

Elektrochemické senzory pro měření složení směsí plynů

Electrochemical sensors for measurement of gases

Bc. Tomáš Zimčík

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

ABSTRAKT

Elektrochemické senzory zaznamenávají v dnešní době velký rozvoj. Jejich široké použití zahrnuje detekci celé škály plynů. Díky malým rozměrům těchto přístrojů se výborně hodí pro aplikace v monitorování osobního vystavení škodlivým vlivům prostředí. Další obvyklé aplikace nalezneme v monitorování kouřových plynů, v analýze spalování a v lékařských přístrojích. V první části této diplomové práce se zabývám metodami pro měření složení a vlastností plynů, dále jsou to typy elektrochemických senzorů a na závěr jsou to elektrochemické senzory pro měření vybraných druhů plynů. V další průběhu budu oživovat a testovat senzor pro měření koncentrace NH_3 .

Klíčová slova: Elektrochemický senzor, koncentrace, monitorování, kouřové plyny

ABSTRACT

Electrochemical sensors record great expansion today. Their wide using includes detection of whole spektrum of gases. Thanks to small proportions of these apparatus they fine throw for application at monitoring of personal exposition harmful influences environment. Another usual applications we find at monitoring of flue gas, at analysis of combustion and at medical apparatus. At first part of this diploma thesis I deal with methods for measurement constitution and feature of gases, then they are types of electrochemical sensors and lastly they are electrochemical sensors for measurement of chosen types of gases. At next course I'm gong to bring back to life and prove the sensor for measurement of NH_3 concentration.

keywords: Electrochemical sensor, concentration, monitoring, furnace fumes

Dovoluji si tímto poděkovat vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Františku Hruškovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, připomínky a za čas, který mi věnoval při zpracovávání této diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY	9
1.1 TEKUTÉ ELEKTROLYTICKÉ ČLÁNKY	9
1.2 PEVNÉ ELEKTROLYTICKÉ ČLÁNKY	15
1.3 KALIBRACE	17
2 METODY PRO MĚŘENÍ SLOŽENÍ A VLASTNOSTÍ PLYNŮ	18
2.1 INFRAČERVENÁ FOTOMETRIE (IR)	18
2.2 CHEMICKÁ LUMINISCENCE	21
2.3 KOLORIMETRIE.....	23
2.4 ELEKTRICKÁ VODIVOST	23
2.5 PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE	23
2.6 IONTOVÁ POHYBLIVOSTNÍ SPEKTROMETRIE (IMS).....	26
2.7 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE	27
2.8 TERMÁLNÍ VODIVOST	29
2.9 ULTRAFIALOVÁ/VIDITELNÁ FOTOMETRIE (SPEKTROMETRIE).....	31
2.10 OTEVŘENÉ MĚŘÍCÍ SYSTÉMY	32
3 DRUHY ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ	34
3.1 PELLISTORY.....	34
3.2 DETEKČNÍ TRUBICE	36
3.3 PAPIROVÉ PÁSKY A DOZIMETRY	37
3.4 DETEKTORY ZACHYCUJÍCÍ ELEKTRONY (ECD – DETEKTOR ELEKTRONOVÉHO ZÁCHYTU).....	39
3.5 PLAMENOVÝ IONIZAČNÍ DETEKTOR	40
3.6 PLAMENOVÝ FOTOMETRICKÝ DETEKTOR	42
3.7 PLAMENOVÝ TEPLOTNÍ ANALYZÁTOR.....	42
3.8 PARAMAGNETICKÝ KYSLÍKOVÝ ANALYZÁTOR.....	43
3.9 FOTOIONIZAČNÍ DETEKTOR.....	45
3.10 POLOVODIČOVÉ SENZORY	47
4 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PRO MĚŘENÍ KONCENTRACE PLYNŮ CO₂, CO, O₂, CH₄, H₂, NH₃	50

