

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

NOVÉ VARIANTY
IMPEDANČNÍCH BEZKONTAKTNÍCH DETEKTORŮ
PRO DETEKCI LÁTEK V TOKU KAPALINY

Diplomová práce

Magisterský studijní obor: analytická chemie

Praha 2007

Martina Nádherná

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc., a že jsem všechny použité prameny řádně 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 27. dubna 2007

.....*Martina Nádherná*.....

Martina Nádherná

OBSAH

PŘEDMLUVA – CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	5
1 ÚVOD	6
1.1 Bezkontaktní vodivostní detektory	6
1.2 Permittivní detektory	11
1.3 Základní princip bezkontaktní detekce využívající kapacitní složku impedance	14
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
2.1 Použité chemikálie	17
2.2 Detekční cela a používaná aparatura	17
2.3 Elektronická část měřicího obvodu	19
3 VÝSLEDKY A DISKUSE	22
3.1 Zjišťování parametrů měřicí aparatury	22
3.1.1 Kalibrace průtokové rychlosti dávkovací pumpy	22
3.1.2 Kalibrace elektronického měřicího obvodu	22
3.2 Testování detektoru pomocí roztoků KCl	25
3.2.1 Závislost signálu detektoru na amplitudě	25
3.2.2 Závislost signálu detektoru na frekvenci	27
3.2.3 Závislost signálu na průtokové rychlosti dávkovací pumpy	29
3.2.4 Závislost signálu na koncentraci KCl	30
3.2.5 Šumové vlastnosti detektoru	33
3.3 Testování detektoru na reálných vzorcích vod	35
3.3.1 Vliv různých solí na odezvu detektoru	37
3.4 Testování detektoru pomocí vodných roztoků organických rozpouštědel	39

4	MODELOVANÍ ODEZEV DETEKTORU	44
4.1	Náhradní obvod detekční cely	44
4.2	Výsledky modelových výpočtů	48
4.3	Srovnání experimentálních dat s modelovými výpočty	52
5	ZÁVĚR	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK	59
	POUŽITÁ LITERATURA	62

PŘEDMLUVA - CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Zvyšování nároků současné moderní společnosti na kvalitu i kvantitu analýzy látek v nejrůznějších materiálech, vede k vývoji nových typů detekčních technik.

V praxi mezi nejvíce používané detekce u separačních metod patří například detekce spektrofotometrická, fluorimetrická, refraktometrická nebo hmotnostní spektrometrie¹⁻³. V separačních metodách jsou také využívány detekce založené na elektrochemických principech⁴⁻⁶. Jejich výhodou je v relativně jednoduchém konstrukčním provedení a možnosti miniaturizace. Některé z nich, např. detekce vodivosti, jsou do jisté míry univerzální. Detekce vodivosti je poměrně citlivá a selektivní metoda, použitelná jak pro anorganické ionty, tak i pro nabitě organické molekuly⁷⁻¹⁰. Nevýhodou elektrochemických metod je přímý kontakt indikační elektrody s analytem, který může vést k adsorpci látky na elektrodě, polarizaci či pasivaci elektrody nebo k rozpouštění materiálu elektrody.

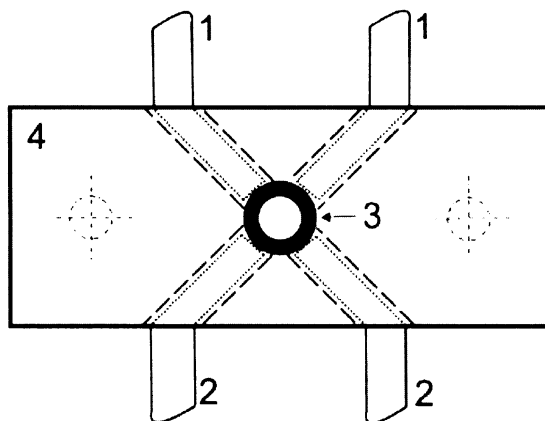
Tyto nevýhody kontaktu elektrody s analytem odstraňují bezkontaktní impedanční metody, v jejichž případě jsou elektrody izolovány od analyzovaného systému. Byla vyvinuta celá řada bezkontaktních impedančních cel¹¹. Měřená impedance se v nejjednodušším případě skládá z odporové a kapacitní složky. Doposud se sledovala především složka odporová a detektor měřil vodivost roztoku analytu.

Cílem mé diplomové práce je ověřit, zda lze k detekci látek v toku kapaliny využít druhé, tj. kapacitní komponenty impedance.

1 ÚVOD

1.1 Bezkontaktní vodivostní detektory

Vývoj bezkontaktních detektorů se datuje od konce sedmdesátých let 20. století, kdy byly první bezkontaktní vodivostní detektory použity pro detekci látek v kapilární isotachoforese (ITP)¹²⁻¹⁵. Konstrukce detektoru je na obr. 1.1. Detektor je tvořen čtyřmi měděnými drátky izolovanými od analytu tím, že jsou rozmístěné z vnější strany kolem separační kapiláry do kruhu (dvě sousední elektrody spolu svírají úhel 90°). Dva z nich slouží jako vysílací elektrody a dva snímají prošlý vysokofrekvenční signál. Budicí frekvence pro testování tohoto detektoru byly 1 - 10 MHz.

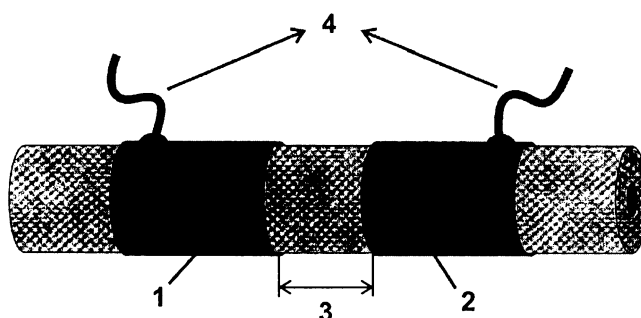


Obr. 1.1 Konstrukční uspořádání bezkontaktního vodivostního detektoru pro kapilární isotachoforesu, dle práce¹². (1 – snímací elektrody, 2 – vysílací elektrody, 3 – teflonová separační kapilára, 4 – uzemněné mosazné stínění).

Jelikož v ITP jsou zóny látek ostře oddělené a krátké, byl tento detektor konstrukčně vyhovující. Při optimalizaci podmínek bylo zjištěno, že se zvyšující se budicí frekvencí roste i jeho citlivost. Jelikož signál je získáván měřením napříč kapilárou, citlivost detekce se s rostoucím průměrem kapiláry zvyšuje. Pro jiné separační metody než ITP (vnitřní průměr používané kapiláry stovky μm), ve kterých se vnitřní průměry kapilár pohybují řádově v desítkách μm , nebyl detektor dostatečně citlivý. Tento detektor použitý v kapilární elektroforese^{16,17} neposkytoval ve srovnání s kontaktními vodivostními detektory tak dobré výsledky.

V dalších pracích^{18,19} z osmdesátých let týkající se bezkontaktní vodivostní detekce v průtokových metodách (HPLC, FIA) jsou již konstrukčně poměrně náročné detektory pracující při frekvencích nad 40 MHz. Tyto detektory se do praxe nerozšířily.

Přibližně od konce devadesátých let došlo ke znovuobnovení tematiky bezkontaktní detekce, především díky pracím dvou skupin autorů²⁰⁻²², ve kterých byla navržena konstrukce vodivostního detektoru s tubulárními elektrodami pro separační techniky používající úzké kapiláry (např. kapilární elektroforesa - CE). Pracovní frekvence byly řádově desítky až stovky kHz, což relativně snížilo nároky na potřebnou elektroniku a umožnilo použití těchto detektorů v běžné praxi. Větší citlivost tohoto detektoru ve srovnání s detektorem pro ITP tvořeným čtyřmi elektrodami, je dána tím, že měřený signál prochází v podélné ose kapiláry po dráze podstatně delší než v případě čtyřelektrodového uspořádání, kde signál procházel napříč kapilárou po dráze rovné jejímu průměru. S drobnými úpravami elektronického obvodu se tyto detektory používají i dnes. Vlastní detektor s tubulárními elektrodami je zobrazen na obr. 1.2.



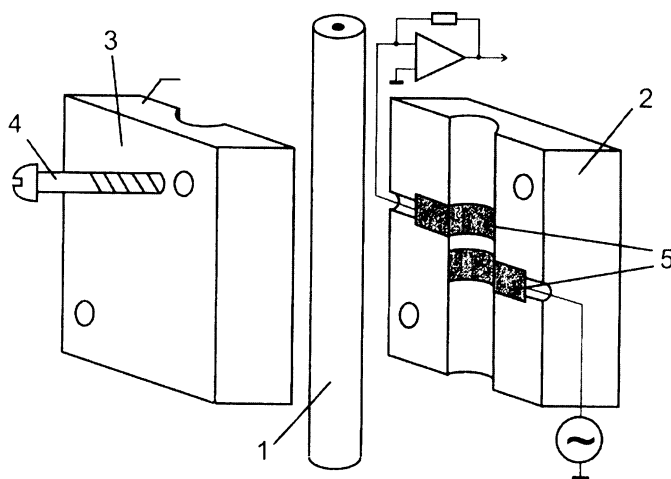
Obr. 1.2 Bezkontaktní vodivostní detektor s tubulárními elektrodami, schéma dle práce^{20,21}. (1 – vysílací válcová elektroda, 2 – přijímací válcová elektroda, 3 – detekční mezera, 4 – elektrický kontakt).

Válcové elektrody jsou zhotovovány z tenkých kovových trubiček²²⁻²⁶, např. z rozřezané injekční jehly^{20,22} nebo z mosazných válečků²⁷. Elektrody nejsou pevně umístěné na kapiláře, tudíž je lze při výměně kapiláry znovu použít pro novou kapiláru. Jednou z nevýhod těchto válcových elektrod je vznik vzduchové mezery mezi elektrodou a kapilárou, která se chová jako přídavný kondenzátor v sériovém zapojení s kondenzátory tvořenými elektrodou a kapilárou. Tento přídavný

kondenzátor může snižovat citlivost detektoru a pohyb kapiláry volně procházející tubulární elektrodou je zdrojem nežádoucího šumu. Odstranění tohoto problému spočívalo ve vytvoření tubulárních kapilár navinutím měděného drátu těsně vedle sebe kolem kapiláry^{28,29} a procínováním vzniklých mezer mezi závity pájkou nebo překrytím stříbrným lakem³⁰. V jiné technologii výroby tubulárních elektrod se napařuje vrstva stříbra na povrch kapiláry^{20,21}. V obou případech jsou elektrody integrální součástí kapiláry a nelze je přenést na kapiláru jinou v případě jejího poškození.

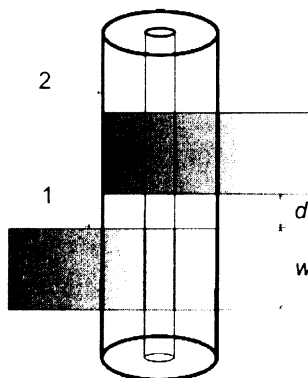
Nevýhodu integrálních tubulárních elektrod odstraňuje použití elektrod semi-tubulárních, popsanych v pracích^{31,32}, obr. 1.3. Detektor je tvořen dvěma plexisklovými deskami, ve kterých je vytvořena drážka na zafixování separační kapiláry. Na jedné plexisklové desce jsou v drážce umístěny vedle sebe dvě semi-tubulární elektrody (hliníková folie), které, po sesazení obou plexisklových bloků dohromady, přiléhají těsně k separační kapiláře. Toto uspořádání detektoru umožňuje snadné a rychlé vyměnění separační kapiláry bez změny geometrického uspořádání detekční cely.

Při porovnání semi-tubulárních elektrod s tubulárními bylo prokázáno, že nedochází k výrazným změnám hodnot lineárního dynamického rozsahu, detekčního limitu a ke zmenšení citlivosti detektoru³¹.



Obr. 1.3 Bezkontaktní vodivostní detektor se semi-tubulárními elektrodami, schéma převzato z práce³¹. (1 – separační kapilára, 2 – nepohyblivá plexisklová část detektoru, 3 – pohyblivá plexisklová část detektoru, 4 – šroub, 5 – hliníkové elektrody).

Další zjednodušení konstrukce měrné cely spočívalo v umístění planárních elektrod na plexisklové desce bez drážky^{11,32}, k nimž je kapilára přitlačena. Schématické uspořádání planárních elektrod na kapiláře je na obr. 1.4. Výhoda těchto elektrod je, že mohou být leptány přímo na desce s elektrickým obvodem pro integrovaný analytický systém (lab-on-chip).

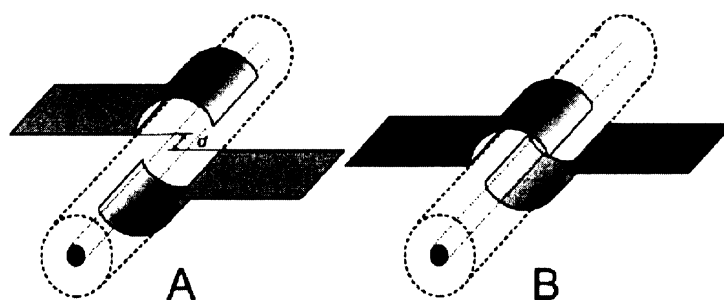


Obr. 1.4 Kapilára s planárními elektrodami, dle práce³². (1 – elektroda, 2 – kapilára, d – šířka detekční mezery, w – šířka elektrod).

Jak bylo demonstrováno již v práci³¹, je rozdíl v chování tubulárních a semi-tubulárních elektrod prakticky zanedbatelný. Detektor s planárními elektrodami se však liší v citlivosti detekce³², která je asi o padesát procent nižší než v případě tubulárních elektrod. To je však ještě akceptovatelné pro použití detektoru v praxi.

Kromě geometrie elektrod byl také sledován vliv vzdálenosti mezi nimi, d (cit.³²), na vlastnosti detektoru. K tomuto experimentu byly použity semi-tubulární elektrody umístěné naproti sobě jako na obr. 1.5. Jedna z elektrod byla umístěna v pohyblivé plexisklové části, kterou lze posouvat tak, aby se mohla měnit vzájemná vzdálenost elektrod. Vzdálenost mezi elektrodami se snižovala od hodnoty 3 mm, obr. 1.5A, až do pozice, kdy se elektrody vzájemně překrývaly jako je tomu na obrázku 1.5 B.

Bylo ukázáno^{32, 33}, že se zmenšující se mezerou mezi elektrodami dochází ke zvýšení citlivosti detekce až do určité hodnoty, od níž se citlivost snižuje a dochází ke změně charakteru signálu. Vodivostní složka impedance klesá a k měřenému signálu přispívá především složka kapacitní, která závisí na permitivitě roztoku. Při úplném překrytí elektrod se vodivostní složka projevuje zanedbatelně. Detekční celou s takto úplně překrytými elektrodami můžeme považovat za průtokový kondenzátor.



Obr. 1.5 Schématické uspořádání semi-tubulárních elektrod umístěných na opačné straně separační kapiláry, dle práce^{11,32}. (A – uspořádání poskytující vodivostní signál, d – vzdálenost elektrod, B – uspořádání poskytující signál závislý především na permitivitě roztoku).

Kapacita každého průtokového kondenzátoru se skládá z hledané proměnlivé kapacity C_v , způsobené elektrickým polem procházejícím kapalným dielektrikem (analyzovaný roztok), a z konstantní kapacity C_k , způsobené elektrickým polem procházejícím pevným dielektrikem (např. stěny kapiláry)³⁴, vztah (1.1).

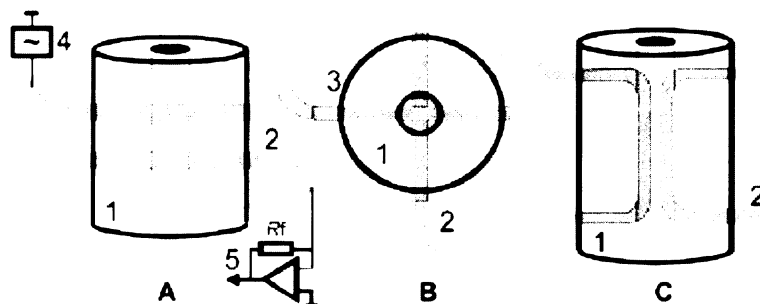
$$C = C_v + C_k \quad (1.1)$$

Citlivost detekce je tedy velmi ovlivněna tloušťkou stěny detekční cely, která odděluje elektrody od analyzovaného roztoku.

Nežádoucí konstantní kapacitu lze snížit např. odpilováním části povrchu kapiláry, na které jsou umístěny elektrody³². Tento způsob snížení tloušťky kapiláry je však obtížně realizovatelný s křemennou kapilárou v kapilární zónové elektroforese (CZE). Použití tenkostěnných kapilár v praxi je nevyhovující kvůli jejich křehkosti.

Jiný způsob jak docílit zmenšení tloušťky mezi elektrodami a analyzovaným roztokem je v použití izolovaných drátkových elektrod³⁵. Drátkové elektrody byly pokryty vrstvičkou polyimidu nebo teflonu (PTFE) a umístěny uvnitř v teflonové trubičce, kterou protékal testovaný roztok. Různé geometrické uspořádání detekčních cel, které byly testovány, jsou uvedeny na obr. 1.6.

Podrobnější popis detekční cely z obr. 1.6 C bude uveden v kapitole 2.2, jelikož toto uspořádání elektrod bylo použito v této diplomové práci pro studium analytického využití kapacitní složky impedance.



Obr. 1.6 Schéma detekčních cel s drátkovými elektrodami, dle práce³⁵. (A – elektrody umístěné napříč PTFE trubičkou orientované vzájemně paralelně, B – elektrody vzájemně svírající pravý úhel. C – elektrody umístěné podélně v PTFE trubičce.)

1.2 Permittivní detektory

Využití dielektrických vlastností analyzované látky, charakterizované komplexní permitivitou, byla věnována značná pozornost hlavně díky přímému vztahu mezi parametry měřícího kondenzátoru a dipólovými momenty a relaxačními konstantami molekul ve střídavém elektrickém poli. Absolutní komplexní permitivita ϵ_r^* je vyjádřena jako rozdíl reálné ϵ_r a imaginární složky ϵ_r' ,

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r - j \epsilon_r' \quad (1.2)$$

Reálná část komplexní permitivity (numericky rovná kvantitě, označená také jako dielektrická konstanta), je měřena změnou kapacity kondenzátoru, kde dielektrikem je analyzovaná látka. Imaginární část charakterizuje dielektrické ztráty, které nastanou při vložení *a.c.* potenciálu (střídavého napětí) s definovanou frekvencí na kondenzátor, způsobené tlumením rezonančního obvodu. Tyto dielektrické ztráty, mající za následek zhoršení vlastností detektoru, lze do jisté míry potlačit použitím látek s minimálními dielektrickými ztrátami, tzn. neelektrolytů. Obě komponenty jsou závislé na frekvenci. Dielektrické vlastnosti byly prvně použity pro měření v kapalinové chromatografii Gordonem³⁶ v roce 1963 a jejich aplikace byla přezkoumána Conlonem³⁷. Teorie různých metod měření komplexní permitivity a jejich komponent byla vypracována Haderkou^{38,39}.

Změny admitance Y (převrácená hodnota impedance $Y = 1/Z$)⁴⁰ průtokového kondenzátoru způsobené přítomností analytu ovlivňují procházející proud, pro který

platí vztah (1.3), kde κ je specifická vodivost, ω je úhlová frekvence, U je napětí na kondenzátoru a C_0 je kapacita kondenzátoru bez dielektrika.

$$I = (\kappa / \varepsilon_0 + \omega \varepsilon_r') \cdot C_0 \cdot U + j \cdot \omega \varepsilon_r C_0 \cdot U \quad (1.3)$$

Podle fyzikálních veličin použitých jako proměnné můžeme detektory rozdělit do tří skupin:

1. detektory s odezvou na změny v reaktanční (kapacitní) složce admitance kondenzátoru, to znamená na změny kapacity, $(\omega \varepsilon_r C_0)$, viz poslední člen rov. (1.3);
2. detektory s obecnou odezvou na obě komponenty admitance, tzn. změny admitance, tj. uplatňují se oba členy v rov. (1.3);
3. detektory dávají oddělené signály pro každou komponentu, to znamená pro členy $(\kappa/\varepsilon_0 + \omega \varepsilon_r')$. C_0 a $(\omega \varepsilon_r C_0)$.

