\text{Mg}^{2+}$ ), lze přidávat jako činidlo roztok chelatonátu hořečnatého, jehož exotermní rozklad zvyšuje citlivost stanovení vápníku [43], [44]. Druhý způsob spočívá v přidavku roztoku chelatonu 3 jakožto činidla do analyzovaného alkalického roztoku, obsahujícího sraženinu  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Poněvadž srážení  $\text{CaCO}_3$  je endotermní reakce, zvyšuje se tím exotermní efekt tvorby chelatonátu vápenatého. Těžko rozpustný  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  s chelatonem prakticky nereaguje [45], [46].

Je velmi významné, že se v termochemické analýze mohou uplatnit i ty reakce, které jsou např. při odměrné analýze nepoužitelné vzhledem k jejich neúplnosti v ekvivalenci či pro nestálost činidla. Dále se uplatňují četné srážecí reakce provázené tvorbou podstatně rozpustnějších sraženin, než je přijatelné pro vážková stanovení apod. Lze tedy konstatovat, že mnohé již dávno zapomenuté reakce přezívají v jiné formě. Rozmanitě možnosti při vypracovávání nových metod stanovení vyžadují proto chemika s velmi dobrým přehledem o reakcích kationtů i aniontů.

## Optimalizace složení analyzovaného roztoku a roztoku činidla

Při thermochemických stanoveních je žádoucí, aby tepelné zabarvení reakce stanovené složky bylo dostatečné i při její nízké koncentraci a efekt matrice (ostatních složek přítomných ve vzorku, často v mnohonásobně vyšších koncentracích) a přidávaných chemikálií byl nevýrazný. Proto se při vypracovávání nových metod hledá optimální složení obou mísených roztoků, tak aby tzv. slepé stanovení (kdy přidáváme činidlo do roztoku bez stanovené složky) bylo pokud možno bez tepelného efektu, což příznivě ovlivňuje reprodukovatelnost i přesnost výsledků.

Tak např. při stanovení síranů okyselujeme kyselinou chlorovodíkovou nejen analyzovaný roztok, ale i roztok činidla chloridu barnatého. Při daném složení a objemu roztoku činidla provedeme pak sérii slepých stanovení s analyzovanými roztoky obsahujícími stoupající koncentraci HCl a z grafu (obr. 5) odečteme optimální množství HCl pro 100 ml analyzovaného roztoku.



Obr. 5. Závislost hodnoty tepelného zabarvení slepého pokusu při přidavku 10 ml činidla (0,4 M  $\text{BaCl}_2$  v 0,4 M HCl) do 100 ml zřed. HCl různé molarity pro thermochemické stanovení stronů.

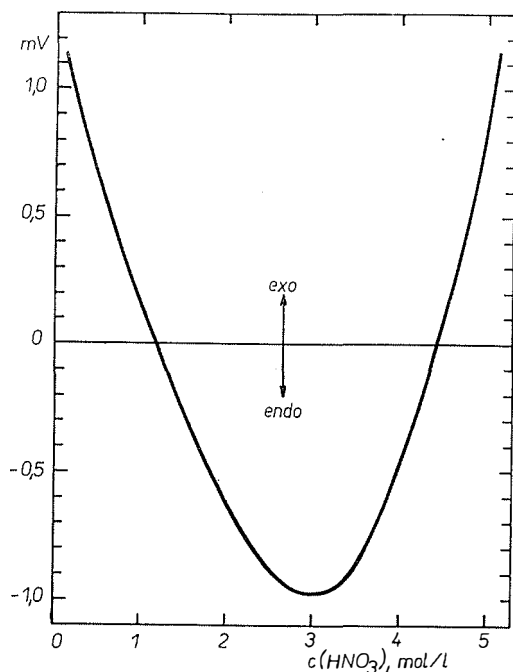
V některých případech graf závislosti  $\Delta T$  na stoupající koncentraci některé z přidávaných reagentů prochází minimem. Např. obrázek 6 ukazuje vliv koncentrace  $\text{HNO}_3$  na hodnotu slepého pokusu při přidavku 9 M kyseliny fluorovodíkové pro stanovení  $\text{SiO}_2$ .