4.1	SNÍMAČ O ₂	50
4.2	SNÍMAČ CO	51
4.3	SNÍMAČ CH ₄	53
4.4	SNÍMAČ H ₂	55
4.5	SNÍMAČ NH ₃	57
4.6	SNÍMAČ CO ₂	59
5	AMONIAK: JEHO VLASTNOSTI A VLIV NA OKOLÍ.....	61
5.1	AMONIAK NH ₃	61
5.1.1	Vlastnosti.....	61
5.1.2	Příprava a výroba.....	61
5.1.3	Použití	62
5.2	AMONIAK A PLASTY	62
5.2.1	Chemicky odolné plasty vůči amoniaku.....	62
5.3	TLAKOVÉ LÁHVE	63
5.4	REDUKČNÍ VENTILY.....	63
5.4.1	SPETRO LAB FM 51	64
5.4.2	SPECTRO LAB FM 52exact	65
II	PRAKTICKÁ ČÁST	66
6	ÚVOD	67
6.1	NÁVRH MĚŘÍČÍHO OKRUHU	68
6.2	ZAŘÍZENÍ PRO UMÍSTĚNÍ SENZORU.....	69
6.3	VÝROBA PLOŠNÉHO SPOJE PRO NAPÁJENÍ SENZORU.....	70
6.4	ODVOZENÍ VZTAHU PRO VÝPOČET KONCENTRACE ROZTOKU NH ₄ OH.....	72
6.5	PROGRAM PRO VÝPOČET KONCENTRACE ROZTOKU NH ₄ OH	74
7	OVĚŘENÍ FUNKČNOSTI SENZORU NH₃.....	75
7.1	MĚŘENÍ Č.1	75
7.2	MĚŘENÍ Č.2	77
7.3	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ	79
7.4	ZHODNOCENÍ.....	81
	ZÁVĚR	82
	ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ.....	83
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	84
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	85
	SEZNAM OBRÁZKŮ	86
	SEZNAM TABULEK.....	88
	SEZNAM PŘÍLOH.....	89

ÚVOD

Tato diplomová práce je věnována elektrochemickým sensorům. Tato zařízení jsou založena na elektrochemických technikách, využívajících principu, kdy proud generovaný v elektrolytickém článku je závislý na redukčních nebo oxidačních reakcích (redox), které probíhají na povrchu elektrod. Elektrochemické senzory mohou být rozděleny podle toho, jestli používají tuhý nebo tekutý elektrolyt.

V teoretické části se budu zabývat metodami pro měření složení a vlastností plynů jako jsou infračervená fotometrie, chemická luminiscence, kolorimetrie, elektrická vodivost, plynová chromatografie, termální vodivost, ultrafialová/viditelná fotometrie, iontová pohyblivostní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie. V dalším kroku popíšu druhy elektrochemických sensorů jako jsou pellistory, detekční trubice, papírové pásky a dozimetry, detektory zachycující elektrony, plamenový ionizační detektor, plamenový fotometrický detektor, plamenový teplotní detektor, paramagnetický kyslíkový analyzátor, fotoionizační detektor a polovodičové senzory a dále se bude jednat o popis vybraných elektrochemických sensorů pro měření NH_3 , CO , O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2 . Jelikož praktická část bude věnována měření NH_3 , tak zde ještě uvádím vlastnosti tohoto plynu, způsob přepravy a redukční ventily, které se pro tento účel používají. V praktické části se budu věnovat měření koncentrace NH_3 pomocí senzoru NH3 3E 5000 SE od firmy SensoriC. Praktická část se bude skládat z několika dílčích kroků. Pro ověření funkčnosti a vlastností tohoto senzoru bude důležité nejprve promyslet a navrhnout vhodný měřicí okruh. V dalším kroku bude důležité navrhnout a zkonstruovat zařízení pro umístění senzoru. Jelikož NH_3 reaguje s kovy bude rovněž důležité vybrat vhodný materiál. Pro ověření našeho senzoru musím připravit roztok $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Pro zjištění koncentrace tohoto roztoku bude důležité odvodit vzorec a následně roztok připravit. Pro usnadnění práce s výpočty koncentrací vytvořím program na výpočet koncentrace roztoku v programu *excel*. K našemu senzoru dále musím vyrobit elektronický obvod, napájet součástky na desku plošného spoje a oživit tento obvod. Před zahájením samotného měření bude důležité tento obvod proměřit a zkontrolovat funkčnost senzoru. V poslední fázi provedu samotné měření, ověřím funkčnost senzoru a vyhodnotím výsledky měření.

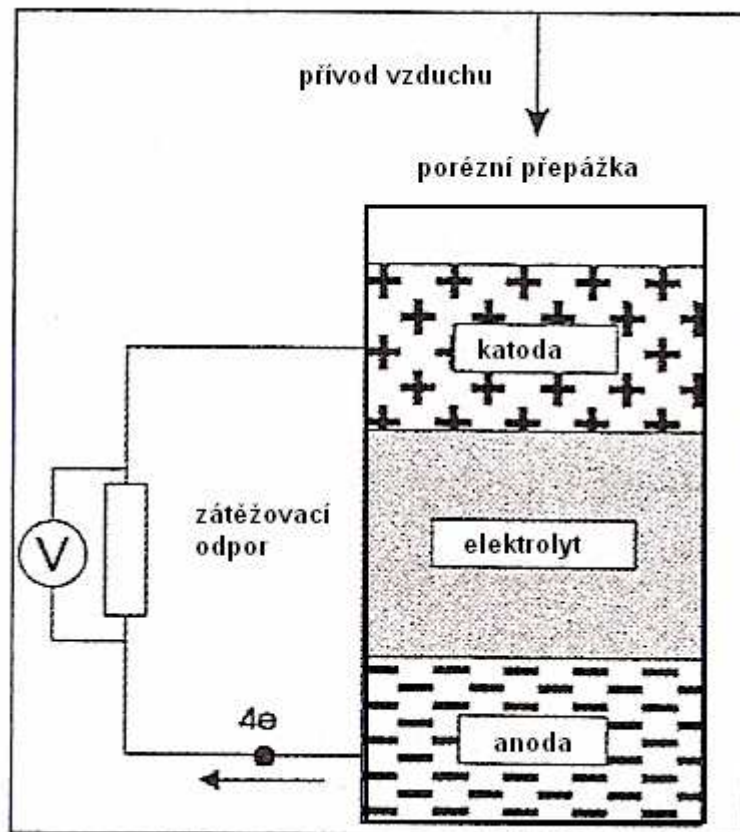
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY

Tato zařízení jsou založena na elektrochemických technikách: využívají principu, kdy proud generovaný v elektrolytickém článku je závislý na redukčních nebo oxidačních reakcích (redox), které probíhají na povrchu elektrod. Jejich široké použití zahrnuje detekci celé škály plynů, například kyslíku, vodíku, oxidu uhelnatého, sirovodíku a chloru. Díky malým rozměrům těchto přístrojů se výborně hodí pro aplikace v monitorování osobního vystavení škodlivým vlivům prostředí. Další obvyklé aplikace nalezneme v monitorování kouřových plynů, v analýze spalování a v lékařských přístrojích. Elektrochemické senzory mohou být rozděleny podle toho, jestli používají tekutý nebo tuhý elektrolyt.

1.1 Tekuté elektrolytické články

Nejjednodušší design elektrochemického sensorového článku sestává z dvou elektrod, které mohou být pokryty katalytickou vrstvou, spojenou tekutým elektrolytem, často vodnatého vzhledu. Jedna elektroda, nazývaná snímací nebo pracovní elektroda, je vystavena účinku zkoumanému plynu, zatímco ta druhá, nazývaná protielektróda, plynu vystavena není. Mezi snímací elektrodou a zkoumaným vzorkem je většinou difúzní bariéra, která omezuje množství plynu proudící k snímací elektrodě. Vlastnosti této bariéry hrají velkou roli v určení vlastností senzoru, protože rychlost difúze daného vzorku skrz tuto bariéru definuje citlivost článku jako takového. Oxidoredukční reakce zkoumaného vzorku probíhají na povrchu snímací elektrody.



Obr. 1 Blokové schéma jednoduchého dvou elektrodového elektrochemického senzoru

Druh reakce závisí na typu zkoumané látky; plyny jako kysličník uhelnatý, sirovodík nebo kysličník dusný jsou oxidovány na pracovní elektrodě, zatímco plyny jako dioxid dusíku (kysličník dusičitý), chlor nebo kyslík jsou redukovány. V případě detekce kyslíku se jedná o oxidoredukční reakci. Jak dochází k těmto reakcím, proud úměrný množství reaktantu spotřebovaného na snímací elektrodě, poteče okruhem spojujícím obě elektrody. Měření tohoto proudu, neboli rozdíl v potenciálu, který se vytváří mezi zatěžovacími odpory, dovoluje určení koncentrace zkoumaného vzorku. Můžeme to vidět z prvních sérií reakcí podle toho, kolik olova z protielektrody je spotřebováno a přeměněno na kysličník olovnatý. Jakmile je celá elektroda spotřebována, senzor přestane fungovat. Kyslíkové senzory mají průměrnou životnost šest měsíců až dva roky, ačkoliv tato doba může být výrazně zkrácena opakovaným vystavováním senzoru vysokým koncentracím kyslíku.

Pracovní elektroda (obvykle platina): $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Protielektroda: $2Pb + 4OH^- \rightarrow 2PbO + 2H_2O + 4e^-$

