

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

Bc. Simona Uchýtilová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Ověření funkce speciálního rozhraní pro vybraná environmentální měření
Diplomová práce

2023

Bc. Simona Uchytlová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Simona Uchytlová**
Osobní číslo: **C21498**
Studijní program: **N0711A130013 Chemické a procesní inženýrství**
Specializace: **Ochrana životního prostředí**
Téma práce: **Ověření funkce speciálního rozhraní pro vybraná environmentální měření**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Shromážděte a zpracujte literární informace potřebné pro ověření funkce speciálního rozhraní např. v oblasti přímé potenciometrie.
2. Sestavte uspořádání se speciálním rozhráním, měrnou a referentní elektrodou např. pro pH nebo jiná environmentální potenciometrická měření. Shromážděte soubory dat např. pokud možno i v závislosti na čase, v klidném i míchaném roztoku apod.
3. Komentujte a vyhodnoťte shromážděná data, zhodnoťte je mimo jiné i ve vztahu k teoreticko-experimentálním předpokladům, k míře opakovatelnosti výsledků měření apod. v kontextu s tím a diskutujte výsledky ověření funkce zmíněného speciálního rozhraní, jejich praktický význam atp.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Dr. Ing. Ladislav Novotný, DrSc.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Mgr. Gabriela Kuchtová, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Ověření funkce speciálního rozhraní pro vybraná environmentální měření jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 27.04.2023

Bc. Simona Uchytlová v. r.

Poděkování

Především bych chtěla poděkovat mým rodičům, kteří mě po celou dobu studia motivovali a ve všem podporovali, jak po psychické stránce, tak po té finanční. Dále bych chtěla mockrát poděkovat mému vedoucímu panu prof. Dr. Ing. Ladislavu Novotnému, DrSc. za jeho vstřícný přístup a trpělivost, kterou mi věnoval. Hlavně za jeho objasňující a užitečné odborné rady k mé diplomové práci a také za inspirativní rozhovory o výzkumu naší práce. Velice pěkně se mi s ním spolupracovalo, především pro jeho zapálení v oboru výzkumu. Dík patří také Mgr. Gabriele Kuchtové, Ph.D. za přínosné konzultace.

ANOTACE

Testování rozhraní potvrdilo možnost jeho potenciometrické aplikace za běžných provozních podmínek. Byly sledovány potenciály skleněné pH-elektrody proti Ag/AgCl (nasyč. KCl, v roli referentní elektrody) s využitím multimetru po dobu záznamu 120 s (v jedno-sekundových intervalech) od okamžiku ponoření této pH-elektrody do pufovaných roztoků pH 1,68 až 11,88. Rozdíly mezi mediány (E_{med}) a průměrnými hodnotami (\bar{E}) potenciálů E byly menší než 1 mV, směrodatná odchylka ze získaných dat byla ve většině případů menší než $\pm 1,5 - 2$ mV a absolutní hodnota strmosti dE/dpH činila přibližně 56 – 58 mV/pH. Pokud jde o získaná monotonně se měnící data E vs. čas t , jejich prokládání s využitím izotermy navržené prof. Novotným (nebo příbuzných vztahů) poskytlo dostatečně vysoké hodnoty korelačních koeficientů R^2 .

KLÍČOVÁ SLOVA

Potenciometrie, elektrochemické rozhraní, skleněná pH-elektroda, Novotným navržené izotermy

TITLE

Testing the special interface for selected environmental measurements

ANNOTATION

Testing the interface INT confirmed its potentiometric application under common working conditions. Monitoring potentials of the glass pH-electrode vs. Ag/AgCl (sat. KCl) as the reference using a multimeter for a recording period of 120 s (by the step 1 s) after inserting the pH-electrode into the buffered solutions of pH from 1,68 to 11,88 was performed. The differences between the median (E_{med}) and average (\bar{E}) values of potentials E were less than 1 mV, a standard deviation of the obtained data was in most cases less than $\pm 1,5 - 2$ mV and the absolute value of dE/dpH amounted approx. 56 – 58 mV/pH. As to the obtained monotonously changing experimental data E vs. t , their fitting by using the Novotný's isotherm (or related equations) provided reasonably high correlation coefficients R^2 .

KEYWORDS

Potentiometry, electrochemical interface, glass pH-electrode, Novotný's isotherms

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ.....	9
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....	12
ÚVOD	14
1. TEORETICKÁ ČÁST	15
1.1. Metodika potenciometrie.....	15
1.2. Příklady experimentálních schémat.....	21
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
2.1. Experimentální vybavení.....	24
2.1.1. Použité elektrody	24
2.2. Použité chemikálie.....	24
2.3. Postup	25
3. VÝSLEDKY A DISKUSE	26
3.1. Data získaná s INT 1 a se spodním mícháním	29
3.2. Výsledky měření s INT 1 bez použití míchání.....	32
3.3. Data získaná s INT 1 a s mícháním shora	35
3.4. Výsledky uspořádání INT 1 se shora zasunutým míchadlem při různých hodnotách napětového napájení míchadla	38
3.5. Výsledky za spodního míchání a při spojení INT 1 a INT 2.....	44
3.6. Data získaná s INT 2 za aplikace míchání shora.....	47
3.7. Ilustrace proložení získaných dat	49
3.8. Měření s využitím stříbrné ISE elektrody v roztocích AgNO ₃	52
ZÁVĚR.....	54
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	55
PŘÍLOHY.....	59

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1 Princip konstrukce argentchloridové elektrody Ag/AgCl (3 M KCl) se solným můstkem [7]	16
Obr. 2 Princip uspořádání potenciometrie s využitím iontově selektivních elektrod ISE [7].....	17
Obr. 3 Skleněná kombinovaná pH-elektroda [se skleněnou membránou obsahující H^+ ionty o aktivitě $(a_{H^+})_m$] s vnitřním kontaktem, s referenční argentchloridovou elektrodou a s fritou [7]....	17
Obr. 4 Schéma ISE, která zahrnuje membránu, přívodní kontakt z Ag/AgCl a vnitřní roztok [7]	19
Obr. 5 Příklad pořadí jednotlivých rozhraní u pH elektrody [11]	19
Obr. 6 Příklad závislosti E na $\log c_i$ s lineární oblastí; oblast využitelnosti $c_i > c_{i0}$ [7].....	20
Obr. 7 Pogendorfovo zapojení pro měření napětí článku [11]	21
Obr. 8 Zjednodušený typ části obvodů využitelný pro zmíněné rozhraní.....	22
Obr. 9 Závislost E_i na t_i při pH 1,68	29
Obr. 10 Závislost E_i na t_i pro pH 9,18	30
Obr. 11 Závislost E_{med} na pH s uvedením korelační rovnice a korelačního koeficientu.....	31
Obr. 12 Měření bez míchání a závislost E_i na t_i při pH 1,68	32
Obr. 13 Měření bez míchání a závislost E_i na t_i při pH 9,18	33
Obr. 14 Závislost E_{med} na pH u měření bez míchání	34
Obr. 15 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 1,68	35
Obr. 16 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 9,18	36
Obr. 17 Závislost E_{med} na pH s uvedením korelační rovnice a koeficientu pro měření s mícháním shora	37
Obr. 18 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 3,56 a napětí na míchadle 1,0 V.....	38
Obr. 19 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 10,01 a napětí na míchadle 1,3 V... 39	39
Obr. 20 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 1,68 a napětí na míchadle 1,6 V.....	39
Obr. 21 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 3,56 a napětí na míchadle 2,0 V.....	40
Obr. 22 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 10,01 a napětí na míchadle 2,3 V... 40	40

Obr. 23 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 1,68.....	41
Obr. 24 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 3,56.....	41
Obr. 25 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 4,01.....	42
Obr. 26 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 7,00.....	42
Obr. 27 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 9,18.....	42
Obr. 28 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 10,01.....	43
Obr. 29 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 11,88.....	43
Obr. 30 Spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním a závislost E_i na t_i při pH 1,68.....	44
Obr. 31 Spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním a závislost E_i na t_i při pH 9,18.....	45
Obr. 32 Závislost E_{med} na pH pro měření ve spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním.....	46
Obr. 33 Závislost E_{med} na pH pro měření s INT 2 s mícháním shora.....	47
Obr. 34 Hodnoty E_{med} určené při měření s INT 2 pro jednotlivá měření	48
Obr. 35 Proložení dat za prvních 10 sekund pomocí rovnice (30).....	50
Obr. 36 Proložení dat odečtených během prvních 10 sekund pomocí rovnice (31).....	50
Obr. 37 Proložení dat zaznamenaných během prvních 10 sekund rovnicí (32).....	51
Obr. 38 Závislost $E-t$ stříbrné ISE v roztoku o koncentraci $3 \cdot 10^{-4}$ M $AgNO_3$, s mícháním shora	52
Obr. 39 Závislost E_{med} na $\log c$ (mol/l $AgNO_3$).....	53

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Seznam použitých pufrů.....	24
Tabulka 2 Naměřené hodnoty napětí u měření se spodním mícháním pro pH 1,68.....	29
Tabulka 3 Hodnoty E_{med} určené vždy při různých měření pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 10x, s následným vyčíslením průměrných E_{med} pro jednotlivé hodnoty pH.....	30
Tabulka 4 Naměřené hodnoty napětí pro měření bez míchání pro pH 1,68.....	32
Tabulka 5 Hodnoty E_{med} určené při měření bez míchání u pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 10x s následným vyčíslením průměrných E_{med}	33
Tabulka 6 Naměřené hodnoty napětí pro měření s mícháním shora pro pH 1,68.....	35
Tabulka 7 Hodnoty E_{med} určené při měření s míchadlem zasunutým shora u pH 1,68 až 11,88 s následným vyčíslením průměrných E_{med}	36
Tabulka 8 Naměřené hodnoty napětí při napětí míchadla 1,0 V pro pH 3,56.....	38
Tabulka 9 Hodnoty E_{med} určené při měření s napětím na míchadle 1,0 až 2,6 V u pH 1,68 až 11,88.....	41
Tabulka 10 Naměřené hodnoty napětí při spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním pro pH 1,68.....	44
Tabulka 11 Hodnoty E_{med} určené při spojení INT 1 a INT 2 se spodním míchadlem u pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 10x s následným vyčíslením průměrných E_{med}	45
Tabulka 12 Naměřené hodnoty napětí při měření s INT 2 s mícháním shora pro pH v rozmezí 1,68 až 11,88.....	47
Tabulka 13 Hodnoty E_{med} určené při měření s INT 2 s mícháním shora u pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 8x.....	48
Tabulka 14 Hodnoty vyčíslených mediánů E_{med} ze závislosti E-t pro jednotlivé koncentrace $AgNO_3$	53

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

Zkratka	Význam
A	zesílení signálu
A_i	A_i -tý parametr rovnice
a_i	aktivita i-tého analytu
$(a_i)_r$	aktivita i-tého analytu v roztoku
$(a_i)_m$	aktivita i-tého analytu v membráně
$(a_i)_{ox}$	aktivita i-tého analytu v oxidované formě
$(a_i)_{red}$	aktivita i-tého analytu v redukované formě
Ag-ISE	iontově selektivní stříbrná elektroda
B_i	B_i -tý parametr rovnice
c_i	koncentrace i-tého analytu
$(c_i)_r$	koncentrace i-tého analytu v roztoku
$(c_i)_m$	koncentrace i-tého analytu v membráně
E	potenciál [V]
E_i	potenciál i-tého měření [V]
E°	standardní potenciál [V]
\bar{E}	průměr potenciálů [V]
$E_{Ag/AgCl}$	potenciál měrné elektrody [V]
E_{med}	medián potenciálů [V]
\bar{E}_{med}	průměr z mediánů potenciálů [V]
E_{ref}	potenciál referentní elektrody [V]
F	Faradayova konstanta = $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

f	korekční faktor vyjadřující odchylku teoretické nernstovské od reálné nenerstovské směrnice
I	elektrický proud [A]
INT	interface (rozhraní)
ISE	iontově selektivní elektroda
n	počet měření
nAg	nanostříbro
OZ	operační zesilovač
R _i	i-tý elektrický odpor [Ω]
R	univerzální plynová konstanta = $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
R ²	korelační koeficient (míra kvality regresního modelu)
s	směrodatná odchylka
S _{i/j}	koeficient selektivity
t	čas [s]
T	experimentální teplota [K]
U	napětí [V]
U _v	výstupní napětí [V]
Z _i	rozdíl oxidačních stavů iontů
ΔE	rozdíl potenciálů [V]
$\Delta\phi_D$	vnitřní potenciál [V]
$\Delta\phi_L$	kapalinový potenciál [V]
$\Delta\phi_m$	celkový membránový potenciál [V]

ÚVOD

Téma předložené práce je úzce spojené s metodou zvanou potenciometrie [1], která je součástí oboru elektrochemie [1], která je dále částí širších oborů, zejména fyzikální a analytické chemie [3]. Jak už název zmíněné metody říká, zabývá se otázkou určování elektrických potenciálů, respektive (ve vztahu k předmětu diplomové práce) určováním rozdílu potenciálů mezi detekční (pracovní) elektrodou a elektrodou referenční. Věnuje se též studiu a popisu s tím souvisejících elektrodových a jiných dějů a testování zavedených i inovovaných postupů, instrumentace apod.

Potenciometrie se řadí mezi nejrozšířenější analytické metody. Nejčastěji je využívána pro měření pH roztoků, pro sledování obsahu určitých dalších iontů, látek které s těmito ionty interagují atd. Pokud jde o rozsah jejího koncentračního využití, bývá to u pH nejčastěji mezi 1 a 12 a u ostatních iontů resp. látek mezi $1 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Aplikační rozsah potenciometrie zahrnuje množství oborů. Patří mezi ně např. ochrana životního prostředí, vodohospodářství, medicína, farmacie, různé oblasti průmyslu, zemědělství, potravinářství, hygieny, geologie, vědy, vzdělávání a další. K tomu slouží v široké praxi speciální přístroje obvykle nazývané pH-metry nebo ionometry. Běžné voltmetry jsou dosud pro přímá měření potenciálových rozdílů mezi komerčními potenciometrickými měřeními zcela nevyhovující. Nejenže poskytují špatné výsledky, ale kromě toho vedou zpravidla ke znehodnocení zmíněných elektrod. Přitom jsou dostupnost a možnosti uplatnění ionometrů do jisté míry stále omezeny jejich cenou (např. v řádu desítek tisíc Kč) a často i určitými nároky na pochopení využívaných principů, dodržení potřebných zásad, postupů atd. Výrobci často upřednostňují užší sortiment spíše sofistikovanějších, komfortnějších, a proto složitějších a dražších zařízení. Hledání relativně jednoduchých a levných řešení nebývá logicky z hlediska dosahovaného zisku jejich cílem. Podobně jako i u mnoha jiných druhů zařízení, i v tomto případě proto vývoj neustal. Dokazují to i příklady nedávno naznačených inovací prof. L. Novotného [23] v tomto směru. Mezi ně patří různá řešení speciálního rozhraní, která se u prof. L. Novotného zejména v nedávné době ukázala [23] být funkčně nadějná. Ukázalo se proto jako účelné dále rozšířit testovací měření v rámci diplomové práce.

Cílem této práce bylo tedy dále ověřit vybrané funkční parametry resp. funkčnost zvoleného speciálního rozhraní i v rámci výrazně jednodušších uspořádání a postupů, než tomu bývá dosud. To odpovídá i cílům výše zmíněné nedávné inovace v daném směru, mezi něž patří i další rozšíření dostupnosti a aplikovatelnosti potenciometrických měření.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Metodika potenciometrie

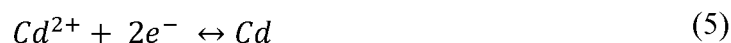
Z literatury lze snadno zjistit, že mezi velmi rozšířené prakticky využívané analytické metody patří potenciometrie [1] a voltametrie [3]. V obou případech je přítom důležitou sledovanou veličinou rozdíl potenciálů ΔE mezi měrnou a referenční elektrodou, kdy obě zmíněné elektrody jsou ponořeny do analyzovaného roztoku. V případě potenciometrie se pro určování koncentrace analytu využívá obecně dvou principů: První z nich vychází z Nernst-Petersovy rovnice (1),

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_i)_{\text{ox}}}{(a_i)_{\text{red}}} \quad (1)$$

kde E , E° značí měřený a standardní potenciál; $(a_i)_{\text{ox}}$ a $(a_i)_{\text{red}}$ jsou aktivity oxidované a redukované formy i -té složky roztoku; z_i je rozdíl jejich oxidačních stavů; R , T a F jsou symboly pro univerzální plynovou konstantu, absolutní experimentální teplotu a náboj 1 Faradaye. Rovnice (1) předpokládá, že na detekční pracovní elektrodě probíhá reverzibilní oxidačně-redukční děj podle rovnice (2) odpovídající přeměně 1 molu oxidované formy na 1 mol redukované formy složky i a naopak, tedy:



V praxi se tedy využívá principu dle rovnice (1) a (2) k určování poměru mezi aktivitami (resp. koncentracemi) složek ox_i a red_i v roztoku na základě měření potenciálů E . Zvláštní případ představuje situace, kdy je např. jedna z aktivit ve výrazu (1) jednotková. Tak je tomu na kovových reverzibilních elektrodách, kdy dochází na povrchích kovů k vytváření rovnovážných stavů s jejich vlastními ionty, například:



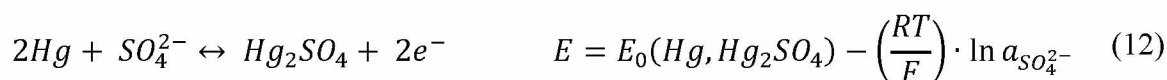
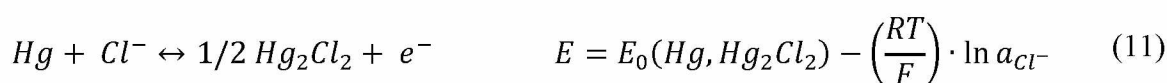
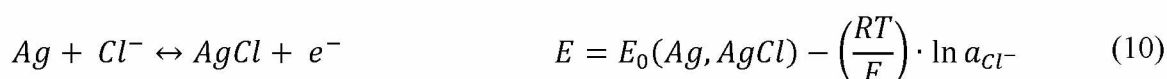
Podobně může být na platinové elektrodě pokryté platinovou černí sledován děj typu



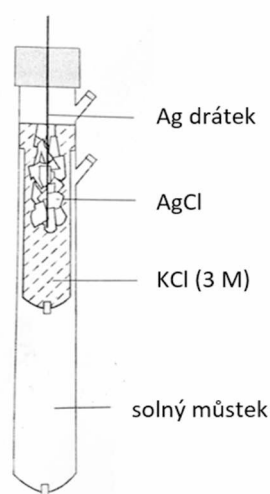
vedoucí k zápisu (9),

$$E = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} \quad (9)$$

kde hodnota konstanty E_1° odráží i aktuální standardní stavy molekulárního vodíku (kterým je nasycena platinová čerň na povrchu Pt-detekční elektrody) vůči respektive při neměnném potenciálu zvolené referenční elektrody. Tou může být např. argentchloridová, kalomelová nebo merkurosulfová elektroda. Tyto elektrody, jakožto referenční elektrody tzv. druhého druhu, vykazují velkou stabilitu potenciálu vůči vnitřku roztoku a to i při nenulových dostatečně nízkých proudových hustotách. Je tomu tak i díky příslušným sraženinám přímo na povrchu elektrod, zajišťujícím díky konstantním součinům rozpustnosti jak stabilní koncentraci elektrodově aktivních kationtů, tak i jejich pohotovou dostupnost vůči elektrodovému povrchu. O jaké typy nerozpustných solí se jedná vyplývá i z následujících rovnic (10), (11) a (12) pro potenciály zmíněných elektrod v závislosti na koncentraci v nich obsažených příslušných aniontů.



