UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

DETEKTOR PRO BEZKONTAKTNÍ VODIVOSTNÍ TESTOVÁNÍ ČISTOTY VOD

Bakalářská práce
studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Praha 2008 Marie Pinkasová

P r o h l á š e n í

Tato bakalářská práce byla vypracována na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v letech 2007 – 2008. Prohlašuji, že jsem pracovala samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. a veškerou použitou literaturu jsem citovala. Jsem si vědoma 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……

…….

Poděkování

Děkuji Prof. RNDr. Františku Opekarovi CSc. za odborné vedení, všestrannou pomoc a mnohé cenné připomínky. Velké poděkování patří také mé rodině, hlavně manželovi a mým blízkým za velkou podporu a pomoc.

Práce byla finančně podporována MŠMT ČR, výzkumný záměr MSM 0021620857.

Souhlasím s poskytnutím této práce ke studijním účelům.

Předmětové heslo: Analytická chemie

Klíčová slova: Bezkontaktní vodivostní detekce, elektrochemie, stanovení čistoty vod

OBSAH

1. Úvod 6
1.1 Význam a metody stanovování elektrické vodivosti roztoků 6
1.2 Základní principy bezkontaktních vodivostních metod 9
1.3 Cíl práce 10
2. Experimentální část 11
2.1 Aparatura pro bezkontaktní měření vodivosti vody 11
2.2 Použité chemikálie 13
2.3 Příprava kalibračních roztoků 14
2.4 Zpracování experimentálních údajů 15
3. Výsledky a **diskuze** 17
3.1 Hledání optimálních podmínek měření 17
3.2 Kalibrace 18
3.3 Stanovení vodivosti vzorků vod 23
4. Závěr 26
5. Seznam použité literatury 27
6. Seznam použitých symbolů 29

1 ÚVOD

1.1 Význam a metody stanovování elektrické vodivosti roztoků

Stanovení měrné vodivosti je běžnou součástí chemického rozboru vody, umožňuje bezprostřední odhad obsahu iontů a tím i koncentraci rozpuštěných disociovaných látek (celkovou mineralizaci vody). Tuto metodu lze používat u vzorků všech druhů vod, a to i odpadních. Velmi často se používá k posuzování čistoty destilované či deionizované vody. Nemalý význam má tato hodnota při odhadu stupně mineralizace vzorku pro stanovení jednotlivých anorganických složek vody. Dále se využívá ke kontrole chemického rozboru porovnáváním s výpočtem na základě molárních vodivostí přítomných iontů[1,2].

Konduktometrie je analytická metoda založená na měření elektrické vodivosti analyzovaného roztoku jako celku. Vodivost (konduktance) je základní aditivní vlastností elektrolytů, tj. schopnost roztoku vést elektrický proud[3]. Disociací vznikají v roztoku elektrolytu ionty, které přenášejí elektrický proud.

Vodivost je převrácená hodnota odporu roztoku, proto i její jednotka (siemens, S) má převrácenou hodnotu jednotky odporu (ohm, Ω). Pro srovnání schopnosti vodných roztoků vést elektrický proud byla zavedena měrná vodivost (konduktivita) s jednotkou S m^{-1}. V praxi se často udává měrná vodivost v odvozených jednotkách, např. v mS m^{-1}, tzn. 1 S m^{-1} = 10^3 mS m^{-1}. Dosud se také používá jednotka μS cm^{-1}, pro kterou platí že, 1 μS cm^{-1} = 0,1 mS m^{-1}. Pro měrnou vodivost se u elektrolytů také používá název měrná elektrolytická vodivost.

Měrná vodivost roztoku závisí na koncentraci a disociačním stupni elektrolytů, nábojovém čísle iontů, pohyblivosti iontů v elektrickém poli a teplotě roztoku. Tato závislost vodivosti na nábojovém čísle iontů, disociačním stupni a na pohyblivosti iontů způsobuje, že vztah mezi vodivostí a koncentrací je závislý na aktuálním složení rozpuštěných elektrolytů. Mezi měrnou vodivostí κ a vodivostí změřenou ve vodivostní nádobce platí vztah

$$\kappa = G \cdot l \cdot A^{-1} , \qquad (1.1)$$

kde G je změřená vodivost [S], l vzdálenost vodivostních elektrod [m], A plocha jedné z elektrod [m^2].

Změna teploty o 1°C způsobí změnu měrné vodivosti nejméně o 2%, proto je důležitá temperace vzorku při jejím stanovování. Měrná vodivost se obvykle měří nebo přepočítává na teplotu 25°C (κ_{25}). Zjištěnou měrnou vodivost převádíme na teplotu 25°C jejím vynásobením faktorem f_{25}. Měření je mnohem přešnější, pokud vzorek vytemperujeme na teplotu 25°C, než když jeho měrnou vodivost při této teplotě dopočteme pomocí převodního faktoru, který nalezneme v publikacích zabývajících se vodivostí vod[1,2] a v normě ČSN[4].

Měrná vodivost se měří ve vodivostní nádobce, co nejdříve po odběru vzorku, zejména je-li podezření na výměnu plynů s okolím (oxidu uhličitého, amoniaku, atd.) nebo u biologicky aktivních vzorků. Nejlépe je použít polyetylenové vzorkovnice. Pro toto stanovení zatím není znám vhodný univerzální konzervační prostředek pro uchování vzorků. Pro uchování přírodních vzorků je dobré tyto vzorky ochladit na 4°C, čímž se zamezí jejich biologické aktivitě.

Stanovení měrné vodivosti bývá často rušeno nerozpuštěnými látkami jako jsou např. tuky, dehty, minerální látky a kovové částice. Přítomnost těchto látek na elektrodách se nesnadno pozná, proto se pravidelně měří vzorky o známé vodivosti (roztok KCl). Je-li ve vzorku zjištěna přítomnost těchto látek, je třeba elektrody očistit vhodným rozpouštědlem či detergentem a poté je řádně opláchnout destilovanou vodou. Rušivě mohou působit i vzduchové bublinky, které vznikají při zahřívání vzorku na teplotu 25°C.

Měrná vodivost se stanovuje ve vodivostní nádobce změřením odporu roztoku metodou např. Wheatstoneova můstku. V současné době je nejčastěji používáno přímého měření vodivosti z velikosti procházejícího proudu roztokem nebo z úbytku napětí na jeho odporu. Vodivost se nejčastěji měří ve vodivostní nádobce mezi dvěma elektrodami[1,2]. Plocha A a vzdálenost elektrod l určuje odporovou konstantu nádobky k:

$$k = l \cdot A^{-1} \quad . \tag{1.2}$$

Standardním roztokem o známé měrné vodivosti se stanoví odporová konstanta vodivostní nádobky změřením vodivosti roztoku G podle vztahu (1.3).

$$k = \kappa_s / G_s \, , \tag{1.3}$$

kde k je stanovovaná odporová konstanta vodivostní nádobky [m^{-1}], κ_s známá měrná vodivost standardního roztoku [S m^{-1}], G_s vodivost standardního roztoku [S].