Výsledná reakce: $O_2 + 2Pb \rightarrow 2PbO$

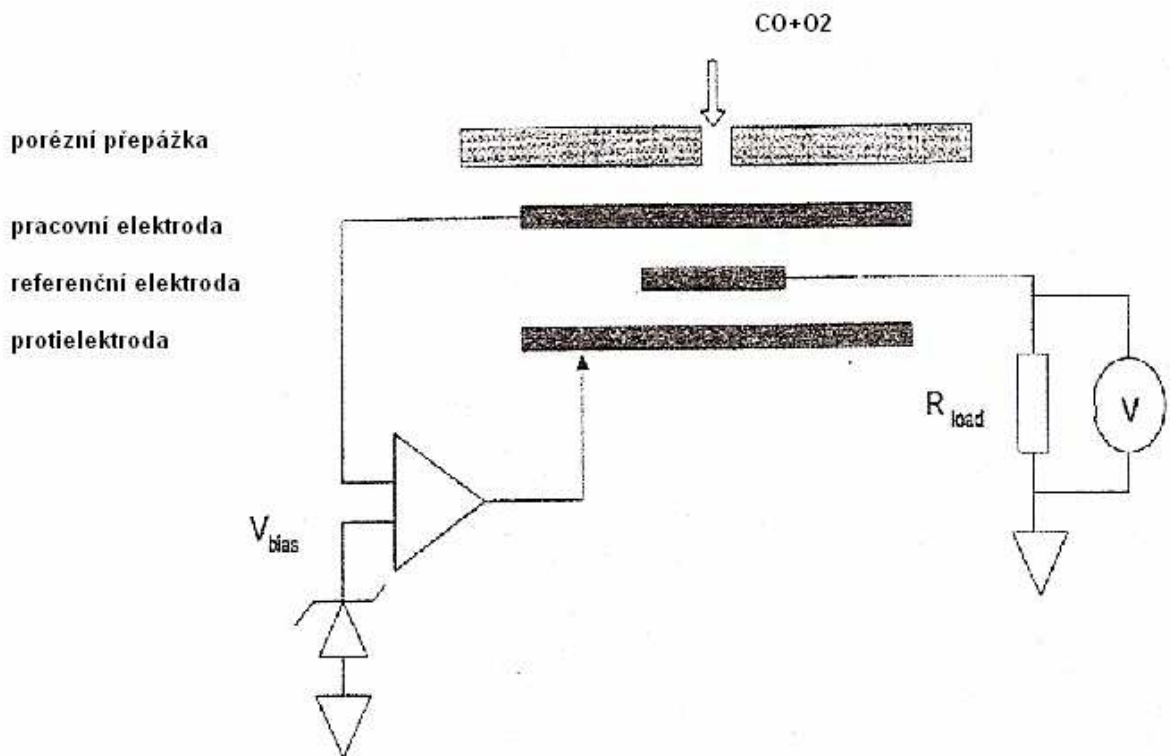
Druhá skupina reakcí ukazuje, že článek spotřebovává jednak zkoumaný plyn a jednak kyslík.

Pracovní elektroda: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Protielektróda: $^{1/2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Výsledná reakce: $^{1/2}O_2 + CO \rightarrow CO_2$

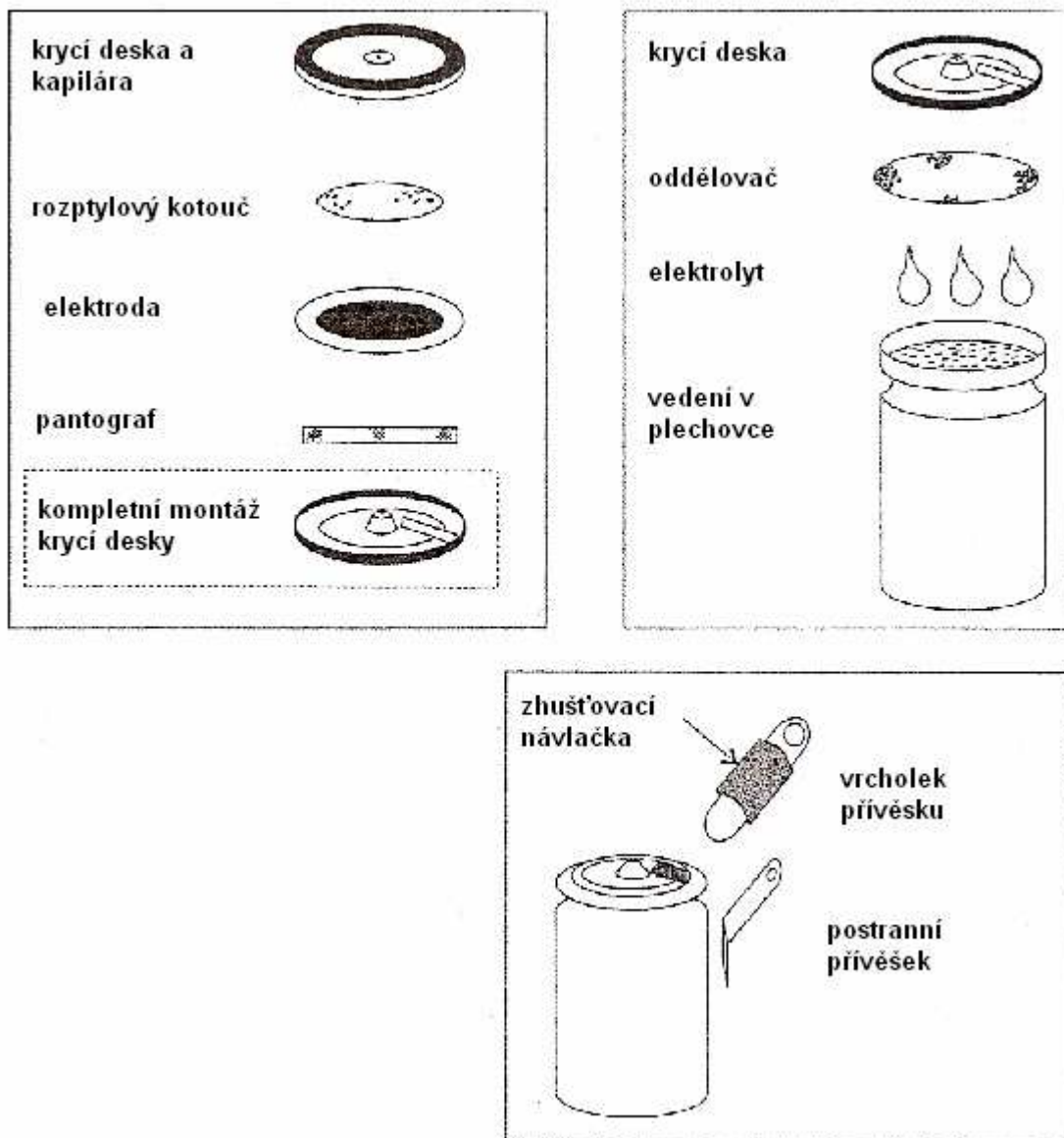
Toto je typické chování článků, které zkoumají toxické vzorky. Obecně by zkoumaný vzorek měl obsahovat alespoň 1% kyslíku, aby byla zajištěno, že výkon senzoru nebude ovlivněn. Ačkoliv články nespotebovávají vodu, její přítomnost je pro průběh elektrochemických reakcí nezbytná. Výkon článků vystavených vysokým teplotám nebo nízké vlhkosti po dlouhé časové úseky (mnoho dní) se může zhoršit. Komerčně dostupné elektrochemické senzory většinou představují vylepšené verze základních typů popsanych výše, jejichž modifikace záleží na tom, pro jaké aplikace a pro jaké vzorky budou používány. Většina komerčních elektrochemických senzorů na toxické plyny obsahuje třetí elektrodu, nazývanou referenční elektroda.



