



Jak neměřit Härtlovým přístrojem

Přednášející:

Mgr. Radka Überhuberová, Ing. Libor Michele

AQUA ENVIRO s.r.o., Ječná 1321/29a, 621 00 Brno, tel. 541 634 258,

www.aquaenviro.cz, aqua@aquaenviro.cz

ODBORNÝ KURZ

„TEORETICKÁ BALNEOTECHNICKÁ PRŮPRAVA“

30. – 31. 10. 2014, LÁZNĚ FRANTIŠKOVY LÁZNĚ A.S., JIRÁSKOVA 3/23, 351 01 FRANTIŠKOVY LÁZNĚ

ABSTRAKT

Haertlův přístroj je poměrně často používán pro stanovování koncentrace volného CO₂ v minerálních vodách. Při jeho aplikaci je nutné vyhnout se řadě chyb, které by mohly zatížit výsledek měření chybami v desítkách procent a bez znalosti velikosti těchto chyb by bylo možné přijmout zcela nesprávné závěry o trendech změn tohoto balneotechnicky velmi důležitého ukazatele.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Koncentrace volného CO₂, Haertlův přístroj, plynem sycené vody.

ÚVOD

Haertlův třepací přístroj je velmi užitečnou a často používanou pomůckou balneotechniků pro okamžité stanovení koncentrace části absorbovaného, tzv. „volného CO₂“ ve vodě. Používá se již více než 100 let pro měření na zdrojích uhličitých vod, v akumulačních nádržích a uhličitých vanách, ale i při vrtném průzkumu, při stavebních a zemních pracích prováděných v blízkosti výstupních cest kyselky nebo jejich rozvodů. Přes své značné rozšíření má jeho používání řadu úskalí, která mohou výsledky měření výrazně ovlivnit i zcela znehodnotit.

ZÁKLADNÍ POPIS HAERTLOVA PŘÍSTROJE A PRINCIPU MĚŘENÍ

Zařízení vyvinuté Haertlem počátkem XX. století na základě zjednodušené pomůcky Reichardtovy poprvé publikovali Fressenius a Gründhut [1]. Principem měření je převedení části absorbovaného (tzv. volného) CO₂ z vody o objemu 100 ml do konstantního objemu vzduchu v přístroji periodicky prováděným mechanickým protřepáváním s následným odpouštěním části této vody z přístroje díky vzniklému přetlaku. Stanovení je ukončeno, když parciální tlak CO₂ v plynné fázi nad vodou v přístroji dosáhne hodnoty, při níž je celkový tlak soustavy roven tlaku atmosférickému. Stanovení tedy závisí na základním objemu vzduchu (25 ml), základním objemu vzorku vody (100 ml), na atmosférickém tlaku a zejména na teplotě vzorku vody.

Tento postup je znám a byl už vícekrát publikován [1], [2], [3]. Pro získávání výsledků měření co největší váhy (přesnosti a vzájemné porovnatelnosti) je velmi účelné rozebrat metodiku používání Haertlova přístroje v balneotechnické praxi podrobněji, abychom mohli specifikovat operace, při nichž může docházet k jednorázovým i chronickým chybám.



Haertlův přístroj (optimální provedení)