Názorný příklad uspořádání referenční elektrody druhého druhu ukazuje Obr. 1. Zobrazuje konstrukci argentchloridové elektrody s vnitřním roztokem 3M KCl a se solným můstkem.

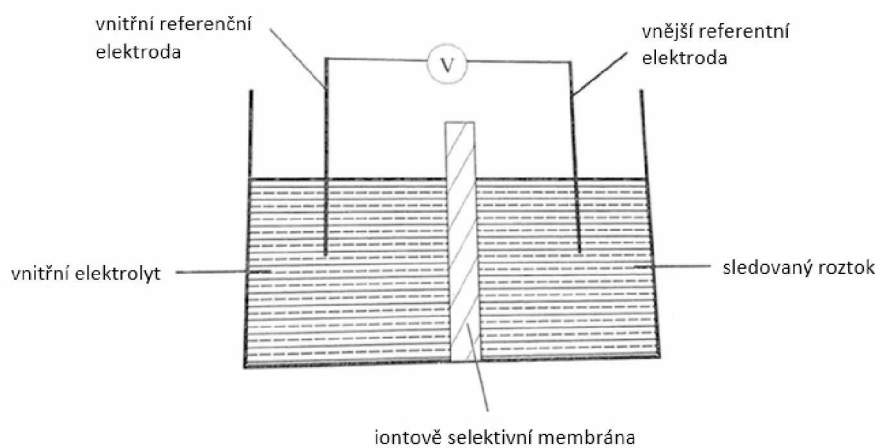


Obr. 1 Princip konstrukce argentchloridové elektrody $Ag/AgCl$ (3 M KCl) se solným můstkem [7]

Na rozdíl od redox-potenciálu diskutovaného ve spojení s rovnicí (1) a dále, využívá potenciometrie souběžně i membránového principu, tj. rovnováhy mezi aktivitou /koncentrací/ sledovaného analytu v membráně $(a_i)_m / (c_i)_m /$ a jeho sledovanou aktivitou /koncentrací/ v roztoku $(a_i)_r / (c_i)_r /$ vně membrány. Pro potenciál E měřený pomocí voltmetru lze pak psát rovnici (13), zahrnující i odpovídající koncentrace $(c_i)_r$ a $(c_i)_m$.

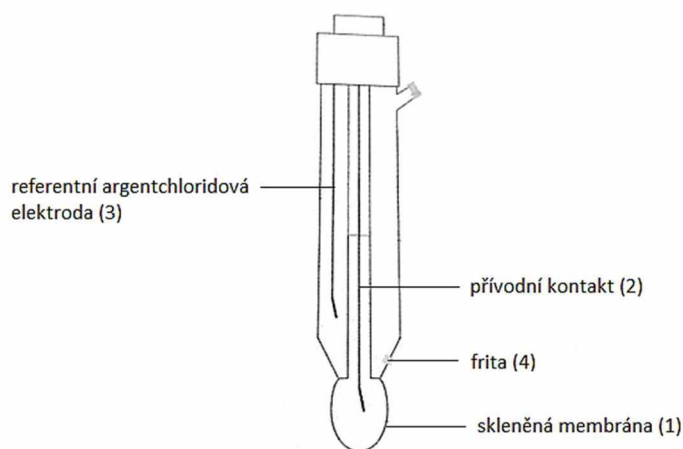
$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \frac{(a_i)_r}{(a_i)_m} \doteq E^\circ + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \frac{(c_i)_r}{(c_i)_m} \quad (13)$$

Princip uspořádání potenciometrie s využitím membránových iontově-selektivních elektrod ISE je znázorněn na Obr. 2.



Obr. 2 Princip uspořádání potenciometrie s využitím iontově selektivních elektrod ISE [7]

Takovým příkladem ISE je i skleněná pH-elektroda se zabudovanou referentní Ag/AgCl (3 M KCl) elektrodou na Obr. 3.



Obr. 3 Skleněná kombinovaná pH-elektroda [se skleněnou membránou (1) obsahující H^+ ionty o aktivitě $(a_{H^+})_m$] s vnitřním kontaktem (2), s referentní argentchloridovou elektrodou (3) a s fritou (4) [7]

Vnitřní kontakt v Obr. 3 je přitom realizován ve formě stříbrného drátu pokrytého AgCl a zasunutého do vnitřního roztoku ve styku s vnitřní stěnou membrány. Referentní elektroda je rovněž tvořena stříbrným drátkem potaženým AgCl uvnitř prostředí nasyc. KCl, které je s vnějším sledovaným roztokem vodivě spojeno pomocí frity.

Potenciál skleněné pH-elektrody lze vyjádřit pomocí rovnice (14),

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a_{H^+})_r \quad (14)$$

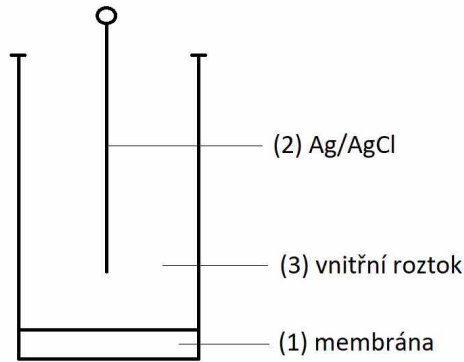
nebo v přítomnosti např. rušivých iontů Na^+ o aktivitě $(a_{Na^+})_r$ pomocí rovnice (15) (viz Nikolski-Eisenman [4]) s koeficientem selektivity S_{H^+/Na^+} .

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln[(a_{H^+})_r + S_{H^+/Na^+} \cdot (a_{Na^+})_r] \quad (15)$$

Koeficient selektivity S_{H^+/Na^+} odráží to, jaký je nepoměr mezi citlivostí pH-elektrody vůči iontům Na^+ a vůči iontům H_3O^+ . Jestliže by pro danou elektrodu od konkrétního výrobce byla hodnota S_{H^+/Na^+} kupříkladu 10^{-6} znamenalo by to, že činí zmíněný nepoměr citlivosti u této elektrody $1:10^6$ v neprospěch Na^+ . Pro úplnost je třeba uvést, že obecně potenciál jakékoli iontově selektivní elektrody (ISE) je ovlivněn i přítomností dalších iontů ve smyslu Nikolského rovnice (16), přičemž největší rušivý vliv vůči danému iontu vykazují zpravidla jiné ionty, blízké svým nábojem nebo/a rozměry sledovanému iontu.

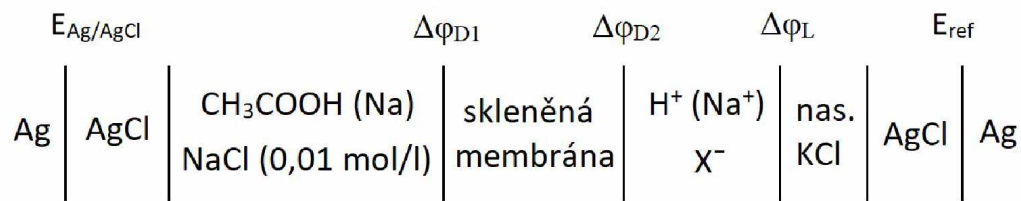
$$E = E^\circ + f \cdot \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln \left(a_i + \sum_j S_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (16)$$

V rovnici $a_i(z_i)$ a $a_j(z_j)$ značí aktivity (s mocenstvím) sledovaného a rušícího iontu, S_{ij} příslušnou konstantu selektivity charakterizující rušivé účinky iontů j vůči sledovaným iontům i . Faktor f značí korekční faktor vyjadřující odchylku teoretické nernstovské směrnice $(RT/z_i f)$ pro „ideální“ ISE od reálné nenerstovské směrnice $[f \cdot (RT/z_i F)]$ pro reálnou ISE. Faktor $f \in (0;1)$ se u nových ISE blíží hodnotě 1 a s používáním (resp. i stárnutím) ISE jeho hodnota klesá (tzn. citlivost ISE se snižuje). V naprosté většině případů se ISE nevyrábějí v kombinované podobě jako je tomu na Obr. 3 se zabudovanou referentní elektrodou, ale ve formě samostatné ISE zasunuté do sledovaného roztoku odděleně od nezávisle zasunuté referentní elektrody. Schematicky lze pak ISE znázornit např. uspořádáním na Obr. 4 s přívodním kontaktem z Ag a s Ag/AgCl rozhraním.



Obr. 4 Schéma ISE, která zahrnuje membránu (1), přívodní kontakt (2) z Ag/AgCl a vnitřní roztok (3) [7]

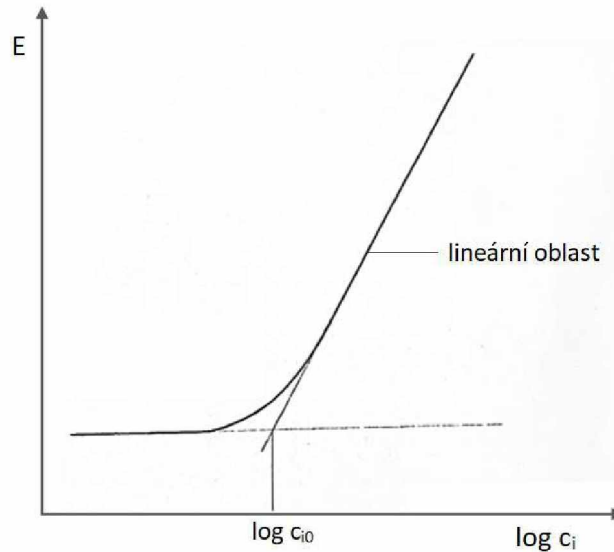
Konkrétním případem posloupnosti jednotlivých aktivních rozhraní skleněné pH-elektrody, jejíž využití je založeno na určování změn Donnanova membránového potenciálu $\Delta\phi_{D2}$ na rozhraní skleněná membrána | měřený roztok, je schéma na Obr. 5 [11].



Obr. 5 Příklad pořadí jednotlivých rozhraní u pH elektrody [11]

Symboly $E_{Ag/AgCl}$, E_{ref} , $\Delta\phi_{D1}$ a $\Delta\phi_L$ značí potenciály měrné a referentní elektrody a dále vnitřní a kapalinový potenciál.

V případě jak popsaného redoxního tak i membránového principu je možné potenciometrii využít pro přímé stanovení nebo sledování logaritmu aktivity resp. koncentraci *i*-tého analytu (a_i resp. c_i). Nejvhodnější je pro tento účel koncentrační rozsah, ve kterém je závislost $E - \log c_i$ lineární (tzv. lineární dynamický rozsah) tak, jak to ilustruje schematicky Obr. 6 [7].



Obr. 6 Příklad závislosti E na $\log c_i$ s lineární oblastí; oblast využitelnosti $c_i > c_{i0}$ [7]

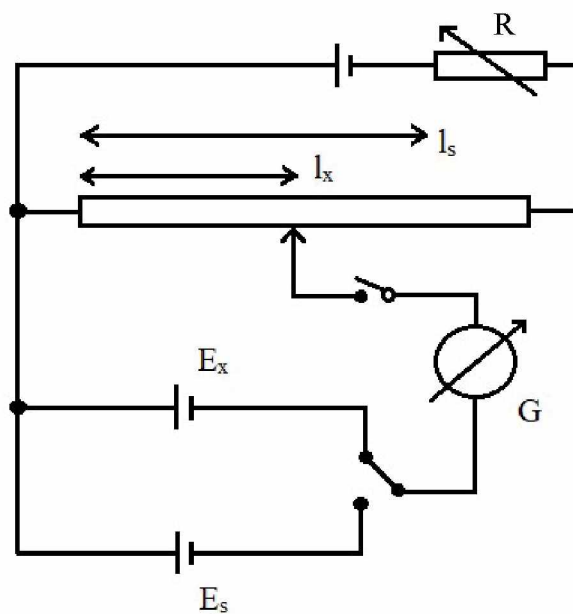
Pro správnou funkci měrných elektrod je přitom důležité, aby přes jejich elektrodová rozhraní procházely při potenciometrických měřeních co nejmenší elektrické proudy. Například použití běžného voltmetru o vnitřním odporu $10\text{ M}\Omega$ pro měření rozdílu potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou, který by hypoteticky činil $\Delta E = 1\text{ V}$, by způsobilo, že elektrickým obvodem a tedy i přes elektrodová rozhraní by protékal proud cca $I = 0,1\ \mu\text{A}$. Tento proud by potenciál referenčních elektrod vůči roztoku prakticky neovlivnil, avšak velmi výrazně by ovlivnil potenciály na rozhraní měrná elektroda/roztok. Tyto potenciály by pak vůbec neodpovídaly rovnicím (1) až (9) pro rovnovážné elektrodové děje. Tak by mohlo dojít k tak významnému poškození funkce detekčních elektrod, že by se tyto elektrody staly pro další měření i nepoužitelné. To je důvod, proč tzv. ionometry (popř. pH-metry), využívané v kombinaci s ISE, jsou konstruovány tak, aby byl jejich vstupní odpor (impedance) vyšší než např. $1 \cdot 10^8\ \Omega$ [22]. V závislosti na konkrétních parametrech dosahují proto ceny ionometrů i řádově desítky tisíc Kč/kus.

Nedávno však bylo navrženo prof. L. Novotným [23] patentované řešení rozhraní, umožňujícího provádět měření s ISE i s běžným (levným a dostupným) voltmetrem. Už vývojové výsledky ukázaly funkčnost a širokou využitelnost zmíněného rozhraní, a to v několika odlišných variantách uspořádání. Mezi těmito variantami byly však za určitých podmínek možné funkční rozdíly. Ukázalo se proto účelné a užitečné dále rozšířit testovací měření o poznatky získané v rámci diplomové práce. Předpokládá se přitom, že například větší

soubor získaných dat poskytne při jejich statistickém vyhodnocení přesnější informace o reprodukovatelnosti dat, o vhodných podmínkách využití zmíněného rozhraní a podobně.

1.2. Příklady experimentálních schémat

Mezi příklady experimentálních schémat patří Poggendorfova kompenzační metoda měření článku dle Obr. 7 [11].



Obr. 7 Poggendorfovo zapojení pro měření napětí článku [11]

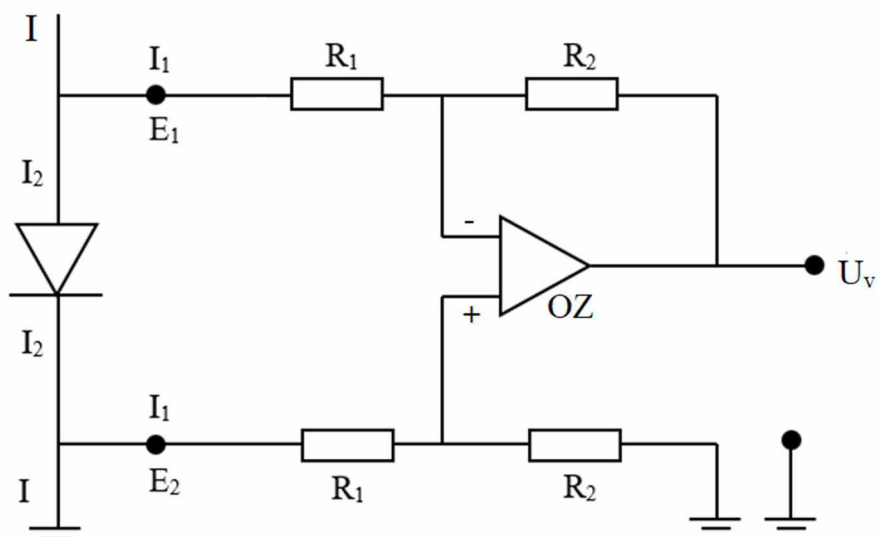
G – galvanometr, R – pomocný odpor, E_s – Westonův normální článek, E_x – měřený článek, I_s – čtení pro Westonův článek, I_x – čtení pro měřený článek na lineární stupnici potenciometru: $E_x = (I_x/I_s) \cdot E_s$

Ačkoliv patří mezi klasická zapojení, řadí se mezi metody stále využívané. Je vhodná např. pro sledování potenciometrických dějů na principu ustalování redox rovnováh. Při uplatnění membránových dějů se vzhledem k velkým vnitřním odporům lépe uplatnily a uplatňují zesilovače, zejména na polovodičových principech. To je i příklad užití [5] operačních zesilovačů (OZ), které se skládají ze zapouzdřených polovodičových prvků respektive rozhraní. OZ je pro běžného uživatele součástka, která potřebuje ke své funkci vnější napájení (např. ± 15 V), má záporný (tzv. invertující) vstup a kladný (tzv. neinvertující) vstup, dále obsahuje uzemnění a výstup. Je-li přiváděno napětí proti zemi na záporný vstup, označuje se jako E^- , je-li naopak přiváděno na kladný vstup, značí se E^+ . Výsledkem zesílení rozdílu ($U^+ - U^-$) je výstupní napětí proti zemi, tedy U_v . Přitom platí vztah (17),

$$A \cdot \Delta U = A \cdot (U^+ - U^-) = U_v \quad (17)$$

kde A značí zesílení signálu. Operační zesilovač (OZ) je konstruován tak, že odpor na vstupu OZ má velmi vysokou hodnotu a na výstupu naopak hodnotu nízkou. U reálných OZ působí na to jak bude výsledné zesílení stabilní např. i fluktuace napětí na vstupu, kolísání teplot apod. Proto bývají zapojení OZ doplněna dalšími doplňkovými obvody, které mají za úkol tyto nežádoucí efekty maximálně omezit.

V této práci byla pro testování použita již zhotovená zapouzdřená zapojení. Nicméně pro ilustraci principu funkce operačního zesilovače využitého pro popsané účely stojí za to uvést zjednodušené schéma obvodů např. pro zesílení rozdílu potenciálů E_1 a E_2 na diodě ve vodivém (propustném) směru, viz Obr. 8.



Obr. 8 Zjednodušený typ části obvodů využitelný pro zmíněné rozhraní

V tomto jednoduchém případě se elektrický proud I dělí na proudy I_1 a I_2 v příslušných větvích a bod o potenciálu E_1 je přes odpor hodnoty R_1 spojen se vstupem E^- , vstup E^+ je přes jiný odpor stejné hodnoty R_1 spojen s bodem o potenciálu E_2 . Paralelně je dále E^- přes odpor hodnoty R_2 připojen k výstupu s potenciálem U_v a E^+ přes jiný odpor hodnoty R_2 k zemi. Ze schématu na Obr. 8 jsou přitom zřejmé uzlové body, ve kterých se I rozkládá (dělí) na I_1 a I_2 a posléze se opět z I_1 a I_2 skládá.

