

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

**VÝVOJ A VYUŽITÍ ELEKTROCHEMICKÉHO
DETEKTORU PRO ANALÝZU PRODUKTŮ
SPALOVÁNÍ ČESKÉHO UHLÍ**

**Development and Use of Electrochemical
Detector for Analysis of Czech Coal
Combustion Products**

Diplomová práce
studijního oboru analytická chemie

Praha 2010

Martin Sokol

Abstrakt:

Práce se věnuje elektrochemickému stanovení směsi HNO_3 a H_2SO_4 v roztoku, který vzniká při kalorimetrickém stanovení spalného tepla uhlí podle normy ČSN ISO 1928. Množství vzniklých kyselin je potřeba zjistit kvůli přepočtu spalného tepla na výhřevnost. Norma předepisuje klasické titrační metody, které jsou zdlouhavé. Zde bylo použito vodivostní a iontově-selektivní stanovení, které analýzu roztoku podstatně zkrátilo. Celková vodivost roztoku byla měřena 4-elektrodovým měřičem, HNO_3 byla měřena dusičnanovou ISE pomocí metody standardního přídávku. Kyselina sírová potom byla dopočítávána zpětně pro danou teplotu. Byly změřeny kalibrační a teplotní závislosti a provedena analýza laboratorně připravených i reálných vzorků. Celkově byla ověřena použitelnost metodiky pro budoucí automatický analyzátor.

Klíčová slova: 4-elektrodová vodivost, dusičnanová ISE, spalné teplo, uhlí, kyselina dusičná, kyselina sírová.

Abstract:

This work examines an electrochemical determination of mixed nitric and sulphuric acid solution that is formed during calorimetric determination of gross calorific value of coal carried out under the ISO 1928:1995 standard. Knowing the amount of these acids is necessary for calculating net calorific value. The named standard only allows use of volumetric methods which are time-consuming. Conductivity and ion-selective measurements were used here which significantly shortened analysis time. Overall conductivity measurement was taken with a 4-electrode meter while nitric acid was measured with a nitrate ISE by known addition method. Sulphuric acid was then calculated according to actual temperature. This research has defined the calibration relations and temperature effect. Several simulated and real-world samples were analysed and the method was evaluated for a possible use in a future automated analyser.

Keywords: 4-electrode conductivity, nitrate ISE, calorific value, coal, nitric acid, sulphuric acid.

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele RNDr. Karla Nesměráka, Ph.D. a školitele-konzultanta Doc. RNDr. Svatopluka Civiše, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

Jsem si vědom 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 1.8.2010

.....

Poděkování

Děkuji svým školitelům za cenné rady, připomínky a trpělivost během samotného měření a poté i zpracování této práce. Děkuji panu Duškovi z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR za pomoc s elektronikou a součástmi měřicí aparatury. Taktéž děkuji paní Havelcové z Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR v Praze za poskytnutí reálných vzorků.

Také bych rád poděkoval své rodině za veškerou pomoc a také materiální a duševní podporu během studia.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	7
1 ÚVOD	9
2 TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 CÍLE PRÁCE	10
2.2 PŘEHLED LITERATURY	11
2.2.1 NORMA ČSN ISO 1928	11
2.2.2 ČESKÉ A SVĚTOVÉ UHLÍ	12
2.2.3 IONTOVĚ SELEKTIVNÍ A REFERENTNÍ ELEKTRODA	15
2.2.4 VODIVOST	16
2.2.5 ANALYZÁTORY	17
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1 PŘIPRAVENÉ A REÁLNÉ VZORKY	22
3.2 CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	23
3.3 ELEKTRODOVÝ PÁR (ISE + SKE)	24
3.3.1 DUSIČNANOVÁ ISE	24
3.4 MĚŘICÍ APARATURA	25
3.4.1 VODIVOSTNÍ NÁDOBA	25
3.4.2 DRŽÁK ISE A REFERENTNÍ ELEKTRODY	28
3.4.3 MĚŘIČ VODIVOSTI A POTENCIÁLU	29
3.4.4 MĚŘIČ TEPLoty A TEPLoTNÍ ČIDLO	30
3.4.5 TOPNÝ PRVEK	31
3.5 METODIKA	33
3.5.1 STANOVENÍ DUSIČNANŮ	33
3.5.2 STANOVENÍ SMĚSI KYSELIN	34
3.6 MĚŘENÍ	36
3.6.1 KALIBRACE ISE	36
3.6.2 TEPLoTNÍ ZÁVISLOST MĚŘENÍ S ISE	37
3.6.3 STANDARDNÍ PŘÍDAVEK	38
3.6.4 DVOJÍ PŘÍDAVEK	38
3.6.5 VODIVOST SMĚSI KYSELIN	39
3.6.6 TEPLoTNÍ ZÁVISLOST VODIVOSTI	39

4	VÝSLEDKY A DISKUSE	40
4.1	KALIBRACE ISE	40
4.2	PŘÍDAVKOVÉ METODY	44
4.2.1	METODA STANDARDNÍHO PŘÍDAVKU.....	44
4.2.2	METODA DVOJÍHO PŘÍDAVKU	45
4.3	VODIVOST.....	46
4.3.1	ZÁKLADNÍ VODIVOSTNÍ MATICE	46
4.3.2	TEPLOTNÍ ZÁVISLOST VODIVOSTI	50
4.4	PŘIPRAVENÉ A REÁLNÉ VZORKY	54
4.4.1	LABORATORNĚ PŘIPRAVENÉ VZORKY	54
4.4.2	REÁLNÉ VZORKY.....	56
5	ZÁVĚR.....	61
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

A^d	obsah popela v bezvodém uhlí [hm. %]
A,B,C	parametry vodivostní paraboly
a,b,c	směrnice teplotních závislostí parametrů A,B,C
a_0,b_0,c_0	konstanty teplotních závislostí parametrů A,B,C
AC	střídavý elektrický proud
C^d	obsah uhlíku v bezvodém vzorku uhlí [hm. %]
c	koncentrace [mol/dm ³]
$c_{H_2SO_4}$	koncentrace H ₂ SO ₄ [mol/dm ³]
c_{HNO_3}	koncentrace HNO ₃ [mol/dm ³]
c_{KNO_3}	koncentrace KNO ₃ [mol/dm ³]
c_S	koncentrace standardu [mol/dm ³] v metodě dvojího přidavku
c_{st}	koncentrace standardu [mol/dm ³]
c_{vz}	koncentrace neznámého vzorku [mol/dm ³]
c_x	koncentrace neznámého vzorku [mol/dm ³] v metodě dvojího přidavku
DC	stejnoseměrný elektrický proud
E1-E4	vodivostní elektrody 1-4
E	potenciál elektrodového páru [mV]
ΔE	změna potenciálu elektrodového páru [mV]
EMS	elektromotorická síla
H^d	obsah vodíku v bezvodém vzorku uhlí [hm. %]
ISE	iontově selektivní elektroda
M	molarita roztoku [mol/dm ³]
M_r	relativní molekulová hmotnost
N^d	obsah dusíku v bezvodém vzorku uhlí [hm. %]
Q_s^d	spalné teplo bezvodého vzorku uhlí [MJ/kg]
ρ	hustota [g/cm ³]
R_M	označení rezistoru v měřiči vodivosti
S	směrnice iontově selektivní elektrody [mV]
S_t^d	obsah veškeré síry v bezvodém vzorku uhlí [hm. %]

SKE	nasycená kalomelová elektroda
t	teplota [$^{\circ}\text{C}$]
ν	vodivost indikovaná měřičem [S]
V	objem [dm^3]
V_{st}	objem standardního roztoku [dm^3]
V_{vz}	objem roztoku vzorku [dm^3]
$V_{\text{vz+P}}$	objem roztoku vzorku po úpravě iontové síly [dm^3]
x_{S}	počet ml zásobní H_2SO_4 ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) ve 200 ml roztoku
x_{N}	počet ml zásobní HNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) ve 200 ml roztoku

1 ÚVOD

Každá časová úspora je v laboratorní praxi důležitá. Při kalorimetrickém stanovení spalného tepla paliva podle příslušné normy (ČSN ISO 1928) je pro přepočtení spalného tepla na výhřevnost nutné znát množství kyselin dusičné a sírové, které vznikají za podmínek v tlakové nádobě kalorimetru. Kyseliny jsou obsaženy ve vodě, která byla do nádoby přidána před spalováním, aby zachytila reakční zplodiny. Norma předepisuje pro stanovení těchto kyselin soubor klasických odměrných metod, které jsou zdlouhavé. Tato diplomová práce se proto pokouší podstatně zkrátit analýzu spalného roztoku pomocí elektrochemických metod. Myšlenka vznikla na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR a vzešla z podnětu Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR. Vychází z toho, že výplach z kalorimetrické nádoby je vodný roztok obsahující rozpuštěný oxid uhličitý a kyseliny dusičnou a sírovou. Oxid uhličitý se z roztoku odstraní povařením a směs obou kyselin potom lze stanovit elektrochemicky. Kyselinu dusičnou je možno stanovit jednoduše pomocí dusičnanové ISE. V roztoku se nepředpokládá výskyt interferujících aniontů. Kyselinu sírovou je možné stanovit nepřímo pomocí vodivostní detekce sumy obou kyselin 4-elektrodovým měřičem. Vodivostní křivky kyseliny sírové odpovídají pro použitý snímač polynomům druhého stupně, jejichž parametry závisí na teplotě roztoku a na obsahu další sledované kyseliny (dusičné). Kyselina sírová je pak dopočítána z kvadratické rovnice podle aktuálně změřené teploty a zjištěného množství kyseliny dusičné. Z praktických důvodů jsou množství kyselin ve výpočtech vyjadřována jako počet mililitrů zásobních roztoků nařazených na objem vodivostní měřicí nádoby a značeny x_N (kyselina dusičná) a x_S (kyselina sírová).

Zde ověřovaná kombinace elektrochemických metod by se v budoucnu mohla uplatnit ve formě automatizovaného analyzátoru, který by sloužil jednomu účelu a to rychlému stanovení směsi kyselin dusičné a sírové při analýze výplachu z kalorimetrické tlakové nádoby při stanovení spalného tepla. Takový přístroj by v kalorimetrické laboratoři jistě ušetřil mnoho času.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 CÍLE PRÁCE

Předmětem práce je ověření jak dobře lze analyzovat směs kyselin dusičné a sírové navrhovanými elektrochemickými metodami. K tomu účelu byla sestavena provizorní aparatura, která může sloužit jako základ pro budoucí analyzátor.

Vodivostní křivky kyseliny sírové budou měřeny ve 4-elektrodové vodivostní nádobě a bude zkoumán vliv kyseliny dusičné a teploty na jejich parametry. Rozmezí teplot bude voleno s ohledem na běžné provozní podmínky analytických laboratoří. Pro tento účel bude použit vhodný ohřívací prvek.

Při měření s dusičnanovou ISE bude zkoušena metoda standardního přídatku, která omezí vliv neznámé matrice roztoku. Reálné vzorky mohou kromě kyselin obsahovat také jiné látky, které se do roztoku dostanou při spalování v kalorimetru. Dále bude vyzkoušen lineární i nelineární rozsah použité dusičnanové ISE a její chování v silně kyselých roztocích.

Naměřené kalibrační závislosti budou ověřeny na několika laboratorně namíchaných vzorcích, obsahujících směs obou kyselin naředěnou ze zásobních roztoků. Poté budou změřeny reálné vzorky v podobě kalorimetrických výplachů a zjištěné údaje budou porovnány se sadou hodnot dodanou k reálným vzorkům.

2.2 PŘEHLED LITERATURY

2.2.1 NORMA ČSN ISO 1928

Nejdůležitějším dokumentem, ze kterého tato diplomová práce přímo vychází, je norma ČSN ISO 1928 vydaná v červnu 1999 [1]. Tato norma je českou verzí mezinárodní normy ISO 1928:1995, která má status české technické normy a plně nahradila starší technickou normu ČSN 44 1352 z roku 1980 [2]. Norma ČSN ISO 1928 specifikuje postup pro stanovení spalného tepla tuhých paliv při konstantním objemu a referenční teplotě 25 °C v kalorimetru s tlakovou nádobou, kalibrovanou spaláním certifikované kyseliny benzoové. Touto metodou je získána hodnota spalného tepla vzorku při konstantním objemu s celkovou vodou ze zplodin hoření v kapalném stavu. V praxi se však paliva většinou spalují za konstantního (atmosférického) tlaku, přičemž voda nekondenzuje, ale odchází jako pára se spalinami. Při těchto podmínkách spalování je účinným teplem výhřevnost paliva při konstantním tlaku. Část tepla se spotřebuje na vypaření vody a výhřevnost je tedy vždy menší než spalné teplo. Norma definuje, že zplodiny hoření se skládají z plynného kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého, oxidu siřičitého, popela a vody, která je buď kapalná (spalné teplo) nebo jako vodní pára (výhřevnost). Ve skutečnosti vznikají v tlakové nádobě také kyseliny dusičná a sírová. Do výpočtů potřeba zahrnout opravy na jejich vznik. Oprava na kyselinu dusičnou spočívá v započtení podílu tepla ze vzniku kyseliny dusičné z kapalné vody, dusíku a kyslíku. Oprava na kyselinu sírovou spočívá v započtení podílu tepla z rozkladné reakce kyseliny sírové na kapalnou vodu, plynný oxid siřičitý a kyslík. Kvůli tomu je nutné vědět, jaká množství kyselin obsahuje výplach z tlakové nádoby. Pro ten účel norma předepisuje postup stanovení těchto kyselin.

Nejdříve se vyvaří oxid uhličitý a pak se roztok ještě za horka ztitruje hydroxidem barnatým na fenolftalein. Tím se ztitrují obě kyseliny, přitom vzniká sraženina síranu barnatého. Potom se přidá roztok uhličitanu sodného, který vysráží zbylé barnaté ionty z dusičnanu a povážením jeho přebytek přejde na hydroxid sodný. Sraženina se za horka odflitruje a promyje a zbývající roztok se ztitruje kyselinou chlorovodíkovou na metyloranž, bez ohledu na barevný přechod fenolftaleinu. Největší zdržení v tomto případě způsobuje zdlouhavá filtrace a promytí jemných sraženin.

Navrhovaná elektrochemická metoda se snaží analýzu výplachu zkrátit.

Problematika opravy spalného tepla uhlí vzhledem k tvorbě SO_3 v tlakovém kalorimetru místo SO_2 , který vzniká při volném spalování, byla široce zkoumána a publikována již v roce 1914 [3]. V té době se předpokládalo, že síra ve vzorku se při kalorimetrickém spalování v nadbytku kyslíku jednoduše zoxiduje až na SO_3 (resp. H_2SO_4 rozpuštěním ve vodě). Autor vykonal mnoho kalorimetrických měření a podrobně prozkoumal chování spalovaných látek za různých podmínek. Zjistil, že při oxidaci síry hraje důležitou roli množství dusíku přítomného v tlakové nádobě buď v plynné fázi nebo vázaného v palivu. Dokázal, že oxidy dusíku, vznikající při spalování vzorku, podporují přeměnu SO_2 na SO_3 a tato přeměna může být téměř úplná jen při dodržení určitých podmínek. Důležitá byla, stejně jako dnes, přítomnost vody v tlakové nádobě. Nejlepší výsledky dosáhl s uhlím a kosem, jelikož dusík je v nich vázán chemicky a díky vysokému spalnému teplu uhlí lépe oxiduje a podporuje tak přeměnu SO_2 . Z práce rovněž vyplývá, že jen část dusíku z uhlí je oxidována až na kyselinu dusičnou, zatímco síry je přeměněn mnohem větší podíl. Při nedostatku dusíku v kalorimetrické nádobě byl stupeň přeměny SO_2 na SO_3 jen částečný. Autor tak naznačil, že tehdejší norma [4] pro určení výhřevnosti platí jen v určitých mezích.

Současná norma ČSN ISO 1928 platí pro tuhá paliva obecně, nicméně existují důvodné pochybnosti [5] o vhodnosti jejího použití na hnědá uhlí, kvůli jejich vysokému obsahu vody. Vlhkost, dosahující v těžném hnědém uhlí i několik desítek % [6, 7], komplikuje stanovení spalného tepla. Autor naráží zejména na skutečnost, že v hnědém uhlí zůstává i po předsušení vzorku ještě značný podíl analytické vody. Ta tvoří 5 až 20 % hmotnosti hnědého uhlí, zatímco u černého uhlí je to méně než 1 %. To znamená, že podle změn prostředí se mění také obsah analytické vody ve vzorku hnědého uhlí a s ní i výhřevnost paliva. Stanovené hodnoty výhřevnosti se mohou od skutečnosti lišit až o 1,5 MJ/kg. Dle autora problém přetrvává už dlouhé roky a vyřešil by se napsáním příslušné normy pro přípravu vzorků hnědého uhlí k analýzám.

2.2.2 ČESKÉ A SVĚTOVÉ UHLÍ

Uhlí je hořlavá hornina (kaustobiolit) vzniklá postupnou přeměnou nahromaděných pravěkých odumřelých rostlin. Je v podstatě akumulátorem sluneční energie, ze které pravěké rostliny pomocí fotosyntézy přeměňovaly oxid uhličitý z atmosféry na organickou hmotu. Uhlí se vytvářelo velmi dlouhou dobu a v jeho zásobách je uloženo asi 90 % fosilní

energie Země, zbytek připadá na kapalná a plynná fosilní paliva.. Podle stupně prouhelnění se uhlí rozděluje na hnědá uhlí, černá uhlí a antracitu. Obsah uhlíku roste směrem k antracitu. Největší zásoby uhlí jsou z období karbonu a permu (většina černých uhlí), jury (černé i hnědé uhlí) a miocénu (většina hnědých uhlí) [8].

Tuhé palivo se skládá z hořlaviny, vody a popelovin. Voda je nežádoucí složkou, protože snižuje výhřevnost. Podle stupně prouhelnění obsahují tuhá paliva 1 až 60 % vody. Většina vody se dá z paliva odstranit vysoušením při teplotách do 105 °C, menší část je vázaná na popeloviny nebo hořlavinu. Velmi nízké obsahy vody mívají kvalitní černá uhlí, jak je vidět v [9], naopak vysoký obsah vody je v hnědých uhlích a lignitu [7].

Popeloviny v uhlí jsou souborem všech anorganických prvků a jejich sloučenin mimo vodu a hořlavinu. Dělí se na primární a sekundární podle původu. Primární popeloviny pocházejí z původní organické hmoty a jejich obsah je nízký. Sekundární popeloviny jsou přimíšené a jsou tvořené samostatnými nerosty. Spálením uhlí se popeloviny mění na popel, který je tvořen převážně oxidy jako jsou SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Mn_3O_4 , SO_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , atd. Složení popela dokládá například práce [10], která se zabývala testováním on-line analyzátoru popela na nekvalitním řeckém hnědém uhlí.

Hořlavina je spalitelná složka uhlí, složená převážně z uhlíku, vodíku a malých množství dusíku a síry. Množství kyslíku je velmi proměnlivé. S prouhelněním roste obsah uhlíku v hořlavině, naopak obsahy vodíku a kyslíku klesají [11]. Hořlavina se také nazývá suchý a bezpopelnatý stav (značení horním indexem daf). Z chemického hlediska je uhlí velmi složitá směs přírodních makromolekulárních látek aromatického charakteru, nízkomolekulárních organických sloučenin a minerálních látek [12]. Uspořádanost uhelné struktury roste s prouhelněním. O chemické struktuře uhlí pojednávají detailněji [13, 14].

Síra v uhlí se dělí na organickou a anorganickou. Organická je vestavěna do chemických struktur uhelné hmoty. Má původ nejen v rostlinné hmotě, ale i v reakcích probíhajících během prouhelnování rostlinných zbytků. Většinou je vázaná v sirných heterocyklech a dále v bočních organických řetězcích. S rostoucím prouhelněním dochází ke snížení množství bočních řetězců a tím i organické síry v uhlí. Anorganická síra je přítomna především jako pyritová a síranová. Síranová je zastoupena jen minimálně s výjimkou případů, kde zvětráním dochází k oxidaci síry pyritické na síranovou [15]. Pyrit (případně markasit), který je hlavní anorganickou formou síry v uhlí, je často přítomen ve formě mikrokystalů jemně rozptýlených v uhelné hmotě [16]. Obsah celkové síry je u českých uhlí velmi proměnlivý, dosahuje hodnot až 6 % v hnědém uhlí a 3,5 % v černém

uhlí a antracitu [17]. Průměrné hodnoty jsou však kolem 1 až 2 %. Ještě nižší obsah síry mají naše černá uhlí z ostravsko-karvinského revíru. U světových uhlí je situace podobná, názorné srovnání poskytuje práce [18], kde bylo pomocí pyrolyzní GC analyzováno 15 vzorků uhlí s různým obsahem síry.

Dusík je v uhlí přítomen zejména zabudovaný v uhlíkatých heterocyklech, [19]. Při spalování uhlí vznikají oxidy dusíku, souhrnně označované NO_x které mají negativní vliv na atmosféru [20, 21].

