

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Využití křemenných mikrovah  
pro detekci toxických látek**

**Vypracovala:**

Vedoucí bakalářské práce:

**Miroslava Králová**

Doc. RNDr. Ivan Jelínek, CSc.

**Praha 2010**

Tato bakalářská práce byla vypracována na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze.



Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením Doc. RNDr. Ivana Jelínka, CSc. Tuto práci ani její podstatnou část jsem nepoužila k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Veškerou použitou literaturu jsem řádně citovala.

V Praze dne

28. 5. 2010

Miroslava Králová

.....

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Ivanu Jelínkovi, CSc. za výborné vedení, odbornou pomoc i za vytvoření dobrých pracovních podmínek na katedře analytické chemie.

## **Klíčová slova:**

- senzory
- toxické látky
- křemenné mikrováhy

## **Abstrakt v češtině:**

Práce je zaměřena na studium senzorické odezvy křemenných mikrovah pro biologicky aktivní látky, jako je glycerin a toxické látky, kterými jsou ethylenglykol, methanol a acetonitril v kapalně fázi. Tyto zajímavé toxické organické látky mají široké uplatnění v chemickém průmyslu. Ať jako rozpouštědla, nebo jako součást nemrznoucích kapalin pro automobily. Glycerin se hojně využívá v kosmetickém průmyslu jako přísada v hydratačních krémech. A jelikož s nimi člověk přichází do styku, měli by být snadno detekovatelné. Ukáže-li se senzor jako vhodný pro detekci těchto látek, bude možné navázat na tyto výsledky a senzor uvést pro širší použití než jen v laboratořích.

## **Abstrakt v angličtině:**

This work is aimed at the study of sensor response of quartz microbalance towards biologically active substances such as glycerin and toxic substances, namely ethylene glycol, methanol and acetonitrile in liquid phase. These toxic organic compounds are widely used in chemical industry as solvents or anti-freeze components. Glycerin is commonly utilized in cosmetic industry as a moisturizer. As human can easily get into contact with these compounds, they should be easily detectable. If tested sensor proves to be suitable for detecting these substances, it will be possible to follow preliminary results and develop the device for practical industrial usage.

# Obsah

<b>Obsah.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Úvod.....</b>	<b>5</b>
1.1. Cíle práce:.....	5
<b>2. Teoretická část.....</b>	<b>6</b>
2.1. Historie a vývoj senzorů.....	6
2.2. Senzory.....	7
2.2.1. Schéma senzoru.....	7
2.2.2. Definice senzoru.....	7
2.2.3. Rozdělení senzorů.....	8
2.2.4. Křemenné mikrováhy.....	14
2.2.5. Základní charakteristiky senzorů.....	14
2.3. Teorie chyb.....	17
2.4. Studované látky.....	18
2.4.1. Glycerin.....	18
2.4.2. Ethylenglykol.....	18
2.4.3. Methanol.....	19
2.4.4. Acetonitril.....	19
<b>3. Experimentální část.....</b>	<b>20</b>
3.1. Použité chemikálie.....	20
3.2. Použitá instrumentace.....	20
3.3. Postup měření.....	21
3.4. Statistické vyhodnocení.....	21
<b>4. Výsledky.....</b>	<b>23</b>
4.1. Změna frekvence.....	23
4.2. Poměr molekulových hmotností.....	24

4.3. Opakovatelnost.....	25
<b>5. Závěr.....</b>	<b>26</b>
<b>6. Citovaná literatura.....</b>	<b>27</b>

## Seznam zkratek a použitých symbolů

pH .....	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů
ISFET .....	Ion-Selective Field Effect Transistor
IUPAC .....	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
ISE .....	iontově selektivní membrána
FET .....	Field Effect Transistor
CHEMFET .....	Chemically-Sensitive Field Effect Transistor
ENFET .....	Enzyme-layer Field Effect Transistor
SAW .....	Surface Acoustic Waves sensors
BAW .....	Bulk Acoustic Waves sensors
QCM .....	Quartz Crystal Microbalance
$\Delta f$ .....	změna frekvence [Hz]
$f_0$ .....	rezonanční frekvence [MHz]
$\Delta m$ .....	změna hmotnosti [g]
A .....	plocha krystalu [cm <sup>2</sup> ]
$T_{50}$ .....	čas, který uplyne od počátku do dosažení 50% maximální hodnoty
$T_{90}$ .....	čas, který uplyne od počátku do dosažení 90% maximální hodnoty
a .....	citlivost
$\Delta S$ .....	změna signálu
$\Delta c$ .....	změna koncentrace
C .....	mez detekce
R .....	odezva detektoru
S .....	selektivita



$c$ .....	koncentrace
$\tau$ .....	časová konstanta
$p. a.$ .....	pro analýzu (čistota)
$Q_n$ .....	kritérium Q pro Deanův-Dixonův test odlehlosti výsledků
$x_n$ .....	naměřená hodnota
$R$ .....	rozpětí
$Q_a$ .....	tabelovaná hodnota pro daný počet měření
$s$ .....	směrodatná odchylka
$\bar{x}$ .....	průměrná naměřená hodnota
$x_i$ .....	hodnota i-tého měření
$n$ .....	počet měření
$L_{1,2}$ .....	interval spolehlivosti
$t$ .....	tabelovaná hodnota

# 1. Úvod

S rozvíjející se technikou i zájmem člověka o své okolí roste potřeba získávání přesnějších informací. Díky rozvoji senzorů je toto člověku umožněno. V dnešní době se s nadsázkou dá říci, že se každý den člověk střetává se senzory a mnohdy si to již ani neuvědomuje, jak mu to přijde samozřejmé, jelikož senzory našly uplatnění nejenom v průmyslu, lékařství či kontrole znečištění životního prostředí, ale také v domácnostech.