Poměr vzdáleností elektrod a jejich plochy ve vztahu (1.1) je pro každou vodivostní nádobku

určen její konstrukcí a je proto konstantní. Často se tento vztah uvádí v podobě [1]

$$\kappa = G \cdot k \,. \tag{1.4}$$

Odporová konstanta vodivostní nádobky se zjišťuje nejčastěji měřením vodivosti roztoků KCl, jejichž měrné vodivosti jsou pro různé koncentrace tabelovány. Měření se provádí alespoň na dvou roztocích o různé měrné vodivosti. Vodivostní nádobku je vhodné před vlastním měřením několikrát propláchnout měřeným roztokem KCl. Měření každého standardního roztoku se opakuje několikrát a k výpočtu odporové konstanty se použije jejich průměr. Pracuje se zpravidla při teplotě 25°C.

1.2 Základní principy bezkontaktních vodivostních metod

Vodivostní detekce je téměř univerzální metoda, díky své vysoké citlivosti ji lze použít k detekci pomalých nabitých organických látek i k detekci malých anorganických iontů. Právě tyto malé ionty nejvíce ovlivňují analytický signál vodivostního detektoru. Ze všech iontů mají nejvyšší měrnou vodivost. Proto je vodivostní detekce často používanou metodou např. v kapilární elektroforéze (CZE)[7-10].

Další výhodou je snadné zpracování výsledného signálu. Oproti ostatním detekčním metodám užívaným v CZE má vodivostní detekce jednodušší aparaturu, není potřeba žádné pomocné zařízení. Tím se zlevní celé měření[11].

Používané vodivostní detektory mohou být řešeny jako tzv. kontaktní[12-18]. Znamená, to že měřicí vodivostní elektrody jsou v přímém styku s měřeným roztokem. Tento způsob měření měrné vodivosti s sebou nese řadu problémů:

- vlastnosti elektrod nejsou dlohodobě stálé (adsorbce látek na povrch elektrod, rozpouštění materiálu elektrod, polarizační jevy);
- rušivý vliv separačního pole na vlastní signál detektoru;
- minimalizování příspěvku detektoru k rozmývání zón separovaných látek bývá řešeno umístěním vodivostních elektrod dovnitř kapiláry (tzv. on column detection), což vede ke složité konstrukci vlastního detektoru, řešené často až použití laserové techniky[14].

U tzv. bezkontaktní detekce tyto problémy nepozorujeme. Vodivostní elektrody nejsou s měřeným roztokem v přímém kontaktu. Proto nemůže docházet k jejich polarizaci a k adsorbci některých složek roztoku. Nemohou být ani pasivovány vytvořeným filmem. Další výhodou je snadná konstrukce tohoto detektoru, nemusí se eliminovat vliv separačního napětí, který může při kontaktním zapojení způsobovat značné obtíže. Hlavní nevýhodou bezkontaktní detekce je komplexní povaha měřeného signálu, projevující se v nelinearní koncentrační závislosti[15,19].

Principem bezkontaktního měření vodivosti je měření střídavého proudu procházejícího analyzovaným prostředím. Střídavý proud musí mít takovou frekvenci, aby prošel vrstvou izolantu (stěna nádoby[20], stěna separační kapiláry[21-25]), který odděluje analyzované prostředí od detekčních elektrod.

Zapojení bezkontaktní vodivostní cely je dvojího typu, induktivní (cívkové) či kapacitní

(kondenzátorové). Při induktivním zapojení je systém tvořen detekční celou, kterou představuje skleněná nádoba (kapilára) umístěná v jádře cívky. Takovéto zapojení se v praxi moc nevyužívá[20,25].

Mnohem častěji se používá kapacitní zapojení bezkontaktní vodivostní cely. Na jednu z vodivostních elektrod je přiváděno střídavé napětí. Vrstvou izolantu, který odděluje elektrodu od analyzovaného roztoku roztokem uvnitř kapiláry, prochází odpovídající střídavý proud, který je snímán druhou elektrodou. Čím je vodivost roztoku v kapiláře vyšší, tím je proud protékající mezi elektrodami větší. Velikost protékajícího proudu ovlivňuje impedance Z, v systému

$$Z = \sqrt{(R^2 + X_c^2)}, \tag{1.5}$$

kde R je odporová komponenta impedance (závislá na obsahu iontů v roztoku) a X_c je reaktance, kapacitní komponenta impedance. Obecně by výraz pro impedanci měl obsahovat ještě induktanci, tj. indukční komponentu impedance, ale v běžnějším kapacitním zapojení detekčních cel se induktance neuplatňuje.

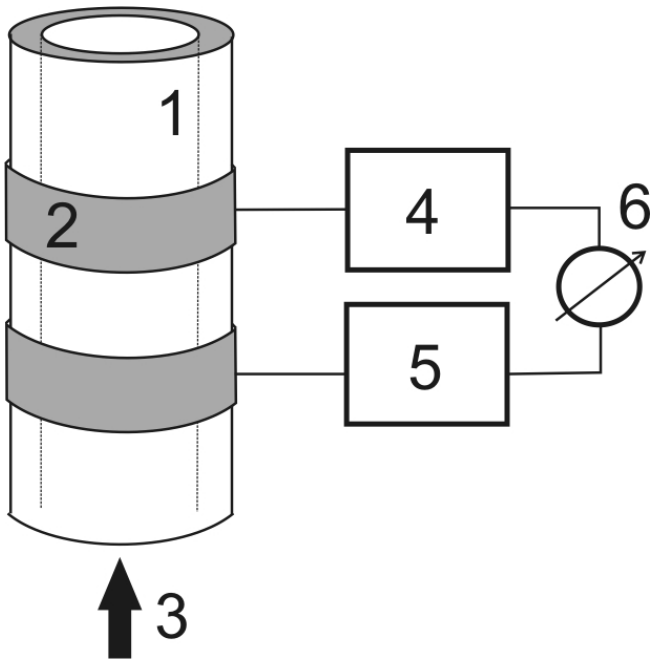
1.3 Cíl práce

Cílem předkládané bakalářské práce je vývoj a testování bezkontatktního vodivostního detektoru pro stanovení (zjišťování) vodivosti různých typů vod. Naměřené hodnoty vodivostí na bezkontaktním detektoru budou porovnávány s hodnotami naměřenými za použití běžné kontaktní konduktometrie.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