Fosilní paliva jsou významným zdrojem energie, který se ve světovém měřítku podílí na výrobě elektřiny asi ze 60 %. V ČR je převážná většina elektrické energie vyráběna v severozápadních Čechách z hnědého uhlí [8]. Největším problémem energetického spalování uhlí je produkce SO_2 a také NO_x . České uhelné elektrárny po roce 1991 začaly být odsiřovány [22] a současně je jejich provoz modernizován a také je zvyšována jejich účinnost [23].

Další využití uhlí je především v metalurgii (koks) a v chemickém průmyslu při zplyňování uhlí a výrobě uhlovodíků. Nejvíce pokročilá je výroba syntetických pohonných hmot a chemikálií z uhlí v JAR v závodech společnosti SASOL [24].

Ložiska černého uhlí v ČR se nacházejí v šesti pánvích [25]. Nejdůležitější oblastí je česká část Hornoslezské pánve, kde se v ostravsko-karvinském revíru těží kvalitní černé uhlí hlubinným způsobem [26].

Ložiska hnědého uhlí v ČR se nacházejí ve čtyřech pánvích, avšak těženo je pouze ve dvou (sokolovské a severočeské) [6], které mají rozhodující hospodářský význam. Uhlí je těženo v několika rozsáhlých povrchových velkolomech. Největších objemů těžby hnědého uhlí bylo dosahováno během 80.let dvacátého století, potom do roku 2000 těžba postupně klesala až na 50 % a výhledově se má ještě snížit [27]. Severočeská hnědá uhlí mají velmi proměnlivý obsah popela a síry, jak dokládá práce [28] nebo [29].

Na území ČR se nacházejí také ložiska lignitu, což je nejmladší hnědé uhlí. Vyskytuje se na jihu Moravy [30] a na jihu Čech.

Velká ložiska uhlí ve světě se nacházejí po celém mírném pásmu [7]. Největší ověřené zásoby uhlí jsou v USA, Rusku (SNS), Číně, Austrálii, Indii a JAR. Tyto státy zároveň patří mezi jeho nejvýznamnějšími producenty. Životnost světových uhelných zásob byla po roce 2000 při zachování objemu těžby odhadována na více než 200 let [8].

2.2.3 IONTOVĚ SELEKTIVNÍ A REFERENTNÍ ELEKTRODA

Iontově selektivní elektrody (ISE) jsou široce používaná elektroanalytická čidla s dlouhou historií. První selektivní elektrodou byla skleněná pH elektroda, vynalezená v roce 1906. Stále se považuje za nejlepší a je také velmi rozšířena. Později, koncem padesátých let dvacátého století, se objevily další typy ISE, které se rychle rozvíjely. Počátky ISE dobře mapuje například [31]. V době jejich největšího rozmachu bylo publikováno mnoho vědeckých prací, monografií a pravidelně vycházejících referátů, např. [32, 33, 34]. Možnosti ISE se značně rozšířily s příchodem membrán, v nichž mohly být umístěny ionofory (přenašeče iontů). Ionofory jsou schopny selektivně komplexovat kation nebo anion a jsou nejdůležitější složkou membrán, jež jsou tvořeny polymerními nosiči, nejčastěji PVC [35]. V membránách musí být přítomné nepolární organické rozpouštědlo (plastifikátor), které tvoří prostředí, ve kterém probíhá interakce iontu analytu s ionoforem. Důležité je také lipofilní aditivum, které zabraňuje vymývání rozpouštědla a elektroaktivních látek [36]. Životnost ISE s polymerní membránou je dána především vymýváním složek membrány do roztoku [37].

V posledních letech došlo opět k oživení zájmu o ISE a jejich dalšímu zdokonalení v souvislosti s extrémním snížením detekčního limitu, který nyní leží v oblasti stopové analýzy [38, 39].

V této diplomové práci používaná dusičnanová ISE s PVC membránou se zakotveným iontoměničem je jedna z nejběžněji používaných ISE, avšak nepatří mezi příliš selektivní, jelikož je mnohem více citlivá na chloristany a iodidy [40, 41]. Aniontové ISE s iontoměničem mají společný problém a to je tzv. Hofmeisterův efekt, kdy citlivost k aniontům klesá v pořadí ClO_4^- , SCN^- , I^- , NO_3^- , Br^- , Cl^- atd. Příčiny tohoto chování objasňuje práce [42].

S teplotou se směrnice dusičnanové elektrody mění o 0,19841 mV za každý stupeň. Vliv teplotní změny na potenciál membránové ISE byl prozkoumán například v práci [43]. Autoři ohřáli a zase ochladili elektrodový pár, přičemž měřili EMS. Vyzkoušeli několik různých ISE klasické konstrukce. Z výsledků vyplývá, že některé elektrody trpí výraznou teplotní hysterezí, která je zdrojem chyb při měření v roztocích nestejné teploty.

Jako referentní elektroda je v této diplomové práci používána nasycená kalomelová elektroda. Pro svoji jednoduchost a stabilitu potenciálu je velice oblíbená a rozšířená. Má však tu nevýhodu, že trpí značnou teplotní hysterezí potenciálu. Při změně teploty o 10 °C

a více se její rovnovážný potenciál plně stabilizuje až po několika hodinách [44]. Odchylna vzrůstá se změnou teploty. Hlavní příčinou teplotní hystereze kalomelové elektrody je nedostatečná reverzibilita disproportionace chloridu rtuťnatého. Kalomelové elektrody by se tedy neměly používat dlouhodobě při teplotách nad 70 °C, protože se jim zkracuje životnost.

2.2.4 VODIVOST

Elektrolytická vodivost je neselektivní vlastnost, způsobují ji veškeré ionty přítomné v roztoku. Kyseliny dusičná a sírová, měřené v této diplomové práci, se ve vodném roztoku chovají odlišně. Podrobný popis chování HNO_3 a H_2SO_4 ve vodných roztocích přináší práce [45], kde bylo hmotnostním spektrometrem s elektrosprejovým nástřikem zkoumáno složení vodních roztoků těchto kyselin. V roztoku HNO_3 ještě i při vysoké koncentraci (asi 1 mol/dm^3) převažují protonované vodní shluky. Molární vodivost HNO_3 tak zůstává vysoká i při těchto koncentracích. Naopak H_2SO_4 už při koncentracích $0,1 \text{ mol/dm}^3$ preferuje samosdružování do shluků, které nepřispívají k vodivosti a tak její molární vodivost s koncentrací rychle klesá.

V této diplomové práci je pro měření vodivosti směsného roztoku HNO_3 a H_2SO_4 používán čtyřelektrodový měřič. Použití čtyř elektrod na měření vodivosti roztoků je zdokumentováno už od třicátých let dvacátého století [46, 47]. U čtyřelektrodového zapojení je vyřešen problém polarizace elektrod tím, že funkce elektrod jsou odděleny. Jedním párem elektrod prochází proud, zatímco druhý pár jen měří rozdíl napětí v roztoku. Toto měření není komplikováno polarizací snímacích elektrod, jelikož jimi neprotéká žádný proud. Čtyřelektrodové zapojení se však, kvůli složitější elektronické části, začalo hojněji využívat až s příchodem dokonalejších elektronických součástek. Vodivostní měření jsou prováděna střídavým proudem o malém napětí (desítky mV), aby se předešlo elektrolýze [48]. V poslední době bylo zjištěno, že použití čtyřelektrodového systému na složité a různorodé biomateriály není bezproblémové [49].

Zapojení se čtyřmi elektrodami se neomezuje jen na měření vodivosti roztoků. Byla publikována například práce, kde byl měřen odpor elektrovodivých polymerů jak normálním čtyřelektrodovým systémem tak i čtyřhrotou sondou [50] a byla porovnávána shodnost výsledků. Výsledky se sice lišily, ale podle autorů za rozdíly mohly spíše nerovnoměrnosti v rozdělení grafitu v polymeru. V jiné práci [51] si autoři vyrobili měřicí

čtyřhrotou sondu z pozlacených šicích jehel zasunutých do kousku teflonu a tímto způsobem měřili odpor chemicky upraveného povrchu kovu. Existují také složité měřicí systémy určené do biotechnologických oborů obsahující až několik desítek čtyřelektrodových mikrosond [52].

Na čtyřelektrodové vodivostní detekci byl založen také například pokusný analyzátor na stanovení koncentrace CO_2 a NH_3 ve vodě při mokřém čištění koksárenského plynu [53].

2.2.5 ANALYZÁTORY

Podrobný přehled průmyslových a laboratorních analyzátorů poskytuje [54]. Pro ISE elektrody, jako součást měřicího systému, je důležitá možnost jednoduché recalibrace, minimální údržba a také snadnost čištění. U elektrodových konduktometrů je podmínkou správné funkce čistý povrch elektrod a dobrá elektrická izolace měřicího přístroje.

Zatím byl zjištěn jeden pokus vyvinout automatický systém zaměřený jen na elektrochemickou analýzu směsi HNO_3 a H_2SO_4 [55]. Z dostupných zdrojů však není úplně jasné, jestli autoři byli schopni stanovit obě kyseliny samostatně nebo jestli měřili pouze celkovou vodivost a teplotu. Systém byl zřejmě určen do kontinuálního provozu v chemickém průmyslu.

Další zaznamenaný analyzátor [56] byl určen do metalurgického průmyslu pro automatickou analýzu složení mořicích lázní pro oceli, tvořené H_2SO_4 a směsí HNO_3 a HF. Kyseliny měly v tomto případě vysoké koncentrace. H_2SO_4 byla stanovena jednoduchou titrací a směs HNO_3 a HF byla stanovena kombinací celkové titrace a spektrofotometrické detekce. Bylo využito odbarvovací reakce červeně zbarveného komplexu acetylacetonátu železitého s fluoridovým aniontem. Celková analýza roztoků však trvala poměrně dlouho, dle autorů to bylo asi 40 minut a to navíc pouze ve zrychlené variantě s automatickým vzorkováním. Později byla metoda stanovení celkového nezreagovaného fluoru vylepšena a patentována [57].

Směs HNO_3 a H_2SO_4 byla zkoumána také v práci [58]. Autorem byl sestaven automatický přístroj pro stanovení stop HNO_3 v H_2SO_4 . Zde však také není jasné o jaké koncentrace kyselin se jednalo ani jaká detekce byla použita.

V nedávné době byl sestaven a úspěšně otestován automatický analyzátor [59] na průběžné sledování koncentrace rozpustných sloučenin boru v průmyslových odpadních

vodách. Analyzátor byl zajímavý tím, že využíval jednoduchou ISE detekci BF_4^- aniontu v roztoku, který byl přímo v přístroji připraven působením přebytku NaF na roztok borité sloučeniny. Autoři urychlili komplexaci aniontu velkým přebytkem NaF a snížením pH koncentrovanou H_2SO_4 . Pomocí ISE byla sledována rostoucí koncentrace vznikajícího BF_4^- v prvních 10 až 15 minutách reakce a na jejím základě byla dostatečně přesně vypočítána konečná koncentrace BF_4^- v čase, kdy by reakce proběhla úplně (asi 1 hodina). Analyzátor byl určen k napojení na výstup průmyslové odpadní vody a byl schopen si sám dávkovat vzorky, přidávat činidla, zpracovávat napěťový signál ISE, kalibrovat se a vyplachovat. Měřicí nádobka s ISE byla temperována vodním pláštěm, který udržoval stabilní teplotu $40\text{ }^\circ\text{C}$. Analyzátor se skládal ze tří hlavních částí a to byl datový procesor s displejem, oddíl s měřicí a dávkovací pracovní aparaturou a oddíl se zásobními roztoky a termostatem. Provozní náklady byly dle autorů, v porovnání se spektrofotometrickými analyzátory pro stejný účel, asi 9-krát nižší. Přístroj byl úspěšně otestován v nepřetržitém provozu ve dvou uhelných elektrárnách při analýze odpadní vody z odsiřovací jednotky.

Na principu vodivostní detekce byl založen analyzátor obsahu CO_2 v ovzduší [60]. Přístroj byl určen k mapování koncentrace CO_2 přímo v terénu, čímž odpadla nutnost vzorkování a laboratorní analýzy. Principem funkce bylo měření vodivosti vodného roztoku CO_2 , který vznikal prostupem CO_2 z nasávaného atmosférického vzduchu do cirkulující deionizované vody. Voda v uzavřeném okruhu protékala hustým svazkem mikroporézních kapilár, které umožnily prostup CO_2 ze vzduchu prudícího kolem nich. Před a za kapilárovým výměníkem byly umístěny dva vodivostní detektory, které porovnávaly hodnotu vodivosti čisté vody a vody obohacené CO_2 po průchodu kapilárovým výměníkem. Voda po průchodu druhým detektorem byla vedena přes iontoměnič, kde byla deionizována a poté v uzavřené smyčce opět přes první detektor vstupovala do kapilárového výměníku. Odezva analyzátoru byla asi 30 s a byla daná ustavením rovnováhy CO_2 mezi nasávaným vzduchem a pomalu proudící vodou. Vzorkovaný vzduch byl zbaven rušivých složek (SO_2 , HNO_3 , H_2SO_4) na vstupních čistících filtrech obsahujících NaHCO_3 . Při použití jiných vstupních filtrů by bylo možné sledovat v ovzduší některé jiné plyny, které rozpuštěním ve vodě dávají vodivý roztok.

Byly také publikovány jiné automatické systémy, které vycházejí většinou z komerčně dostupného přístrojového vybavení, které je upraveno pro specifický účel použití. Například se jedná o úpravu a rozšíření přístroje Eko Tribo Polarograf, na kterém byly provedeny mnohá vylepšení [61] včetně nového ovládacího programu, umožňujícího

nastavit libovolné metody a parametry měření. Autoři této modifikace provedli o několik let později jinou úpravu stejného polarografu [62] a umožnili tak analyzovat více vzorků současně pomocí paralelního zpracování signálů. V prvním případě tedy šlo o rozšíření možností přístroje, ve druhém o zvýšení produktivity měření, to vše při nízkých provozních nákladech.

Existují také komerčně dostupné měřicí přístroje jak domácí tak i zahraniční produkce, které však zpravidla mívají pro náš účel příliš mnoho funkcí. Tyto přístroje jsou typicky dostupné buď v kompaktním přenosném provedení nebo laboratorním stolním provedení, kde vodivostní sondy (dvoj- i čtyřelektrodové) a iontově selektivní resp. referentní elektrody se připojují do určených zdířek. U některých přístrojů lze čidla připojit a měřit jimi současně. Měření pak probíhá běžným laboratorním způsobem, který vyžaduje množství práce se samotnými měřenými vzorky a tím klade nárok na obsluhu. Automatický přístroj, který by byl v budoucnu vyvinut na základě metodiky zkoušené v této diplomové práci, by mnoho základních úkonů zvládal sám podle přednastavených postupů a od obsluhy by jen vyžadoval dodávání vzorků, případně doplňování vody a pracovních roztoků.

Z dostupné domácí produkce je velmi zajímavý výrobek společnosti Gryf HB – stolní měřič Magic XBC, určen pro použití s jakýmkoli PC v laboratoři, který je schopen měřit libovolné veličiny pomocí 1 až 4 současně připojených sond [63]. Sondy komunikují s měřičem pomocí kabelu nebo bezdrátově. Existuje také přenosná verze Magic XBM v podobě kapesního počítače PDA, který měří pomocí 1 až 3 kabelem připojených sond nebo pomocí jedné multiparametrické sondy, která je plně konfigurovatelná co do počtu a typu čidel.

Společnost INSA vyrábí laboratorní stolní přístroje IONOMETER MPI 77 (měří ISE a další veličiny) a MULTIMET MFD 77, který měří krom ISE a dalších také vodivost. V nabídce jsou i přenosné verze pod označením IONOMETER MPI 66 a MULTIMET MFD 66 [64]. Ze starší nabídky společnosti INSA byly měřiči, používanému v této diplomové práci, podobné dva přístroje, a to měřič vodivosti typ MPH 44L a kombinovaný měřič dusičnanů a pH typ MPH 44LN.

Firma ELTECA vyrábí malé přenosné pH/mV přístroje s označením CPH 51 a CPH 52, které pracují také s ISE, dále redox měřič ELTECA 2100 a konduktometry ELTECA 3100 a ELTECA 3120, oba ve verzích A, B a C, podle rozsahu vodivosti [65].

Firma METREX také vyrábí malé ruční přístroje [66]. V nabídce je jak přístroj na měření dusičnanů pomocí ISE tak i velmi jednoduchý konduktometr.

Ze zahraničních výrobců se jedná například o společnost WTW (Německo), která vyrábí přenosný multimetr Multi 350i, který je schopen měřit více veličin včetně ISE a vodivosti. Stolní laboratorní přístroj je zastoupen modelem inoLab pH/ION/Cond 750. Dále tato společnost vyrábí také modulární analyzátorové systémy TresCon s volitelnými komponenty [67].

Společnost Sartorius (Německo) vyrábí vícefunkční laboratorní přístroj Professional pH Meter PP-50, který měří pH, ionty a vodivost [68].

Společnost Beckman Coulter (USA) vyrábí dvě řady kombinovaných přenosných přístrojů [69], ze kterých současně konduktivitu a ISE měří modely Φ 470 a Φ 570.

Společnost Crison (Španělsko) vyrábí laboratorní multimetr MultiMeter MM41, který je schopen ve dvou nezávislých měřicích kanálech měřit současně ISE i vodivost [70].

Společnost HACH LANGE (Německo, USA) vyrábí větší počet vhodných přístrojů, které měří jak ISE tak i vodivost, například přenosný měřič H170G nebo stolní modely H270G, H270GB, H280G, H280GB a MM374 [71]. Nabízen je také odolný přenosný přístroj HQ40d Multi [72].

Společnost Radiometer Analytical (Francie) vyrábí vícefunkční stolní měřiče schopné měření ISE a konduktivity [73] pod označením ION450 a ION570, které navíc umožňují předprogramovat postup měření a propojit přístroj pomocí PC například s podavači vzorků pro zautomatizování analýz.

Společnost Thermo Fisher Scientific (USA) vyrábí stolní i přenosnou verzi multimetru Orion 5-Star Plus, který měří 7 veličin včetně ISE a vodivosti [74].

Společnost Mettler-Toledo (UK) vyrábí dvoukanálový laboratorní stolní multimetr S47 SevenMulti, schopen měřit současně ISE i vodivost [75].

Společnost KSHITIJ INNOVATIONS (Indie) vyrábí přenosnou kufříkovou soupravu na analýzu vody nebo půdy [76] s označením KILAB 6664, která je schopna měřit 7 veličin.

Existují také řízené laboratorní reakční aparatury, které vyrábí například společnost SYSTAG (Švýcarsko). Vybavení, používanému v této diplomové práci, je velmi podobná aparatura FlexyALR, která umožňuje pestrou konfiguraci součástí včetně připojení již

existujícího vybavení [77]. Narozdíl od aparatury, která je používána v této práci, je FlexyALR řízena kontrolní jednotkou připojenou k PC.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 PŘIPRAVENÉ A REÁLNÉ VZORKY

Správnost měření byla nejdříve vyzkoušena na několika tzv. slepých vzorcích, které byly připraveny smícháním různých objemů zásobních kyselin ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^{-3}$) do odměrné baňky a doplněním vodou na 200 ml. Objemy zásobních kyselin byly voleny s ohledem na pracovní koncentrační oblast. Směsi byly připraveny jinou osobou a jejich složení bylo experimentátorovi utajeno až do chvíle porovnání výsledků. Měření bylo provedeno způsobem, který se předpokládá u budoucího analyzátoru. Nejprve byla provedena kalibrace ISE pomocí pěti roztoků pro zjištění aktuální směrnice. Potom následovala samotná analýza roztoků, tj. změření teploty a celkové vodivosti, úprava iontové síly přidavkem fosforečnanu sodného, změření EMS, přidavek zásobní HNO_3 , změření EMS a výpočet. Při výpočtu kyseliny dusičné bylo zohledněno také naředění způsobené úpravou iontové síly přidavkem fosforečnanu sodného (více v kap. 3.5).

Reálné vzorky byly získány z Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR v Praze (USMH) ve formě výplachů po kalorimetrickém stanovení spalného tepla. K dispozici bylo 10 vzorků, z toho 5 černých a 5 hnědých uhlí. Před měřením byl každý roztok nejprve krátce povařen kvůli odstranění oxidu uhličitého a po ochlazení na laboratorní teplotu doplněn vodou na 200 ml. Měření celkové vodivosti a dusičnanů bylo provedeno stejným způsobem jako u slepých vzorků, včetně zjištění směrnice ISE před analýzou roztoků. Po provedení výpočtů obsahu síry a dusíku v reálných vzorcích byly experimentální výsledky porovnány s hodnotami, které byly na USMH zjištěny pomocí plynové chromatografie a které byly dodány se sadou vzorků.

U dvou reálných vzorků byl také učiněn pokus zjistit složení roztoku pro odhalení případných rušivých složek. Pro tento účel byly z USMH dodány jiné dva výplachy, jeden z černého a jeden z hnědého uhlí. Byly získány kalorimetrickým spálením laboratorních vzorků uhlí s označením „referenční materiál“. Spolu s těmito výplachy byly dodány i jejich popely.