Poněvadž kyseliny dusičná, chlorovodíková a fluorovodíková bývají různé koncentrace, doporučuje se naředit větší množství těchto kyselin a též i jiných reagentů do zásoby, abychem nemuseli slepé stanovení provádět zbytečně často.

Je výhodné občas provést poreakční slepé stanovení, kdy do poreakčního roztoku přidáme činidlo ještě jednou, čímž se přesvědčíme o správném složení analyzovaného roztoku i úplnosti průběhu reakce stanovené složky.

K dosažení optimálních podmínek pro dané stanovení patří též volba optimálního množství stanovené složky v analyzovaném roztoku, aby reakční teplo bylo dostatečné, čímž chyba stanovení bude v požadovaných přijatelných mezích. I když záleží v první řadě na vlastní povaze zvolené reakce stanovené složky, je výhodné, uvolní-li se při reakci energie okolo 200–400 joulů, což ohřeje

analyzovaných 100 ml roztoku přibližně o 0,4 až 0,8 °C. Za těchto podmínek se chyba stanovení pohybuje zpravidla pod 0,2 % rel. Lze však měřit s poněkud větší chybou do 1—5 % rel. běžně i takové reakce, při nichž se uvolní energie řádově v joulech, což odpovídá zvýšení teploty v setinách °C.



Obr. 6. Závislost hodnoty tepelného zabarvení slepého pokusu při přidávku 8 ml zřed. HF (2 + 3) do 100 ml zřed.  $\text{HNO}_3$  různé molarity (pro stanovení kyseliny křemičité).

V některých případech nemůžeme ani velkou navážkou vzorku dosáhnout toho, aby v analyzovaném roztoku byla stanovovaná složka v minimální potřebné koncentraci, např. při stanovení síranů v popílku nebo škváře [41]. V tomto případě přidáme k roztoku či výluhu vzorku např. 50 mg  $\text{SO}_3$  ve formě standardního roztoku  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a toto množství pak při výpočtu odečteme.

### Kalibrační grafy

Ať již získáváme výsledky měření jakýmkoliv způsobem (číslicový milivoltmetr, graf ze zapisovače, tiskárna), základem zůstávají kalibrační grafy, sestrojené pomocí standardních vzorků či roztoků. Závislost  $\Delta T$  na obsahu stanovované složky má převážně lineární charakter až do té její koncentrace, pokud stačí číidlo. Je-li výjimečně kalibrační graf křivkou, jde zpravidla o reakce s neúplným průběhem při vyšších koncentracích stanovované složky, kdy již není číidlo v dostatečném přebytku. V některých případech se proto doporučuje používat dva kalibrační grafy, jeden pro nižší a druhý pro vyšší koncentrace. Při přípravě

roztoků standardů většinou přidáváme i ostatní základní složky přítomné v analyzovaných vzorcích, které více či méně ovlivňují jednak tepelnou kapacitu analyzovaných roztoků, jednak i vlastní reakční teplo (viz dále).

Nutno poznamenat, že hodnota molárního reakčního tepla, určující strmost kalibrační přímk, je závislá na teplotě, která ovlivňuje rozpustnost sraženin, disociaci komplexů atd. Proto je nutné provádět měření roztoků standardů i stanovovaných vzorků při pokud možno stejné teplotě. Bylo např. zjištěno [41], že při termochemickém stanovení síranů způsobuje teplotní rozdíl 1 °C rel. chybu 0,2 %.

## VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

### a) Z hodnot kalibračního grafu

Při zvoleném napětí na můstek, které určuje citlivost měření, provedeme obvykle 5 kalibračních měření s např. 0—20—40—60—80 mg stanovované složky ve formě standardního roztoku; většinou přidáme v odpovídajících koncentracích též ostatní hlavní složky přítomné ve vzorku analyzovaného materiálu ke kompenzaci efektu matrice, podle předpisu upravíme alkalitu či aciditu, podle potřeby ochladíme nebo ohřejeme přibližně na laboratorní teplotu a doplníme po značku vodou v odměrné baňce. Po vytemperování (u Entalpiografu ve vodní lázni) se postupně analyzuje všech pět vzorků a nalezené hodnoty se vynesou do grafu závislosti odečtené hodnoty výchylky v mV ( $\triangleq \Delta T$ ) na koncentraci stanovované složky. Tento kalibrační graf platí pro dané zařízení a napětí na můstek s příslušnými termistory; při jejich event. výměně sestrojíme kalibrační graf znovu.