1. Kapacitní detektory z první skupiny jsou nespecifické diferenciální detektory. Princip jednoho z kapacitních detektorů, tzv. heterodynového detektoru, je popsán v práci Haderky³⁹. Detektory pracující na jeho principu byly prakticky použity v práci Vespalice a Hány⁴¹ a v práci Poppe a Kuystena⁴².

Heterodynový detektor se skládá z oscilátoru řízeného křemenem, O_1 , s konstantní frekvencí f_1 , která je porovnávána s proměnnou frekvencí f_2 z oscilátoru O_2 , v němž frekvenci určuje průtokový kondenzátor sloužící jako detekční cela. Přítomností detekované látky se kapacita průtokového kondenzátoru změní a tím se změní i frekvence oscilačního obvodu O_2 . Registruje se rozdíl frekvencí. Odezva detektoru je funkcí dielektrické konstanty mobilní fáze a vzorku, objemové koncentrace vzorku, základní frekvence oscilačního obvodu a velikosti konstantních kapacit detekční cely.

Dalším typem kapacitního detektoru je automaticky se vyrovnávající kapacitní detektor, popsán v práci³⁴. Obvod se opět skládá z oscilátoru, O_2 , jehož frekvenci určuje kapacitní detekční cela. Frekvence tohoto oscilátoru je laděna automaticky na frekvenci referenčního oscilátoru O_1 . Ladění probíhá pomocí kapacitních diod, tzv. varikapů, jejichž kapacitu lze měnit změnou přiváděného napětí. Napěťový signál použitý pro řízení varikapu je lineární funkcí změny koncentrace analyzované složky. Tento signál je pak zaznamenán zapisovačem.

Heterodynový a automaticky se vyrovnávající kapacitní detektor jsou velmi citlivé ke změnám dielektrické konstanty. Nemohou být ale použity pro roztoky,

keré přispívají k admitanci detekční cely více odporovou složkou než složkou kapacitní.

2. Citlivost detektorů z druhé skupiny na přítomnost analytu v mobilní fázi závisí na velikosti fyzikálních vlastností obou složek v roztoku. Látky, které mají téměř stejnou hodnotu dielektrické konstanty jako mobilní fáze, poskytují malou odezvu. Pro tyto případy lze použít detektor reagující na změny admitance. Takovým detektorem je např. kondenzátor zapojený do rezonančního elektrického obvodu s nízkými dielektrickými ztrátami, navržený Haderkou³⁸. Registrováno je napětí na tomto kondenzátoru, které závisí na obou komponentách admitance. Toto zařízení bylo srovnáváno s jinými detektory používanými v HPLC (UV absorpčním spektrometrem a diferenciálním refraktometrem)⁴³. Ačkoli tento detektor neposkytoval tak dobré výsledky jako UV spektrometrický detektor, byl použitelný prakticky.

3. Poslední skupinou detektorů jsou detektory dávající dva oddělené signály, pro vodivostní složku a pro reaktanční složku admitance kondenzátoru. Podle velikosti vodivostní složky mohou být rozděleny na *a.c.* můstkové detektory a rezonanční detektory.

Aby mohly být získány dva oddělené signály, je nutné použít automatický můstek poskytující dva oddělené signály pro vodivostní a kapacitní složku. Detektor, založený na principu automaticky se vyrovnávajícího *a.c.* transformátorového můstku (z ang. self-balancing current transformer bridge) s průtokovým kondenzátorem, je popsán v práci³⁴. Detektor opět obsahuje dva průtokové kondenzátory, z nichž jeden je měrný a druhým protéká pouze čistá mobilní fáze. Signál, vyplývající z nerovnováhy způsobené analytem, je zesílen elektronickým zesilovačem a použit k znovu nastavení rovnováhy můstku. Oddělení odporové a kapacitní komponenty admitance je provedeno fázově citlivými detektory.

Výše zmíněné detektory jsou schopné detekovat mnoho různých chemických sloučenin, ale nejsou dostatečně citlivé ke změnám koncentrace takových binárních směsí, ve kterých se velikost reálné složky dielektrické konstanty analytu ϵ_{rx} , blíží velikosti dielektrické konstanty ϵ_{rc} mobilní fáze, a ve kterých je velikost vodivostní složky analytu velmi malá a blíží se vodivostní složce mobilní fáze. Pro tyto případy lze využít také rezonančního obvodu, jako tomu bylo u admitančního detektoru. Tento automaticky se vyrovnávající rezonanční detektor je popsán v práci³⁴.

Dalšími méně běžnými metodami měření dielektrických vlastností analytu jsou metody zahrnující „phase-locked-loop“ detektor⁴⁴ a odporově kapacitní časově konstantní obvod (z ang. resistance-capacitance time-constant circuit) citlivý ke změnám permitivity i ke změnám vodivosti⁴⁵.

1.3 Základní princip bezkontaktní detekce využívající kapacitní složku impedance

Chemickým systémem, který není v galvanickém kontaktu s elektrodami, prochází vysokofrekvenční proud. Chemický systém se následně chová jako vodič (migrace nabitých částic) a zároveň i jako dielektrikum (orientace molekul v elektrickém poli). Velikost procházejícího proudu v tomto systému určuje impedance Z . Obecně je impedance reprezentována vztahem (1.4a), kde Z_{Re} a Z_{Im} je reálná resp. imaginární část impedance⁴⁶.

$$Z = Z_{Re} - j Z_{Im} \quad (1.4a)$$

Zapojení detekční cely může být buď kapacitní nebo induktivní. V této práci uvažujeme v prvním přiblížení, že impedanci tvoří pouze kondenzátory a rezistory. Pro impedanci pak platí vztah (1.4b), který je vektorovým součtem ohmického odporu R a kapacitní reaktance X .

$$Z = (R^2 + X^2)^{1/2} \quad (1.4b)$$

Ve vztahu (1.4b) odpor R zastupuje vodivostní komponentu (vodivost G je nepřímo úměrná odporu, rov. (1.5)), a reaktance X zastupuje kapacitní komponentu.

$$G = 1 / R \quad (1.5)$$

Velikost kapacitance X (kapacitní reaktance) je dána vztahem (1.6), kde C je kapacita, ω je úhlová frekvence a f je frekvence střídavého napětí,

$$X = 1 / \omega \cdot C = 1 / 2\pi f \cdot C \quad (1.6)$$

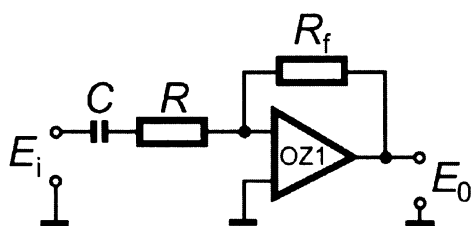
Měřený parametr, elektrický proud ovlivňovaný složením chemického systému, bude tedy záviset na obou těchto komponentách, jak na vodivostní tak i na kapacitní. Velikost protékajícího proudu je komplexní funkcí složení chemického systému a zpravidla není lineární funkcí tohoto složení.

Vhodnou konstrukcí měrné cely a způsobem měření procházejícího elektrického signálu, můžeme jednu z těchto komponent potlačit a získat téměř lineární závislost měřeného signálu na složení studovaného systému.

Ve většině používaných bezkontaktních detektorů se sleduje především odporová komponenta impedance. Na elektrody bezkontaktní vodivostní cely, se vkládá střídavé napětí nejčastěji sinusového^{20,31,32,47,48,49} nebo pravoúhlého³³ průběhu o frekvencích řádově stovek kHz až desítek MHz a registruje se změna procházejícího proudu, určovaná změnami odporu v cele, viz kap. 1.1.

Pro ověření, zda je pro detekci látek využitelná i kapacitní složka impedance byla vybrána cela s izolovanými drátkovými elektrodami umístěnými paralelně proti sobě uvnitř kapiláry, (obr. 2.1 C). Tato cela s paralelními elektrodami byla vybrána na základě studie vlivu konstrukce detekční cely na signál, která byla již diskutována v předchozí kapitole 1.1, kdy při tomto uspořádání elektrod je vodivostní složka potlačena. Umístění izolovaných elektrod uvnitř kapiláry má tu výhodu, že konstantní kapacita ve srovnání s kapacitou proměnnou je zanedbatelná, viz vztah (1.1), tzn. že výsledný signál není tolik ovlivněn konstantní kapacitou jako v případě umístění elektrod vně kapiláry.

Dalším opatřením pro zajištění měření pouze kapacitní komponenty bylo zapojení detekční cely do vstupu derivačního obvodu. Zjednodušené pracovní schéma náhradního obvodu cely zapojené do derivačního obvodu je na obr. 1.8, kde je cela reprezentována sériovým zapojením kondenzátoru a odporu.



Obr. 1.8 Derivační obvod. (C a R – detekční cely, R_f – rezistor zapojený ve zpětné vazbě, E_i – vstupní signál, E_0 – výstupní signál).

Výstupní signál derivačního obvodu⁵⁰ E_0 je úměrný časové změně vstupního signálu dE_i/dt , odporu zpětnovazebního rezistoru R_f a kapacitě testované detekční cely C ,

$$E_0 = -\frac{dE_i}{dt} \cdot C \cdot R_f, \quad (1.7)$$

Jsou-li členy dE_i/dt a R_f ve vztahu (1.7) konstantní, pak výstupní signál je přímo úměrný kapacitě kondenzátoru, jehož elektrodami jsou v testované cele paralelní drátkové elektrody.

Považujeme-li testovanou celu za deskový kondenzátor bez dielektrika (uvnitř cely je vakuum nebo vzduch), pak je jeho kapacita vyjádřena rovnicí (1.8), ze které plyne její závislost na geometrických parametrech elektrod, konkrétně na ploše S elektrod a na vzdálenosti d_e mezi nimi. Veličina ε_0 značí permitivitu vakua (permitivita vzduchu se od permitivity vakua liší nepatrně).

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot S / d_e \quad (1.8)$$

Pro kondenzátor, který má prostor mezi elektrodami zcela vyplněn dielektrikem platí rovnice (1.9), kde ε_r je relativní permitivita (dielektrická konstanta). Relativní permitivita určité látky je pak definována jako poměr kapacity C_0 kondenzátoru s vakuem mezi deskami a kapacity C kondenzátoru, který obsahuje tuto látku, rovnice (1.10).

$$C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot S / d_e \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_r = C / C_0 \quad (1.10)$$

Ze vztahu (1.7) plyne přímá úměrnost mezi měřeným signálem a kapacitou C a při platnosti vztahu (1.9) i mezi měřeným signálem a relativní permitivitou detekovaného roztoku ε_r ,

$$E_0 \approx C \approx \varepsilon_r \quad (1.11)$$

Na této úvaze bylo založeno ověření možnosti detekce látek měřením kapacitní komponenty impedance bezkontaktní detekční cely.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

deionizovaná voda (Milli-Q Plus, Millipore, USA)

KCl (p.a., Schering A.G., Berlin, BRD)

NaCl (p.a., Lachema, Neratovice, ČR)

CsCl (p.a., Lachema n.p., Brno, ČR)

K₂SO₄ (p.a., Lachema, Neratovice, ČR)

MgSO₄ · 7H₂O (p.a., Lachema, Neratovice, ČR)

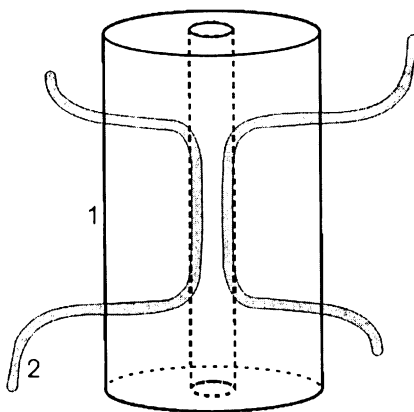
methanol (p.a., Lach-Ner, s .r.o., Neratovice, ČR)

dioxan (p.a., Lach-Ner, s .r.o., Neratovice, ČR)

ethanol (p.a., P-LAB a.s., Praha, ČR)

2.2 Detekční cela a používaná aparatura

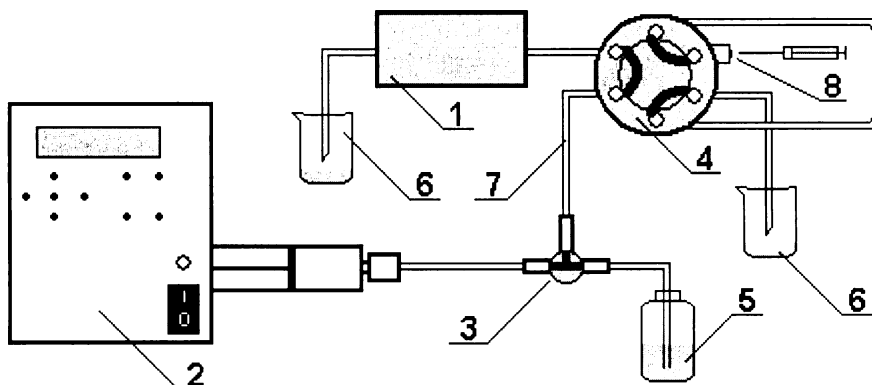
Pro experimenty byl použit detektor³⁵ s platinovými drátkovými elektrodami o průměru 50 μm pokrytými tenkou vrstvou PTFE o tloušťce 9 μm (Goodfellow, GB) umístěnými uvnitř standardní teflonové trubičky (vnější průměr 1/16“ = 1,59 mm, vnitřní průměr 0,01“ = 0,25 mm , Alltech, USA) paralelně proti sobě (obr. 2.1).



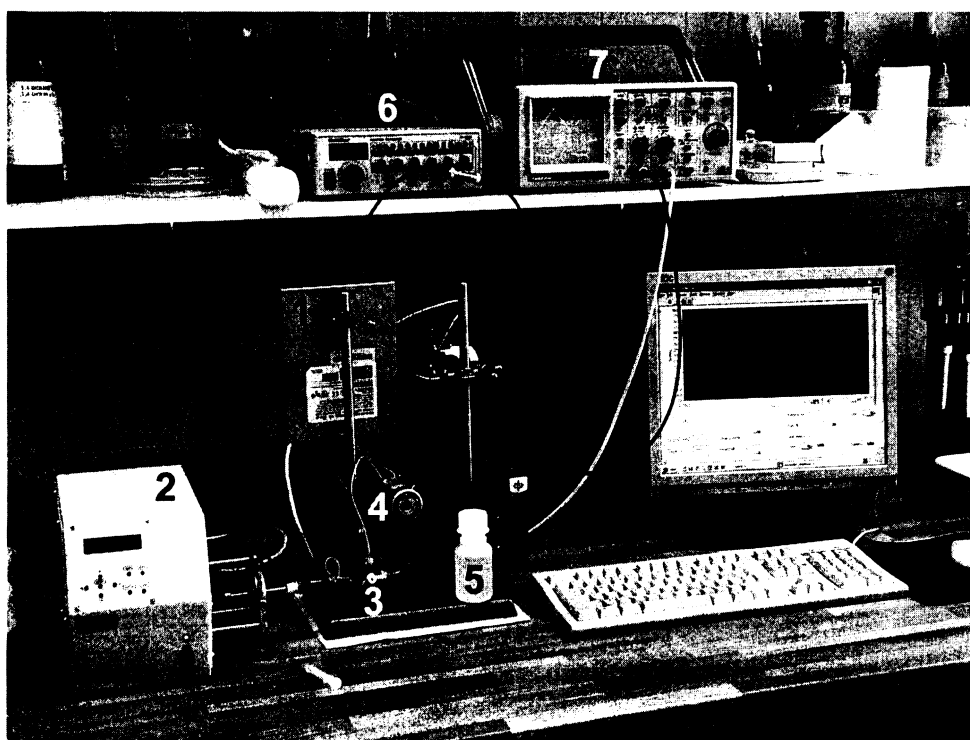
Obr. 2.1 Schéma detekční cely s drátkovými Pt elektrodami. (1 – PTFE trubička, 2 – izolované drátkové elektrody).

Schéma používané aparatury je na obr. 2.2, fotografie aparatury je na obr. 2.3. Mobilní fáze (deionizovaná voda) byla nejdříve nasáta do lineární pístové pumpy 2 (Labio, ČR) ze zásobní nádoby 5. Poté byl třícestný ventil 3 přepnut do druhé polohy, tak že mobilní fáze z pístové pumpy byla vedena k detekční cele 1. Do toku

mobilní fáze pumpované pístovou pumpou byl šesticestným dávkovacím ventilem 4 (Ecom, ČR) dávkován vzorek (roztoky anorganických solí či organických rozpouštědel mísitelných s vodou). Objem dávkovací smyčky byl 50 μl . Teflonová trubička s detekční celou 1 byla připojena k výstupu dávkovacího ventilu.



Obr. 2.2 Schéma aparatury. (1 – obvod s detekční celou ve Faradayově kleci, 2 – lineární pístová pumpa, 3 – třicestný přepínací ventil, 4 – šesticestný dávkovací ventil, 5 – zásobní nádobka s mobilní fází, 6 – odpadní nádobka, 7 – teflonová trubička, 8 – vstup pro plnění dávkovací smyčky vzorkem injekční stříkačkou).



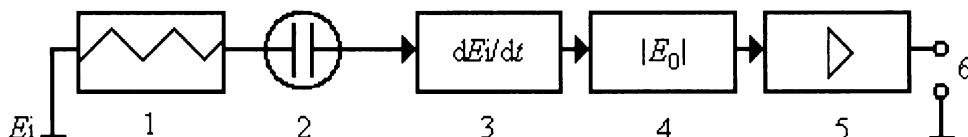
Obr. 2.3 Fotografie aparatury. (1 – obvod s detekční celou ve Faradayově kleci, 2 – pístová pumpa, 3 – třicestný přepínací ventil, 4 – šesticestný dávkovací ventil, 5 – nádobka s mobilní fází, 6 – funkční generátor, 7 – osciloskop).

2.3 Elektronická část měřicího obvodu

Blokové schéma používaného elektronického měřicího obvodu je na obr. 2.4. Detekční cely byla zapojena do vstupu derivačního obvodu (viz obr. 2.4 a 2.6). Vstupním signálem bylo napětí trojúhelníkového tvaru (generované funkčním generátorem Goldstar FG2002C), pro něž platí

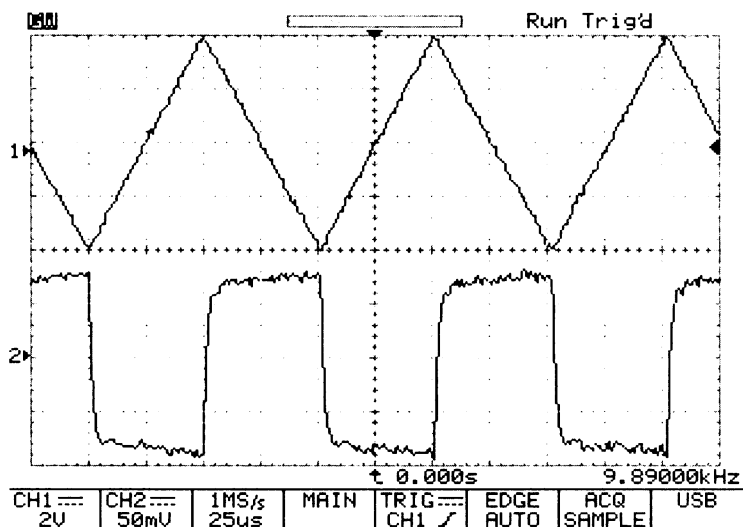
$$dE_i/dt = \pm konst., \quad (2.1)$$

takže výstupní napětí má teoreticky dle vztahu (1.7) kladnou nebo zápornou konstantní hodnotu, tj. výstupem je pravoúhlé napětí o amplitudě přímo úměrné kapacitě testované cely. Pravoúhlý signál z výstupu derivačního obvodu byl zpracován obvodem vytvářejícím absolutní hodnotu vstupního signálu, tj. byl převeden na stejnosměrný signál. Takto upravený signál byl zesílen, registrován a vyhodnocován v závislosti na složení roztoku v testované cele. Registrace signálu byla prováděna počítačem vybaveným universální měřicí deskou PCI-6024E a programem LabView (National Instruments, USA).