Ze schématu na Obr. 8 vyplývá, že můžeme psát rovnice (18), (19) a (20).

$$U^- = E_1 - I_1 \cdot R_1 = U_v + I_1 \cdot R_2 \quad (18)$$

$$U^+ = E_2 + I_1 \cdot R_1 = -I_1 \cdot R_2 \quad (19)$$

$$\text{při } I = I_1 + I_2 \quad (20)$$

Současně dle Kirchhoffových zákonů platí rovnice (21) a (22)

$$0 = E_2 - E_1 + I_1 \cdot R_1 + I_1 \cdot R_1 \quad (21)$$

$$0 = -I_1 R_2 - U_v - I_1 R_2 \quad (22)$$

Z rovnice (21) a (22) tedy dále plynou rovnice (23) a (24)

$$E_1 - E_2 = 2 \cdot I_1 R_1 \quad (23)$$

$$U_v = -2 \cdot I_1 R_2 \quad (24)$$

a tedy
$$U_v = -(E_1 - E_2) \cdot \frac{R_2}{R_1} \quad (25)$$

což je analogický vztah s rovnicí (17) s tím, že zesílení A má hodnotu R_2/R_1 . I kdyby byla $R_2/R_1 = 1$ a tedy $U_v = E_2 - E_1$, mělo by význam použití tohoto obvodu s operačním zesilovačem (OZ) už proto, že při extrémně vysokém vstupním odporu OZ nemůže ani značná zátěž na výstupu U_v poškodit, respektive potenciálově vychýlit vstupní zdroj ΔU (rovnice (17)).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Experimentální vybavení

- Interface (INT) zabudovaný do pH/ISE/mV metru PM4101E s externím napájecím adaptérem a s paměťovou kartou micro SD
- interface zabudovaný do napaječe universal regulator 230 V, 50 Hz
- magnetické míchadlo s ohřevem IKA typ RCT (IKA® Werke GmbH & Co. KG, Německo) – magnetické míchadlo s otáčkami od 0 do 1100 ot./min, rozsah teplot 0 - 350 °C, průměr topné desky 13,5 cm
- zásuvné míchadlo (Eco-trend Plus s.r.o., Praha)
- digitální multimetr UT 71 E (Uni-Trend Technology Co., Čína)
- stojan pro přístroj Eco-Tribo Polarograph (Eco-trend Plus s.r.o., Praha)
- regulátor napětí míchadla (Eco-trend Plus s.r.o., Praha)
- mikropipeta Fisher Scientific s dávkovacím objemem 1 – 5 ml (Fisher Scientific, spol. s r.o., Pardubice)
- stopky Ruhla (UMF Ruhla, Německo)
- notebook Dell Vostro 15 (Dell Technologies, USA)

2.1.1. Použité elektrody

- skleněná pH elektroda typ 2+MV semimikro (Elektrochemické detektory, s.r.o. Turnov)
- stříbrná ISE elektroda typ 47-37 (Monokrystaly, s.r.o. Turnov)
- merkurosulfátová referentní elektroda typ 19-35+ (Elektrochemické detektory, s.r.o. Turnov)

2.2. Použité chemikálie

Pro měření napětí byla použita standardní řada pH pufrů od firmy Elektrochemické detektory, s.r.o. Turnov, jejichž souhrn uvádí Tabulka 1.

Tabulka 1 Seznam použitých pufrů

Název	pH
Oxalátový pufr	1,68
Vinanový pufr	3,56
Ftalátový pufr	4,01
Fosfátový pufr	7,00
Borátový pufr	9,18
Karbonátový pufr	10,01
Fosfátový pufr	11,88

Dále byly použity:

- referentní uchovávací roztok KCl o koncentraci 3,0 mol/l od firmy Elektrochemické detektory, s.r.o. Turnov.
- dusičnan stříbrný p.a. ($M_r = 169,87$) od společnosti Penta s.r.o., Praha
- demineralizovaná voda (1 mS/m při 295 K)

2.3. Postup

Před měřením byly výstupy z ověřovaného rozhraní propojeny jak s pracovní a referentní elektrodou, tak nezávisle s multimetrem. Testovaný blok rozhraní (interface) byl použitý jednak v zabudované podobě spolu s pamětí (s označením „INT 1“), jednak odděleně od paměťové karty (s označením „INT 2“) a ojedinelé mohly být INT 1 a INT 2 i spojeny. V případě INT 1 tvořil ukazatel multimetru spolu s pamětí obsahující paměťovou kartu jeden blok, v případě uspořádání INT 2 šlo o oddělené zapojení elektrod a multimetru. Po celou dobu práce bylo pracováno s objemem 10 ml jednotlivých pufrů. Na začátku měření byl odpipetován daný objem pufru do měrné nádoby, do které byla následně zasunuta na dobu 2 minut kombinovaná skleněná pH-elektroda. Během zmíněných 2 minut byla snímána data ve formě závislosti potenciálu na čase a ukládána na paměťovou kartu. Poté byla karta vyjmuta a zasunuta do notebooku, kde byla data stažena a vložena do podoby tabulky v programu Excel a s ní související grafické závislosti E vs t . Následovalo opláchnutí detekční elektrody demineralizovanou vodou a opakování měření ve stejném pufru za dodržení stejných podmínek jako při předchozím měření. Celkem bylo měření s jedním druhem pufru opakováno vždy desetkrát. Totéž následovalo pak pro každý další zvolený pufr. Experimenty začínaly vždy od pufru s nejnižším pH, tedy 1,68 a pokračovaly až k pH 11,88. Na začátku a na konci měření byla vždy kontrolována teplota, která byla po celou dobu práce udržována v rozmezí $294,15 \pm 0,5$ K.

Postup měření s využitím iontově selektivní stříbrné elektrody Ag-ISE byl obdobný jako v případě skleněné pH-elektrody. Ag-ISE nebyla konstruovaná výrobcem v kombinované (kompaktní) podobě s referentní elektrodou, a proto byla do měřených roztoků zasunuta vedle Ag-ISE i referentní merkurosulfátová elektroda Hg/Hg₂SO₄ (1 M K₂SO₄) se solným můstkem 1 M K₂SO₄.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro testování funkce INT 1 resp. INT 2 bylo využito zejména množství provedených měření pH v 7 standardních roztocích. K tomu sloužila kombinovaná skleněná pH-elektroda se zabudovanou Ag/AgCl (nasyc. KCl) referentní elektrodou. Výrobce předvedl vstupní informační postup, při kterém testuje vyrobené pH-elektrody. Taková elektroda byla při něm zasunuta do kádinky s roztokem pH-standardu. Kádinka stála na magnetickém míchadle a na dně kádinky se otáčela míchací tyčinka rychlostí cca 3 otáčky za sekundu. Za určitou dobu (několik minut) se hodnota na ukazateli napětí E nebo přímo pH použitého pH-metru/ionometru ustálila. Vynesení ustálených hodnot E proti pH mělo správně poskytnout přímku s absolutní hodnotou strmosti blízko 58 mV/jednotku pH. Testy měly probíhat vždy při laboratorní teplotě okolo 294 K.

V případě předložené diplomové práce byly však podmínky měření podstatně širší a celkově i náročnější, než tomu bylo u zmíněného výrobce. Cílem bylo totiž nejen ověřit už dříve referovanou funkčnost INT 1 i INT 2, ale shromáždit i poměrně velké množství dat. Většina měření byla opakována desetkrát pro každé zvolené pH. Nejprve byla provedena orientační předběžná měření závislosti potenciálu E na pH roztoku. Ta potvrdila funkčnost aparatury, která převážně zahrnovala stojan PC-ETP [12], využívaný dosud jinde, a to převážně pro voltametrická měření. Využitelnost získaných poznatků byla ve stručnosti ověřena i na použití stříbrné ISE elektrody v roztocích AgNO₃. Základní soubory získaných dat byly rozříděny následovně:

- data získaná v uspořádání s INT 1 se spodním míchadlem, tj. s mícháním tyčinkou na dně nádoby, posazené na magnetické míchače
- výsledky měření s INT 1 v roztocích bez použití míchání
- data získaná s INT 1 za míchání míchadlem zasunutým do roztoků shora
- výsledky v uspořádání s INT 1 a se shora zasunutým míchadlem při různých hodnotách napěťového napájení míchadla
- výsledky za spodního míchání a při spojení INT 1 a INT 2
- data získaná s INT 2 za aplikace míchání shora
- ilustrace proložení získaných dat
- měření s využitím stříbrné ISE elektrody v roztocích AgNO₃

Významné informace pro interpretaci a diskusi výsledků bylo možné získat vyčíslením hodnot aritmetických průměrů potenciálů \bar{E} , směrodatných odchylek s vyčíslením při počtu měření n podle vzorce (26) [37]

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2} \quad (26)$$

a hodnot mediánů E_{med} (ležících uprostřed vzájemně seřazených výsledků měření E_i). Platí, že čím menší rozdíl $(E_{med} - \bar{E})$, tím jsou výsledky spolehlivější.

Na rozdíl od toho co prováděl výrobce byly též sledovány a ve vybraných případech vyhodnocovány např. časové závislosti potenciálu E apod. Získaná data potvrzovala předpoklad, že se E po ponoření pH-elektrody do roztoku po určité době ustaluje, dokud nedosáhne svoji rovnovážnou hodnotu. Svědčí o tom i výraz (27) [11] pro závislost Donnanových potenciálních rozdílů na aktivitách zúčastněných složek ISE pro dosažení rovnováhy na membráně ISE (viz též schéma ISE na Obr. 5 a rov. (13), (15) a (16)),

$$\Delta\varphi_m = \Delta\varphi_{D2} - \Delta\varphi_{D1} = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{(a_{H^+})_r + S_{H^+/Na^+} \cdot (a_{Na^+})_r}{(a_{H^+})_m + S_{H^+/Na^+} \cdot (a_{Na^+})_m} \quad (27)$$

kde $\Delta\varphi_m$ značí celkový membránový potenciál a $\Delta\varphi_0$ je konstantou. Výraz s S_{H^+/Na^+} ve jmenovateli rovnice (27) je přitom zanedbatelný proti konstantní hodnotě $(a_{H^+})_m$. Rovnice (27) je tedy ekvivalentní k rovnicím (13), (15) a (16), přičemž naznačuje, že během časového ustalování hodnot aktivit (resp. koncentrací) iontů v rov. (27) po ponoření pH-elektrody (ISE) do roztoku jsou i odpovídající veličiny $\Delta\varphi_m$, E funkcí času t , tedy platí výraz (28).

$$E, \Delta\varphi_m = f(t) \quad (28)$$

Pro interpretace systematických změn potenciálů s časem bylo proto možné brát v potaz vhodné výrazy pro modelové izotermy a další rovnice z oblasti chemické kinetiky. Příkladem byla možnost využití izotermy popsané prof. L. Novotným ve zobecněné podobě jako rovnicí (29) [12],

$$f_1(Y) \cdot \exp[f_2(Y)] = k \cdot x \quad \text{nebo} \quad f_3(X, Y) \quad (29)$$

kde obecně $Y = \frac{y-y_0}{y_m-y_0}$ nebo y/y_m a $X = \frac{x-x_0}{x_m-x_0}$ nebo $(x-x_0)$ či x/x_m , při parametrech x_0 , x_m , y_0 , y_m a proměnných obecně časově závislých $x = x(t)$, $y = y(t)$, s možností aproximovat

např. časové závislosti x polynomem [12]. Ve vybraných případech bylo tedy možno prokládat např. časové závislosti $E = E(t)$ výrazy jako (30),

$$\ln \left[\frac{Y}{(1-Y) \cdot t} \right] = A_0 + A_1 \cdot Y + A_2 \cdot Y^2 \quad (30)$$

kde $Y = \frac{E-E_1}{E_m-E}$, při prokládání množiny změřených bodů (t,E) . V některých případech by postačily pro proložení i příbuzné jednodušší modifikace rovnice (28) resp. (29), jako rovnice (31), která je i rozšířenou variantou Těmkinovy izotermy,

$$\ln Y = \ln \frac{y}{y_m} = B_0 + B_1 \cdot \ln t + B_2 \cdot (\ln t)^2 \quad (31)$$

nebo rovnice typu (32),

$$Z_y = \ln \frac{y_m - y}{y_m} = k_0 + k_1 \cdot t + k_2 \cdot t^2 \quad (32)$$

kde B_0 , B_1 , B_2 , k_1 a případně nenulový průsečík na ose Z_y představují opět parametry a kde význam ostatních veličin je obdobný jako u vztahů (29) až (31), při možnosti záměn t , t_0 , t_m za x , x_0 , x_m a popřípadě i E , E_0 , E_m za y , y_0 , y_m .

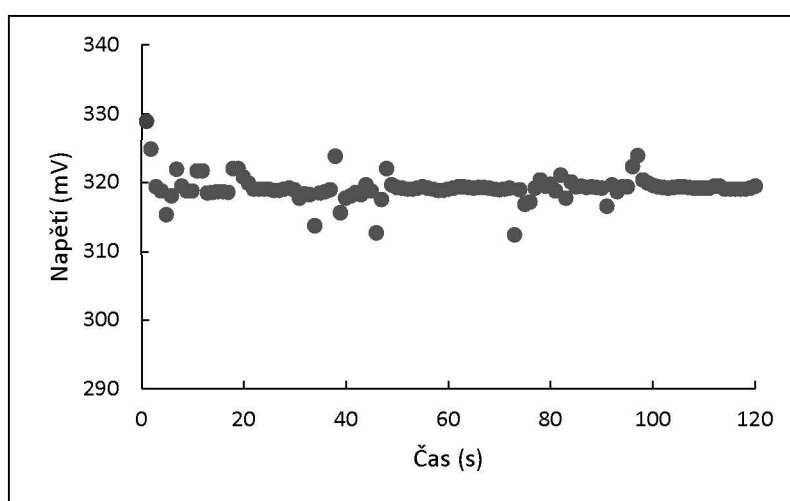
V následujícím textu jsou v jednotlivých podkapitolách stručně shrnuté komentované výsledky k jednotlivě výše zmíněným podmínkám měření. Doprovázeny jsou přitom uvedením typických příkladů získaných dat z celkově změřených asi 60 000 hodnot E_i .

3.1. Data získaná s INT 1 a se spodním mícháním

Jako příklad pro měření se spodním mícháním jsou v Tabulce 2 uvedeny změřené hodnoty napětí E_i (mV) pro jednotlivé časy t_i (s) od okamžiku ponoření skleněné pH-elektrody do roztoku o pH 1,68.

Tabulka 2 Naměřené hodnoty napětí u měření se spodním mícháním pro pH 1,68

Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)
1	328,9	31	317,8	61	319,2	91	316,6
2	324,8	32	318,4	62	319,4	92	319,7
3	319,4	33	318,3	63	319,4	93	318,7
4	318,8	34	313,8	64	319,3	94	319,4
5	315,4	35	318,5	65	319,2	95	319,4
6	318,1	36	318,7	66	319,3	96	322,3
7	321,9	37	319,0	67	319,3	97	323,9
8	319,5	38	323,8	68	319,2	98	320,4
9	318,8	39	315,7	69	319,1	99	319,9
10	318,8	40	317,8	70	319,0	100	319,6
11	321,7	41	318,1	71	319,1	101	319,4
12	321,7	42	318,6	72	319,2	102	319,3
13	318,5	43	318,3	73	312,5	103	319,2
14	318,6	44	319,7	74	319,0	104	319,3
15	318,7	45	318,8	75	316,9	105	319,4
16	318,7	46	312,8	76	317,2	106	319,4
17	318,6	47	317,6	77	319,2	107	319,3
18	322,0	48	322,0	78	320,4	108	319,2
19	322,0	49	319,7	79	319,5	109	319,2
20	320,8	50	319,3	80	319,8	110	319,2
21	319,9	51	319,2	81	318,8	111	319,2
22	319,1	52	319,1	82	321,1	112	319,5
23	319,1	53	319,1	83	317,8	113	319,5
24	319,1	54	319,2	84	320,1	114	319,1
25	319,1	55	319,4	85	319,4	115	319,1
26	318,9	56	319,2	86	319,5	116	319,1
27	318,9	57	319,1	87	319,3	117	319,1
28	319,1	58	318,9	88	319,4	118	319,1
29	319,2	59	318,9	89	319,3	119	319,2
30	319,0	60	319,1	90	319,2	120	319,5

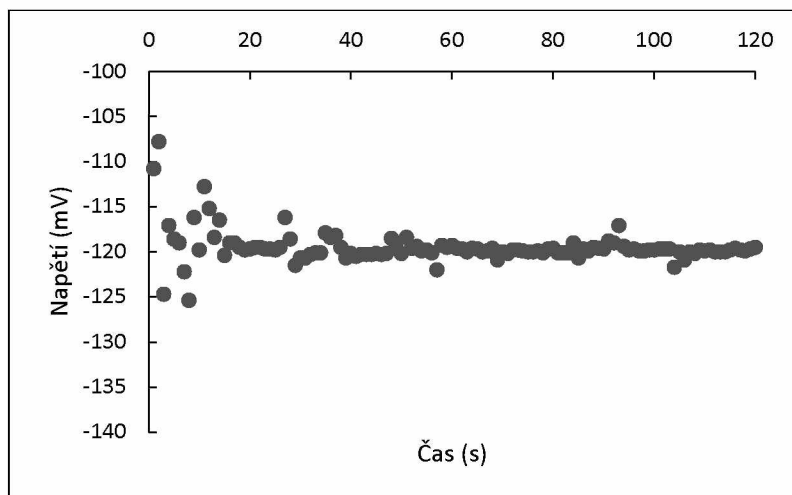


Obr. 9 Závislost E_i na t_i při pH 1,68

Vyhodnocené \bar{E} , E_{med} a s činily pro pH 1,68: $\bar{E} = 319,24 \text{ mV}$