Z kalibračního grafu určíme regresní koeficient  $b$  (v mV resp.  $\Delta T$  ve °C připadající na 1 mg stanovované složky) i hodnotu slepého stanovení  $a$ , danou úsekem, který vytíná kalibrační přímk na ose pořadnic, takže výsledek, obsah stanovované složky  $x$ , vypočítáme z lineárního vztahu

$$y = a + bx,$$

kde  $y$  je hodnota v mV ( $\triangleq \Delta T$ ), získaná při reakci množství  $x$  stanovované složky v daném objemu analyzovaného roztoku. Hodnoty koeficientů  $a$  i  $b$  je možno vložit do paměti kalkulačky a slouží při všech dalších měřeních vzorků s neznámým obsahem dané složky. Při analýze na maďarském Dithermanalu (s Thermostatem nebo počítačem) jsou tyto hodnoty součástí programu postupu stanovení s vyhodnocením.

Při analýze sérií obdobných vzorků se doporučuje občas zařadit vzorek o známém obsahu stanovované složky (standard) pro kontrolu práce personálu.

Je výhodné, je-li obsah stanovované složky v analyzovaném neznámém vzorku uvnitř intervalu koncentrací zvolených pro sestavení kalibrační křivky; extrapolace mohou být zatíženy jistou chybou.

Sérii standardů se stoupajícím známým obsahem hledané složky lze připravit i tak, že se odváží např. pětkrát totéž množství příslušného vzorku s pokud možno nižším obsahem hledané složky a k nim se přidá stoupající množství stanovované složky ve formě standardního roztoku. Tím máme ve všech měřených vzorcích stejný efekt matrice.

Je též možné navažovat stoupající množství standardu, avšak tento postup je již méně výhodný.

Je-li vliv matrice zanedbatelný, odměřuje se pouze stoupající objem roztoku standardu vhodné koncentrace, nejčastěji přesnou byretou.

### b) Metoda standardního přídavku

Odvážíme dvakrát stejné množství vzorku ( $m$  gramů) a k jedné navážce přidáme vhodné množství standardního roztoku se známým obsahem stanovované složky  $m_s$  gramů. Hodnoty teplotních impulsů budou  $a$  mV pro samotný vzorek a  $b$  mV pro vzorek s  $m_s$  gramů standardu.

Obsah hledané složky v procentech  $x$  vypočítáme podle vztahu

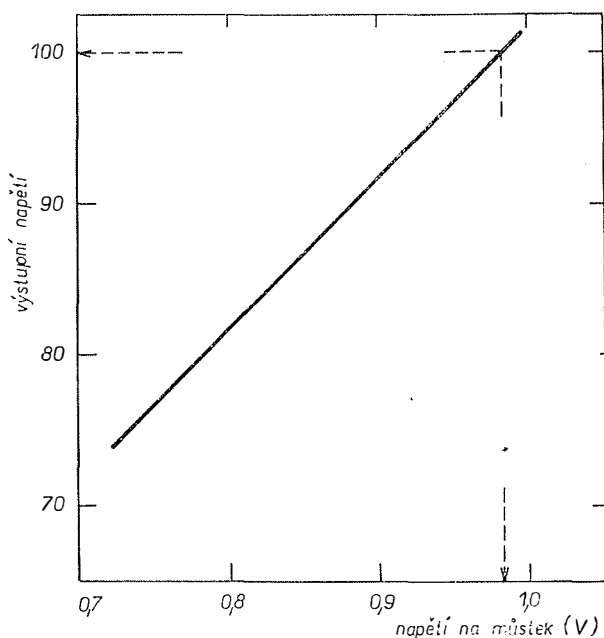
$$x = \frac{am_s \cdot 100}{(b - a)m} \quad [\% \text{ hledané složky}].$$

Každé stanovení provádíme zpravidla dvakrát.