Obr. 2.4 Blokové schéma elektronického obvodu pro měření signálu z testované detekční cely. (1 – generátor trojúhelníkového napětí, 2 – testovaná cely, 3 – derivační obvod, 4 – převodník na absolutní hodnotu, 5 – zesilovač, 6 – výstup k počítači).

Skutečnost, že při tomto způsobu měření se testovaná cely chová do značné míry jako kapacita je demonstrováno na obr. 2.5, kde je vidět průběh vstupního trojúhelníkového napětí. Trojúhelníkovité napětí je, po zpracování derivačním obvodem s testovanou celou ve vstupu, převedeno na napětí pravoúhlé o amplitudě závislé na kapacitě cely.



Obr. 2.5 Záznam z osciloskopu: horní stopa – vstupní trojúhelníkové napětí, dolní stopa – napětí na výstupu derivačního zesilovače (vzorek - destilovaná voda, $E_i = 8V$, $f = 10 \text{ kHz}$, měřeno v kontrolním bodě obvodu TP2).

Detekční cela samozřejmě není čistou kapacitou, spíše ji lze popsat náhradním obvodem tvořeným kapacitními a odporovými komponentami, viz dále kap. 4. Z obr. 2.5 však plyne, že za určitých experimentálních podmínek kapacitní komponenta převažuje. Pokud by se dominantně projevovala odporová složka, pracoval by obvod jako invertující zesilovač. Na výstupu by bylo stejné trojúhelníkové napětí jako na vstupu a jeho amplituda by byla rovna součinu vstupní amplitudy a zesílení obvodu (to je rovno podílu zpětnovazebního a vstupního rezistoru jímž je testovaná cela).

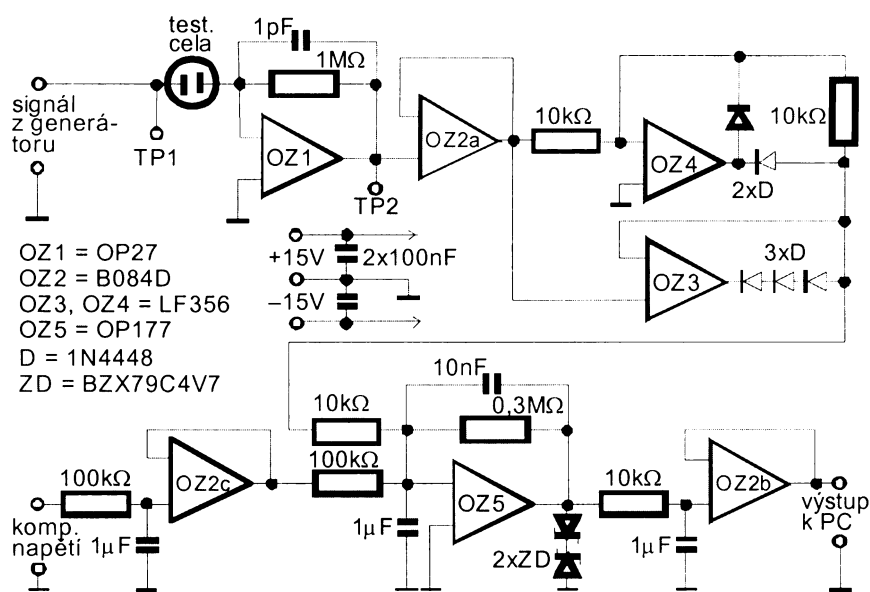
Podrobné schéma měřicího obvodu je na obr. 2.6. Operační zesilovač OZ1 je zapojen jako derivační zesilovač. K zlepšení stability derivačního obvodu byl do zpětné vazby (tvořené rezistorem $R_f = 1M\Omega$) paralelně zařazen stabilizační kondenzátor ($C_f = 1 \text{ pF}$) za účelem omezení frekvenčního rozsahu obvodu (zlepšení šumových vlastností OZ1); mezní zpracovávaná frekvence, f_m , je rovna

$$f_m = \frac{1}{2\pi R_f C_f} \quad (2.2)$$

Ze vztahu (2.2) vyplývá pro používaný obvod hodnota mezní frekvence $f_m \cong 160 \text{ kHz}$. Jak bude dále dokumentováno, signál z derivačního obvodu roste lineárně s růstem frekvence až do hodnoty této mezní frekvence a pro vyšší hodnoty

frekvence klesá (obvod pak pracuje jako integrátor⁵⁰). Používány byly proto frekvence nižší než frekvence mezní.

Zesilovače OZ3 a OZ4 tvoří obvod absolutní hodnoty a zesilovač OZ5 je standardním zesilovačem napětí zapojeným jako sečítací zesilovač, aby bylo možno odečíst signál pozadí. Zesilovače OZ2 impedančně přizpůsobují jednotlivé části obvodu. Detekční cela a celá elektronická část měřicího obvodu byly umístěny ve Faradayově kleci.



Obr. 2.6 Podrobné schéma používaného měřicího obvodu. (OZ1 – operační zesilovač zapojený jako derivační, OZ2 – impedanční převodník, OZ3, OZ4 – převodník na absolutní hodnotu, OZ5 – zesilovač napětí, D – dioda, ZD – Zenerova dioda, TP – kontrolní bod).

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Zjišťování parametrů měřicí aparatury

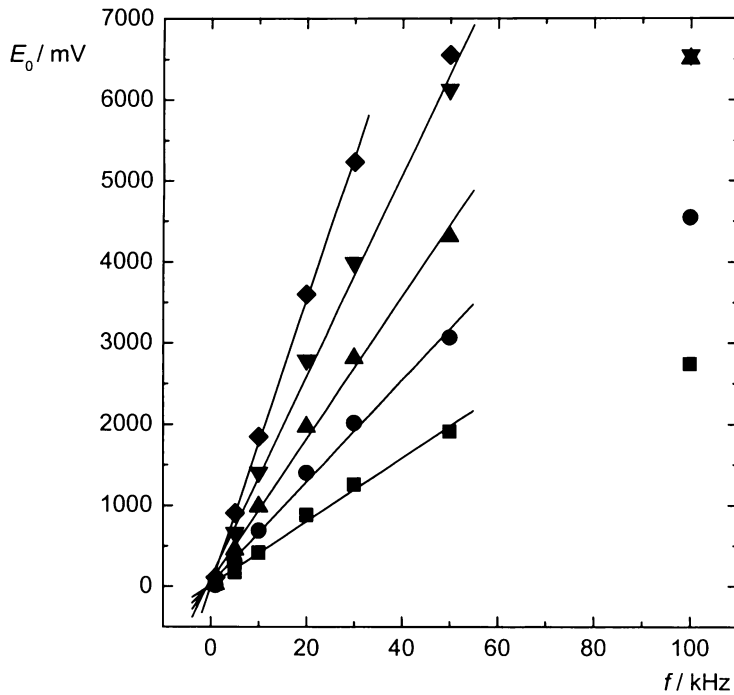
3.1.1 Kalibrace průtokové rychlosti dávkovací pumpy

Kalibrace byla prováděna pro ověření vztahu mezi údajem na displeji pumpy (nastavená rychlost) se skutečnou hodnotou průtokové rychlosti. Pro kalibraci byla použita kalibrovaná pipeta na 200 μl . Na dávkovací pumpě byla nastavena postupně průtoková rychlost, v , 150, 100 a 50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ a byl zaznamenáván čas t , za který se meniskus deionizované vody v pipetě posunul o 20 μl . Výsledky byly statisticky zpracovány a otestovány na odlehlost⁵¹. Pro nastavenou rychlost 150 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ byla experimentálně zjištěná rychlost $v_{\text{exp}} = 136 \pm 1 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, pro 100 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ $v_{\text{exp}} = 93 \pm 3 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ a pro 50 $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ $v_{\text{exp}} = 48 \pm 2 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Ve všech případech byl rozdíl mezi údajem na displeji pumpy a skutečnou rychlostí, v_{exp} , menší než 10%, proto nebyla zaváděna žádná korekce a za skutečnou průtokovou rychlost byla považována hodnota na displeji pumpy.

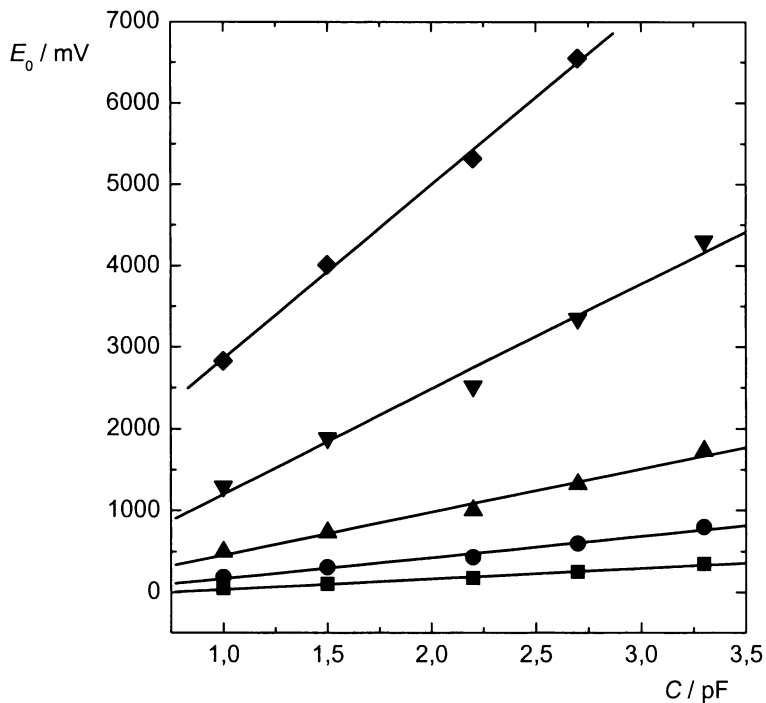
3.1.2 Kalibrace elektronického měřicího obvodu

Tato kalibrace byla prováděna proto, aby určité hodnotě změřeného výstupního napětí E_0 bylo možno přiřadit určitou hodnotu kapacity C detekční cely. Za tím účelem byla měrná cela v elektronickém měřicím obvodu nahrazena kondenzátorem o známé kapacitě (1; 1,5; 2,2; 2,7; 3,3 pF) a byl měřen výstupní signál pro různé frekvence vkládaného trojúhelníkového napětí. Byla zjištěna lineární závislost mezi výstupním signálem E_0 a frekvencí f (obr. 3.1) a to taková, že s růstem kapacity kondenzátoru rostla odezva do pozitivních hodnot. Při frekvencích asi od 100 kHz docházelo k odklonu závislosti od linearitu v důsledku přibližování se k mezní frekvenci, viz rov. (2.2).

Ze změřených závislostí E_0 na frekvenci pro různé amplitudy vstupního napětí a různé kondenzátory byly sestrojeny závislosti E_0 na kapacitě kondenzátoru pro různé hodnoty dE_i/dt (hodnota dE_i/dt je rovna součinu amplitudy a frekvence), viz obr. 3.2.



Obr. 3.1 Závislost výstupního signálu E_0 na frekvenci f pro kondenzátory s kapacitou 1 pF (■); 1,5 pF (●); 2,2 pF (▲); 2,7 pF (▼); 3,3 pF (◆). ($E_i = 1$ V).



Obr. 3.2 Graf závislosti odezvy E_0 na kapacitě C kalibračních kondenzátorů pro různé hodnoty dE_i/dt . Pro hodnotu $dE_i/dt = 2000$ (■); 4000 (●); 8000 (▲); 20000 (▼); 40000 $V \cdot s^{-1}$ (◆).

Z obr. 3.2 je patrné, že výstupní signál E_0 je lineárně závislý na kapacitě kondenzátoru C , což odpovídá teoretickému předpokladu (viz rov. 1.7). Směrnice S_1 [mV.pF⁻¹] těchto závislostí představuje citlivost detekce pro určitou hodnotu dE_i/dt [V.s⁻¹]:

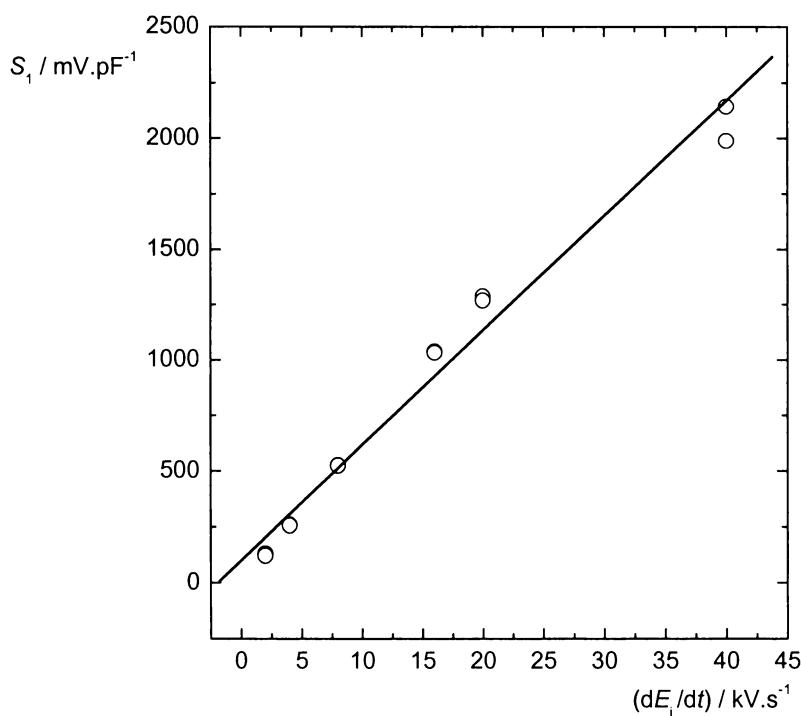
$$S_1 = \frac{E_0}{C}. \quad (3.1)$$

Z rov. (3.1) již lze odvodit hledaný kalibrační vztah umožňující z hodnoty změřeného napětí určit kapacitu, $C[\text{pF}] = E_0[\text{mV}]/S_1$. Tento vztah však platí pouze pro jedinou hodnotu dE_i/dt , pro níž byla zjištěna směrnice S_1 . Kalibrační vztah lze zobecnit; pro směrnici S lineární závislosti citlivosti detekce S_1 na hodnotě dE_i/dt (obr. 3.3) platí

$$S = \frac{S_1}{\frac{dE_i}{dt}} = \frac{\frac{E_0}{C}}{\frac{dE_i}{dt}}, \quad (3.2)$$

odkud

$$C = \frac{E_0}{S \cdot \frac{dE_i}{dt}}. \quad (3.3)$$



Obr. 3.3. Závislost citlivosti detekce S_1 na dE_i/dt .

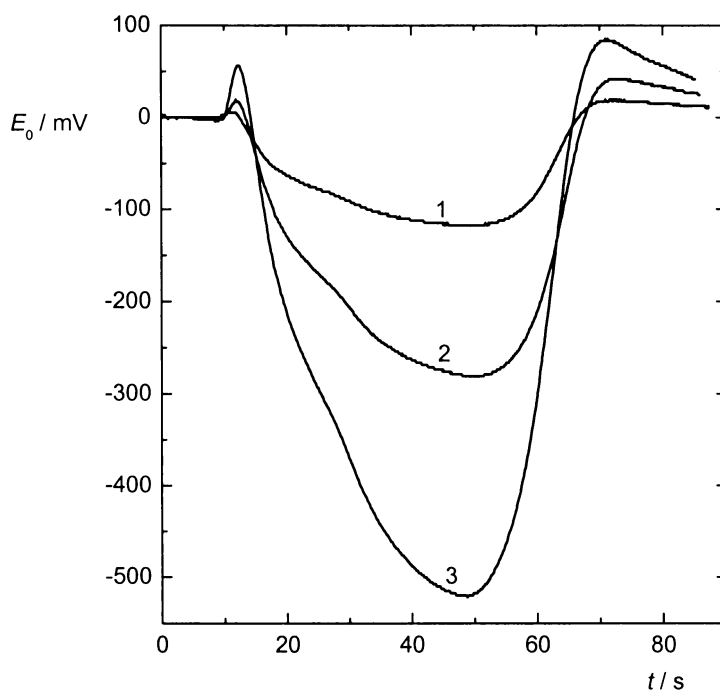
Z grafu na obr. 3.3 byla určena směrnice $S = 0,052 \text{ [(mV}\cdot\text{pF}^{-1})/(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})]$, takže ze změřené odezvy E_0 v mV lze určit kapacitu detekční cely C v pF pro libovolnou hodnotu parametrů trojúhelníkového vstupního napětí dE_i/dt , v jednotkách $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, z kalibračního vztahu (3.4).

$$C = \frac{E_0}{0,052 \cdot \frac{dE_i}{dt}}. \quad (3.4)$$

3.2 Testování detektoru pomocí roztoků KCl

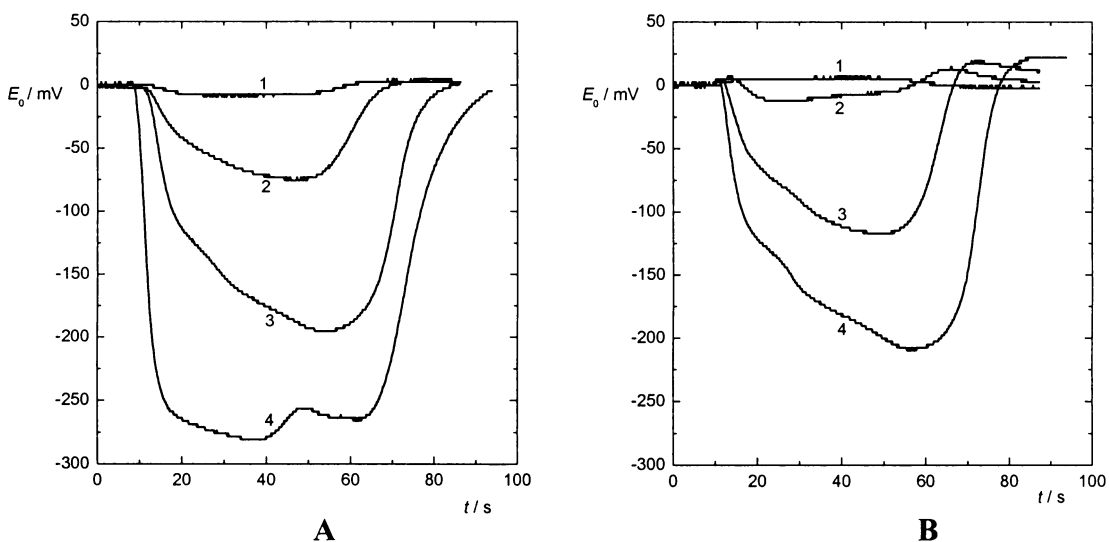
3.2.1 Závislost signálu detektoru na amplitudě

Pro určení optimální amplitudy byl měřen $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztok KCl při frekvenci 5 kHz pro vybrané amplitudy. Bylo zjištěno, že s rostoucí amplitudou se zvětšuje měřený signál. Pro ilustraci jsou uvedeny příklady odezev na obr. 3.4. V přítomnosti KCl odezva oproti odezvě odpovídající nosnému roztoku – vodě, klesá, to znamená, že kapacita cely rovněž klesá. Předpokládáme-li, že anorganické soli snižují permitivitu rozpouštědel⁵², bude i kapacita cely a tudíž i výstupní signál pro roztok KCl nižší než pro čistou vodu. To je také v souladu s rovnicí (1.11).



