



CH 682 769 A5

①9



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①1 CH 682 769 A5

⑤1 Int. Cl.⁵: G 01 N 25/20**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①2 **PATENTSCHRIFT** A5

②1 Gesuchsnummer: 2353/91

②2 Anmeldungsdatum: 09.08.1991

②4 Patent erteilt: 15.11.1993

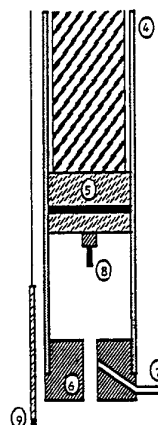
④5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1993⑦3 Inhaber:
Dr. phil.nat. Hans Peter Stauffer, Bern⑦2 Erfinder:
Stauffer, Hans Peter, Dr. phil. nat., Bern⑤4 **Vorrichtung zur Messung kalorimetrischer Daten, insbesondere der thermometrischen Titration.**

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung für kalorimetrische Messungen in wässrigen und nichtwässrigen Systemen. Insbesondere lassen sich damit thermometrische Titrations durchföhren.

Die beim Vermischen von Lösungen resultierenden Wärmeeffekte werden am Ort der Zugabe kleiner Inkremente von Reagenslösung gemessen. Dies geschieht, indem der Mischungsvorgang in einem teilweise abgegrenzten Bereich einer Mess-Sonde stattfindet.

Die Mess-Sonde besteht aus einem beweglichen Kolben (5) in einem Zylinder, wobei, bei jedem Kolbenhub, Reagenslösung zudosiert und in der Nähe der Durchmischungszone die Wärmeeffekte mit einem thermischen Sensor (8) registriert werden.

Man erhält im Falle der thermometrischen Titration eine Reihe von immer geringer werdenden Signalen, die für die Datenverarbeitung ohne weiteres verwertbar sind.



CH 682 769 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Messung kalorimetrischer Effekte in Lösungen, ohne dass ein Kalorimetersystem im herkömmlichen Sinn verwendet wird. In einem halbabgeschlossenen Bereich wird, am Ort der Durchmischung von zwei Lösungen, der Wärmeeffekt gemessen. Durch diese neuartige Anordnung entfallen die aufwendigen technischen Lösungen, wie sie für adiabatische oder Wärmeflusskalorimeter üblich sind. Es ist also ein besonderes Merkmal der beschriebenen Vorrichtung, dass in einem beliebigen Gefäss, ohne thermische Isolierung oder Verkleidung, mit Thermoelementen, Titrationsen durchgeführt werden können.

Im besonderen für die thermometrische Titration wurden bis jetzt generell thermisch isolierte Behälter verwendet und die, mit zunehmender Reagenszugabe, resultierende Temperaturänderung registriert. Hierbei versucht man, durch möglichst effektive Durchmischung, die Reaktionsenergien im System rasch und gleichmässig zu verteilen. Diese Ausgleichsvorgänge reduzieren die Grösse der thermischen Effekte, entsprechend der resultierenden Verdünnung.

Wenn einer Lösung ein Reaktionspartner in kleinen Inkrementen zudosiert wird, so entsteht am Eintragungsort ein Temperatureffekt, der sich aus den Parametern Reaktionsenthalpie, Mischungsenthalpie und Wärmekapazität des Systems zusammensetzt.

Gegenstand der Erfindung, gemäss der in den Ansprüchen 1 bis 6 definierten Vorrichtung, ist nun eine Mess-Sonde, die die Zone der Durchmischung abgrenzt, indem typischerweise 1–4 ml aus der Vorlage durch einen Kolbenhub in das Rohr der Sonde hochgezogen und gleichzeitig mit Reagens (typischerweise 50–200 μ l) vermischt werden. Die Form der Mischzone ist so gestaltet, dass Diffusion und Vermischung mit dem Rest des Systems verzögert sind, damit eine örtliche Temperaturspitze gemessen werden kann. Wenn dieser Vorgang wiederholt wird, erhält man eine Folge von Signalen abnehmender Intensität, die alle Informationen bezüglich einer thermometrischen Titration enthalten.

Korrekturen für die Temperaturänderung in der Vorlage und für den Gang des kalorimetrischen Systems (Reibungswärme des Kolbens, Rührwärme) können über thermische Sensoren erfasst und mit den bekannten Methoden der Elektronik bzw. der Datenverarbeitung kompensiert werden.

Es ist ein weiteres Merkmal der erfindungsgemässen Vorrichtung, dass durch geeignete Auswahl der Werkstoffe (z.B. Fluorkohlenwasserstoffpolymere – PTFE) Messungen in korrosiven (z.B. Fluorwasserstoffsäure) und organischen (z.B. Essigsäure, Pyridin) Medien möglich sind.

Mit einer einzigen Vorrichtung kann demnach das ganze Gebiet der Massanalyse, nämlich Acidimetrie, Komplexometrie, Fällungs- und Redox titrationen in allen üblichen Lösungsmitteln abgedeckt werden.

Die Erfindung soll nun an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden, unter Hinweis auf die beliebigen Abbildungen:

Fig. 1 Schematische Darstellung der Titrationsvorrichtung.