Nyní se hlavně pracuje na zdokonalování stávajících senzorů, ať už zlepšováním selektivity, citlivosti či miniaturizací. Miniaturizace je velmi žádoucí, nejenom z důvodů spotřeby mnohem menšího vzorku, ale také umožněním použít senzory na místa, kam dříve nemohly být zavedeny.

## 1.1. Cíle práce:

- studium senzorické odezvy křemenných mikrovah pro biologicky aktivní a toxické látky v kapalně fázi
- studium vybraných analytů – glycerin, ethylenglykol, metanol a acetonitril

## 2. Teoretická část

### 2.1. Historie a vývoj senzorů

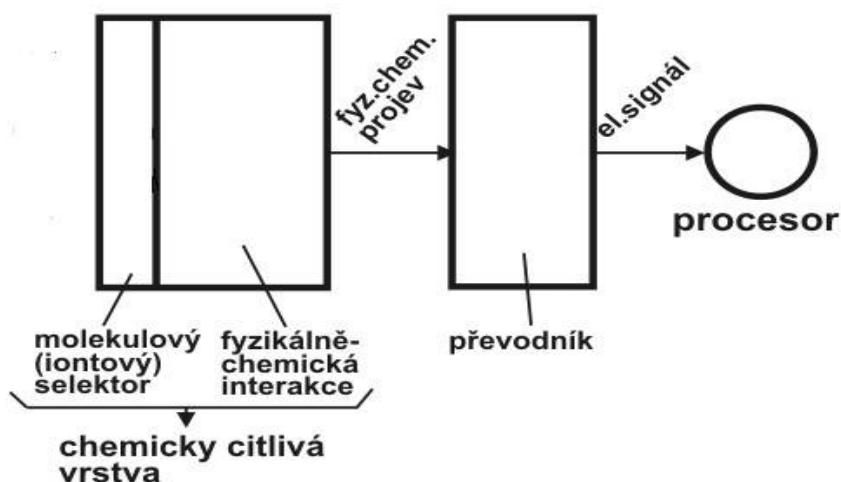
Už od přelomu devatenáctého století lze vysledovat historii jak chemických tak i biologických senzorů. Jako jeden z prvních prakticky použitelných senzorů se dá považovat senzor, který vyrobil Wilhelm von Siemens roku 1860, byl to měděný drát s teplotně závislým odporem. S nadcházejícími léty se začal zvedat zájem o senzory, čímž začaly vznikat nejrůznější typy. Tento zájem byl spjat hlavně se zavedením nových výrobních technologií, čímž vznikla potřeba kontroly fyzikálních a chemických podmínek. Kolem roku 1930 se datuje praktické použití skleněné elektrody pro měření pH. Asi o třicet let později se začínají používat i iontově selektivní elektrody. Zlom ve výrobě nastává v sedmdesátých letech dvacátého století, kdy získávají nový význam ISFET (Ion-Selective Field Effect Transistor). V polovině sedmdesátých let vzrostla snaha o vývoj senzorů řízených počítačem, čímž se toto období stalo první etapou vývoje chemických senzorů. Díky odlišné rychlosti technologického vývoje byl rozdílný vývoj nových typů chemických senzorů v Evropě (nejvíce v Německu), USA, Kanadě a Japonsku. S miniaturizací se senzory začaly objevovat v běžně používané technice i nových materiálech.

V dnešní době se senzory staly každodenním pomocníkem pro lidi, ať už používané v průmyslu, ve zdravotnictví, domácnostech, při kontrole kvality vody, ovzduší či čehokoliv jiného [1].

## 2.2. Senzory

### 2.2.1. Schéma senzoru

Přítomnost analytu (detekované látky) vyvolá chemickou či fyzikální změnu v chemicky citlivé vrstvě senzoru, pokud došlo interakcí ke změně chemického složení citlivé vrstvy doprovázené fyzikální změnou, pak tuto změnu zpracuje převodník signálu, jehož výstupem je informace v elektrické formě. Základní blokové schéma chemického senzoru je uvedeno na obr. 1 [2].



Obr. 1: Základní blokové schéma chemického senzoru

### 2.2.2. Definice senzoru

Existují stovky definic senzoru, které se od sebe jen nepatrně liší použitím jiných slov např. sonda, snímač, převodník, ale žádná z nich není uváděna jako základní. Podle definice IUPAC je chemický senzor malé zařízení navržené k tomu, aby reagovalo reversibilně na chemický stimul a převedlo výsledný signál do formy vhodné k měření a interpretaci [3]. Dle jinak formulované definice je chemický senzor převodník, který

poskytuje přímo informaci o chemickém složení svého okolí. Je tvořen fyzikálním převodníkem a chemicky citlivou vrstvou. [4]

### 2.2.3. Rozdělení senzorů

Existuje celá řada možností jak rozdělovat senzory, jedním z nejzákladnějších rozdělení je dělení na chemické a biologické.

Biologické senzory nejsou dodnes zcela prozkoumány, ale ví se o nich, že jsou dost citlivé a poměrně hodně selektivní. Mezi hlavní biologické senzory patří zrakové a čichové.

Chemické senzory, kterými se budu zabývat, se dají rozdělit několika způsoby:

#### 1) Podle způsobu napájení:

- A. *Aktivní* - jsou napájeny z externího zdroje, takže jejich původní zdroj informace je energeticky zesílen.
- B. *Pasivní* – produkující signál, jehož energie je plně poskytována přeměnou celého nebo části analytu provázející detekci.