### c) Odečtení výsledků na číslicovém voltmetru přímo v požadovaných jednotkách koncentrace

Novodobé měřicí přístroje jsou běžně vybavené minipočítačem s mikroprocesory, číslicovým displejem a tiskárnou. Do programu se vloží stanovená data pro automatické provedení jednotlivých kroků příslušné analýzy včetně údajů pro výpočet výsledků.

Aby i u levnějších přístrojů vybavených pouze číslicovým milivoltmetrem bylo možno odečítat na displeji přímo výsledek, např. v procentech hledané složky, je nutno buď pro daný postup analýzy a navážku zvolit vhodné napětí na můstek anebo na výstup z můstku zařadit dělič napětí, s výhodou v podobě víceotáčkového potenciometru (např. Aripot) s aretací.



Obr. 7. Stanovení napětí na můstek umožňující odečítání obsahu použitého CaO v páleném vápně na digitálním displeji přímo v procentech (pro navážku vzorku 0,5 g).

Prvou možnost objasníme na příkladu stanovení obsahu použitelného vápna v technickém páleném vápně [21]. Ke kalibraci použijeme CaO p. a., který vždy před navazováním přežíhneme, anebo výhodněji ekvivalentní množství ZnO či TRISu, které dávají reprodukovatelnější výsledky [65]. Navážky okolo 0,5 g analyzujeme při různém napětí na můstek, změřenou hodnotu reakčního impulsu přepočteme přesně na 0,5 g a z grafu (viz obr. 7) stanovíme, že při dodržení vždy stejné navážky 0,500 g a stanoveného postupu na daném zařízení lze odečítat obsah použitelného CaO přímo v procentech při napětí na můstek 0,982 V. Možný by byl i opačný postup, tj. ponechat stálé napětí na můstek a stanovit příslušnou hmotnost navážky, např. napětí 1,00 V při navážce 0,482 g.

Pokud volíme dělič, ukázalo se výhodné zařadit na výstup pevný, stabilní odpor vhodné hodnoty do série s víceobrátkovým Aripotem např. 5 k, s výhodou s aretací. Pro stanovení každé jednotlivé složky určeným postupem pak experimentálně stanovíme příslušnou hodnotu odporu na tomto děliči. Lze ovšem pracovat při stále stejném, v podstatě libovolném napětí i stejné navážce a tuto korekci (násobení přepočítacím faktorem) provést počteně po skončení měření.

### Hodnoty reakčních tepel, kalibrace měření

Tak jako pro spektrofotometrická stanovení má základní význam hodnota molárního absorpčního koeficientu příslušné barevné sloučeniny, určující citlivost daného měření, je to u termochemických metod hodnota molárního či měrného reakčního tepla (reakční entalpie) udávaná nejčastěji v  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  příp. v  $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  nebo v  $\text{J} \cdot \text{mg}^{-1}$ .

Je překvapující, že tato data v literatuře často chybí i pro zcela běžné reakce, četné údaje se zase navzájem velmi liší. V této oblasti zbývá tedy ještě vykonat mnoho experimentální práce.

Úvodem nutno předeslat, že obdobně jako hodnoty součinnosti nebo redoxních potenciálů, je i změna entalpie  $\Delta H^\circ$  (integrální molární reakční teplo za stálého tlaku) závislá na složení roztoku, především vzhledem ke komplexnosti dějů při jakýchkoliv reakcích v roztocích. Náзор, že hodnota reakčního tepla není žádnou řádnou termodynamickou konstantou [47], by ve své podstatě zpochybňoval celou termochemii a nemůže naprosto obstát.

Kalibrace termochemických měření se provádí dvěma způsoby, a to buď srovnáním se známou hodnotou reakčního tepla vhodné standardní reakce nebo elektricky.