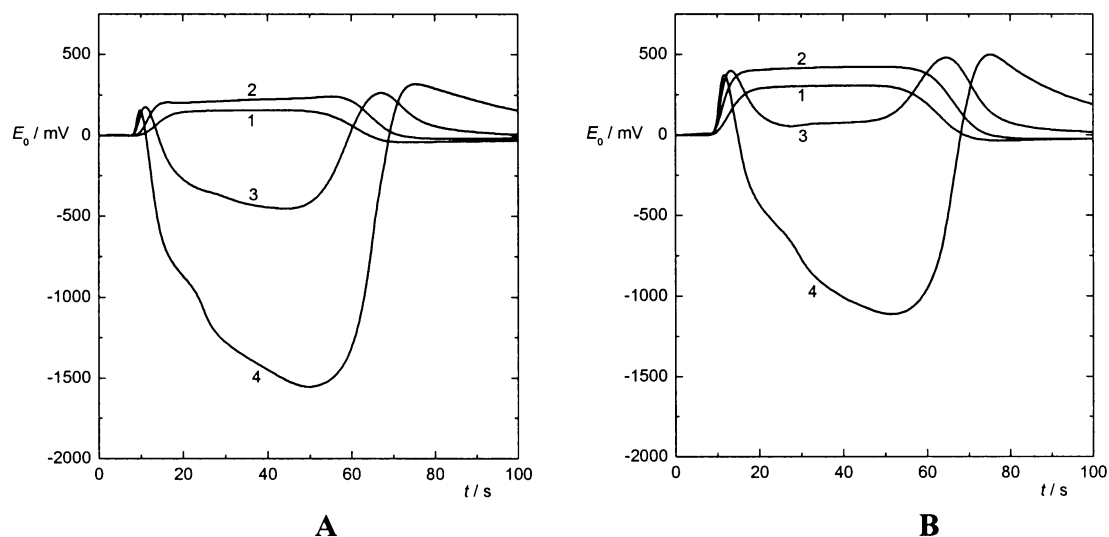
Obr. 3.4 Odezvy detektoru na nadávkovaný roztok $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztok KCl při frekvenci 5 kHz pro amplitudy vkládaného napětí 1,6 V (1), 4 V (2) a 8 V (3).

Dle teorie, viz rovnice (1.7), by pro určitou kapacitu C měl být výstupní signál stejný, pokud je použita stejná hodnota $dE_i/dt = E_i \cdot f$. Experimentálně tento předpoklad potvrzen nebyl. Na obr. 3.5 A, B a na obr. 3.6 A, B je vidět, že pro stejné hodnoty $dE_i/dt = 8000$, resp. $80\,000\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, avšak realizované různou frekvencí a amplitudou, jsou velikost i charakter signálu jiné. (Pro názornější porovnání signálů bylo na obr. 3.5 a obr. 3.6 zvoleno stejné měřítko osy y).



Obr. 3.5 Odezvy detektoru pro hodnotu $dE_i/dt = 8\,000\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ pro koncentrace KCl $1\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (1), $1\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2), $1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (3), $1\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (4).

A – amplituda 8 V, frekvence 1 kHz, B – amplituda 1,6 V, frekvence 5 kHz.



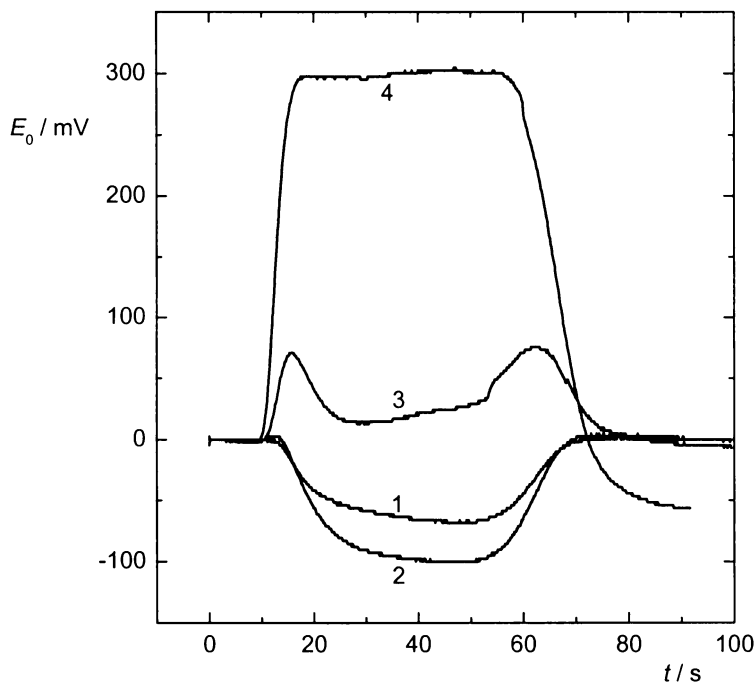
Obr. 3.6 Odezvy detektoru pro hodnotu $dE_i/dt = 80\,000\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ pro koncentrace KCl $1\cdot 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (1), $1\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2), $1\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (3), $1\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (4).

A – amplituda 8 V, frekvence 10 kHz, B – amplituda 4 V, frekvence 20 kHz.

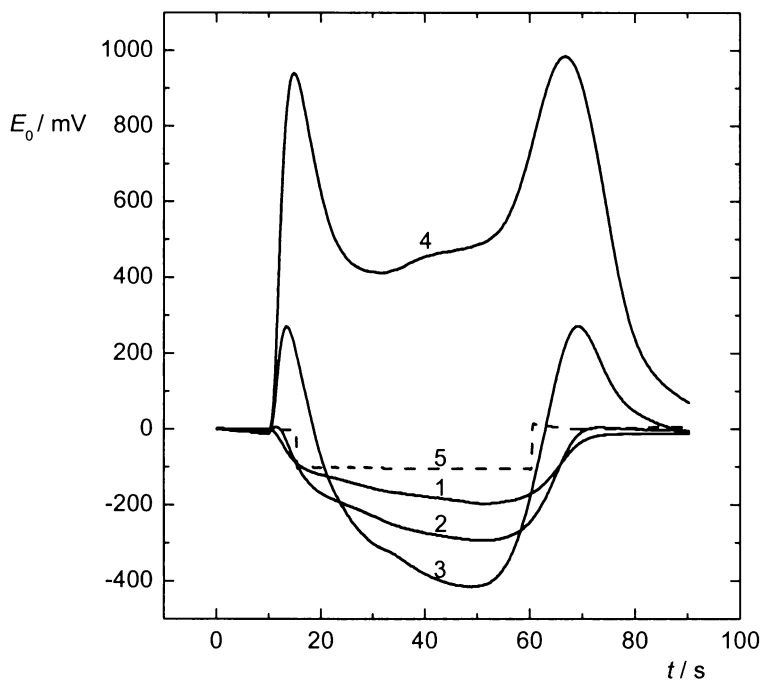
V tomto případě je již vidět, že chování detekční cely je výrazně odlišné od chování, které by odpovídalo prvotnímu modelu v němž je cela reprezentována především kapacitou. Mění se nejen velikost odezvy, ale i její směr. Je zřejmé, že frekvence bude mít na charakter odezvy výrazný vliv, což je u bezkontaktních impedančních detekcí běžné. **Pro další měření byla používána amplituda vstupního signálu 8 V.**

3.2.2 Závislost signálu detektoru na frekvenci

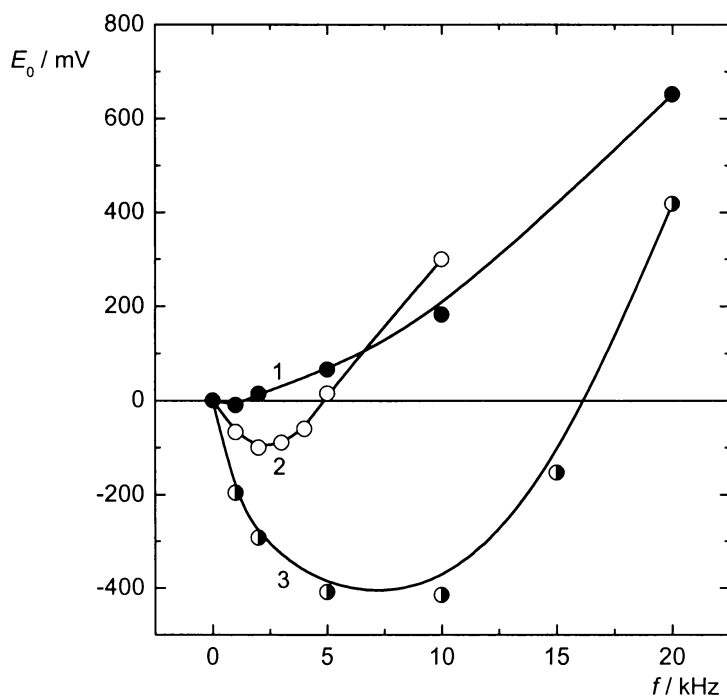
Pro testování detektoru byly použity roztoky KCl o koncentracích $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$. Do toku mobilní fáze (deionizovaná voda) byl dávkován vzorek, roztok KCl. Rychlost dávkování v tomto experimentu byla $80 \mu\text{l.min}^{-1}$. Výstupní signál detektoru byl měřen pro různé frekvence při amplitudě vstupního signálu $E_i = 8 \text{ V}$. Odezvy pro roztok $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ KCl jsou na obr. 3.7 a pro roztok $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ KCl na obr. 3.8. Závislost hodnot výstupního signálu (odečítané v čase, kdy detektorem procházel střed zóny analytu) na frekvenci je na obr. 3.9 pro roztoky KCl.



Obr. 3.7 Výstupní signály pro roztok $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ KCl při frekvenci 1 kHz (1), 2 kHz (2), 5 kHz (3), 10 kHz (4).



Obr. 3.8 Výstupní signály pro roztok $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl při frekvenci 1 kHz (1), 2 kHz (2), 10 kHz (3), 20 kHz (4). Odezva na nadávkovaný vzduch při 20 kHz (5).



Obr. 3.9 Frekvenční závislost odezvy pro roztoky KCl s koncentrací $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (1); $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2); $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (3).

Z uvedených závislostí je zřejmý komplexní charakter odezvy závislý na frekvenci. Při nízkých frekvencích odezva roste do záporných hodnot (tj. signál je nižší než v případě, kdy je v detekční cele nosný roztok – deionizovaná voda). Při vyšších frekvencích se mění směr odezvy a signál roste do kladných hodnot. Kritická frekvence, při níž dochází ke změně směru odezvy je tím nižší, čím nižší je vodivost roztoku. Podrobněji je tento efekt (a rovněž pozorované překřivení registrovaného signálu) diskutován v kapitole 4. Z těchto měření vyplývá pro analytické využití změn kapacitních vlastností detekční cely, že je nutno používat nízkých frekvencí vstupního signálu, aby dominantním parametrem ovlivňujícím signál byla kapacita. To se projevuje tím, že odezva monotónně roste do záporných hodnot. **Pro další měření byla používána frekvence vstupního signálu 1 kHz, pokud není uvedeno jinak.**

3.2.3 Závislost signálu na průtokové rychlosti dávkovací pumpy

Pro ověření, zda charakter signálu není závislý na průtokové rychlosti, byl dávkován $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok KCl při různých průtokových rychlostech dávkovací pumpy. Pracovní frekvence 10 kHz zde byla zvolena na základě předchozího experimentu, kdy byla pro uvedenou koncentraci KCl při této frekvenci vysoká hodnota odezvy určovaná především kapacitní komponentou, obr. 3.8. Z výsledků experimentu (tab. 3.1) je patrné, že s rostoucí průtokovou rychlostí odezva mírně klesá.

Nebyla pozorována žádná změna v charakteru odezvy a průměrná hodnota signálů činila $-445 \pm 28 \text{ mV}$. Jako pracovní rychlost pro další experimenty byla zvolena průtoková rychlost $80 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Při této rychlosti netrvá analýza příliš dlouho a odezva je větší než u vyšších rychlostí. Pokles signálu s růstem průtokové rychlosti je zřejmě způsoben změnou disperse dávkované zóny, jak je také vidět z obr. 3.8 ve srovnání odezev vzorku křivky (1) – (4) s křivkou (5), kdy byl nadávkován vzduch, procházející systémem prakticky bez disperse.

Tabulka 3.1 Závislost výstupního signálu na použité průtokové rychlosti v . (V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty výstupního signálu, relativní směrodatné odchylky se pohybovaly do 11%).

v $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$	$-E_0$ mV
40	476
80	466
100	433
140	430
200	421

3.2.4 Závislost signálu na koncentraci KCl

Při optimalizovaných podmínkách ($f = 1$ kHz, $E_i = 8$ V, $v = 80$ $\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) byla studována závislost odezvy na koncentraci KCl. Do toku mobilní fáze (deionizovaná voda) byl dávkován vzorek, roztok KCl o různých koncentracích c , které jsou spolu s odpovídajícími specifickými vodivostmi κ uvedeny v tab. 3.2. Testované roztoky byly připravovány ředěním zásobního roztoku $1 \cdot 10^{-2}$ mol.dm⁻³ KCl, který byl získán rozpuštěním přesně odváženého množství KCl v deionizované vodě. Každý pracovní den byly připravovány čerstvé testované roztoky.

Závislost velikosti odezvy detektoru na vodivosti roztoku KCl je pro nízké vodivosti lineární, při vyšších vodivostech se citlivost detekce snižuje a závislost se zakřivuje, obr. 3.10. Lineární dynamický rozsah je 0,75 až 14,98 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Křivku lze rozdělit na dvě části. První, lineární část, je v rozsahu vodivostí 0,75 až 14,98 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, obr. 3.11, a platí pro ni rovnice regrese (3.6) s koeficientem spolehlivosti $R^2 = 0,9842$. Ve složených závorkách jsou v rovnicích (3.6) a (3.7) uvedeny standardní odchylky. Po statistickém vyhodnocení významnosti úseku (nulová hodnota úseku leží uvnitř intervalu spolehlivosti) a matematické úpravě má vztah mezi zjišťovanou měrnou vodivostí a měřeným signálem tvar (3.6a).

$$E_0 = -5,65 \{0,36\} \kappa - 1,39 \{3,00\} \quad (3.6)$$

$$\kappa = -E_0 / 5,65 \quad (3.6a)$$

Část kalibrační křivky, v rozsahu vodivostí 3,74 až 1410 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, obr. 3.12, je lineární po zlogaritmování a platí pro ni regresní rovnice (3.7) s koeficientem spolehlivosti $R^2 = 0,9796$, po úpravě má rovnice tvar (3.7a) resp. (3.7b).

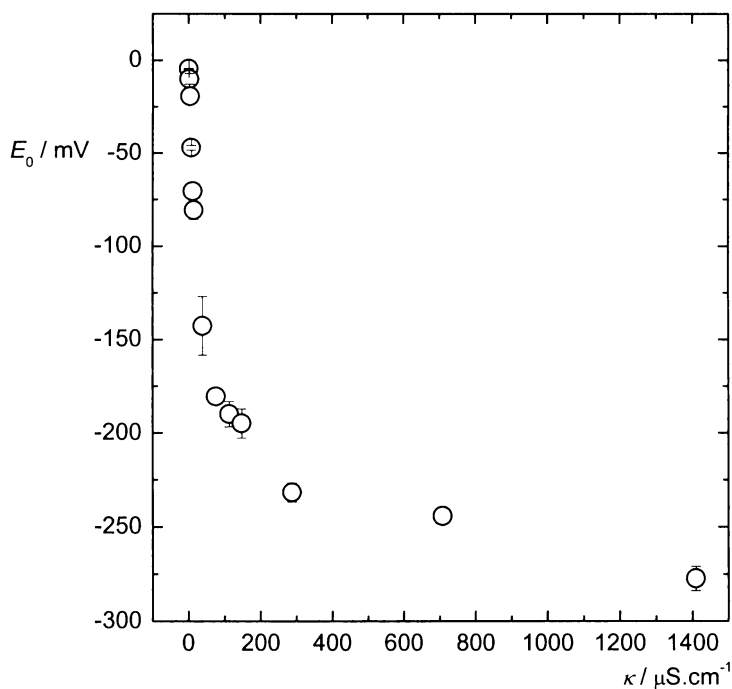
$$E_0 = -103,0 \{5,0\} \log \kappa + 32,9 \{9,8\} \quad (3.7)$$

$$\log \kappa = (E_0 - 32,9) / 103,0 \quad (3.7a)$$

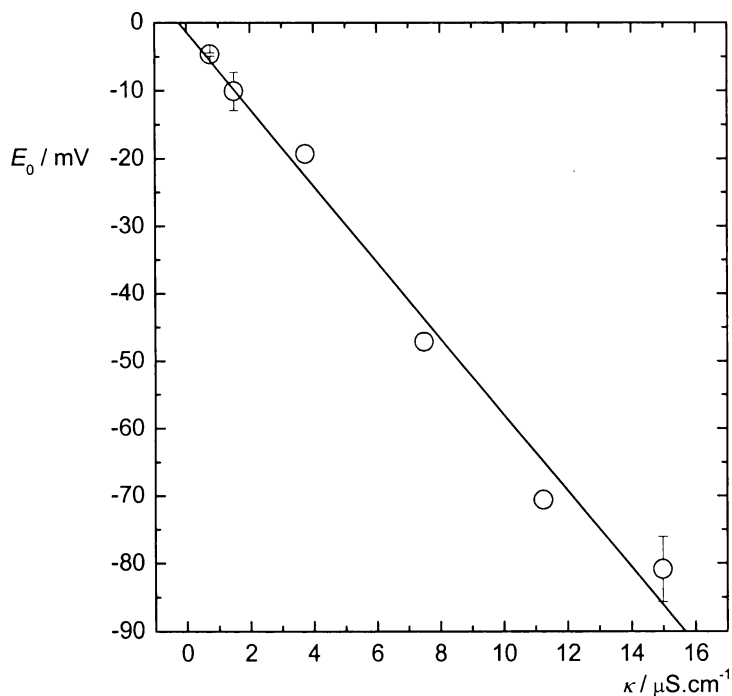
$$\kappa = 10^{-(E_0 - 32,9) / 103,0} \quad (3.7b)$$

Tabulka 3.2 Koncentrace c a měrné vodivosti κ (cit.⁵³) roztoků KCl a odpovídající odezvy detektoru E_0 . V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty odezev s jejich směrodatnými odchylkami s_{REL} ; počet měření, ze kterých byly výsledky vyhodnoceny a časové rozmezí, po které byly signály sledovány.

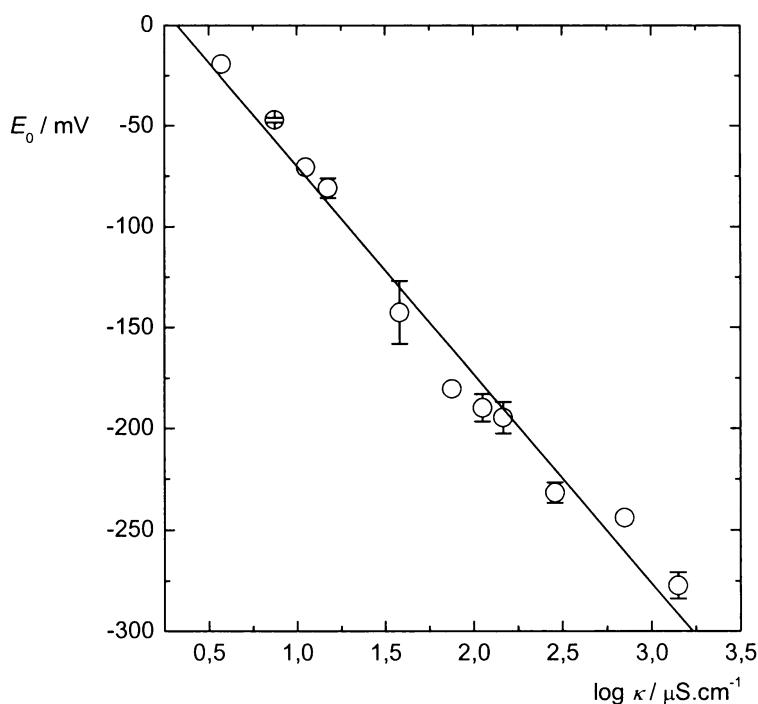
c mol.l ⁻¹	κ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$-E_0$ mV	s_{REL} %	Počet měření	Časové rozmezí dny
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,749	5	6	7	2
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,498	10	39	13	35
$2,5 \cdot 10^{-5}$	3,745	19	0	2	1
$5,0 \cdot 10^{-5}$	7,490	47	3	5	1
$7,5 \cdot 10^{-5}$	11,24	71	0	2	1
$1,0 \cdot 10^{-4}$	14,98	81	8	13	35
$2,5 \cdot 10^{-4}$	38,21	143	1	2	1
$5,0 \cdot 10^{-4}$	75,67	180	0	2	1
$7,5 \cdot 10^{-4}$	112,4	190	5	10	2
$1,0 \cdot 10^{-3}$	147,0	195	6	15	35
$2,0 \cdot 10^{-3}$	287,6	232	3	9	2
$5,0 \cdot 10^{-3}$	708,0	245	0	2	1
$1,0 \cdot 10^{-2}$	1410	277	3	11	35



Obr. 3.10 Kalibrační závislost odezvy detektoru E_0 na vodivosti roztoků KCl pro celý testovaný obor vodivostí (experimentální podmínky: $E_i = 8 \text{ V}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $\nu = 80 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$).



