

**Univerzita Karlova v Praze**  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra analytické chemie

## **Bakalářská práce**

**obor: chemie v přírodních vědách**

### **Bezkontaktní impedanční detekce látek v roztoku – testování kvality vod**

Předmětové heslo: analytická chemie

Klíčová slova: impedanční detekce, bezkontaktní detektor, detekce v roztoku

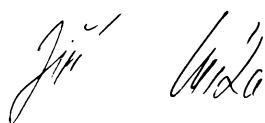
Vypracoval: Jiří Míka  
Školitel: Prof. RNDr. František Opekar, CSc.

Praha 2007

Tato bakalářská práce byla vypracována na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty University Karlovy v Praze v roce 2007.

Prohlašuji, že jsem pod vedením školitele Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. pracoval samostatně a veškerou použitou literaturu jsem 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 23. 4. 2007

Two handwritten signatures in black ink. The first signature is on the left and the second is on the right, both appearing to be cursive and somewhat stylized.

Tímto bych chtěl srdečně poděkovat mému školiteli Prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc. za odborné vedení, podnětné připomínky k mé práci a všestrannou pomoc během realizace této práce.

Veliké díky také patří mé rodině a mým přátelům, kteří mi vytvářeli skvělé zázemí k mému studiu.

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

# Obsah

## 1 Úvod

## 2 Princip měření vodivosti

### 2.1 Konstrukční uspořádání vodivostních nádobek

#### 2.1.1 Kontaktní vodivostní detekce

#### 2.1.2 Bezkontaktní vodivostní detekce

### 2.2 Hlavní typy bezkontaktních vodivostních detektorů

#### 2.2.1 Bezkontaktní čtyřelektrodový vodivostní detektor

#### 2.2.2 Bezkontaktní vodivostní detektor s tubulárními elektrodami

#### 2.2.3 Bezkontaktní vodivostní detektor se semitubulárními elektrodami

#### 2.2.4 Bezkontaktní vodivostní detektor s planárními elektrodami pro mikročipovou elektroforézu

#### 2.2.5 Bezkontaktní vodivostní detektor s drátkovými elektrodami

### 2.3 Využití bezkontaktních vodivostních detektorů pro praktické analýzy

## 3 Experimentální část

### 3.1 Popis vodivostní cely s dlouhými elektrodami a její zapojení do měřicí aparatury

### 3.2 Používané chemikálie

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Kalibrace bezkontaktního detektoru roztoky KCl

### 4.2 Závislost odezvy na roztoky $K_2SO_4$

### 4.3 Přiřazení hodnoty kapacity detekční cely s měřenými roztoky KCl

### 4.4 Stanovení měrné vodivosti několika druhů vod

### 4.5 Vliv organických rozpouštědel na registrovanou frekvenci

## 5 Závěr

# 1. Úvod

Vodivostní detekce je ve svém principu metodou téměř univerzální. Díky své vysoké citlivosti je použitelná jak pro pomalé nabitě organické látky<sup>1,2,3</sup>, tak zejména pro detekci malých anorganických iontů. Ty vykazují ze všech iontů nejvyšší měrnou vodivost a tím nejvíce ovlivňují analytický signál vodivostního detektoru. Pro tyto anorganické ionty je vodivostní detekce velmi výhodná, protože téměř neabsorbují záření v UV oblasti a tak je zde použití jinak velmi častých spektrofotometrických metod velmi omezené.

Jednou z hlavních výhod vodivostních detektorů je zpracování výsledného signálu. U většiny detekčních metod je analytický signál získáván ve formě fyzikálního parametru (např. intenzita světla, změna teploty, změna tlaku, atd.), který se musí dále převádět na elektrický signál, což zvyšuje velikost výsledného šumu detektoru. U vodivostní detekce, podobně jako u většiny elektrochemických detekčních metod, tento převod odpadá. Další významná výhoda vodivostní detekce spočívá v poměrně nenáročném instrumentaci na rozdíl např. od optických metod, kdy přístroje obsahují monochromátory a jiné optické systémy, které celé zařízení nejen zesložitují, ale i prodražují a znesnadňují jeho miniaturizaci.

Konduktometrie je analytickou metodou, při níž se analyt stanovuje na základě měření elektrické vodivosti analyzovaného roztoku jako celku, to znamená, že k měření se nevyužívá elektrodové reakce, proto konduktometrie patří mezi elektrometrické metody, podobně jako dk-metrie. Na elektrické vodivosti roztoku se podílejí všechny látky v analyzovaném roztoku obsažené, přičemž jednotlivé příspěvky látek nelze rozlišit. Z tohoto důvodu patří konduktometrie mezi neselektivní analytické metody a je schopna podat pouze informace o celkovém obsahu látek. Elektrická vodivost je veličina, která vyjadřuje schopnost látky či roztoku vést elektrický proud. Na elektrické vodivosti se podílí dvě složky - pohyb iontů a polarizace molekul nebo orientace dipólů. K pohybu iontů dochází působením elektrického pole na částice nesoucí trvalý elektrický náboj. Částice nesoucí trvalý náboj mohou mít tento náboj kladný či záporný. Kladně nabitě částice jsou kationty či protony, kationty se pohybují směrem ke katodě (záporně nabitá elektroda). Záporně nabitě částice jsou anionty a elektrony, tyto částice se pohybují směrem k anodě.

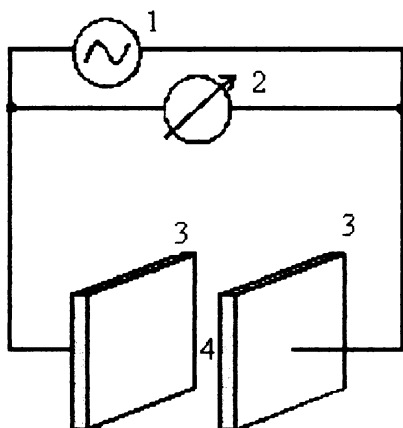
K druhému příspěvku k celkové vodivosti dochází působením vnějšího elektrického pole na některé elektroneutrální molekuly, u nichž dochází k významnému přesouvání náboje uvnitř molekuly, k polarizaci. Tím molekula vytvoří indukovaný elektrický dipól, orientovaný ve směru pole. Řada nesymetrických molekul vykazuje i bez působení vnějšího pole trvalý elektrický dipól; v nepřítomnosti elektrického pole jsou trvalé dipóly těchto látek v roztoku orientovány náhodně, teprve působením pole se orientují. Na rozdíl od pohybu iontů, k pohybu náboje v těchto případech dochází pouze při vzniku či zániku polarizačního jevu, tj. při vzniku nebo zániku elektrického pole nebo při změně jeho směru. Doba vzniku či zániku polarizačního jevu je řádu  $\mu\text{s}$ , elektrické pole by se proto mělo měnit řádově stejně rychle. Schopnost roztoku vytvářet a orientovat dipóly je charakterizováno permitivitou. Permitivita vodných roztoků je ovlivňována do určité míry též obsahem iontových látek, obecně řečeno, permitivita s růstem koncentrace iontů klesá.

Z uvedeného vyplývá, že změna složení roztoku může být detegována buď změnou vodivosti nebo permitivity. V současné době jsou popisována a používána taková měřicí uspořádání, v nichž je detegována především změna vodivosti roztoku a analytickým signálem je odpovídající změna elektrického proudu. Detektory však lze v principu uspořádat i tak, aby byla sledována i změna permitivity analyzovaného prostředí projevující se změnou kapacity kondensátoru, jímž je detekční cela. Změnu kapacity lze převést na změnu frekvence. Tu lze velice přesně měřit, což se může příznivě projevit na hodnotách základních analytických parametrů, jako je citlivost a limit detekce.

**Cílem této práce je testování bezkontaktního impedančního detektoru pro sledování kvality různých typů vod. Vzorek vody tvoří dielektrikum v detektoru kapacitního typu s izolovanými drátkovými elektrodami. Detektor je zapojen jako frekvenci určující prvek v elektronickém oscilátoru, takže změna složení analyzovaného roztoku je snímána a registrována jako změna frekvence tohoto oscilátoru.**

## 2. Princip měření vodivosti

Princip zapojení pro vodivostní měření ukazuje obr. 2.1. Analyzovaný roztok je ve vodivostní nádobce mezi dvěma vodivostními elektrodami, mezi kterými protéká střídavý elektrický proud. Střídavý proud je nutné použít z toho důvodu, aby se zabránilo polarizaci elektrod, což by vodivostní měření rušilo.



**Obr. 2.1. Vodivostní měření.** 1- zdroj střídavého proudu, 2- voltmetr, 3- vodivostní elektroda, 4- měřený roztok

Průchod střídavého proudu,  $I$ , nádobkou ovlivňuje impedance,  $Z$  [ $\Omega$ ]. Impedance je rovna vektorovému součtu ohmického odporu nádobky,  $R$ , a kapacitní reaktance,  $X_C$  (uvažována je pouze kapacitní komponenta impedance, indukance se zpravidla uplatňuje málo). Napětí,  $U$ , měřené na voltmetru v obvodu, je se zjišťovanou impedancí v poměru daném Ohmovým zákonem

$$U = I Z \quad (1)$$

Během měření se střídavý proud udržuje konstantní, potom je měřené napětí přímo úměrné impedanci vodivostní nádobky s analyzovaným roztokem

$$Z = \sqrt{R^2 + X_C^2} . \quad (2)$$

Reaktance,  $X_C$ , představuje příspěvek kapacity nádoby, reaktance je složka impedance závislá na frekvenci

$$X_C = 1/2 \pi f C, \quad (3)$$

kde  $f$  je frekvence střídavého proudu [Hz] a  $C$  je kapacita měrné nádoby [F].

Ohmický odpor,  $R$ , je na frekvenci střídavého proudu nezávislá složka impedance

$$R = \rho l A^{-1}, \quad (4)$$

kde  $\rho$  je měrný odpor roztoku [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ],  $l$  je vzdálenost elektrod [cm] a  $A$  plocha elektrod [ $\text{cm}^2$ ].

Ohmický odpor je možné nahradit vodivostí, což je vlastně převrácená hodnota odporu

$$G = 1/R = \kappa A l^{-1}, \quad (5)$$

kde  $\kappa$  je měrná vodivost [ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ].