Obr. 2 Blokové schéma tří elektrodového elektrochemického senzoru

Ta je elektricky spojená s pracovní elektrodou a používá se na udržování specifického potenciálu ve vztahu k protielektrodě. Toto způsobuje rozšíření rozsahu koncentrace, na kterou senzor produkuje lineární reakci ke zkoumanému vzorku a také umožňuje vyšší stupeň selektivity. Přidání čtvrté elektrody poskytuje větší stabilitu při kolísající teplotě, ta může být použita na redukci či neutralizaci křížové citlivosti. Je také možné použít jeden čtyřelektrodový článek na měření dvou toxických plynů současně, s tímto se setkáváme na příklad v kombinovaných člancích senzorů na kysličník uhelnatý/vodík a kysličník uhelnatý/sirovodík. Difúzní bariéra u toxického senzoru je většinou trubice s malým průměrem nebo otvor (apertura nebo kapilára). Měněním rozměru této kapiláry můžeme měnit množství plynu, které difúzuje do článku; čím je kapilára větší, tím je větší citlivost a tím menší je rozsah škály. Máme dva typy elektrochemických senzorů používaných pro měření koncentrace kyslíku; s tuhým elektrolytem a s tekutým elektrolytem. Kyslíkové senzory s tekutým elektrolytem pracují na stejném principu jako základní dvouelektrodové články popsané výše. Difúzní bariéra je buď kapilára, jako u toxických senzorů, nebo pro plyn propustná polymerová membrána. Zařízení, která užívají kapiláru pro řízení difúzní hladiny, měří koncentraci kyslíku jako objemový podíl (např. % objemu), což nezávisí na

tlaku vzorku. Jsou náchylné k přechodným změnám v indikaci, když jsou vystaveny rychlým změnám tlaku, ale tento následek má krátké trvání (většinou méně než 30 s). Také je zde mírná závislost indikace na teplotě. Mají nelineární reakci na kyslík při koncentracích vyšších než zhruba 25-30 %. Indikace kyslíku může vykazovat závislost na složení nosného plynu, zvláště na molekulové váze nosného plynu. Výrazné koncentrace hélia nebo argonu ve vzorku plynu můžou tudíž způsobit problémy. Zařízení používající membránu měří částečný tlak kyslíku a proto vykazují lineární závislost na tlaku vzorku. Mohou výrazně záviset na teplotě a většinou musí mít zabudovanou kompenzaci teploty.



Obr. 3 Blokové schéma typického kapalného elektrolytu u kyslíkového senzoru.