Obr. 3.11 Lineární část kalibrační křivky KCl (rozsah vodivostí 0,75 až $14,98 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, experimentální podmínky: $E_i = 8 \text{ V}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $\nu = 80 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$).

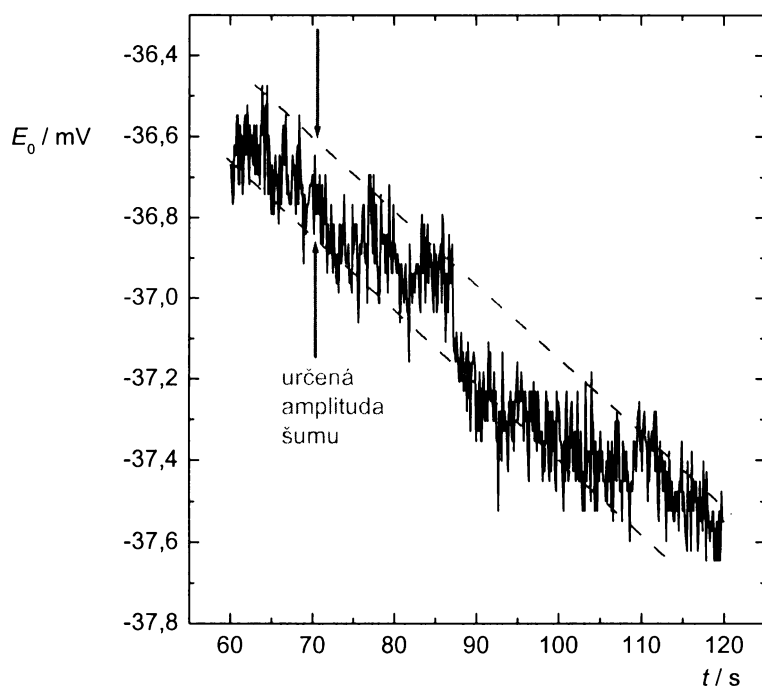


Obr. 3.12 Semilogaritmický graf závislosti odezvy detektoru E_0 na logaritmu vodivosti KCl (rozsah vodivosti 3,74 až 1410 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, experimentální podmínky: $E_i = 8\text{V}$, $f = 1\text{kHz}$, $\nu = 80 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.2.5 Šumové vlastnosti detektoru

K určení detekčních limitů detektoru bylo potřeba zjistit amplitudu šumu. Průměrná hodnota amplitudy šumu byla zjišťována po dobu 60 s způsobem uvedeným na obr. 3.13. Určená hodnota 0,25 mV je prakticky shodná s rozlišovací schopností použité měřicí desky v počítači. Z nastaveného rozsahu na měřicí desce v počítači 1 V a rozlišení 12 bit, plyne, že registrační zařízení rozlišuje signály o minimální velikosti $1/2^{12} = 0,000244 \text{ V}$.

Hodnota 0,25 mV byla použita dále pro výpočty detekčního limitu detektoru. Zjištěné základní analytické charakteristiky jsou shrnuty v tab. 3.3.



Obr. 3.13 Určení amplitudy šumu. (Experimentální podmínky: deionizovaná voda, $\nu = 80 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, $E_i = 8 \text{ V}$, $f = 1 \text{ kHz}$).

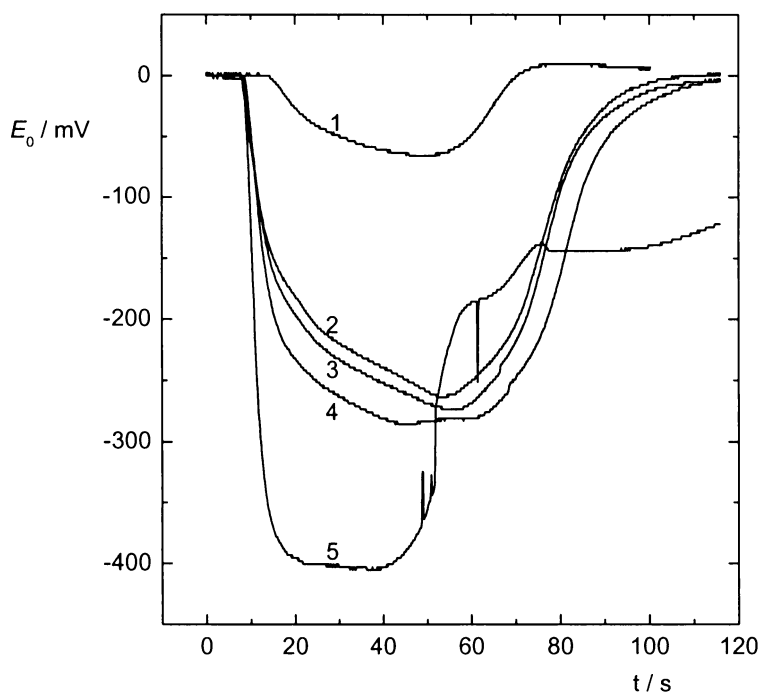
Tabulka 3.3 Základní charakteristiky detekční cely v kapacitním zapojení, pro frekvenci 1 kHz a amplitudu 8 V, vyhodnocené z lineární části koncentrační (vodivostní) závislosti roztoků KCl. Ve složených závorkách jsou uvedeny hodnoty standardních odchylek. V pravém sloupci je srovnání se stejným typem detekční cely ve vodivostní zapojení ³⁵.

Parametr	Kapacitní zapojení detektoru	Vodivostní zapojení detektoru
Experimentální podmínky	$E_i = 8 \text{ V}, f = 1 \text{ kHz}$	$E_i = 14 \text{ V}, f = 100 \text{ kHz}$
Směrnice	$5,65 \{0,36\} \cdot 10^4 \text{ mV}\cdot\text{m}\cdot\text{S}^{-1}$	$2,15 \{0,057\} \cdot 10^6 \text{ nA}\cdot\text{m}\cdot\text{S}^{-1}$
Úsek	$-1,39 \{3,00\} \text{ mV}$	$-8,7 \{19,1\} \text{ nA}$
Koeficient spolehlivosti	0,9921	0,9996
Mez detekce	$1,3 \cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
Lineární dynamický rozsah	$7,5 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-5} - 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$
Šum	0,25 mV	$3,53 \pm 1,07 \text{ nA}$

Při porovnání základních detekčních charakteristik drátkového detektoru v kapacitním a vodivostním zapojení lze vidět, že se významně neliší. Mez detekce byla u vodivostního zapojení nižší jen asi třikrát, lineární dynamický rozsah se téměř neliší. Ze směrnice regresních přímek nelze srovnat citlivost obou detektorů, jelikož se jedná o jiný typ detekce a směrnice je v jiných jednotkách.

3.3 Testování detektoru na reálných vzorcích vod

Pro testování detektoru v tomto experimentu byly použity balené stolní a minerální vody, vodovodní a destilovaná voda. Vzorky byly testovány za optimálních podmínek určených pro roztoky KCl, tzn. při frekvenci 1 kHz, amplitudě 8 V a průtokové rychlosti dávkovací pumpy $80 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Odezvy testovaných vzorků vod jsou na obr. 3.14.



Obr. 3.14 Odezvy různých typů vod testovaných při frekvenci 1 kHz a amplitudě 8 V. Destilovaná voda (1), vodovodní voda (2), Bonaqua (3), Mattoni (4), Poděbradka (5).

Z hodnot odezev vzorků vod byla, pomocí regresních rovnic kalibrační křivky KCl (3.6a) a (3.7a), zjištěna jejich specifická vodivost κ_{kk} , viz tab. 3.4, přičemž specifická vodivost destilované vody byla počítána z rovnice (3.6a) a specifické vodivosti ostatních vzorků vod z rovnice (3.7b). Specifická vodivost vzorku Poděbradky byla pouze odhadnuta, jelikož její odezva je mimo experimentální rozsah kalibrační křivky, proto je v tabulce uvedena v závorce. U těchto vzorků byla také stanovena vodivost jinou, nezávislou metodou (vyhodnocením impedančních spekter změřených na potenciogalvanostatu PGSTAT 30 s impedanční jednotkou FRA-2, Eco Chemie, Holandsko). Hodnoty této vodivosti κ_{imp} jsou také zaznamenány v tab. 3.4.

Tabulka 3.4 Odezvy E_0 vzorků vod a jejich specifické vodivosti, získané z kalibrační křivky KCl κ_{kk} a pomocí impedančních spekter κ_{imp} ($S_{REL}(\kappa_{kk}) = 1 - 8 \%$, $S_{REL}(\kappa_{imp}) = 0,1 - 4\%$). Celkový obsah iontů byl získán z dokumentace výrobců vod.

Vzorek voda	obsah iontů mg.dm^{-3}	$-E_0$ mV	κ_{kk} $\mu\text{S.cm}^{-1}$	κ_{imp} $\mu\text{S.cm}^{-1}$
destilovaná	—	72	13	13
vodovodní	—	258	667	421
Bonaqua	377	272	918	525
Mattoni	767	287	1285	766
Poděbradka	2844	405	(17968)	2458

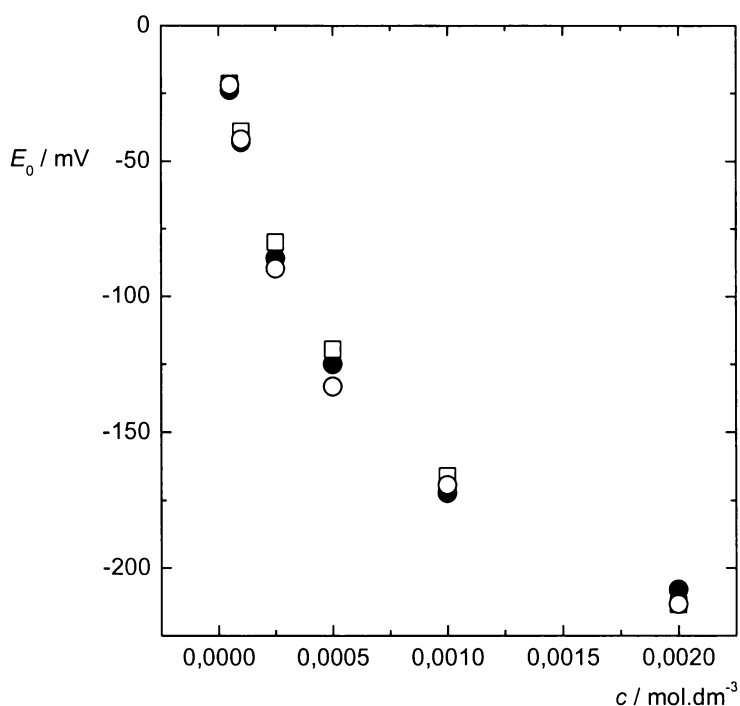
Při srovnání hodnot specifických vodivostí, získaných při měření testovaným detektorem a pomocí impedanční spektroskopie, je vidět jistý rozdíl mezi hodnotami vodivostí již u vodovodní vody. Tento rozdíl roste s vodivostí vody a je s velkou pravděpodobností způsobený tím, že na signálu z testovaného detektoru se podílí jak vodivostní, tak i kapacitní komponenta detekční cely, zatímco impedanční spektroskopie umožňuje v daném uspořádání stanovit pouze složku vodivostní.

Pro vysvětlení pozorovaných rozdílů bylo předpokládáno, že nejen vodivost, ale i permitivita jsou ve vzorku ovlivňovány různými solemi různě. Kalibrační křivku stanovenou pro jednu sůl (zde KCl) tudíž nelze zobecnit a testovaná detekční

cela se za těchto podmínek nedá použít pro jednoznačné stanovení vodivosti pitných vod, resp. vzorků obsahujících více druhů iontů. Orientačně bylo proto testováno, jak ovlivňují signál sole různých typů.

3.3.1 Vliv různých solí na odezvu detektoru

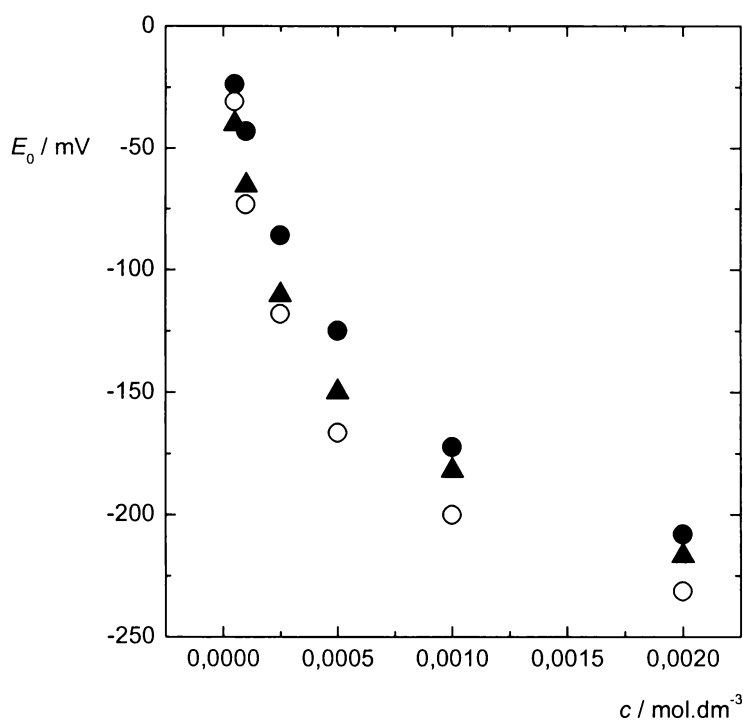
Protože detekční cela může reagovat na různé ionty různým způsobem, byly studovány odezvy na roztoky vybraných solí. Především se jednalo o chloridy alkalických kovů, jejichž kationy ovlivňují permitivitu v následujícím pořadí⁵⁴: $\text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Na obr. 3.15 jsou uvedeny závislosti výstupního signálu na koncentraci solí, každý bod byl proměřen třikrát a relativní směrodatná odchylka nepřesáhla hodnotu 5%.



Obr. 3.15 Závislost výstupního signálu při 8V a 1 kHz na koncentraci vybraných solí, KCl (●); NaCl (□), CsCl (○).

Byl také sledován vliv síranu draselného a hořečnatého na signál, obr. 3.16. Jelikož síranové anionty jsou větší než chloridové a síran draselný obsahuje více částic než chlorid draselný při stejné koncentraci, lze předpokládat, že v případě

síranu bude více molekul vody tvořit hydratační obal disociovaných částic. U molekul vody tvořících hydratační obal nenastává polarizace vlivem elektrického pole a tak síranové aniony ovlivňují dielektrickou konstantu mnohem více než chloridové. Rozdíl je způsoben velikostí obou aniontů, kdy větší aniont má kolem sebe větší hydratační obal než chloridový a tudíž se zmenší počet molekul vody, které by se v roztoku mohly volně orientovat. Permittivita je proto ovlivněna více než v případě chloridů. Větší vliv na permitivitu síranových anionů oproti chloridovým byl také potvrzen Barthelem a Buchnerem⁵⁵.



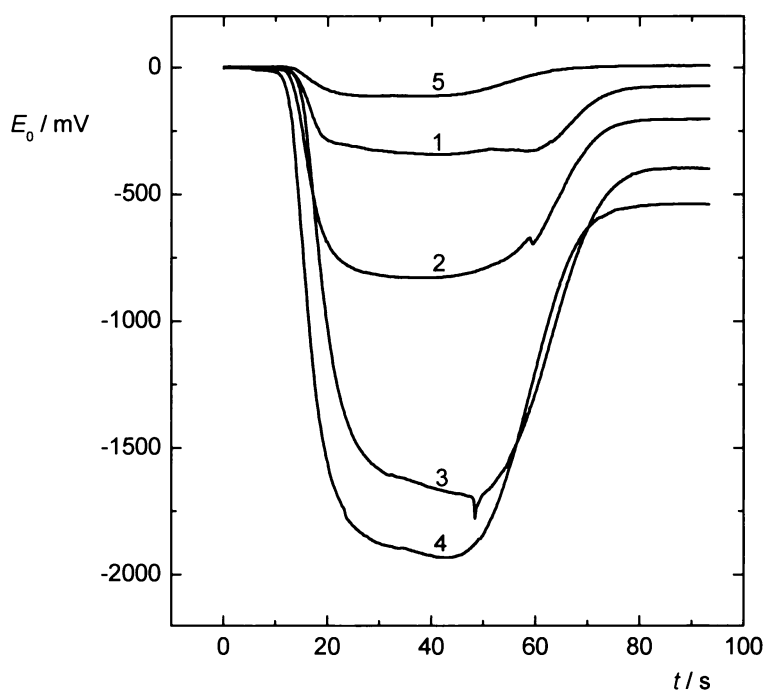
Obr. 3.16 Závislost výstupního signálu při 8V a 1 kHz na koncentraci vybraných solí, KCl (●); K₂SO₄ (○); MgSO₄ (▲).

Rozdíly v odezvách detektoru na různé soli nejsou významné. Z provedených měření je proto evidentní, že rozdíl v hodnotách vodivostí různých vod stanovených testovaným detektorem a impedanční spektroskopií nelze vysvětlit přítomností různých typů solí ve vzorku. Dominantní příčinou rozdílů bude komplexní charakter odezvy testovaného detektoru, viz též kap. 4.

3.4 Testování detektoru pomocí vodných roztoků organických rozpouštědel

Kromě roztoků anorganických solí byl zkoumán také vliv látek neiontové povahy na měřený signál. Pro tento experiment byla použita organická rozpouštědla (methanol, dioxan, ethanol).

Nejdříve byla sledována závislost výstupního signálu na frekvenci vkládaného napětí při amplitudě 8 V pro směs methanol-voda v poměru 1:1 ($\epsilon(\text{měř}) = 57,7$), aby se zjistila optimální frekvence pro další experimenty, obr. 3.17.



Obr. 3.17 Výstupní signály 50%(V/V) roztoku methanolu při $E_i = 8$ V pro frekvence 20 kHz (1); 50 kHz (2); 100 kHz (3), 200 kHz (4), 500 kHz (5).

Signál v přítomnosti methanolu klesá oproti signálu registrovaném ve vodě v důsledku snížení hodnoty permitivity roztoku. Z frekvenční závislosti na obr. 3.17 je vidět, že výstupní signál klesá s rostoucí frekvencí až do frekvence 200 kHz. Toto snížení signálu odpovídá teoretickému vztahu (1.6), kde s rostoucí frekvencí f roste úhlová frekvence ω a kapacitance klesá. Mezní frekvence má podle vztahu (2.2) hodnotu přibližně 160 kHz.

Jako optimální frekvence pro studium organických rozpouštědel byla vybrána frekvence 100 kHz.