Měrná vodivost,  $\kappa$ , charakterizuje analyzovaný roztok, zatímco podíl  $A/l$  charakterizuje experimentální zařízení vodivostní nádoby,

$$\kappa = G \Theta, \quad (6)$$

kde  $\Theta$  je konstanta vodivostní nádoby [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Hodnota  $\Theta$  je známá, to proto, aby bylo ze změřené vodivosti možné určit měrnou vodivost roztoku, během měření by se neměla hodnota  $\Theta$  měnit .

Příspěvek jednotlivých iontů (nosičů náboje) k celkové měrné vodivosti roztoku je dán rovnicí

$$\kappa = \sum c_i \lambda_i z_i, \quad (7)$$

kde  $c_i$  je koncentrace  $i$ -té složky [ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $\lambda_i$  je iontová vodivost [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] a  $z_i$  je náboj iontu.

Pakliže je v roztoku jediný elektrolyt o dané koncentraci  $c$ , pak podíl měrné vodivosti tohoto roztoku a koncentrace je molární vodivost  $\Lambda$  [ $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}. \quad (8)$$



Tato veličina by měla charakterizovat schopnost roztoku příslušného elektrolytu vést elektrický proud bez ohledu na jeho koncentraci, toto však neplatí. Molární vodivost je na koncentraci závislá. V roztocích silných elektrolytů tuto závislost způsobují vzájemné interakce mezi nabitými částicemi a mezi nabitými částicemi a molekulami rozpouštědla a v roztocích slabých elektrolytů je to způsobeno malou disociací molekul elektrolytu. Teprve při tzv. nekonečném zředění, kdy jsou vzdálenosti mezi ionty tak velké, že se vzájemně neovlivňují, a slabé elektrolyty jsou zcela disociované, přestává hodnota  $\Lambda$  na koncentraci záviset. Při tomto stavu se  $\Lambda$  označuje za mezní molární vodivost,  $\Lambda^0$ , přičemž je rovna součtu iontových vodivostí,  $\lambda_i^0$ , jednotlivých iontů v roztoku při nekonečném zředění

$$\Lambda^0 = \sum \lambda_i^0 . \quad (9)$$

## 2.1. Konstrukční uspořádání vodivostních nádobek

Z hlediska konstrukčního zapojení je možné rozdělit konduktometrickou detekci na dva hlavní proudy, které se od sebe liší především principem, na kterém je měření založeno, a použitím některých rozdílných součástí. Zapojení, které je ve vodivostní detekci známo nejdelší dobu, je kontaktní<sup>4,5</sup> zapojení. Tento typ měření vodivosti má mnoho výhod, poměrně dobrou citlivost, dobrou reprodukovatelnost a technickou nenáročnost zařízení. Při tomto uspořádání jsou měřicí elektrody v přímém styku s měřeným roztokem, to přináší několik problémů. Tím asi největším je časová nestálost vlastností elektrod (dochází k adsorpci látek na povrchu elektrod, rozpouštění materiálu elektrod či nechtěné polarizaci). Druhou možností je bezkontaktní zapojení. Při tomto řešení vodivostního měření se podařilo odstranit některé nepříjemné vlastnosti předchozího kontaktního zapojení. Vodivostní elektrody už nejsou v přímém kontaktu s analyzovaným roztokem, tudíž nedochází k jejich polarizaci, a ani se nemohou pasivovat tvorbou filmů či adsorpcí některých složek roztoku. Výhodou je určitě také jednodušší konstrukce celé aparatury. Avšak bezkontaktní detekce (CCD) trpí jednou nevýhodou, a tou je komplexní povaha měřeného signálu. To se projevuje nelinearitami koncentračních závislostí<sup>6</sup> a nutností při měření používat vyšších frekvencí budícího signálu v porovnání s kontaktní detekcí.

## 2.1.1 Kontaktní vodivostní detekce

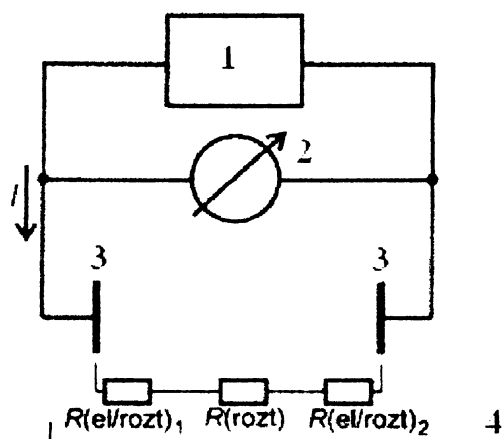
Kontaktní způsob detekce je dnes mnohem rozšířenější než bezkontaktní je to dáno jejím dřívějším objevem a širším polem použitelnosti nežli u bezkontaktní detekce. Dnes existuje velká spousta známých firem zabývajících se výrobou kontaktních konduktometrů, mezi mnoha jmenuji jen pár zástupců, ChromSpec spol. s.r.o., Merci s.r.o. a anglický JENWAY, na jejichž konduktometru jsem měl možnost pracovat. Kontaktní konduktometry se používají v mnoha aplikacích, např. při sledování čistoty vody na výstupu zařízení pro přípravu destilované, deionizované či superčisté vody, sledování složení technologických roztoků, při kontrole prostředí v akváriích a při mnoha analytických stanoveních. Kontaktní konduktometrické stanovení se například stalo hlavní metodou pro stanovení fluoridů dle ČSN ISO 10359-1 <sup>7</sup>.

Kontaktní detekci je možno dělit podle několika kritérií, podle frekvence použitého střídavého proudu nebo podle druhu zapojení. Je-li tímto kritériem frekvence proudu, pak existuje nízkofrekvenční (*nf*) a vysokofrekvenční (*vf*) konduktometrie. Pokud k rozdělení použijeme konstrukční parametry, je možné rozdělení na dvouelektrodové, čtyřelektrodové a bezelektrodové zapojení.

V *nf* vodivostní detekci se používají řádově desetiny až jednotky kHz <sup>8</sup> frekvence budícího střídavého signálu. To je výhodné především v tom, že na změně impedance se nepodílí polarizační jevy. Impedance závisí především na množství nosičů trvalého náboje, je určována především ohmickým odporem *R*, takže je málo závislá na frekvenci.

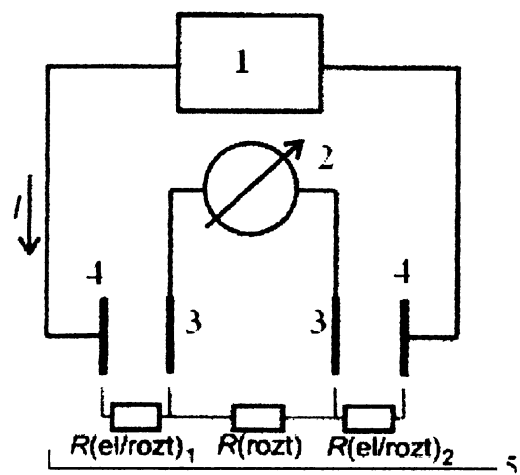
Ve *vf* vodivostní detekci je frekvence použitého proudu několikařádově vyšší než u *nf* konduktometrie. Při vysoké frekvenci střídavého signálu se na celkové měřené impedanci podílí ohmický odpor i reaktance zhruba srovnatelně, proto má vysokofrekvenční vodivost roztoku komplexní charakter a značně závisí na frekvenci použitého střídavého proudu.

Dvouelektrodové uspořádání, na obr. 2.2., je uspořádáním jednoduchým, ale v důsledku procházejícího proudu se mohou na elektrodách vytvářet různé povlaky, které přispívají k celkovému odporu v nádobce, čímž se měření znehodnocuje. Velikost měřeného napětí proto závisí na celkovém odporu v nádobce - na odporu roztoku, *R*(rozt), na stavu elektrod a na odporech na rozhraní elektroda/roztok, *R*(el/rozt).



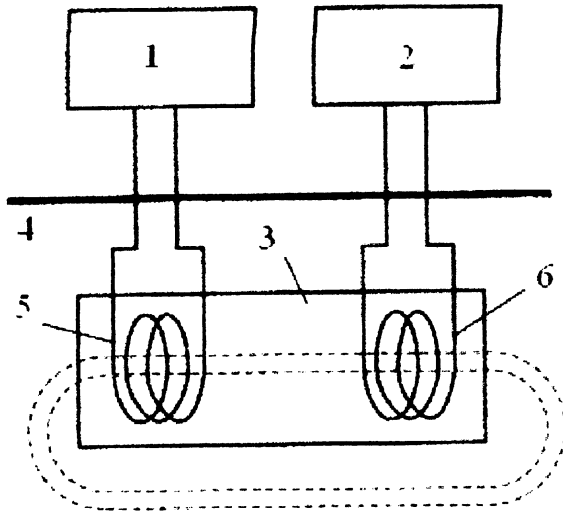
**Obr. 2.2. Dvouelektrodové uspořádání.** 1 – zdroj střídavého proudu, 2 – voltmetr, 3 – vodivostní elektrody, 4 – zjednodušený náhradní obvod vodivostní cely.

Ve čtyřelektrodovém uspořádání (obr. 2.3.) prochází proud jednou dvojicí elektrod, mezi něž je vložena další dvojice elektrod, na vložených elektrodách je měřeno napětí za bezproudového stavu. Takto změřené napětí není ovlivněno jevy, k nimž dochází na elektrodách, jimiž teče proud, a závisí proto pouze na odporu roztoku.



**Obr. 2.3. Čtyřelektrodové uspořádání.** 1 – zdroj střídavého proudu, 2 – voltmetr, 3 – vnitřní elektrody (mezi nimi neteče elektrický proud), 4 – vnější elektrody (mezi nimi teče elektrický proud), 5 – náhradní elektrický obvod přisouzený vodivostní cele.

V bezelektrodovém zapojení (obr. 2.4.) jsou v analyzovaném roztoku ponořeny dvě od roztoku zcela izolované cívky. Jedna z cívek, vysílací, je připojena k oscilátoru tak, že touto cívkou prochází střídavý proud o frekvenci řádově desítek kHz. Druhá, přijímací, cívka je připojena k měřidlu, které měří proud naindukovaný v cívce.