$E_{med} = 319,20 \text{ mV}$

$s = 1,52 \text{ mV}$



Obr. 10 Závislost E_i na t_i pro pH 9,18

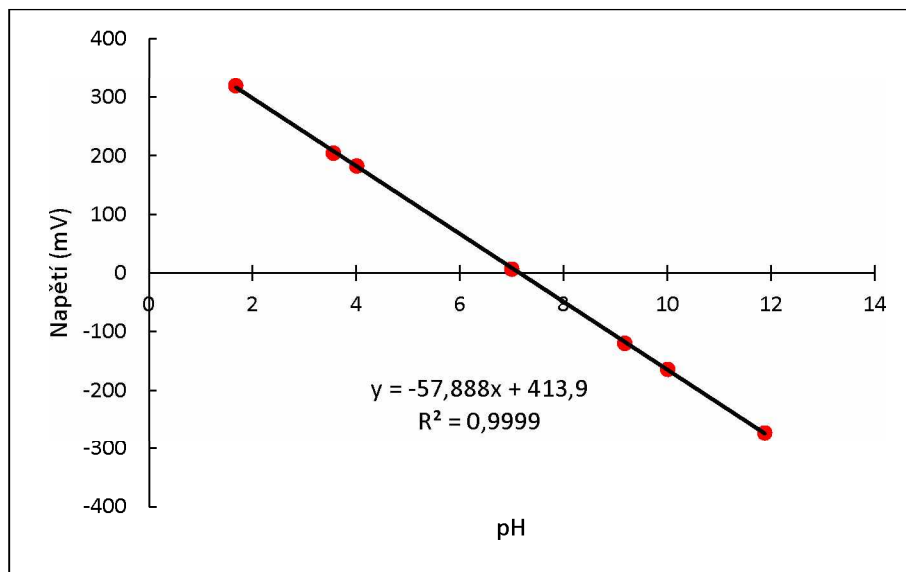
Hodnoty \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 9,18: $\bar{E} = -119,50 \text{ mV}$

$E_{med} = -119,80 \text{ mV}$

$s = 1,92 \text{ mV}$

Tabulka 3 Hodnoty E_{med} určené vždy při různých měření pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 10x, s následným vyčíslením průměrných \bar{E}_{med} pro jednotlivé hodnoty pH

pH	Napětí (mV) pro měření 1 - 10										Průměr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1,68	318,9	319,2	319,3	319,5	319,6	319,7	319,8	319,9	320,0	320,0	319,59
3,56	201,6	203,9	204,5	204,9	205,2	205,2	204,8	205,3	205,4	205,5	204,63
4,01	182,4	182,5	182,6	182,6	182,6	182,7	182,7	182,7	182,8	182,7	182,63
7,00	7,4	7,2	7,2	7,1	7,0	7,0	6,6	6,9	7,1	7,2	7,07
9,18	-120,4	-119,8	-119,7	-119,8	-119,7	-119,6	-119,7	-119,7	-119,4	-118,9	-119,67
10,01	-163,1	-163,9	-163,9	-163,9	-163,9	-163,8	-163,7	-163,6	-163,6	-163,4	-163,68
11,88	-274,9	-274,3	-273,4	-273,0	-272,8	-272,1	-271,6	-271,5	-270,9	-270,6	-272,51



Obr. 11 Závislost \bar{E}_{med} na pH s uvedením korelační rovnice a korelačního koeficientu

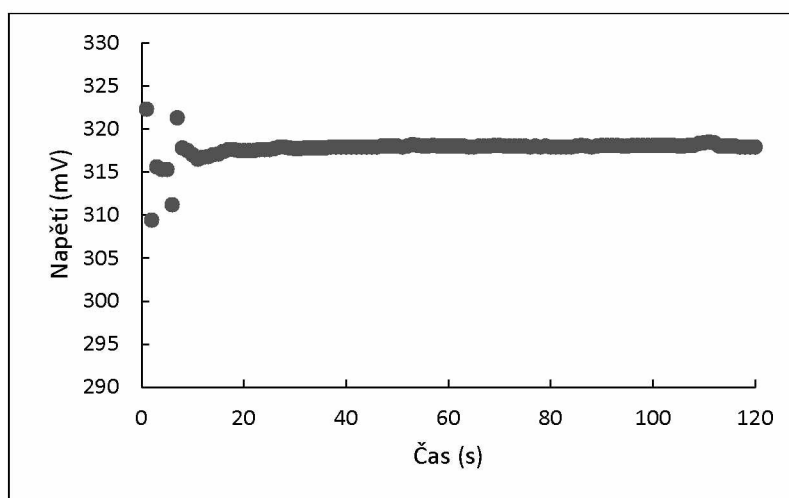
Z uvedených výsledků vyplývá, že funkce INT 1 byla za daného uspořádání pro běžné provozní podmínky vyhovující. Rozdíly ($E_{med} - \bar{E}$) byly nepatrné, směrodatná odchylka s byla menší než ± 2 mV a absolutní hodnota lineární strmosti \bar{E}_{med} vs. pH byla blízka „teoretické“ hodnotě 58 mV/jednotku pH, při vysokém R^2 blízko $R^2 \rightarrow 1$.

3.2. Výsledky měření s INT 1 bez použití míchání

Dalším příkladem bylo měření bez míchání, jehož závislost E_i (mV) pro jednotlivé časy t_i (s) od okamžiku ponoření skleněné pH-elektrody do roztoku o pH 1,68 je shrnutá v Tabulce 4.

Tabulka 4 Naměřené hodnoty napětí pro měření bez míchání pro pH 1,68

Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)
1	322,3	31	317,7	61	318,0	91	318,1
2	309,4	32	317,8	62	318,0	92	318,1
3	315,6	33	317,8	63	318,0	93	318,1
4	315,3	34	317,8	64	317,9	94	318,0
5	315,3	35	317,8	65	317,9	95	318,0
6	311,2	36	317,8	66	318,0	96	318,1
7	321,3	37	317,9	67	318,0	97	318,1
8	317,8	38	317,9	68	318,0	98	318,1
9	317,5	39	317,9	69	318,1	99	318,1
10	317,0	40	317,9	70	318,1	100	318,1
11	316,5	41	317,9	71	318,0	101	318,1
12	316,7	42	317,9	72	318,0	102	318,1
13	316,8	43	317,9	73	318,0	103	318,1
14	317,0	44	317,9	74	318,0	104	318,1
15	317,1	45	317,9	75	318,0	105	318,0
16	317,4	46	317,9	76	317,9	106	318,0
17	317,6	47	318,0	77	318,0	107	318,1
18	317,6	48	318,0	78	317,9	108	318,1
19	317,5	49	318,0	79	318,0	109	318,3
20	317,5	50	318,0	80	317,9	110	318,4
21	317,5	51	317,9	81	317,9	111	318,5
22	317,5	52	318,0	82	317,9	112	318,4
23	317,6	53	318,2	83	317,9	113	318,0
24	317,6	54	318,1	84	317,9	114	318,0
25	317,6	55	318,0	85	318,0	115	318,0
26	317,7	56	318,0	86	318,1	116	318,0
27	317,9	57	318,1	87	318,0	117	317,9
28	317,9	58	318,0	88	317,9	118	317,9
29	317,8	59	318,0	89	318,0	119	317,9
30	317,7	60	318,0	90	318,1	120	317,9

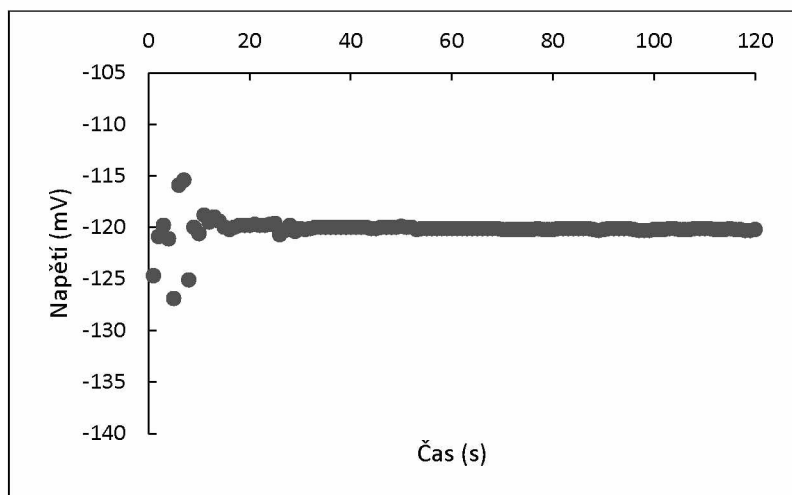


Obr. 12 Měření bez míchání a závislost E_i na t_i při pH 1,68

Vypočtené hodnoty \bar{E} , E_{med} a s činily pro pH 1,68: $\bar{E} = 317,76 \text{ mV}$

$$E_{med} = 318,00 \text{ mV}$$

$$s = 1,21 \text{ mV}$$



Obr. 13 Měření bez míchání a závislost E_i na t_i při pH 9,18

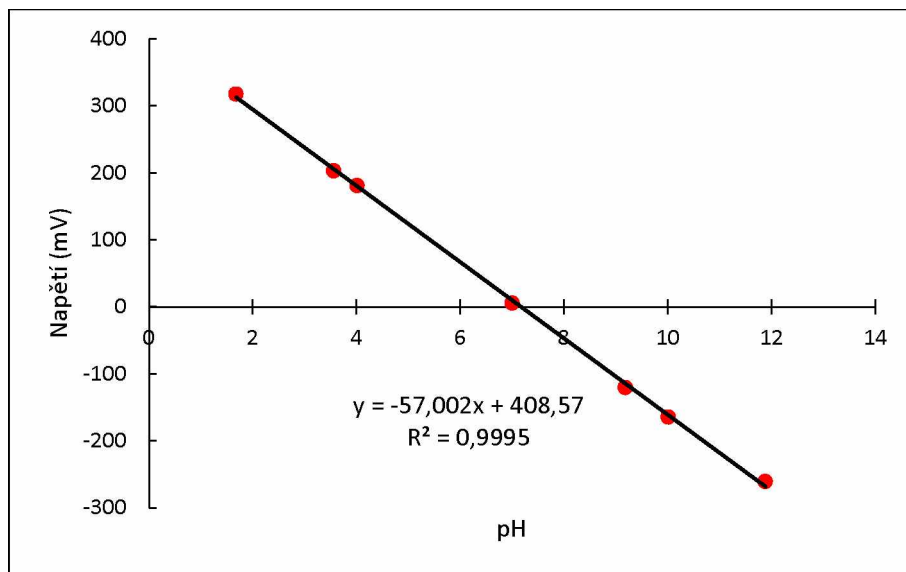
Vypočtené hodnoty \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 9,18: $\bar{E} = -120,15 \text{ mV}$

$$E_{med} = -120,10 \text{ mV}$$

$$s = 1,08 \text{ mV}$$

Tabulka 5 Hodnoty E_{med} určené při měření bez míchání u pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 10x s následným vyčíslením průměrných \bar{E}_{med}

pH	Napětí (mV) pro měření 1 - 10										Průměr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1,68	315,3	316,6	317,3	317,7	317,8	317,8	317,7	318,0	318,0	318,4	317,46
3,56	203,1	203,2	203,2	203,2	203,4	203,5	203,5	203,4	203,6	203,5	203,36
4,01	180,9	181,1	181,1	180,9	181,4	181,2	181,2	181,2	181,2	181,4	181,16
7,00	5,7	5,7	5,8	5,9	5,7	5,5	5,7	5,6	5,5	5,7	5,68
9,18	-119,6	-120,8	-120,1	-120,1	-120,2	-120,1	-120,2	-120,3	-120,2	-120,4	-120,20
10,01	-163,7	-164,1	-164,1	-164,2	-164,1	-164,1	-164,2	-164,2	-164,2	-164,3	-164,12
11,88	-262,1	-262	-260,2	-260,9	-261	-260,8	-260,3	-260,3	-260	-259,3	-260,69



Obr. 14 Závislost \bar{E}_{med} na pH u měření bez míchání

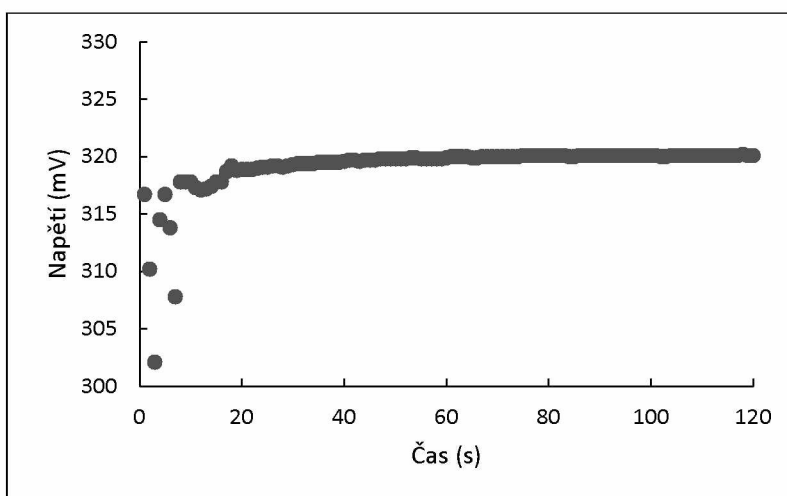
Z uvedených tabulek a grafů vyplývá, že funkce INT 1 byla za daného uspořádání (bez přítomnosti míchadla) pro běžné provozní podmínky dostačující. Rozdíly ($E_{med} - \bar{E}$) byly nepatrné, směrodatná odchylka s byla menší než $\pm 1,5$ mV a absolutní hodnota lineární strmosti \bar{E}_{med} vs. pH byla blízká hodnotě 58 mV/jednotku pH, při vysokém korelačním koeficientu R^2 , který se blížil hodnotě 1.

3.3. Data získaná s INT 1 a s mícháním shora

V těchto experimentech bylo použito míchadlo, které bylo do aparatury zasunuto shora. Příklad závislosti E_i (mV) pro jednotlivé časy t_i (s) od okamžiku ponoření skleněné pH-elektrody do roztoku o pH 1,68 je ukázán v Tabulce 6.

Tabulka 6 Naměřené hodnoty napětí pro měření s mícháním shora pro pH 1,68

Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)
1	316,7	31	319,4	61	320,0	91	320,1
2	310,2	32	319,4	62	320,0	92	320,1
3	302,1	33	319,4	63	320,0	93	320,1
4	314,5	34	319,4	64	320,0	94	320,1
5	316,7	35	319,5	65	319,9	95	320,1
6	313,8	36	319,5	66	319,9	96	320,1
7	307,8	37	319,5	67	320,0	97	320,1
8	317,8	38	319,5	68	320,0	98	320,1
9	317,8	39	319,5	69	320,0	99	320,1
10	317,8	40	319,6	70	320,0	100	320,1
11	317,3	41	319,7	71	320,0	101	320,1
12	317,1	42	319,7	72	320,0	102	320,0
13	317,2	43	319,6	73	320,0	103	320,0
14	317,4	44	319,7	74	320,0	104	320,1
15	317,8	45	319,7	75	320,1	105	320,1
16	317,8	46	319,7	76	320,1	106	320,1
17	318,7	47	319,8	77	320,1	107	320,1
18	319,2	48	319,8	78	320,1	108	320,1
19	318,8	49	319,8	79	320,1	109	320,1
20	318,9	50	319,8	80	320,1	110	320,1
21	318,9	51	319,8	81	320,1	111	320,1
22	318,9	52	319,8	82	320,1	112	320,1
23	319,0	53	319,9	83	320,1	113	320,1
24	319,1	54	319,9	84	320,0	114	320,1
25	319,1	55	319,8	85	320,0	115	320,1
26	319,2	56	319,8	86	320,1	116	320,1
27	319,2	57	319,8	87	320,1	117	320,1
28	319,1	58	319,8	88	320,1	118	320,2
29	319,2	59	319,8	89	320,1	119	320,1
30	319,3	60	319,9	90	320,1	120	320,1

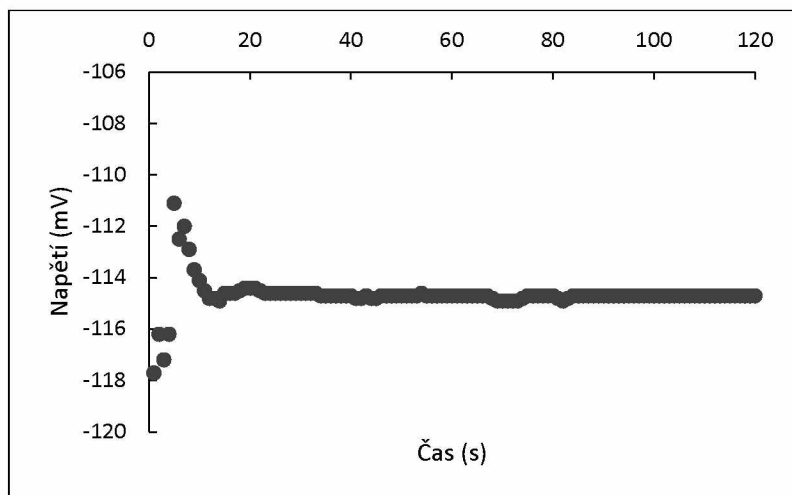


Obr. 15 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 1,68

Hodnoty \bar{E} , E_{med} a s činily pro pH 1,68: $\bar{E} = 319,17 \text{ mV}$ (bez prvních 10 s = 319,69 mV)

$E_{med} = 320,10 \text{ mV}$ (i bez prvních 10 s)

$s = 2,33 \text{ mV}$ (bez prvních 10 s = 0,66 mV)



Obr. 16 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 9,18

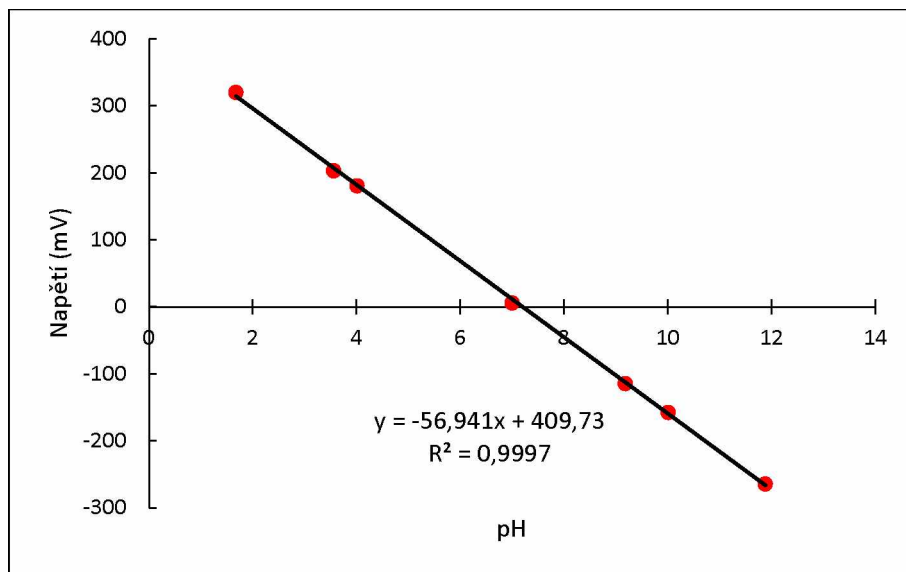
Vyhodnocené \bar{E} , E_{med} a s činily pro pH 9,18: $\bar{E} = -114,67 \text{ mV}$

$E_{med} = -114,70 \text{ mV}$

$s = 0,65 \text{ mV}$

Tabulka 7 Hodnoty E_{med} určené při měření s míchadlem zasunutým shora u pH 1,68 až 11,88 s následným vyčíslením průměrných \bar{E}_{med}

pH	Napětí (mV) pro měření 1 - 10										Průměr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1,68	319,6	320,1	320,5	320,1	320,2	320,3	320,4	320,3	320,2	320,1	320,18
3,56	202,9	203,1	203,2	203,2	203,1	203,4	203,4	202,3	203,4	203,3	203,13
4,01	180,5	180,5	180,6	180,7	180,8	180,8	180,8	180,6	180,8	180,9	180,7
7,00	5,7	6,0	6,2	6,2	6,2	6,3	6,0	5,7	5,8	5,6	5,97
9,18	-114,3	-114,7	-114,9	-114,7	-114,7	-114,7	-114,6	-114,6	-114,9	-114,6	-114,67
10,01	-157,4	-157,7	-157,8	-157,8	-157,8	-157,8	-157,9	-157,8	-157,5	-154,0	-157,35
11,88	-263,9	-266,1	-266,1	-265,5	-265,2	-264,4	-263,4	-263,2	-262,7	-262,2	-264,27



Obr. 17 Závislost \bar{E}_{med} na pH s uvedením korelační rovnice a koeficientu pro měření s mícháním shora

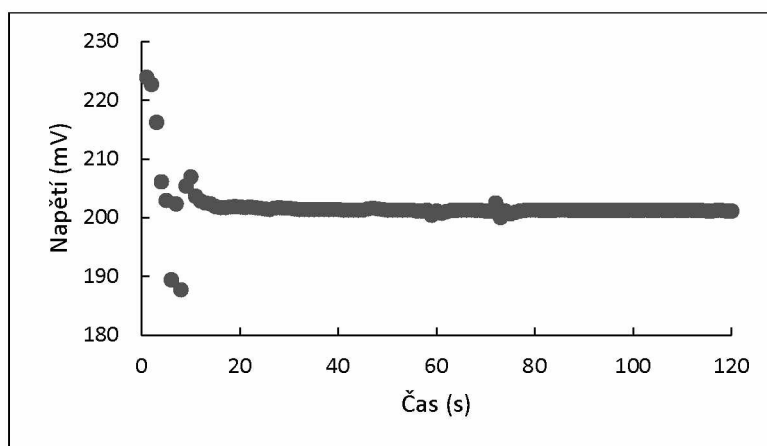
Z daných výsledků vyplývá, že funkce INT 1 byla za daného uspořádání s míchadlem zasunutým shora pro běžné provozní podmínky vyhovující. Rozdíl ($E_{med} - \bar{E}$) a směrodatná odchylka u pH 1,68 byly poněkud vyšší, což bylo způsobeno větším rozmezím hodnot při ustalování. Po odebrání prvních 10 sekund byl rozdíl ($E_{med} - \bar{E}$) a směrodatná odchylka s menší než $\pm 1,0$ mV a absolutní hodnota lineární strmosti \bar{E}_{med} vs. pH byla blízká hodnotě 58 mV/jednotku pH, při vysokém korelačním koeficientu R^2 .

