# VYUŽITÍ INTEGROVANÉHO OBVODU PRO STŘEDOVLNNÉ RADIOVÉ PŘIJÍMAČE V BEZKONTAKNÍM VODIVOSTNÍM DETEKTORU PRO DETEKCI LÁTEK V ROZTOKU

**FRANTIŠEK OPEKAR**

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 2030, 128 40 Praha 2*
*opekar@natur.cuni.cz*

Došlo 6.5.08, přijato 26.6.08.

Klíčová slova: bezkontaktní vodivostní detektor, integrovaný obvod TDA 1072A, detekce v toku kapaliny

## Úvod

Od roku 1998, kdy byly publikovány první práce o novém způsobu bezkontaktní vodivostní detekce v elektromigračních metodách[1,2], prochází tato metoda intenzivním vývojem z hlediska instrumentálního i aplikačního. Kromě nejčastějšího použití v kapilární a čipové elektroforéze, viz např. přehledné články[3,4], využívá se bezkontaktní vodivostní detekce i v jiných průtokových metodách, např. v kapalinové chromatografii[5] a průtokové injekční analýze[6]. Jedním z důvodů jejího intenzivního vývoje a rychlého praktického využití je skutečnost, že používané relativně nízké pracovní frekvence, desítky až stovky kHz, umožňují snadnou konstrukci potřebné instrumentace z běžně dostupných komponent přímo v analytických laboratořích i bez pomoci elektronika-specialisty.

Princip detekce je prostý. Na vnější stěně trubice, kterou prochází analyzovaný roztok, jsou v určité vzdálenosti od sebe umístěny dvě tubulární elektrody. Na jednu z nich, vstupní elektrodu, je přiváděno střídavé napětí, zpravidla sinusového průběhu. Střídavý elektrický proud prochází stěnou trubice do roztoku, kde je jeho velikost ovlivňována vodivostí roztoku, a poté prochází stěnou k druhé elektrodě, snímací, která je spojena s měřidlem proudu. Elektrody nejsou v přímém kontaktu s roztokem, takže jejich vlastnosti nemohou být interakcí s roztokem měněny. Elektrický proud je snímán např. voltmetrem jako úbytek napětí na konstantním rezistoru nebo, a to častěji, operačním zesilovačem zapojeným jako proudový sledovač. Střídavý signál je dále usměrněn, zesílen a registrován.

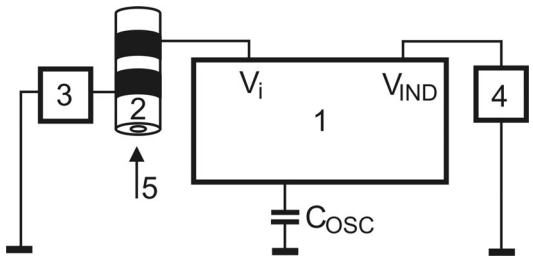
Jak plyne z výše uvedeného, pracovní frekvence v těchto detektorech jsou obdobné těm, které jsou využívány v amplitudově modulovaném (AM) rozhlasovém vysílání. V této práci je ukázáno, že ke zpracování střídavého signálu ze snímací elektrody je proto možno použít integrovaného obvodu používaného v AM radiových přijímačích. Testován byl obvod pro středovlnný přijímač, typ TDA 1072A, firmy Philips Semiconductors. Několikastupňová elektronika – snímání proudu, usměrnění a zesílení, byla tak nahrazena jediným integrovaným obvodem, speciálně navrženým pro zpracování střídavých signálů potřebné frekvence.

## Experimentální část

Schéma detektoru je na obr. 1. Jádrem elektroniky (1) je integrovaný obvod TDA 1072A, zapojený podle doporučení výrobce[7]. Na vstup obvodu, $V_i$, je místo antény připojena snímací elektroda bezkontaktní detekční cely (2). Na vstupní elektrodu je přiváděno střídavé napětí sinusového průběhu z funkčního generátoru (3); pro testování detektoru byl použit generátor GFG-3015 (GW Instek, Taiwan). Registrován byl signál na výstupu integrovaného obvodu, $V_{IND}$, který je v radiovém přijímači využíván jako indikátor vyladění (indikátor síly pole). Jde o stejnosměrný signál, jehož velikost se mění s amplitudou přijímaného signálu, tj. v tomto případě se změnou vodivosti roztoku v detekční cele. Signál byl měřen běžným digitálním voltmetrem nebo registrován počítačem (4). Obvod byl testován pro několik frekvencí střídavého signálu, pro něž byl naladěn změnou kondenzátoru $C_{OSC}$; tímto kondenzátorem se radiový obvod ladí pro příjem různých stanic.