**Obr. 2.4. Bezelektrodové zapojení vodivostního měření.** 1 – vysílací oscilátor, 2 – detektor, 3 – izolační kryt, 4 – analyzovaný roztok, 5 – vysílací cívka, 6 – přijímací cívka.

Velikost naindukovaného proudu je úměrná vodivosti analyzovaného roztoku. Principiálně toto zapojení funguje jako transformátor, jehož jádrem je analyzovaný roztok.

### 2.1.2 Bezkontaktní vodivostní detekce

Podstata bezkontaktního měření vodivosti je opět založena na měření střídavého proudu, který prochází analyzovaným prostředím, ale použitý střídavý proud musí mít takovou frekvenci, aby procházel vrstvou izolantu (stěna nádoby, stěna separační kapiláry, vrstva izolačního laku), který odděluje analyzované prostředí od elektrody. Zapojení bezkontaktní vodivostní cely může být dvojího typu: kapacitní (kondenzátorové) nebo induktivní (cívkové).

#### **Induktivní zapojení.**

Systém je tvořen detekční celou, kterou představuje nádoba s analyzovaným roztokem

umístěná v jádře cívky. Takto vytvořená induktivní cela je zapojena do oscilačního obvodu s laditelným kondenzátorem a lze ji popsat pomocí elektrického náhradního schéma, skládajícího se z ohmického odporu a indukčnosti v sérii. V praktických aplikacích toto uspořádání není příliš časté.

### **Kapacitní zapojení**

Při tomto zapojení tvoří bezkontaktní vodivostní cela kondenzátor, v němž je roztok dielektrikem. Střídavé napětí je přiváděno na jednu z vodivostních elektrod a na druhé elektrodě je snímán odpovídající střídavý proud. Proud přitom musí překonat vrstvu izolantu, který odděluje elektrody od analyzovaného roztoku a roztok uvnitř vodivostní nádoby. Čím je vodivost roztoku v nádobce větší, tím větší proud mezi elektrodami teče. Velikost protékajícího proudu ovlivňuje impedance,  $Z$ , viz rov. (2).

Prochází-li tedy nádobkou, která obsahuje chemický systém, vysokofrekvenční proud, pak se tento systém chová jednak jako vodič elektrického proudu a jednak jako dielektrikum. Odporová i kapacitní složka impedance vystupují vždy dohromady. V důsledku toho je závislost měřeného parametru na složení chemického systému komplexní povahy a není obecně lineární funkcí. Vhodným uspořádáním aparatury a volbou frekvence budícího signálu lze však dosáhnout toho, že měřený parametr bude přednostně záviset buď na odporové nebo kapacitní složce a jeho závislost na složení chemického systému bude v poměrně úzké oblasti téměř lineární.

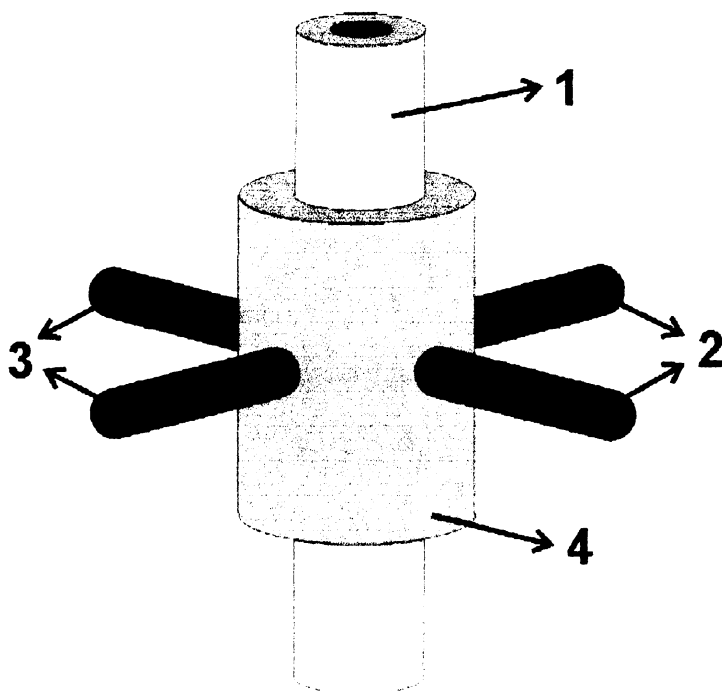
## **2.2. Hlavní typy bezkontaktních vodivostních detektorů**

Přibližně ke konci 70. let 20. stol. existovaly snahy vyvinout nový typ vodivostních detektorů, u kterých by byly potlačeny některé nepříjemné vlastnosti, např. pasivace, polarizace elektrod, atd. Jako nejlepší řešení se ukázaly bezkontaktní vodivostní detektory, které výrazně rozšiřovaly použitelnost vodivostní detekce. Hlavní typy bezkontaktních detektorů jsou popsány v následujících odstavcích.

### **2.2.1. Bezkontaktní čtyřelektrodový vodivostní detektor**

Jedním z prvních typů bezkontaktních vodivostních detektorů byl detektor<sup>9,10</sup> vyvinutý na počátku 80. let pány B. Gašem a J. Vacíkem pro detekci v izotachofórze. Vlastní detektor byl tvořen kapacitním zapojením čtyř elektrod do kruhu kolem obvodu

separační kapiláry, obr. 2.5. Elektrody vyrobené z měděných drátků, byly v kovovém válečku (faradayova klec odstiňující detekční celou od vnějších rušivých elektrických polí) uspořádány tak, že svými čelními průřezy těsně přiléhaly k povrchu teflonové kapiláry. Dvě sousední elektrody sloužily jako vysílač elektrického signálu, druhé dvě jako přijímač. Jako nedostatek tohoto uspořádání se později projevila nutnost, aby minimální vnitřní průměr kapiláry byl alespoň 300  $\mu\text{m}$ .

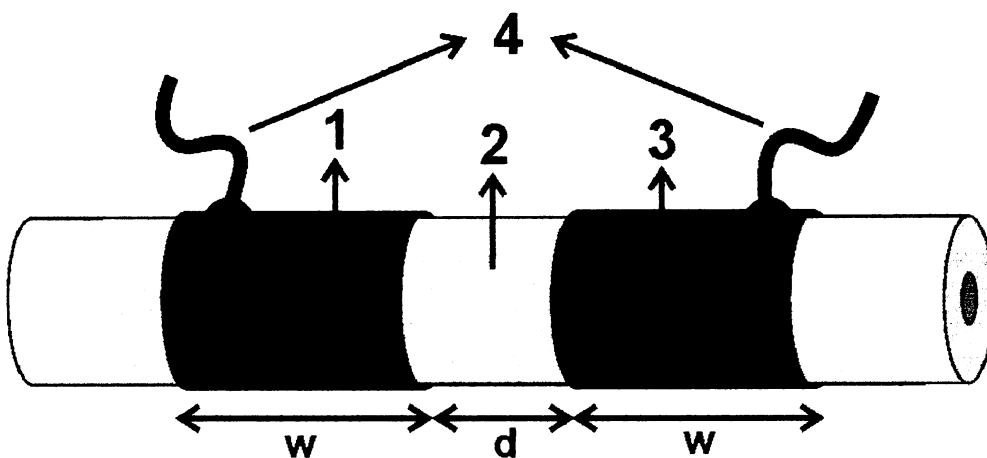


**Obr. 2.5. Schéma bezkontaktního vodivostního detektoru pro kapilární izotachoforézu.** Převzato z citované práce<sup>9,10</sup>. Popis detektoru: 1 – teflonová separační kapilára, 2 – snímací elektrody, 3 – vysílací elektrody, 4 – zemní mosazný válec.

### 2.2.2. Bezkontaktní vodivostní detektor s tubulárními elektrodami

V roce 1998 byla nezávisle dvěma skupinami autorů navržena zcela nová konstrukce kapacitní vodivostní cely s tubulárními elektrodami<sup>11,12</sup>. Tento typ měl proti čtyřelektrodové konstrukci vyšší citlivost, to bylo dáno naprosto odlišnou orientací elektrod vůči kapiláře. U čtyřelektrodové konstrukce signál procházel napříč kapilárou, kdežto u detektoru s tubulárními elektrodami signál prochází v podélné ose kapiláry. Dráha signálu se takto mnohonásobně zvětšila a tím bylo dosaženo větší citlivosti.

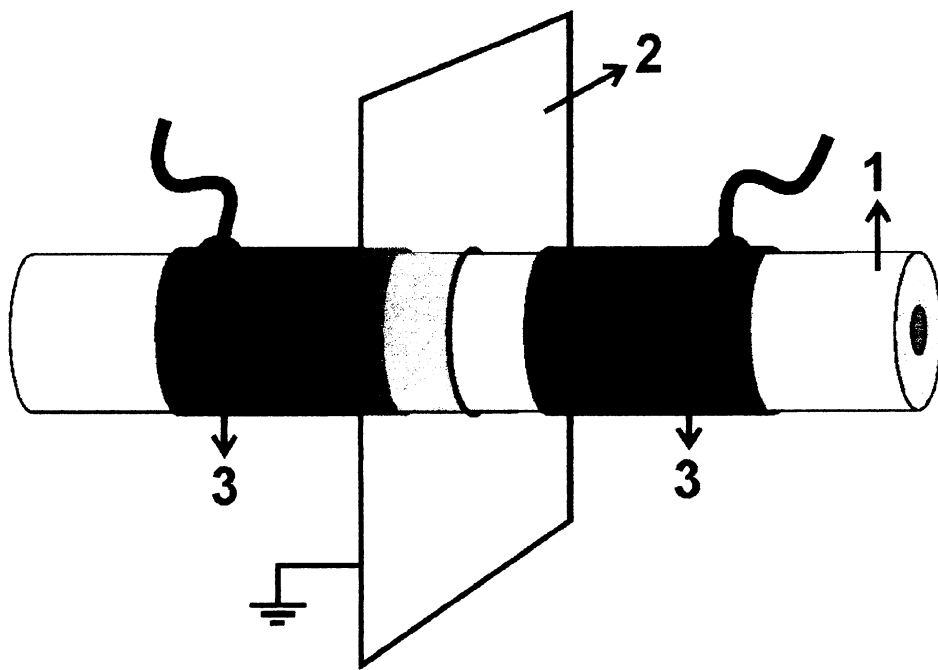
Uspořádání detektoru je znázorněno na obr. 2.6. Detekční celu tvoří úsek kapiláry, který ohraničují dvě kovové prstencové elektrody, mezi elektrodami je měřena impedance roztoku. Délky elektrod se pohybují v rozmezí 0,2-5 cm a jsou od sebe odděleny mezerou 0,4-2,5 mm. Jako materiál elektrod byly použity tenké kovové trubičky (dle práce <sup>11</sup> části injekčních jehel). Elektrody byly nasunuty na kapiláru, což umožňovalo jejich případné posunutí po kapiláře či výměnu kapiláry při jejím případném poškození. Nevýhodou byl vznik tenké vzduchové mezery mezi elektrodou a kapilárou, která snižuje citlivost detektoru. Detektory tohoto uspořádání se používají např. v kapilární zónové elektroforéze (CZE).