3.2 CHEMIKÁLIE A ROZTOKY

Byly použity tyto roztoky a tuhé látky:

kyselina sírová H_2SO_4 p.a. 96% (LACHEMA), $M_r = 98,08$, $\rho = 1,83 \text{ g/cm}^3$

kyselina dusičná HNO_3 p.a. 65% (PENTA), $M_r = 63,01$, $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$

kyselina dusičná HNO_3 p.a. 65% (LACH-NER), $M_r = 63,01$, $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$

tetraboritan sodný dekahydrát $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ p.a. (LACHEMA), $M_r = 381,37$

fosforečnan sodný monohydrát $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a. (LACH-NER), $M_r = 138,00$

hydroxid sodný NaOH , vodný roztok $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, (MBÚ AV ČR)

alkoholový roztok metylčerveň (KACH PřF UK)

chlorid draselný KCl p.a. (LACHEMA), $M_r = 74,55$

dusičnan draselný KNO_3 p.a. (LACHEMA), $M_r = 101,11$

Základní pracovní roztoky 0,1M- H_2SO_4 a 0,1M- HNO_3 byly připraveny naředěním koncentrovaných kyselin. Potřebné objemy zásobních roztoků byly odhadnuty z celkové předpokládané spotřeby pro všechna měření. Pro přípravu 10 litrů roztoku 0,1M- H_2SO_4 bylo použito 55,8 ml koncentrované kyseliny sírové. Pro přípravu 10 litrů roztoku 0,1M- HNO_3 bylo použito 69,2 ml koncentrované kyseliny dusičné. Zásobní kyseliny byly poté ofaktorovány tetraboritanem sodným titrací na metylčerveň. Obě lahve se zásobními roztoky byly po odlití roztoků do byretových zásobníků uskladněny na místě mimo dosah přímého slunečního světla. Po spotřebování roztoků kyselin byly stejným postupem připraveny nové. Roztok 1M- NaH_2PO_4 na zvýšení iontové síly byl připraven rozpuštěním 27,60 g monohydrátu NaH_2PO_4 ve 200 ml destilované vody.

3.3 ELEKTRODOVÝ PÁR (ISE + SKE)

Pro stanovení koncentrace dusičnanů byla používána dusičnanová ISE s plastovou membránou a vnitřním roztokem (typ 20–31, Elektrochemické Detektory spol. s r.o. Turnov, ČR) a jako referentní elektroda byla používána nasycená kalomelová elektroda od stejného výrobce, typ 10–10+. Elektrody byly používány a opatrovány v souladu s doporučením výrobce.

3.3.1 DUSIČNANOVÁ ISE

Iontově selektivní elektroda byla odolné plastové konstrukce s PVC membránou na spodním konci. Membrána byla mechanicky chráněna zvýšeným okrajem konce plastového těla. Toto se ukázalo jako zásadní problém při praktickém používání. Umístění membrány ve 2 mm hluboké dutině na konci těla elektrody způsobovalo pravidelné uvíznutí bublinky vzduchu. Bublinky v roztoku vznikaly vždy při jeho nalévání do měřicí nádoby a zůstávaly v dutině ISE i během míchání roztoku. Zbavit se jich bylo možné pouze mechanickým poklepáním na tělo elektrody. Postupně bylo zjištěno, že při opatrném vypouštění roztoku z měřicí nádoby zůstává v dutině ISE zachyceno malé množství roztoku. Při stejně opatrném nalití dalšího měřeného roztoku tak bublinka nevznikla. Kapka roztoku na membráně se sice promíchala s nově nalitým roztokem, avšak vzhledem k poměru objemů se případná změna koncentrace dala zanedbat. Postup nalévání roztoků do aparatury a měření jsou popsány dále.

V klidovém stavu byla ISE, když se předpokládala více než dvoudenní přestávka v používání, uchovávaná podle doporučení volně na vzduchu a před dalším měřením byla vždy alespoň 30 minut namáčena v míchaném nejslabším kalibračním roztoku.

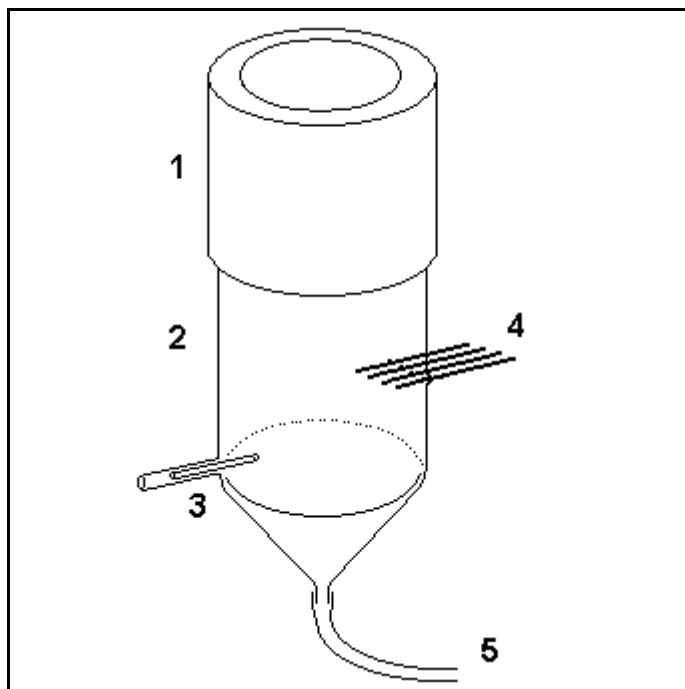
Pro značné nepohodlí při používání stojanového držáku elektrod a velké riziko rozbití referentní elektrody při manipulaci se součástmi měřicí aparatury byl experimentátorem navržen speciální plastový držák elektrod. Tento mezikus byl vložen mezi horní míchací elektromotor a plastový okraj měřicí nádoby (viz kapitola 3.4.2). Do provrtaných otvorů byly zasunuty obě elektrody a tak už nebylo nutné jimi hýbat při výměně měřeného roztoku.

3.4 MĚŘICÍ APARATURA

Používaná pracovní aparatura sestávala z laboratorního stojanu, vodivostní nádoby, elektromotorku, kombinovaného měřiče vodivosti a potenciálu ISE, teplotního čidla, měřiče teploty, různých propojovacích kabelů, speciálního vypínače a napouštěcích silikonových hadiček. Aparatura byla sestavena ze součástek dostupných i nově vyrobených (Příloha A).

3.4.1 VODIVOSTNÍ NÁDOBA

Základní částí aparatury byla skleněná silnostěnná nádoba (obr. 3.1) válcového tvaru, která měla dno zatavené do tvaru špičky, která sloužila jako výpustný otvor. Nahoře byla nádoba opatřena vyvýšeným novodurovým nástavcem, který v jejím obrysu pokračoval dalších asi 5 cm. Nástavec byl ke sklu připevněn a zároveň utěsněn silikonem a sloužil ke zvětšení objemu nádoby. Novodur byl zvolen s ohledem na jeho dobrou chemickou odolnost a v porovnání s teflonem také nižší cenu.



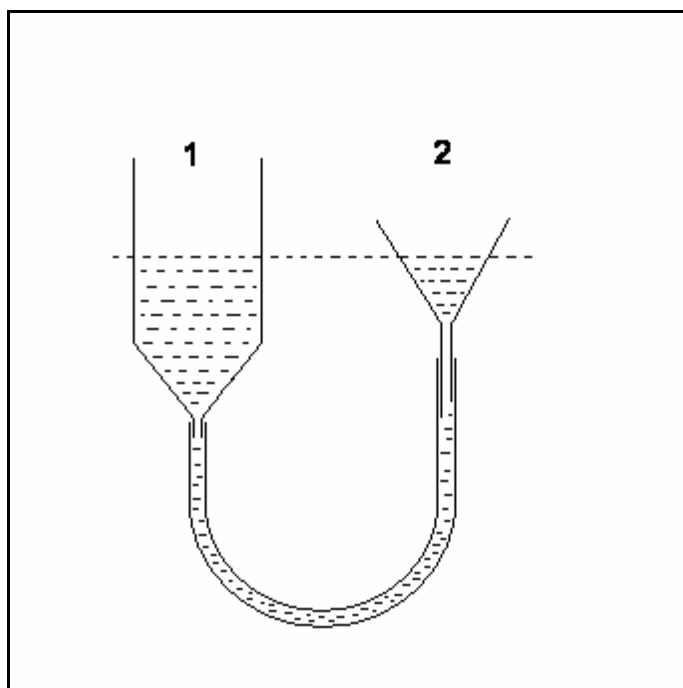
Obr. 3.1 Vodivostní nádoba.

1 – nástavec, 2 – skleněné tělo, 3 – teplotní čidlo, 4 – vodivostní elektrody, 5 – napouštění a vypouštění

Plastový okraj nádoby byl uzpůsoben k uchycení malého míchacího elektromotorku, který měl svou vlastní plastovou základnu se stejným průměrem. Nízkootáčkový (~ 300 ot/min) synchronizovaný elektromotorek typu SMR 300-300 fungující na síťové napětí měl na novodurové hřídeli nasazenou třílistou vrtulku. Hřídel procházela shora až do spodní části nádoby, kde již nehrozila kolize s vodivostními elektrodami. Napájecí kabel motorku byl dodatečně osazen dvoupólovým šňůrovým vypínačem, ale i přes to byly problémy patrné zejména při rozběhu. Někdy měl snahu roztáčet se v opačném směru a bylo nutné na něj průběžně dohlížet.

V polovině výšky nádoby byla kolmo do stěny zatavena čtveřice wolframových vodivostních elektrod. Materiál těchto asi 1 mm silných drátků byl zvolen s ohledem na vysokou pevnost a dobrou elektrickou vodivost. Především ale byl wolfram vybrán kvůli podobnému koeficientu teplotní roztažnosti jaký má tvrdé sklo, do nějž je možné wolfram trvanlivě a neprodyšně zatavit [78]. Elektrody měly vzájemné rozestupy asi 5 mm a byly 3 cm dlouhé, z toho asi 1 cm vyčníval dovnitř nádoby a byl v kontaktu s roztokem. Z vnější strany nádoby byl k elektrodám připojen 4-žilový stíněný kabel spojující je s měřičem. Později byla používána vylepšená varianta vodivostní nádoby s odolnějšími elektrodami. Kvůli výměně bylo také nutné proměřit základní vodivostní křivky, protože vodivostní konstanta nádoby závisí na geometrickém uspořádání elektrod a je pro každou nádobu jedinečná. Nová nádoba již měla zataveny robustnější wolframové elektrody (Příloha B). Umístěny byly ve stejném místě a s podobnými vzájemnými rozestupy jako u předchozích nádob, ale jejich tloušťka byla asi 2 mm a byly také mírně delší. Vykazovaly tak poměrně velkou mechanickou odolnost. Boční otvor u dna nádoby byl později využit k instalaci teplotního čidla na sledování teploty roztoků.

Na spodní výpustný otvor byla navlečena silikonová hadička. Druhý konec hadičky ústil nejprve do výlevky, později byl nasazen na nálevku sloužící pro napouštění roztoků technikou „spojených nádob“ (obr. 3.2). Při tomto způsobu plnění nádoby pak stoupala hladina roztoku rovnoměrně a nebyly již strhávány žádné vzduchové bublinky, které by ulpívaly na membráně dusičnanové ISE. K tomuto obousměrnému řešení bylo nutné přistoupit kvůli přetrvávajícím problémům s bublinkami vzduchu strhávanými při normálním nalévání roztoků do nádoby shora.

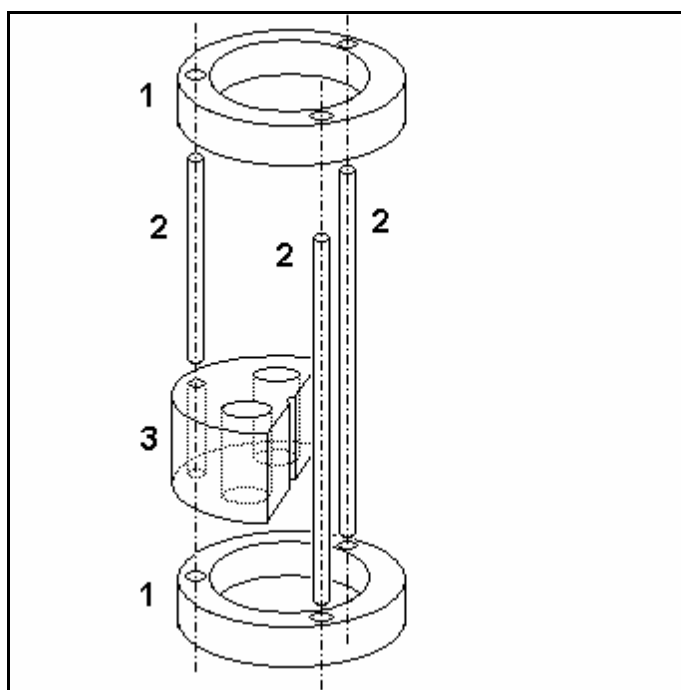


Obr. 3.2 Způsob napouštění a vypouštění měřicí nádoby.

1 – vodivostní nádoba, 2 – nálevka

3.4.2 DRŽÁK ISE A REFERENTNÍ ELEKTRODY

Po zkušenostech s laboratorním elektrodovým držákem, který již nevyhovoval stísněným prostorovým podmínkám v aparatuře, byl experimentátorem navržen speciální držák elektrod (obr. 3.3). Pro jeho výrobu byl použit blokový silon a novodurové tyčky. Horní a dolní silonový prstenec měly stejný průměr jako vodivostní nádoba a motor. Byly odděleny trojicí novodurových tyček a mezi nimi byl uchycen silonový blok se svislými otvory pro ISE a SKE a drážkou pro hřídel míchací vrtulky. Jeho předností bylo to, že obě elektrody v něm zasunuté nepřekážely při nalévání roztoků a nebylo je tedy nutné neustále vytahovat z nádoby. Pouze se do držáku vložily na začátku měření a vyjmuly až po skončení práce. Jejich umístění v držáku navíc umožňovalo bezproblémové prostrčení míchací vrtulky až do prostoru pod vodivostními elektrodami a také vložení topného prvku. Novodurová hřídel vrtulky musela být přichycena do drážky v bloku, protože byla mírně vyosena a při délce 23 cm se vrtulka při otáčení vychylovala ze své polohy, a částečně tak narušovala vodivostní siločáry v okolí wolframových elektrod. Po stabilizování hřídele se kolísání hodnot indikované vodivosti výrazně omezilo.

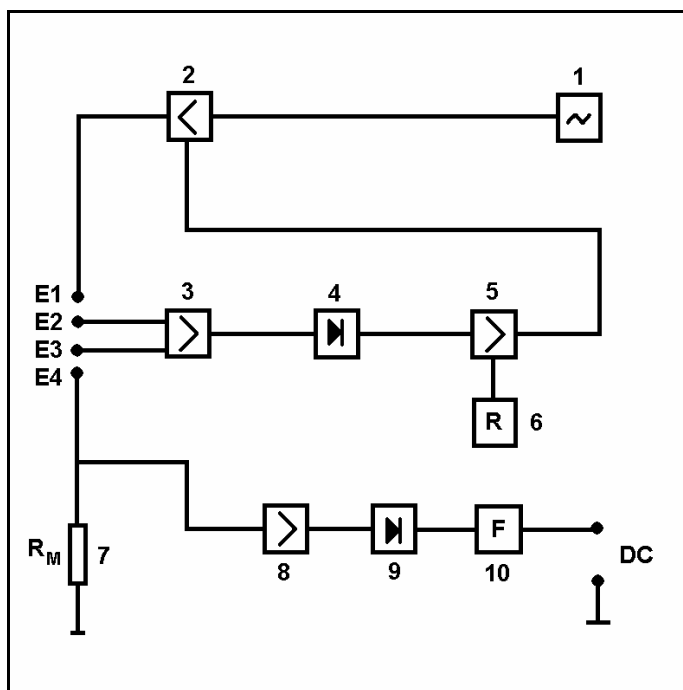


Obr. 3.3 Držák elektrod.

1 – horní a dolní prstenec, 2 – spojovací tyčky, 3 – blok s otvory pro ISE a referentní elektrodu

3.4.3 MĚŘIČ VODIVOSTI A POTENCIÁLU

Hlavním elektronickým prvkem aparatury byl kombinovaný 4-elektrodový měřič vodivosti a elektromotorické síly (EMS). Byl navržen a sestaven elektronikem z UFCH panem M.Duškem v jediném exempláři a sloužil pro stanovení celkové vodivosti směsi kyselin.



Obr. 3.4 Schéma 4-elektrodového měřiče vodivosti, popis zapojení viz. text.

Popis funkce (obr. 3.4) – základem měřícího přístroje je sinusový oscilátor (1), který kmitá na frekvenci 1 kHz. Signál se přivádí do řízeného zesilovače (2) a z něj potom na elektrodu E1. Proud tekoucí mezi elektrodou E1 a E4, která je připojena na zem, vytváří na elektrodách E2 a E3 úbytek napětí (cca 50 mV). Tento úbytek je AC zesilovačem (3) zesílen a usměrňován (4). Vzniklé stejnosměrné napětí se v zesilovači (5) porovnává s napětím referenčního zdroje (6) a rozdílné napětí ovládá řízený zesilovač (2). Tímto způsobem je na elektrodách neustále udržováno konstantní napětí 50 mV. Proud tekoucí mezi elektrodami E1 a E4 je potom přímo závislý na vodivosti roztoku. Tento proud vytváří na odporu R_M (7) úbytek napětí, který je AC zesilovačem (8) zesílen, dále detektorem (9) usměrňen a posléze filtrem (10) filtrován. Vzniklé stejnosměrné napětí

(DC) je obrazem vodivosti roztoku. Na displeji se ukazuje hodnota, která je relativní a má fiktivní jednotky. Toto číslo je použitelné jenom a pouze s tímto měřicím přístrojem. Po správném okalibrování pomocí roztoků o známé koncentraci je jeho přesnost velmi dobrá. Čtyř- až pětimístnou hodnotu na číslicovém displeji lze odečítat s přesností až ± 5 jednotek vodivosti. Nejvyšší měřitelná hodnota je elektrotechnickou úpravou nastavena na 16000 jednotek a platí s mírnou rezervou pro nejsilnější kalibrační roztok směsi kyselin při nejvyšší měřené teplotě, takže je plně využit celý pracovní rozsah elektroniky přístroje.

Hodnota EMS iontově selektivního páru elektrod byla zobrazována na pětimístném číslicovém displeji v řádu jednotek voltů se čtyřmi desetinnými místy s tím, že poslední číslice spíše sloužila pro zaokrouhlování hodnoty na celé milivoly.

Na kabelu vedoucím k wolframovým vodivostním elektrodám byl umístěn speciální vypínač, aby bylo možné vypnout napájení vodivosti při odečítání hodnoty EMS iontově selektivního páru, která by tím mohla být silně rušena. Vypínač byl opatřen několika vhodně propojenými rezistory, které při jeho přepnutí uzavřely náhradní elektrickou dráhu a napodobily tak impedanci měřeného roztoku. Cílem této úpravy bylo vyvolat pro obvody měřiče vodivosti dojem, že wolframové elektrody jsou stále připojeny. Kdyby se vodivost jednoduše vypnula, došlo by k okamžitému rozladění elektroniky měřiče a ustavení nové rovnováhy v obvodech by chvíli trvalo. Nakonec bylo pokusně zjištěno, že indikovaná hodnota EMS vůbec nezávisí na elektrickém stavu wolframových elektrod a proto vodivost už dále vypínána nebyla.

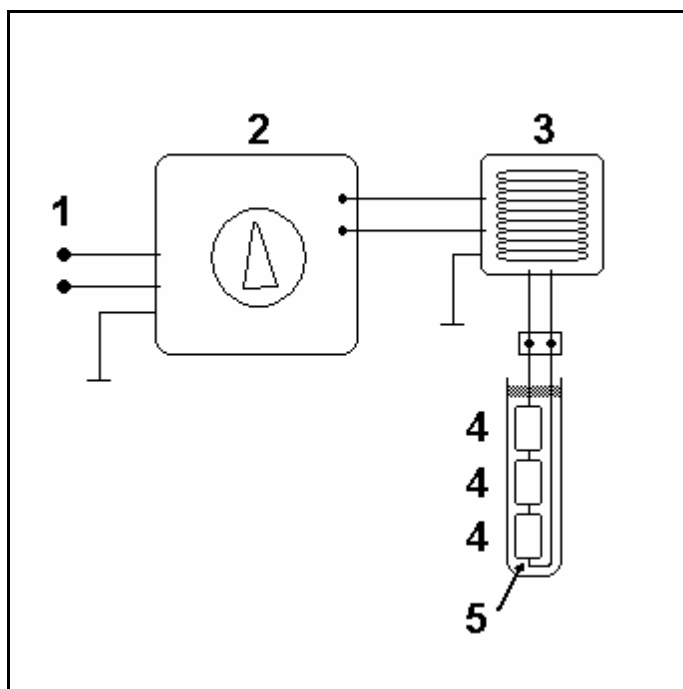
3.4.4 MĚŘIČ TEPLOTY A TEPLOTNÍ ČIDLO

Pro sledování aktuální teploty měřeného roztoku byl elektronikem panem Duškem vyroben jednoduchý měřič s číslicovým displejem. Jako snímač teploty byla použita speciální dioda uzavřená do tenkostěnného nerezového pouzdra. Pouzdro bylo vyrobeno jako dutý váleček, který byl na jednom konci ucpan nerezovou zátkou. Dioda byla vložena do dutinky vymazané teplovodivou hmotou pro maximální přenos tepla. Druhý konec s vyčnívajícím kabelem byl zalepen silikonem. Pouzdro bylo prostrčeno vodorovným otvorem u dna nádoby spolu s těsnícím O-kroužkem a upevněno silikonem tak, že vyčnívalo do roztoku délkou asi 1,5 cm. Dioda se nacházela zhruba 0,5 cm od konce trubičky. Rychlost odezvy tohoto čidla se jevila vzhledem k rychlosti ohřívání roztoku jako více než dostačující. Teplota byla indikována s přesností na 0,1 °C.