#### 2) Podle interakce s měřeným prostředím:

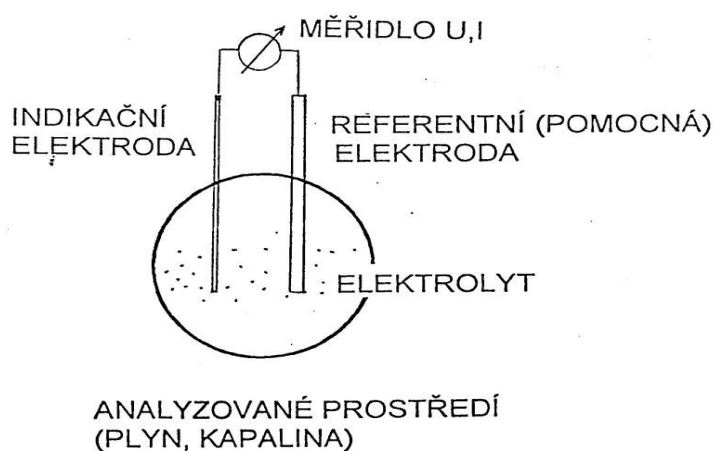
- A. *Dotykové*
- B. *Bezdotykové*

### 3) Na základě nosiče informace:

#### A. Elektrochemické senzory

##### I. S kapalným elektrolytem

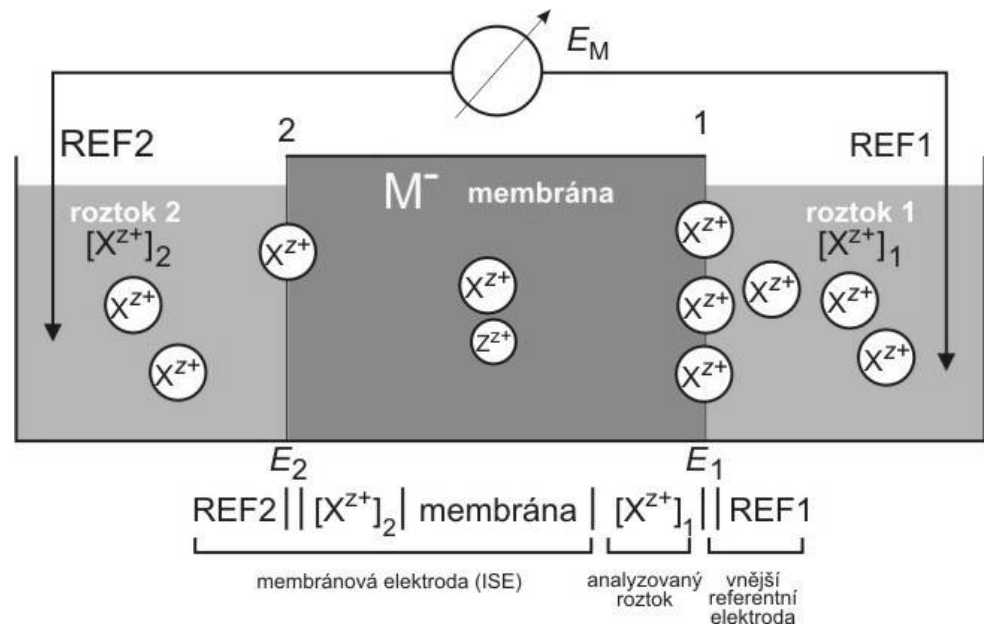
- **Potenciometrické** – jsou určeny ke stanovení koncentrace (přesněji aktivity) iontů. Většinou se jedná o elektrody I a II druhu, nebo iontově selektivní elektrody (ISE), jejichž princip je založen na bezproudovém měření napětí mezi dvěma elektrodami. Jednou z nich je elektroda referentní, jejíž chemický potenciál je přesně definovaný a nezávislí na koncentraci analyzovaných iontů. Druhou elektrodou je měrná elektroda, jejíž potenciál závisí na koncentraci analytu. Obecné schéma elektrochemického senzoru je na obr.2 [5].



Obr. 2: Obecné schéma elektrochemického senzoru

- **Membránové** – nejvýznamnějším a také nejstarším reprezentantem je skleněná elektroda (iontově selektivní membránová elektroda), která je velmi citlivá na aktivitu vodíkových iontů a tudíž se používá pro měření hodnoty pH. Jedna strana membrány je v kontaktu s konstantní koncentrací

tohoto iontu a druhá je v kontaktu s analyzovaným roztokem. Na obou stranách této membrány se ustaví rovnováha mezi ionty roztoku a v membráně se vytvoří membránový potenciál. Ze skleněné elektrody se potom vyvinuly plynové senzory, které jsou především používány k detekci  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  a  $\text{NH}_3$ . Schéma membránové elektrody je na obr. 3 [5], [6].



Obr. 3: Schéma membránové elektrody

- **Voltametrické** – pracují na principu měření proudové odezvy v závislosti na potenciálu měnícím se s časem v systému elektrod (nejméně dvou) ponořených do analyzovaného vzorku.
- **Ampérometrické** – jsou založeny na podobném principu jako voltametrické senzory, ale jejich princip je jednodušší, protože se používá konstantní vstupní napětí, což znamená konstantní vnucený potenciál pracovní elektrody. Mezi nejznámější a nejpoužívanější ampérometrické senzory patří Clarkovo kyslíkové čidlo, které bylo původně určeno ke sledování obsahu kyslíku v plynech, vodě nebo vodných

roztocích. Z něho se odvodily další vysoce selektivní enzymové senzory organických látek [7].

## II. *S tuhým elektrolytem*

- **Anorganické** – příkladem je fluoridová elektroda, která je tvořena monokrystalem z fluoridu lanthanitého ( $\text{LaF}_3$ ) s malou příměsí europia. Vodivost membrány je způsobena přítomností malého množství neutrálních děr, v nichž chybí fluoridový anion. Na toto místo může přeskočit anion ze sousedství, kde vznikne nová vakance. Tento senzor se používá pro měření koncentrace fluoridových aniontů a ke sledování titrace fluoridových aniontů lanthanitou solí. Pro měření  $\text{Ag}^+$  a  $\text{S}^{2-}$  se používá membrána z lisovaného  $\text{Ag}_2\text{S}$  [8].

- **Organické** – jsou zhotovovány zabudováním aktivního materiálu do neaktivní porézní matrice (polyetylenu, silikonového kaučuku). Tyto senzory mají vysokou celkovou vodivost a iontová vodivost je minimálně 1000x větší než elektronová.