3.4. Výsledky uspořádání INT 1 se shora zasunutým míchadlem při různých hodnotách napět'ového napájení míchadla

Dalším příkladem bylo měření s INT 1 a s míchadlem shora, na kterém byly měněny různé hodnoty napět'ového napájení. Příklady závislostí E_i (mV) pro jednotlivé časy t_i (s) při zaměření na typický rozptyl dat během počátečních 10 až 20 sekund a to při různých napětích na míchadle, jsou uvedeny v Tabulce 8 a Obr. 18 – 22.

Tabulka 8 Naměřené hodnoty napětí při napětí míchadla 1,0 V pro pH 3,56

Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)
1	223,9	31	201,5	61	200,7	91	201,2
2	222,7	32	201,4	62	201,0	92	201,2
3	216,2	33	201,4	63	201,2	93	201,2
4	206,1	34	201,4	64	201,2	94	201,2
5	202,9	35	201,4	65	201,3	95	201,2
6	189,4	36	201,4	66	201,3	96	201,2
7	202,3	37	201,4	67	201,3	97	201,2
8	187,7	38	201,4	68	201,2	98	201,2
9	205,4	39	201,4	69	201,2	99	201,2
10	206,9	40	201,4	70	201,1	100	201,2
11	203,6	41	201,3	71	201,1	101	201,2
12	202,8	42	201,3	72	202,5	102	201,2
13	202,5	43	201,3	73	200,0	103	201,2
14	202,3	44	201,3	74	201,1	104	201,2
15	201,9	45	201,3	75	200,6	105	201,2
16	201,7	46	201,5	76	200,9	106	201,2
17	201,7	47	201,6	77	201,1	107	201,2
18	201,8	48	201,5	78	201,2	108	201,2
19	201,9	49	201,4	79	201,3	109	201,2
20	201,8	50	201,3	80	201,3	110	201,2
21	201,7	51	201,3	81	201,2	111	201,2
22	201,8	52	201,3	82	201,2	112	201,2
23	201,7	53	201,3	83	201,2	113	201,2
24	201,6	54	201,3	84	201,2	114	201,2
25	201,5	55	201,3	85	201,3	115	201,1
26	201,4	56	201,1	86	201,3	116	201,1
27	201,6	57	201,1	87	201,2	117	201,2
28	201,7	58	201,3	88	201,2	118	201,2
29	201,6	59	200,4	89	201,2	119	201,1
30	201,6	60	201,1	90	201,2	120	201,1

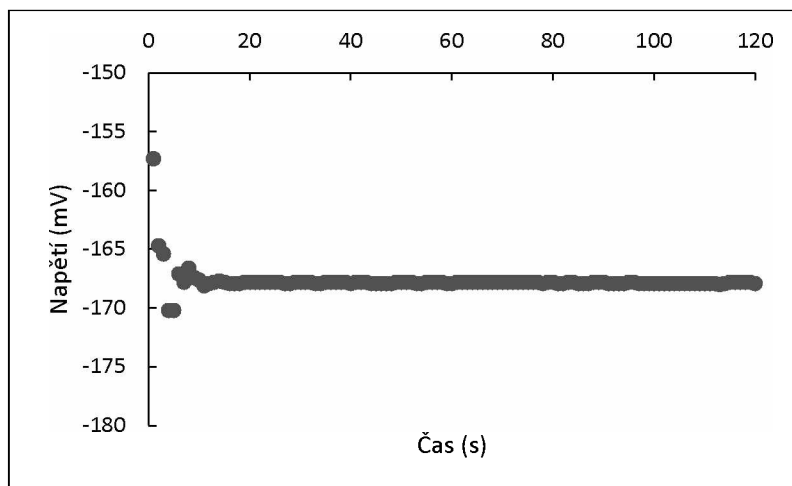


Obr. 18 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 3,56 a napětí na míchadle 1,0 V

Hodnoty \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 3,56: $\bar{E} = 201,76 \text{ mV}$ (bez prvních 10 s = 201,34 mV)

$E_{\text{med}} = 201,20 \text{ mV}$ (i bez prvních 10 s)

$s = 3,65 \text{ mV}$ (bez prvních 10 s = 0,41 mV)

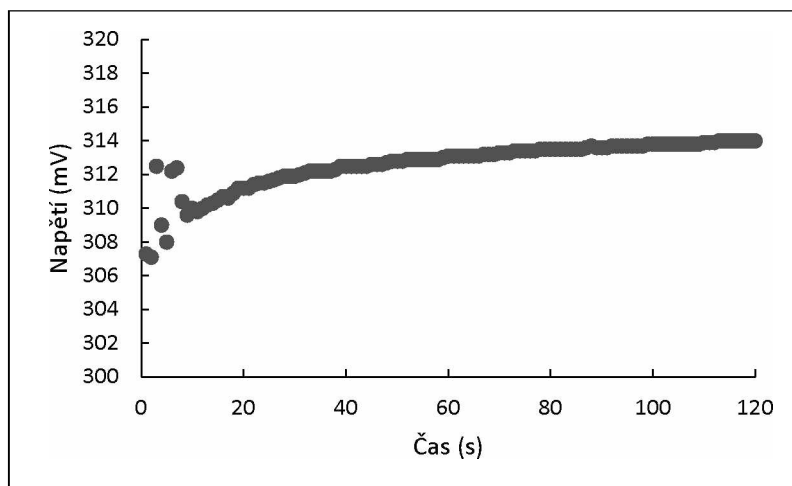


Obr. 19 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 10,01 a napětí na míchadle 1,3 V

Hodnoty \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 10,01: $\bar{E} = -167,73 \text{ mV}$

$E_{\text{med}} = -167,80 \text{ mV}$

$s = 1,08 \text{ mV}$

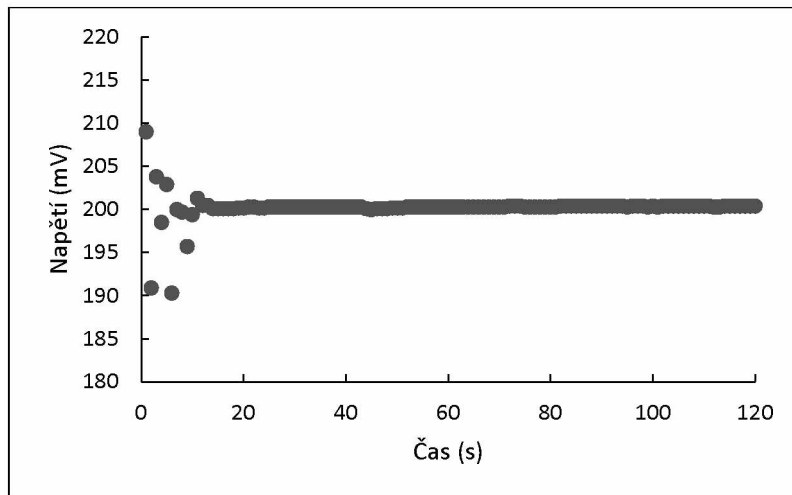


Obr. 20 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 1,68 a napětí na míchadle 1,6 V

Hodnoty \bar{E} , E_{med} a s činily pro pH 1,68: $\bar{E} = 312,62 \text{ mV}$

$E_{\text{med}} = 313,20 \text{ mV}$

$s = 1,41 \text{ mV}$

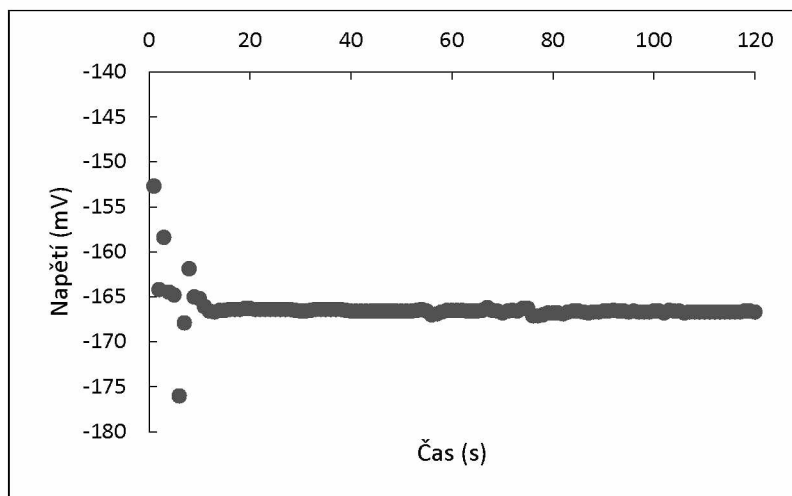


Obr. 21 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 3,56 a napětí na míchadle 2,0 V

Vyhodnocené \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 3,56: $\bar{E} = 200,21 \text{ mV}$

$$E_{\text{med}} = 200,30 \text{ mV}$$

$$s = 1,61 \text{ mV}$$



Obr. 22 Měření s mícháním shora a závislost E_i na t_i při pH 10,01 a napětí na míchadle 2,3 V

Vypočtené hodnoty \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 10,01: $\bar{E} = -166,38 \text{ mV}$

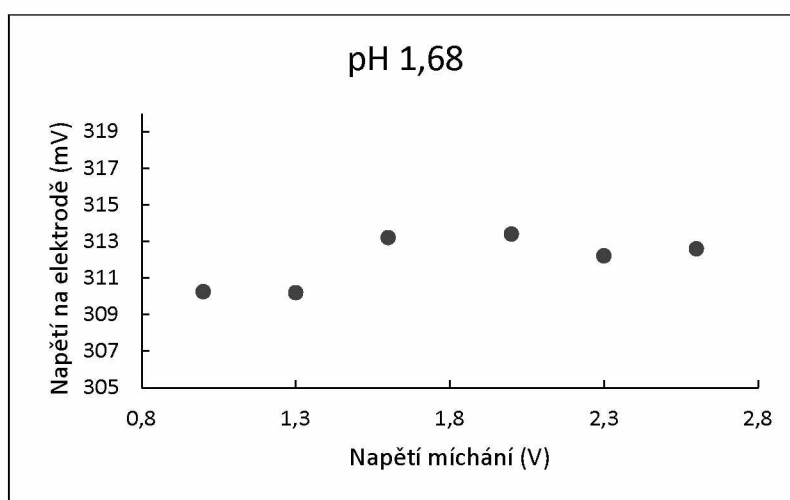
$$E_{\text{med}} = -166,60 \text{ mV}$$

$$s = 1,81 \text{ mV}$$

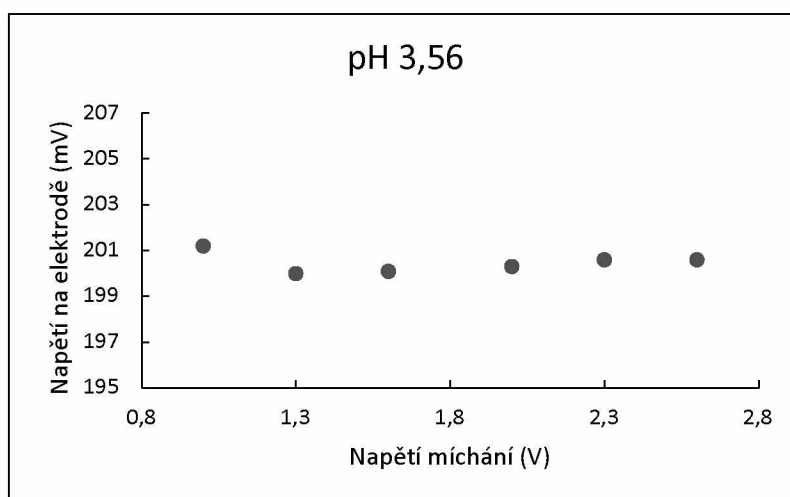
V následujícím textu je ilustrován vliv napětí přivedeného na míchadlo za různých pH roztoků.

Tabulka 9 Hodnoty E_{med} určené při měření s napětím na míchadle 1,0 až 2,6 V u pH 1,68 až 11,88

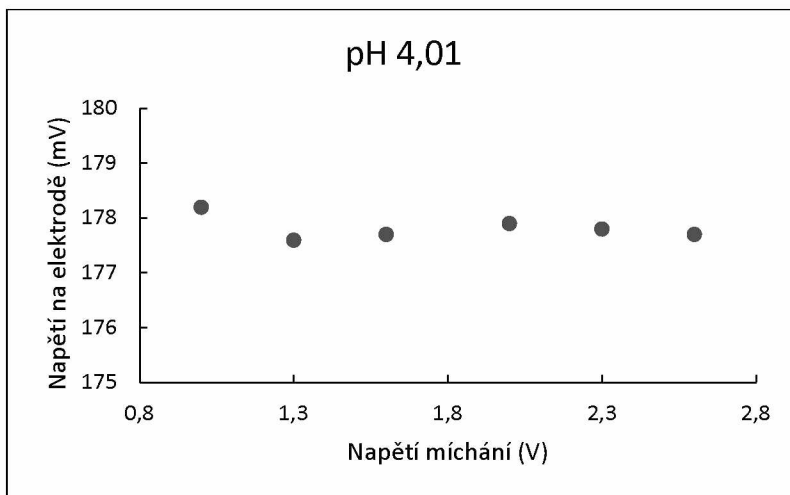
Napětí	pH						
	1,6	3,56	4,01	7,00	9,18	10,01	11,88
1,0	310,25	201,2	178,2	2,6	-126,7	-168,6	-275,0
1,3	310,2	200	177,6	2,4	-123,0	-167,8	-272,65
1,6	313,2	200,1	177,7	2,4	-122,7	-167,6	-270,0
2,0	313,4	200,3	177,9	2,6	-122,1	-167,1	-267,1
2,3	312,2	200,6	177,8	2,5	-121,3	-166,6	-263,7
2,6	312,6	200,6	177,7	2,6	-121,2	---	---



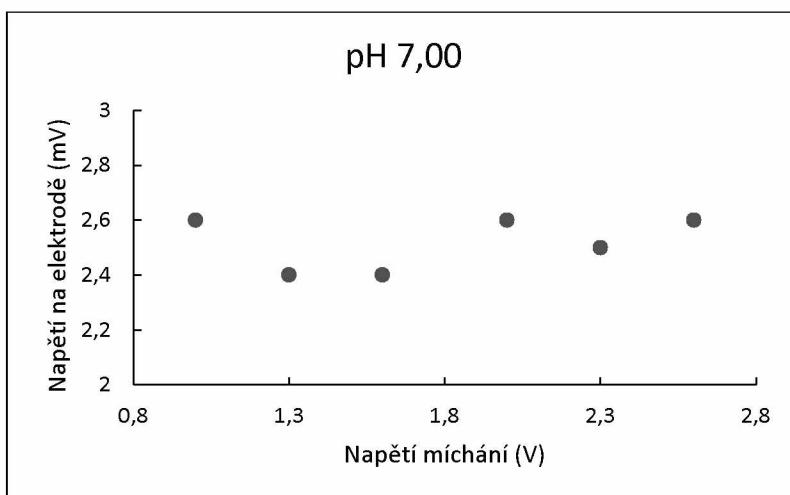
Obr. 23 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 1,68



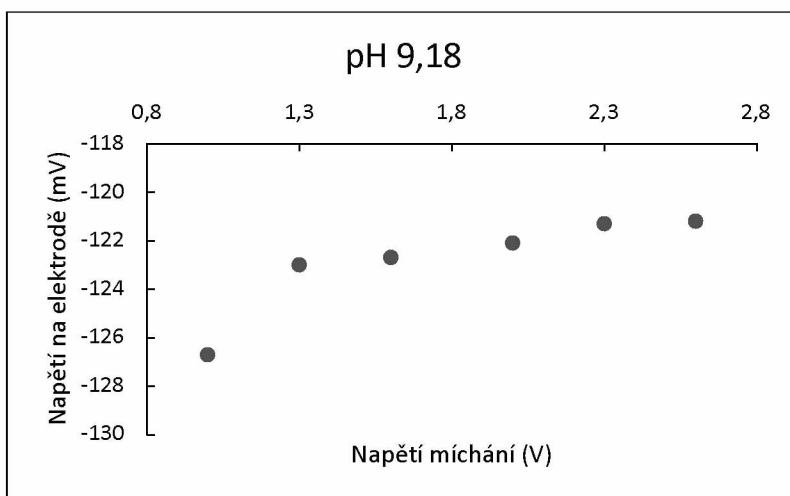
Obr. 24 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 3,56