Jelikož difúze přes membránu je pomalejší než přes kapiláru, čas odezvy je pomalejší, typicky v řádu desítek sekund na rozdíl od několika sekund u senzorů s kapilárou. Výstup je lineární na celém rozsahu od nuly do 100% kyslíku. Největší rušitel (interferent) v elektrochemických kyslíkových člancích je kysličník uhelnatý. Galvanické články, ve kterých je materiál elektrod spotřebováván, mohou být použity také pro měření kyselých plynů. Tyto články užívají roztok bromičnanu vápenatého jako elektrolyt. V přítomnosti silně kyselých vzorků je brom uvolněn z elektrolytu a následně reaguje se stříbrnou elektrodou. Životnost těchto senzorů je opět omezena množstvím spotřebovatelného materiálu a úroveň expozice na zkoumaný plyn. Obvyklé měřicí rozsahy pro různé elektrochemické články jsou ilustrovány níže. Limity detekce v řádu ppb (parts per billion – částičky na bilion) jsou možné v některých případech, ale to záleží na zkoumaném druhu a konstrukci článku. Doba odezvy se pohybuje mezi několika sekundami a několika minutami.

Typ článku	obvyklý rozsah
CO	0-1000 ppm
H ₂ S	0-200 ppm
SO ₂	0-100 ppm
NO	0-250 ppm
NO ₂	0-20 ppm
Cl ₂	0-20 ppm
H ₂	0-1000 ppm
HCN	0-100 ppm
HCl	0-100 ppm
NH ₃	0-2 ppm
O ₃	0-20 ppm

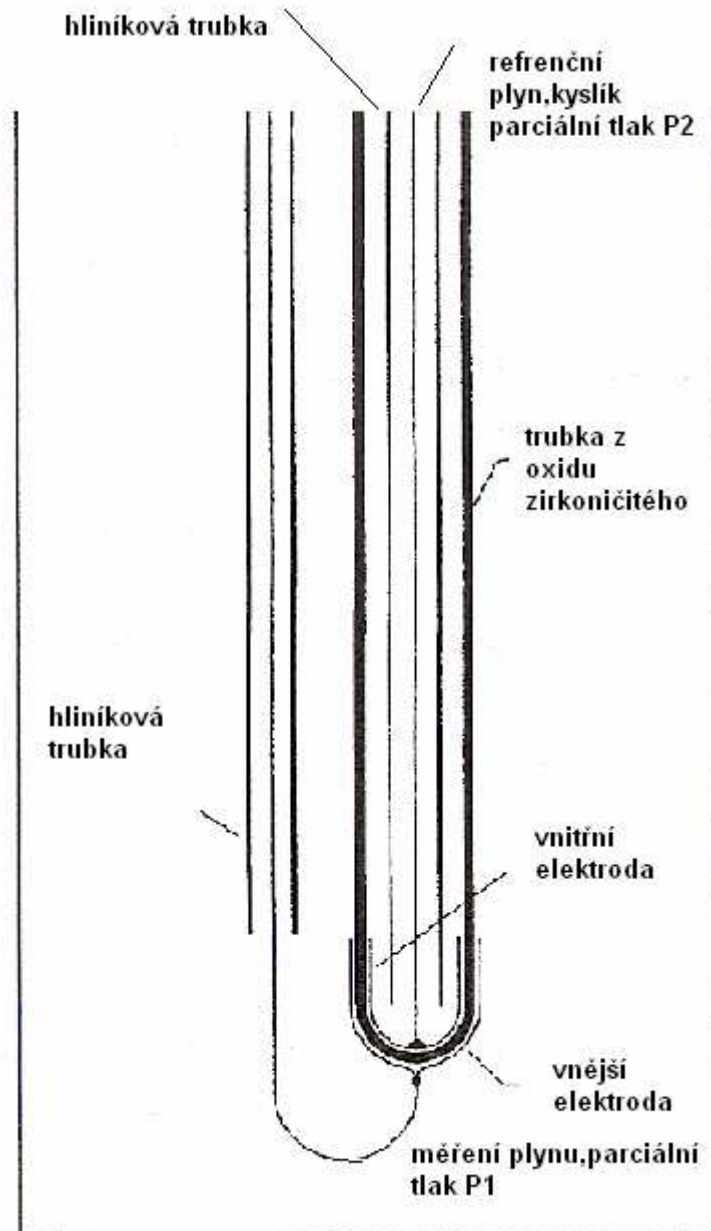
Tab. 1 Typické rozsahy elektrochemických senzorů pro jednotlivé prvky