**Obr. 2.6. Bezkontaktní vodivostní detektor s tubulárními elektrodami pro kapilární elektroforézu.** Převzato z citované práce <sup>11</sup>. Na jednu z vodivostních elektrod je vkládán střídavý napěťový signál, který prochází přes stěnu kapiláry, je ovlivňován vodivostí roztoku v detekční mezeře a poté je snímán druhou vodivostní elektrodou. 1 - vysílací válcová elektroda šířky  $w$ , 2 – detekční mezeře šířky  $d$ , 3 – přijímací válcová elektroda šířky  $w$ , 4 – elektrický kontakt.

Tloušťku vzduchové mezery se podařilo eliminovat navinutím tenkého měděného drátu těsně vedle sebe kolem kapiláry <sup>13</sup>, drátek se poté přetřel cínovou pájkou nebo stříbrným lakem, čímž došlo k zalití mezer mezi drátky a k vytvoření kompaktní elektrody, která ale byla stále částečně posunovatelná podél kapiláry, avšak nepřenositelná na jinou kapiláru. Jiný způsob odstranění vzduchové mezery poskytl napaření vrstvy stříbra na

povrch kapiláry<sup>11,12</sup>. Další modifikací základního detektoru bylo vřazení tenké stínící kovové fólie (hliník, měď) mezi elektrody, obr. 2.7., čímž došlo ke zlepšení poměru signál/šum, protože stínící fólie zabránila parazitnímu přenosu signálu mezi elektrodami mimo roztok, tj. především po povrchu kapiláry.

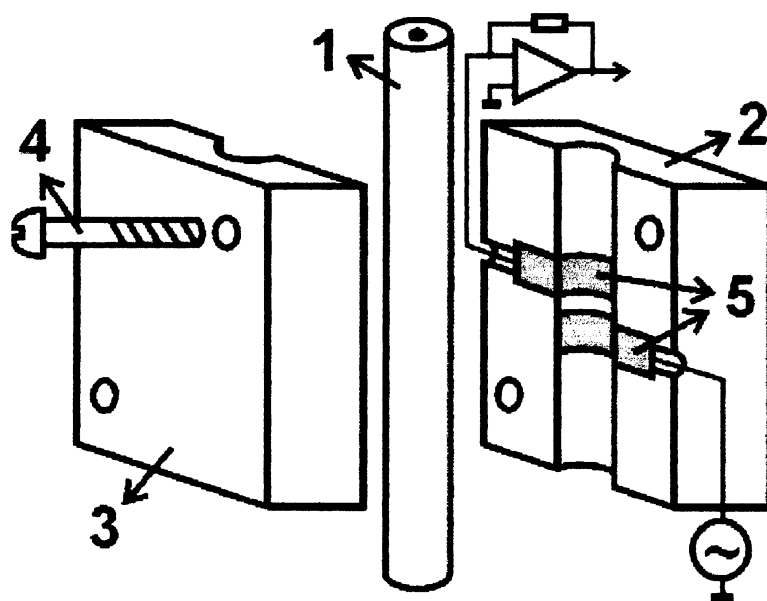


**Obr. 2.7. Bezkontaktní vodivostní detektor se stínící fólií mezi tubulárními elektrodami.** Převzato z citované práce<sup>12</sup>, 1 – separační kapilára, 2 – uzemněné stínění (kovová fólie), 3 – vodivostní elektrody.

### 2.2.3. Bezkontaktní vodivostní detektor se semitubulárními elektrodami

Tato nová konstrukce<sup>14</sup> odstranila nevýhodu nepřenositelnosti navinutých či napařených elektrod na jinou kapiláru a nevýhodu vzniku vzduchové mezery při použití elektrody vyrobené z kovové trubičky (injekční jehly). Vlastní detektor se skládá ze dvou plexisklových bloků přišroubovaných k sobě. Uprostřed každého z nich byla vytvořena polokruhová drážka (odpovídající vnějšímu průměru kapiláry), ve které se zafixovala separační kapilára k poloválcovým elektrodám, vyrobeným z tenké hliníkové fólie, obr. 2.8.



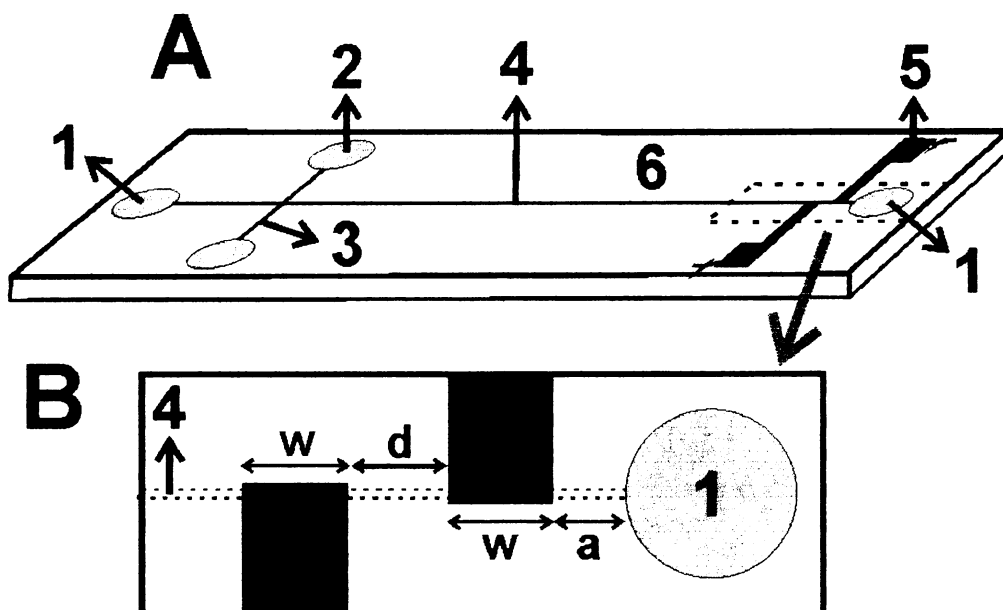


**Obr. 2.8. Bezkontaktní vodivostní detektor se semitubulárními elektrodami pro kapilární elektroforézu.** Převzato z citované práce<sup>14</sup>. 1 – separační kapilára, 2 – nepohyblivá část detektoru (plexisklo), 3 – pohyblivá část detektoru, 4 – šroub, 5 – hliníkové elektrody.

#### 2.2.4. Bezkontaktní vodivostní detektor s planárními elektrodami pro mikročipovou elektroforézu

V poslední době s rozvojem vědy a technologie dochází k snahám o miniaturizaci různých analytických systémů. Jedním z takových systémů je elektroforéza na čipu, kde se ukázalo výhodné použití bezkontaktní vodivostní detekce s planárními elektrodami, obr. 2.9. O širokém uplatnění separace na čipu svědčí řada publikací<sup>4,15,16,17,18</sup>. Čip se skládá např. ze dvou polymethylmetakrylátových (PMMA) destiček utěsněných u sebe, mezi nimiž je vytvořena struktura se vzájemně se křížícím separačním a dávkovacím kanálem. Kanálky mají zpravidla čtvercový průřez o rozměrech např. 50x50 $\mu$ m. Použité elektrody jsou vyrobené z hliníku a mají obdélníkový tvar. Výhodou tohoto uspořádání je velice jednoduchý konstrukční postup, při kterém jsou planární vodivostní elektrody připevněny na vnější stěnu PMMA

mikročipu pomocí běžného epoxidového lepidla. Použití planárních elektrod je ze sterických důvodů pro mikročipovou elektroforézu typické.



**Obr. 2.9. PMMA čip s bezkontaktní vodivostní detekcí.** Převzato z citované práce<sup>15</sup>.

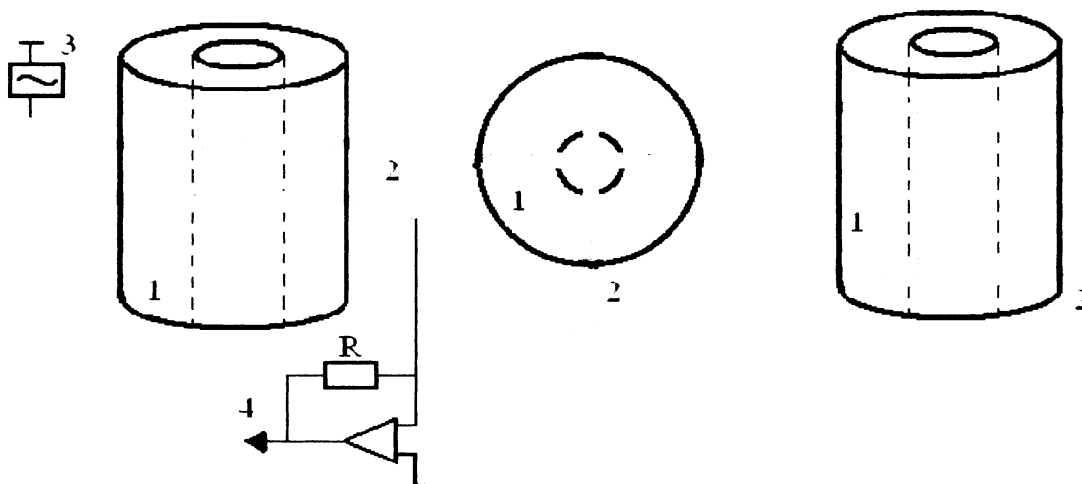
A – Schéma čipu. 1 – vstupní rezervoár s pufrem, 2 – rezervoár se vzorkem, 3 – dávkovací kanál, 4 – separační kanál ( $50 \times 50 \mu\text{m}$ ), 5 – vodivostní elektrody vyrobené z hliníkové fólie, 6 – PMMA čip ( $70 \times 24 \text{ mm}$ )

B – Zvětšená detekční část mikročipu.  $w$  – šířka elektrod ( $0,8 \text{ mm}$ ),  $d$  – detekční mezera ( $0,7 \text{ mm}$ ),  $a$  – vzdálenost detekční cely od koncového rezervoáru s pufrem ( $0,57 \text{ mm}$ ).