Bezkontaktní detekční celou (2) byla trubička z polytetrafluoroethylenu o vnějším průměru 1,6 mm (1/16”) a vnitřním průměru 0,8 mm (0,031”) (Supelco, USA). Elektrody byly z nerezových trubiček (kousků injekční jehly) o délce 4,5 mm, těsně navlečených na trubičku. Mezera mezi nimi byla 1,5 mm.

Pracovní postup je jednoduchý. Testovaný roztok je manuálně nasát do detekční cely (např. použitím injekční stříkačky) a voltmetrem je změřeno odpovídající výstupní napětí $V_{IND}$. Je rovněž možno určitý objem roztoku vzorku dávkovat do proudu deionizované vody dávkovacím venti-




Obr. 1. **Schéma bezkontaktního vodivostního detektoru;** 1 – elektronická část s integrovaným obvodem TDA 1072A (označení $V_i$, $V_{IND}$ a $C_{OSC}$ je stejné jako v dokumentaci k obvodu[7]), 2 – detekční cela, 3 – generátor sinusového napětí, 4 – voltmetr nebo registrační zařízení, 5 – vstup detegovaného roztoku

lem a registrovat závislost výstupního napětí na čase. V tomto případě byl průtok vody, 0,15 ml za minutu, zajišťován piezoelektrickou mikropumpou mp5 (Bartels mikrotechnik, Německo) a vzorek byl dávkován standardním šesticestným ventilem (Ecom, ČR) vybaveným dávkovací smyčkou o objemu 30 µl.

Využitelnost obvodu TDA 1072A pro bezkontaktní vodivostní detekci byla testována roztoky KCl a $K_2SO_4$ (Merck, Německo) v deionizované vodě (Milli-Q Plus, Millipore, USA).

## Výsledky a diskuse

### Optimalizace vstupních parametrů

Výstupní signál bezkontaktních vodivostních detektorů je obecně výrazně závislý na hodnotě použité vstupní frekvence. V případě testovaného detektoru je závislost výstupního napětí, $V_{IND}$, na vstupní frekvenci pro deionizovanou vodu a roztok KCl v detekční cele na obr. 2, křivky *a* a *b*. Maximum na křivkách je registrováno při hodnotě vstupní frekvence, na kterou je obvod TDA 1072A kondenzátorem $C_{OSC}$ právě naladěn (maxima na křivce je v radiovém přijímači využíváno k detekci správného vyladění určité stanice). Pro účely vodivostní detekce je však výstupní napětí v maximu nepoužitelné, protože jeho hodnota je v obou prostředích velmi málo rozdílná. Vhodnou frekvenci pro detekční účely lze zjistit z rozdílu výstupních napětí, $\Delta V_{IND} = V_{IND}(KCl) - V_{IND}(H_2O)$, křivka *c* na obr. 2. Z ní je zřejmé, že pro použitý kondenzátor, $C_{OSC}$ = 27 pF, je optimální vstupní frekvence 1100 nebo 1450 kHz; pro další měření byla používána frekvence 1100 kHz.

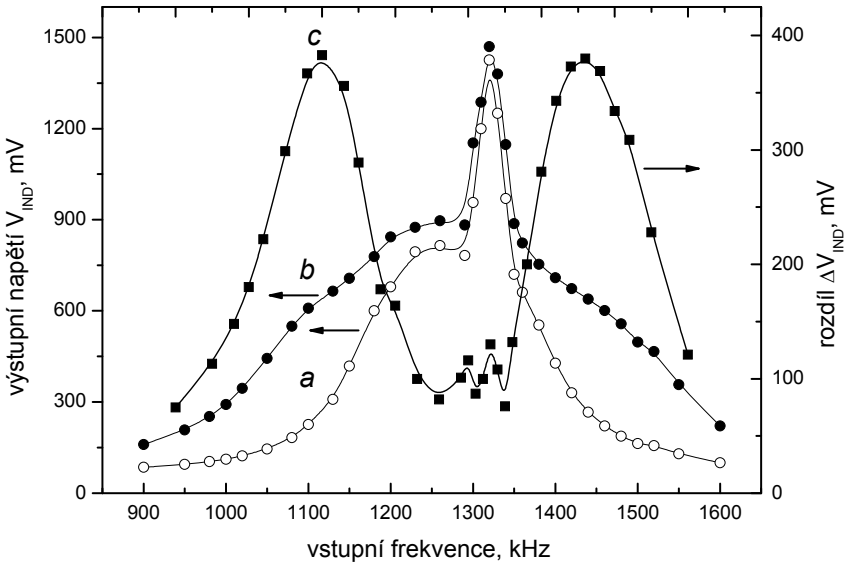
Pro tuto frekvenci byla hledána vhodná amplituda vstupního střídavého napětí. Jak je vidět z obr. 3, amplituda, při níž je registrován největší rozdíl $\Delta V_{IND}$, závisí (při konstantní frekvenci) na vodivosti testovaného roztoku; s klesající vodivostí se posunuje k vyšším hodnotám. Pro další měření byla používána amplituda 0,25 V (mezivrcholová hodnota, pp), protože při ní je rozdíl výstupních napětí na odlišně vodivé roztoky největší.