Většina senzorů projevuje jistý stupeň příčné senzitivity, což může způsobit zvýšení nebo snížení výkonu senzoru. Kvantitativní informace jsou většinou k mání od výrobce. Obecně nejsou tekuté elektrolytické články vhodné pro použití při teplotách mimo doporučený rozsah, což je -15 až 40°C. Některé senzory mohou být citlivé na škodliviny z jistých vzorků kvůli adsorpci do elektrolytického katalyzátoru nebo reakcí s ním, detaily o těchto jedech jsou k dispozici od výrobců. Je možné, že velikost vstupního otvoru senzoru se

postupně zredukuje nebo dokonce se otvor zablokuje z důvodu přítomnosti velkého množství prachu nebo reakčních produktů, jako například u hydrolyzy halogenových vzorků (např. fluorid boritý BF_3 nebo chlorid křemičitý). Nízká spotřeba energie elektrochemických článků jim dává významnou výhodu proti jiným měřicím technikám; dvouelektrodové články jsou zcela energeticky soběstačné, články s dvěma či třemi elektrodami vyžadují vnější zdroj elektřiny, ale jejich spotřeba energie je extrémně malá.

1.2 Pevné elektrolytické články

Tyto senzory se používají pro měření koncentrace kyslíku. Jak název napovídá, jsou založeny na pohybu iontů tuhým, nikoli tekutým, elektrolytem. Použitým elektrolytem je zirkonia (oxid zirkoničitý) obohacený itriem (oxid yttritý); tato látka nevede elektřinu při pokojové teplotě, ale když se zahřeje nad 300°C , ionty kyslíku se dají do pohybu. Většinou je oxid zirkoničitý upraven do tvaru válce, který je na jednom konci otevřený a jeho vnitřní a vnější povrch je potažen elektrodou vyrobenou z porézního kovu (platina, zlato nebo stříbro). Jedna elektroda je vystavena kontaktu se zkoumaným plynem a ta druhá kontaktu s referenční koncentrací kyslíku (často atmosférický vzduch). Většina instrumentů pracuje na základě měření potenciálu článku, který závisí na poměru tlaků kyslíku ve vzorku a v referenčním plynu. Je však také možné aplikovat externí napětí na elektrody a potom proud mezi elektrodami umožňuje měření koncentrace. Potenciál článku závisí na teplotě; čím vyšší teplota, tím rychlejší jsou elektrochemické reakce na elektrodách a tím jsou kyslíkové ionty v elektrolytu pohyblivější.



Obr. 4 Blokové schéma pevného elektrolytu u kyslíkového senzoru

Takže z tohoto důvodu většina senzorů pracuje při stabilizované teplotě v rozsahu od 600 do 800°C. Tento fakt přináší výhodu v tom, že kyslíkové koncentrace vzorků při zvýšených teplotách mohou být změřeny okamžitě, aniž by bylo třeba je ochladit na pokojovou teplotu. Zirkoniové senzory jsou běžně k vidění u aplikací jako jsou analýzy spalovacích a průmyslových procesů. Zvýšená teplota senzoru bohužel také znamená, že jakýkoli hořlavý plyn přítomný ve vzorku může spálit povrch elektrody, čímž uměle sníží výkon senzoru tím, že spotřebuje část kyslíku, který je k dispozici, před tím, než je změřen. Tyto senzory

jsou vhodné pro použití při vysokém (do zhruba 100 barů) i při nízkém tlaku (okolo několika mTorrů), ale musí být provedeny nutné korekce mezi tlakem a % objemové koncentrace. Čas odezvy je většinou v řádu sekund. Existuje široký výběr senzorů s různými rozsahy koncentrací, od úrovně ppb po hladinu 100% kyslíku.

1.3 Kalibrace

Senzory postavené na bázi zirkonia jsou stabilnější a vyžadují méně častou kalibraci, když jsou vystaveny obdobným podmínkám. V praxi to ovšem vždycky neplatí, protože robustnější zirkoniové senzory jsou často vystaveny extrémně nepříznivým podmínkám. Protože senzor spotřebuje část plynu z testovaného vzorku, průtoková rychlost by měla být nastavena tak, aby nabídka překrývala poptávku. Výrobce většinou stanovuje doporučenou vhodnou rychlost průtoku, jinak může být vyžadovaná průtoková rychlost určena experimentálně seřizováním tak dlouho, až další změna nezpůsobuje žádné změny v odečtených hodnotách instrumentu. Protože senzory mohou být citlivé na tlak nebo tlakové vibrace, je důležité používat kalibrační masku od výrobce, která je pro tento účel navržena. Pro krátkou dobu vyžadovanou pro kalibraci je možné použít suchý kalibrační plyn (např. přímo z válce) bez většího risku, že senzor vysušíme. V mnoha případech bude nutné seřídit výchylku v nule a rozsah. V případě, že přístroj používá elektrochemické kyslíkové senzory, okolní vzduch je možno použít jako užitečnou kalibrační kontrolu mezi formálními kalibracemi. U některých přístrojů, zvláště u těch, které jsou určeny pro bezpečnostní aplikace, může výrobce doporučovat denní seřizování za pomoci okolního vzduchu. Jak je uvedeno výše, tekuté elektrolytické kyslíkové senzory mají limitovanou životnost. Většinou je výstupní hodnota senzoru relativně stabilní během takřka celého funkčního cyklu; selhání článku je většinou charakterizováno náhlým a rychlým zhoršením výkonu během zhruba jednoho týdne. Z toho plyne, že kalibrační režim nemá velké použití v monitorování zbytkové životnosti senzoru.