### 2.2.5. Bezkontaktní vodivostní detektor s drátkovými elektrodami

Popis těchto detektorů vychází z práce<sup>19</sup>. Detektory jsou tvořeny PTFE trubičkou o vnějším průměru  $1/16''$  a  $0,01''$  vnitřním průměru, obr. 2.10. Trubička je kolmo ke své podélné ose perforována a do vzniklých otvorů byly navlečeny izolované měděné vodivostní elektrody. Elektrody jsou běžné měděné drátky, používané v elektrotechnice pro navijení cívek motorů, potažené filmem modifikovaného polyimidu o tloušťce asi  $5 \mu\text{m}$ . Vyčnívající konce elektrod jsou fixovány tavným lepidlem, jeden konec elektrody je vždy ponechán delší, aby bylo možné elektrodu bez

problémů připojit k měřicímu obvodu. Tloušťky drátků se pohybují v rozmezí 70 – 150  $\mu\text{m}$ . Jak je z obr. 2.10, patrné, byly testovány 3 varianty geometrického uspořádání elektrod. V experimentální části práce bude blíže popsán pouze detektor s dlouhými elektrodami, na obr. 2.10C. Toto uspořádání se vyznačuje větší geometrickou plochou elektrod a menšími vzdálenostmi mezi elektrodami, což je příznivé geometrické uspořádání pro impedanční detekci s větším podílem kapacitní komponenty impedance.



**Obr. 2.10. Schéma geometrického uspořádání bezkontaktních vodivostních cel s drátkovými elektrodami.** Elektrody jsou vzájemně orientované: **A** – paralelně, **B** – kolmo, **C** – podélně – detektor s dlouhými elektrodami. 1 – PTFE trubička, 2 – elektrody, 3 – funkční generátor, 4 – proudový sledovač s výstupem k dalšímu zpracování signálu.

### 2.3. Využití bezkontaktních vodivostních detektorů pro praktické analýzy

Bezkontaktní vodivostní detektory se vyznačují množstvím velmi výhodných vlastností. Výše popsané detektory jsou například v porovnání se spektrofotometrickými detektory neporovnatelně menší, levnější a na zpracovatelskou techniku nenáročnější. Navíc takovýto jednoduchý detektor si je téměř kdokoli schopen sám postavit v laboratoři a není k tomu potřeba žádné zvláštní vybavení za statisíce korun. Široké použití našly bezkontaktní vodivostní detektory například v kapilární zónové elektroforéze (CZE), vysokoúčinné kapalinové chromatografii (HPLC), v

micelární elektrokinetické chromatografii (MEKC)<sup>20</sup>, při stanovení jakosti vody, při určení celkového obsahu anorganického uhlíku ve vodě<sup>21</sup>, stanovení cyklodextrinů<sup>22</sup>, nederivatizovaných aminokyselin<sup>23,24</sup>, mono a disacharidů<sup>25</sup>, nebo alifatických alkoholů<sup>20</sup> a ve velké spoustě dalších aplikací.

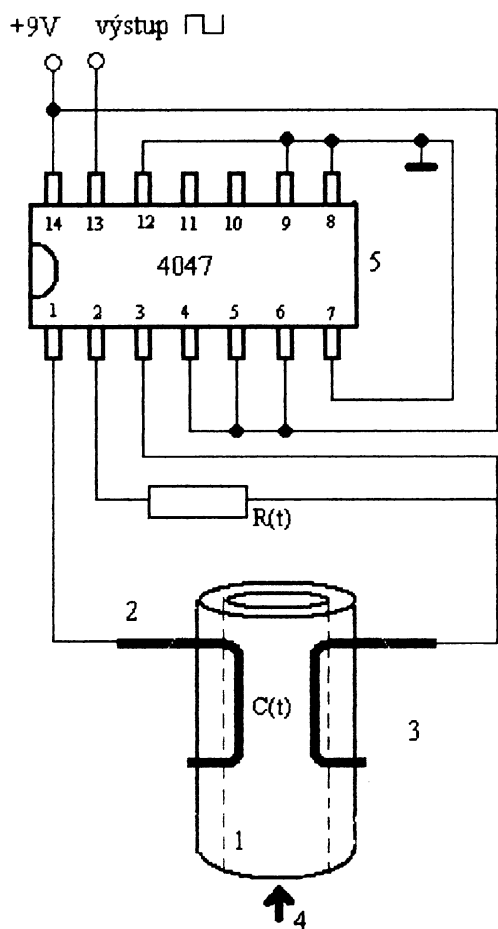
Jak již bylo řečeno v předchozích odstavcích, je bezkontaktní vodivostní detekce vhodná především pro analýzu malých anorganických iontů a jen omezeného počtu nabitých organických molekul, což lze považovat za asi největší slabinu bezkontaktních vodivostních detektorů.

### 3. Experimentální část

V souladu s cílem této práce byla zkonstruována detekční cela pro bezkontaktní impedanční detekci, která byla použita jako prvek určující frekvenci elektronického oscilátoru. Analytickým signálem je proto změna frekvence. Bylo testováno, zda lze s tímto typem detektoru stanovovat měrnou vodivost různých druhů vod.

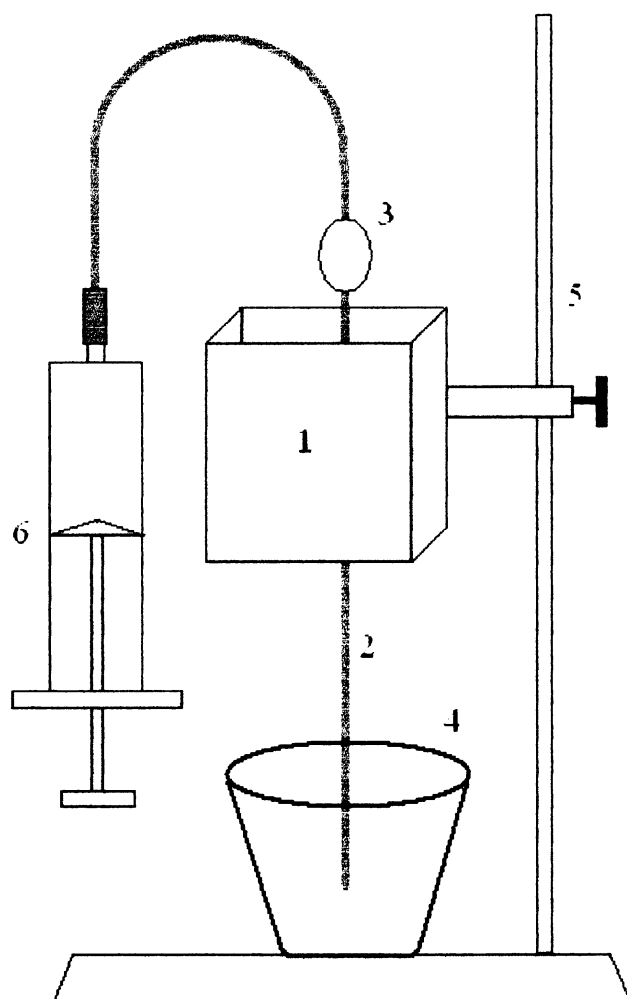
#### 3.1. Popis vodivostní cely s dlouhými elektrodami a její zapojení do měřicí aparatury

K práci byl použit bezkontaktní vodivostní detektor s dlouhými (podélnými) elektrodami. Detektor se skládal z cca 45 cm dlouhé polyethylenové hadičky (vnitřní průměr 1,5 mm, vnější průměr 2,3 mm). Přibližně 20 cm nad spodním (dávkovacím) koncem hadičky se nacházel vlastní detektor, znázorněný na obr. 3.1. Jako vodivostní elektrody byly použity měděné drátky izolované filmem polyimidu, o celkovém průměru 220  $\mu\text{m}$ , přičemž tloušťka filmu polyimidu byla asi 5  $\mu\text{m}$ . Elektrody byly na vnějším okraji hadičky zafixovány vrstvou tavného lepidla. Ke kontaktům elektrod byl připojen elektronický oscilátor tvořený integrovaným obvodem 4047 a vnějším odporem,  $R(t)$ , přičemž detekční cela byla zapojena jako frekvenci určující kondenzátor,  $C(t)$ ; frekvence oscilátoru je funkcí součinu  $R(t)C(t)$ . Frekvence byla měřena měřičem frekvence FC 7015U, LG, Korea.



**Obr. 3.1. Schéma impedančního detektoru.** 1 – polyethylenová hadička, vnitřní průměr 1,5 mm, vnější průměr 2,3 mm, 2 – drátková elektroda, měď izolovaná filmem polyimidu, 3 – teplem tavitelné lepidlo, 4 – vstup analyzované kapaliny, 5 – astabilní multivibrátor (integrováný obvod 4047, vnější odpor,  $R(t)$ , a kapacita detekční cely,  $C(t)$ , určující výstupní frekvenci).