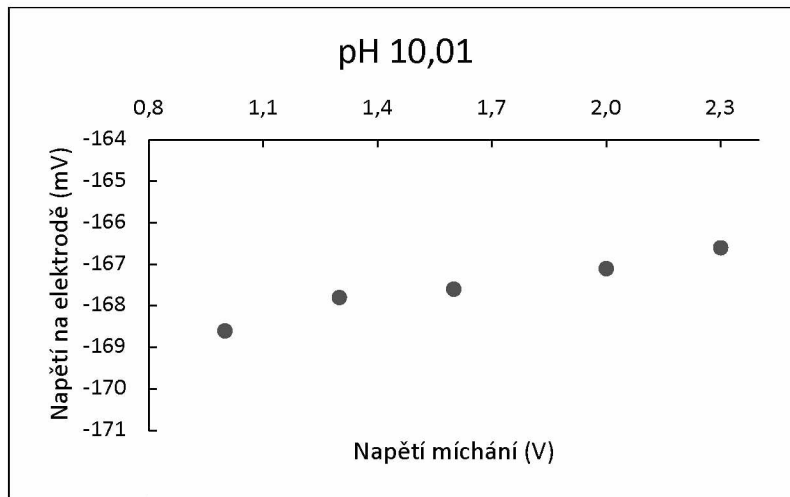
Obr. 25 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 4,01



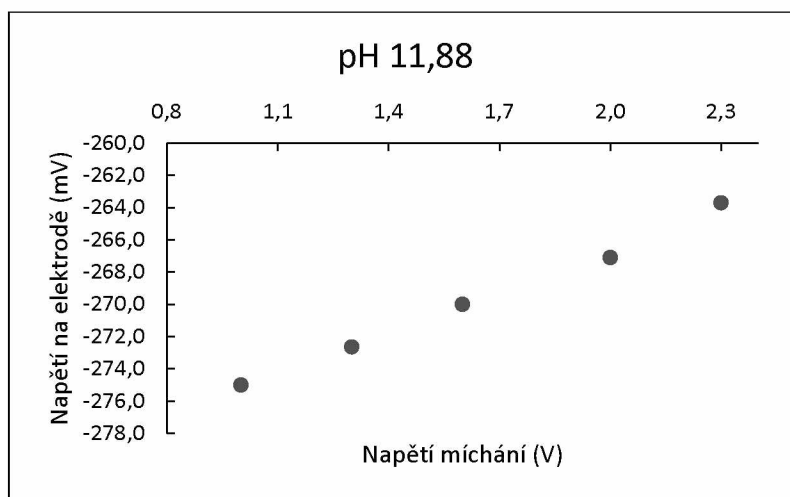
Obr. 26 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 7,00



Obr. 27 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 9,18



Obr. 28 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 10,01



Obr. 29 Závislost napětí na elektrodě na napětí míchadla pro pH 11,88

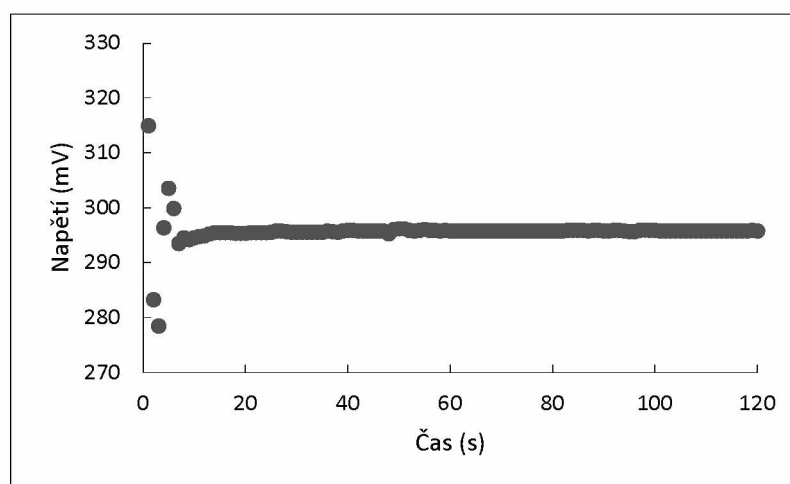
Ze získaných výsledků vyplývá, že optimální napětí pro napájení míchadla se nacházelo mezi 1,3 – 1,8 V (kdy nastavené konstantní napětí napájení s přesností $\pm 1 - 2$ mV vyhovuje pro všechny uvedené hodnoty pH). V rozsahu pH 1,68 až 9,18 byla přitom v tomto rozmezí napětí pozorována téměř nezávislost výsledků měření E na napájecím napětí a tudíž i na intenzitě míchání. Při vyšším pH než 9,18 byly pozorovány naopak monotónní změny v měřených hodnotách E, které se zvětšovaly s rostoucím pH. Tyto změny souvisely zjevně s projevy tzv. alkalické chyby, která je v případě skleněných pH-elektrod v silně alkalické oblasti z literatury známá.

3.5. Výsledky za spodního míchání a při spojení INT 1 a INT 2

Spojení INT 1 a INT 2 bylo další krokem zkoumání. K aparatuře bylo připojeno spodní míchadlo, na které bylo vloženo napětí 2,0 V. Příklad závislosti E_i (mV) pro jednotlivé časy t_i (s) od okamžiku ponoření skleněné pH-elektrody do roztoku o pH 1,68 je uveden v Tabulce 10.

Tabulka 10 Naměřené hodnoty napětí při spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním pro pH 1,68

Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)	Čas (s)	Napětí (mV)
1	315,0	31	295,6	61	295,8	91	295,8
2	283,3	32	295,6	62	295,8	92	295,9
3	278,5	33	295,6	63	295,8	93	295,9
4	296,4	34	295,6	64	295,8	94	295,8
5	303,6	35	295,6	65	295,8	95	295,7
6	299,9	36	295,8	66	295,8	96	295,7
7	293,5	37	295,7	67	295,8	97	295,9
8	294,6	38	295,6	68	295,8	98	296,0
9	294,2	39	295,8	69	295,8	99	295,9
10	294,6	40	295,9	70	295,8	100	295,9
11	294,8	41	295,9	71	295,8	101	295,8
12	294,9	42	295,8	72	295,8	102	295,8
13	295,3	43	295,8	73	295,8	103	295,8
14	295,5	44	295,8	74	295,8	104	295,8
15	295,5	45	295,8	75	295,8	105	295,8
16	295,5	46	295,8	76	295,8	106	295,8
17	295,5	47	295,8	77	295,8	107	295,8
18	295,4	48	295,3	78	295,8	108	295,8
19	295,4	49	296,1	79	295,8	109	295,8
20	295,4	50	296,2	80	295,8	110	295,8
21	295,5	51	296,2	81	295,8	111	295,8
22	295,5	52	295,9	82	295,8	112	295,8
23	295,5	53	295,8	83	295,9	113	295,8
24	295,5	54	295,9	84	295,9	114	295,8
25	295,6	55	296,1	85	295,9	115	295,8
26	295,8	56	295,9	86	295,9	116	295,8
27	295,8	57	295,9	87	295,8	117	295,8
28	295,7	58	295,8	88	295,9	118	295,8
29	295,6	59	295,9	89	295,9	119	295,9
30	295,6	60	295,8	90	295,8	120	295,8

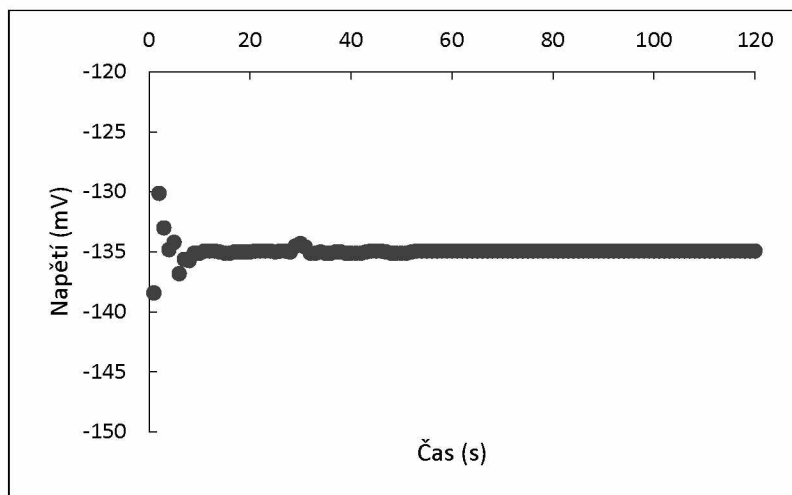


Obr. 30 Spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním a závislost E_i na t_i při pH 1,68

Vyhodnocené \bar{E} , E_{med} a s byly pro pH 1,68: $\bar{E} = 295,72$ mV (bez prvních 10 s = 295,75 mV)

$$E_{med} = 295,80 \text{ mV (i bez prvních 10 s)}$$

$$s = 2,77 \text{ mV (bez prvních 10 s = 0,20 mV)}$$



Obr. 31 Spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním a závislost E_i na t_i při pH 9,18

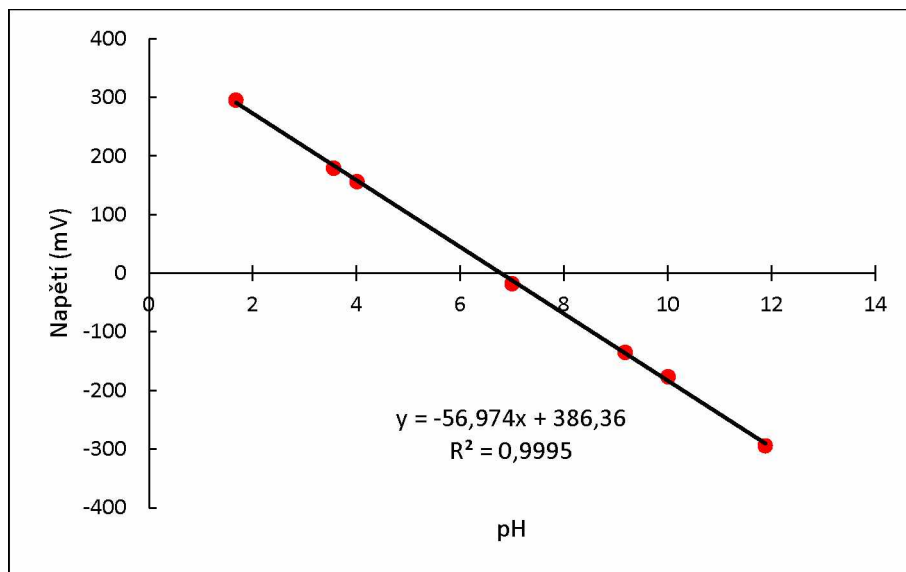
Vypočtené \bar{E} , E_{med} a s činily pro pH 9,18: $\bar{E} = -134,92$ mV

$$E_{med} = -134,90 \text{ mV}$$

$$s = 0,62 \text{ mV}$$

Tabulka 11 Hodnoty E_{med} určené při spojení INT 1 a INT 2 se spodním míchadlem u pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 10x s následným vyčíslením průměrných \bar{E}_{med}

pH	Napětí (mV) pro měření 1 - 10										Průměr
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1,68	295,9	295,8	295,8	295,7	295,6	295,5	295,4	295,2	295,2	295,1	295,52
3,56	178,2	178,6	179,3	179,3	179,8	179,8	180,1	180,4	180,2	180,4	179,61
4,01	154,9	155,6	156,2	156,4	156,8	156,9	157,1	157,3	157,3	157,6	156,61
7,00	-19,5	-18,8	-18,3	-17,8	-17,7	-17,4	-17,3	-17	-17,1	-17,1	-17,8
9,18	-136,1	-135,7	-135,2	-135,1	-134,9	-134,8	-134,5	-134,5	-134,3	-134,3	-134,94
10,01	-178,6	-178,4	-177,4	-172,3	-177	-176,4	-175,7	-176	-176,1	-175,5	-176,34
11,88	-298,4	-297,8	-297	-295,2	-294,5	-293,6	-292,6	-291,9	-291	-289,9	-294,19



Obr. 32 Závislost \bar{E}_{med} na pH pro měření ve spojení INT 1 a INT 2 se spodním mícháním

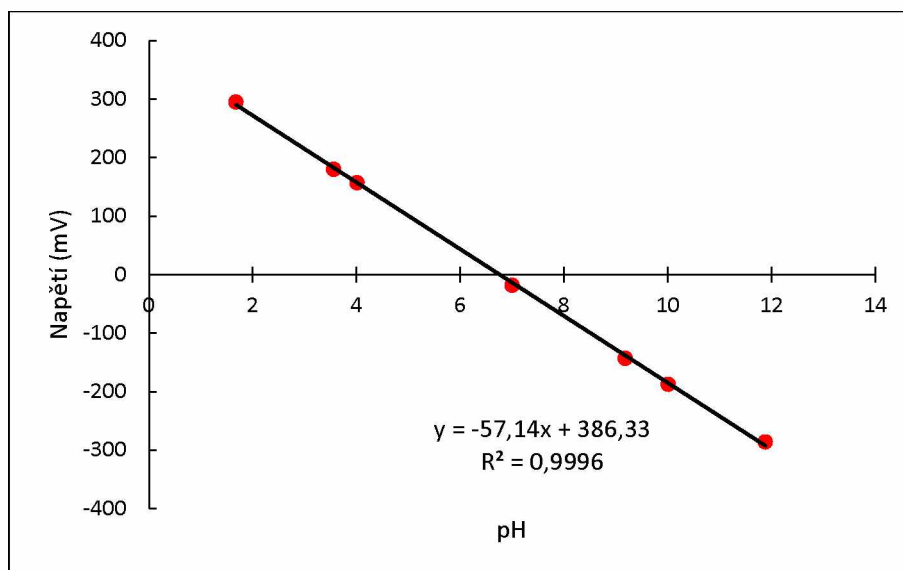
Z uvedených výsledků vyplývá, že spojení INT 1 a INT 2 byla za daného uspořádání se spodním míchadlem pro běžné provozní podmínky dostačující. Směrodatná odchylka u pH 1,68 byla poněkud vyšší, což bylo dáno větším rozsahem hodnot při ustalování v prvních deseti sekundách. Po odebrání této části byla směrodatná odchylka s menší než $\pm 0,5$ mV. Rozdíly ($E_{med} - \bar{E}$) u všech dat byly nepatrné. Absolutní hodnota lineární strmosti \bar{E}_{med} vs. pH byla blízká hodnotě 58 mV/jednotku pH, při vysokém korelačním koeficientu R^2 , který se blíží 1.

3.6. Data získaná s INT 2 za aplikace míchání shora

Poslední zkouškou se skleněnou pH-elektrodou bylo měření s INT 2 a s mícháním shora. K zaznamenávání hodnot v určitých časových intervalech byly použity stopky. Příklad závislosti E_i (mV) pro jednotlivé časy t_i (s) od okamžiku ponoření skleněné pH-elektrody do jednotlivých pufrů je uveden v Tabulce 12.

Tabulka 12 Naměřené hodnoty napětí při měření s INT 2 s mícháním shora pro pH v rozmezí 1,68 až 11,88

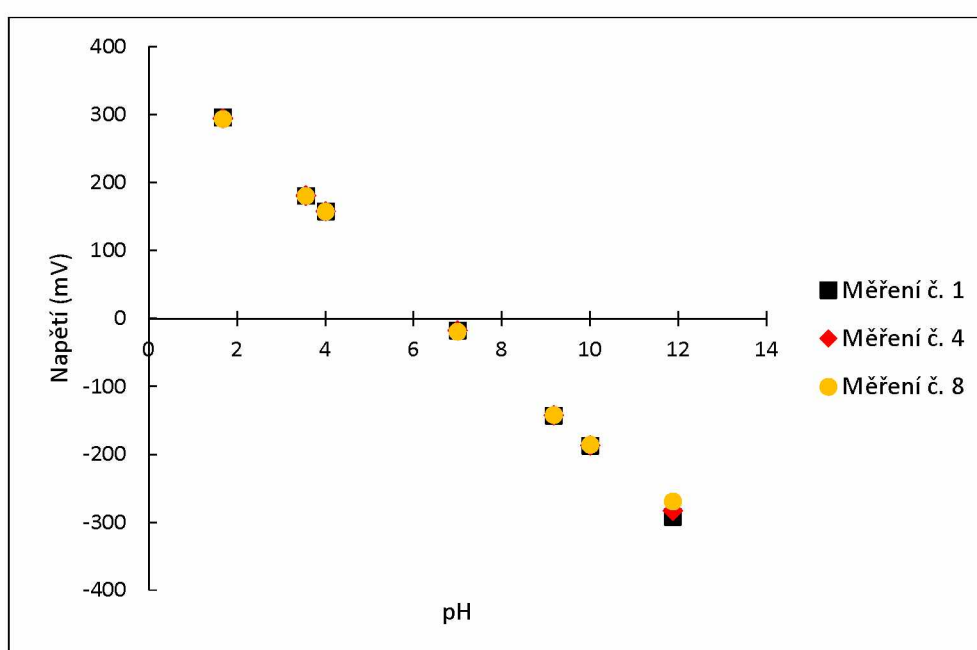
Čas (s)	Napětí (mV) při pH						
	1,68	3,56	4,01	7,00	9,18	10,01	11,88
5	288,70	180,10	154,30	-19,20	-141,80	-185,00	-286,90
10	291,70	179,90	156,80	-18,46	-142,60	-186,04	-285,20
15	292,90	179,99	157,03	-18,32	-142,63	-186,32	-284,10
20	293,00	180,10	157,33	-18,14	-142,62	-186,73	-285,10
25	294,30	180,19	157,40	-17,99	-142,64	-186,82	-285,50
30	294,80	180,26	157,54	-17,84	-142,58	-186,88	-285,60
35	295,10	180,30	157,60	-17,70	-142,62	-186,86	-285,67
40	295,30	180,35	157,46	-17,64	-142,69	-186,90	-285,74
45	295,40	180,39	157,64	-17,52	-142,67	-186,87	-285,82
50	295,60	180,41	157,69	-17,46	-142,70	-186,85	-285,92
55	295,80	180,46	157,74	-17,43	-142,53	-186,87	-285,97
60	295,90	180,36	157,76	-17,38	-142,80	-186,85	-286,03
65	296,02	180,54	157,77	-17,34	-142,61	-186,85	-285,98
70	296,11	180,58	157,80	-17,31	-142,50	-186,84	-286,04
75	296,20	180,58	157,82	-17,27	-142,45	-186,83	-286,07
Medián	295,40	180,35	157,60	-17,64	-142,62	-186,85	-285,82



Obr. 33 Závislost E_{med} na pH pro měření s INT 2 s mícháním shora

Tabulka 13 Hodnoty E_{med} určené při měření s INT 2 s mícháním shora u pH 1,68 až 11,88, kde každé pH bylo opakováno vždy 8x

pH	Napětí (mV) pro měření 1 - 8							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1,68	295,5	295,29	295,4	294,39	294,1	295,24	294,3	293,1
3,56	180,1	180,15	180,35	180,57	180,63	180,32	180,14	180,15
4,01	157,5	157,48	157,6	157,67	157,34	157,34	156,81	156,85
7,00	-17,73	-17,71	-17,64	-17,86	-18,59	-19,06	-19,38	-19,43
9,18	-143,31	-142,95	-142,62	-142,89	-142,9	-143,14	-142,46	-142,35
10,01	-187,49	-187,14	-186,85	-186,78	-186,72	-186,36	-186,17	-185,87
11,88	-291,94	-289,02	-285,82	-283,34	-280,45	-277,43	-273,09	-269,37



Obr. 34 Hodnoty E_{med} určené při měření s INT 2 pro jednotlivá měření

Hodnoty u měření s INT 2 byly snímány z klasického voltmetru vždy po 5 sekundách pomocí stopek. Z uvedených výsledků vyplývá, že měření s INT 2 s mícháním shora ve spojení s obyčejným dostupným voltmetrem bylo pro běžné provozní podmínky vyhovující. Jednotlivá měření probíhala po dobu 15 minut, rozmezí mezi 1. a 8. měření byly 2 hodiny. Hodnoty naměřeného napětí byly v jednotlivých měření daného pufru v rozmezí ± 2 mV, pouze ve vysoce alkalickém prostředí v okolí pH 11,88 se hodnota naměřeného napětí lišila okolo 25 mV (viz. Tabulka 13 a Obr. 34). Absolutní hodnota lineární strmosti E_{med} vs. pH byla i při několikanásobném opakování měření vždy blízka hodnotě 58 mV/jednotku pH. Vysoký byl vždy i korelačním koeficientu R^2 , který se blížil hodnotě 1.