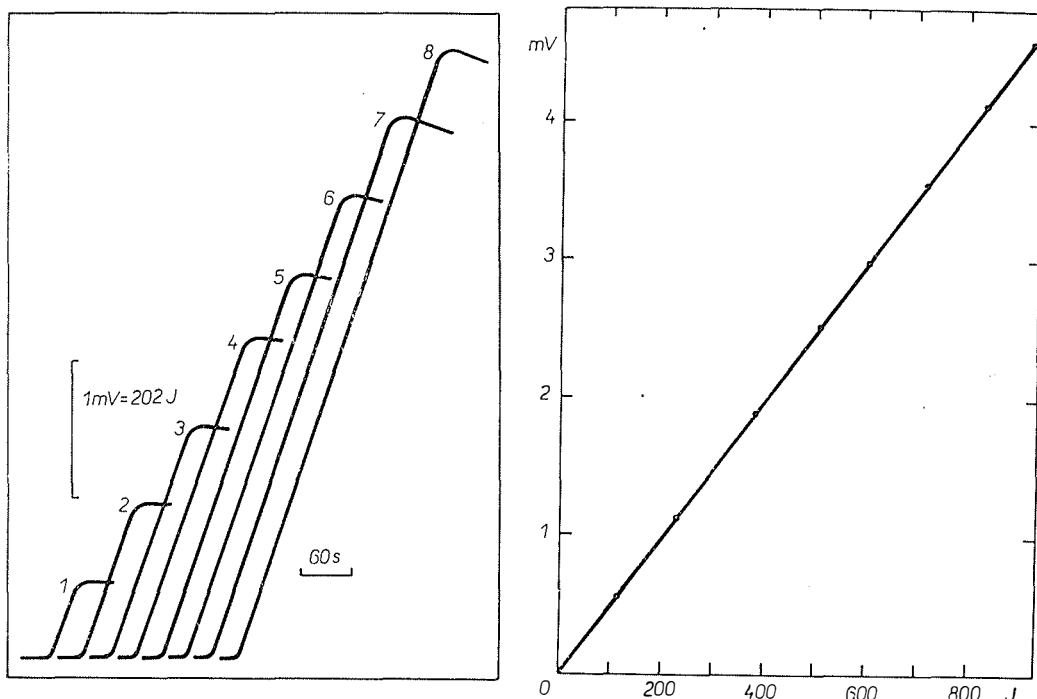
Jako srovnávací reakce se používá nejčastěji neutralizace silné kyseliny silnou zásadou [48], [49], rozpouštění KCl nebo TRIS [50]—[52], popř. ZnO [52]. Pokud jde o velmi zředěné roztoky, měrná tepla srovnávacího i měřeného roztoku po proběhlých reakcích se liší jen velice málo a tehdy je tato metoda použitelná.

Ve všech ostatních případech, kterých je velká většina, je nutno dávat přednost elektrické metodě. Před provedením vlastní reakce zasuneme do roztoku odporové topné tělísko a kalibraci topením provádíme v poreakčním roztoku. Topné tělísko je z manganinového drátku v tenké teflonové trubičce vyplněné silikonovým olejem [54], odpor tělíska je teplotně stálý a má hodnotu 20 až 50 ohmů. Přívodní drátky jsou z mědi, místa spojů obou kovů musí být ponořena v analyzovaném roztoku. Napájejí se ze stabilizátoru proudu nebo napětí. Doba topení odečtená s přesností na 0,01 s se měří s výhodou elektronickými stopkami na bázi křemenného krystalu [55]. Při kalibraci se snažíme imitovat průběh vlastní reakce v časové

závislosti topením co možná nejvěrněji pro omezení vlivu výměny tepla s okolím na minimum. Měří se zpravidla čtyřikrát při různé době topení, dodaná energie vypočítaná podle vzorce

$$Q = \frac{U^2 t}{R} \quad [\text{J}]$$

se vynese do grafu proti hodnotě výstupního napětí v mV a vypočítá se, že při daném napětí na můstku odpovídá 1 mV výstupního napětí např. 202,0 J (obr. 8).



Obr. 8. Tepelné kalibrační impulsy odporovým topným tělískem při různé době topení (a) a kalibrační přímka závislosti dodané energie v joulech na výstupním napětí v mV (b).

Na tomto základě lze kalibrační grafy udávající závislost výstupní hodnoty v mV nebo reakcí vzniklého teplotního rozdílu  $\Delta T$  ve  $^{\circ}\text{C}$  na koncentraci reagující složky  $c$  upravit na závislost

$$Q = k \cdot c$$

a nanášet na osu pořadnic množství tepla  $Q$  v joulech, uvolněné danou reakcí.