Vlastní detektor byl uzavřen ve schránce tvaru hranolu, obr. 3.2., o velikosti přibližně 12x12x6 cm (š x v x h), schránka byla připevněna k chemickému stojanu, tudíž byl detektor výškově polohovatelný. Schránka byla faradayovou klecí stínící detektor od nepříznivého vlivu vnějších elektrických polí. Na druhém konci polyethylenové hadičky, na níž byl připevněn detektor, se nacházela injekční stříkačka, která sloužila jako nasávací a zároveň vyfukovací zařízení. Přibližně 4 cm nad výstup z detektoru byla vřazena skleněná bublinka, tímto bylo možné kontrolovat množství nasávaného roztoku.



**Obr. 3.2. Schéma aparatury.** 1 – schránka pro detektor, 2 – polyethylenová hadička, 3 – skleněná bublinka, 4 – nádobka pro analyzovaný roztok (z polyethylenu), 5 – chemický držák, 6 – injekční stříkačka.

### 3.2. používané chemikálie

Během měření byly používány tyto chemikálie:

Chlorid draselný, Suprapur, Merck, SRN

Síran draselný p.a., Lachema, ČR

Methanol p.a. Lach-Ner, ČR

Dioxan p.a. Lach-Ner, ČR

Izopropanol p.a. Lach-Ner, ČR

Deionizovaná voda, Milli-Q Plus, Millipore, USA

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Kalibrace bezkontaktního detektoru roztoky KCl

Nejprve byl připraven zásobní roztok 0,1 M KCl rozpuštěním přesného množství KCl v deionizované vodě. Bylo připraveno 100 ml zásobního roztoku ve skleněné odměrné baňce. Poté byla ředěním tohoto roztoku deionizovanou vodou vytvořena řada roztoků o koncentracích: 0,002M, 0,001 M,  $5 \times 10^{-4}$ M,  $2 \times 10^{-4}$  M,  $10^{-4}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-6}$  M KCl. Z fyzikálně-chemických tabulek pak byla každému z těchto roztoků přiřazena hodnota měrné vodivosti, tyto hodnoty jsou zaznamenány v tab. 4.1. Zředěné roztoky KCl byly připravovány každý druhý pracovní den.

**Tab. 4.1.** Koncentrace a měrné vodivosti roztoků KCl používaných při kalibraci detektoru.

Koncentrace [mol.l <sup>-1</sup> ]	Měrná vodivost [μS.cm <sup>-1</sup> ]
$2 \cdot 10^{-3}$	294,0
$1,0 \cdot 10^{-3}$	147,0
$5,0 \cdot 10^{-4}$	75,67
$2,0 \cdot 10^{-4}$	29,96
$1,0 \cdot 10^{-4}$	14,98
$5,0 \cdot 10^{-5}$	7,490
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,498
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,749

Pak byl sestaven bezkontaktní vodivostní detektor podle obr. 3.2. a výstup detektoru byl připojen k měřiči frekvence. Výškové umístění detektoru na chemickém

stojanu bylo zvoleno tak, aby byl spodní okraj polyethylénové hadičky vzdálen přibližně 2 cm od dna nádoby s roztokem, ale zároveň tak, aby bylo nasávání roztoku hadičkou efektivní. Po sestavení aparatury a připravení roztoků byla provedena kalibrace detektoru pomocí roztoků KCl a naměřené hodnoty výstupní frekvence byly zaneseny do tab. 4.2. Měření spočívalo v nasátí testovaného roztoku injekční stříkačkou do hadičky a po 15 sekundách odečtení odpovídající frekvence na měřiči frekvence. Při měření bylo postupováno od nejzředěnějších roztoků ke koncentrovanějším. Při přechodu ke koncentrovanějšímu roztoku byla vždy aparatura propláchnuta nasátím deionizované vody a pak třikrát měřeným roztokem.

**Tab. 4.2.** Měrná vodivost roztoků KCl a odpovídající odezva detektoru. Hodnoty odezvy jsou vyjádřeny mediánem, byly získány ze šesti měření probíhajících v jednom pracovním dni a jsou opatřeny intervalem spolehlivosti.

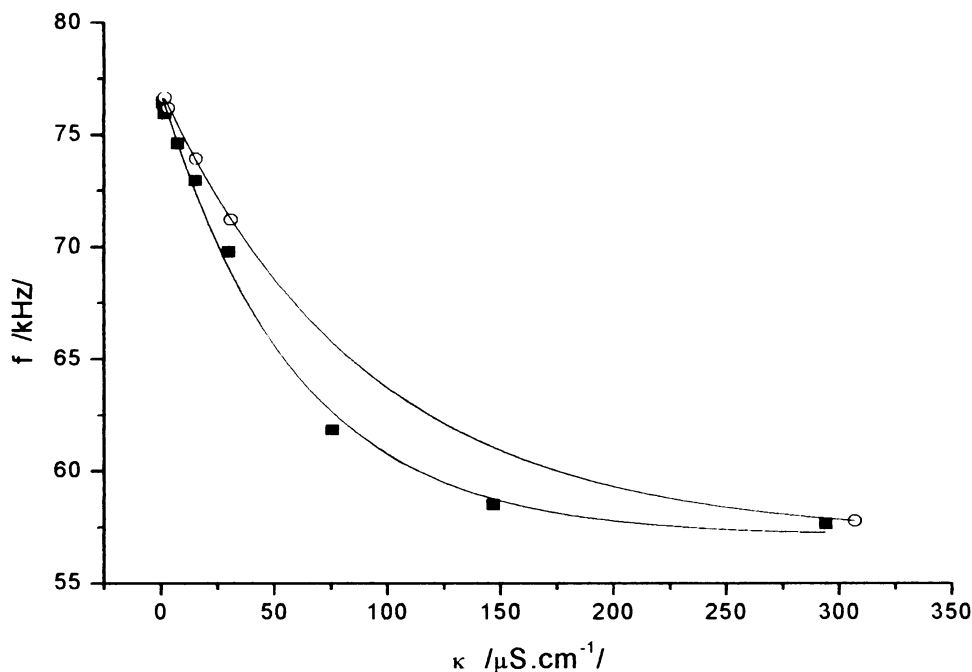
Měrná vodivost [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	Odezva detektoru [kHz]
294,0	57,66 $\pm$ 0,02
147,0	58,51 $\pm$ 0,02
75,67	61,84 $\pm$ 0,06
29,96	69,77 $\pm$ 0,11
14,98	72,95 $\pm$ 0,11
7,490	74,60 $\pm$ 0,13
1,498	75,94 $\pm$ 0,16
0,749	76,43 $\pm$ 0,21

Měření probíhalo ve dvou sériích, vždy po třech měřeních a následně byly tyto hodnoty graficky zpracovány (obr. 4.1.) pomocí programu Origin 7.0 ( OriginLab, U.S.A.) a kalibrační závislosti byla proložena exponenciální křivka,

$$f[\text{kHz}] = A1 \exp\left[\frac{\kappa[\mu\text{S}/\text{cm}]}{t1}\right] + y0, \quad (10)$$



která poměrně věrně kopírovala hodnoty získané měřením. Parametry křivky jsou:  
 $A1 = 20,14 \pm 0,01$ ,  $y0 = 57,55 \pm 0,34$ ,  $t1 = -49,32 \pm 0,08$  a koeficient determinace,  
 $r^2 = 0,996$ .



**Obr. 4.1. Kalibrační křivka.** Závislost odezvy detektoru na měrné vodivosti měřeného roztoku. Hodnoty pro sestavení grafu pocházejí z tab. 4.2. a 4.4. ■ - roztok KCl, ○ - roztok  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

## 4.2. Závislost odezvy na roztoky $\text{K}_2\text{SO}_4$

Cílem tohoto měření bylo ověřit vliv změny typu iontu na chování detektoru. Pro měření byla použita aparatura z obr. 3.2. a jako testovaný roztok byly použity roztoky o koncentracích  $10^{-3}\text{M}$ ,  $10^{-4}\text{M}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  $10^{-5}\text{M}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ , takže místo iontu  $\text{Cl}^-$  obsahuje roztok ionty  $\text{SO}_4^{2-}$ . Měrné vodivosti těchto roztoků byly vypočítány s použitím rov. (7) a jsou uvedeny v tab. 4.3. Tyto roztoky byly získány naředěním zásobního roztoku  $10^{-2}\text{M}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  deionizovanou vodou, zásobní roztok byl připraven rozpuštěním přesného množství  $\text{K}_2\text{SO}_4$  v deionizované vodě.

**Tab. 4.3.** *Koncentrace a měrné vodivosti roztoků  $K_2SO_4$ .*

<b>Koncentrace</b> <b>[mol.l<sup>-1</sup>]</b>	<b>Měrná vodivost</b> <b>[<math>\mu</math>S.cm<sup>-1</sup>]</b>
1,0.10 <sup>-3</sup>	306,8
1,0.10 <sup>-4</sup>	30,68
5,0.10 <sup>-5</sup>	15,34
1,0.10 <sup>-5</sup>	3,068
5,0.10 <sup>-6</sup>	1,534

Proměření testovaných roztoků probíhalo stejným postupem popsáním v kap. 4.1. Naměřené hodnoty frekvence jsou uvedeny v tab. 4.4. a výsledky jsou graficky zpracovány na obr. 4.1.

**Tab. 4.4.** *Měrná vodivost roztoků  $K_2SO_4$  a odpovídající odezva detektoru. Hodnoty odezvy jsou vyjádřeny mediánem, byly získány ze šesti měření probíhajících v jednom pracovním dni a jsou opatřeny intervalem spolehlivosti.*

<b>Měrná vodivost</b> <b>[<math>\mu</math>S.cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Odezva detektoru</b> <b>[kHz]</b>
306,8	57,81 ± 0,01
30,68	71,23 ± 0,07
15,34	73,93 ± 0,14
3,068	76,20 ± 0,08
1,534	76,67 ± 0,36

Experimentálními body byla opět proložena regresní exponenciální křivka, rov. (10), s těmito parametry:

$A1 = 19,76 \pm 0,13$ ,  $y0 = 57,11 \pm 0,13$ ,  $t1 = -91,53 \pm 2,34$  a koeficient determinace,  $r^2 = 0,999$ . Z obr. 4.1. a z parametrů regresních křivek je zřejmé, že typ iontu určující vodivost roztoku hraje roli; i pro stejné vodivosti je odezva různá. Rozdíl mezi oběma křivkami je způsoben různou změnou permitivity vodného roztoku, protože různé ionty se na permitivitě roztoku projevují rozdílným způsobem.