### Závislost odezvy na vodivosti roztoku

Za optimalizovaných podmínek, tj. při vstupní frekvenci 1100 kHz a amplitudě 0,25 V (pp) byla proměřena závislost výstupního napětí $V_{IND}$ na měrné vodivosti vodných roztoků KCl a $K_2SO_4$ z intervalu koncentrací $10^{-4}$ až $10^{-2}$ mol $l^{-1}$. Jak je vidět z obr. 4, obě závislosti jsou prakticky stejné. Experimentálními body lze proložit exponenciální regresní křivku, z jejíž rovnice je možno určit měrnou vodivost roztoku, κ, ze změřeného výstupního napětí; příslušné parametry regresní rovnice jsou v tab. I:

$$\kappa[\mu S\,cm^{-1}] = -a \ln \frac{V_{IND}[mV] - b}{c} \qquad (1)$$

Shodnost kalibračních závislostí pro oba elektrolyty je zřejmá i z porovnání parametrů regresní rovnice, jsou v mezích intervalu spolehlivosti shodné. Z toho lze usou-




Obr. 2. **Závislost výstupního napětí $V_{IND}$ na frekvenci:** pro vodu (*a*), roztok 0,01 M-KCl (*b*) a frekvenční závislost rozdílu obou výstupních napětí $\Delta V_{IND}$ (*c*)

Tabulka I
Parametry kalibrační regresní rovnice (*1*) určené pro roztoky KCl a $K_2SO_4$ z intervalu koncentrací $10^{-4}$ až $10^{-2}$ mol $l^{-1}$

| Parametr [a] | KCl | $K_2SO_4$ |
|---|---|---|
| *a* [μS $cm^{-1}$] | 183,7 ± 28,7 | 180,8 ± 17,5 |
| *b* [mV] | 620,0 ± 18,2 | 618,8 ± 11,0 |
| *c* [mV] | – 440,8 ± 24,5 | – 454,6 ± 16,2 |
| $r^2$ [b] | 0,988 | 0,996 |

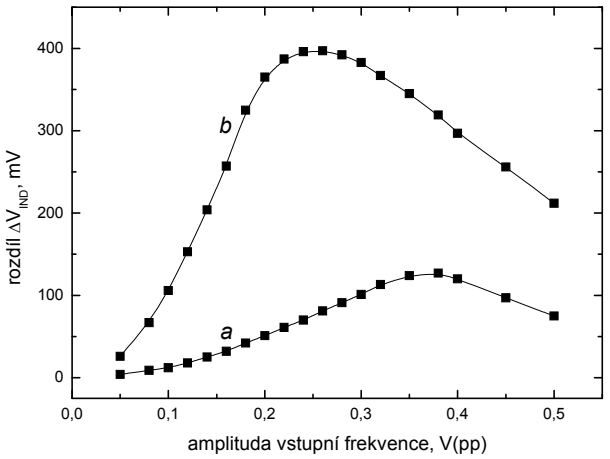
[a] Podmínky: vstupní frekvence 1100 kHz, amplituda 0,25 V(pp). [b] V poslední řádce je koeficient determinace příslušné regrese

dit, že měřené výstupní napětí je funkcí především vodivosti roztoku a případný vliv druhu elektrolytu je zanedbatelný.