#### PERSPEKTIVY DALŠÍHO ROZVOJE METODY

Díků rostoucí potřebě rychlých analytických a zkušebních metod a pronikavému pokroku v přístrojové a výpočetní technice dochází v současné době k velmi slibnému rozvoji termochemické analýzy, což dokumentuje každoročně stoupající počet publikací tohoto oboru i zprávy z monotematických seminářů termoche-

mické analýzy v Geře, NDR (1977) a v Budapešti 1980 [57]. Vzhledem k svému charakteru (měření reakčního tepla) našla tato metoda rychle uplatnění téměř ve všech odvětvích našeho průmyslu i vědy, poněvadž umožnila celou řadu takových stanovení a sledování, která by jinými způsoby byla obtížná nebo dokonce nemožná.

Vývoj přístrojové techniky směřuje téměř jednoznačně k nákladným, spolehlivě pracujícím automatickým přístrojům, které jsou výhodné též z komerčního hlediska. Zapomíná se zcela na sériovou výrobu jednodušších přístrojů pro menší provozy, zvl. k provádění jednoduchých zkoušek. Tato zařízení vyvinula katedra chemie VUT v Brně a několik těchto přístrojů pro různé účely termochemické analýzy pracuje v různých laboratořích spolehlivě již řadu let. S ohledem na naléhavou potřebu jednoduchých zkušebních metod při kontrole jakosti různých surovin a výrobků, ve stavebnictví, např. popílku, vápna, cementu, siliky apod., lze očekávat obrat k lepšímu i ve výrobě přístrojové techniky.

Termochemická metoda využívá nejrůznějších typů chemických reakcí podle účelu měření, stanovení či zkoušky. Umožňuje sledovat reakce i v časové závislosti

Tabulka I

Hodnoty molárních reakčních tepel některých běžnějších reakcí při 25 °C

| Reakční schéma                                                                                                     | $\Delta H^\circ$<br>[kJ · mol <sup>-1</sup> ] | Literatura |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------|
| HClO <sub>4</sub> + NaOH                                                                                           | —55,8                                         | [48]       |
| HNO <sub>3</sub> + NaOH                                                                                            | —56,85 až —58,52 <sup>a</sup>                 | [49]       |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + NaOH                                                                              | —42,6                                         | [5]        |
| ZnO + HCl                                                                                                          | —63,1                                         | [53]       |
| TRIS + HCl                                                                                                         | —29,7                                         | [52]       |
| Ba <sup>2+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → BaSO <sub>4</sub> + H <sup>+</sup>                              | —46,9                                         | [41]       |
| Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → AgCl                                                                           | —65,6                                         | [5]        |
| H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> + HF → [SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>                                           | —165,1                                        | [64]       |
| [SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> + K <sup>+</sup> → K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>                               | —65,2                                         | [64]       |
| Ce <sup>4+</sup> + Fe <sup>2+</sup> → Ce <sup>3+</sup> + Fe <sup>3+</sup>                                          | —102,0 <sup>b</sup>                           | [59]       |
| Mn <sup>2+</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → MnO <sub>2</sub>                                                | —120,4                                        | [61]       |
| Mn <sup>2+</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + F <sup>-</sup> → [MnF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>              | —297,6                                        | [61]       |
| Cr <sup>3+</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> → CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | —206,8                                        | [62]       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + NH <sub>2</sub> OH → Cr <sup>3+</sup> + N <sub>2</sub> O            | —437,4 <sup>c</sup>                           | [62]       |
| Ca <sup>2+</sup> + EDTA                                                                                            | —23,4                                         | [58]       |
| Mg <sup>2+</sup> + EDTA                                                                                            | +20,1                                         | [58]       |
| Pb <sup>2+</sup> + EDTA                                                                                            | —53,1                                         | [58]       |
| Al <sup>3+</sup> + EDTA                                                                                            | +45,6                                         | [4]        |
| HgBr <sub>2</sub> + 2 Br <sup>-</sup> → [HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>                                         | —20,8                                         | [60]       |