### 4.3. Přiřazení hodnoty kapacity detekční cele s měřenými roztoky KCl

Cílem tohoto měření bylo přiřadit určitou hodnotu kapacity detekční cele obsahující různé testované roztoky KCl. K práci byl použit stejný detektor jako při předchozích měřeních, avšak drátkové vodivostní elektrody (na obr. 3.1.) byly odpájením odpojeny. Na uvolněné kontakty astabilního multivibrátoru pak byly postupně připájeny různé kondenzátory,  $C(t)$ , o kapacitách 8,2 pF, 6,8 pF, 5,6 pF, 3,9 pF, 3,3 pF, 2,7 pF, 2,2 pF, 1,5 pF, 1,2 pF, 1pF. Vždy po připojení kondenzátoru bylo vyčkáno 60 sekund k ustálení signálu a po uplynutí tohoto intervalu byla odečtena frekvence registrovaná na měřiči frekvence. Postupováno bylo směrem od nejvyšší kapacity k nejnižší. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.5. a jejich grafické zpracování je na obr. 3.2. Experimentální body byly proloženy exponenciální regresní křivkou, viz. rov. (10), v níž je na místě hodnoty měrné vodivosti kapacita kondenzátoru, s těmito parametry:

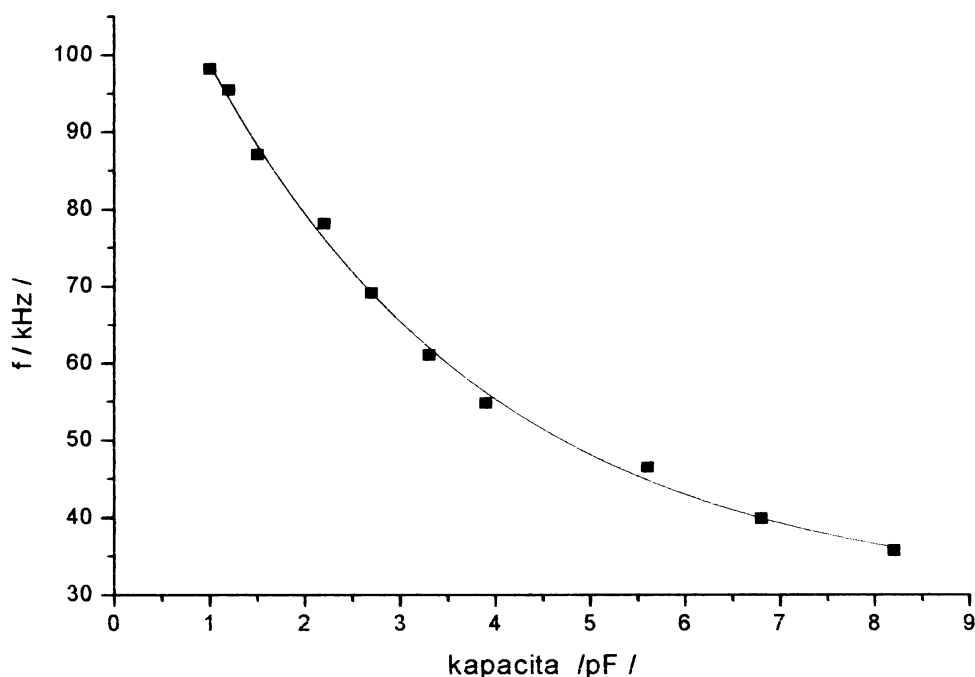
$A1 = 96,16 \pm 1,93$ ,  $y0 = 29,78 \pm 2,10$ ,  $t1 = -3,01 \pm 0,22$  a koeficient determinace,  $r^2 = 0,997$ . Dosazením těchto parametrů do rov. (10) byl získán vztah umožňující pro každou změřenou frekvenci,  $f$ , přiřadit detekční cele určitou hodnotu kapacity.

$$C = -t1 \cdot \ln((f - y0)/A1) \quad (11)$$

**Tab. 4.5.** Kapacita kondenzátoru a odpovídající frekvence astabilního multivibrátoru. Hodnoty frekvencí získány z jednoho měření probíhajícího v jednom pracovním dni.

Kapacita, C(t) [pF]	Frekvence [kHz]
8,2	35,70
6,8	39,80
5,6	46,45
3,9	54,75
3,3	61,02
2,7	69,08
2,2	78,07
1,5	87,08
1,2	95,46
1	98,16

Jak je vidět, v oboru testovaných vodivostí 294 až 0,749  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , tj. v oboru koncentrací  $2 \cdot 10^{-3}$  až  $5 \cdot 10^{-6}$  M KCl se změnila takto určená kapacita o 1,55 pF. Tato hodnota je však velmi hrubým odhadem skutečných změn v detekční cele. Vztah mezi frekvencí a složením roztoku nelze zjednodušit na pouhý vztah mezi frekvencí a kapacitou. Detekční celu nelze považovat za čistý kondenzátor, je komplexní impedancí obsahující kapacitní i odporovou komponentu, které obě určují hodnotu frekvence astabilního multivibrátoru. Povaha vztahu mezi měřenou frekvencí a složením roztoku přesahuje rámec této práce.



**Obr. 4.2. Závislost frekvence astabilního multivibrátoru na hodnotě kapacity připojeného kondenzátoru . Hodnoty pro sestavení grafu pocházejí z tab. 4.5.**

#### 4.4. Stanovení měrné vodivosti několika druhů vod

Cílem tohoto měření bylo určit měrnou vodivost deionizované, destilované, balené Dobré vody a vodovodní vody testovaným bezkontaktním impedančním detektorem s drátkovými elektrodami a takto určené hodnoty porovnat s hodnotami získanými měřeními na komerčním kontaktním konduktometru Jenway 4330.

Nejprve byly odebrány vzorky vod a poté byly ponechány při laboratorní teplotě v uzavřených plastových nádobkách z polyethylenu po dobu několika hodin. Tímto bylo docíleno přibližně stejných teplot všech vzorků. Dalším krokem byla kalibrace konduktometru Jenway 4330 dle návodu výrobce. Poté byla tímto přístrojem měřena měrná vodivost vzorků vod, tyto stejné vzorky byly během několika minut otestovány i bezkontaktním detektorem standardním postupem; hodnoty  $\kappa$  byly získány přepočtem z kalibrační přímky (obr. 4.1.). Celé měření pak bylo zopakováno. Hodnoty získané během měření jsou uvedeny v tab. 4.6.

**Tab. 4.6.** Vzorky vod a jim příslušející hodnoty měrné vodivosti naměřené kontaktním konduktometrem Jenway 4330 a testovaným bezkontaktním impedančním detektorem. Hodnoty byly získány z deseti měření probíhajících v jednom pracovním dni a jsou uvedeny formou mediánu s příslušným oborem spolehlivosti.

Druh vody	$\kappa$ dle Jenway 4330 [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$\kappa$ testovaným detektorem [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
Deionizovaná	$1,358 \pm 0,116$	$1,827 \pm 1,357$
Destilovaná	$25,00 \pm 0,138$	$15,32 \pm 3,174$
Dobrá voda*	$171,4 \pm 0,989$	$158,1 \pm 8,851$
Vodovodní	$458,0 \pm 9,200$	$234,6 \pm 12,69^+$

\* Dobrá voda - neperlivá, balení 1,5 l PET láhev.

<sup>+</sup> Hodnoty  $\kappa$  získány z pěti měření, při druhé sérii měření byla registrovaná frekvence mimo kalibrační rozsah.

Z dat v tab. 4.6 je patrné, že měrná vodivost zjištěná permitivním detektorem a kontaktním konduktometerem je srovnatelná pouze v případě nejnižších vodivostí. Rozdílné hodnoty při vyšších vodivostech opět dokumentují, že měřená frekvence je určována odporovou i kapacitní komponentou detekční cely, tj. jak vodivostí, tak i permitivitou roztoku, zatímco odezva komerčního kontaktního konduktometru je určována především komponentou odporovou, tj. vodivostí.

#### 4.5. Vliv organických rozpouštědel na registrovanou frekvenci

Cílem tohoto měření bylo zhodnotit vliv neiontového rozpouštědla na výstupní frekvenci detektoru. V tomto případě by se na frekvenci měla podílet především kapacitní komponenta impedance, protože různě koncentrované vodné roztoky nedisociovaných rozpouštědel mění odporovou komponentu impedance málo, ale mají velký vliv na komponentu kapacitní. Kapacitní reaktance je přímo úměrná kapacitě cely a kapacita je přímo úměrná permitivitě,  $\epsilon$ , roztoku v detekční cele.

Permitivita vodného roztoku rozpouštědla je závislá na jeho koncentraci,

$$\varepsilon = \varphi_1 \cdot \varepsilon_1 + \varphi_2 \cdot \varepsilon_2, \quad (12)$$

kde  $\varepsilon_{1,2}$  je permitivita složky 1,2 a  $\varphi_{1,2}$  je objemový zlomek složky 1,2.

Sledován byl vliv koncentrace methanolu ( $\varepsilon= 32,6$ ), dioxanu ( $\varepsilon= 2,21$ ) a isopropylalkoholu ( $\varepsilon= 18,3$ ) ve vodě. Sledované koncentrace byly 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% a 70% objemových. Výpočtem byla každému rozpouštědлу přiřazena hodnota  $\varepsilon$  a výpočtem z rov. (11) hodnota kapacity. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4.7., tab. 4.8. a tab. 4.9. Během měření byla použita stejná aparatura (obr. 3.2.) jako při předchozích měřeních. Testovaná rozpouštědla byla připravena rozpuštěním potřebného množství methanolu, dioxanu a isopropylalkoholu v deionizované vodě.

**Tab. 4.7. Rozpouštědlo methanol + voda.** Koncentrace methanolu, odpovídající  $\varepsilon$ , registrovaná frekvence a kapacita. Hodnoty jsou získány z pěti měření probíhajících v jednom pracovním dni a jsou uvedeny ve formě mediánu s oborem spolehlivosti.