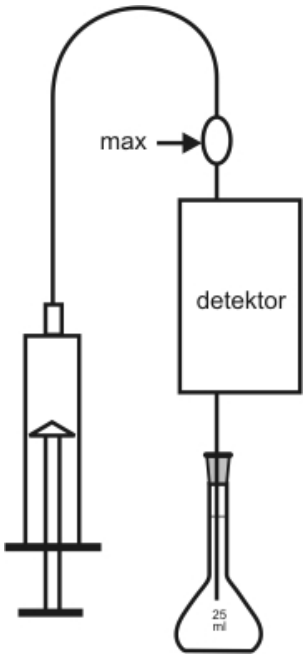
2.1 Aparatura pro bezkontaktní měření vodivosti vody

Bezkontaktní vodivostní celu tvoří dvě tubulární elektrody těsně navlečené na hadičku z PVC o vnějším průměru 1,9 mm a síle stěny 0,25 mm. Elektrody o délce 4,5 mm byly vyrobeny z nerezové trubičky (injekční jehly) a mezera mezi nimi byla 2,5 mm. Na jednu z elektrod bylo přiváděno střídavé napětí sinusového průběhu z generátoru (Instek, GFG-8219A, Taiwan) druhá elektroda byla připojena k elektronické části detektoru. Analytickým signálem je střídavý proud tekoucí mezi elektrodami, který je elektronickou částí přístroje usměrněn, převeden na napětí a zesílen. Elektronická část detektoru byla sestrojena v laboratoři profesorem Opekarem a kolektivem, schema bylo publikováno v roce 2005[5]. Signál z elektronické části detektoru byl měřen digitálním voltmetrem (Keithley 195A, USA). Schema detektoru je na obr. 2.1. Celý detektor byl umístěn ve stínícím kovovém boxu (Faradayova klec).

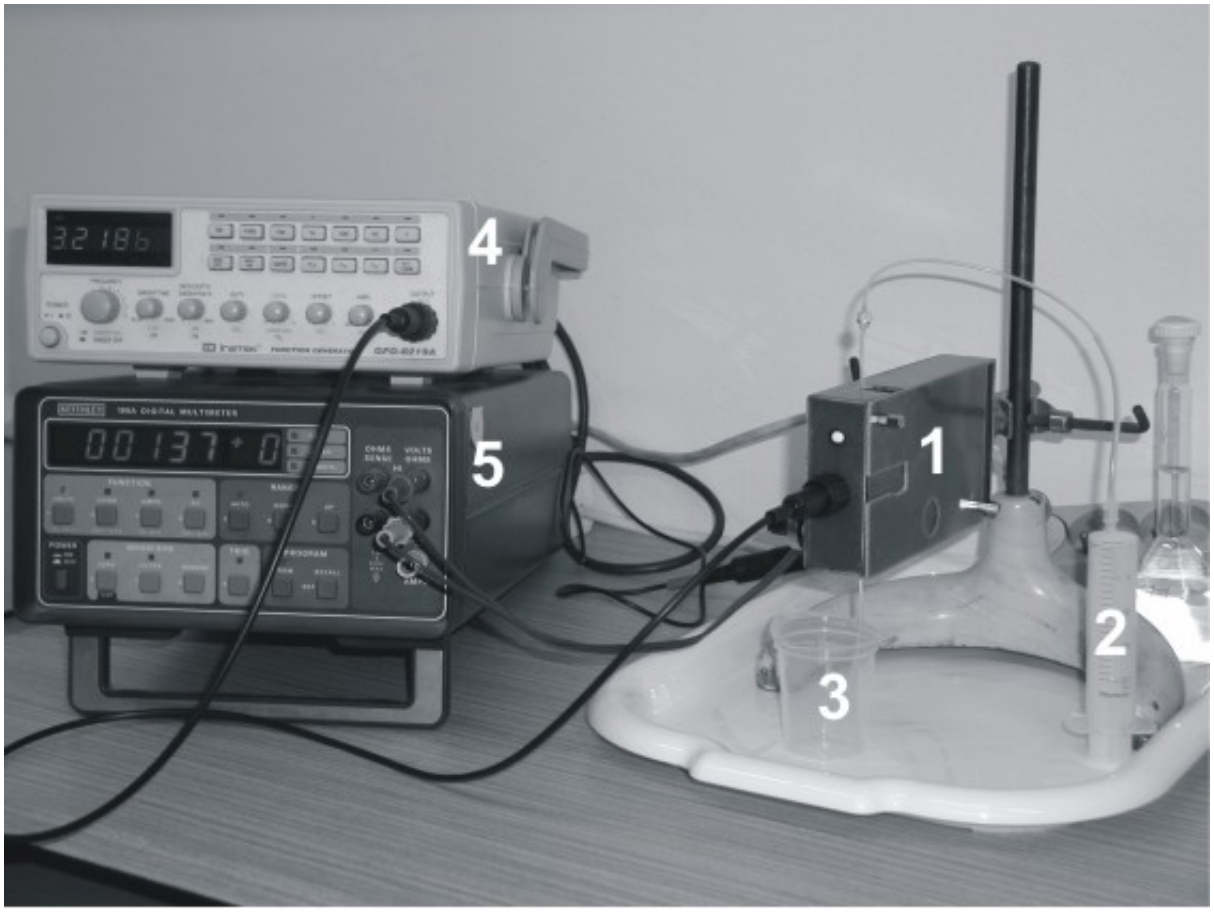


Obr. 2.1. Schema bezkontaktního vodivostního detektoru s tubulárními elektrodami. 1 – PVC hadička, 2 – nerezové tubulární elektrody, 3 – vstup analyzované vody, 4 - generátor sinusového napětí, 5 – elektronická část detektoru, 6 – voltmetr.

Testované vzorky jsem do bezkontaktní vodivostní cely nasávala zdola injekční stříkačkou. Na výstupu z detektoru byla skleněná bublinka, aby bylo možno kontrolovat množství nasátého vzorku. Schema aparatury je na obr. 2.2. Na obr. 2.3 je pak fotografie celé aparatury.



Obr. 2.2. Schema aparatury pro bezkontaktní měření vodivosti.



Obr. 2.3. Fotografie aparatury používané pro bezkontaktní měření vodivosti. 1 – detektor ve stínícím boxu, 2 – injekční stříkačka, 3 – vzorek, 4 – generátor sinusového napětí, 5 – voltmetr.

Výsledky vodivosti vod bezkontaktním detektorem jsem porovnávala s výsledky změřenými standardním kontaktním laboratorním konduktometrem Jenway 4330. Kalibraci obou konduktometrů jsem provedla s použitím roztoků chloridu draselného, u konduktometru Jenway jsem postupovala podle návodu k přístroji dodaném výrobcem, u testovaného bezkontaktního konduktometru jsem sestrojila kalibrační závislosti, viz dále kapitola 3.2.