3.4.5 TOPNÝ PRVEK

Pro ohřívání roztoků při měření teplotních závislostí byly používány dva typy topných těles.

První vycházel z jednoduchého zapojení odporového drátku. Drátek byl navinut na keramický váleček, který byl vložen do zkrácené zkumavky. Vše bylo zalito minerálním olejem a hrdlo zkumavky utěsněno silikonem. Odpor drátku byl volen pro použití se zásuvkovým transformátorem přepínatelným v rozmezí 3-12 V s výkonem asi 3 W. Topná zkumavka byla do roztoku ponořována volně na kablíku. Výkon tohoto topení však byl nízký a navíc transformátor se při plném zatížení přehříval. Po dosažení laboratorní teploty byl další ohřev roztoku čím dál tím obtížnější. Kvůli potřebě měření při teplotách až do 36 °C, které se s tímto topením nedaly dosáhnout, bylo navrženo silnější topení.



Obr. 3.5 Zapojení novějšího topného prvku s dvojicí transformátorů.

1 – vstup 220 V, 2 – regulační transformátor 0–220V, 3 – transformátor 220/24 V, 4 – výkonové rezistory, 5 – motorový olej

Nové topení využívalo tandemového zapojení dvou transformátorů (obr. 3.5). První, regulační transformátor s plynule nastavitelným výstupem 0-220 V, byl zapojen před

menším transformátorem s pevným poměrem 220/24 V, na který byla připojena topná zkumavka. Takové zapojení by ale odporový drátek v topné zkumavce dokázalo propálit, takže na regulačním trafu byly nastavovány hodnoty nejvýše do poloviny rozsahu, tedy asi 100 V. Na výstupu menšího trafu tedy bylo maximálně asi 12 V, pro které byla topná zkumavka původně navržena.

Rychlost ohřevu roztoku byla pomocí regulace na hlavním trafu držena na rychlosti kolem 1 °C za 5 min. Tato rychlost byla zvolena s ohledem na konstrukci ISE a SKE. Vnitřní roztok dusičnanové ISE v hrubém plastovém pouzdře se jen pomalu vyrovnával se změnou teploty okolního roztoku. V kalomelové elektrodě ze skla se musel krystalický KCl stačit rozpouštět, aby byl vnitřní roztok neustále nasycený.

Druhý typ topného tělesa byl vyvinut po zničení původní topné zkumavky roztržením skla vlivem přehřátí minerálního oleje. Nové topení již mělo namísto odporového drátku sériově zapojeny tři velké 5W rezistory každý s odporem 4,7 Ω. Trojice rezistorů byla vložena do zkrácené zkumavky, mezery byly vylity motorovým olejem a zkumavka utěsněna silikonem. Zapojení mělo výrazně nižší odpor než první typ, a proto byly na hlavním regulačním trafu nastavovány ještě nižší hodnoty výstupního napětí. Rychlost ohřevu roztoků byla udržována na vyzkoušené hodnotě 1 °C za 5 min.

3.5 METODIKA

Koncentrační rozsahy roztoků kyselin byly odhadnuty z maximálních obsahů dusíku a síry ve vzorcích černého a hnědého uhlí při určování spalných tepel na USMH. Propočty byly s dostatečnou rezervou vztaženy na maximální obsah 3 % dusíku a 8 % síry ve vzorku 1 g uhlí. Přepočtením těchto množství na objem vodivostní nádoby 200 ml byly získány hodnoty nejvyšších koncentrací pro měření. Do 200 ml odměrné baňky bylo ředěno 0 - 25 ml 0,1M-H₂SO₄ a tedy nejvyšší měřená koncentrace H₂SO₄ byla $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Do stejné odměrné baňky bylo také ředěno 0 - 20 ml 0,1M-HNO₃ a tedy nejvyšší koncentrace HNO₃ byla $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Nejsilnější měřený roztok byl směsí 25 ml zásobní H₂SO₄ a 20 ml zásobní HNO₃ doředěných na 200 ml objemu. Nejslabším používaným roztokem bylo 200 ml destilované vody, která zároveň sloužila pro zjištění a ověření tzv. přístrojové nulové vodivosti.

Pro měření vodivostních závislostí, při kterém bylo spotřebováno značné množství roztoků, byla používána směs kyselin bez fosforečnanu sodného. Důvodů pro to bylo více. Při vodivostních měřeních nebyla používána ISE, takže nebylo potřebné upravovat iontovou sílu roztoku. Zbytečně by se plýtvalo fosforečnanem. Kromě toho by přítomnost konstantního množství fosforečnanu zvyšovala celkovou vodivost roztoku a nebylo by tak možné využít celý měřicí rozsah přístroje (vodivostní křivky by začínaly na hodnotě vodivosti fosforečnanu, místo na nule). Při měření reálných vzorků byl iontový pufr přidán až po změření celkové vodivosti a teprve poté byla odečítána počáteční hodnota EMS pro metodu standardního přídatku.

3.5.1 STANOVENÍ DUSIČNANŮ

Na měření kyseliny dusičné byla používána dusičnanová iontově selektivní elektroda ve spojení s referentní nasycenou kalomelovou elektrodou. Odečítání měřené hodnoty EMS bylo prováděno po ustálení potenciálového rozdílu v míchaném roztoku. Způsob byl stejný při měření kalibračních roztoků i stanovovaných vzorků. Pro kalibraci elektrody byly používány roztoky HNO₃ o známé koncentraci, ke kterým bylo navíc po naředění přidáno ještě 5 ml roztoku NaH₂PO₄ pro zvýšení iontové síly. Tento postup byl zvolen vzhledem ke způsobu měření reálných vzorků, kde je možné přidávat iontový pufr až po

změření celkové vodivosti. Kalibrační křivka dusičnanové ISE byla ve zvoleném intervalu koncentrací lineární.

Pro stanovení koncentrace kyseliny dusičné byla použita metoda standardního přídatku. Byl použit přídatek 5 ml zásobní 0,1M-HNO₃. Po přidání standardu a ustálení potenciálu byla odečítána konečná hodnota EMS. Koncentrace HNO₃ ve vzorku byla počítána z rovnice pro standardní přídatek, upravené vzhledem k přidání fosforečnanu do tvaru

$$c_{vz} = (V_{vz+P}/V_{vz}) \cdot c_{st} \cdot (V_{st}/V_{vz+P}) / (1 - (1 + V_{st}/V_{vz+P}) \cdot 10 \exp(\Delta E/S)) \quad (3.1)$$

kde c_{vz} je koncentrace neznámého vzorku [mol/dm³], c_{st} je koncentrace přidávané standardní HNO₃ [mol/dm³], V_{vz} je objem vzorku [dm³], V_{vz+P} je objem vzorku po přidání fosforečnanu [dm³], V_{st} je objem přídatku standardu [dm³], ΔE je posun potenciálu po přídatku standardu [mV] a S je směrnice ISE elektrody [mV].

Směrnice ISE elektrody byla určována nezávisle před každým měřením. K jejímu určení sloužila kalibrace pomocí pěti roztoků o známé koncentraci v celém koncentračním rozsahu, ke kterým bylo navíc přidáno 5 ml roztoku NaH₂PO₄ pro zvýšení iontové síly.

3.5.2 STANOVENÍ SMĚSI KYSELIN

Směs kyselin sírové a dusičné byla měřena 4-elektrodovou vodivostní detekcí, která bude popsána dále. Do vodivostní nádoby bylo naléváno vždy 200 ml roztoku, který byl připraven zředěním 0 - 25 ml standardní 0,1M-H₂SO₄ s krokem 1 ml a pro každý z těchto 26 roztoků byla měřena vodivost pomocí uvedené 4-elektrodové metody. Tímto postupem byla získána základní vodivostní křivka pro nulový obsah HNO₃.

V dalším kroku byla vodivostní nádoba plněna 200 ml roztoku obsahujícího vždy 1 ml standardní 0,1M-HNO₃ a 0 - 25 ml standardní 0,1M-H₂SO₄ s krokem 1 ml. Takto byla získána křivka H₂SO₄ pro obsah 1 ml HNO₃. Tento postup byl opakován až do dosažení 20 ml HNO₃ + 25 ml H₂SO₄ ve 200 ml, což byl nejsilnější měřený roztok. Tímto postupem byla při konstantní laboratorní teplotě získána vodivostní matice popisující základní koncentrační oblast. Celkem bylo získáno 21 křivek (0-20 ml 0,1M-HNO₃) vodivosti směsi kyselin (viz. kapitola 4.3.1).

Pro vyjádření objemů zásobních kyselin použitých pro ředění vodivostních roztoků byly zavedeny proměnné x_S a x_N , které byly rovněž s výhodou použity ve výpočtech. Tyto proměnné nabývaly hodnot v rozmezí 0-25 (x_S) a 0-20 (x_N) a vyjadřovaly počet ml zásobních kyselin, které byly ředěny do 200 ml objemu vodivostní nádoby. Vodivostní body každé křivky byly proloženy polynomem druhého stupně

$$v = Ax^2_S + Bx_S + C \quad (3.2)$$

kde v je vodivost indikovaná měřičem [S], x_S je počet ml zásobní H_2SO_4 ve 200 ml roztoku a A , B , a C jsou parametry paraboly.

Dále bylo potřebné zjistit, jaká je závislost parametrů A , B a C na množství HNO_3 (x_N) a teplotě. K tomu byly vzaty údaje vzniklé měřeními stejné sady vodivostních křivek směsi kyselin při různých teplotách v rozmezí 16 °C až 36 °C. Parametry A , B a C byly potom vyjádřeny jako funkce teploty a množství HNO_3 .

Při výpočtu množství H_2SO_4 (x_S) ve vzorku byly do rovnice (3.2) dosazeny hodnoty parametrů A , B a C odpovídající aktuální teplotě a množství HNO_3 zjištěné pomocí ISE. Přepočet molární koncentrace HNO_3 , zjištěné pomocí ISE, na proměnnou x_N byl tento

$$x_N = 2 \cdot 10^3 \cdot c_{HNO_3} \quad (3.3)$$

kde x_N je počet ml zásobní HNO_3 ve 200 ml roztoku a c_{HNO_3} je molární koncentrace HNO_3 .

3.6 MĚŘENÍ

3.6.1 KALIBRACE ISE

Nově zakoupená elektroda byla oživena ponořením do roztoku 10^{-2} M HNO_3 po dobu asi jedné hodiny. Zároveň byl vyzkoušen kombinovaný měřič vodivosti a EMS vyrobený na UFCH, ke kterému byly připojeny pouze ISE a SKE.. Přístroj reagoval na roztoky HNO_3 v koncentračním rozsahu 10^{-2} až 10^{-5} M správnou změnou EMS. Kalibrační graf však poté ukázal rozptýlené body, kterými nebylo možné proložit přímkou. Byl proto vyzkoušen jiný postup kalibrace dusičnanové ISE pomocí roztoků KNO_3 . Zásobní roztok KNO_3 s koncentrací 1000 mg/l NO_3^- byl připraven rozpuštěním 1,63 g KNO_3 do 1000 ml odměrné baňky. Z něj byly ředěny slabší kalibrační roztoky. Body v grafu potom sice ležely v přímkách, ale se směrnici výrazně nižšími (zhruba -40 mV), než byla očekávaná hodnota (-59 mV). Pro porovnání byla dvojice elektrod vyzkoušena i s komerčním měřicím přístrojem ION ACTIVITY METER MS-20 (Laboratorní přístroje Praha, ČR) aby se vyloučila případná závada ISE nebo SKE. Grafické průběhy křivek při použití KNO_3 byly téměř stejné. Nakonec pro vyloučení chybného ředění kalibračních roztoků byla tatáž sada roztoků KNO_3 změřena jinou dusičnanovou ISE elektrodou typ 5119 (THETA '90, ČR) s použitím referentní merkurosulfátové elektrody RME 121 (Monokrystaly Turnov, ČR). Směrnice byla téměř ideální ($-60,5$ mV). Poté byla ke kalibraci našich elektrod znovu vyzkoušena samotná kyselina dusičná a výsledek již byl dobrý. Revize prvního kalibračního grafu odhalila chybu v propočtu, takže i první kalibrace kyselinou byla v pořádku. Další kalibrace kyselinou byly provedeny s cílem zjistit lineární rozsah používané dusičnanové ISE. Mnohé z pozdějších kalibrací byly prováděny již jen rutinně pro zjištění případné dlouhodobé změny směrnice.

Z časového hlediska vykazovala ISE postupnou změnu směrnice směrem k menším hodnotám. Tento jev byl zřejmě způsoben vysycháním vnitřního roztoku a tedy i jeho koncentrováním. Předpoklad se potvrdil, když bylo později zjištěno, že vnitřní roztok vyschl. Po naplnění novým vnitřním roztokem nebyla regenerace potřebná, jelikož po obnovení byla směrnice $-61,2$ mV při laboratorní teplotě. Během dalších měsíců nicméně hodnota směrnice mírně klesla.

Kalibrační roztoky HNO_3 byly připravovány ředěním zásobního roztoku 0,1M- HNO_3 do 200 ml odměrné baňky. Byly používány roztoky vzniklé zředěním 1, 2, 5, 10 a 20 ml zásobní kyseliny na 200 ml. Tyto hodnoty byly zvoleny s ohledem na co nejlepší rozestupy na logaritmické škále. Ke každému 200 ml roztoku bylo navíc přidáno 5 ml roztoku 1M- NaH_2PO_4 pro zvýšení iontové síly. Tento postup byl zvolen proto, že stejná technika byla později použita při měření slepých a reálných vzorků, kde se úprava iontové síly vykonala až po změření vodivosti čistého vzorku. Změna objemu vzorku a koncentrace HNO_3 v něm (v důsledku přidání 5 ml fosforečnanu) byla potom započítána do rovnice pro standardní přírůstek.

3.6.2 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST MĚŘENÍ S ISE

Bylo zkoušeno měření teplotní závislosti směrnice ISE. Každý kalibrační roztok byl ochlazen v lednici na teplotu asi 15 °C a potom byla za pomalého ohřívání měřena EMS. Výkon topné zkumavky byl upravován hlavním regulačním trafem tak, aby rychlost ohřevu nepřekročila 1 °C za 5 minut. Byly získány nepravidelné křivky, které nesouhlasily s předpokladem lineární závislosti směrnice. Po dohledání problému v literatuře jsme od teplotního měření směrnice ISE z praktických důvodů upustili. Měření teplotní charakteristiky EMS by bylo v reálných laboratorních podmínkách časově neúnosné kvůli značné teplotní hysterizi kalomelové elektrody. Každá výraznější změna teploty si totiž žádá zdlouhavé ustalování potenciálu kalomelové elektrody, neboť s rostoucí teplotou roste nejen rozpustnost KCl v plášti elektrody, ale i kalomelu uvnitř a ustálení nové rovnováhy trvá i několik hodin. Vzhledem k tomu, že dusičnanová ISE bude pracovat metodou standardního přírůstku do neznámého roztoku, stačí, aby neznámý roztok měl stejnou teplotu jako kalibrační roztoky, pomocí kterých byla předtím zjištěna směrnice ISE. Toho lze dosáhnout jednoduchým temperováním měřených výplachů z kalorimetrických stanovení na teplotu pokud možno stejnou, jakou mají zásobní standardní roztoky v laboratoři.

3.6.3 STANDARDNÍ PŘÍDAVEK

Metoda standardního přídatku byla vyzkoušena tak, že k pěti základním kalibračním roztokům HNO_3 o objemu 200 ml ve vodivostní nádobě bylo přidáno 5 ml 1M- NaH_2PO_4 na zvýšení iontové síly a potom byl přidáván různý objem zásobní HNO_3 . Bylo přidáváno 2, 5 a 10 ml zásobní 0,1M- HNO_3 podle pokynů k metodě standardního přídatku, které doporučují přidávat 10 až 100-krát koncentrovanější roztok standardu o objemu 1 až 10 % objemu měřeného vzorku [79]. Byl hledán nejvhodnější objem přídatku, který bude dostatečně velký, aby metoda poskytla co nepřesnější výsledky a zároveň co nejmenší, aby se neplýtvalo chemikáliemi. Po prvním orientačním měření s přídatky 2, 5 a 10 ml byla provedena důkladnější série měření s více různými přídatky 1, 2, 5, 10 a 15 ml. Pro přesné přidávání těchto objemů byly použity automatické pipety 1-10 ml Calibra 832 (DIALAB, SWI), 0,1-1 ml Nichipet EX (NICHIRYO, JAP) a 0,5-5 ml Research 5000 (Eppendorf, GER). Získané hodnoty posunu EMS byly dosazeny do rovnice pro standardní přídatek. Nejvhodnější objem přídatku byl rozhodnut podle nejlepších shod vypočítaných hodnot s hodnotami kalibračních roztoků. Bylo také přihlédnuto k ekonomičnosti metody, a proto byl upřednostněn spíše menší přídatek. Tento přídatek byl dále používán při analýze laboratorně připravených i reálných vzorků.

3.6.4 DVOJÍ PŘÍDAVEK

Metoda dvojího přídatku byla zkoušena v rámci metody standardního přídatku, která byla vhodně provedena tak, že získané údaje bylo možné vyhodnotit oběma metodami. Při metodě dvojího přídatku nebylo nutné znát směrnici ISE, bylo však potřeba dodržet stejné objemy obou přídatků. Další podmínkou bylo, aby objemy přídatků byly vzhledem k objemu analyzovaného roztoku co nejmenší. Hodnoty posunu EMS byly vyhodnoceny s použitím tabulkových hodnot poměrů $\Delta E_3/\Delta E_2$ a c_x/c_S , z nichž byly vypočteny hodnoty c_x [41]. Hodnota ΔE_2 je rozdíl EMS mezi analyzovaným vzorkem a prvním přídatkem, ΔE_3 je rozdíl EMS mezi analyzovaným vzorkem a druhým přídatkem..

3.6.5 VODIVOST SMĚSI KYSELIN

Vodivost byla měřena výhradně ve vodivostní nádobě wolframovými elektrodami jako suma obsahu obou kyselin. Po zapnutí přístroje bylo nutné čekat asi hodinu, než se ustavila tepelná rovnováha v jeho obvodech a součástkách, aby bylo možné měřit se stabilní nulovou hodnotou. Za přístrojovou nulovou vodivost byla po zkušenostech vzata hodnota $\nu = 00020$, která se ustalovala již po asi hodině od zapnutí měřiče. Tento čas byl případně zároveň využit na současné namočení a aktivování membrány ISE v nejslabším kalibračním roztoku 1/200 ml HNO_3 , zatímco se ustalovala hodnota nulové vodivosti. Ve chvíli odečítání EMS iontově selektivní elektrody bylo napájení wolframových vodivostních elektrod vypínáno speciálním přepínačem, který pomocí několika náhradních odporových cest dočasně simuloval impedanci roztoku. To bylo důležité z hlediska elektronických obvodů vodivostního měřiče, které by se náhlou ztrátou signálu z elektrod mohly rozladit. Toto odpojování mělo zamezit ovlivnění funkce ISE vodivostními elektrodami pod napětím. Bylo však pokusně zjištěno, že je možné bez problémů nechat vodivost zapnutou po celou dobu měření, aniž by to nějakým způsobem ovlivnilo funkčnost ISE.