Fig. 2 Detail der Messzelle

Fig. 3 Signalfolge bei der thermometrischen Titration

Fig. 1 gibt einen Überblick zur experimentellen Anordnung, wobei darauf hinzuweisen ist, dass das Gefäss mit der Vorlage nicht durch die Apparatur abgedeckt werden muss. In unserem Fall erfolgt die Bewegung des Kolbens (5) über eine Stange an einer rotierenden Scheibe (2) angetrieben durch einen Elektromotor (1). Im gegebenen Fall verwendeten wir als Vorlage (3) für die thermometrische Titration 60 ml einer Lösung mit $C(HCl) = 0,0083 \text{ mol/L}$.

In Fig. 2 haben wir die eigentliche Mess-Sonde mit einem Hubvolumen für die Mischzone von ca. 4 ml. Der Kolben (5) und der Verschlusskopf (6) sind aus Teflon gearbeitet, während der Zylinder aus einem Glasrohr besteht. Der Innenthermistor (8) und der Aussenthermistor (9) sind als zwei Arme einer Wheatston'schen Brücke geschaltet und ermöglichenden Abgriff eines Signals das der Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsraum und Vorlage entspricht. Die Reagenszugabe erfolgt während des Ansaugvorganges durch die Reagenskapillare (7).

Ein Zyklus mit Hub – Reagenszugabe – Ausgleich im Mischraum – Entleerung dauert typischerweise 20 s.

In Fig. 3 ist die Titrationskurve (10) dargestellt, wenn die oben erwähnte Vorlage von HCl-Lösung mit Inkrementen von 0,050 ml Reagens, $C(NaOH) = 0,50 \text{ mol/L}$, titriert wird. In der gleichen Darstellung ist die Absoluttemperatur (11) aufgetragen, gemessen mit einem Platin-Widerstandsthermometer.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Messung der thermischen Effekte, die aus der Durchmischung von zwei Flüssigkeiten resultieren, dadurch gekennzeichnet, dass sie derart ausgebildet ist, dass die eine als Reagens wirkende Flüssigkeit lokal einem, zumindest teilweise durch Wandungen begrenzten, Teilvolumen der andern Flüssigkeit stufenweise zuführbar ist und dass ein aktives Messelement zur Erfassung der thermischen Effekte im Teilvolumen angeordnet ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form einer angenähert stabförmigen Sonde ausgebildet ist und einen beweglichen Kolben zum Ansaugen eines definierten Volumens aufweist, das gleichzeitig über eine Mikrodosiervorrichtung mit Reagens vermischt wird.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reagenszuführung über Mittel, z.B. einen Kanal, zur Angleichung der Reagentemperatur an die Temperatur der andern Flüssigkeit im Teilvolumen erfolgt.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Messelement ein Thermistor ist, der sowohl erlaubt den Temperatureingang der Sonde ohne Reagenszufuhr, d.h. die

dissipative Erwärmung, wie mit Reagenszufuhr im Teilvolumen zu messen.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Sonde, z.B. im beweglichen Kolben, ein elektrischer Heizwiderstand eingebaut ist, der zur Durchführung einer Absoluteichung der thermischen Effekte eingesetzt werden kann.

5

6. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Teilvolumen auf pneumatischem Weg in die Sonde hochgezogen wird.

10

7. Verfahren zur Endpunktbestimmung bei thermometrischen Titrationsen mit einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Signale des Messelementes derart über eine elektronische Datenverarbeitung ausgewertet werden, dass entweder

15

– die abnehmende Intensität der einzelnen Signale benutzt wird, um durch Extrapolation den Endpunkt zu ermitteln, und/oder

20

– die Extremwerte der Signalfolge mit einer Hüllkurve verbunden und in eine Titrationskurve transformiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7 zur Messung der kalorimetrischen Daten in Flüssigkeiten mit einer Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass nach vorgängiger Eichung der Sonde mit der Widerstandsheizung Verdünnungs-, Mischungs- und/oder Reaktionsenthalpien bestimmt werden.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