3.7. Ilustrace proložení získaných dat

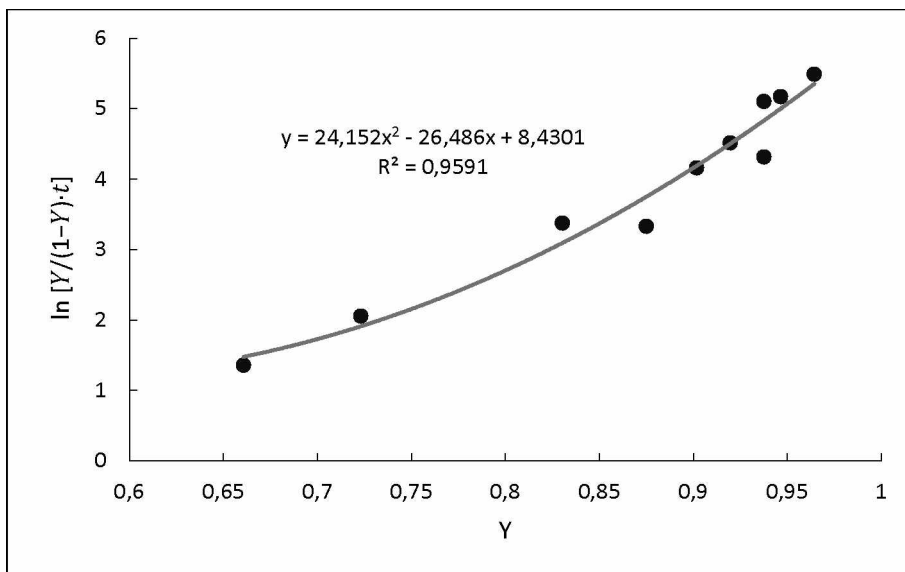
Získané průběhy závislostí potenciálů E pH-elektrody na čase t ukázaly, že během přibližně prvních 20 sekund po ponoření skleněné elektrody do roztoku docházelo k postupnému ustalování těchto potenciálů. V závislosti na předchozí historii způsobů používání dané elektrody (a patrně i na konkrétním stavu skleněné membrány) hodnoty E výrazně kolísaly, přičemž se v řadě případů měnily přibližně monotonně. V posledně uvedeném případě docházelo někdy k nárůstu hodnot E s t a jindy k poklesu E s t . Podstatou těchto změn je zřejmě soubor probíhajících dějů, jako výměny iontů mezi skleněnou membránou a roztokem, hydrolyza povrchu skla, postupné změny v jeho povrchové i podpovrchové struktuře, účinky interferujících iontů vůči probíhajícím elektrochemickým změnám, apod.

Zjednodušeně lze říct, že během ustalování E se projevují různé typy interakcí zejména mezi přítomnými ionty a povrchem membrány a dále mezi přítomnými ionty i mezi jinými složkami navzájem a to v roztoku i v membráně. Určujícími se po 20 sekundách (nebo i dříve) staly pravděpodobně výměnné reakce sledovaných iontů (v daném případě H^+ resp. H_3O^+), doprovázené obsazováním a uvolňováním aktivních míst. V těchto aspektech existuje tedy podobnost mezi diskutovanými ději a procesy jako jsou adsorpčně-desorpční děje a podobné jiné protisměrné nebo konkurenční reakce. Z těchto důvodů bylo vyzkoušeno proložení experimentálních bodů pomocí izotermy resp. izoterem [12], které berou v úvahu nejen interakce sledovaných částic se sledovaným povrchem, ale i vzájemné interakce zmíněných částic. Z literatury byla zvolena izoterma v podobě rovnice (30) (odvozená na základě modelu interakcí a plynoucí i z obecnější rovnice (29)) a dále příbuzné vztahy, jako jsou rov. (31) a (32).

Výsledky proložení vztahů typu (29) až (32) jsou prezentovány na Obr. 35, 36 a 37 pro soubor dat E vs. t získaných při měření s INT 1 s mícháním shora u pH 10,01 při napájecím napětí míchadla 1,3 V (Obr. 19).

$$\ln \left[\frac{Y}{(1-Y) \cdot t} \right] = A_0 + A_1 \cdot Y + A_2 \cdot Y^2$$

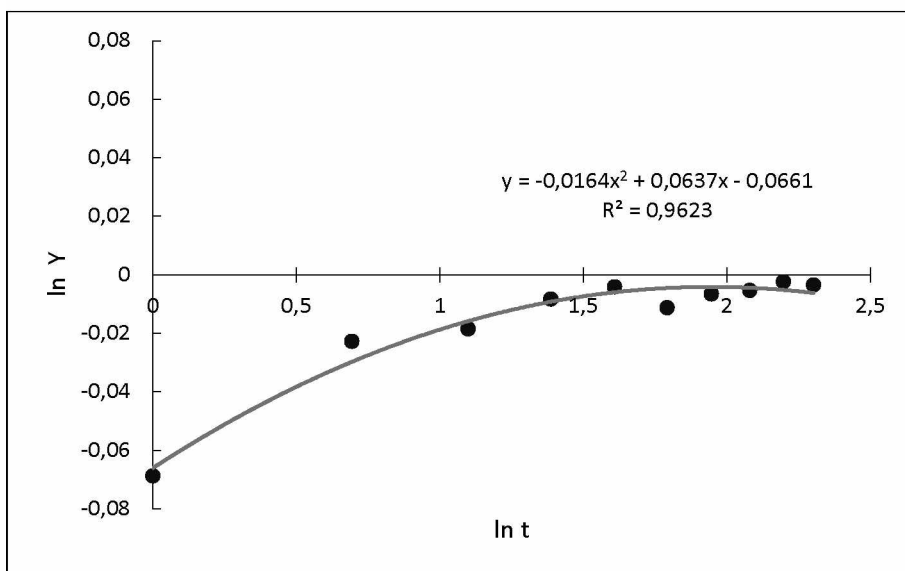
$$\text{kde } Y = (E - E_1)/(E_m - E); E_1 = -157,3 \text{ mV}; E_m = -168,5 \text{ mV}$$



Obr. 35 Proložení dat za prvních 10 sekund pomocí rovnice (30)

$$\ln Y = \ln \frac{y}{y_m} = B_0 + B_1 \cdot \ln t + B_2 \cdot (\ln t)^2$$

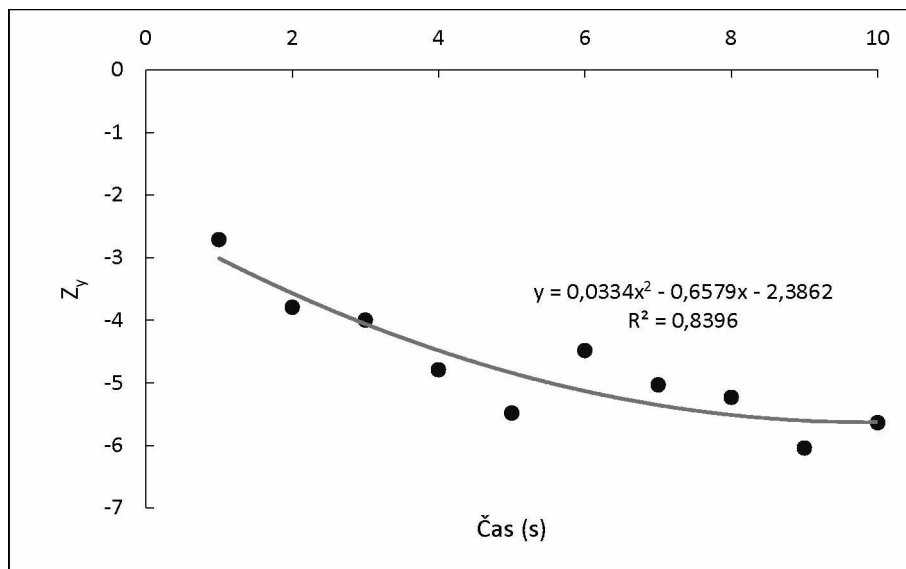
$$\text{pro } y_m = -168,5 \text{ mV}$$



Obr. 36 Proložení dat odečtených během prvních 10 sekund pomocí rovnice (31)

$$Z_y = \ln \frac{y_m - y}{y_m} = k_0 + k_1 \cdot t + k_2 \cdot t^2$$

pro $y_m = -168,5 \text{ mV}$



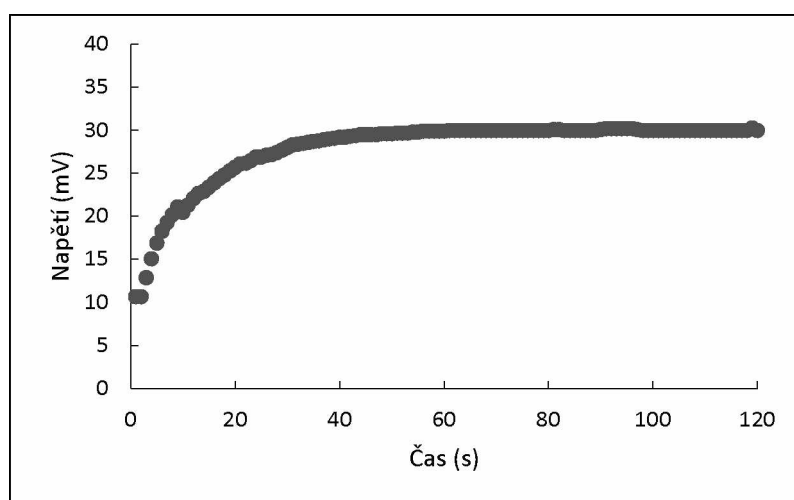
Obr. 37 Proložení dat zaznamenaných během prvních 10 sekund rovnicí (32)

3.8. Měření s využitím stříbrné ISE elektrody v roztocích AgNO_3

Mezi prvky, kterým byla v potenciometrii v posledních letech věnována pozornost, patří i stříbro. Souviselo to např. se studiem a využitím tzv. nanostříbra nAg [28], se snahou nahradit při voltametrických měřeních rtuťové elektrody elektrodami na bázi hygienicky upřednostňovaného amalgamu stříbra Ag/Hg [12], dále s využitím Ag v oblasti desinfekce [4] atd. V řadě případů se též využívalo speciálních interakcí stříbra nebo jeho iontů s anionty i dalšími složkami roztoků, včetně množství organických látek.

Obdobně jako s výše zmíněnou pH-elektrodou byla proto provedena též měření s iontově selektivní stříbrnou elektrodou (na bázi membrány obsahující AgCl). Použité roztoky obsahovaly postupně $3 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ a $3 \cdot 10^{-2}$ M AgNO_3 . Vždy po zasunutí Ag-ISE do roztoku o dané koncentraci následoval záznam závislosti E vs. t po dobu 2 minut a určení hodnoty E_{med} . Ze sedmi takto opakovaných měření byla poté určena průměrná hodnota \bar{E}_{med} pro danou koncentraci a z těchto \bar{E}_{med} byla pak vynesena závislost \bar{E}_{med} na log c (AgNO_3). Získané výsledky jsou shrnuty v Tabulce 14 a v grafu na Obr. 39.

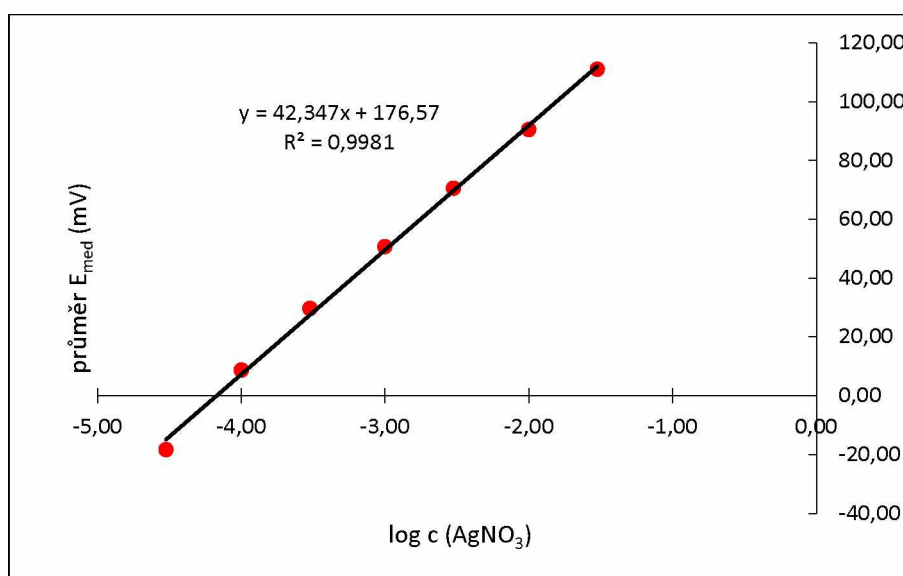
Jako příklad změřené závislosti E vs. t je uveden průběh na Obr. 38.



Obr. 38 Závislost E-t stříbrné ISE v roztoku o koncentraci $3 \cdot 10^{-4}$ M AgNO_3 , s mícháním shora

Tabulka 14 Hodnoty vyčíslených mediánů \bar{E}_{med} ze závislosti $E-t$ pro jednotlivé koncentrace $AgNO_3$

koncentrace (mol/l)	Napětí (mV) pro měření 1 - 7							Průměr	log c
	1	2	3	4	5	6	7		
0,00003	-20,8	-17,6	-17,3	-17,8	-17,7	-19	-18,5	-18,39	-4,52
0,0001	8,6	9,2	8,9	8,8	8,7	8,4	8,3	8,70	-4,00
0,0003	31,3	29,9	30,0	29,4	29,5	29,0	28,7	29,69	-3,52
0,001	47,0	51,6	51,7	51,3	51,4	51,3	50,6	50,70	-3,00
0,003	71,3	71,2	71,1	70,3	70,3	69,9	69,9	70,57	-2,52
0,01	91,3	90,5	90,6	90,5	90,5	90,4	89,8	90,51	-2,00
0,03	112,5	111,6	111,2	110,8	110,5	110,5	110,2	111,04	-1,52



Obr. 39 Závislost \bar{E}_{med} na $\log c$ (mol/l $AgNO_3$)

Strmost lineárního průběhu $\bar{E}_{med} - \log c$ vykazovala hodnotu cca 42 mV/dek (jednotku $\log c$). Kdyby byla Ag-elektroda citlivá pouze na Ag^+ , mohla by zmíněná strmost dosahovat teoreticky až 58 mV/dek. Avšak vzhledem k tomu, že Ag-ISE využívala membránu obsahující AgCl a tedy uvolňující i ionty Cl^- (dle součinu rozpustnosti), docházelo vlivem přítomných iontů Cl^- naopak ke snížení hodnoty výsledné strmosti na již zmíněných 42 mV/dek.

ZÁVĚR

Vyhodnocení získaných dat potvrdilo provozní využitelnost „interface“ INT 1 i INT 2. Snímání dat po dobu 120 sekund se ukázalo dostatečným pro přímé určení hledaného mediánu potenciálu E_{med} instalovaným programem, který se od podobně určeného průměrného potenciálu \bar{E} lišil jen o výrazně méně než 1 mV. Největší systematické nebo fluktuující změny jednotlivých hodnot potenciálů E byly zaznamenány během prvních 20 sekund po ponoření pH-elektrody (ISE) do roztoku. I bez vyloučení těchto bodů nepřesáhla směrodatná odchylka provozně přijatelnou hodnotu $\pm 1,5$ až 2 mV, s výjimkou silně alkalické oblasti, kde v důsledku známé alkalické chyby činila méně než ± 3 mV. Vliv míchání se z provozního hlediska ukázal být velmi malý. Přesto byla i tak distribuce experimentálních dat E spíše nižší při využití míchadla zasunutého do roztoku shora. Vliv míchání se ve srovnání s nemíchaným stavem projevil v řádu málo jednotek mV/jednotku pH opět až v oblasti silně alkalických roztoků (v oblasti alkalické chyby skleněných elektrod). Obecně však byly zaznamenány veškeré lineární závislosti E_{med} vs. pH s absolutními hodnotami očekávaných strmostí spolehlivě ve vyhovujícím rozsahu cca 56 - 58 mV/jednotku pH. Tak tomu bylo dokonce i při použití kombinace jen samotného INT 2 s obyčejným běžným voltmetrem (tedy bez jinak nutného pH-metru nebo ionometru). Úspěšně byla možnost využití diskutovaného elektronického rozhraní ověřena též s využitím stříbrné iontově selektivní elektrody Ag-ISE. Získané hodnoty \bar{E}_{med} vykazovaly rovněž lineární závislosti na $\log c$ (AgNO_3).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