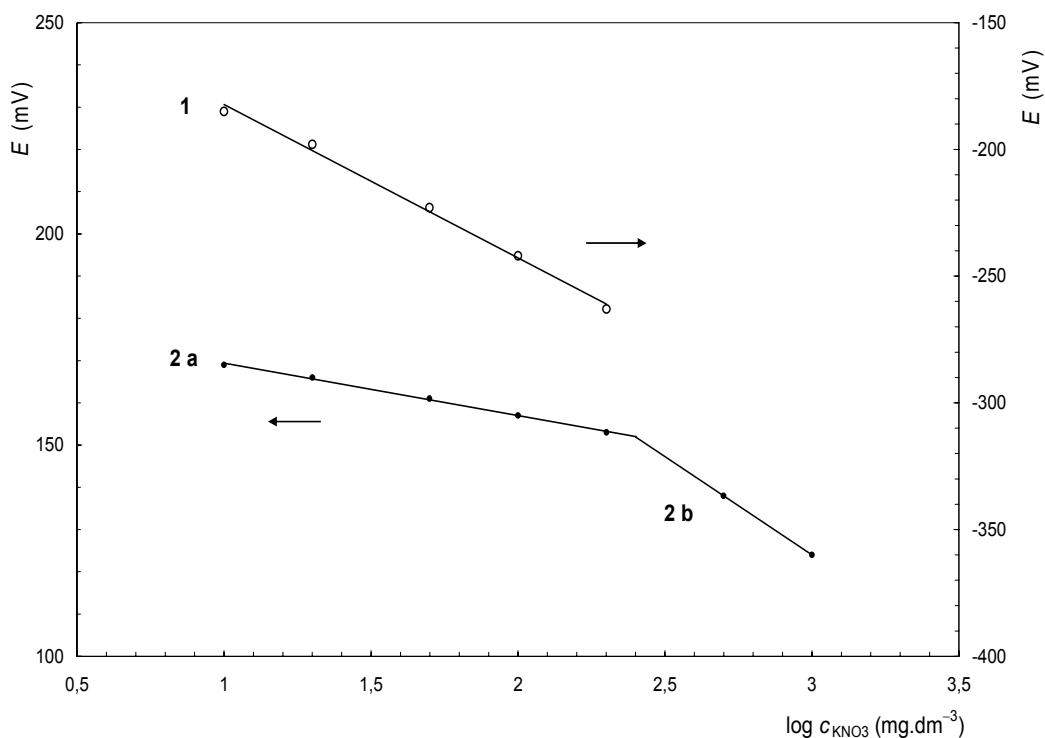
3.6.6 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST VODIVOSTI

Při měření teplotní změny vodivosti byly roztoky nejprve ochlazeny stáním v lednici. Tím se jejich teplota snížila přibližně na $10\text{ }^\circ\text{C}$. Roztoky byly poté ve vodivostní nádobě za stálého míchání pomalu ohřívány topnou zkumavkou. Dusičnanová ISE ani referentní kalomelová elektroda nebyly při těchto měřeních využívány. Teplotní rozsah měření, s ohledem na běžné provozní podmínky analytických laboratoří, byl zvolen mezi $16\text{ }^\circ\text{C}$ až $36\text{ }^\circ\text{C}$. Vzhledem k rychlejší tepelné odezvě kovových vodivostních elektrod byla zvolena vyšší rychlost ohřevu. Limitujícím prvkem byla v tomto případě rychlost přenosu tepla k teplotnímu čidlu v dutém nerezovém pouzdru a tedy správnost indikované teploty. Měřené roztoky byly ohřívány rychlostí přibližně $5\text{ }^\circ\text{C}$ za minutu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 KALIBRACE ISE

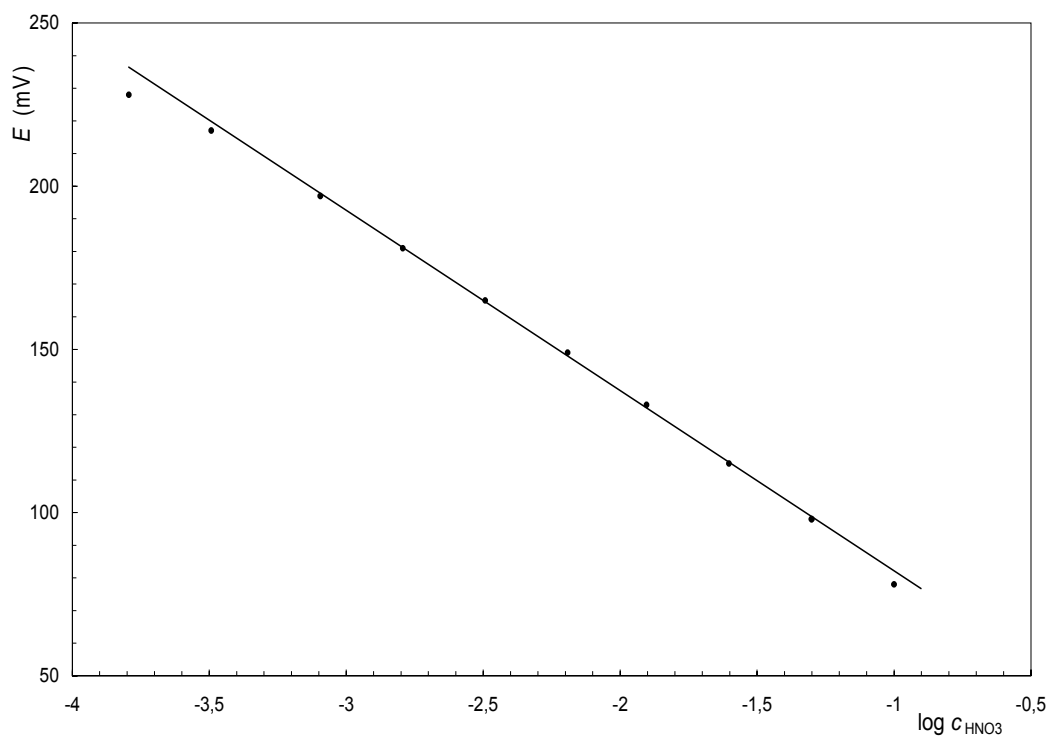
Kalibraci nové dusičnanové ISE zpočátku provázely komplikace. Dle údajů výrobce je její pracovní rozsah 10^{-6} až 10^{-1} mol/dm³ NO₃⁻. Při kalibraci pomocí roztoků KNO₃ byly pozorovány velmi nízké hodnoty směrnic -12 mV v oblasti nižších koncentrací dusičnanového iontu (10 až 350 mg/dm³) a asi -40 mV v oblasti středních koncentrací (500 až 1000 mg/dm³). Roztok obsahující 1000 mg/dm³ NO₃⁻ iontů odpovídá přibližně 0,016M-HNO₃, což je v rámci pracovního rozsahu elektrody. Pro vyloučení chyby ředění kalibračních roztoků byla provedena kalibrace stejných roztoků KNO₃ s jinou dusičnanovou ISE (THETA '90 typ 5119). Porovnání kalibrací je na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Kalibrace dvou dusičnanových ISE pomocí stejné sady roztoků KNO₃.

1 – THETA '90 typ 5119 směrnice -60,56 mV, 2a – ED typ 20-31 směrnice -12,41 mV, 2b – ED typ 20-31 směrnice -46,51 mV

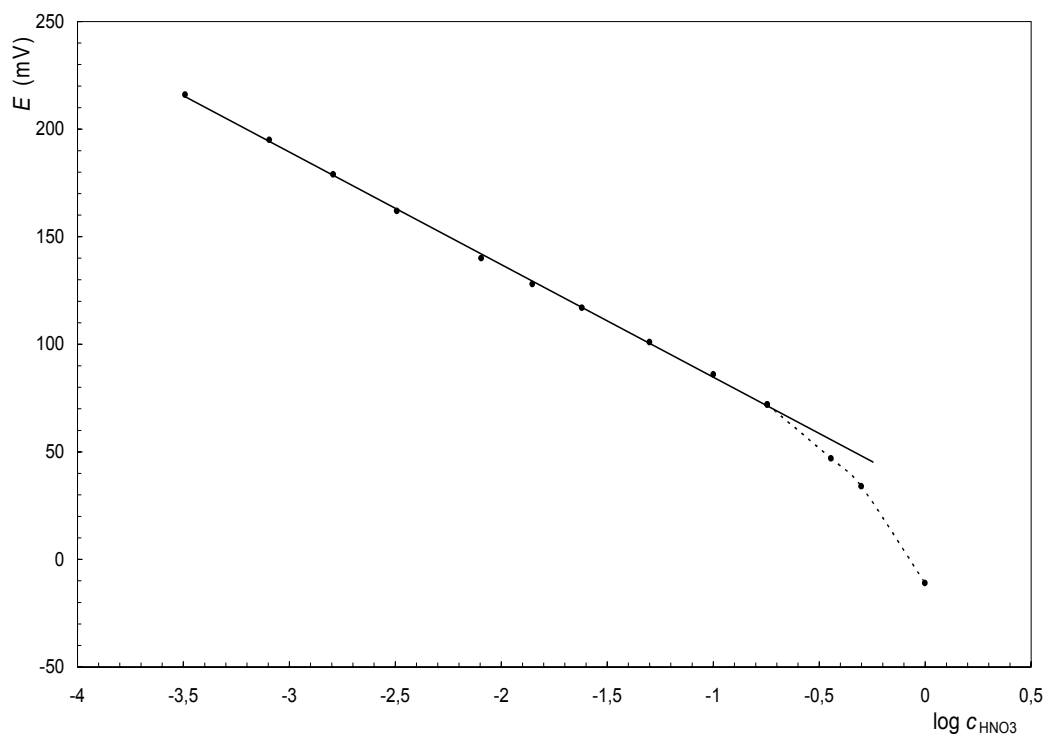
Po mnoha neúspěšných pokusech kalibrovat danou ISE pomocí roztoků KNO_3 bylo rozhodnuto, že ke kalibraci elektrody se bude používat už jen kyselina dusičná. Nestandardní odezva ISE na roztoky KNO_3 je těžko vysvětlitelná, jelikož K^+ jako kation nemůže být interferentem pro dusičnanovou ISE. Vysvětlení možná leží ve vnitřním referentním roztoku ISE, který má složení 0,1M-KCl a 1M- KNO_3 . Obr. 4.2 ukazuje, že při použití čisté kyseliny dusičné je kalibrace již bezproblémová.



Obr. 4.2 Kalibrační přímka elektrody ED typ 20–31 při použití HNO_3 .

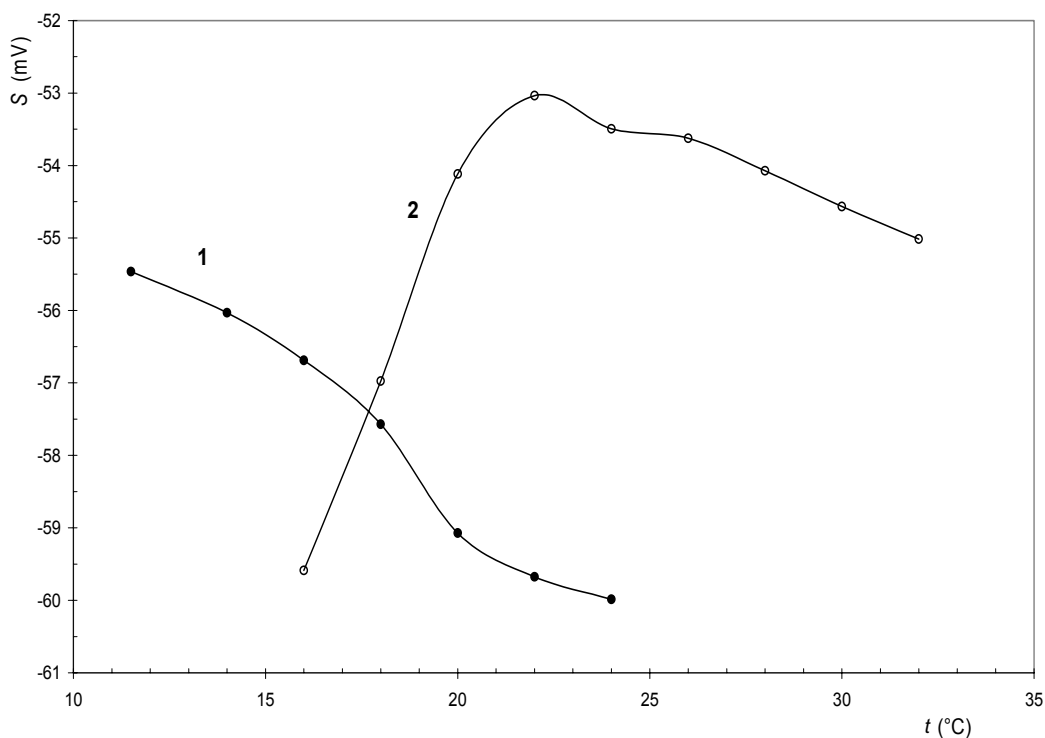
Směrnice je $-55,19 \text{ mV}$. Okrajové body nebyly zahrnuty do lineární regrese, přímka je k nim jen prodloužena.

Při hledání rozsahu lineární odezvy v oblasti vysokých koncentrací bylo postupováno až k 1M-HNO₃. Zhruba od koncentrace 0,35M-HNO₃ bylo možno pozorovat odchylku od linearity, avšak ISE byla schopna reprodukovatelně měřit až do koncentrace 1M-HNO₃. Vyšší koncentrace kyseliny už nebyly v zájmu životnosti elektrody zkoušeny. Kalibrační přímku ukazuje obr. 4.3.



Obr. 4.3 Kalibrační přímka elektrody ED typ 20–31 s důrazem na oblast vysokých koncentrací HNO₃. Směrnice je $-52,28$ mV. Přerušovanou čarou je vyznačen odklon od linearity v oblasti vysokých koncentrací.

Dále bylo s ISE elektrodou zkoušeno také měření teplotních změn směrnic. Podle literatury se směrnice pro jednomocné ionty mění o asi 1 mV na každých 5 °C teplotní změny [41]. Měření probíhalo tak, že kalibrační roztoky byly ochlazeny na teplotu asi 15 °C a potom byla za pomalého ohřívání měřena EMS. Byly naměřeny nepravidelné křivky, které jsou zobrazeny na obr. 4.4.



Obr. 4.4 Závislost směrnic elektrody ED typ 20–31 na teplotě.

1 – první orientační měření v omezeném intervalu nižších teplot, 2 – druhé měření v celém rozsahu pracovních teplot

Křivka 1 klesá rychlostí asi 2 mV na 5 °C a stejně tak křivka 2 ve své druhé polovině. To jsou hodnoty zhruba dvojnásobné než byly předpokládány a také průběh křivky 2 neodpovídá lineární závislosti. Překážkou smysluplného měření teplotní závislosti směrnic ISE je kalomelová referenční elektroda, která je velmi citlivá na teplotní změny a také trpí značnou hystezí potenciálu při prudkých změnách teploty. Jelikož měření začínala velkými teplotními skoky, lze tím vysvětlit anomální tvar křivky 2 na obr. 4.4, na který zřejmě měla vliv kalomelová elektroda zotavující se po skokovém ochlazení. Další měření s ISE probíhaly už jen za laboratorních teplot

4.2 PŘÍDAVKOVÉ METODY

Pro stanovení dusičnanového iontu byly vyzkoušeny dvě přídatkové metody a to metoda standardního přídatku a metoda dvojího přídatku. Přídatků bylo během měření přidáváno více pro získání většího počtu dat. Výsledky analýz slepých a reálných vzorků jsou uvedeny dále v kapitole 4.4.

4.2.1 METODA STANDARDNÍHO PŘÍDAVKU

Při hledání nejvhodnějšího objemu standardního přídatku zásobní 0,1M-HNO₃ bylo postupováno tak, že byla nařaděna série pěti kalibračních roztoků ($x_N = 1, 2, 5, 10$ a 20) s objemem 200 ml, ke kterým bylo navíc přidáno 5 ml roztoku 1M-NaH₂PO₄, bylo postupně přidáváno 1 + 1 + 3 + 5 + 5 ml (celkem 15 ml) zásobní HNO₃ a koncentrace po každém přídatku byla vypočítána podle rovnice (3.1) pro standardní přídatek. Maximální objem přídatku (15 ml) byl volen s ohledem na doporučení pro metodu standardního přídatku, kde by se měl přidávat roztok standardu, který je 10-100x koncentrovanější v množství 1-10 % objemu vzorku. Protože hledaná hodnota (x_N) byla předem známa, šlo o zjištění chyby stanovení pro jednotlivé objemy přídatků. Podle tabulky 4.1 byla nejlepší shoda dosažena při celkovém přídatku 5 ml, kde průměrná chyba je nejnižší. Chyby stanovení jsou vyjádřeny jako absolutní hodnoty a jsou tvořeny průměrem ze dvou stejných měření. V obou případech bylo zjištěno, že přídatek 1 ml trpí největší chybou přesnosti, která je asi dvojnásobná oproti ostatním přídatkům. To bylo v souladu se skutečností, že objem přídatku byl menší, než doporučené minimum (1 % z 200 ml je 2 ml). Přídatek 1 ml byl i přesto vyzkoušen kvůli srovnání.

Tabulka 4.1 Vliv objemu standardního přídatku na přesnost stanovení (22 °C).

x_N ml	příd. 1 ml chyba (%)	příd. 2 ml chyba (%)	příd. 5 ml chyba (%)	příd. 10 ml chyba (%)	příd. 15 ml chyba (%)
1,00	2,8	0,5	1,0	2,4	4,1
2,00	4,2	3,1	0,7	2,0	2,1
5,00	7,0	4,5	3,1	2,8	2,7
10,00	7,0	2,3	0,8	1,8	1,0
20,00	3,6	1,2	4,5	2,8	3,1

Zároveň bylo zjištěno, že i malá změna teploty během měření má výrazný vliv na přesnost stanovení. V tabulce 4.2 jsou uvedeny výsledky jiného měření metodou standardního přídávku po náhlém snížení teploty elektrodového páru o 4 °C vlivem chladnější destilované vody použité při ředění roztoků. Zvýšená nepřesnost byla zřejmě způsobena teplotní hysterezí kalomelové elektrody, která ovlivnila naměřené hodnoty EMS.

Tabulka 4.2 Vliv teplotní změny na přesnost metody standardního přídávku, pokles z 23 °C na 19 °C.

x_N ml	příd. 2 ml chyba (%)	příd. 5 ml chyba (%)	příd. 10 ml chyba (%)
1,00	0,0	3,8	5,3
2,00	3,4	2,2	1,4
5,00	2,3	0,4	0,9
10,00	11,2	8,1	4,6
20,00	25,6	11,4	7,5

Všechny odečty EMS byly zaokrouhlovány s přesností na 0,5 mV. Při pozdějších analýzách bylo zjištěno, že je vhodnější odečítat hodnoty EMS tak, jak jsou zobrazeny na displeji měřiče, tedy s přesností na 0,1 mV a nezaokrouhlovat je. Je tím výrazně zlepšena přesnost výpočtů.

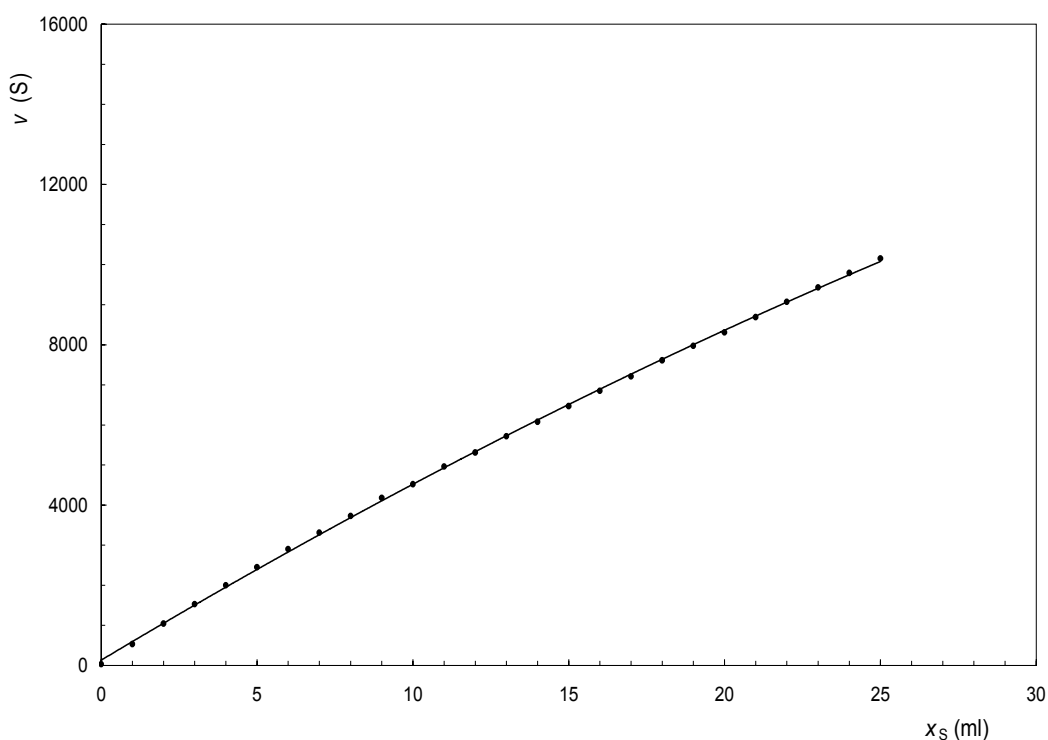
4.2.2 METODA DVOJÍHO PŘÍDAVKU

Protože při metodě standardního přídávku byly objemy zásobního roztoku HNO₃ přidávány postupně, bylo pro každý analyzovaný roztok získáno několik hodnot posunu EMS. Tyto posuny byly vyhodnoceny s použitím tabulky hodnot poměrů $\Delta E_3/\Delta E_2$ pro metodu dvojího přídávku. Dohledané a vypočítané hodnoty koncentrací však byly naprosto nesprávné a pro některé poměry EMS ani nestačila tabulka. Důkladnějším studiem metody bylo zjištěno, že měření probíhá mimo oblast vyhodnotitelnosti metody popsané v [41]. Pro měření vzorků proto byla používána už jen metoda standardního přídávku s kalibrací.