2.2 Použité chemikálie

Deionizovaná voda (Milli-Q Plus, Millipore, USA), KCl byl od firmy Merck a byl použit bez dalšího čištění. Vzorky vod pocházely z následujících zdrojů: vzorek destilované vody z úpravny vody na katedře analytické chemie, vzorek balené pramenité Dobré vody neperlivé z běžné obchodní sítě, vzorek vodovodní vody odebrané v Chemickém ústavu

Přírodovědecké fakulty, vzorek vody ze studny odebraný na adrese Libušská 297, Praha 4 Písnice.

2.3 Příprava kalibračních roztoků

Do 100 ml odměrné baňky jsem si připravila zásobní roztok 0,1 M KCl. Jeho ředěním jsem si připravila sadu 11 vodných kalibračních roztoků KCl o nižší koncentraci v rozsahu koncentrací 10^{-6} – 10^{-2} mol.l^{-1} do 25ml odměrných baněk: 1x10^{-2} M, 7,5x10^{-3} M, 5x10^{-3} M, 2x10^{-3} M, 1x10^{-3} M, 5x10^{-4} M, 2x10^{-4}M, 1x10^{-4}M, 5x10^{-5} M, 1x10^{-5} M, 5x10^{-6} M. K jejich ředění jsem použila deionizovanou vodu nejvyšší dostupné kvality, aby obsažené rozpuštěné ionty, popř. organické nečistoty ve vodě nerušily stanovení. Jednotlivé roztoky jsem charakterizovala hodnotou jejich měrné vodivosti, μS cm^{-1}. Příslušné hodnoty jsou v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1. Vodivosti vodných kalibračních roztoků KCl (pro roztoky o nízké koncentraci, do 10^{-4} mol.l^{-1}, byla vodivost vypočtena z iontových vodivostí. Pro roztoky s vyšší koncentrací byla vodivost odečtena z tabulek[6]).

Koncentrace (mol.l^{-1})	**Vodivost (μS.cm^{-1})**
1x10^{-2}	1412,0
7,5x10^{-3}	1076,4
5x10^{-3}	717,4
2x10^{-3}	293,8
1x10^{-3}	146,9
5x10^{-4}	73,8
2x10^{-4}	30,0
1x10^{-4}	15,0
5x10^{-5}	7,5
1x10^{-5}	1,5
5x10^{-6}	0,75

2.4 Zpracování experimentálních údajů

Výsledky analýz jsou vždy zatíženy náhodnými chybami, mohou být zatíženy i chybami hrubými a systematickými. Výsledky zatížené hrubými chybami se projeví jako odlehlé výsledky daného souboru analytických výsledků a lze je vyloučit testy pro odlehlé výsledky. Pro test odlehlosti jsem použila Q-test, rov. (2.2)..

Hodnoty měrných vodivostí získané testovanou bezkontaktní vodivostní metodou a laboratorním kontaktním konduktometrem jsem porovnávala s použitím Lordova testu. Pro testování shodnosti dvou souborů analytických výsledků o stejném počtu výsledků v obou souborech má Lordův test tvar

$$u = (\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2) / (R_1 + R_2), \qquad (2.1)$$

kde u – je hodnota kritéria,

u_4 = 0,406 (tabelovaná kritická hodnota pro čtyři analytické výsledky, pro koeficient spolehlivosti 0,95)

$\tilde{x}_1$ – střední hodnota prvního souboru analytických výsledků (medián)

R_1 – rozpětí prvního souboru analytických výsledků

$\tilde{x}_2$ – střední hodnota druhého souboru analytických výsledků (medián)

R_2 – rozpětí druhého souboru analytických výsledků

Hodnotu kriteria u porovnáváme s tabelovanou kritickou hodnotou kritéria $u_{k=4}$ pro daný, v obou souborech shodný počet analytických výsledků. Je-li $u > u_k$, je rozdíl mezi středními hodnotami obou souborů analytických výsledků statisticky významný při daném koeficientu spolehlivosti, a tedy analytické výsledky alespoň jednoho z vyšetřovaných souborů jsou zatíženy systematickou chybou[26].

Pro test odlehlosti experimentálních bodů jsem použila Q-test ve tvaru

$$Q_1 = (x_2 - x_1)/R \qquad \text{a} \qquad Qn = (x_n - x_{n-1})/R, \tag{2.2}$$

kde Q_1, Q_n – jsou hodnoty kritérií

Q_3 = 0,941 ; Q_4 = 0,765 (tabelované kritické hodnoty pro tři a čtyři analytické výsledky, pro koeficient spolehlivosti 0,95)

x_1 – nejmenší analytický výsledek

x_2 – druhý nejmenší analytický výsledek

R – rozpětí analytického souboru

x_n – největší analytický výsledek

x_{n-1} – druhý největší analytický výsledek

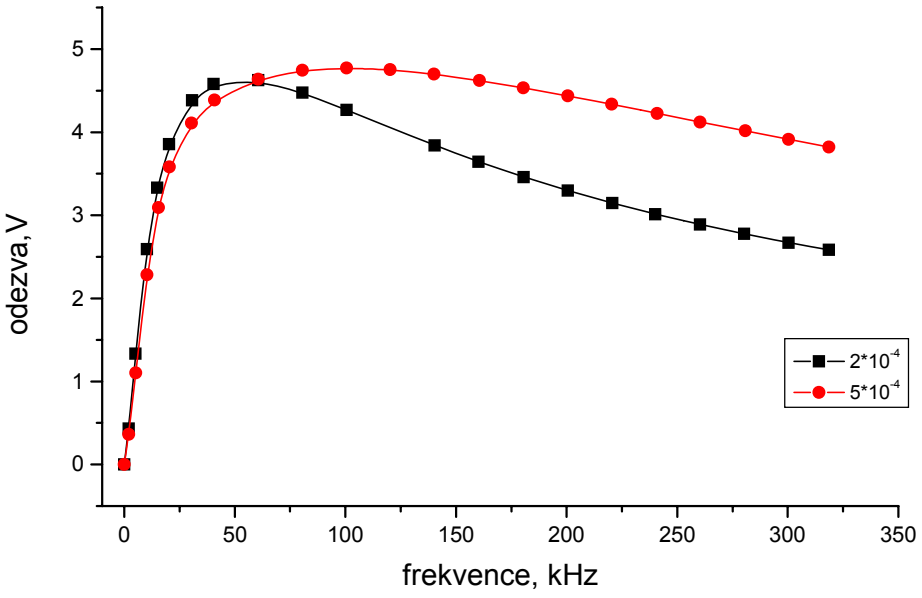
Hodnoty kriterií Q_1 a Q_n porovnáváme s tabelovanou kritickou hodnotou kritéria $Q_{k(3,4)}$ pro daný počet nanlytických výsledků v souboru. Shledáme-li $Q_1 > Q_k$, pak nejmenší analytický výsledek, x_1, vyloučíme ze souboru jako odlehlý výsledek. Pokud nalezneme $Q_n > Q_k$, pak největší nanalytický výsledek, x_n, vyloučíme ze souboru jako odlehlý výsledek. Statisticky poté zpracováváme soubor analytických výsledků zmenšený o odlehlé analytické výsledky[26].