Závislost odezvy detektoru E_0 na koncentraci methanolu je na obr. 3.18. Složení testovaných vzorků, jejich příslušné permitivity a odpovídající hodnoty výstupních signálů jsou uvedeny v tab. 3.5. Protože na celkové měřené permitivitě vzorku $\varepsilon(\text{měř})$ se aditivně podílejí obě složky binární směsi (methanol-voda) s rozdílnými hodnotami permitivity, lze pro jednotlivé roztoky methanolu ve vodě spočítat hodnoty permitivity $\varepsilon(\text{měř})$ podle rovnic⁵⁶ (3.7) a (3.8):

$$\varepsilon(\text{měř}) = \varepsilon(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \varphi(\text{CH}_3\text{OH}) + \varepsilon(\text{H}_2\text{O}) \cdot \varphi(\text{H}_2\text{O}) \quad (3.7)$$

kde $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$ a $\varphi(\text{H}_2\text{O})$ jsou objemové zlomky příslušných složek směsi. V binární směsi platí rovnice (3.8).

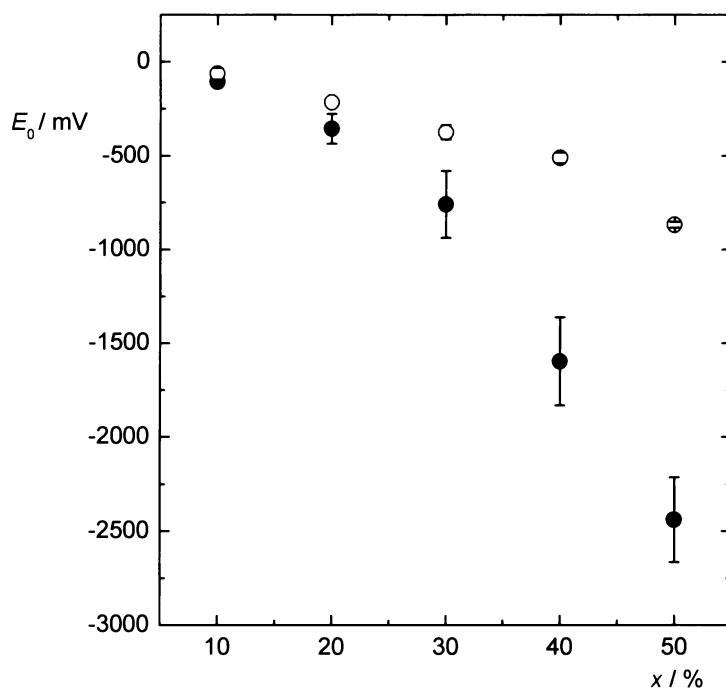
$$\varphi(\text{CH}_3\text{OH}) + \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1 \quad (3.8)$$

Tabulka 3.5 Složení testovaných vzorků methanolu (objemový zlomek methanolu, $\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$); molární koncentrace methanolu, $c(\text{CH}_3\text{OH})$; permitivita vzorku dle vztahů (3.7) a (3.8), $\varepsilon(\text{měř})$) a odpovídající průměrná odezva detektoru E_0 z 5 měření, $S_{\text{REL}} = 3 - 7\%$).

$\varphi(\text{CH}_3\text{OH})$ %	$c(\text{CH}_3\text{OH})$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\varepsilon(\text{měř})$	$-E_0$ mV
0,0	0,0	80,0	0
0,1	2,5	75,5	63
0,2	4,9	71,1	215
0,3	7,4	66,6	375
0,4	9,9	62,2	510
0,5	12,3	57,7	868
1,0	24,7	35,4	—

Hodnoty permitivit pro čisté složky uvádí literatura⁵⁷.

Byla sledována také závislost výstupního signálu pro roztoky dioxanu ve vodě, obr. 3.18. Složení testovaných roztoků je uvedeno v tab. 3.6.



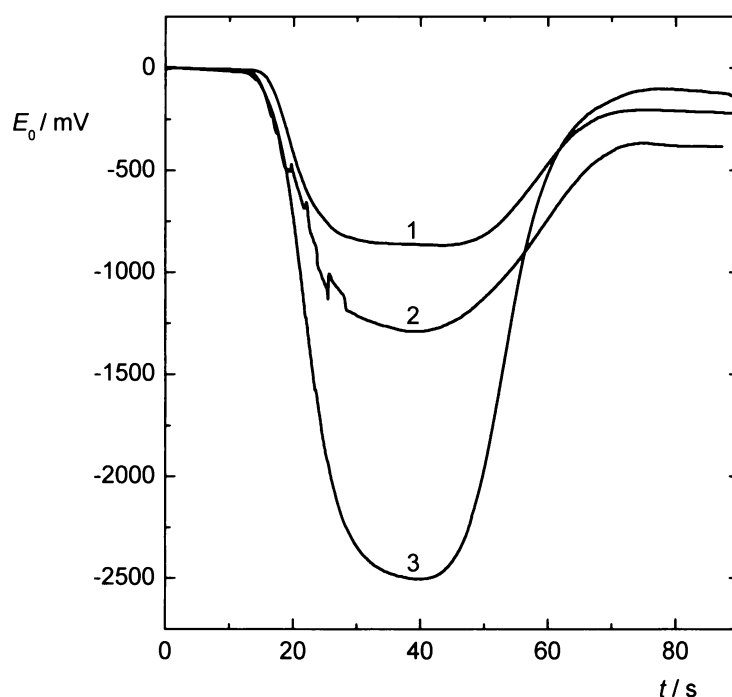
Obr. 3.18 Závislost odezvy detektoru E_0 při frekvenci 100 kHz na objemové koncentraci methanolu (○) a dioxanu (●).

Tabulka 3.6 Složení testovaných vzorků dioxanu (objemový zlomek dioxanu, $\varphi(\text{dioxan})$); molární koncentrace dioxanu, $c(\text{dioxan})$; permitivita vzorků⁵⁷, $\varepsilon(\text{tab})$; průměrná odezva detektoru E_0 ze 3 měření; $s_{\text{REL}} = 2 - 10\%$).

$\varphi(\text{dioxan})$	$c(\text{dioxan})$ mol.l ⁻¹	$\varepsilon(\text{tab})$	$-E_0$ mV
0,0	0,0	80,0	0
0,1	1,2	70,5	107
0,2	2,3	61,8	356
0,3	3,5	53,0	759
0,4	4,7	44,4	1597
0,5	5,9	35,6	2439
1,0	11,7	2,235	—

Z tabulek 3.5 a 3.6 je patrné, že s rostoucím objemovým zlomkem rozpouštědla, tzn. i rostoucí koncentrací, klesá permitivita a zároveň klesá i odezva E_0 . Z obr. 3.18

je vidět, že pro stejnou objemovou koncentraci rozpouštědel je hodnota výstupního signálu jiná. Nelze tedy provést obecnou kalibraci výstupních signálů v závislosti na objemovém procentu organického rozpouštědla. To také potvrdilo srovnání výstupních signálů vodných roztoků dioxanu a methanolu s roztokem ethanolu o stejném objemovém zlomku ($\varphi = 0,5$) při frekvenci 100 kHz, obr. 3.19. V tab. 3.7 jsou pro srovnání uvedeny molární a objemové koncentrace a permitivity použitých roztoků methanolu, dioxanu a ethanolu.

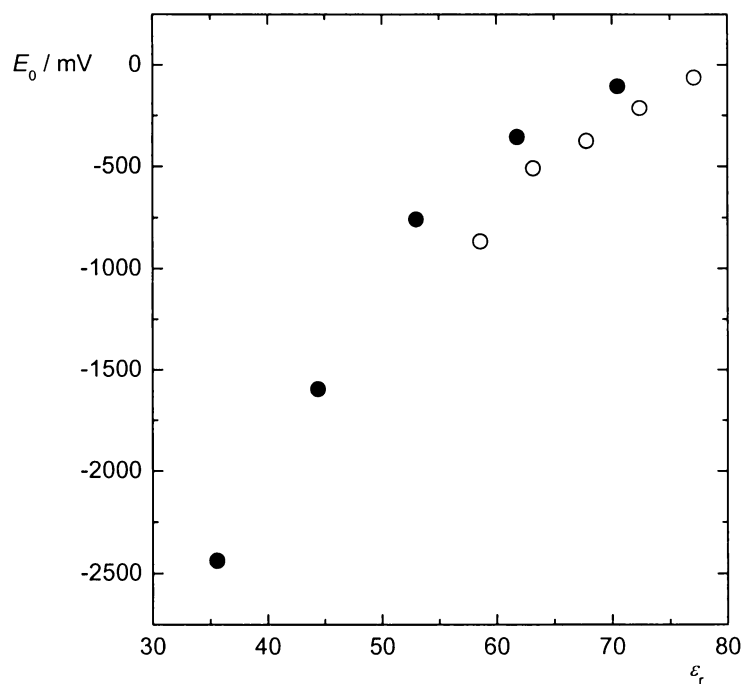


Obr. 3.19 Výstupní signály detektoru E_0 při frekvenci 100 kHz pro 50 % (V/V) roztoky methanolu (1), ethanolu (2) a dioxanu (3).

Tabulka 3.7 Složení vzorků methanolu, ethanolu a dioxanu (x – objemová koncentrace látky, c – molární koncentrace, $\epsilon(\text{tab})$ – permitivita vzorku, $\epsilon_r(\text{ethanol}) = 25,1$ (cit.⁵⁸)).

	x	c	$\epsilon(\text{tab})$
	%	mol.l ⁻¹	
methanol	50	12,3	58,6
ethanol	50	8,6	52,7
dioxan	50	5,9	35,6

S růstem obsahu rozpouštědla klesá permitivita a tím i výstupní signál, což odpovídá vztahu (1.11). Na obr. 3.20 je závislost odezvy na relativní permitivitě vodných roztoků methanolu a dioxanu. Pro roztoky těchto rozpouštědel jsou odezvy přibližně stejné. Je patrné, že na výstupním signálu organických rozpouštědel se zde dominantně podílí permitivita roztoku a tudíž kapacitní složka impedance.



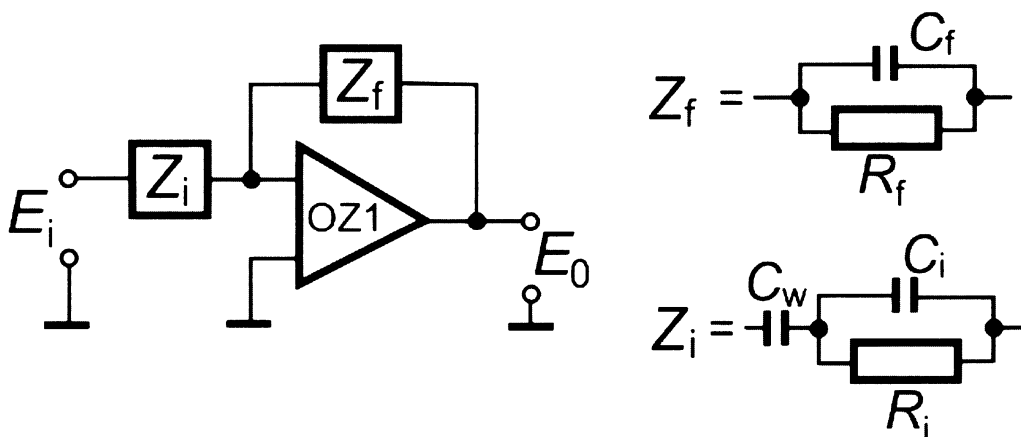
Obr. 3.20 Závislost odezvy na relativní permitivitě pro vodné roztoky methanolu (○) a dioxanu (●).

4 MODELOVÁNÍ ODEZEV DETEKTORU

Byl učiněn pokus teoreticky modelovat chování bezkontaktní impedanční cely s drátkovými elektrodami. Reálná detekční ceta je složitým systémem projevujícím se jako určitá impedance jako celek. Pro účely modelování jejího chování lze tuto impedanci popsat náhradním obvodem tvořeným jednotlivými komponentami, rezistory a kondenzátory. V reálné cele studovaného typu však nelze tyto jednotlivé komponenty jednoznačně vymezit a specifikovat. Je proto nutno používat řady zjednodušujících předpokladů a odhadů, takže je zřejmé, že výsledky modelových výpočtů popisují realitu pouze kvalitativně a přibližně.

4.1 Náhradní obvod detekční cely

Základem pro modelování odezev a jejich porovnání s odezvami experimentálními bylo obecné zapojení invertujícího operačního zesilovače. Jeho vlastnosti určují vstupní a zpětnovazební impedance, viz obr. 4.1.



Obr. 4.1 Schéma invertujícího zapojení OZ a struktura zpětnovazební, Z_f , a vstupní, Z_i , impedance použité pro modelování odezev impedančního drátkového detektoru. (C_f , R_f – zpětnovazební kapacita a odpor, R_i – odpor roztoku mezi elektrodami, C_i – kapacita mezi elektrodami, C_w – kapacita mezi elektrodami a roztokem).

Obecný vztah mezi vstupním, E_i , a výstupním, E_0 , napětím je dán rovnicí:

$$E_0 = -E_i \frac{Z_f}{Z_i} \quad (4.1)$$

Zpětnovazební impedance, Z_f , je realizována pasivními elektronickými komponentami, rezistorem R_f a kondenzátorem C_f (viz celkové schéma na obr. 2.6). Vstupní impedancí Z_i je detekční cela znázorněná náhradním obvodem, který je zpravidla používán k popisu bezkontaktních vodivostních či imedančních cel⁵² (seriová kombinace rezistoru a kondenzátoru, jak byla uvedena v úvodu při obecném popisu principu měření signálu z detekční cely, obr. 1.7, neumožňuje pozorované jevy modelovat). Z literatury⁵² byly použity i příslušné vztahy pro výpočet impedancí. Pro zpětnovazební impedanci, tj. paralelní kombinaci rezistoru a kondenzátoru platí:

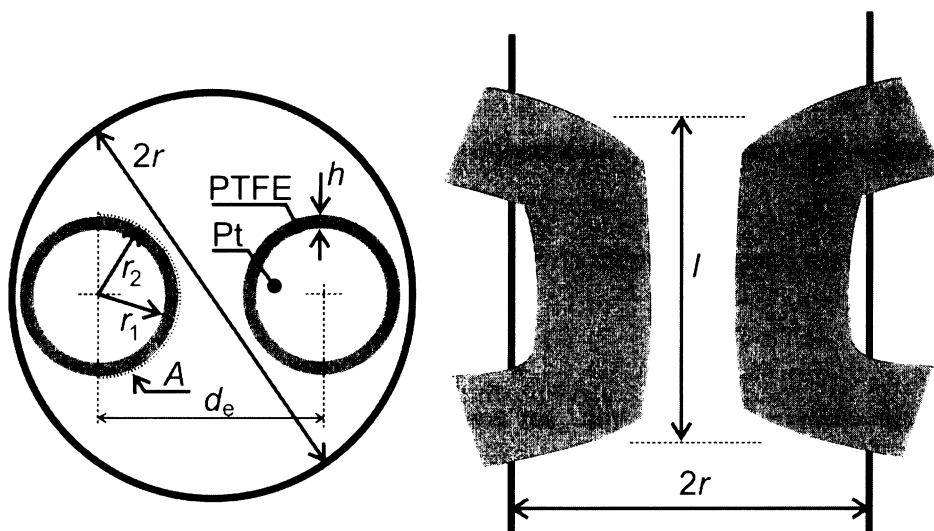
$$Z_f = \frac{R_f}{1 + j\omega R_f C_f}, \quad (4.2)$$

kde $\omega = 2\pi f$ je úhlová frekvence a f je frekvence zpracovávaného napětí.

Pro vstupní impedanci, tedy pro impedanci testované detekční cely, platí:

$$Z_i = \frac{R_i}{1 + \omega^2 R_i^2 C_i^2} - i \left(\frac{1}{\omega C_w} + \frac{\omega R_i^2 C_i}{1 + \omega^2 R_i^2 C_i^2} \right). \quad (4.3)$$

R_i zde představuje odpor roztoku mezi elektrodami, C_i je kapacita mezi elektrodami a C_w je kapacita mezi elektrodami a roztokem.



Obr. 4.2 Schématické znázornění detekční cely s drátkovými elektrodami s vyznačením základních geometrických parametrů používaných při modelování odezvy. ($2r$ – vnitřní průměr PTFE trubičky, r_1 – poloměr platinového drátku, r_2 – poloměr platinového drátku pokrytého filmem PTFE, h – tloušťka PTFE filmu, d_e – vzdálenost elektrod, A – aktivní plocha elektrody (plocha poloválce), l – délka elektrod).

Odpor roztoku, R_i , lze popsat vztahem (4.4), kde d_e je vzdálenost mezi elektrodami, A je aktivní plocha elektrody a κ je měrná vodivost roztoku mezi elektrodami.

$$R_i = \frac{1}{\kappa} \frac{d_e}{A}, \quad (4.4)$$

Pro simulační výpočty bylo předpokládáno, že plocha elektrody je rovna polovině plochy válce – elektrody, orientované proti elektrodě druhé, viz obr. 4.2.

Podstatně obtížnější je popis kapacit v detekční cele, protože její geometrické uspořádání je neumožňuje jednoznačně specifikovat a přiřadit kapacitám v náhradním obvodu. Kapacitu mezi drátkovými elektrodami a roztokem, C_w , by bylo možno zjednodušeně popsat vztahem pro válcový kondenzátor,

$$C_w = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 l}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}, \quad (4.5)$$

kde ϵ_r je relativní permitivita izolantu (zde PTFE), ϵ_0 je permitivita vakua, l je délka elektrod, r_2 je vnější poloměr válcového kondenzátoru (tj. poloměr platinového drátku s PTFE izolací) a r_1 je jeho vnitřní poloměr (tj. poloměr pouze drátku). Kapacitu cely, tj. kapacitu mezi drátky, C_i , již popsat vhodným geometrickým uspořádáním nelze, je nutno ji pouze odhadnout. Při modelování odezev bylo nejlepší shody mezi experimentem a výpočtem podle modelu dosaženo za předpokladu, že tato kapacita je nepřímoúměrná měrné vodivosti roztoku κ , tj.

$$C_i = \frac{K}{\kappa}, \quad (4.6)$$

kde K je konstanta, jejíž hodnota je volena tak, aby výsledek modelování nejlépe odpovídal výsledkům experimentálním. V tab. 4.1 je přehled používaných veličin při modelování odezev a jejich hodnoty.

Tabulka 4.1 Hodnoty používaných veličin při modelování odezev.

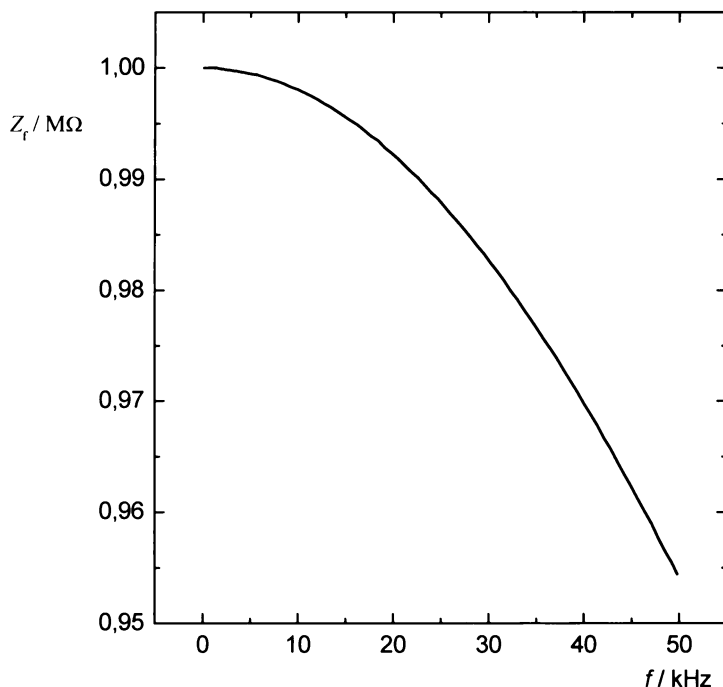
Veličina	Popis veličiny	Hodnota
R_f	zpětnovazební odpor	$10^6 \Omega$
C_f	zpětnovazební kapacita	10^{-12} F
d_e	vzdálenost mezi elektrodami	$1,86 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
r_1	poloměr Pt drátku	$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
r_2	poloměr Pt drátku s PTFE filmem	$3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
l	délka elektrod	$3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
A	aktivní plocha elektrody, $A = \pi r_2 l$	$3,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$
K	konstanta*	$2 \cdot 10^{-15} \text{ F.S.m}^{-1}$
C_w	kapacita drátkové elektrody/roztok**	$6 \cdot 10^{-10} \text{ F}$
ε_0	permitivita vakua	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
ε_r	permitivita dielektrika, PTFE	2,1
κ	specifická vodivost	$1 \cdot 10^{-5}$ až $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$
f	frekvence vstupního signálu	0,1 až 50 kHz
E_i	amplituda vstupního napětí	8 V

*) Hodnota pro níž bylo dosaženo nejlepší kvalitatívni shody mezi modelem a experimentem.