4.3 VODIVOST

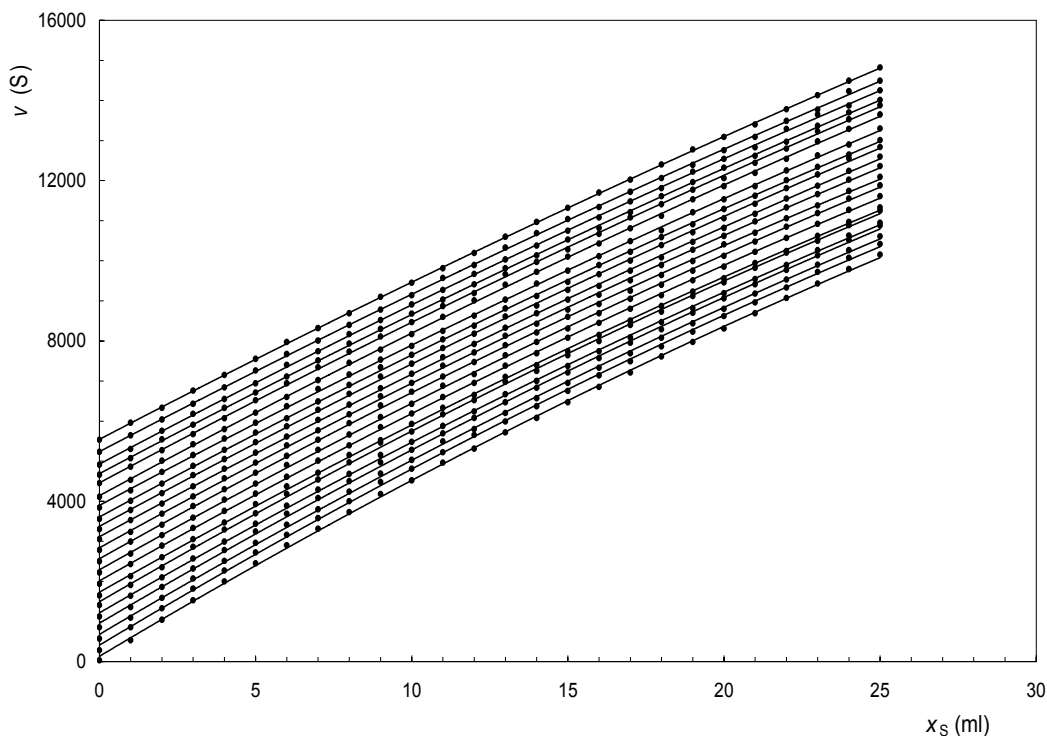
4.3.1 ZÁKLADNÍ VODIVOSTNÍ MATICE

Vodivostní křivka čisté kyseliny sírové při laboratorní teplotě byla v použitém koncentračním rozmezí proložena polynomem druhého stupně (obr. 4.5). Hodnoty vodivosti (ν) byly vynášeny z praktických výpočetních důvodů raději proti mililitrům standardní H_2SO_4 (x_S) než proti molární koncentraci. Parametry A , B a C by v případě grafů s molární koncentrací dosahovaly hodnot v řádech 10^7 (parametr A), 10^5 (parametr B) a 10^3 (parametr C).



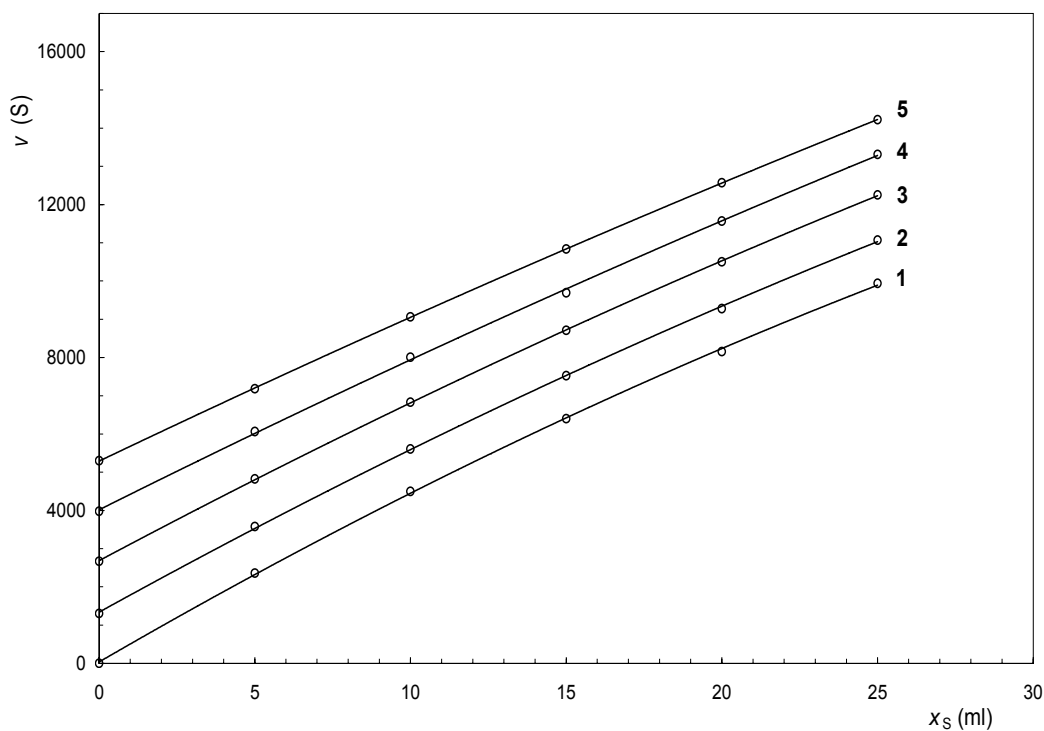
Obr. 4.5 Závislost vodivosti (ν) samotné H_2SO_4 na její koncentraci při 22 °C. Jednotlivé body odpovídají roztokům, které byly připraveny naředěním daného počtu ml zásobní kyseliny (x_S) na 200 ml.

Všechny vodivostní křivky v celém koncentračním rozmezí při laboratorní teplotě 22 °C souhrnně zobrazuje obr. 4.6. Každý bod na grafu odpovídá jednomu změřenému roztoku.



Obr. 4.6 Závislost vodivosti (ν) směsí H_2SO_4 a HNO_3 na jejich koncentraci při 22 °C. Každá křivka H_2SO_4 obsahuje jiný počet ml HNO_3 (x_N). Množství HNO_3 narůstá od 0 do 20 ml ve směru osy y. Svislé sloupce bodů představují roztoky se stejným počtem ml zásobní H_2SO_4 (x_S) a různým počtem ml zásobní HNO_3 ve 200 ml roztoku.

Základní koncentrační oblast (vodivostní matice) byla proměřována celkem třikrát, protože první dvě vodivostní nádoby byly poškozeny a získaná data byla s novou nádobou nepoužitelná. Také měřič vodivosti prošel elektrotechnickou úpravou, při které byl upraven rozsah odezvy. Se třetí nádobou byl proměřen už jen menší počet vybraných vodivostních křivek (viz. obr. 4.7), protože již dvakrát bylo ověřeno, že vodivostní křivky lze proložit polynomy druhého stupně a že parametry těchto polynomů spolu lineárně souvisí.



Obr. 4.7 Závislost vodivosti (v) směsi kyselin měřené ve třetí nádobě při 22 °C, křivky H_2SO_4 s různým obsahem HNO_3 .

1 – bez HNO_3 , 2 – s 5 ml HNO_3 , 3 – s 10 ml HNO_3 , 4 – s 15 ml HNO_3 , 5 – s 20 ml HNO_3

Vynesením parametrů A , B a C všech 5 křivek (obr. 4.7) proti množství HNO_3 , vyjádřeného v jednotkách ml zásobního roztoku (x_N), byly pro jednotlivé parametry získány následující lineární regrese, které platí pro laboratorní teplotu (asi 22 °C)

$$A = 0,0723 \cdot x_N - 2,8189 \quad (4.1)$$

$$B = -3,1616 \cdot x_N + 465,02 \quad (4.2)$$

$$C = 267,89 \cdot x_N + 144,1 \quad (4.3)$$

kde A , B a C jsou parametry vodivostních parabol a x_N je počet ml zásobní HNO_3 ve 200 ml roztoku.

Po přepočítání množství HNO_3 z molární koncentrace zjištěné pomocí ISE na mililitry bylo umožněno jeho dosazení za x_N do vztahů (4.1), (4.2) a (4.3). Tím byly intrapolovány jednotlivé parametry A , B a C pro konkrétní koncentraci HNO_3 a laboratorní

teplotu 22 °C z nich byla vytvořena příslušná vodivostní rovnice (4.4) pro výpočet množství H₂SO₄. Vztah vycházel z rovnice (3.2), která vynulováním levé strany a otočením přešla do tvaru

$$Ax^2_s + Bx_s + C - v = 0 \quad (4.4)$$

kde A , B a C jsou parametry paraboly, x_s je počet ml zásobní H₂SO₄ ve 200 ml roztoku a v je indikovaná vodivost.

Parametry A , B a C , které byly lineárně závislé na množství HNO₃, však navíc výrazně závisely na teplotě. Bylo je tedy možné vyjádřit jako funkce množství HNO₃ a teploty

$$A = a \cdot x_N + a_0 \quad (4.5)$$

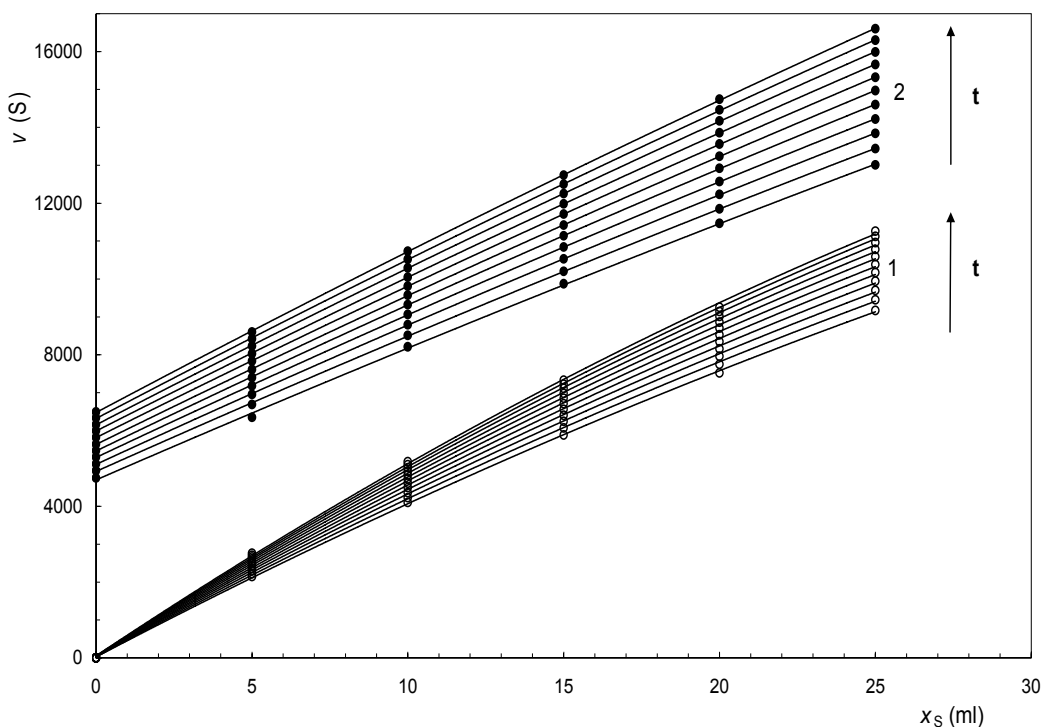
$$B = b \cdot x_N + b_0 \quad (4.6)$$

$$C = c \cdot x_N + c_0 \quad (4.7)$$

kde a , b a c jsou teplotně závislé směrnice přímek, a_0 , b_0 , a c_0 jsou teplotně závislé konstanty přímek a x_N je počet ml zásobní HNO₃ ve 200 ml roztoku.

4.3.2 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST VODIVOSTI

Vodivostní matice byla dále proměřena při různých teplotách od 16 °C do 36 °C s krokem 2 °C. Bylo získáno celkem 11 vodivostních matic, každá s 5 křivkami H₂SO₄ pro různé obsahy HNO₃ od 0 ml do 20 ml s krokem 5 ml. Krok pro H₂SO₄ byl také 5 ml v rozmezí 0 ml až 25 ml. Každá z vodivostních křivek byla proložena polynomem druhého stupně. Bylo sledováno, jak se mění parametry *A*, *B* a *C* vodivostních rovnic s teplotou a s obsahem HNO₃. Vliv teploty na tvar a polohu vodivostních parabol ukazuje obr. 4.8. Pro lepší přehlednost jsou znázorněny jen dvě vodivostní křivky, a to křivka čisté H₂SO₄ a křivka H₂SO₄ s nejvyšším obsahem HNO₃ ($x_N=20$). Počáteční body křivek čisté H₂SO₄ vycházejí z bodu [0;0], protože jde o samotnou destilovanou vodu.



Obr. 4.8 Závislost vodivosti (*v*) roztoku H₂SO₄ na jeho koncentraci (*x_s*). Vliv teploty na dvě vybrané vodivostní křivky, teplota narůstá ve směru šipek ze 16 °C na 36 °C.

1 – H₂SO₄ bez HNO₃, 2 – H₂SO₄ s 20 ml HNO₃

Hodnoty parametrů *A*, *B* a *C* pro různé teploty a množství HNO₃ (x_N) jsou shrnuty v tabulkách 4.3, 4.4 a 4.5.

Tabulka 4.3 Hodnoty parametru A vodivostní rovnice pro různé obsahy HNO_3 .

t °C	param. A ($x_N = 0$)	param. A ($x_N = 5$)	param. A ($x_N = 10$)	param. A ($x_N = 15$)	param. A ($x_N = 20$)
16	-2,67	-2,21	-1,78	-1,05	-0,96
18	-2,80	-3,25	-1,89	-1,22	-1,06
20	-2,99	-2,39	-1,97	-1,33	-1,19
22	-3,14	-2,50	-2,06	-1,44	-1,25
24	-3,28	-2,60	-2,16	-1,52	-1,29
26	-3,45	-2,75	-2,24	-1,60	-1,26
28	-3,57	-2,85	-2,34	-1,65	-1,26
30	-3,71	-2,95	-2,44	-1,69	-1,24
32	-3,85	-3,06	-2,50	-1,79	-1,29
34	-3,95	-3,18	-2,58	-2,22	-1,29
36	-4,11	-3,32	-2,63	-1,94	-1,26

Tabulka 4.4 Hodnoty parametru B vodivostní rovnice pro různé obsahy HNO_3 .

t °C	param. B ($x_N = 0$)	param. B ($x_N = 5$)	param. B ($x_N = 10$)	param. B ($x_N = 15$)	param. B ($x_N = 20$)
16	431	413	398	369	357
18	445	425	411	384	367
20	460	438	422	396	379
22	473	450	433	407	389
24	485	462	444	417	398
26	498	474	454	426	405
28	509	484	464	435	412
30	521	494	473	442	418
32	530	504	482	450	426
34	539	513	490	463	432
36	548	523	497	467	437

Tabulka 4.5 Hodnoty parametru C vodivostní rovnice pro různé obsahy HNO_3 .

t °C	param. C ($x_N = 0$)	param. C ($x_N = 5$)	param. C ($x_N = 10$)	param. C ($x_N = 15$)	param. C ($x_N = 20$)
16	26	1192	2401	3604	4698
18	29	1241	2494	3736	4921
20	32	1290	2591	3877	5108
22	36	1338	2686	4016	5290
24	36	1386	2777	4147	5460
26	41	1433	2863	4278	5633
28	44	1479	2949	4409	5813
30	48	1528	3039	4542	5987
32	48	1569	3126	4669	6150
34	52	1614	3212	4786	6318
36	55	1658	3290	4913	6475

Uvedené hodnoty parametrů A , B a C byly pro každou měřenou teplotu proloženy přímkami, jejichž směrnice (a , b , c) a konstanty (a_0 , b_0 , c_0) jsou uvedeny v tabulce 4.6.

Tabulka 4.6 Hodnoty směrnic a konstant závislostí parametrů A , B a C na obsahu HNO_3 pro různé teploty.

t	$a \cdot 10^3$	b	c	a_0	b_0	c_0
°C	hodn.	hodn.	hodn.	hodn.	hodn.	hodn.
16	91,7	-3,84	235	-2,65	432	- *
18	90,4	-3,94	246	-2,75	446	28,4
20	93,1	-4,08	255	-2,90	460	31,8
22	96,8	-4,22	264	-3,04	473	36,0
24	101,0	-4,38	272	-3,18	485	39,4
26	111,0	-4,68	281	-3,37	498	43,8
28	116,0	-4,86	289	-3,50	509	45,2
30	124,0	-5,16	298	-3,65	521	50,4
32	128,0	-5,24	306	-3,78	531	51,6
34	125,0	-5,28	314	-3,90	540	55,6
36	142,0	-5,56	322	-4,07	550	59,2

* hodnota byla vyloučena pro odlehlost

Teplotní závislost těchto proměnných (a , b , c) a (a_0 , b_0 , c_0) byla lineární:

$$a = 0,0026 \cdot t + 0,0443 \quad (4.8)$$

$$a_0 = -0,0720 \cdot t - 1,4719 \quad (4.9)$$

$$b = -0,0900 \cdot t - 2,3182 \quad (4.10)$$

$$b_0 = 5,9191 \cdot t + 341,10 \quad (4.11)$$

$$c = 4,3055 \cdot t + 168,17 \quad (4.12)$$

$$c_0 = 1,6855 \cdot t - 1,3670 \quad (4.13)$$

a dosazením do vztahů (4.5), (4.6) a (4.7) byly parametry A , B a C vyjádřeny:

$$A = (0,0026 \cdot t + 0,0443) \cdot x_N - 0,0720 \cdot t - 1,4719 \quad (4.14)$$

$$B = (-0,0900 \cdot t - 2,3182) \cdot x_N + 5,9191 \cdot t + 341,10 \quad (4.15)$$

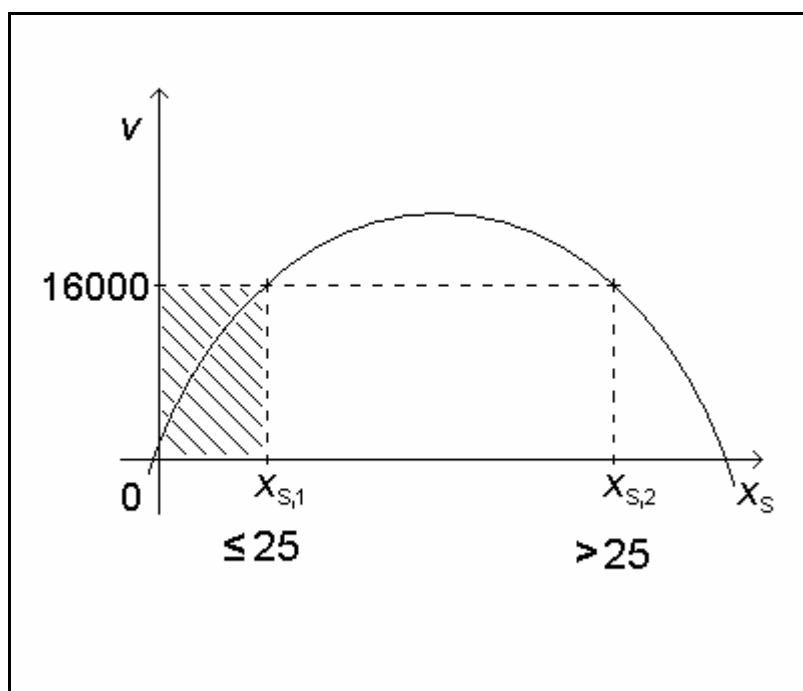
$$C = (4,3055 \cdot t + 168,17) \cdot x_N + 1,6855 \cdot t - 1,3670 \quad (4.16)$$

kde t je teplota [°C] a x_N je počet ml zásobní HNO_3 ve 200 ml roztoku.

Vztahy (4.14), (4.15) a (4.16) platí pro celou pracovní oblast koncentrací H_2SO_4 (x_S) a HNO_3 (x_N) a zvolený rozsah teplot (od 16°C do 36°C). Pomocí nich byly z kvadratické vodivostní rovnice (4.4) vypočítávány dva kořeny x_S . Správným řešením byl menší kořen, protože větší kořen leží mimo pracovní oblast (je větší než 25). Bylo to dáno tím, že v intervalu pracovních hodnot x_S (0 až 25) byl graf funkce rostoucí a vzhledem k záporným hodnotám kvadratického členu (parametr A) byl pro každou hodnotu vodivosti druhý kořen x_S vždy větší než 25 (obr. 4.9). Správný kořen vodivostní rovnice byl vypočítáván jako

$$x_S = (-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot (C - v)}) / (2 \cdot A) \quad (4.17)$$

kde A , B a C jsou parametry vodivostní rovnice, v je vodivost indikovaná měřičem [S] a x_S je hledaný počet ml zásobní H_2SO_4 ve 200 ml roztoku.



Obr. 4.9 Vysvětlení dvou kořenů vodivostní paraboly. Šrafovaná plocha je pracovní oblast měření. Pro každou hodnotu vodivosti (v) mezi 0 a 16000 existuje jen jedna hodnota x_S , která leží v intervalu 0 až 25.