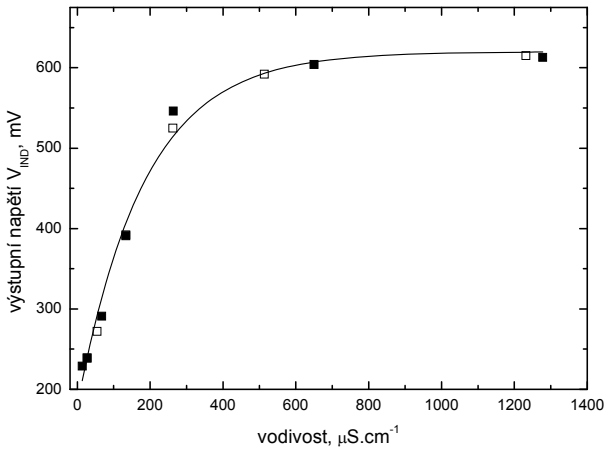
Reprodukovatelnost výstupního napětí byla sledována opakovaným měřením kalibrační závislosti v rozmezí jednoho týdne. Bylo zjištěno, že pro nízké koncentrace, do $5\cdot10^{-4}$ M-KCl, je ze sedmi měření relativní směrodatná odchylka výstupního napětí pod 2 %, pro vyšší koncentrace pod 1 %.

### Vodivostní detekce v toku kapaliny

Testovaný detektor lze použít i pro vodivostní detekci v proudu nosné kapaliny. Na obr. 5b jsou časové závislosti výstupního napětí při nadávkování 30 μl vzorku několika druhů nesycených balených vod běžně dostupných v obchodní síti a vody vodovodní do proudu deionizované vody o průtokové rychlosti 0,15 ml $min^{-1}$. Pro srovnání




Obr. 3. **Závislost rozdílu výstupních napětí $\Delta V_{IND}$ na amplitudě vstupního střídavého napětí** o frekvenci 1100 kHz pro $5\cdot10^{-4}$ M-KCl (*a*) a 0,01 M-KCl (*b*)




Obr. 4. **Závislost výstupního napětí $V_{IND}$ na vodivosti** roztoků KCl (plné body) a $K_2SO_4$ (prázdné body)

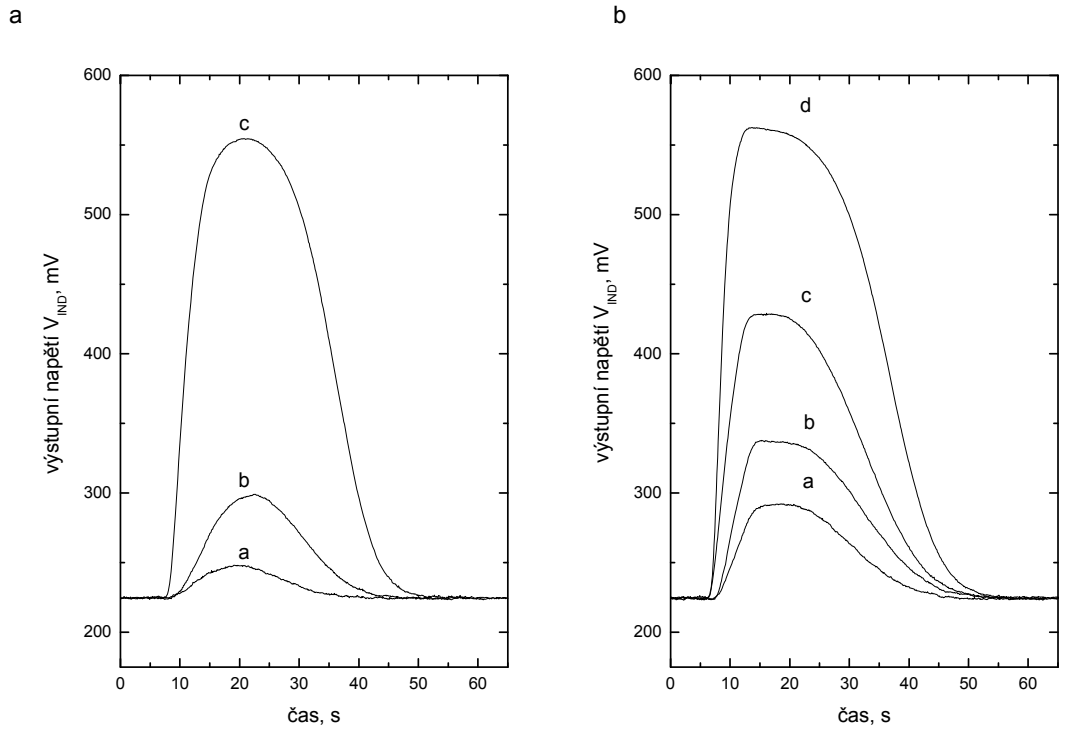
jsou na obr. 5a tytéž závislosti pro roztoky KCl o známé vodivosti. Detektor vykazuje velmi dobrou stabilitu základní linie a amplitudu šumu asi 1 mV.