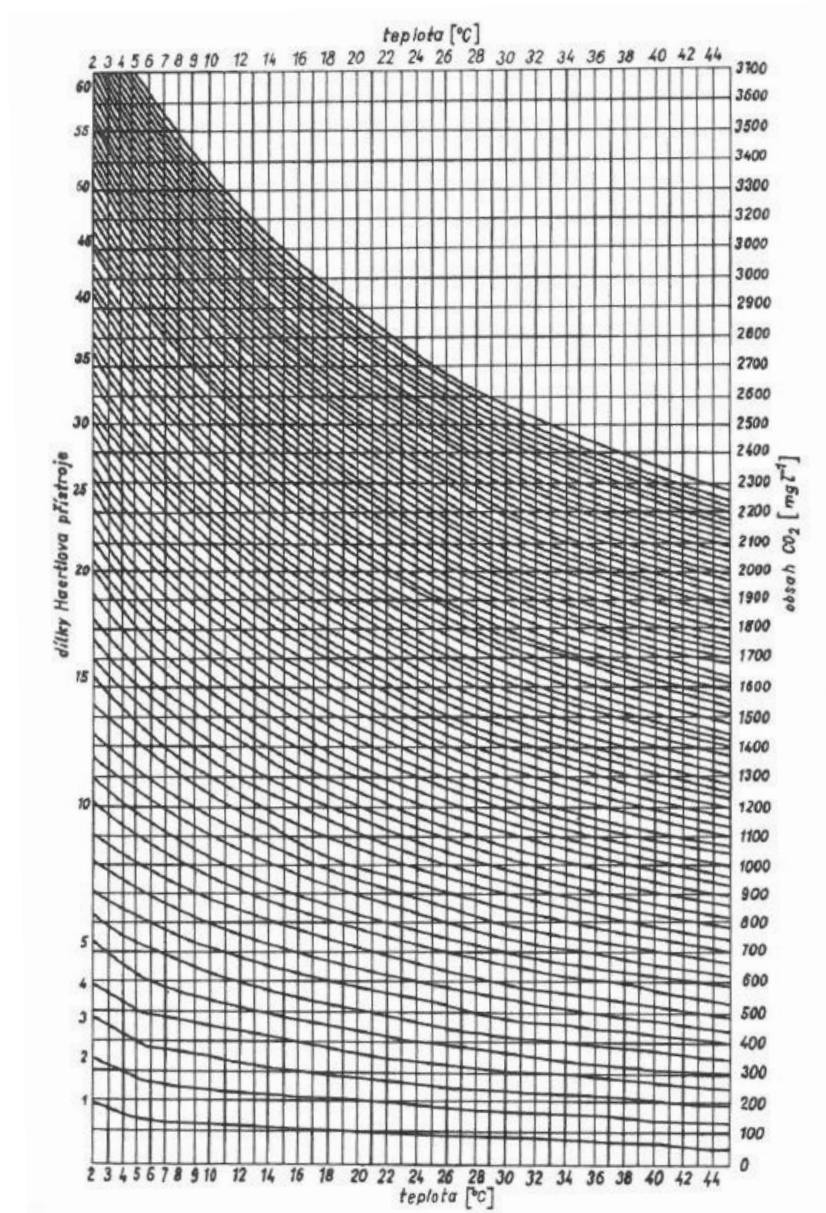
- 1 – pryžová zátka zasunutá do hrdla až po rysku
- 2 – skleněná nádobka o objemu 100 ml pro vodu a 25 ml pro vzduch
- 3 – odpadní trubice v ústím v úrovni dílku 0 (100 ml vody)
- 4 – teploměr navařený do přístroje
- 5 – vypouštěcí nátrubek

PODROBNÝ POSTUP MĚŘENÍ KONCENTRACE VOLNÉHO CO₂ V MINERÁLNÍ VODĚ HAERTLOVÝM TŘEPACÍM PŘÍSTROJEM

1. Odebereme vzorek vody do přístroje, například otevřeme ventil pro odběr vzorku, vodu necháme odtéct alespoň 10 s z důvodů vytemperování vzorkovacího ventilu. Vzorek lze odebrat z vany, z hladiny akumulární nádrže a dalších individuálních míst vzorkování podle potřeby balneotechnika.
2. Haertlův přístroj vypláchneme proudící minerální vodou 2x zevnitř a zvenku, aby došlo k jeho vytemperování a aby následně měřenou kyselku neohříval ani neochlazoval.
3. Přístroj uchopíme pod úhlem 45° od svislice, přiložíme ho k ústí ventilu pro odběr vzorků do proudu kyselky a opatrně ho naplníme tak, aby minerální voda zvolna stékala po stěně přístroje. Voda nesmí dopadat přímo na hladinu v přístroji, vířit apod. Obdobně postupujeme při plnění přístroje ve vaně, v nádrži apod.
4. Po naplnění přístroje změníme sklon ze 45 ° na svislý, přebytečná voda nad objem 100 ml sama odeče z přístroje vnitřní trubicí. Do hrdla přístroje zlehka foukneme, okamžitě zazátkujeme hrdlo a přístroj otočíme zátkou dolů.
5. Odečteme teplotu na zabudovaném vnitřním teploměru. Není-li přístroj vybaven teploměrem, změříme dodatečně teplotu vody vzorku odebraného samostatně teploměrem, konduktometrem apod.
6. Uchopíme přístroj oběma rukama a skloníme ho do úhlu 45 ° od svislice tak, aby jedna ruka držela vypouštěcí nátrubek směřující vzhůru a prstem ho uzavírala, druhá ruka pevně držela hrdlo se zátkou, aby zátku nemohla vyklouznout.
7. Takto drženým přístrojem zatřepeme 3x až 5x. V přístroji se začnou uvolňovat bublinky CO₂.
8. Po tomto zatřepání počkáme, až bublinky plynu vystoupí k hladině v přístroji, a teprve pak uvolníme prst na vypouštěcím nátrubku. Přístroj přitom stále držíme pod úhlem 45°.
9. Postup podle bodů 5 až 7 zopakujeme několikrát, a to do okamžiku, kdy už po protřepání a uvolnění prstu z nátrubku nevystříkne žádná voda.
10. Poté otočíme přístroj do svislé polohy zátkou vzhůru a odečteme na stupnici objem vody, která byla třepáním z přístroje vytlačena. Při stěnách přístroje voda vytváří meniskus o výšce 1 až 2 mm nad hladinou, my odečítáme rysku v úrovni hladiny, nikoli zvednutého menisku (dolní úroveň ze dvou viditelných).
11. Přístroj odzátkujeme, vylijeme z něho vodu a uložíme společně se zátkou volně loženou do ochranného obalu na bezpečné místo.
12. Objem vytlačené vody (počet dílků v mililitrech) zaznamenáme do provozního deníku i s teplotou vody, která musí být měřena velmi pečlivě nejlépe na desetiny stupně. Teploty zaokrouhlujeme