a Různá koncentrace NaOH

b V 0,1 M — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

c Počítáno na 1 mol Cr<sup>VI</sup>

(kinetiku dějů), jindy zase výsledek rychlého stanovení umožní potřebný zásah ještě do výrobního procesu. Stále stoupajícího rozšíření nachází termochemická analýza velkých sériích vzorků, a to zvl. při stanovení složek, které by jinými způsoby trvalo příliš dlouho, např. síranů,  $\text{SiO}_2$  apod. Aplikacní možnosti této progresivní metody, zvl. v oboru silikátů a stavebních hmot, jsou v současnosti v plném rozvoji a lze očekávat, že v brzké době termochemická analýza podstatně většího rozšíření, jaké jí poprávu náleží.

# Literatura

- [1] Howard H.: J. Soc. Chem. Ind. (London) 29, 3 (1910).
- [2] Dutoit P., Grobet E.: J. Chim. Phys. 19, 324 (1922).
- [3] Tyrrel H. J. V., Beezer A. E.: *Thermometric Titrimetry*. Chapman & Hall, London 1968.
- [4] Bark L. S., Bark S. M.: *Thermometric Titrimetry*. Pergamon Press, London 1969.
- [5] Vaughan G. H.: *Thermometric and enthalpimetric titrimetry*, Van Nostrand + Reinhold, London 1973.
- [6] Barthel J.: *Thermometric Titrations*. Wiley, New York 1975.
- [7] Eatough D. J., Christensen J. J., Izatt R. M.: *Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry*. Brigham Young University Press, Provo (Utah) 1973.
- [8] Štráfelda F., Křofťová J.: Sborník Vys. školy chemickotechnologické, Analyt. chemie 2, 167 (1967).
- [9] Wasilewski J. C., Pei P. T., Jordan J.: Anal. Chem. 36, 2131 (1964).
- [10] Brandštetr J., Malinger M., Kupec J.: Bulletin of the Technical University in Brno 1973, p. 37.
- [11] Carr P. W.: Critical Reviews in Analytical Chemistry 2, No 4, 491 (1971).
- [12] Sajó I.: Kohászati Lapok 12, 287 (1957); C. 130, 1924 (1959).
- [13] Sajó I., Ujvári J.: Z. anal. Chem. 202, 177 (1964).
- [14] Sajó I.: Journal of Thermal Analysis 1, 221 (1969).
- [15] Sajó I.: *Termometriá*. Műszaki könyvkiadó, Budapest 1971 (v maďarštině).
- [16] Huleja J.: Chem. listy 74, 897 (1980).
- [17] Hagedorn F., Peuschel G., Weber R.: Analyst 100, 810 (1975).
- [18] Hagedorn F.: Kali u. Steinsalz 8, 20 (1980).
- [19] Brandštetr J.: J. Thermal Analysis 21, 281 (1981).
- [20] Brandštetr J.: Zpráva stát. výzk. úkolu č. IV—3—3/14, část 3, str. 93. VUT Brno-FAST, 1974.
- [21] Brandštetr J., Pleva M.: Čs. pat. 203 664 (1980).
- [22] Brandštetr J., Huleja J., Kovařík J., Rovanníková P.: Zpráva stát. výzk. úkolu č. IV—2—3/8, část 3, str. 4. VUT Brno-FAST, 1980.
- [23] Brandštetr J., Kupec J.: Zpráva stát. výzk. úkolu č. IV—2—3/8, část 1, str. 7, VUT Brno-FAST, 1977.
- [24] Strauss H.: Chem. Technik 29, 685 (1977).
- [25] Brandštetr J., Huleja J., Kupec J.: Čs. patent 208 950 (1981).
- [26] Malinger M., Brandštetr J.: Knihnice odborných a vědeckých spisů VUT Brno B-44, 257 (1974).
- [27] Rovnaníková P.: Kandidátská disert. práce. VUT Brno-FAST, 1980.
- [28] Rovnaníková P., Brandštetr J.: Stavivo 59, 484 (1981).
- [29] Brandštetr J.: Knihnice odborných a vědeckých spisů VUT Brno, A-27, 17 (1932).
- [30] Kratěnová M.: Diplomová práce. VUT Brno-FAST, 1980.
- [31] Brandštetr J., Žáková H., Prudířová T.: Studentská fakultní vědecká konference (SVOČ). VUT Brno-FAST, duben 1981.
- [32] Brandštetr J., Huleja J., Rovnaníková P.: Čs. patent 204 477 (1981).
- [33] Brandštetr J., Žáková H.: Zpráva stát. výzk. úkolu č. IV—2—3/8, část 2, str. 101. VUT Brno-FAST, 1979.
- [34] Sajó I.: Referát na II. semináři termochemické analýzy. Budapest, září 1980.
- [35] Jacimirskij K. B.: *Termochimija komplexnyh sojedinenij*. AN SSSR, Moskva 1951. V německém překladu Akademie Verlag, Berlin 1956.
- [36] Krestov G. A.: *Termodinamika ionnyh processov v rastvorach*. Chimija, Leningrad 1973.
- [37] Miščenko K. P., Poltorackij G. M.: *Termodinamika vodnyh i nevodnyh rastvorov elektrolitov*. Chimija, Leningrad 1976.