**B. Senzory s mikroelektronickou strukturou** – jedná se o zdokonalené elektrody ISE miniaturizací, které vycházejí z provedení tranzistorů řízených polem (FET – Field Effect Transistor). Existují různé varianty známé pod zkratkami ISFET (Ion-Selective FET), CHEMFET (Chemically-Sensitive FET), ENFET (Enzyme-layer FET) a další [9].

## C. Senzory založené na měření elektrické vodivosti

**I. Metaloxidové** – aktivním materiálem je oxid cínčitý ( $\text{SnO}_2$ ) nebo oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) + příměsí, které mění elektrickou vodivost



v přítomnosti určitých látek. Ovlivnit selektivitu těchto senzorů lze příměsemi v aktivním materiálu (Cr, Mn, Fe, Co ...), pracovní teplotou, chemickým filtrem nebo použitím katalyzátoru (Pt, Au).

**II. Chemiresistory** – planární senzory s filmem různých aktivních materiálů, které mění elektrický odpor v přítomnosti některých látek.

**D. Senzory založené na měření změn teploty** – nejvhodnější pro konstrukci termosenzorů jsou termistory. Změna teploty by měla být co nejcitelněji provázena změnou elektrické veličiny, nejlépe napětí či odporu. Termistor se skládá z neselektivního teploměru a chemicky citlivé vrstvy z oxidů kovů (BaO, SrO). Pelistor je složen z platinového teploměru a katalyzátoru (Pt, Pd, Rh, Ru, Re). Pyroelektrické senzory mají místo neselektivního teploměru pyroelektrikum a opět chemicky citlivou vrstvu [10].

**E. Senzory optické** – jsou určeny ke stanovení koncentrace iontů i neutrálních molekul a to i v agresivních podmínkách, při vysokých a nízkých teplotách, či dokonce v radioaktivním prostředí. Při měření jsou sledovány změny optických vlastností citlivé vrstvy senzoru při interakci s analytem. Mezi sledované jevy nejčastěji patří absorpce záření, která je způsobena schopností hmoty přecházet při interakci s elektromagnetickým zářením do vyšších energetických stavů. Měří se úbytek světelného toku po průchodu měřeným vzorkem oproti původnímu (platí zde Lambertův-Beerův zákon). Optické senzory se vyskytují v nejrůznějších provedeních, ale největší uplatnění mají senzory vláknové. Vláknové senzory lze používat dvojím způsobem, jako vnější senzory, které jen přivádí nebo odvádí světelný signál a vlastní

měření probíhá mimo vlákno, nebo vnitřní senzory, které jsou přímo součástí vlákna a jsou založeny a odrazu [11].

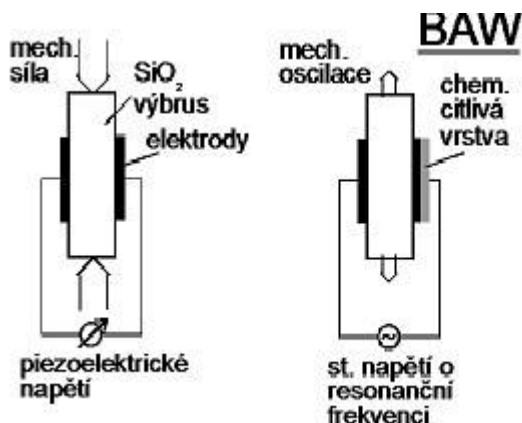
**F. Senzory založené na měření změn hmotnosti** – využívají vlastností piezoelektrických materiálů, hlavně křemene ( $\text{SiO}_2$ ), dále pak  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{GaPO}_4$  a jiných. Hmotnostní senzory se používají převážně pro detekci plynů, kapalin, suspenzí a aerosolů. Jejich princip funguje na základě změny elektrického signálu v důsledku přírůstku hmotnosti.

**I. Spvrchovou akustickou vlnou** = SAW (Surface Acoustic Waves sensors) tyto senzory využívají vygenerované Rayleighovy zvukové vlny (tj. elastické vychytávání atomů z rovnovážných poloh po eliptické dráze), která se šíří po povrchu piezoelektrického krystalu, modifikovaného selektivně reagujícím sorbentem. Při vyvolání akustické vlny vysokofrekvenčním polem (kolem 30 MHz) je vlnová délka menší než je vlnová délka budícího elektromagnetického pole, která se šíří velikostí rychlosti světla a dojde ke zpoždění.

**II. Křemenné mikrováhy** = BAW (Bulk Acoustic Waves sensors) nebo QCM (Quartz Crystal Microbalance) využívají piezoelektrického efektu na plochých tenkých destičkách připravených AT řezem z křemenného či jiného vhodného monokrystalu. V důsledku střídavého elektrického pole o frekvenci blízké přirozené rezonanční frekvenci krystalu vykazují destičky tzv. střižně-tloušťkové kmity, které jsou z geometrického hlediska velmi jednoduché. Jejich frekvence je velmi citlivá na hmotnost případných nánosů na kmitajících ploškách.

Tomuto odpovídá rovnice  $\Delta f = - \text{konst} \cdot f_0^2 \cdot \Delta m / A$  ( $\Delta f$  = změna frekvence [Hz],  $\text{konst.} = 2,3 \times 10^6$ ,  $f_0$  = rezonanční frekvence [MHz],

$A$  = plocha krystalu [ $\text{cm}^2$ ],  $\Delta m$  = změna hmotnosti [g]). QCM senzor je uveden na obrázku 4 [7].



Obr. 4: QCM senzor

## 2.2.4. Křemenné mikrováhy

Sauerbrey byl první kdo rozpoznal potenciální užitečnost QCM (Quartz Crystal Microbalance) technologie a ukázal mimořádně citlivou povahu těchto piezoelektrických zařízení k hmotnostní změně na povrchu elektrod. Dlouhou dobu byly považovány QCM jen za hmotnostní senzory plynné fáze, ale v poslední době bylo používání těchto senzorů rozšířeno i na kapalnou fázi.