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

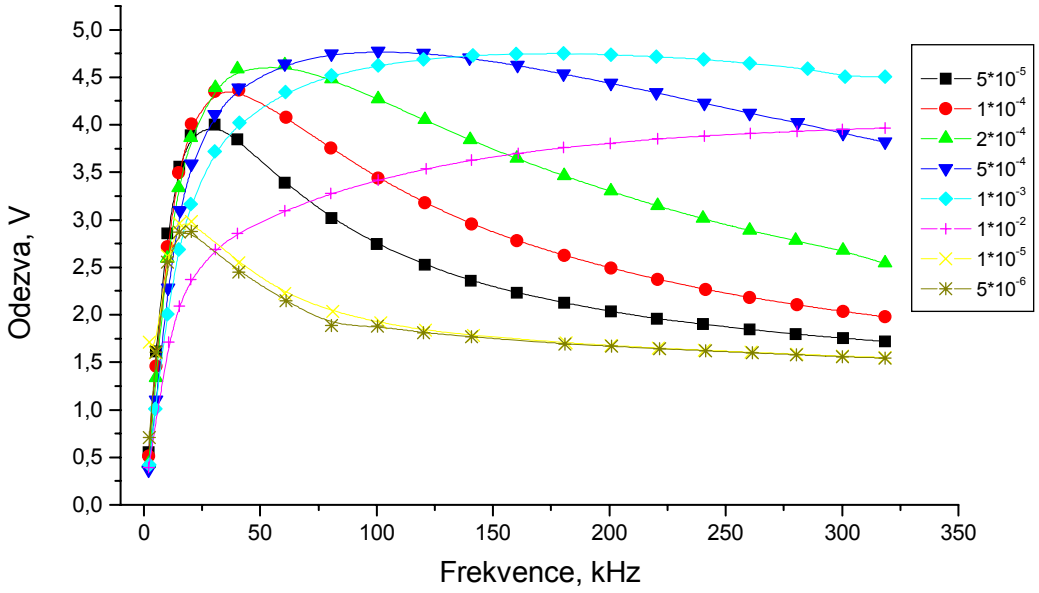
3.1 Hledání optimálních podmínek měření

Pro nalezení optimálních měřících podmínek jsem měřila odezvu detektoru na kalibrační roztok o koncentraci $2x10^{-4}$ M a odezvu na roztok o koncentraci $5x10^{-4}$ M při maximální amplitudě, kterou poskytoval použitý generátor, tj. 20 V pp (pp označuje amplitudu měřenou mezi maximální kladnou a zápornou hodnotou sinusového napětí, pík-pík). Začala jsem s frekvencí 50 kHz a měnila ji po 50 kHz do maximální hodnoty 350 kHz. Při této amplitudě však byl signál příliš vysoký a elektronická část detektoru byla v saturaci, tj. na jejím výstupu byla konstantní hodnota 5,95 V. Proto byla amplituda snižována až na hodnotu 1 V pp, která byla vhodná i pro měření roztoků o nejvyšší koncentraci.

Z grafické závislosti na obr. 3.1 je patrné, že vhodné optimální podmínky pro další měření jsou při frekvencích nad asi 175 kHz. Z grafu na obr. 2.5, kde jsou frekvenční závislosti odezvy pro všechny testované kalibrační roztoky je zřejmé, že frekvence 175 kHz je nejvhodnější, protože při ní jsou největší rozdíly odezev mezi jednotlivými testovanými roztoky. Veškerá další měření jsem prováděla při této zvolené frekvenci a amplitudě sinusového napětí 1 Vpp.



Obr. 3.1. Závislost odezvy na frekvenci pro vybrané kalibrační roztoky ze středu studované oblasti, $2x10^{-4}$ M KCl a $5x10^{-4}$ M KCl pro orientační nalezení optimálních podmínek měření.



Obr. 3.2. Závislost odezvy na frekvenci pro všechny kalibrační roztoky KCl, nalezení vhodných optimálních podmínek měření.

Charakter závislostí odezvy na frekvenci v roztocích o různé vodivosti, jak jsou vidět na obr. 3.1 a 3.2, je pro bezkontaktní vodivostní měření typický a lze ho i teoreticky modelovat. Při nízkých frekvencích proud mezi elektrodami roste s rostoucí vodivostí roztoku a odpovídajícím způsobem roste i odezva detektoru. Při vysokých frekvencích se výrazněji začne projevovat parazitní přenos signálu mezi elektrodami po povrchu trubičky, tj. mimo roztok, a odezva přestává na vodivosti roztoku záviset. Při dostatečně vysoké frekvenci parazitní přenos signálu převládá a odezva může i klesat, především v případě málo vodivých roztoků.