4.4 PŘIPRAVENÉ A REÁLNÉ VZORKY

4.4.1 LABORATORNĚ PŘIPRAVENÉ VZORKY

Bylo připraveno 10 slepých vzorků směsi kyselin. Množství obou kyselin bylo voleno tak, aby tyto umělé vzorky napodobily běžné hodnoty obsahu N a S v uhlí. Hodnota x_N byla omezena intervalem 3-10 ml, což odpovídá přibližně 0,5-1,5 % obsahu N v uhlí při úplné přeměně na HNO_3 . Hodnota x_S byla omezena intervalem 1-15 ml, což odpovídá přibližně 0,3-5 % obsahu S v uhlí při úplné přeměně na H_2SO_4 . Hodnoty x_N a x_S byly generovány jako náhodné čísla s jedním desetinným místem. Před měřením vzorků byla vykonána pětibodová kalibrace ISE pro zjištění aktuální směrnice. Vzorky s objemem 200 ml byly očíslovány a postupně analyzovány tak, že nejprve byla změřena celková vodivost a teplota a až potom bylo přidáno 5 ml 1M- NaH_2PO_4 na zvýšení iontové síly. Po ustálení byla zaznamenána počáteční EMS a po přidavku 5 ml zásobní 0,1M- HNO_3 a dalším ustálení byla zaznamenána výsledná EMS.

Výpočet hodnoty x_N byl proveden s použitím rovnic (3.1) pro standardní přidavek a (3.3) pro převod koncentrace na x_N . Vypočtená hodnota x_N byla spolu s teplotou dosazena do vztahů (4.14), (4.15) a (4.16) pro výpočet parametrů A , B a C vodivostní rovnice. Hodnota x_S byla potom vypočítána podle rovnice (4.17). Výsledky analýzy 10 připravených vzorků jsou v tabulce 4.7. Před tímto měřením byla kalibrací zjištěna aktuální hodnota směrnice ISE $-56,39$ mV.

Tabulka 4.7 Analýza 10 připravených vzorků, pro obě složky jsou vypočteny i % chyby stanovení.

vzorek č.	x_N připraveno ml	x_N změřeno ml	x_N chyba %	x_S připraveno ml	x_S změřeno ml	x_S chyba %
1	6,40	6,14	-4,1	2,70	2,77	2,6
2	3,20	3,05	-4,8	9,20	9,33	1,4
3	8,90	8,63	-3,0	7,90	8,03	1,6
4	9,70	9,35	-3,6	14,20	14,29	0,6
5	4,40	4,33	-1,5	6,30	6,43	2,1
6	4,20	4,27	1,6	1,10	1,02	-7,3
7	7,70	7,67	-0,4	6,80	6,74	-0,9
8	3,10	3,01	-3,0	11,30	11,34	0,4
9	5,50	5,29	-3,8	10,90	10,98	0,7
10	5,10	4,99	-2,1	1,60	1,63	1,9

V případě HNO_3 (x_N) lze pozorovat systematickou chybu stanovení, kde hodnoty x_N zjištěné pomocí dusičnanové ISE metodou standardního přídavku jsou nižší, než pipetované objemy. Jako pravděpodobný důvod se jeví stárnutí používané ISE a zhoršené vlastnosti membrány nebo vnitřního roztoku. Odezva ISE byla při těchto měřeních subjektivně hodnocena jako pomalá a ustalování hodnoty EMS trvalo i několik minut. Bylo by zřejmě vhodné vyměnit tuto ISE za novou.

V případě H_2SO_4 (x_S) tedy, v důsledku pevné provázanosti s hodnotami x_N prostřednictvím vodivostních rovnic, jsou vypočítané hodnoty naopak systematicky vyšší.

Průměrná chyba stanovení HNO_3 je $-2,5\%$ a průměrná chyba stanovení H_2SO_4 je $+0,3\%$, což je přesnost vcelku dobrá, uvážíme-li, že H_2SO_4 je dopočítávána zpětně z vodivostních rovnic, kde vystupuje navíc i teplota. Při použití novější nebo lepší ISE by se chyby stanovení HNO_3 daly s velkou pravděpodobností výrazně zmenšit, což by v důsledku také zmenšilo chybu stanovení H_2SO_4 .

4.4.2 REÁLNÉ VZORKY

Dva uhelné kalorimetrické výplachy byly podrobeny orientačnímu rozboru kvůli zjištění přibližného složení. Jeden výplach byl získán z hnědého uhlí a druhý z černého. Sledovala se přítomnost iontů, které by rušily měření s dusičnanovou ISE. Bylo postupováno podle zásad anorganické kvalitativní analýzy skupinovými reakcemi s činidly. Po zkušenostech s odezvou ISE na KNO_3 byl přednostně hledán K^+ . Z interferujících aniontů byly hledány ClO_4^- , ClO_3^- nebo I^- . Žádné takové anionty však nebyly nalezeny. Z kationtů se podařilo prokázat pouze přítomnost Fe^{3+} v obou roztocích a Al^{3+} v roztoku černého uhlí. Kation Fe^{3+} byl u obou typů uhlí specificky dokázán reakcí s roztokem NH_4SCN okyseleným HCl za vzniku červeného zbarvení. Dalším důkazem Fe^{3+} u obou typů uhlí byla reakce s roztokem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ okyseleným HCl za vzniku modrého zbarvení. Kation Al^{3+} byl zjištěn pouze v roztoku černého uhlí a byl specificky dokázán barevnou reakcí s Aluminonem v přítomnosti HCl a $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ za vzniku červeného zbarvení. Druhým důkazem Al^{3+} byla reakce s alizarinsulfonanem sodným v přítomnosti kyseliny octové za vzniku červeného zbarvení. Všechny tyto důkazové reakce poskytovaly místo barevných sraženin pouze barevné změny roztoků. Lze tedy usuzovat, že množství obou kationtů v roztocích bylo velmi nízké. Přítomnost Fe^{3+} a Al^{3+} v kalorimetrickém výplachu lze vysvětlit uniknutím určitého množství popela ze spalovacího kelímku do vody v kalorimetrické nádobě během spalování a jeho částečným rozpuštěním v následně vzniklém kyselém roztoku obsahujícím HNO_3 a H_2SO_4 . Několik viditelných částic popela bylo skutečně přítomno v obou roztocích. Rovněž mohlo jít také o létavý popílek, který během spalování uhlí uniká ve spalinách. Hliník vázaný ve sloučeninách v uhelné hmotě patří k majoritním kovovým prvkům a jeho hmotnostní obsah v uhlí bývá až 0,5 % [80]. Z oxidů kovových prvků se v popelu obvykle kromě Al_2O_3 vyskytuje také Fe_2O_3 , přičemž oba prvky jsou v kyselém prostředí ze svých oxidů vyluhovatelné [81]. Tím lze vysvětlit přítomnost obou prvků ve výplachu, který byl kontaminován popelem. Jelikož uhelný popel je tvořen převážně oxidy, nebyla kromě předpokládaných SO_4^{2-} a NO_3^- nalezena dokazatelná množství jiných aniontů.

Dále bylo analyzováno 10 výplachů získaných z kalorimetrického stanovení spalného tepla v laboratoři USMH. V tabulce 4.8 jsou uvedeny hodnoty spalných tepel, popelnatosti a výsledky prvkové analýzy 10 vzorků uhlí, ze kterých byly získány kalorimetrické výplachy. Elementární analýza byla na USMH provedena přístrojem Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, ITA), který je kombinací pyrolýzy a GC separace s tepelně-vodivostní detekcí. Vzorky 1 až 5 jsou hnědá uhlí a vzorky 6 až 10 jsou černá uhlí.

Tabulka 4.8 Vlastnosti vzorků uhlí, ze kterých byly získány kalorimetrické výplachy. Horní index d se vztahuje na bezvodý vzorek. A je obsah popela, Q_s spalné teplo, C obsah uhlíku, H obsah vodíku, N obsah dusíku a S_t obsah veškeré síry.

výplach č.	uhlí druh	A^d hm. %	Q_s^d MJ/kg	C^d hm. %	H^d hm. %	N^d hm. %	S_t^d hm. %
1	hnědé	34,61	18,37	45,11	3,80	0,70	1,00
2	hnědé	29,14	20,33	49,47	4,09	0,67	1,55
3	hnědé	35,83	16,30	41,28	3,28	0,89	2,68
4	hnědé	28,21	20,71	42,24	3,71	0,62	0,92
5	hnědé	36,18	17,60	40,93	3,33	0,78	1,40
6	černé	31,13	23,53	58,42	3,39	0,85	0,34
7	černé	6,53	33,38	81,98	4,60	1,24	0,38
8	černé	24,94	25,76	61,81	4,62	1,10	0,34
9	černé	8,68	32,52	79,39	3,51	0,75	0,37
10	černé	6,61	33,23	81,97	4,66	1,25	0,35

Z vlastností uhelných vzorků je patrný rozdíl mezi hnědým a černým uhlím a to zejména v obsahu uhlíku a tomu odpovídajícímu spalnému teplu. Vzorky 6 a 8 jsou zřejmě méně kvalitní černá uhlí, jelikož obsahují hodně popela (asi tolik, co hnědá uhlí) a to snižuje hodnotu jejich spalného tepla. Spalné teplo vzorků 6 a 8 je ale vyšší než u hnědých uhlí díky vyššímu obsahu uhlíku. Z tabulky rovněž vyplývá, že na každé hmotnostní % uhlíku ve vzorku připadá asi 0,4 MJ/kg spalného tepla u obou typů uhlí. Všechna černá uhlí v tabulce mají oproti předpokladu velmi nízký obsah síry. Ve spojení s normálními obsahy dusíku lze očekávat velmi nízké hodnoty vodivosti jejich roztoků a s tím spojenou menší přesnost stanovení. Rovněž chybí údaje o obsahu vody ve spalovaných vzorcích, takže není možné přesně přepočítat hmotnostní % N a S na x_N a x_S , pouze přibližně.

Předúprava každého kalorimetrického výplachu spočívala v odstranění CO_2 , které bylo provedeno krátkým varem trvajícím asi 5 minut podle doporučení USMH. Roztoky byly po ochlazení na laboratorní teplotu naředěny na 200 ml a analyzovány stejným způsobem jako laboratorně připravené slepé vzorky. Výpočty byly provedeny stejným

způsobem pomocí rovnic (3.1) a (3.3) pro výpočet x_N a (4.14), (4.15), (4.16) a (4.17) pro výpočet x_S . Vzájemný převod pracovních jednotek x_N a x_S na procentuální obsah N a S ve vzorku 1 g uhlí byl

$$W_N = 0,14007 \cdot x_N \quad (4.17)$$

$$W_S = 0,3206 \cdot x_S \quad (4.18)$$

kde W_N je hmotnostní % dusíku v uhlí, W_S je hmotnostní % síry v uhlí, x_N je počet ml zásobní HNO_3 ve 200 ml roztoku a x_S je počet ml zásobní H_2SO_4 ve 200 ml roztoku.

Výsledky analýzy 10 reálných vzorků jsou shrnuty v tabulce 4.9. Kalorimetrické výplachy byly z neznámého důvodu připraveny spálením navážky pouze 0,5 g uhlí, místo 1 g, pro kterou byly nastaveny vzorce a propočty. Pro hrubé porovnání naměřených dat byly nejprve vypočítány teoretické hodnoty uhelných x_N a x_S pomocí vztahů (4.17) a (4.18) a výsledků N^d a S_t^d elementární analýzy. Čísla byla vztažena na poloviční navážku uhlí a předpoklad 100% konverze prvků na kyseliny. Protože ale ne všechno N v uhlí přejde spálením na HNO_3 a ne všechno S přejde na H_2SO_4 , nelze přímo porovnat výsledky elementární analýzy a měření výplachů. Jde jen o přibližné srovnání a kontrolu naměřených hodnot, které by měly být vždy menší než teoretické. Před měřením vzorků byla kalibrací zjištěna aktuální hodnota směrnice ISE $-56,41$ mV.

Tabulka 4.9 Výsledky elektrochemické analýzy 10 kalorimetrických výplachů. Teoretické hodnoty x_N a x_S pro uhlí byly vypočítány z N^d a S_t^d za předpokladu jejich 100% konverze při spálení a přečteny na skutečnou navážku uhlí 0,5 g místo 1 g. Na konci tabulky je % poměr naměřených (výplach) a teoretických (uhlí) hodnot x_N a x_S , který vyjadřuje přibližný stupeň přeměny N a S na kyseliny.

výplach	uhlí	N^d	S_t^d	x_N	x_S	x_N	x_S	poměr	poměr
č.	druh	uhlí	uhlí	uhlí	uhlí	výplach	výplach	výpl./uhlí	výpl./uhlí
		%	%	ml	ml	ml	ml	% x_N	% x_S
1	hnědé	0,70	1,00	2,50	1,56	1,19	0,64	48	41
2	hnědé	0,67	1,55	2,39	2,42	1,67	1,53	70	63
3	hnědé	0,89	2,68	3,18	4,18	0,40	2,19	13	52
4	hnědé	0,62	0,92	2,21	1,43	1,78	0,93	80	65
5	hnědé	0,78	1,40	2,78	2,18	1,03	1,48	37	68
6 *	černé	0,85	0,34	3,03	0,53	2,46	-0,81	81	-153
7 *	černé	1,24	0,38	4,43	0,59	4,84	-1,23	109	-208
8	černé	1,10	0,34	3,93	0,53	2,93	-0,21	75	-40
9 *	černé	0,75	0,37	2,68	0,58	4,11	-1,44	154	-250
10	černé	1,25	0,35	4,46	0,55	3,85	-0,33	86	-60

* roztoky byly zakalené s mírně oranžovým nádechem

Roztoky černého uhlí (vzorky 6, 7 a 9) byly znečištěné částicemi popela do takové míry, že měly oranžový zákal. Z výsledků vyplývá, že už první zakalený roztok (vzorek 6) silně narušil měření vodivosti a zřejmě došlo i ke znečištění vodivostních elektrod. U všech černých uhlí (vzorek 6 a dále) jsou naměřené vodivosti tak nízké, že z výpočtů (po dosazení x_N do rovnic) vycházejí hodnoty x_S záporné. V případě roztoků 8 a 10, které byly čiré, vycházejí hodnoty x_S rovněž záporné, ale výrazně menší. Zde nebylo vodivostní měření tolik ovlivněno. Vysvětlením se zdá být odlišné konduktometrické chování roztoku s koloidními částicemi, které je popsáno například v práci [82]. Kolem částic v roztoku se tvoří elektrická dvojvrstva a koloidní roztok, který je vystaven střídavému elektrickému poli, vede proud s určitým fázovým posunem vůči tomuto poli. Nechová se však jako ideální RC obvod. Jev se nazývá dielektrický rozptyl a je spojován s relaxačními procesy v elektrické dvojvrstvě na koloidních částicích. Z uvedeného vyplývá, že jemné částice popela ve výplachu se chovají jako koloidní roztok a vodivostní měření proto poskytuje nesprávné výsledky. Určitě by pomohlo roztoky před nalitím do vodivostního měřiče přefiltrovat.

Dusičnanová ISE byla těmito zakalenými roztoky zřejmě ovlivněna také, jelikož naměřené hodnoty x_N jsou pro roztoky černého uhlí více než dvojnásobná oproti hodnotám naměřeným pro roztoky hnědého uhlí, přitom obsahy N jsou u všech 10 vzorků podobná. U vzorků č 7 a 9 odpovídají naměřené hodnoty x_N dokonce 109% a 154% výtěžku přeměny N v uhlí na HNO_3 , což není možné. Po doměření všech vzorků bylo zjištěno, že membrána ISE je pokryta tenkou vrstvou mazlavé hmoty béžové barvy. To by mohl být důvod pomalé odezvy ISE. Nános zřejmě vznikl při měření černouhelných výplachů č. 6 až 10, protože předtím na membráně ISE nebylo nic podobného pozorováno. Zvýšené hodnoty x_N u roztoků černých uhlí by se tedy daly vysvětlit přítomností nánosů na membráně ISE. Není ale jasné, jak přesně tato vrstva na membráně vznikla a jaké je její složení ani to, jakým mechanismem ovlivnila odezvu ISE. Lze se domnívat, že k obalení ISE došlo během měření roztoku č. 6, který byl prvním zakaleným vzorkem.

Kalorimetrické výplachy byly po doměření na vodivostní aparatuře ještě ztitrovány roztokem 0,1M-NaOH jako suma kyselin s použitím metylčerveně jako indikátoru. Iontový pufr NaH_2PO_4 se neutralizace nezúčastnil, protože již je do prvního stupně zneutralizován a druhý stupeň má pH ekvivalence asi 9,8. Koncentrace hydroxidu a zásobních kyselin byly formálně stejné, spotřeba hydroxidu tak byla tvořena součtem $x_N + 2x_S + 5$ (třetí člen

pochází ze standardního přídatku HNO_3). Zjištěná suma kyselin byla porovnána s výsledky elektrochemického stanovení, data jsou uvedena v tabulce 4.10.

Tabulka 4.10 Výsledky titrace výplachů jako sumy kyselin. Spotřeba NaOH je kvůli přímému srovnání s množstvím kyselin ($x_N + 2x_S + 5$) opravena o faktor.

výplach č.	uhlí druh	x_N výplach ml	x_S výplach ml	$(x_N + 2x_S + 5)$ kyseliny celk. ml	NaOH opr. spotřeba ml	poměr titrace/elektro %
1	hnědé	1,19	0,64	7,47	7,64	102
2	hnědé	1,67	1,53	9,73	9,91	102
3	hnědé	0,40	2,19	9,78	10,23	105
4	hnědé	1,78	0,93	8,64	8,78	102
5	hnědé	1,03	1,48	8,99	9,30	104
6	černé	2,46	-0,81	—*	7,54	—*
7	černé	4,84	-1,23	—*	9,81	—*
8	černé	2,93	-0,21	—*	8,47	—*
9	černé	4,11	-1,44	—*	7,95	—*
10	černé	3,85	-0,33	—*	9,91	—*

* výpočty nebyly provedeny kvůli záporným hodnotám x_S

Z výsledků vzorků 1 až 5 by se dalo říci, že dosažená shoda u elektrochemické metody a klasické titrace je celkem dobrá, avšak po odečtení 5 ml z obou hodnot (objem standardního přídatku HNO_3) je vypočítaná shoda již horší. U roztoků černých uhlí byla pouze provedena titrace bez vyhodnocení shody, protože naměřené hodnoty x_S jsou záporné a pro porovnání nepoužitelné. Výplachy z černých uhlí proto nelze nijak jinak vyhodnotit, jelikož % složení vzorků uhlí je jiné než složení kalorimetrického výplachu.

5 ZÁVĚR

Měřicí aparatura byla vyladěna a okalibrována pro široký rozsah koncentrací H_2SO_4 a HNO_3 a také pro velký interval možných laboratorních teplot. Při určování rozsahu koncentrací kyselin bylo vycházeno ze zkušeností laboratoře USMH, kde se vzorky uhlí kalorimetricky analyzují. Bylo předpokládáno spalování 1 g uhlí s maximálními obsahy 3 % N a 8 % S za předpokladu úplné přeměny těchto prvků až na příslušné kyseliny. Bylo však ověřeno, že stupeň přeměny velmi kolísá a nedosahuje 100 %. Předpokládané obsahy N a S v českých uhlích byly rovněž přeceněny, takže kalibrační rozsahy byly zbytečně velké. Poskytnuté reálné vzorky výplachů byly připraveny spálením jen 0,5 g uhlí místo 1 g, který doporučuje norma [1] a se kterým bylo od začátku počítáno. To však bylo zjištěno až při vyhodnocování a konzultaci výsledků.

Vodivostní křivky směsí kyselin v celém teplotním rozmezí byly proloženy kvadratickými rovnicemi, jejichž parametry lineárně závisely na obsahu HNO_3 a teplotě. Platnost těchto kalibrací byla úspěšně ověřena na sérii laboratorně připravených vzorků s různým poměrem kyselin. Naměřená množství HNO_3 byla mírně nižší než množství, která byla ředěna, průměrně o 2,5 %. Lze se domnívat, že používaná dusičnanová ISE byla při měření slepých vzorků již velmi opotřebena. Zajímavé bylo také její chování při kalibracích pomocí roztoků KNO_3 , kdy směrnice byla výrazně nižší než při použití roztoků HNO_3 . Elektroda měla v přítomnosti K^+ iontů sníženou odezvu na NO_3^- ionty.

Měření reálných kalorimetrických výplachů přineslo rozporuplné výsledky. Některé roztoky z černých uhlí byly kontaminovány jemným popelem, který ovlivnil naměřenou vodivost roztoků do takové míry, že vypočtená množství H_2SO_4 byla záporná. Problém záporných výsledků pro H_2SO_4 se týkal všech výplachů z černých uhlí. Také ISE byla některými roztoky ovlivněna a ve dvou případech byla vypočtená množství HNO_3 větší, než by odpovídalo 100% přeměně N v uhlí na HNO_3 . Kalorimetrické výplachy tedy obsahovaly další neznámé složky. Výplachy byly po doměření na vodivostní aparatuře ztitrovány jako suma kyselin a bylo zjištěno, že shoda s elektrochemickou metodou je vcelku dobrá. Týká se to však jen výplachů z hnědého uhlí. Černouhelné výplachy nemohly být vyhodnoceny z důvodu záporných vypočítaných množství H_2SO_4 . Elektrochemické stanovení poskytlo oproti klasické titraci o několik procent nižší hodnoty.