Když QCM přijde do kontaktu s roztokem, dojde k zvýšení hmotnosti na kmitajících ploškách a tím k poklesu frekvence, která je závislá na viskozitě a hustotě roztoku. [12]

## 2.2.5. Základní charakteristiky senzorů

Základní funkcí senzorů je podávat co možná nejpřesnější a nejspolehlivější informace o množství či koncentraci analyzovaných látek, nejlépe v reálném čase.

Tudíž při výrobě nových senzorů či modifikaci nějakého senzoru, by se měly definovat parametry ovlivňující kvalitu získaného signálu, které charakterizují tento senzor. Tyto parametry se rozdělují do dvou skupin.

1. statické – citlivost, šum, mez detekce, mez stanovitelnosti, dynamický rozsah, lineární dynamický rozsah a selektivita.

2. dynamické - časová konstanta odezvy  $T_{50}$  a  $T_{90}$  (časy v 50% a 90% maximální hodnoty odezvy) a popř. dobu stabilizace [13].

### ***Šum***

Šum je změna měřené veličiny, která není způsobena analytem, ale jiným vlivem, tudíž je žádoucí, aby šum byl co možná nejmenší. U senzorů se odezva (změna stavu sledované látky na výstupu) skládá ze signálu (změna způsobená analytem) a šumu (změna způsobená jinými vlivy).

### ***Citlivost***

Citlivost  $a$  je definována jako poměr změny výstupního signálu  $\Delta S$  na jednotkovou změnu koncentrace  $\Delta c$  analytu. Čím větší je citlivost, která roste se změnou signálu, tím lépe.

### ***Mez detekce a mez stanovitelnosti***

Mez detekce představuje nejnižší možnou koncentraci analytu, kterou lze kvalitativně postřehnout, mez stanovitelnosti pak nejnižší koncentraci, kterou lze kvantitativně stanovit. Mez detekce ( $C$ ) se nejčastěji definuje jako koncentrace, pro niž je signál roven součtu šumu a trojnásobku standardní odchylky šumu.

### ***Dynamický rozsah a lineární dynamický rozsah***

Závislost signálu na koncentraci velmi ovlivňuje spolehlivost měření, a tudíž charakter závislosti se může v jednotlivých oblastech koncentrace měnit. Je žádoucí, aby závislost byla lineární v co nejširším intervalu. Dynamický rozsah je interval koncentrace, ve kterém detektor reaguje změnou odezvy na změnu koncentrace a lineární dynamický rozsah je ta část dynamického rozsahu, ve kterém je tato změna odezvy na změnu koncentrace lineárně závislá. Je-li odezva detektoru  $R$  vyjádřena rovnicí  $R = S * c^i$ , pak dynamický rozsah je interval koncentrací, kde  $i$  není rovno 0 a lineární dynamický rozsah je koncentrační interval ve kterém platí  $0,98 < i < 1,02$ .

### ***Selektivita***

Selektivita patří mezi nejvýznamnější parametry, určuje míru s jakou je signál citlivý právě na určitý analyt, a to relativně vzhledem k ostatním analytům či interferentům (neměřeným složkám ovlivňující signál) obsaženým v matici analyzovaného systému. Pokud senzor reaguje pouze s jednou látkou, nazývá se specifický, v praxi je velmi obtížné takový senzor vyrobit, tudíž se selektivita volí podle způsobu použití.

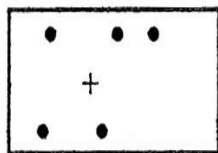
### ***Časová konstanta***

Z dynamických vlastností senzorů je nejdůležitější časová konstanta. Časová konstanta  $\tau$  je definována jako čas, který uběhne od počátku změny signálu do dosažení 62,3% jeho maximální hodnoty. Dají se také použít hodnoty  $T_{50}$  nebo  $T_{90}$  (což jsou časy, které uplynou od počátku změny signálu po dosažení 50% resp. 90% maximální hodnoty signálu), které se používají pro neexponenciální průběh časové odezvy signálu. Pro některé typy senzorů bývá užitečné určení doby stabilizace  $T_s$ , definované jako čas od počátku změny do ustálení nové hodnoty signálu. V praxi se používá doba odpovídající pětinasobku hodnoty časové konstanty  $\tau$ .

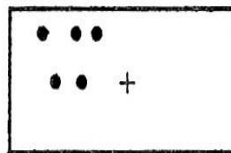
## 2.3. Teorie chyb

Výsledek měření může být zatížen chybou, čímž vznikne odlišná hodnota od skutečné. Chyby při měření několika paralelních stanovení můžeme rozdělit na náhodné, soustavné a hrubé. Náhodné chyby jsou nepravidelné a většinou malé, takže v průměru výsledky nezkrslují a způsobují jen v paralelních měřeních odlišnost výsledků. Soustavné chyby jsou stálé a vždy výsledek zkrslují, mají určitou příčinu. Hrubé chyby vznikají většinou nedopatřením nebo malou pečlivostí pracovníka, který provádí analýzu [14].

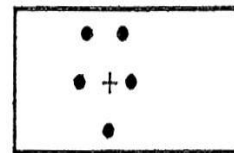
Tyto chyby pak ovlivňují přesnost a správnost výsledků, případně odlehlost některého z výsledku ze série paralelních stanovení. Přesné jsou ty výsledky z paralelního stanovení, které se mezi sebou dobře shodují. Správné jsou takové výsledky, které se dobře shodují se skutečným obsahem analyzované složky. Ojedinělý výsledek, který se od ostatních liší, je označován za odlehlý a předpokládá se o něm, že je způsoben hrubou chybou. Přesné výsledky ale ještě nemusí být správné, což je vidět na obr. 5. Jen výsledky přesné a zároveň správné můžeme označit za spolehlivé [15].