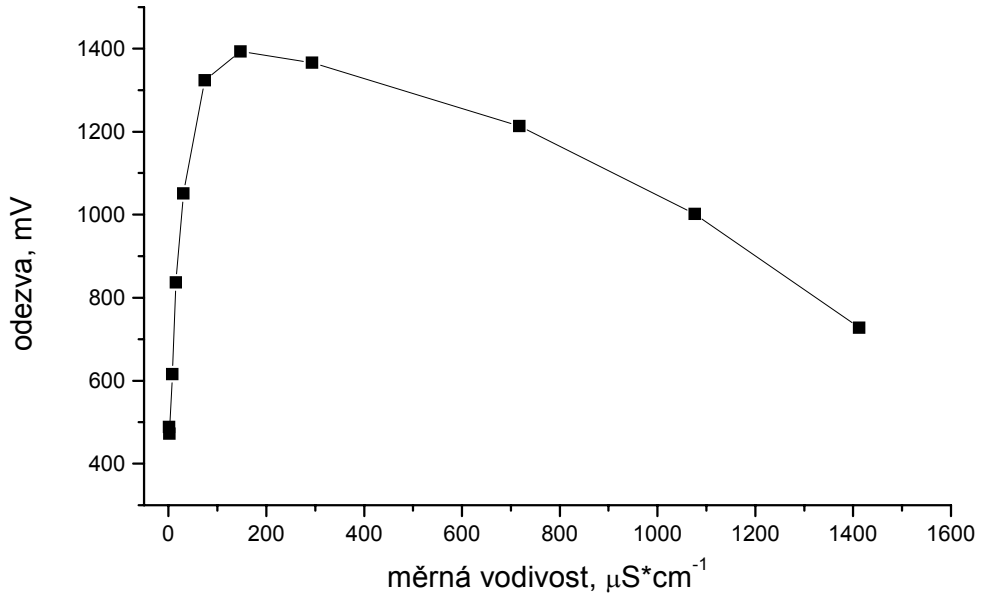
3.2 Kalibrace

Kalibraci bezkontaktního vodivostního detektoru naměřenou za optimálních podmínek jsem provedla tak, že jsem měřila odezvu u všech připravených kalibračních roztoků KCl . Všechna měření jsem vztáhla na deionizovanou vodu, na voltmetru jsem při měření deionizované vody nastavila nulu. Roztoky jsem proměřovala od nejnižší vodivosti. Po každém měření jsem detektor propláchla 1x deionizovanou vodou a poté 2x dalším měřeným vzorkem než jsem odečetla jeho odezvu. Kalibrační serii jsem provedla třikrát. Naměřené hodnoty jsem shrnula do tabulky, tab. 3.1) a poté je graficky vyhodnotila, obr. 3.3 až 3.5

(grafická forma kalibrační závislosti je názornější než pouhé tabelované zpracování výsledků).

Tabulka 3.1. Naměřené hodnoty odezvy pro kalibraci bezkontaktního detektoru za optimálních podmínek, tj. při frekvenci 175 kHz, 1 Vpp.

Č.m.	Koncentrace ($mol.l^{-1}$)	Vodivost ($\mu S.cm^{-1}$)	Odezva (mV)			Medián (mV)	Interval spolehlivosti
			I.	II.	III.		
1.	$1x10^{-2}$	1412,0	728,2	727,8	726,5	727,5	$\pm$ 2,2
2.	$7,5x10^{-3}$	1076,4	1000,0	1000,9	1004,1	1001,7	$\pm$2,1
3.	$5x10^{-3}$	717,4	1230,9	1202,3	1206,5	1213,2	$\pm$36,0
4.	$2x10^{-3}$	293,8	1364,0	1368,5	1365,7	1366,1	$\pm$5,9
5.	$1x10^{-3}$	146,9	1396,0	1389,5	1393,2	1392,9	$\pm$8,5
6.	$5x10^{-4}$	73,8	1325,5	1320,7	1323,6	1323,3	$\pm$6,2
7.	$2x10^{-4}$	30,0	1052,1	1050,3	1051,2	1051,2	$\pm$2,3
8.	$1x10^{-4}$	15,0	833,9	838,8	836,9	836,5	$\pm$6,4
9.	$5x10^{-5}$	7,5	613,3	620,0	615,1	616,1	$\pm$8,7
10.	$1x10^{-5}$	1,5	472,2	472,1	469,5	472,3	$\pm$3,5
11.	$5x10^{-6}$	0,75	488,6	486,8	490,2	488,5	$\pm$4,7



Obr. 3.3. Kalibrační závislost odezvy na měrné vodivosti všech testovaných roztoků KCl. Grafické zpracování dat z tab.3.1.

Z kalibračního grafu na obr. 3.3 je vidět, že celou oblast testovaných vodivostí lze rozdělit na dva úseky. Pro malé vodivosti, do hodnoty asi 150 μS cm^{-1}, odezva s rostoucí vodivostí roste a kalibrační závislost lze znázornit křivkou na obr. 3.4. Experimentálními body je možno proložit regresní exponenciální křivku mající rovnici:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-x/t_1), \tag{3.1}$$

kde y je odezva detektoru v mV, κ je měrná vodivost v μS cm^{-1} a další parametry jsou: y_0 = 1402,9; A_1 = -965,7 a t_1 = 29,9. Koeficient determinace r^2 = 0,997. Rovnici (3.1) je možno přepsat do tvaru kalibrační rovnice, z níž lze ze změřené odezvy detektoru v mV vypočítat měrnou vodivost v μS.cm^{-1}:

$$\kappa = -t \ln((y-y_0)/A_1), \tag{3.2.}$$

která po dosazení výše uvedených parametrů přejde v rovnici:

$$\kappa = -29{,}9 \ln((y - 1402{,}9)/-965{,}7). \tag{3.3}$$

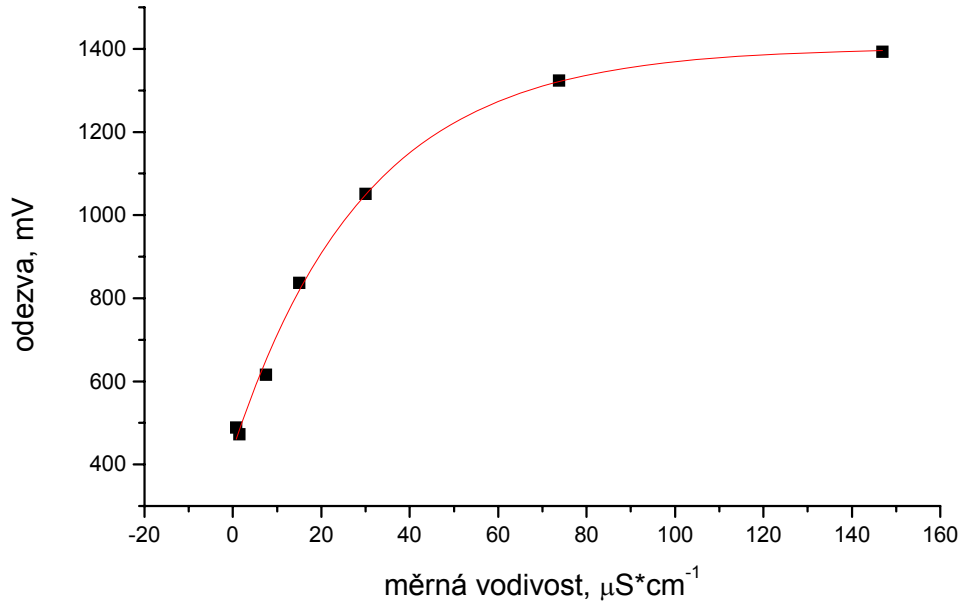
Pro vysoké hodnoty vodivostí odezva s rostoucí vodivostí klesá a kalibrační závislost lze znázornit křivkou na obr. 3.5. Experimentálními body lze rovněž proložit regresní křivku odpovídající rovnici (3.4) s parametry y_0 = 1601,6; A_1 = -171,4 a t_1 = 865,7. Koeficient determinace r^2 = 0,999. Rovnici (3.4) je možno přepsat do tvaru kalibrační rovnice, rov. (3.5), z níž lze ze změřené odezvy detektoru v mV vypočítat měrnou vodivost v μS.cm^{-1}:

$$y = y_0 + A_1 \exp(x/t_1) \tag{3.4}$$

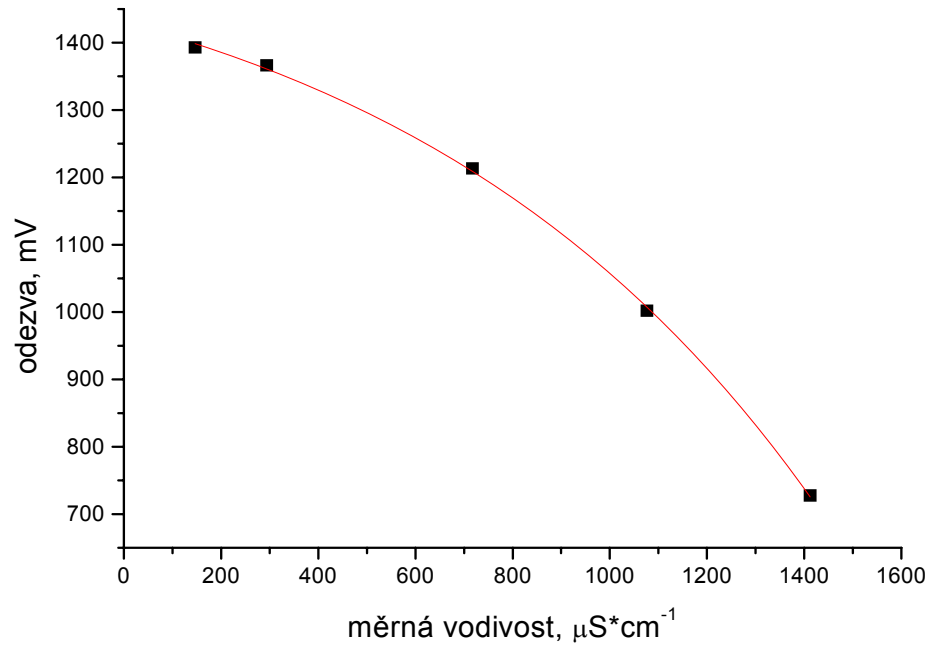
$$\kappa = t \ln((y-y_0)/A_1) . \tag{3.5}$$

Rov. (3.5) po dosazení odpovídajících parametrů přechází na rovnici:

$$\kappa = 865{,}7 \ln((y-1601{,}6)/-171{,}4)\ 865{,}7. \tag{3.6}$$



Obr. 3.4. Kalibrační závislost odezvy na měrné vodivosti roztoků KCl při 175 kHz pro nízké vodivosti (do 146,9 μS.cm^{-1}).



Obr. 3.5. Kalibrační závislost odezvy na měrné vodivosti roztoků KCl při 175 kHz pro vysoké vodivosti (od 146,9 μS.cm^{-1}).

3.3 Stanovení vodivosti vzorků vod

Použitím obou vodivostních metod, tj. testovanou bezkontaktní metodou a standardní kontaktní vodivostní metodou, jsem provedla paralelní stanovení vodivosti různých vzorků vod – destilované vody, vodovodní vody, vybrané pramenité balené vody značky Dobrá voda neperlivá a vody ze studny. Každé stanovení jsem opakovala čtyřikrát, získané hodnoty vodivosti a odezvy jsem uspořádala do tabulky (tab. 3.2). Na kontaktním konduktometru jsem naměřila hodnoty vodivosti (μS), které jsem pomocí konstanty vodivostní nádobky převedla na měrnou vodivost (μS cm^{-1}) a její hodnoty zaznamenala do tabulky (tab. 3.3). Při analýze experimentálních dat jsem pomocí Q testu nalezla dva odlehlé výsledky, které jsem již nezahrnula do konečných výsledků. Odlehlé výsledky jsou 143,9μS.cm^{-1} hodnota vodivosti Dobré vody v tab. 3.2 a 482,6μS.cm^{-1} hodnota vodivosti vody ze studně v tab. 3.3; odlehlé hodnoty jsou v tabulkách uvedeny kurzívou.

Tabulka 3.2. Naměřené hodnoty odezvy bezkontaktním detektorem a vypočtené hodnoty měrné vodivosti s použitím rovnice (3.3) pro vzorky destilované vody a rovnice (3.6) pro ostatní zkoumané vzorky vod.

Typ vody	**Destilovaná voda**		**Dobrá voda**		**Vodovodní voda**		**Voda ze studny**	
Č.m.	**Odezva (mV)**	**Vodivost (μS.cm^{-1})**	**Odezva (mV)**	**Vodivost (μS.cm^{-1})**	**Odezva (mV)**	**Vodivost (μS.cm^{-1})**	**Odezva (mV)**	**Vodivost (μS.cm^{-1})**
1.	894,8	19,2	1398,1	148,6	1301,0	486,3	1263,0	589,4
2.	894,5	19,2	1399,2	*143,9*	1300,0	489,2	1263,0	589,4
3.	894,8	19,2	1397,8	149,9	1301,0	486,3	1263,0	589,4
4.	894,5	19,2	1398,4	147,3	1299,9	489,5	1263,0	589,4
Medián	894,6	19,2	1398,4	147,4	1300,5	487,8	1263,0	589,4
Interval spolehlivosti	±0,2	±0,0	±1,0	±1,9	±0,8	±2,3	±0,0	±0,0

Tabulka 3.3. Naměřené hodnoty měrné vodivosti kontaktním konduktometrem Jenway. Konstanta vodivostní nádobky je rovna 0,971 cm^{-1}.

Typ vody	Destilovaná voda	Dobrá voda	Vodovodní voda	Voda ze studny
Č.m.	vodivost (µS.cm^{-1})			
1.	21,1	152,8	429,2	*482,6*
2.	24,0	161,4	433,1	511,7
3.	25,2	167,1	435,0	516,6
4.	26,3	167,7	440,8	520,5
Medián	24,2	148,6	434,5	516,3
Interval spolehlivosti	±3,7	±10,7	±8,4	±6,3

Tabulka 3.4. Souhrn testu shodnosti výsledků získaných testovaným bezkontaktním konduktometrem (1) a konduktometrem Jenway (2), Lordův test, u_4= 0,406

Typ vody	Destilovaná voda	Dobrá voda	Vodovodní voda	Voda ze studny
Medián, $\tilde{x}$ (1) µS.cm^{-1}	19,20	148,6	487,8	589,4
Medián, $\tilde{x}$ (2) µS.cm^{-1}	24,16	162,3	434,5	516,3
Rozpětí, R_1	0	2,6	3,2	0
Rozpětí, R_2	5,27	14,9	11,6	8,8
Hodnota *u*	0,962	0,783	3,60	8,3