nejvýše na půl stupně, nikoli na celé stupně (například 11,6 °C zaokrouhlíme na 11,5 °C, nikoli jako v matematice na 12,0 °C).

13. Počet dílků a teplotu vody porovnáme s údaji v tabulce, z níž odečteme koncentraci volného CO₂ v minerální vodě v mg/l.



GRAF PRO ODEČET KONCENTRACÍ VOLNÉHO CO₂ Z VYTLAČENÉHO OBJEMU VODY (dílků Haertlova přístroje) A TEPLoty VODY [1].

Ideálním stavem by bylo, kdyby tímto způsobem měřil koncentrace CO₂ ve vodě tentýž zkušený pracovník, tímtež přístrojem a po dobu desítek let. To proto, že výsledky měření Haertlovým přístrojem mohou být významně ovlivněny celou řadou faktorů, z nichž některé je třeba považovat za chyby systematické, někdy až hrubé.

NEJČASTĚJŠÍ CHYBY PŘI MĚŘENÍ HAERTLOVÝM PŘÍSTROJEM

- Vzorek vody je do přístroje nabrán příliš rychle, dojde k turbulencím a následnému úniku CO₂ z vody ještě před zahájením měření, a to až ve stovkách mg/l.
- Při odběru vzorku z potrubí pod tlakem 200 až 1100 kPa může dojít k rozstříkávání vody pod velkým tlakem a k značným ztrátám volného plynu ze vzorku.
- Přístroj není vytemperován, dojde k ohřevu nebo ochlazení měřené vody oproti teplotě samotného vzorku vody, a to až o stupně °C.
- Měřič drží přístroj dlaněmi tak, že ho při třepání ohřívá, a to až o stupně °C.
- Při odběru vzorku se uvolňují bublinky CO₂ z vody do vzduchu nad hladinou vody a může pak dojít k tomu, že objem 25 ml určený pro vzduch je vyplněn vzduchem se značnou koncentrací CO₂. Rozdíl parciálních tlaků při měření je tak mnohem menší, objem vytlačené vody rovněž.
- Měřič po protřepání hned uvolní prst na vypouštěcím nátrubku a z přístroje uniknou s vodou i bublinky CO₂, které měly vystoupit nad hladinu vody v přístroji a stát se zdrojem přetlaku v přístroji.
- Měřič má mylný pocit, že má vodě unikající z přístroje pomoci, a přístroj naklání až do vodorovné polohy, jako by vodu vyléval. Voda má pak mnohem menší odpor než pod úhlem 45°. Nesprávné je rovněž držení přístroje při uvolňování přetlaku ve svislé poloze.
- Měřič neudrží zátku pevně v hrdle přístroje a část vody unikne během měření. Objem vody vytlačené je pak podstatně menší.
- Je odečten objem vody, která zůstala v přístroji, namísto objemu, který byl při měření vytlačen.
- Je odečten horní okraj menisku na stěnách přístroje, namísto úroveň hladiny – chyba je 1 až 2 dílky.
- Změřené hodnoty jsou porovnány s tabulkami, které nejsou přesné a pro tytéž teploty a počty dílků nabízí různé koncentrace v mg/l.
- Teplota vody, např. 11,6 °C, je zaokrouhlena někdy na celé stupně (12,0 °C), jindy na půlstupně (11,5 °C, což je přesnější.).
- Přístroj nemá dodržen poměr objemů 100 ml vody a 25 ml vzduchu, čímž nejsou dodrženy základní fyzikální předpoklady použité metody.

- Různí měřiči měří různými přístroji.
- Měření neproběhne na místě – je odebrán vzorek do vzorkovnice, převezen do laboratoře a teprve v ní proběhne měření Haertlovým přístrojem.

PÉČE O HAERTLOVY PŘÍSTROJE

Haertlův přístroj je nutno vlastnit alespoň ve dvou kusech pro každého balneotechnika. Oba přístroje musí při měření vykazovat stejné hodnoty. Přístroje musí být v době mimo měření uloženy v ochranném pouzdru, které minimalizuje riziko jejich rozbití. Musí být podle potřeby čištěny, aby zůstaly průhledné a odečet měřené hodnoty nebyl zkreslen díky obtížné průhlednosti přístroje.