**A.** dobrá správnost  
špatná přesnost



**B.** špatná správnost  
dobrá přesnost



**C.** dobrá správnost  
dobrá přesnost

Obr. 5: Přesnost a správnost

## 2.4. Studované látky

### 2.4.1. Glycerin

Glycerin neboli glycerol, systematickým názvem propan-1,2,3-triol, je hygroskopická bezbarvá viskózní kapalina bez zápachu, sladké chuti. Je důležitou biogenní organickou sloučeninou, neboť je ve formě svých esterů součástí tuků. Některé důležité fyzikální a chemické konstanty jsou v tabulce 1.

Molární hmotnost	92,10 g/mol
Hustota	1,26 g/cm <sup>3</sup>
Viskozita	1,48 Pa·s (20 °C)
Rozpustnost ve vodě	neomezeně mísitelný

Tab. 1: Některé důležité fyzikální a chemické konstanty

### 2.4.2. Ethylenglykol

Ethylenglykol, systematický název ethano-1,2-diol (nebo 1,2-ethandiol) v průmyslu známý také jako Fridex je alkohol se dvěma -OH skupinami, chemická sloučenina široce používaná v nemrznoucích chladicích kapalinách pro automobily. V čisté formě jde o viskózní jedovatou kapalinu sladké chuti, bez barvy a zápachu. Některé důležité fyzikální a chemické konstanty jsou v tabulce 2.

Molární hmotnost	62,068 g/mol
Hustota	1,113 g/cm <sup>3</sup>
Rozpustnost ve vodě	neomezeně mísitelné

Tab. 2: Některé důležité fyzikální a chemické konstanty

### 2.4.3. Methanol

Methanol je bezbarvá, alkoholicky páchnoucí kapalina, neomezeně mísitelná s vodou. Je těkavý, hořlavý a silně jedovatý. Některé důležité fyzikální a chemické konstanty jsou v tabulce 3.

Molární hmotnost	32,042 g/mol
Hustota	0,7910 g/cm <sup>3</sup>
Viskozita	0,59 mPa·s (20 °C)
Rozpustnost ve vodě	neomezeně mísitelné

Tab. 3: Některé důležité fyzikální a chemické konstanty

### 2.4.4. Acetonitril

Acetonitril, systematický název methylkyanid, je bezbarvá, mírně toxická kapalina, která se používá hlavně jako polární rozpouštědlo pro čištění butadienu. Některé důležité fyzikální a chemické konstanty jsou v tabulce 4.

Molární hmotnost	41.05 g mol <sup>-1</sup>
Hustota	0.786 g / cm <sup>3</sup>
Rozpustnost ve vodě	mísitelný

Tab. 4: Některé důležité fyzikální a chemické konstanty

[16], [17].

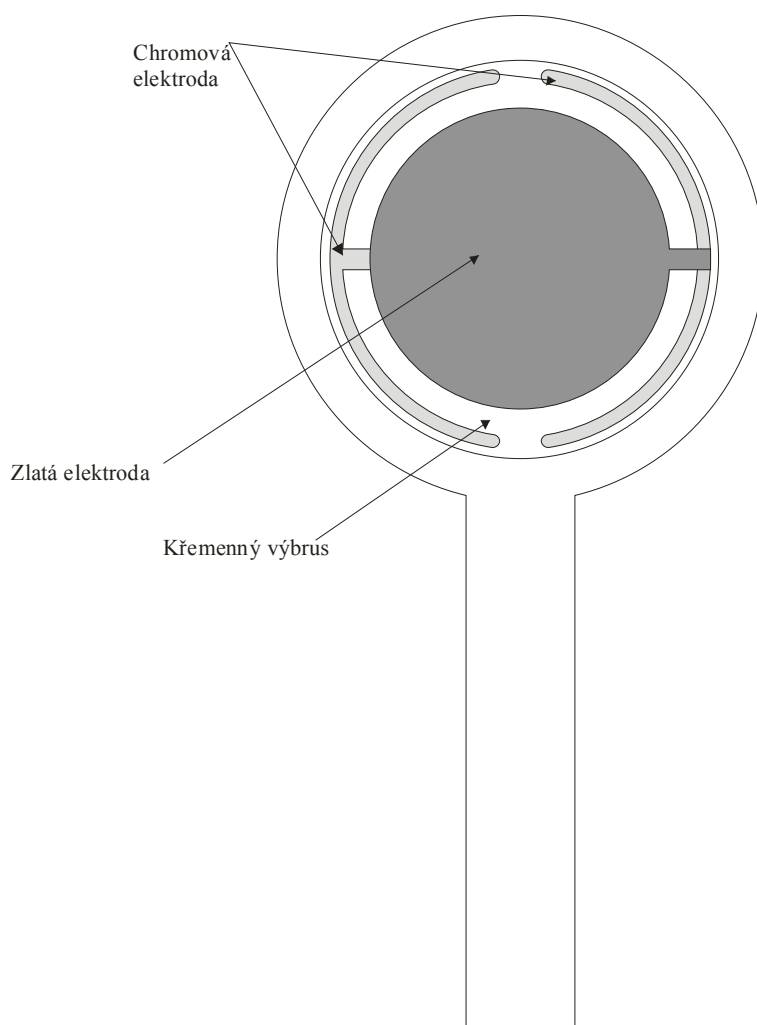


# 3. Experimentální část

## 3.1. Použité chemikálie

- Acetonitril 99,9% MERCK Darmstadt, Německo
- Etylenglykol p. a. Lachema s. p. Brno, Česká republika
- Glycerin p. a. Lachema s. p. Brno, Česká republika
- Metanol p. a. Lachema a.s. Neratovice, Česká republika

## 3.2. Použitá instrumentace



Obr. 6: Křemenné mikrováhy



Obr. 7: Křemenné mikrováhy [12]

### 3.3. Postup měření

Do připravených roztoků o známých koncentracích jsem ponořila křemenné mikrováhy a sledovala jejich změnu frekvence. Tuto změnu jsem pak graficky zpracovala.