Jedním z důvodů by mohla být opotřebovanost používané ISE, dalším by mohl být vliv nečistot ve výplachu. Každopádně je nutné měřené roztoky nejdříve přefiltrovat.

Alternativou k vodivostní detekci kyselin by byla acidimetrická titrace sumy kyselin a poté srážecí titrace síranových aniontů například roztokem BaCl_2 s indikací baryovou ISE. Odpadlo by tím vážkové stanovení BaSO_4 . Titrace by ale i tak trvala déle než vodivostní měření. Další zajímavou alternativou by bylo použití vysoce selektivní síranové ISE založené na komplexech kovů se Schiffovou bází [83, 84] nebo neutrálním nosiči [85], což by umožnilo současné stanovení síranových i dusičnanových aniontů dvojicí příslušných ISE metodou standardního přídávku, který by obsahoval obě stanovované kyseliny. Tyto nové elektrody mají vynikající selektivitu vůči síranovému aniontu. Rovněž tak je možné pomocí těchto síranových ISE spolehlivě indikovat srážecí titrace síranových iontů barnatými.

Cíle práce byly splněny částečně. Metodika funguje výborně na laboratorně připravených slepých vzorcích. U reálných vzorků se zatím potýká s problémem čistoty roztoků a jejich nežádoucí interakce s měřicím systémem. Vyřešením tohoto problému se otevře cesta k automatizaci celého měření v podobě analyzátoru.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. ČSN ISO 1928:1999 *Tuhá paliva – Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti.*
2. ČSN 44 1352:1980 *Tuhá paliva. Stanovení spalného tepla a výpočet výhřevnosti.*
3. Regester, S. H.: Oxidation of Sulfur Compounds of Coal, and of Nitrogen in the Bomb Calorimeter, and the Correction to be Applied in Determining the Heating Value of Coal. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 6 (10), 812–822 (1914).
4. Technical paper 8:1912 *Methods of Analysing Coal and Coke.*
5. Dušák, V.: Hnědé uhlí a norma ČSN ISO 1928. *Energetika* 2, 2005. Dostupné z URL: <<http://voda.tzb-info.cz/t.py?t=2&i=3173>> [cit. 30.7.2010].
6. Malkovský, M. a kolektiv: *Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí.* Praha, Academia, nakladatelství Československé akademie věd 1985.
7. Hubáček, J.; Kessler, M. F.; Ludmila, J.; Tejnický, B.: *Chemie uhlí.* Praha, SNTL 1962.
8. Roubíček, V.; Buchtele, J.: *Uhlí: zdroje, procesy, užití.* Ostrava, Montanex 2002.
9. Ritz, M.; Slavinská, K.: Využití FTIR a multikomponentních metod při stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí. *Chemické Listy* 100, 455–461 (2006).
10. Galetakis, M. J.; Pavloudakis, F. F.: The effect of lignite quality variation on the efficiency of on-line ash analyzers. *International Journal of Coal Geology* 80, 145–156 (2009).
11. Petrakis, L.; Grandy, D.W.: Coal Analysis, Characterization and Petrography. *Journal of Chemical Education* 57, 689–694 (1980).
12. Neavel, R. C.: Coal Structure and Coal Science: Overview and Recommendations. In *Coal Structure*. Gorbaty, M. et al. (eds.). Washington DC, American Chemical Society 1981, 1–13.
13. Whitehurst, D. D.: A Primer on the Chemistry and Constitution of Coal. In *Organic Chemistry of Coal*. Larsen, J. W. (ed.). Washington DC, American Chemical Society 1978, 1–35.

14. Straka, P.: Chemická struktura černých uhlí. *Chemické Listy* 94, 299–307 (2000).
15. Spiker, E. C.; Pierce, B. S.; Bates, A. L.; Stanton, R. W.: Isotopic evidence for the source of sulfur in the Upper Freeport coal bed (west-central Pennsylvania, U.S.A.). *Chemical Geology* 114, 115–130 (1994).
16. Greer, R. T.: Coal Microstructure and Pyrite Distribution. In *Coal Desulfurization*. In *Coal Desulfurization*. Wheelock, T. D. (ed.). Washington DC, American Chemical Society 1977, 3–15.
17. Havlena, V.: *Geologie uhelných ložisek 1*. Praha, Nakladatelství Československé akademie věd 1963.
18. Selsbo, P.; Almén, P.; Ericsson, I.: Quantitative Analysis of Sulfur in Coal by Pyrolysis-Gas Chromatography and Multivariate Data Analysis. *Energy and Fuels* 10, 751–756 (1996).
19. Stanczyk, K.: Temperature–Time Sieve—A Case of Nitrogen in Coal. *Energy and Fuels* 18, 405–409 (2004).
20. Horbaj, P.: Vznik oxidov dusíka a ich vplyv na rozpad ozónovej vrstvy. *Chemické Listy* 91, 833–839 (1997).
21. Baxter, L. L.; Mitchell, R. E.; Fletcher, T. H.; Hurt, R. H.: Nitrogen Release during Coal Combustion. *Energy and Fuels* 10, 188–196 (1996).
22. Vejvoda, J.; Buryan, P., Svrček, P.: Odsiřování spalin v České republice. *Acta Montanistica Slovaca* 3 (3), 262–266 (1998).
23. Slouka, P.: *Současné trendy ve vývoji výroby elektrické energie z uhlí*. Praha, VUPEK 1997.
24. Buchtele, J.; Roubíček, V.: Palivo-energetická základna JAR na prahu 21.století – země uhlí zaslíbená. *Energie* 3 (5/6), 130-133 (1998).
25. Havlena, V.: *Geologie uhelných ložisek 2*. Praha, Nakladatelství Československé akademie věd 1964.
26. Dopita, M.; Kumpera, O.: Geology of the Ostrava-Karviná coalfield, Upper Silesian Basin, Czech Republic, and its influence on mining. *International Journal of Coal Geology* 23, 291–321 (1993).
27. Valášek, V.: Alternativní možnosti optimalizace těžby hnědého uhlí v České republice. *Acta Montanistica Slovaca* 3 (3), 233–243 (1998).

28. Bouška, V.; Pešek, J.: Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite. *International Journal of Coal Geology* 40, 211–235 (1999).
29. Balek, V.; Matuschek, G.; Kettrup, A.; Sýkorová, I.: Chemical, petrographic and thermoanalytical characterization of two Northbohemian low rank coals. *Thermochimica Acta* 263, 141–157 (1995).
30. Honěk, J.; Staněk, F.; Hoňková, K.; Jelínek, J.: Uhelné sloje v jihomoravském lignitovém revíru. *Acta Montanistica Slovaca* 14 (1), 43–54 (2009).
31. Koryta, J.: *Ion-selective electrodes*. London, Cambridge University Press 1975.
32. Arnold, M. A.; Solsky, R. L.: Ion-Selective Electrodes. *Analytical Chemistry* 58 (5), 84R–101R (1986).
33. Solsky, R. L.: Ion-Selective Electrodes. *Analytical Chemistry* 60 (12), 106R–113R (1988).
34. Solsky, R. L.: Ion-Selective Electrodes. *Analytical Chemistry* 62 (12), 21R–33R (1990).
35. Tutsch, J.; Kronďák, M.; Volf, R.; Grüner, B.; Král, V.: Nové možnosti využití kobalt bis(dikarbollidového) aniontu jako lipofilního přídavku v membránách iontově selektivních elektrod. *Chemické Listy* 99, 186–189 (2005).
36. Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E.: Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. *Chemical Reviews* 97 (8), 3083–3132 (1997).
37. Bühlmann, P.; Umezawa, Y.: Lifetime of ion-Selective Electrodes Based on Charged Ionophores. *Analytical Chemistry* 72 (8), 1843–1852 (2000).
38. Sokalski, T.; Ceresa, A.; Zwickl, T.; Pretsch, E.: Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 119, 11347–11348 (1997).
39. Radu, A.; Peper, S.; Bakker, E.; Diamond, D.: Guidelines for Improving the Lower Detection limit of Ion-Selective Electrodes: A Systematic Approach. *Electroanalysis* 19 (2-3), 144–154 (2007).
40. Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E.: Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes – What Are the Limits? *Electroanalysis* 11 (13), 915–933 (1999).
41. Veselý, J.; Weiss, D.; Štulík, K.: *Analýza iontově selektivními elektrodami*. Praha, SNTL 1979.

42. Wojciechowski, K.; Kucharek, M.; Wróblewski, W.; Warszyński, P.: On the origin of the Hofmeister effect in anion-selective potentiometric electrodes with tetraalkylammonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638, 204–211 (2010).
43. Efstathiou, C. E.; Pentari, J. G.; Hadjiioannou, T. P.: Method for Evaluation of Thermal Hysteresis Characteristics of Membrane Electrode–Reference Electrode Pairs. *Analytical Chemistry* 58 (1), 233–236 (1986).
44. Veselý, J.; Weiss, D.; Štulík, K.: *Analysis with Ion-Selective Electrodes*. Chichester, Ellis Horwood 1978.
45. Kobara, H.; Wakisaka, A.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T.: Cluster Structures in Aqueous HNO₃ and H₂SO₄ Solutions: In Relation with Equivalent Conductivity. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 4779–4783 (2002).
46. Shedlovsky, T.: A Conductivity Cell for Eliminating Electrode Effects in Measurements of Electrolytic Conductance. *Journal of the American Chemical Society* 52, 1806–1811 (1930).
47. Edlefsen, N. E.; Anderson, A. B. C.: The Four-Electrode Resistance Method for Measuring Soil Moisture Content Under Field Conditions. *Soil Science* 51 (5), 367–376 (1941).
48. Salem, R. R.: To the Electric Conductivity of Solutions. *Protection of Metals* 42 (1), 60–65 (2006).
49. Grimnes, S.; Martinsen, Ø. G.: Sources of error in tetrapolar impedance measurements on biomaterials and other ionic conductors. *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, 9–14 (2007).
50. Mironov, V. S.; Kim, J. K.; Park, M.; Lim, S.; Cho, W. K.: Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. *Polymer Testing* 26, 547–555 (2007).
51. Srinivasan, V. S.; Lamb, W. J.: Sheet Resistivity Measurements of Chemically Modified Electrodes by Four-point Probe Method. *Analytical Chemistry* 49 (11), 1639–1640 (1977).

52. Hofmann, M. C.; Funke, M.; Büchs, J.; Mokwa, W.; Schnakenberg, U.: Development of a four electrode sensor array for impedance spectroscopy in high content screenings of fermentation processes. *Sensors and Actuators B* 147, 93–99 (2010).
53. Barendrecht, E.; Janssen, N. G. L. M.: Use of Four-Electrode Conductometry for the Automatic Determination of Carbon Dioxide and Ammonia in Concentrated Scrubbing Water of Coke Oven Gas. *Analytical Chemistry* 33 (2), 199–203 (1961).
54. Váňa, J.: *Analyzátory plynů a kapalin*. 2. přeprac. a dopl. vyd., Praha, SNTL 1984.
55. Sidorin, Y. Y.; Krylov, V. V.; Diamant, G. M.: Automatic analyzer for sulfuric and nitric acid mixtures. *Zavodskaya Laboratoriya* 55 (4), (1989). CA 112:15629.
56. Ito, M.; Yoshioka, M.; Isobe, T.; Tachibana, R.; Seino, Y.; Takizawa, T.; Yasuhara, H.; Nakai, S.: Development of Automatic Analyzer for Sulfuric Acid, Mixed Nitric Acid, and Hydrofluoric Acid in Stainless Pickling Process. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 25 (1), 1–6 (1999). CA 130:147900.
57. US Pat 6537822. Yasuhara, H.; Shimura, M.: *Method for analyzing free fluorine in solutions containing hydrofluoric acid solution, and apparatus for practicing the method*.
58. Aubertein, P.: Determination of traces of nitric acid in sulfuric acid. *Memorial des Poudres* 37, 499–506 (1955). CA 50:81395.
59. Ohyama, S.; Abe, K.; Ohsumi, H.; Kobayashi, H.; Miyazaki, N.; Miyadera, K.; Akasaka, K.: Fully Automated Measuring Equipment for Aqueous Boron and Its Application to Online Monitoring of Industrial Process Effluents. *Environmental Science and Technology* 43 (11), 4119–4123 (2009).
60. Kuck, L. R.; Godec, R. D.; Kosenka P. P.; Birks, J. W.: High-Precision Conductometric Detector for the Measurement of Atmospheric Carbon Dioxide. *Analytical Chemistry* 70 (22), 4678–4682 (1998).
61. Dřevínek, M.; Trojánek, F.: Univerzální elektroanalytický systém. *Chemické Listy* 95, 231–233 (2001).
62. Dřevínek, M.; Trojánek, F.: Voltametrický systém pro simultánní měření více vzorků. *Chemické Listy* 98, 188–190 (2004).
63. Gryf HB s. r. o.: *Měřicí systém Magic*. Dostupné z URL: <<http://www.gryf.cz/dwn.php?ID=259>> [cit. 7.8.2010].

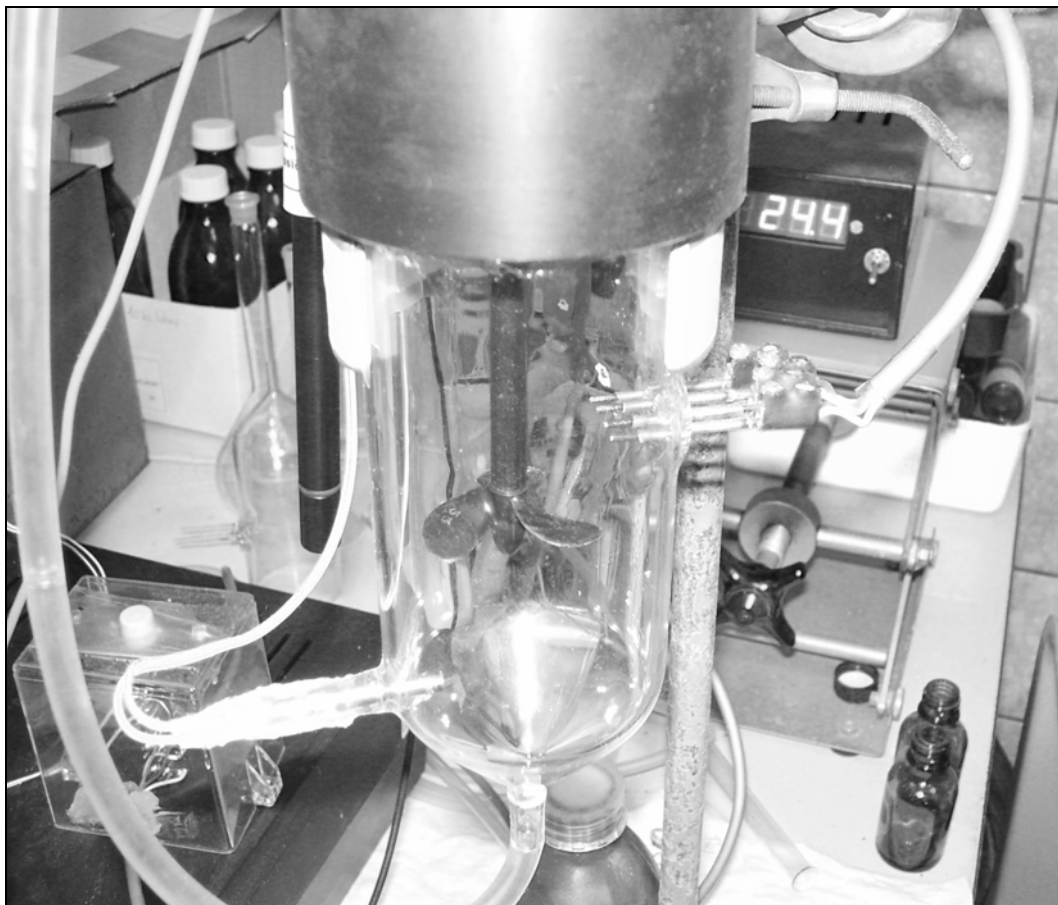
64. INSA s. r. o.: On-line nabídka laboratorních přístrojů. Dostupné z URL: <<http://www.insa.cz/produkty/laboratorni-pristroje.htm>> [cit. 22.4.2010].
65. Ing. Zdeněk Jursík – ELTECA: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <<http://www.elteca.webpark.cz/>> [cit. 30.7.2010].
66. Ing. Dobrovský Marek – METREX: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <<http://www.konduktometr.cz/index.htm>> [cit. 5.8.2010].
67. WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <<http://www.wtw.com/en/60.htm?rdLang=ENG>> [cit. 6.8.2010].
68. Sartorius AG: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <[http://www.sartorius-mechatronics.com/WW/en/pH-meters--mV-meters--conductivity-meters--ion-meters/Professional-pH-Meter-PP-50-\(pH-meter--ion-meter--conductivity-meter\)/dlr311mfcbo/kq300qe6lza/mp.htm](http://www.sartorius-mechatronics.com/WW/en/pH-meters--mV-meters--conductivity-meters--ion-meters/Professional-pH-Meter-PP-50-(pH-meter--ion-meter--conductivity-meter)/dlr311mfcbo/kq300qe6lza/mp.htm)> [cit. 6.8.2010].
69. Beckman Coulter, Inc.: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <http://www.beckmancoulter.com/products/Discipline/Life_Science_Research/echome.asp> [cit. 6.8.2010].
70. Crison Instruments, SA: *MultiMeter MM41 technical data sheet*. Dostupné z URL: <http://www.crison.es/eng_indice_general.html#> [cit. 6.8.2010].
71. HACH LANGE GmbH: *Electrochemistry product guide*. Dostupné z URL: <http://www.hach-lange.cz/countrysites/action_q/download;document/DOK_ID/14790847/type/pdf/lkz/CZ/spkz/cs/TOKEN/zLSbSzneNvqL57d9yncMFJcFjdk/M/IaInUQ/DOC032.52.20108.May10.web.pdf> [cit. 6.8.2010].
72. HACH LANGE Ltd: *Digital Electrochemistry*. Dostupné z URL: <http://www.electrochemistry.hach-lange.co.uk/microsite_hqd/action_q/hqd%3Bdownload_brochure/lkz/GB/spkz/en/TOKEN/KTm2XE30A0dfk1QKXgXlW8A1Qm0/M/6rSfGQ> [cit. 6.8.2010].
73. Radiometer Analytical SAS: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <http://www.radiometer-analytical.com/en_meterlab_instruments.asp> [cit. 6.8.2010].
74. Thermo Fisher Scientific Inc.: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <<https://www.thermoscientific.com/wps/portal/ts/products/detail?navigationId=L10443&categoryId=82238&productId=11958168>> [cit. 7.8.2010].

75. Mettler-Toledo International Inc.: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <http://cs.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Meter_family_page/SEVEN_Bench_meters_Family_page/S47_SevenMulti_pH_conductivity_1.html> [cit. 7.8.2010].
76. KSHITIJ INNOVATIONS: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <<http://www.labequipmentsindia.com/portable-watersoil-analysis-kits.html>> [cit. 6.8.2010].
77. SYSTAG, System Technik AG: On-line nabídka přístrojů. Dostupné z URL: <http://www.systag.ch/E_230_FlxALR.html> [cit. 7.8.2010].
78. INKOSAS a. s.: *Základní informace o wolframu*. Dostupné z URL: <<http://www.inkosas.cz/download/wolfram/wolfram-zakladni-informace.pdf>> [cit. 30.7.2010].
79. ED spol. s r. o.: *Iontově selektivní elektrody, Obecná část*. Firemní materiál (2009).
80. Straka, P.; Klika, Z.: Identifikace komplexů hliníku v uhlí metodou NMR tuhé fáze. *Chemické Listy* 100, 363–367 (2006).
81. Li, J.; Gan, J.; Li, X.: Leaching of aluminium and iron from boiler slag generated from a typical Chinese Steel Plant. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1096–1101 (2009).
82. Kijlstra, J.; Wegh, R. A. J.; van Leeuwen H. P.: Impedance spectroscopy of colloids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 366, 37–42 (1994).
83. Shamsipur, M.; Yousefi, M.; Hosseini, M.; Ganjali, M. R.; Sharghi, H.; Naeimi, H.: A Schiff Base Complex of Zn(II) as a Neutral Carrier for Highly Selective PVC Membrane Sensors for the Sulfate Ion. *Analytical Chemistry* 73 (13), 2869–2874 (2001).
84. Soleymanpour, A.; Asl, E. H.; Nasserri, M. A.: Chemically Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Sulfate Ion by Potentiometric Method. *Electroanalysis* 18 (16), 1598–1604 (2006).
85. Shamsipur, M.; Yousefi, M.; Ganjali, M. R.; Poursaberi, T.; Faal-Rastgar, M.: Highly selective sulfate PVC-membrane electrode based on 2,5-diphenyl-1,2,4,5-tetraaza-bicyclo[2.2.1]heptane as a neutral carrier. *Sensors and Actuators B* 82, 105–110 (2005).

PŘÍLOHY



Příloha A – měřicí aparatura se všemi součástmi.



Příloha B – vodivostní nádoba.