***) Hodnota kapacity kondenzátoru tvořeného rozhraním drátková elektroda – roztok vypočítaná dle rovnice (4.5) za použití dat z tab. 4.1 je rovna $C_w = 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ F}$. Při modelování odezev bylo nutno tuto hodnotu poněkud pozměnit, aby výsledek modelování odpovídal více experimentálním údajům.

4.2 Výsledky modelových výpočtů

Velikost signálu detektoru určuje podíl zpětnovazební, Z_f , a vstupní, Z_i , impedance, viz rov. (4.1). Zpětnovazební impedance se s frekvencí v oboru 200 až 50 000 Hz mění poměrně málo, od $1 \cdot 10^6 \Omega$ (hodnota odporu R_f) po $9,54 \cdot 10^5 \Omega$, viz obr. 4.3. Zpětnovazební impedanci Z_f lze proto považovat ve studovaném intervalu frekvencí za konstantní.



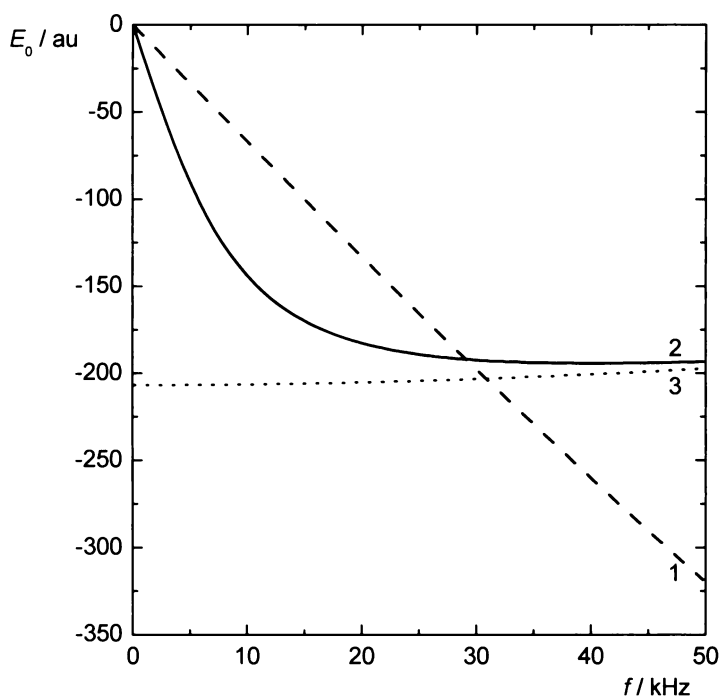
Obr. 4.3 Závislost hodnoty zpětnovazební impedance Z_f ve studovaném rozsahu frekvencí.

Na obr. 4.4 je modelová závislost výstupního signálu E_0 , dle rovnice (4.1), pro tři různé případy. První případ (křivka 1) nastává, když je v detekční cele roztok s nízkou vodivostí (destilovaná voda, $\kappa = 1 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$, dle výpočtu $R_i = 5,8 \cdot 10^7 \Omega$). Odpor cely, R_i , je vysoký, rovněž kapacita C_i je vysoká (C_i je v použitém modelu nepřímoúměrná vodivosti, viz rov. (4.6)). Podle vztahu (1.6) je reaktance, a za těchto podmínek i impedance, nepřímoúměrná frekvenci. Na výsledné impedanci cely se tedy především podílí kapacitní komponenty cely a impedance je přibližně dána hodnotou reaktance $Z_i \approx X$.

Situace, kdy je v testované cele roztok se specifickou vodivostí $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$, ($\text{KCl } 1.10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, dle výpočtu $R_i = 3,9 \cdot 10^4 \Omega$), je znázorněna

na obr. 4.4, křivka (2). Pro srovnání je na obrázku záznam odpovídající situaci, kdy by vstupní impedanci určoval pouze ohmický odpor roztoku o stejné vodivosti, tj. $R_i = 3,9 \cdot 10^4 \Omega$, obr. 4.4, křivka (3). V rovnici (4.1) bude Z_i rovno R_i a výstupní signál prakticky nezávisí na frekvenci.

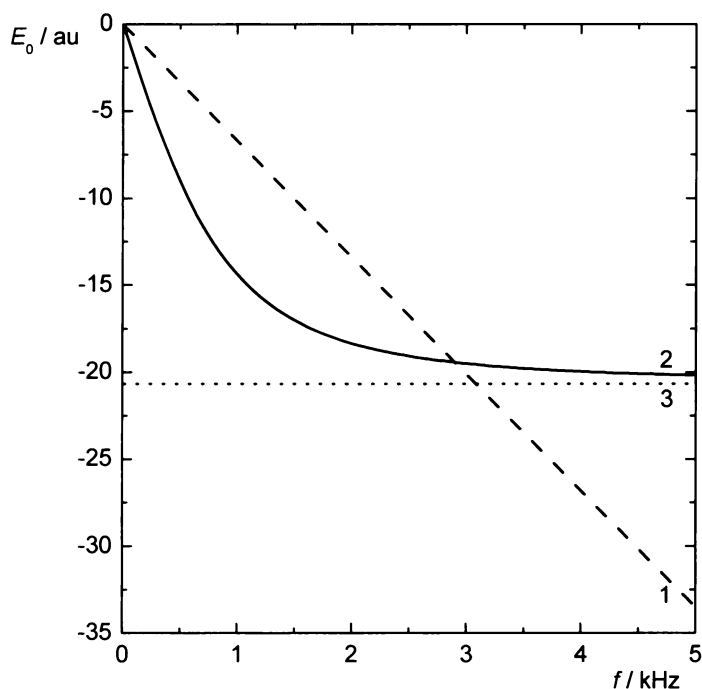
Charakter frekvenční závislosti výstupního signálu E_0 analytu se mění, jak je patrné ze záznamu na obr. 4.4, křivka 2. Je vidět, že při vyšších frekvencích se výstupní signál analytu blíží výstupnímu signálu, který by byl určen pouze ohmickým odporem roztoku. Ze vztahu (1.6) plyne, že s rostoucí frekvencí klesá hodnota reaktance a tudíž se na výsledné impedanci začíná podílet hlavně složka odporová.



Obr. 4.4 Frekvenční závislosti E_0 pro případ, kdy je v detekční cele destilovaná voda ($\kappa = 1 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$) - (1), roztok se specifickou vodivostí $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ - (2) a pro případ, kdy vstupní impedanci určuje pouze ohmický odpor odpovídající zde uvedené vodivosti κ - (3). (au = arbitrary unit).

Frekvence, při níž se vstupní impedance začíná řídit pouze odporovou komponentou, křivka (2) na obr. 4.4 se blíží křivce (3), je tím nižší, čím je vodivost roztoku v cele menší. Např. v roztoku o vodivosti $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ je touto mezní

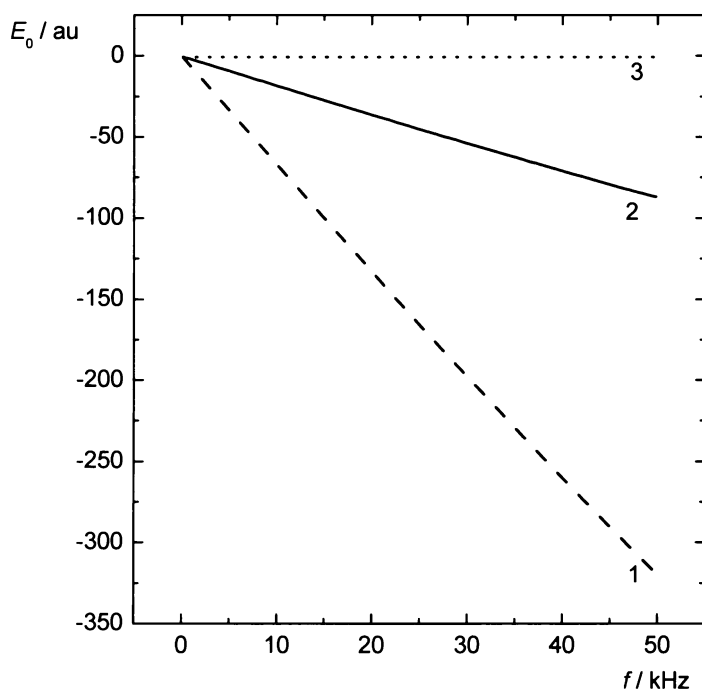
frekvencí asi 30 kHz, viz obr. 4.4, zatímco v roztoku o vodivosti o řád nižší už asi při 3 kHz, obr. 4.5 ($\kappa = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$, vypočítaný $R_i = 3,9 \cdot 10^5 \Omega$).



Obr. 4.5 Frekvenční závislosti E_0 pro případ, kdy je v detekční cele destilovaná voda ($\kappa = 1 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$) - (1), roztok se specifickou vodivostí $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ - (2) a pro případ, kdy vstupní impedanci určuje pouze ohmický odpor odpovídající zde uvedené vodivosti κ - (3). (au = arbitrary unit).

Vyhodnocovaný výstupní signál, E_0 , je roven signálu v přítomnosti analytu, $E_{0,\text{KCl}}$, křivka (2), od nějž je odečítán signál odpovídající přítomnosti pouze mobilní fáze - deionizovaná voda, $E_{0,\text{H}_2\text{O}}$, křivka (1), tzn. $E_0 = E_{0,\text{KCl}} - E_{0,\text{H}_2\text{O}}$. Při nízkých frekvencích je z obr. 4.4 a 4.5 vidět, že tento signál roste do záporných hodnot, zatímco při vysokých frekvencích je tomu naopak.

Při nepatrně rozdílných hodnotách vodivostí je mezní frekvence tak nízká, že záporné odezvy již nelze z experimentálních důvodů pozorovat a registrovat lze pouze odezvy kladné, úměrné především odporové složce impedance. Tuto situaci demonstruje obr. 4.6, kde je závislost výstupního signálu v celém studovaném frekvenčním rozsahu pro případ, kdy je v detekční cele deionizovaná voda ($\kappa = 1 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$), křivka (1), a roztok se specifickou vodivostí $\kappa = 5 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$, křivka (2).



Obr. 4.6 Frekvenční závislosti E_0 pro případ, kdy je v detekční cele deionizovaná voda ($\kappa = 1 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$) - (1), roztok se specifickou vodivostí $\kappa = 5 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ - (2) a pro případ, kdy vstupní impedanci určuje pouze ohmický odpor - (3). (au = arbitrary unit).

Z uvedeného lze usoudit, že při nízkých vodivostech je v celém studovaném oboru frekvencí odezva detektoru určována především vodivostními komponentami detekční cely (obr. 4.6). Při vysokých vodivostech se kapacitní komponenty uplatňují výrazněji pouze při nízkých frekvencích, zatímco při vysokých frekvencích je impedance cely určována opět především ohmickým odporem (obr. 4.4, 4.5). Z této úvahy je zřejmé, proč byly základní analytické parametry zjišťovány při nízké frekvenci, 1 kHz (viz kap. 3.3) – za těchto podmínek určuje signál derivačního zesilovače především kapacitní komponenta, a právě případné analytické využití změn kapacitní komponenty bezkontaktní detekční cely bylo cílem této práce.

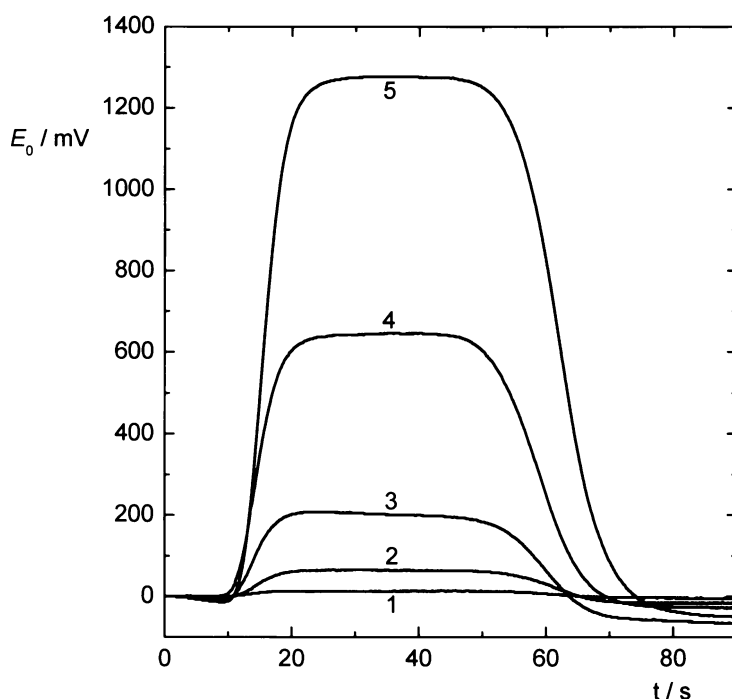
4.3 Srovnání experimentálních dat s modelovými výpočty

Při vyhodnocení výstupního signálu detektoru, jak již bylo zmíněno výše, je od odezvy analytu $E_{0,\text{KCl}}$ (vodný roztok KCl) odečtena odezva nosného roztoku $E_{0,\text{H}_2\text{O}}$ (deionizovaná voda – referenční roztok). Registrovaná odezva, E_0 , je tedy rovna

$$E_0 = -E_i \frac{Z_f}{Z(\text{KCl})_i} - \left(-E_i \frac{Z_f}{Z(\text{H}_2\text{O})_i} \right). \quad (4.7)$$

Experimentální závislosti odezev pro různé vodivosti roztoku vzorku a různou frekvenci jsou pro nízkou vodivost na obr. 4.7 a pro vyšší vodivosti v kap. 3.2.2, obr. 3.7 a 3.8.

Při nízkých vodivostech výstupní signál s růstem frekvence roste v celém studovaném oboru frekvencí jak pro referenční roztok, tak i pro roztok vzorku (modelová situace na obr. 4.6), čemuž odpovídají i experimentální odezvy monotonně s frekvencí rostoucí do kladných hodnot, obr. 4.7.



Obr. 4.7 Závislost experimentálních odezev na frekvenci pro roztok o vodivosti $\kappa = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M KCl}$). Křivka (1) je pro frekvenci 2 kHz, (2) – 5 kHz, (3) – 10 kHz, (4) – 20 kHz, (5) – 30 kHz.

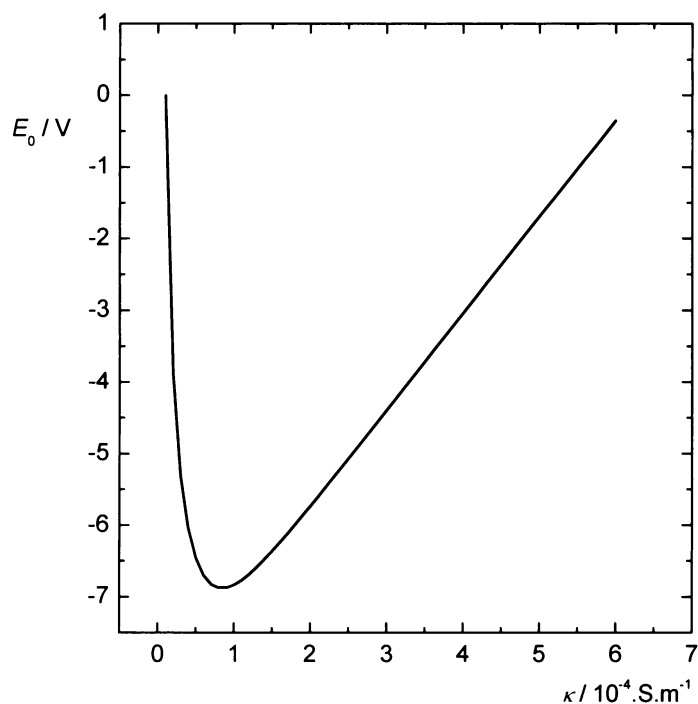
Jestliže se vodivosti analytu a referenčního roztoku významě liší, dochází při nízkých frekvencích k situaci, kdy hodnota výstupního signálu analytu, $E_{0,KCl}$, převyšuje hodnotu pro referenční roztok, E_{0,H_2O} . Při vysokých frekvencích je tomu naopak, modelové situace na obr. 4.4 a 4.5. Z toho plyne, že při nízkých frekvencích bude směr odezvy opačný než při frekvencích vyšších. Tento výsledek modelování odezvy je potvrzen experimentálně, viz. obr. 3.7 a obr. 3.8 pro roztoky KCl $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\kappa = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$) a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\kappa = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$).

Stejný důvod je i příčinou překmitů registrovaných na začátku a na konci odezvy. V důsledku disperse je v čele a týlu zóny analytu nižší koncentrace než uvnitř zóny, takže pro určité frekvence má odezva roztoku v čele a týlu zóny opačný směr než uvnitř zóny.

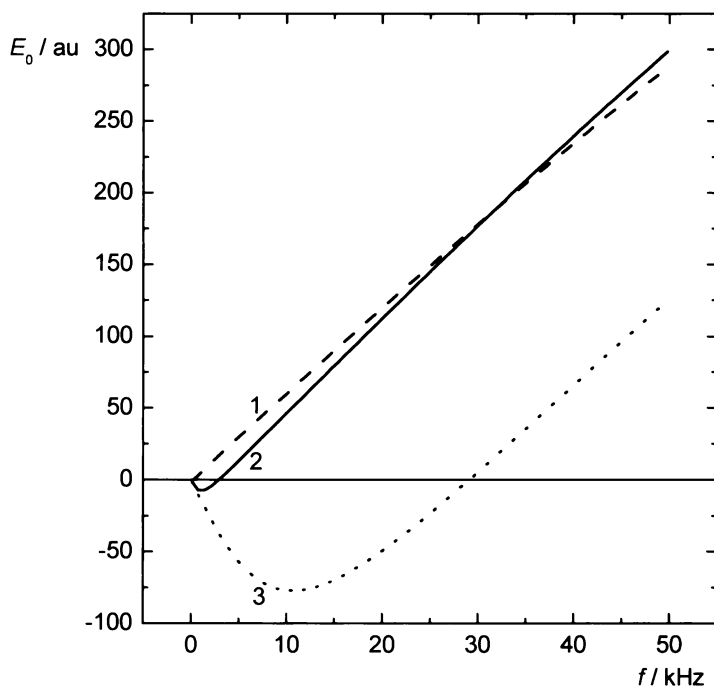
Dispersi zóny analytu ilustruje obr. 3.8; nadávkovaný vzduch, křivka (5), představuje zónu s prakticky nulovou dispersí. Při porovnání šířky křivky pro vzduchovou bublinku a křivky analytu, je rozmývání zóny analytu evidentní. Při používané průtokové rychlosti $80 \mu\text{l}$ za minutu a objemu dávkovací smyčky $50 \mu\text{l}$ prochází zóna detektorem teoreticky 38 s, experimentálně zjištěná šířka zóny byla 42 s.

Situaci s překmity lze kvalitativně i namodelovat. Na obr. 4.8 je závislost odezvy na vodivosti roztoku při 1 kHz, z níž je zřejmé, že pro nižší vodivosti (v případě experimentu čelo a tyl zóny) má odezva opačný směr než pro vodivosti vyšší (střed zóny).

Experimentální závislost odezvy na frekvenci při různých vodivostech je uvedena v kap. 3.2.2 na obr. 3.9. Odezva byla ze záznamů výstupních signálů odečítána vždy v čase, kdy detekční celou procházel střed zóny analytu. Tytéž závislosti vypočítané na základě použitého modelu jsou na obr. 4.9. Kvalitativní shoda je zřejmá. Zajímavé je i křížení frekvenčních závislostí pro roztoky o dvou nejnižších vodivostech v experimentu i v modelu.