### 3.4. Statistické vyhodnocení

#### ***Opakovatelnost:***

Opakovatelnost je variabilita výsledků měření, kterou získáme jedním měřicím přístrojem.

### ***Deanův-Dixonův test odlehlosti výsledků:***

Odlehlý výsledek se dá určit ze vztahu  $Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$ ,

kde: R je rozpětí, které je definováno jako rozdíl maximální a minimální naměřené hodnoty

$x_n$  je naměřená hodnota

Vypočtená hodnota  $Q_n$  pro nejnižší a nejvyšší výsledek měření se srovná s tabelovanou hodnotou  $Q_a$ , která je definovaná pro daný počet měření na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  (tj. koeficient spolehlivosti 95). Pokud bude hodnota  $Q_n$  vyšší než tabelovaná hodnota  $Q_a$ , je výsledek odlehlý je potřeba ho vyloučit.

### ***Směrodatná odchylka:***

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\tilde{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

kde:  $\tilde{x}$  je průměrná hodnota

$x_i$  je hodnota i-tého měření

n je počet měření

### ***Interval spolehlivosti:***

$$L_{1,2} = \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

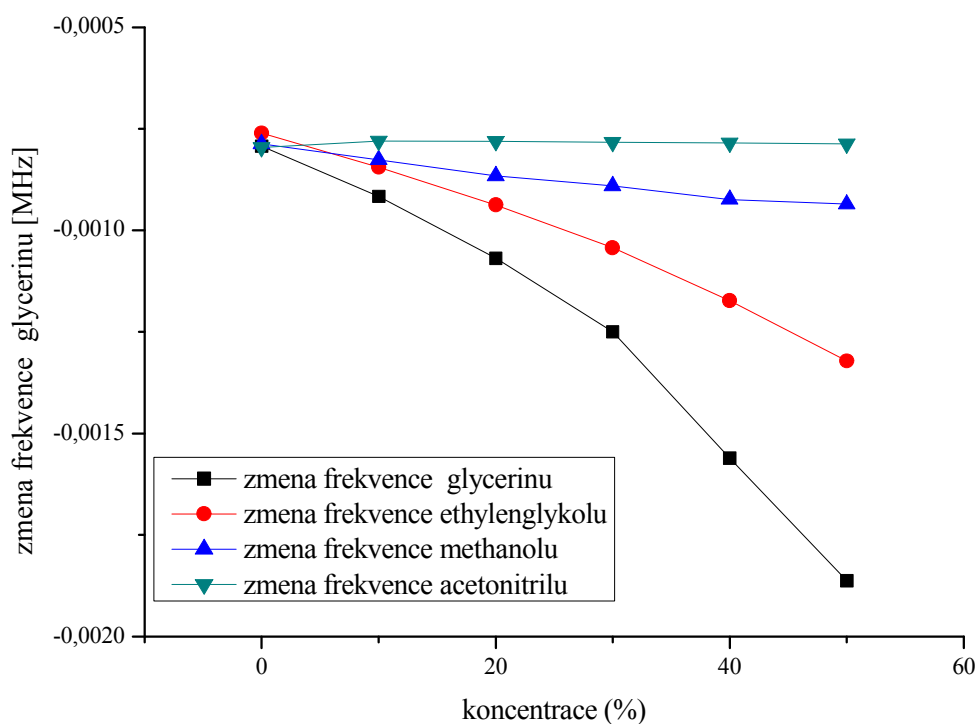
kde: t je tabelovaný koeficient

n je počet měření

s je směrodatná odchylka

# 4. Výsledky

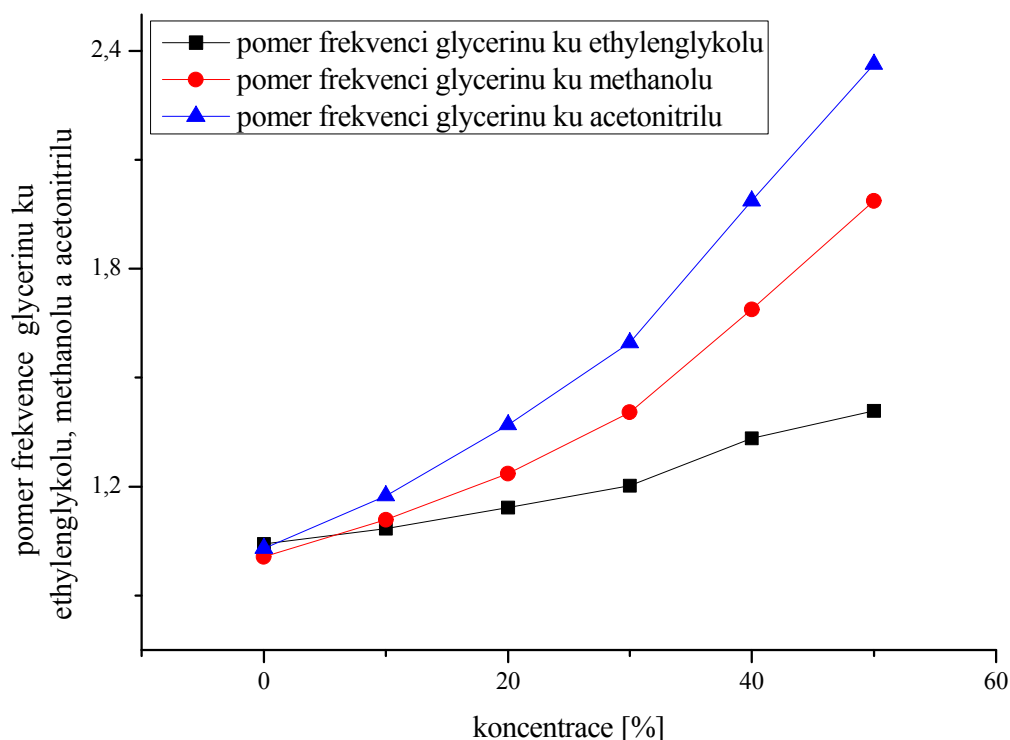
## 4.1. Změna frekvence



Obr. 8: Závislost změny frekvence glycerinu, ethylenglykolu, metanolu a acetonitrilu na koncentraci.