- [38] Sajó I., Sipos B.: Zement-Kalk-Gips [3], 111 (1971).
- [39] Sajó I.: dosud nepublikováno.
- [40] Sajó I.: *J. Thermal Analysis* 1, 349 (1960).
- [41] Brandštetr J., Huleja J., Voborský Z.: *Stavivo* 58, 468 (1980).
- [42] Sajó I., Brandštetr J.: *Thermochim. Acta* 37, 325 (1980).
- [43] Brandštetr J.: *Z anal. Chem.* 254, 34 (1971).
- [44] Dancsi Z., Trischler F.: *Z. anal. Chem.* 256, 129 (1971).
- [45] Doering K.: *Z. anal. Chem.* 276, 267 (1975).
- [46] Novotná A.: Dipl. práce. VUT Brno-FAST, 1976.
- [47] Akstinat M. H.: *Thermochim. Acta* 19, 173 (1977).
- [48] Eatough D. J., Christensen J. J., Izatt R. M.: *J. Chem. Thermodynamics* 7, 417 (1975).
- [49] Simeon V., Ivičič N., Tkalčec M.: *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* 78, 1 (1972).
- [50] Prosen E. J., Kilday M. V.: *Journal of Research NBS-A. Phys. and Chem.*, 77A, [5] 581 (1973).
- [51] Montgomery R. L. et alii: *J. Chem. Thermodynamics* 9, 915 (1977).
- [52] Rychlý R., Pekárek V.: *J. Chem. Thermodynamics* 9, 391 (1977).
- [53] Berg R. L., Vanderzee C. E.: *J. Chem. Thermodynamics* 7, 229 (1975).
- [54] Huleja J., Brandštetr J., Rovnaník E.: *Bulletin of the Technical University in Brno*, s. 135 (1974).
- [55] Kutil M., Brandštetr J.: *Zpráva stát. výzk. úkolu č. IV—3—3/14, část 3, str. 26.* VUT Brno-FAST, 1974.
- [56] Brandštetr J., Sajó I., Kupec J.: *Chem listy* 68, 640 (1974).
- [57] Brandštetr J.: *Chem. listy* 75, 559 (1981).
- [58] Jordan J., Alleman T. G.: *Anal. Chem.* 29, 9 (1957).
- [59] Barthel J., Schmahl N. G.: *Z. anal. Chem.* 207, 81 (1965).
- [60] Becker F. et alii: *Z. physik. Chem.* 37, 52 (1963).
- [61] Brandštetr J., Šapáková P., Huleja J.: *Collection Czech. Chem. Commun.* 37, 2149 (1972).
- [62] Brandštetr J., Huleja J., Sajó I.: *Hutnické listy*, v tisku.
- [63] Sajó I.: *Hungar. Sci Instruments* 51, 1 (1981).
- [64] Huleja J., Brandštetr J.: *Zpráva výzk. úkolu č. F 14/1971.* Katedra chemie FAST VUT Brno, 1971.
- [65] Brandštetr J.: *Stavivo*, v tisku.