3

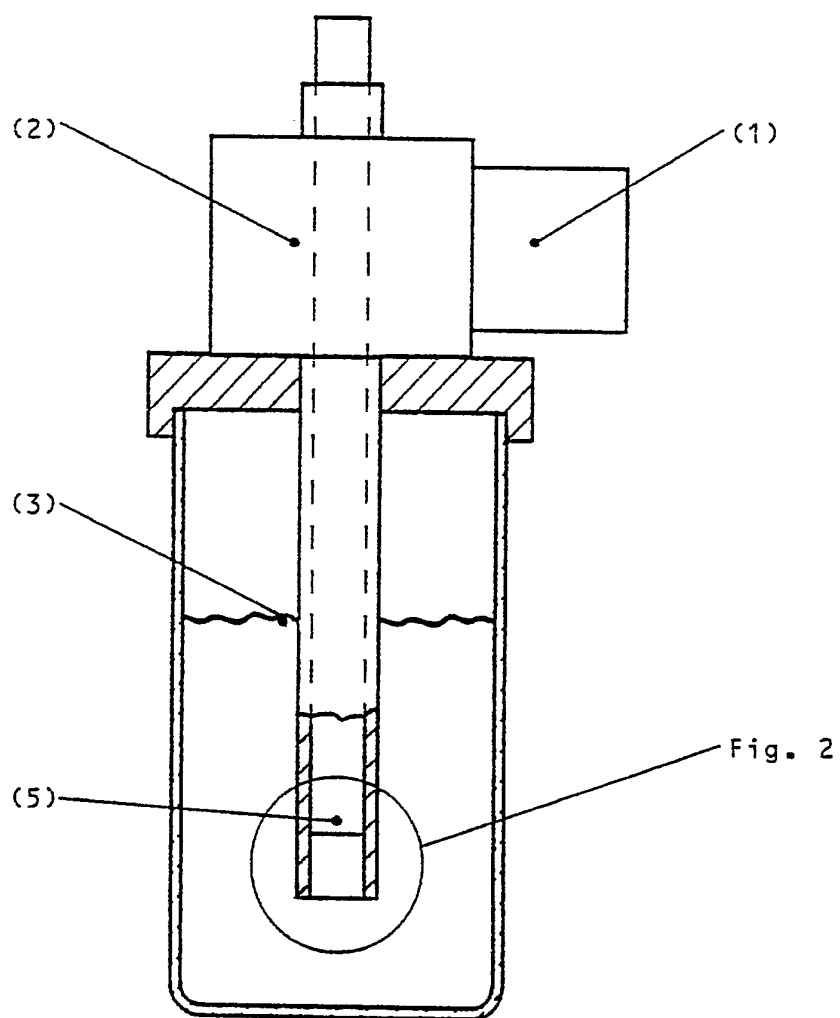


Fig. 1

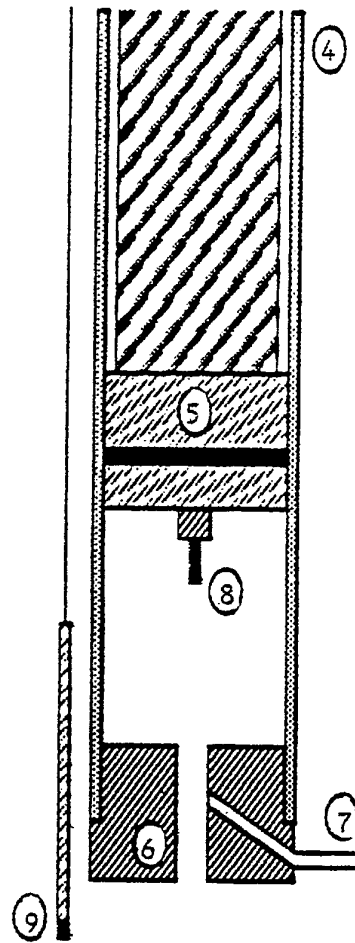


Fig. 2

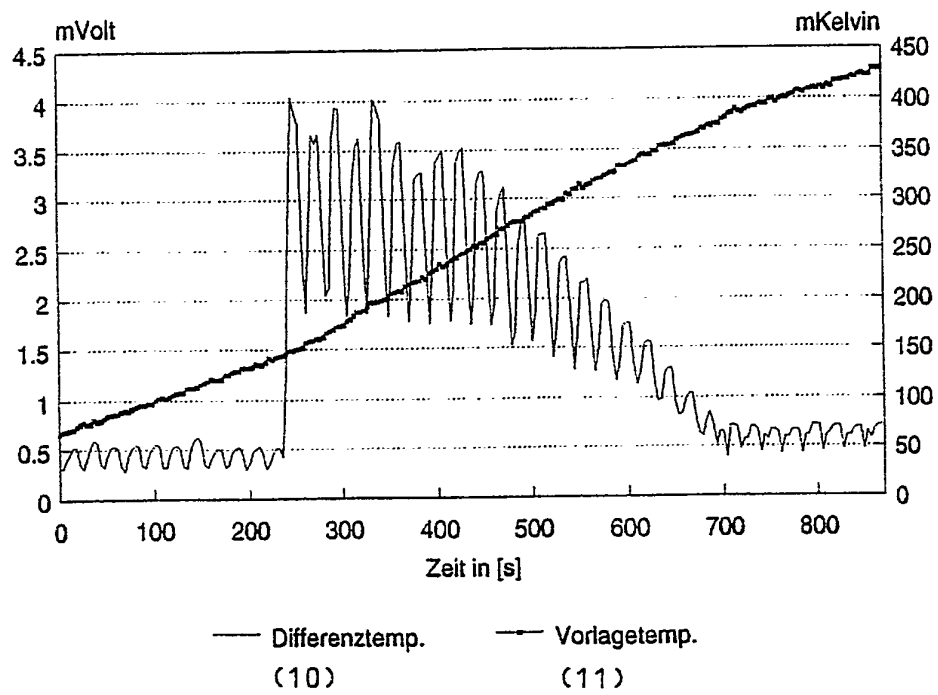


Fig. 3