## Závěr

Z předložených výsledků je zřejmé, že bezkontaktní měření vodivosti roztoků může být založeno na netradičním přístupu k řešení elektronické části detektoru s využitím integrovaného obvodu určeného pro zcela jiné aplikace. Řešení elektronické části detektoru je s použitím integrovaného obvodu pro radiové přijímače jednoduché, protože pro zpracování střídavých signálů o potřebné vysoké frekvenci a pro jejich převod na snadno registrovatelné stejnosměrné napětí je tento obvod určen. Zdrojem vstupního střídavého signálu může být funkční generátor tvořený dalším integrovaným obvodem, např. MAX038 firmy Maxim, čímž se elektronika detektoru dále zjednoduší a detektor pak může pracovat i s bateriovým napájením.

Pracovní parametry detektoru s obvodem TDA 1072A jsou velice stabilní, což se projevuje velmi dobrou reprodukovatelností měřeného napětí a nízkým šumem. Změnou „ladícího“ kondenzátoru, $C_{OSC}$, (byly testovány hodnoty 2,7, 27 a 270 pF) dochází ke změně hodnoty optimální frekvence vstupního střídavého napětí, ale základní parametry kalibračních závislostí se mění zanedbatelně. Vzhledem k charakteru kalibrační závislosti je detektor vhodný pro stanovování vodivostí v oboru asi 25 až 700 μS $cm^{-1}$, což odpovídá roztokům asi $2\cdot10^{-4}$ až $5\cdot10^{-3}$ M-KCl. Jak bylo ukázáno, vhodnou aplikační oblastí může být stanovování vodivosti (obsahu solí) v pitných vodách.

Použitý radiový integrovaný obvod umožňuje též pracovat s modulovaným vstupním střídavým napětím. V tomto případě je výstupní napětí odebíráno na výstupu, z nějž je v radiových přijímačích veden demodulovaný




Obr. 5. **Závislost výstupního napětí $V_{IND}$ na čase při nadávkování 30 µl vzorku do proudu deionizované vody;** a – roztoky KCl: $5\cdot10^{-4}$ mol $l^{-1}$ (76 µS $cm^{-1}$) (*a*), $10^{-3}$ mol $l^{-1}$ (147 µS $cm^{-1}$) (*b*), $5\cdot10^{-3}$ mol $l^{-1}$ (708 µS $cm^{-1}$) (*c*). b – vzorky pitné vody: balená Dobrá voda (*a*), balená voda Deep (*b*), vodovodní voda (*c*) a minerální voda Mattoni (*d*)

signál k zesilovači a k reproduktoru. Výstupní napětí je však zapotřebí před registrací usměrnit a zesílit, což komplikuje elektronickou část detektoru.

*Práce vznikla při řešení projektů podporovaných GA ČR, grant 203/07/0896, a MŠMT ČR, výzkumný záměr MSM0021620857.*

LITERATURA

1. Zemann A. J., Schnell E., Volgger D., Bonn G. K.: Anal. Chem. *70*, 563 (1998).
2. da Silva J. A. F., do Lago C. L.: Anal. Chem. *70*, 4339 (1998).
3. Kubáň P., Hauser P. C.: Electroanalysis *96*, 2009 (2004).
4. Kašička V., Šolínová V.: J. Sep. Sci. *29*, 1743 (2006).
5. Kubáň P., Müri M. A., Hauser P. C.: Analyst *129*, 82 (2004).
6. Hoherčáková Z., Opekar F.: Anal. Chim. Acta *551*, 132 (2005).
7. http://www.ortodoxism.ro/datasheets/philips/TDA1072A.pdf, staženo dne 25. 4. 2008.

**F. Opekar** *(UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Prague, Czech Republic):* **Utilization of Integrated AM Receiver Circuit in Contactless Conductivity Detector for Detections in Solution**

The integrated circuit TDA 1072A (Philips) was tested in signal processing in a contactless conductivity detector. The detection cell (consisting of two tubular electrodes placed on the outer wall of a PTFE tube) was connected between the sine-wave generator output and antenna input of the circuit. The analytical signal, a DC voltage, was taken from the output of a field intensity indicator. For the sine-wave input of the voltage frequency 1330 kHz and amplitude 0.25 V(pp), a nonlinear dependence of the signal on the solution conductivity was obtained in the range from ca. 25 to 700 µS $cm^{-1}$, corresponding to the KCl concentration from $2\cdot10^{-4}$ to $5\cdot10^{-3}$ mol $l^{-1}$. The relative standard deviation of the conductivity values was ca. 1 %. The detector was used for evaluation of drinking water.