Ze srovnání obou souborů dat v tabulce 3.4 je zřejmé, že pro nízké vodivosti byly hodnoty naměřené na bezkontaktním detektoru nižší než hodnoty naměřené konduktometrem Jenway 4330. Naopak pro vysoké vodivosti byly hodnoty získáné bezkontaktním detektorem vyšší. Z naměřených hodnot na bezkontaktním detektoru je patrné, že rozpětí tohoto souboru

dat je mnohem menší, v polovině případů nulové, kdežto rozpětí u souboru naměřených výsledků komerčním konduktometrem jsou hodnoty několikanásobně vyšší. Svědčí to o vysoké reprodukovatelnosti bezkontaktní vodivostní detekce, kdy vlastnosti elektrod nejsou ovlivňovány kontaktem s roztokem. Bezkontaktní detektor naměřil u destilované vody a vody ze studně po čtyřikrát stejnou odezvu. Klasický komerční konduktometr nenaměřil stejnou vodivost ani u jednoho ze zkoumaných vzorků vod.

Lordův test na shodnost potvrdil, že se porovnávané soubory dat neshodují ani v jedinném případě. Nejblíže jsou si hodnoty měrných vodivostí vzorků Dobré vody a destilované vody. Hůře pak jsou na tom vzorky vodovodní vody a vody ze studny. Je zřejmé, že k hodnotě odezvy bezkontaktního vodivostního detektoru nebude přispívat pouze obsah iontů, tedy odporová komponenta impedance, ale i komponenta kapacitní, která závisí obecně na složení roztoku, tj. na přítomnosti různých druhů iontů, nikoli pouze na jejich celkovém množství. Kalibrace detektoru roztoky KCl pak nemusí platit i pro jiné druhy iontů.

4 ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že cíl bakalářské práce byl splněn. Byly nalezeny optimální podmínky pro měření měrné vodivosti vodných roztoků KCl o různých koncentracích pomocí bezkontaktního vodivostního detektoru. Za těchto podmínek byla změřena kalibrační závislost odezvy na vodivosti daného roztoku při nízkých a vysokých vodivostech. Získaná závislost odezva/vodivost byla použita pro stanovení měrných vodivostí různých vzorků vod a získané hodnoty byly porovnávány s hodnotami naměřenými komerčním konduktometrem Jenway 4330. Bylo zjištěno, že kalibrace roztoky KCl v případě bezkontaktního detektoru neplatí pro stanovování vodivostí roztoků tvořených jinými druhy iontů než ionty K^+ a Cl^-, které se vyskytují v reálných testovaných vzorcích různých druhů vod. Z provedených měření tedy vyplývá, že bezkontaktní vodivostní detekce bude mít využití k měření vodivosti spíše ve speciálních případech, jako je sledování koncentrace roztoků obsahujících jediný rozpuštěný elektrolyt (na nějž bude detektor kalibrován) nebo detekce v průtokových analytických metodách. Využije se zde vysoká reprodukovatelnost měření.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Pitter, P.: *Hydrochemie*, Praha, vydavatelství VŠCHT, (1999).
2. Horáková, M.; Lischke, P.; Grünwald, A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*, Praha, SNTL/Alfa, (1989).
3. Barek, J.; Opekar, F.; Štulík, K.: *Elektroanalytická chemie.* Praha, Karolinum (2005).
4. ČSN EN 27 888 (75 7344) Jakost vod – *Stanovení elektrické konduktivity,* červen (1996).
5. Novotný, M.; Opekar, F.; Jelínek, I.: *Chem. listy* **99**, 132 (2005).
6. Vohlídal, J.; Julák, A.; Štulík, K.: *Chemické a analytické tabulky*, Praha, Grada publishing, (1999).
7. Heiger, D.: *High performance capillary electrophoresis*, Agilent Technologies (2000).
8. Foret, F.; Křivánková, L.; Boček, P.: *Capillary Electrophoresis*, VCH Weinhaim (1993).
9. Dolník, V.: *Úvod do kapilární elektroforézy*, ÚAV Brno, chromspec (1994).
10. Li S. F. I.: *Capillary electrophoresis*, *Principles, Practice and Applications*, Elsevier, Amsterdam (1992).
11. Novotný, M.: *Detektory pro kapilární elektroforézu,* disertační práce, Praha, Přf UK (2005).
12. Tanyanyiwa, J.; Leuthardt, S.; Hauser, P.: *Electrophoresis* **3959**, 23 (2002).
13. Zemann, A. J.: *Trends in analytical chemistry* **346**, 20 (2001).
14. Huang, X.; Zare, R. N.: *Analytical chemistry* **2193**, 63 (1991).
15. Štulík, K.; Pacáková, V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*, SNTL (1989).
16. Wanders, B. J.; Van de Goor, T.; Everaerts, F. M.: *J. Chromatogr*. **A 291**, 652 (1993).
17. Tůma, P.; Opekar, F.; Jelínek, I.: *Chemické listy* **533**, 93 (1999).
18. Graβ, B.; Siepe, D.; Neied, A.; Hergenröder, R.; Fresenius, J.: *Anal. Chem.* **288,** 371 (2001).
19. Štulík, K.; Barek, J.: *Elektrochemické analytické metody*, Praha, SPN (1985).
20. Johanson, G.; Karrman K.J.; Norman, A.: *Anal.Chem.* **1397**, 30 (1958).
21. Zeman, A.J.: *Electrophoresis* **2125**, 24 (2003).
22. Zeman, A.J.; Schnell, E.; Volger, D.; Bonn, G.K.: *Anal.Chem.* **563**, 70 (1998).
23. Haber, C.; Vansaun, R.J.; Jones, W.R.: *Anal. Chem.* **2261**, 70 (1998).
24. Tůma, P.; Opekar, F.; Jelínek, I.; Štulík, K.: *Electroanalysis* **989**, 13 (2001).

25. Alder, J.F.; Drew, P.K.P.: *Anal.Chim.Acta* **325**, 110 (1979).
26. Coufal, P.; Bosáková, Z.; Čabala, R.; Suchánková, J.; Feltl, L.: *Seminář z analytické chemie*, Praha, Karolinum (2003).

6 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

G změřená vodivost [S]

G_s změřená vodivost standardního roztoku [S]

l vzdálenost vodivostních elektrod [m]

A plocha jedné z elektrod [m^2]

k je odporová konstanta vodivostní nádobky [m^{-1}]

κ_s známá měrná vodivost standardního roztoku [$S \cdot m^{-1}$]

κ_{25} měrná vodivost [$S \cdot m^{-1}$] naměřená při 25°C

R ohmický odpor [Ω]

Z impedance [Ω]

X_c kapacitní reaktance

y odezva bezkontaktního detektoru [mV]