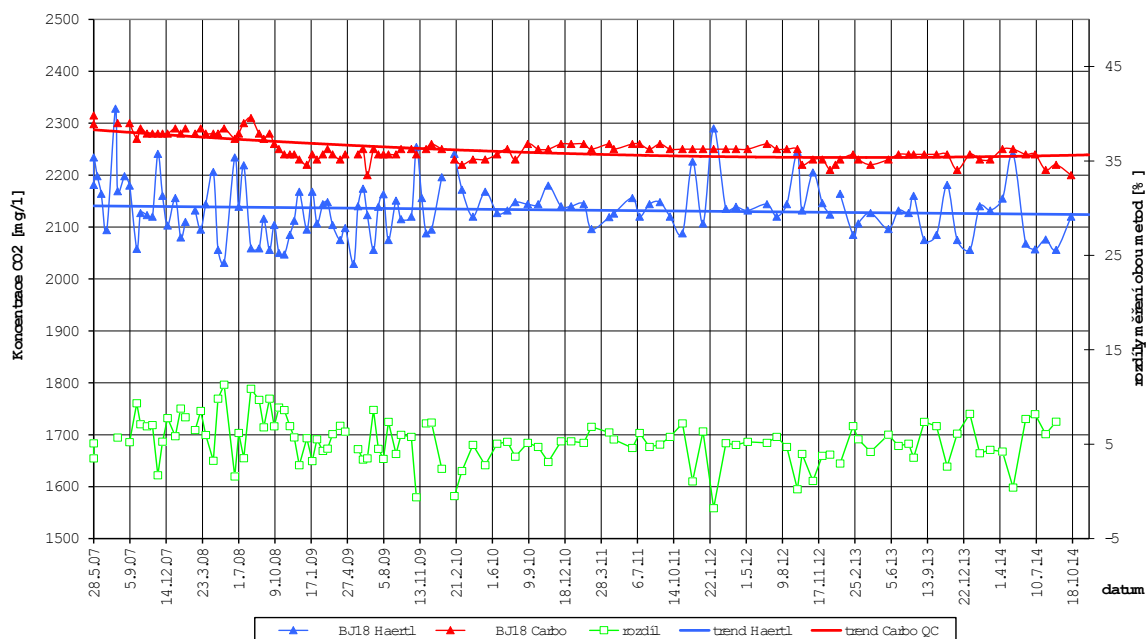
Dojde-li k rozbití přístroje, je možné opatřit si nový u výrobce, kterým je TECHNOSKLO s.r.o., 468 24 Držkov, č.p.135. Přístroje jsou vyráběny ručně a může se tak lišit hodnota změřená novými a původními přístroji. Tento fakt je nutno zjistit paralelním měřením a případný rozdíl zohlednit, aby nebyl vnášen do výsledků dále používaných.

Ideální stav je paralelní měření Haertlovým přístrojem a elektronickým přístrojem, např. Carbo CQ, kterým si balneotechnik ověří správnost svého měření a má pak jistotu při měřeních na dalších lokalitách, kde využití elektronického přístroje není možné nebo bezpečné.



MĚŘENÍ KONCENTRACE VOLNÉHO CO₂ PŘÍSTROJEM CARBO QC, MĚŘICÍ SESTAVA A DETAIL DISPLEJE.

Porovnání koncentrací oxidu uhličitého v m inerální vodě vzru BJ18
stanovované přístrojem Caubo QC a Haertlovým tiskacím přístrojem v letech 2007 - 2014



ZÁVĚR

Měření Haertlovým přístrojem, která mají uživatelé kyselky předepsána, mají smysl, když jsou prováděna správně. Balneotechnik se musí vyvarovat výše uvedených úskalí při měření s Haertlovým přístrojem. Musí mít zároveň na paměti, že Haertlův přístroj slouží k dokumentování především trendů, vývoje během roku, v průběhu čerpací zkoušky, během rekonstrukcí apod. Přesnější hodnoty koncentrací je třeba stanovovat titračně nebo elektronicky, což však má rovněž svoje specifika, o nichž uslyšíme v dalších přednáškách.

LITERATURA

- [1] Krajča J.: Plyn v podzemních vodách. (Jejich vlastnosti, průzkum a využití). SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1977, s. 261 až 264
- [2] Krajča J.: Haertlův přístroj a jeho používání. Geologický průzkum XVIII., 1976, č. 7., s. 211 až 213.
- [3] Bruna M.: Haertlův přístroj pro orientační stanovení oxidu uhličitého v podzemních vodách. Návod k obsluze. TECHNOSKLO s.r.o. Držkov. 2013