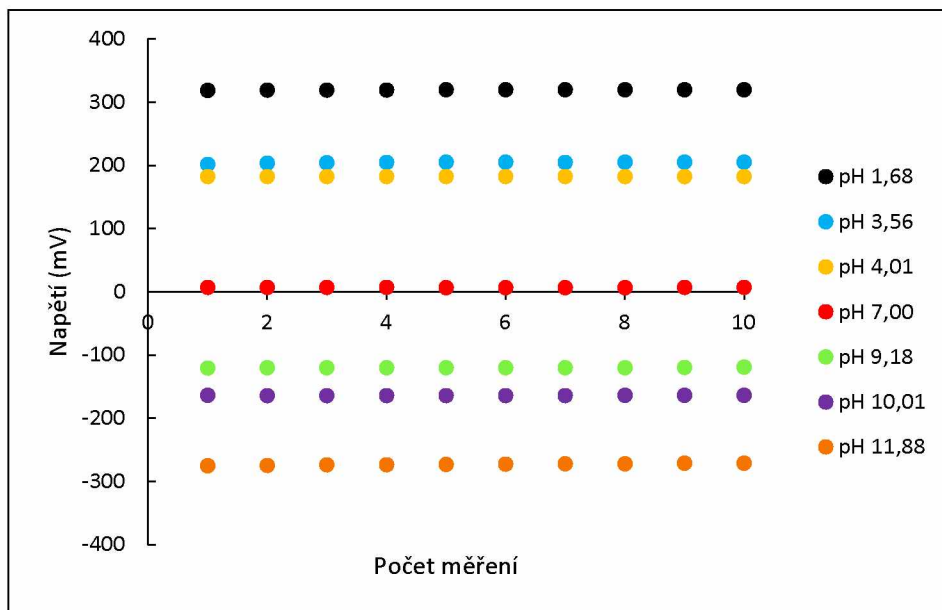
- [1]. KORYTA, Jiří, Jiří DVOŘÁK, Vlasta BOHÁČKOVÁ. *Lehrbuch der Elektrochemie*. Springer-Verlag, Wien 2013. ISBN 978-3-7091-8418-9
- [2]. BENCKO, Vladimír, Jaroslav NOVÁK, Miloš SUK a Ladislav NOVOTNÝ. *Zdraví a přírodní podmínky: Medicína a geologie*. Praha: DOLIN, 2011. ISBN 978-80-905047-0-7
- [3]. DVOŘÁK, Jiří, Jiří KORYTA a Vlasta BOHÁČKOVÁ. *Elektrochemie*. Praha: Academia, nakladatelství ČSAV, 1975
- [4]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Vztah zdraví a prostředí*. Výukové materiály, ÚEnviChI, FChT Univerzity Pardubice. Pardubice 2022
- [5]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Elektrochemie a mezifázová chemie pro životní prostředí*. Výukové materiály, ÚEnviChI, FChT Univerzity Pardubice. Pardubice 2022
- [6]. HEYROVSKÝ, Jaroslav, Jaroslav KŮTA. *Základy polarografie*. Praha: nakladatelství ČSAV, 1962
- [7]. SCHOLZ, Fritz. *Electroanalytical Methods*. Springer, Berlín, 2002. ISBN 978-3-642-02915-8
- [8]. BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5
- [9]. MORETTO, Ligia Maria, Kurt KALCHER (Eds.). *Environmental analysis by electrochemical sensors and biosensors*. Springer, New York, 2014
- [10]. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3., přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-340-1
- [11]. KOTRLÝ, Stanislav, Jaroslav CHURÁČEK. *Analytická chemie III, Elektroanalytické metody*. KAnalCh, FChT Univerzity Pardubice. Pardubice 1984
- [12]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Nové možnosti elektrochemické analýzy v biofyzikálním výzkumu*. Dr.Sc. – dizertační práce, AV ČR, Praha 1998
- [13]. KORYTA, Jiří, Karel ŠTULÍK. *Iontově selektivní elektrody*. Praha: Academia, NČSAV, 1984. ISBN 21-035-84
- [14]. HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000. ISBN 80-7080-391-6
- [15]. NOVOTNÝ, Ladislav, Bogdan YOSYPCHUK. Pevné stříbrné amalgámové elektrody. *Chem. Listy*, 94, 2000, 1118
- [16]. YOSYPCHUK, Bogdan, Ladislav NOVOTNÝ. Nontoxic electrodes of solid amalgams. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 32, 2002, 141-151

- [17]. ŠELEŠOVSKÁ, Renata. *Leštěné a modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody pro voltametrická měření*. PhD. – disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. Pardubice 2004
- [18]. BAREK, J., et al. Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. *Electroanalysis*, 19, 2007, 2003-2014
- [19]. YOSYPCHUK, Bogdan, J. BAREK. Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 39, 2009, 189-203
- [20]. ŠELEŠOVSKÁ, Renata, Lenka BANDŽUCHOVÁ, Tomáš NAVRÁTIL, Jaromíra CHÝLKOVÁ. Voltametric determination of leucovorin using silver solid amalgam electrode. *Electrochimica Acta*, 60, 2012, 375-383
- [21]. ŠELEŠOVSKÁ, Renata. *Možnosti stříbrné pevné amalgámové elektrody v oblasti analýzy bioaktivních látek*. Habilitační práce. Univerzita Pardubice, Pardubice 2014
- [22]. MALINA, Václav. *Poznáváme elektroniku VI. od A do Z*. České Budějovice: Koppnakacladatelství, 2001. ISBN 978-80-7232-324-1
- [23]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Způsob elektrochemických, voltametrických/polarografických a příbuzných měření či detekce do laboratorních, technologických či přenosných podmínek a zařízení k jeho provádění*. Patent PV 2006-600, č. 304145, ÚPV, Praha 2006
- [24]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Uspořádání elektrochemického modulárního systému zejména pro chemickou analýzu, detekci a diagnostiku*. Užitný vzor PUV 2014-30527, č. 27969, ÚPV, Praha 2014
- [25]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Měrný elektrochemický systém s mini-, mikro- či nanoobjemovými elektrodami nebo sondami s plastovým, skleněným či jiným ústím/nástavcem*. Užitný vzor PUV 2007-19501, č. 19062, ÚPV, Praha 2007
- [26]. NOVOTNÝ, Ladislav. *Jednokonektorový napojitelný síťový potenciometrický modul*. Průmyslový vzor PVZ 2017-41111, ÚPV, Praha 2017
- [27]. NOVOTNÝ, Ladislav. Široce dostupná potenciometrie se speciálním modulem, známými i novými (amalgamovými, špičkovými) čidly. *Chemické listy*, 108, 2014, 777
- [28]. NOVOTNÝ, Ladislav, Renáta PETRÁŇKOVÁ. Potentiometric Determination of Silver Nanoparticles using Silver Amalgam Electrodes. *Analytical Letters*, 49, 2016, 1, 161-168, ISSN 003-2719
- [29]. NOVOTNÝ, Ladislav, Veronika KOČÁNOVÁ, Petr LANGÁŠEK, Renáta PETRÁŇKOVÁ. The Use of Selected Silver Amalgam Electrodes for a Potentiometric Indication of Technological Steps in Production of Demiwatér (Využití stříbrných amalgamových elektrod pro potenciometrickou indikaci technologických kroků ve výrobě

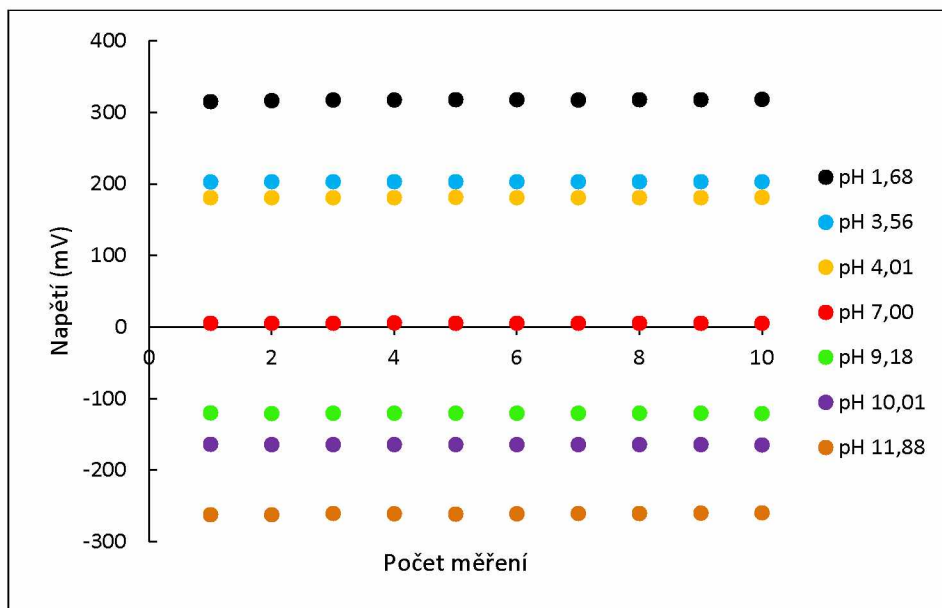
- demivody). *Sborník přednášek mezinárodní odborné konference Jetřichovice 18.-22. 5. 2015*, 108-110, Jetřichovice 2015. ISBN 978-80-905221-3-8, SGSFChT_2015006
- [30]. NOVOTNÝ, Ladislav, Aneta KARÁSKOVÁ, Abraham KABUTEY, Renáta PETRÁŇKOVÁ. Basic testing changes of potentiometric responses of silver amalgame electrodes within the ion-exchanged treatment of water. *Sborník přednášek mezinárodní odborné konference Jetřichovice 21.-25. 5. 2018*, 183-186. Jetřichovice 2018. ISBN 978-80-905221-6-9
- [31]. NOVOTNÝ, Ladislav, Veronika KOČÁNOVÁ, Abraham KABUTEY, Aneta KARÁSKOVÁ, Libor DUŠEK, Renáta PETRÁŇKOVÁ, Petr MIKULÁŠEK. Potentiometric signal of the zinc amalgam electrode for the detection of concentration changes of zinc sulphate due to its nanofiltration. *Waste Forum*, 3, 2018, 117-122
- [32]. KARÁSKOVÁ, Aneta, Ladislav NOVOTNÝ, Renáta PETRÁŇKOVÁ, Abraham KABUTEY. Vliv vybraných podmínek na opakovatelnost potenciálové odezvy stříbrné amalgámové elektrody v průmyslových vodách. *Waste Forum*, 3, 2019, 219-224
- [33]. NOVOTNÝ, Ladislav. Uživatelské informace o počítačovém Eco-Tribo Polarografu PC-ETP. *Vodní hospodářství a ochrana ovzduší*, 44, 1994, 9, 16-17
- [34]. NOVOTNÝ, Ladislav, Michael HEYROVSKÝ. Renewed Mercury Electrodes – Versatile Research Tools in General Chemistry. *Croatica Chemica Acta*, 70, 1997, 1, 151-165
- [35]. NOVOTNÝ, Ladislav. Development of renewed mercury multi-purpose (multi-mode, versatile) microelectrodes, a part of PC-controlled measuring systems (including the PC-ETP). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 362, 1998, 2, 184-188
- [36]. NOVOTNÝ, Ladislav. Systém univerzální rtuťové elektrody s miniaturizovaným tužkovým čidlem. *Chem. Listy*, 95, 2001, 147-149 (vč. foto na poslední straně 193)
- [37]. SIMON V. *Přednášky z analytické chemie kvantitativní, 1. část*. KAnalCh, PŘF UK, Praha 1983
- [38]. NOVOTNÝ, Ladislav. Principles of Interfacial Measurements and Adsorption Voltammetry with Mercury Electrodes. In: *Electrochemistry for Environmental Protection* (Eds. ŠTULÍK K., KALVODA R.). Venice: UNESCO-ROSTE, 1996, 49-87
- [39]. NOVOTNÝ, Ladislav. Mezifázová aktivita a adsorpční voltametrie na rtuťové elektrodě. In: *Nové směry v analytické chemii*. Svazek V (Ed. ZÝKA J.). Praha: SNTL, 1989, 56-87
- [40]. NOVOTNÝ, Ladislav. Fitting or Description of Agglomeration Kinetics Based on Some Similarities to Adsorption Demonstrated Using Thiosulfates and Silver Nanoparticles (Prokládání nebo popis kinetiky aglomerace založený na některých podobnostech s adsorpcí demonstrovaných na thiosulfátu a nanočásticích stříbra). *Sborník přednášek*

- mezinárodní odborné konference XXXVI. Moderní Elektrochemické Metody* (Ed. Best Servis Ústí n. Labem), Jetřichovice 23.-27. 5. 2016, ISBN 978-80-905221-4-5, 152-154
- [41]. NOVOTNÝ, Ladislav, Abraham KABUTEY, Kateřina HRDÁ. Tentative assessment of the agglomeration kinetics of waste nanoparticles based on its partial similarity to the electrosorption processes. *Waste Forum*, 2, 2018, 124-131. ISSN 1804-0195
- [42]. NOVOTNÝ, Ladislav, Jakub OPRŠAL, Renáta PETRÁŇKOVÁ, Abraham KABUTEY, Miloslav POUZAR, Petr LANGÁŠEK. Characterization of the Kinetics of Silver Nanoparticles Agglomeration and their Toxicity to Fish Embryos. *Analytical Letters*, 49, 2016, 1, 152-160. ISSN 0003-2719

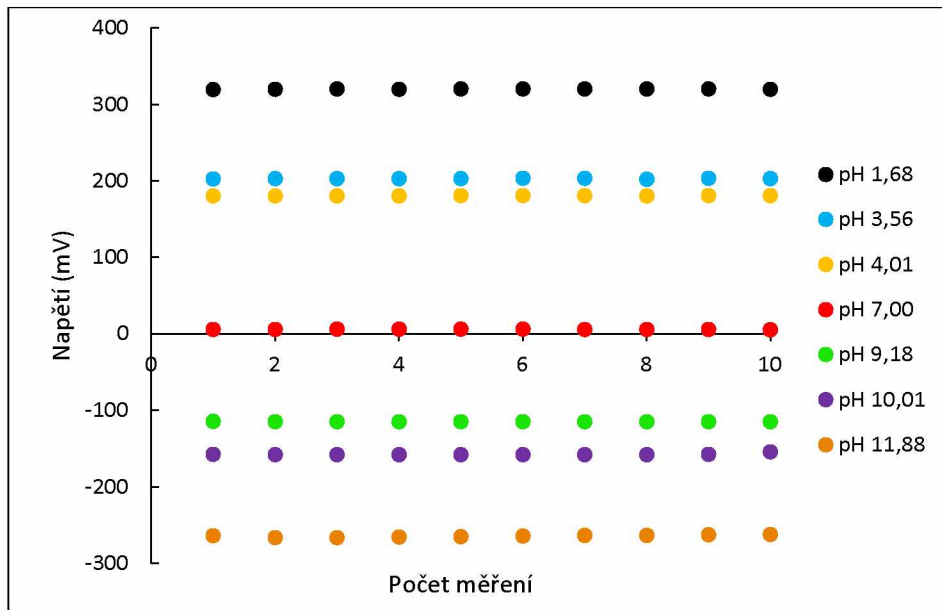
PŘÍLOHY



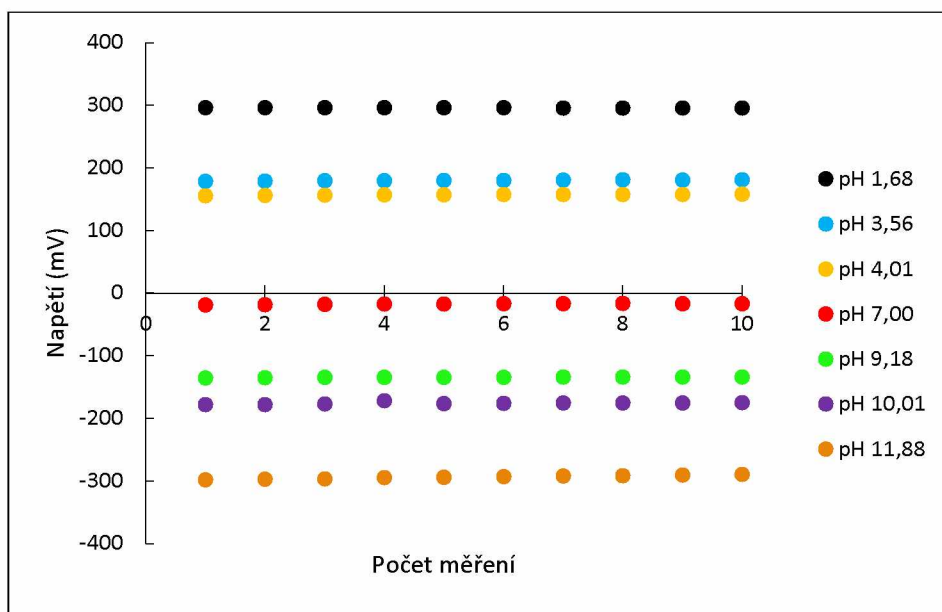
Příloha 1 Hodnoty \bar{E}_{med} při opakování experimentů pro měření s INT 1 se spodním mícháním, při různých pH



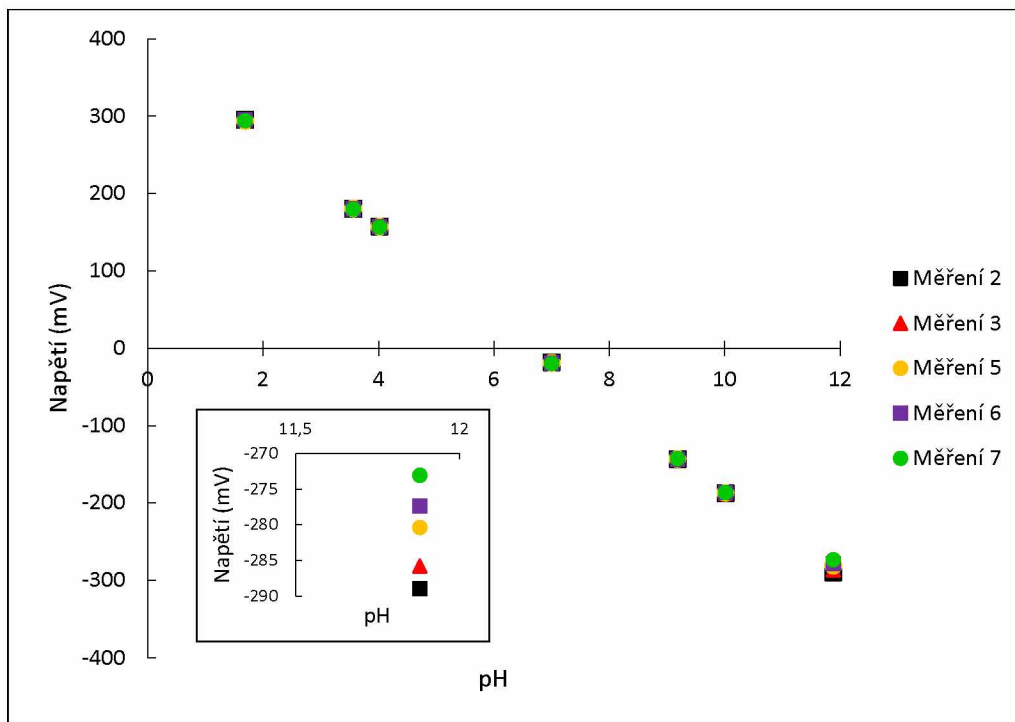
Příloha 2 Hodnoty \bar{E}_{med} při opakování experimentů pro měření s INT 1 bez míchání, při různých pH



Příloha 3 Hodnoty \bar{E}_{med} při opakování experimentů pro měření s INT 1 s mícháním shora, při různém pH



Příloha 4 Hodnoty \bar{E}_{med} při opakování experimentů pro měření ve spojení INT 1 + INT 2 se spodním mícháním, při různém pH



Příloha 5 Hodnoty E_{med} určené při měření s INT 2 pro jednotlivá měření v závislosti na hodnotách pH