Zastoupení methanolu [obj. %]	$\varepsilon$	Odezva detektoru [kHz]	Kapacita [pF]
10	75,26	76,64 ± 0,06	2,168 ± 0,004
20	70,52	77,37 ± 0,05	2,122 ± 0,003
30	65,78	78,46 ± 0,02	2,054 ± 0,001
40	61,04	79,29 ± 0,04	2,002 ± 0,002
50	56,3	80,72 ± 0,02	1,917 ± 0,001
60	51,56	82,12 ± 0,04	1,835 ± 0,002
70	46,82	83,81 ± 0,02	1,739 ± 0,001

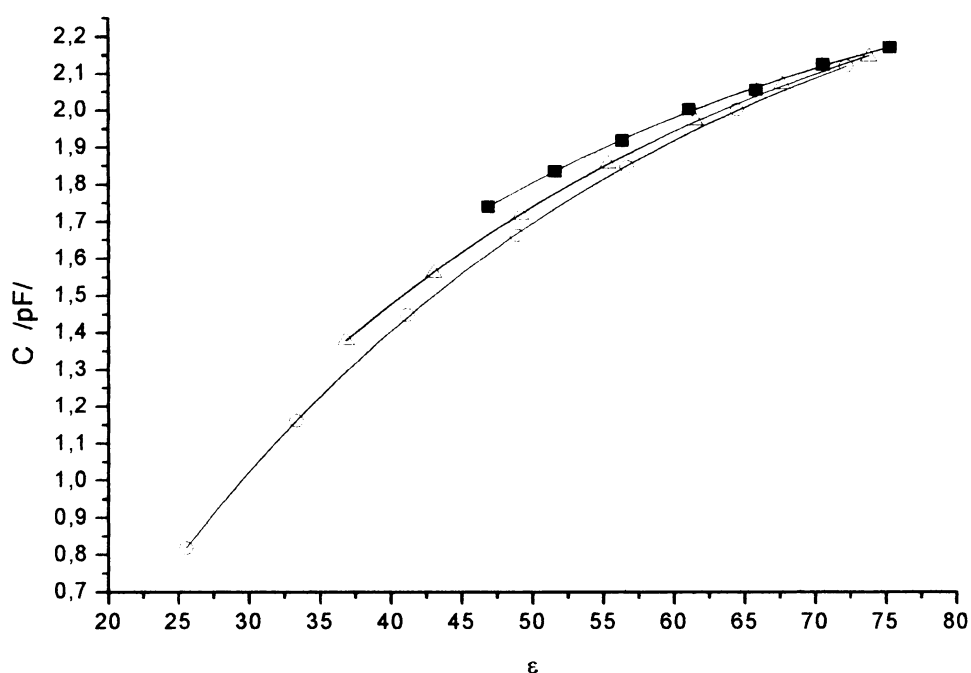
**Tab. 4.8. Rozpouštědlo dioxan + voda.** Koncentrace dioxanu, odpovídající  $\varepsilon$ , registrovaná frekvence a kapacita. Hodnoty jsou získány z pěti měření probíhajících v jednom pracovním dni a jsou uvedeny ve formě mediánu s oborem spolehlivosti.

Zastoupení dioxanu [obj. %]	$\varepsilon$	Odezva detektoru [kHz]	Kapacita [pF]
10	72,22	77,42 ± 0,07	2,119 ± 0,005
20	64,44	79,32 ± 0,04	2,000 ± 0,002
30	56,66	81,91 ± 0,03	1,847 ± 0,001
40	48,88	85,21 ± 0,04	1,662 ± 0,002
50	41,11	89,28 ± 0,04	1,448 ± 0,002
60	33,33	95,20 ± 0,03	1,162 ± 0,001
70	25,55	103,1 ± 0,02	0,818 ± 0,001

**Tab. 4.9. Rozpouštědlo isopropylalkohol (IPA) + voda.** Koncentrace isopropylalkoholu, odpovídající  $\varepsilon$ , registrovaná frekvence a kapacita. Hodnoty jsou získány z pěti měření probíhajících v jednom pracovním dni a jsou uvedeny ve formě mediánu s oborem spolehlivosti.

Zastoupení IPA [obj. %]	$\varepsilon$	Odezva detektoru [kHz]	Kapacita [pF]
10	73,83	77,04 ± 0,04	2,143 ± 0,002
20	67,66	78,22 ± 0,04	2,068 ± 0,002
30	61,49	79,82 ± 0,03	1,970 ± 0,002
40	55,32	81,77 ± 0,01	1,855 ± 0,001
50	49,15	84,18 ± 0,02	1,718 ± 0,001
60	42,98	87,10 ± 0,02	1,561 ± 0,001
70	36,81	90,64 ± 0,02	1,380 ± 0,001





**Obr. 4.3. Závislost kapacity cely na  $\epsilon$  vodného roztoku organického rozpouštědla. ■ - methanol,  $\Delta$  - isopropylalkohol,  $\circ$  - dioxan**

Na obr. 4.3. je závislost vypočítané kapacity detekční cely na permitivitě roztoku. Experimentální body byly proloženy exponenciální regresní křivkou, viz. rov. (10), v níž je na místě  $\kappa$  relativní permitivita roztoku, s parametry uvedenými v tab. 4.10.

**Tab. 4.10. Parametry regresní rovnice (10) pro jednotlivá rozpouštědla.**

rozpouštědlo	$y_0$	$A1$	$t1$
methanol	$2,54 \pm 0,23$	$-2,86 \pm 0,23$	$36,69 \pm 4,80$
dioxan	$2,63 \pm 0,02$	$-3,62 \pm 0,02$	$36,98 \pm 0,84$
isopropylalkohol	$2,61 \pm 0,03$	$-3,25 \pm 0,05$	$37,95 \pm 1,38$

Z obrázku je evidentní, že v tomto případě určuje frekvenci především kapacitní komponenta impedance, protože zjištěná kapacita cely závisí na permitivitě bez ohledu na složení roztoku. Určitá vodivost roztoku se projevuje zakřivením závislosti.

## 5. Závěr

Cíle bakalářské práce byly splněny. Bylo prokázáno, že:

a) změna složení roztoků se projeví změnou impedance detekční cely a může být snímána jako změna frekvence elektronického oscilátoru;

b) v případě roztoků směsi elektrolytů však nelze změřené frekvenci jednoznačně přiřadit hodnotu měrné vodivosti roztoku z kalibrační závislosti sestrojené pro jeden určitý typ elektrolytu. To svědčí o tom, že změna frekvence je komplexní funkcí impedance cely a různé elektrolyty se na ní podílejí různým způsobem;

c) v roztocích látek neiontové povahy (organická rozpouštědla) je změna impedance cely určována především relativní permitivitou roztoku. Závislost kapacity detekční cely na druhu rozpouštědla je nevýrazná;

d) ze získaných výsledků lze vyvodit závěr, že impedanční detektor s frekvenčním výstupem má význam především jako detektor v separačních metodách (kaplinová chromatografie), ale pro přímé stanovování měrných vodivostí roztoků není vhodný.

## Citovaná literatura

1. David Heiger: High performance capillary electrophoresis, Agilent Technologies 2000
2. Foret F., Křivánková L., Boček P.: Capillary Electrophoresis, VCH Weinheim (1993)
3. V. Dolník: Úvod do kapilární elektroforézy, ÚAV Brno, Chromspec (1994)
4. Tanyaniwa J., Leuthardt S., Hauser P.C.: Electrophoresis 3659, 23 (2002)
5. Zemann A.J.: Trends in Analytical Chemistry 346, 20 (2001)
6. Štulík K., Pacáková V.: Elektroanalytická měření v proudících kapalinách, SNTL 1989
7. Metodický pokyn odboru ochrany vod MŽP k nařízení vlády č. 61/2003 Sb.Část 1: Elektrometrická metoda pro pitné a málo znečištěné vody.
8. Barek J., Opekar F., Štulík K.: Elektroanalytická chemie...
9. Gaš B., Damjanenko M., Vacík J.: J.Chromatogr. 253, 192 (1980)
10. Gaš B., Vacík J.: Chemické listy 652, 79 (1980)
11. Zemann A.J., Schnell E., Volger D., Bonn G.K.: Anal. Chem. 563, 70 (1998)
12. Fracassi da Silva J.A., do Lago C.L.: Anal. Chem. 4339, 70 (1998)
13. Chvojka T., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: Anal. Chim. Acta 13, 433 (2001)
14. Tůma P., Opekar F., Jelínek I., Štulík K.: Electroanalysis 989, 13 (2001)
15. Pumera M., Wang J., Opekar F., Jelínek I., Feldman J., Lowe H.: Anal. Chem. 1968, 74 (2002)
16. Kaniansky D., Masár M., Bodor R., Žúborová M., Ölvecká E., Jöhnck M., Stanislawski B.: Electrophoresis 2208, 24 (2003)
17. Graß B., Siepe D., Neied A., Hergenröder R., Fresenius J.: Anal. Chem. 288, 371 (2001)
18. Wang J., Pumera M., Chatrathi M.P., Escarpa A., Konrad R., Griebel A., Dörner W., Löwe H.: Electrophoresis 596, 23 (2002)
19. Hoherčáková Z.: Nové bezkontaktní vodivostní cely s drátkovými elektrodami pro detekci v průtokové analýze (Disertační práce, Universita Karlova v Praze)
20. Fracassi da Silva J.A., do Lago C.L.: Electrophoresis 1405, 21 (2000)
21. Hoherčáková Z., Opekar F.: A Contactless Conductivity Detection Cell for Flow

Injection Analysis. Determination of Total Inorganic Carbon. In: *Analytica Chimica Acta*, 2005, 551, 1-2, s. 132-136, ISSN 0003-2670

22. Pumera M., Jelínek I., Jindřich J.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 666, 369 (2001)
23. Coufal P., Zuska J., Van de Goor T., Smith V., Gaš B.: *Electrophoresis* 671, 24 (2003)
24. Tanyaniwa J., Schweizer K., Hauser P.C.: *Electrophoresis* 2119, 24 (2003)
25. Calvalho A.Z., Fracassi da Silva J.A., do Lago C.L.: *Electrophoresis* 2138, 24 (2003)