Jak je patrné z grafu (obr. 8) největší změnu frekvence ze souboru sledovaných látek měl glycerin, což je zapříčiněno nejvyšší molekulovou hmotností z pozorovaných látek a vysokou hodnotou viskozity. Jelikož na glycerin reagují křemenné mikrováhy velmi dobře, řekla bych, že jsou velmi vhodným senzorem pro jeho detekci. Nejmenší změnu frekvence měl acetonitril, pro který bych křemenné mikrováhy nedoporučovala jako detekční senzor. Pro ostatní studované látky by křemenné mikrováhy mohly být vhodným senzorem, jelikož změny frekvence byly dobře znatelné.

## 4.2. Poměr molekulových hmotností



Obr. 9: Závislost poměru frekvence glycerinu k ethylenglykolu, metanolu a acetonitrilu na koncentraci.

Závislost poměru frekvence glycerinu k ethylenglykolu je téměř lineární, při koncentraci 50% je hodnota 1,401. Již při této koncentraci se tato hodnota začíná přibližovat hodnotě poměru molekulových hmotností glycerinu k ethylenglykolu, která je 1,484. Obdobně závislost poměru frekvence glycerinu k methanolu je téměř lineární, při koncentraci 50% je hodnota 1,989 a přibližuje se k hodnotě poměru molekulových hmotností glycerinu k methanolu, která je 2,875. Toto platí i pro závislost poměru frekvence glycerinu k acetonitrilu. Při koncentraci 40% je 1,987 a začíná se přibližovat k hodnotě poměru molekulových hmotností (2,244).

### 4.3. Opakovatelnost

číslo měření	Frekvence *10 <sup>6</sup> [Hz]	změna frekvence *10 <sup>3</sup> [Hz]
1	5,009303	-1,234
2	5,009309	-1,228
3	5,009300	-1,237
4	5,009299	-1,238
5	5,009299	-1,238
6	5,009296	-1,241
7	5,009295	-1,242
8	5,009298	-1,239
9	5,009294	-1,243
10	5,009297	-1,240

Tab. 5: Opakovatelnost odezvy na 30% roztok glycerinu ve vodě.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x}-x_i)}{n-1}} = 4,37*10^{-6} \text{ MHz}$$

$$L_{1,2} = \frac{ts}{\sqrt{n}} = 3,15*10^{-6} \text{ MHz}$$

Podle Deanova-Dixonova testu odlehlosti výsledků žádný z výsledků změn frekvence nebyl odlehlý, a tudíž jsem žádný nevyloučila. Spočetla jsem směrodatnou odchylku a interval spolehlivosti.

## 5. Závěr

Sledovala jsem pomocí senzoru QCM změnu frekvence některých biologicky aktivních a toxických látek v kapalně fázi. Konkrétně se jednalo o glycerin, ethylenglykol, methanol a acetonitril. Největší změnu frekvence na křemenných mikrováhách vykazoval glycerin, který se tedy jeví jako nejvhodnější pro detekci tímto senzorem ze souboru sledovaných látek. Naopak acetonitril, který se ukázal jako velmi špatný pro detekci tímto senzorem.

Cíle této práce, které jsem si definovala v úvodu, byly splněny. Jelikož se senzor osvědčil, bylo by vhodné na výsledky této bakalářské práce navázat dalšími testy. Například detekcí jiných toxických či biologicky aktivních látek v kapalně nebo plynně fáze.

## 6. Citovaná literatura

1. Göpel, W., Hesse, J. a Zemel, J.N. *Sensors - A Comprehensive Survey : Chemical and Biochemical Sensors Part I (Volume 2)*. Weinheim ( Federal Republic of Germany) : VCH, 1991.
2. M. Šťastný, M. Krond'ák, R. Volf, V. Král. *Automatizace, ročník 46, číslo 6*. Praha : VŠCHT Praha, 2003. Sv. ročník 46.
3. IUPAC. 1990. 3.
4. J. Janata, A. Bezegh. *Chemical sensors*. 1988.
5. S. Ďado, M. Kreidl. *Senzory a měřicí obvody*. Praha : ČVUT Praha, 1996. s. 281-283.
6. M. Šťastný, M. Krond'ák, R. Volf, V. Král. *Automatizace, ročník 46, číslo 7*. Praha : VŠCHT Praha, 2003.
7. M. Šťastný, M. Krond'ák, R. Volf, V. Král. *Automatizace, ročník 46, číslo 9*. Praha : VŠCHT Praha, 2003.
8. Klouda, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. s. 103.
9. M. Šťastný, M. Krond'ák, R. Volf, V. Král. *Automatizace, ročník 46, číslo 8*. Praha : VŠCHT Praha, 2003.
10. P. Ripka, S. Ďado, M. Kreidl, J. Novák. *Senzory a převodníky*. Praha : ČVUT , 2005. s. 81-83.
11. M. Šťastný, M. Krond'ák, R. Volf, V. Král. *Automatizace, ročník 46, číslo 10*. Praha : VŠCHT Praha, 2003.
12. *QCM100 Quartz Crystal Microbalance*. California, USA : SRS, 2003.
13. k. Štulík, V. Pacáková. *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. Praha : SNTL, 1989. s. 32-40.



14. **K. Eckschlager, I. Horskák, Z. Kodejš.** *Vyhodnocování analytických výsledků a metod.* Praha : SNTL, 1980. s. 12-13.
15. **Novák, F.** *Úvod do klinické biochemie.* Praha : Karolinum, 2002. s. 43.
16. **M. Benešová, H. Satrapová.** *Odmaturuj z chemie.* Brno : DIDAKTIS, 2002.
17. **<http://dugi.xf.cz/Chemicke%20sluceniny.html>.** *volně přístupná www stránka.*