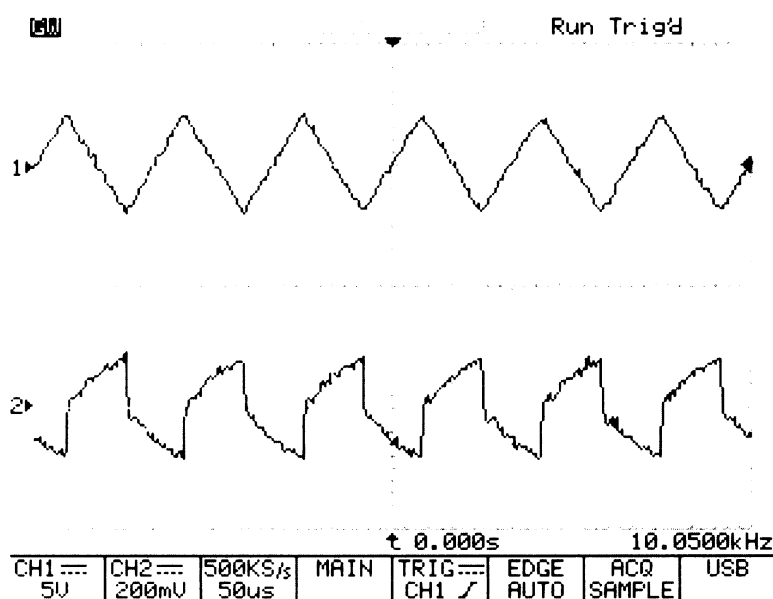


Obr. 4.8 Průběh závislosti odezvy detektoru na vodivosti roztoku analytu při frekvenci 1 kHz.



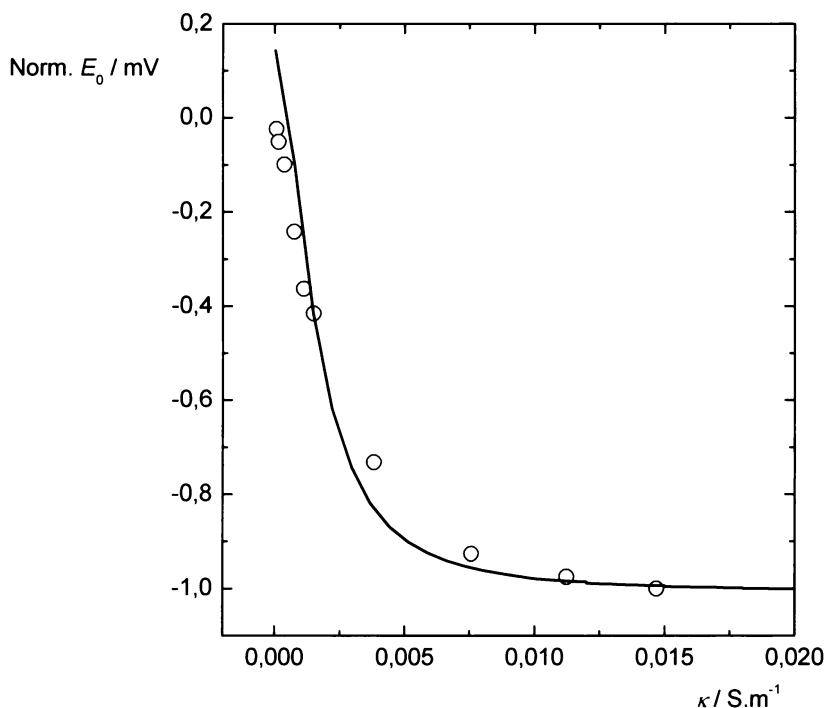
Obr. 4.9 Modelované frekvenční závislosti odezvy na roztoky o různé vodivosti; (1) – vodivost roztoku KCl $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), (2) – vodivost roztoku KCl $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), (3) – vodivost roztoku KCl $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ ($1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). (au = arbitrary unit).

Uvedené závislosti shrnují, co již bylo řečeno výše – směr odezvy při vyšších vodivostech roztoku závisí na frekvenci vstupního signálu, při nízkých vodivostech má odezva monotonní průběh. Při vyšších vodivostech a vyšších frekvencích se projevuje více odporová komponenta impedance, což také potvrzuje záznam z osciloskopu pro roztok $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KCl}$ při 10 kHz, obr. 4.10. Signál na výstupu derivačního zesilovače již není pravoúhlý jako při nízkých frekvencích (obr. 2.5), ale blíží se trojúhelníku. Obvod pracuje spíše jako invertující zesilovač, výstupní signál je výrazně závislý na odporové komponentě impedance.



Obr. 4.10 Záznam z osciloskopu. (Horní stopa – vstupní trojúhelníkové napětí, dolní stopa – napětí na výstupu derivačního zesilovače; vzorek – $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KCl}$, $E_i = 8\text{V}$, $f = 10 \text{ kHz}$).

Porovnání experimentální a modelované závislosti odezvy na vodivosti roztoku (kalibrační křivky) je na obr. 4.11. Protože absolutní hodnoty experimentálních a vypočítaných odezev se liší, byly odezvy normovány (každá hodnota byla vydělena hodnotou maximální).



Obr. 4.11 Porovnání průběhu experimentální a vypočítané kalibrační závislosti. Průměrné experimentální body i modelovaná křivka jsou normované.

Vliv změny vodivosti na změnu kapacitních vlastností detekční cely není zcela jasný. Změna permitivity roztoku se změnou koncentrace KCl nemůže vysvětlit poměrně velké změny signálu. Z práce Littla⁵⁹ vyplývá, že v námi studovaném oboru vodivosti (koncentrací) se relativní permitivita vodného roztoku KCl změní prakticky pouze o jednotku; pro změnu permitivity platí rovnice⁵⁹

$$\Delta\epsilon_r = 80,0 + (34000 \cdot c^2 - 442 \cdot c), \quad (4.8)$$

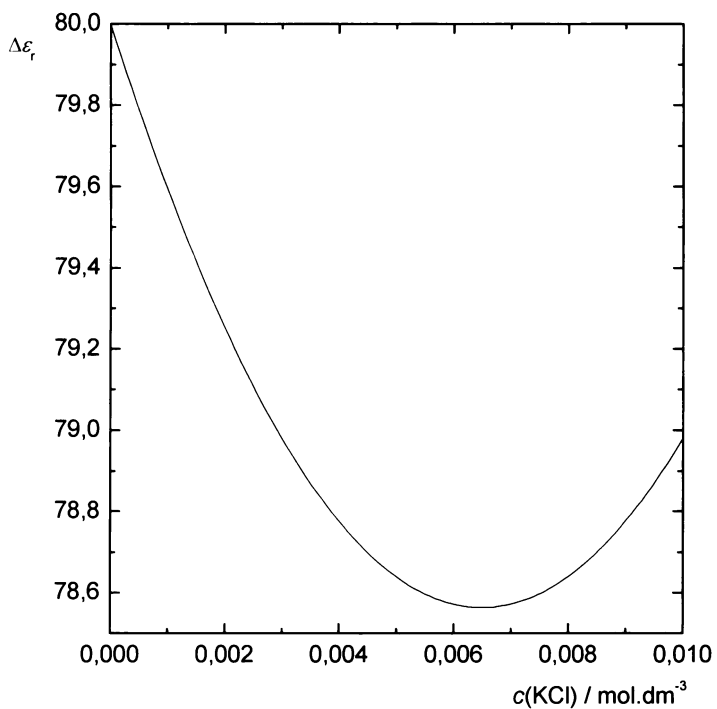
kde c je koncentrace KCl v mol.dm⁻³, jejíž grafické znázornění je na obr. 4.12.

Z dat uvedených v práci Chandry⁶⁰ lze pro změnu relativní permitivity sestavit regresní rovnici lineární závislosti

$$\Delta\epsilon_r = 80,0 - 8,2 \cdot c, \quad (4.9)$$

kde c je koncentrace KCl v mol.dm⁻³. (Testovaný obor koncentrací byl 0 až 3,35 mol.dm⁻³ KCl). Rovněž z této rovnice plyne malý vliv koncentrace soli na hodnotu relativní permitivity vodného roztoku. Jediné, na co lze z uvedených výsledků usoudit je, že permitivita s růstem koncentrace KCl klesá (alespoň v námi testovaném oboru koncentrací) a tudíž klesá i kapacitní komponenta impedance cely.

Pokles permitivity (a tudíž i kapacity) do jisté míry ospravedlňuje použití vztahu (4.6) při modelování chování detekční cely.



Obr. 4.12 Závislost relativní permitivity na koncentraci vodného roztoku KCl, výpočet dle rov. (4.8).

5 ZÁVĚR

V této diplomové práci bylo ověřeno, že využití kapacitní komponenty impedance bezkontaktní detekční cely pro detekci látek v toku kapaliny je možné. Tím byl splněn cíl práce. Studie byla prováděna pomocí roztoků anorganických solí, především chloridu draselného, a roztoků látek neiontové povahy (organická rozpouštědla).

Bylo zjištěno, že kapacitní komponenta impedance se na měřeném signálu u vodivých látek podílí hlavně při nízkých frekvencích. Při vyšších frekvencích se uplatňuje odporová komponenta impedance. U nevodivých látek byl výstupní signál závislý hlavně na permitivitě roztoku a odezva byla určována jen kapacitní komponentou impedance.

Detailní popis chování testované cely je složitým problémem, protože lze jen přibližně definovat geometrické uspořádání izolovaných drátkových elektrod v cele. Výstupní signály detektoru však přesto bylo možno za zjednodušujících předpokladů poměrně dobře modelovat.

Z analytického hlediska jsou vlastnosti bezkontaktní impedanční cely využívající změn kapacitní komponenty zcela srovnatelné s celou využívající změn odporové komponenty. Jediným výraznějším rozdílem je naznačená možnost detekce i látek neiontové povahy, jejichž vodné roztoky mění vodivost málo, významější je změna jejich permitivity. Z experimentálního hlediska je rozdílná pouze práce s podstatně nižšími frekvencemi střídavého signálu vkládaného na detekční celu ve srovnání s celami měřícími odpor.

Poděkování

Diplomní projekt byl finančně podpořen MŠMT ČR, výzkumný záměr MSM 0021620857.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
A	aktivní plocha elektrody (plocha poloválce)	m^2
c	molární koncentrace	$mol.dm^{-3}$
C	kapacita kondenzátoru s dielektrikem	F
C_0	kapacita kondenzátoru bez dielektrika	F
C_i	kapacita mezi elektrodami	F
C_w	kapacita mezi elektrodami a roztokem	F
C_k	konstantní kapacita kondenzátoru	F
C_f	zpětnovazební kapacita stabilizačního kondenzátoru	1 pF
C_v	proměnlivá kapacita kondenzátoru	F
d	vzdálenost elektrod (detekční mezera)	m
d_e	vzdálenost mezi paralelními elektrodami	m
E_i	vstupní signál, (amplituda vkládaného napětí)	V
E_0	výstupní signál	V
ϵ_0	permitivita vakua (vzduchu)	$8,85 \cdot 10^{-12} C^2.N^{-1}.m^{-2}$
ϵ_r^*	absolutní komplexní permitivita	—
ϵ_r	reálná složka komplexní permitivity (dielektrická konstanta)	—
ϵ_r'	imaginární složka komplexní permitivity	—
ϵ_{rx}	velikost dielektrické konstanty analytu	—
ϵ_{rc}	velikost dielektrické konstanty mobilní fáze	—
$\epsilon(\text{měř})$	permitivita vypočítaná dle vztahu (3.7)	—
$\epsilon(\text{tab})$	permitivita uvedená v literatuře ⁵⁷	—
f	frekvence	Hz
f_m	mezní frekvence	Hz
φ	objemový zlomek	—
G	vodivost	S
h	tloušťka PTFE filmu	m
I	elektrický proud	A
j	imaginární jednotka	

K	konstanta	$2 \cdot 10^{-15} \text{ F.S.m}^{-1}$
κ	specifická vodivost	S.m^{-1}
κ_{kk}	specifická vodivost určená z kalibrační křivky KCl testovaného detektoru	S.m^{-1}
κ_{imp}	specifická vodivost získaná impedanční spektroskopií	S.m^{-1}
l	délka elektrod	m
$2r$	vnitřní průměr teflonové trubičky	m
r_1	poloměr drátku tvořících elektrodu	m
r_2	poloměr platinového drátku pokrytého filmem PTFE	m
R	ohmický odpor	Ω
R_i	odpor roztoku mezi elektrodami	Ω
R_f	zpětnovazební odpor	1 M Ω
S_{REL}	relativní směrodatná odchylka	%
S	plocha elektrod	m^2
t	čas	s
U	napětí	V
v	průtoková rychlost dávkovací pumpy	$\mu\text{l.min}^{-1}$
v_{exp}	experimentálně zjištěná průtoková rychlost dávkovací pumpy	$\mu\text{l.min}^{-1}$
w	šířka elektrod	mm
ω	úhlová frekvence	rad
x	objemová koncentrace	%
X	kapacitní reaktance (kapacitance)	Ω
Y	admittance	S
Z	impedance	Ω
Z_f	zpětnovazební impedance	Ω
Z_i	vstupní impedance	Ω
Z_{Im}	imaginární složka impedance	Ω
Z_{Re}	reálná složka impedance	Ω

ZKRATKY

<i>a.c.</i>	střídavé napětí
au	arbitrary units – libovolné jednotky
CE	kapilární elektroforesa
CZE	kapilární zónová elektroforesa
D	dioda
FIA	průtoková injekční analýza
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
ITP	isotachoforesa
O _{1,2}	oscilátory v elektrických obvodech
OZ	operační zesilovač
PTFE	polytetrafluorethylen (teflon)
TP	kontrolní bod (test point)
ZD	Zenerova dioda

POUŽITÁ LITERATURA

1. Holzbecher Z., Churáček J. a kol.: *Analytická chemie*. Praha, SNTL/Alfa 1987.
2. Churáček J. a kol.: *Analytická separace látek*. Praha, SNTL 1990.
3. Churáček J. a kol.: *Nové trendy v teorii a instrumentaci vybraných analytických metod*. Praha, Academia Praha 1993.
4. Rocklin R. D.: *J.Chromatogr.* **546**, 175 (1991).
5. Eving A.G., Mesaros J.M., Gavin P.F.: *Anal.Chem.* **66**, 527A (1994).
6. Buchberger W. W.: *J.Chromatogr. A* **884**, 3 (2000).
7. Maki S.A., Danielson N.D.: *Chromatographia* **33**, 25 (1992).
8. Tribet C., Gaboriaud R., Gareil P.: *J.Chromatogr.* **609**, 381 (1992).
9. Zemann A.J.: *Trends Anal. Chem.* **20**, 346 (2001).
10. Štulík, Pacáková V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. Praha, SNTL 1989.
11. Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* **18**, 1282 (2006).
12. Gaš B., Vacík J.: *Chem. listy* **74**, 652 (1980).
13. Gaš B., Demjaněnko M., Vacík J.: *J. Chromatogr.* **192**, 253 (1980).
14. Vacík J., Zuska J., Muselasová I.: *J. Chromatogr.* **320**, 233 (1985).
15. Gaš B., Zuska J., Vacík J.: *J. Chromatogr.* **470**, 69 (1989).
16. Masár M., Bodor R., Kaniansky D.: *J. Chromatogr. A* **834**, 179 (1999).
17. Kaniansky D., Zelenská V., Masár M., Iványi F. et al.: *J.Chromatogr. A* **844**, 349 (1999).
18. Pungor E., Pál F., Toth K.: *Anal. Chem.* **55**, 1729 (1983).
19. Pál F., Pungor E., Kovács E.: *Anal. Chem.* **60**, 2254 (1988).
20. Zemann A.J., Schnell E., Volgger D., Bonn G.K.: *Anal. Chem.* **70**, 563 (1998).
21. da Silva J.A., do Lago C.L.: *Anal. Chem.* **70**, 4339 (1998).
22. Mayrhofer K., Zemann A.J., Schnell E., Bonn G.: *Anal. Chem.* **71**, 3828 (1999).
23. Tanyanyiwa J., Galliker B., Schwary M.A., Hauser P.C.: *Analyst* **127**, 214 (2002).
24. Unterholzner V., Macka M., Haddad P.R., Zemann A.: *Analyst* **127**, 715 (2002).

25. Tanyanyiwa J., Hauser P.C.: *Electrophoresis* **23**, 3781 (2002).
26. Tanyanyiwa J., Leuthardt S., Hauser P.C.: *J. Chromatogr. A* **205**, 978 (2002).
27. Gaš B., Zuska J., Coufal P., Van de Goor T.: *Electrophoresis* **23**, 3520 (2002).
28. Chvojka T., Jelínek I., Opekar F., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* **433**, 13 (2001).
29. da Silva J.A., Guzman N., do Lago C.L.: *J. Chromatogr. A* **942**, 279 (2002).
30. Wang J., Chen G., Muck A., Chatrathi M.P. et. Al.: *Anal. Chim. Acta* **505**, 183 (2004).
31. Tůma P., Opekar F., Jelínek I.: *Electroanalysis* **13**, 989 (2001).
32. Novotný M., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* **17**, 1181 (2005).
33. Tůma P., Opekar F., Štulík K.: *Electrophoresis* **23**, 3718 (2002).
34. Haderka S.: *J. Chromatogr.* **91**, 167 (1974).
35. Hoherčáková Z., Opekar F., Štulík K.: *Electroanalysis* **17**, 1924 (2005).
36. Gordon S.M., Krige G.J., Haarhof P.C., Pretorius V.: *Anal. Chem.* **35**, 1537 (1963).
37. Conlon R.D.: *Anal. Chem.* **41**, A107 (1969).
38. Haderka S., *J. Chromatogr.* **54**, 357 (1971).
39. Haderka S., *J. Chromatogr.* **57**, 181 (1971).
40. Schulz F. (Ed.): *Electroanalytical Methods*. Berlin, Springer 2002.
41. Vespalec R., Hána K., *J. Chromatogr.* **65**, 53 (1972).
42. Poppe H., Kuysten J.: *J. Chromatogr. Sci.* **10**, A16 (1972).
43. Krejčí M., Pospíšilová N.: *J. Chromatogr.* **73**, 105 (1972).
44. Klatt H. L.: *Anal. Chem.* **48**, 1845 (1976).
45. Hashimoto, Y., et all.: *Microchim. Acta* **2**, 159 (1978).
46. Bard A.J., Faulkner L.R.: *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. New York, J. Wiley & Sons 2001.
47. Hoherčáková Z., Opekar F.: *Anal. Chim. Acta* **551**, 132 (2005).
48. Pumera M., Wang J., Opekar F., et all.: *Anal. Chem.* **74**, 1968 (2002).
49. Novotný M., Opekar F., Jelínek I.: *Anal. Chim. Acta* **525**, 17 (2004).
50. Kalvoda R.: *Použití operačních zesilovačů v chemické instrumentaci*. Praha, SNTL 1974.
51. Eckschlager K.: *Chemometrie*. 2. vydání. Praha, Karolinum 1994.

52. Berčík J.: *Vodivostné a dielektrické merania v chemickej analýze*. Bratislava, SVTL 1962.
53. Küster F.W., Thiel A., Ruland A.: *Chemickoanalytické výpočetní tabulky*. 103. vydání. Praha, Academia 1988.
54. Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A.K.: *J. Mol. Liq.* **103**, 299 (2003).
55. Barthel J., Buchner R.: *Pure Appl. Chem.* **63**, 1473 (1991).
56. Berek J., Opekar F., Štulík K.: *Elektroanalytická chemie*. Praha, Karolinum 2005.
57. Hejtmánek M.: Vodivostní a dielektrická měření, v knize: *Analytická příručka* (Zýka J., Ed.). 1. díl, SNTL, Praha 1988.
58. Brož J., Roskovec V., Valouch M.: *Fyzikální a matematické tabulky*. Praha, SNTL 1980.
59. Little V.I.: *Proc. Phys. Soc.* **B68**, 357 (1955).
60. Chandra A.: *J. Chem. Phys.* **113**, 903 (2000).