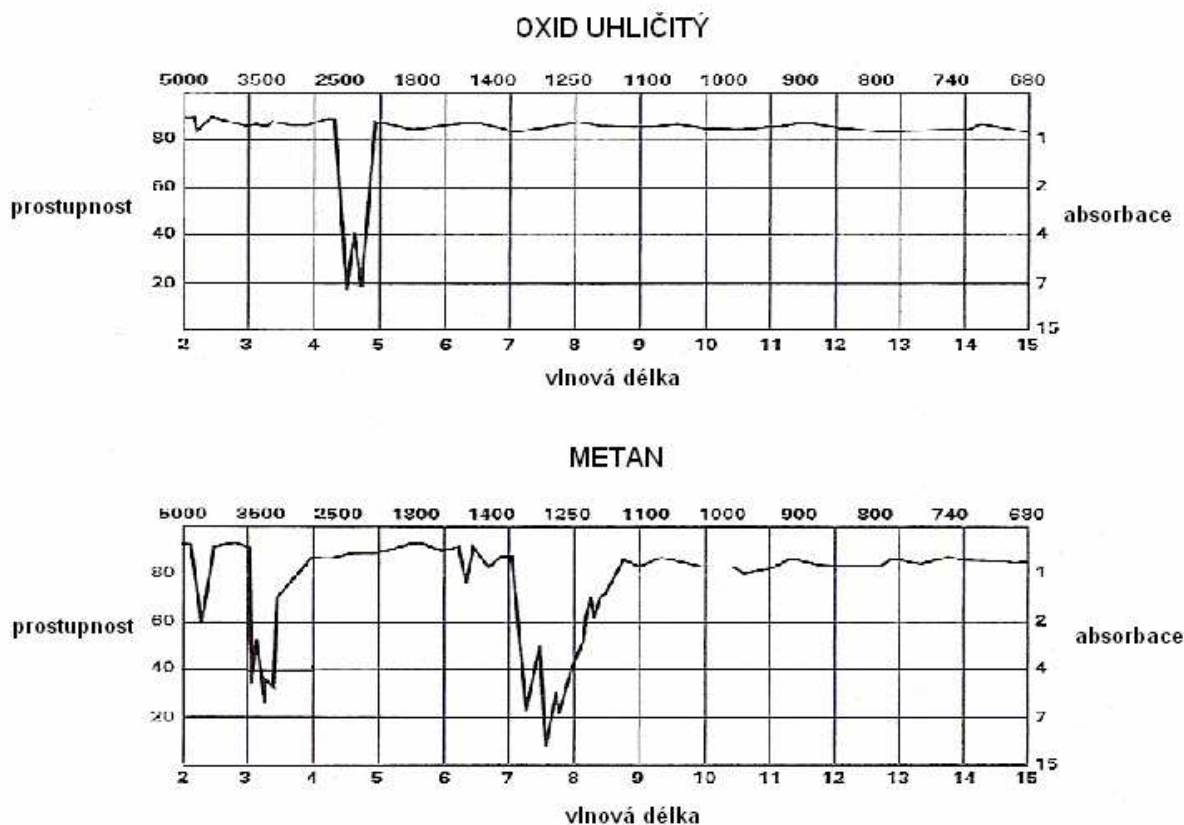
2 METODY PRO MĚŘENÍ SLOŽENÍ A VLASTNOSTÍ PLYNŮ

2.1 Infračervená fotometrie (IR)

Tato technika je založena na měření útlumu infračerveného světelného paprsku po průchodu vzorkem. Hodí se na detekci veškerých látek, které silně absorbují infračervené záření; mezi ně patří metan a ostatní uhlovodíky, kysličník uhelnatý, kysličník uhličitý a kysličník siřičitý. IR detektory mají široké použití v různých instrumentech, které zahrnují různé aplikace v oblasti kontinuálního monitorování emisí a kvality okolního vzduchu, řízení procesů, bezpečnosti osob a provozů. Přístroje mohou být zvoleny tak, aby byly buď vysoce specifické, nebo pro svoji schopnost kvantifikovat širokou škálu látek v komplexním mixu. Druhy, které mohou být zjištěny pomocí IR fotometrie, jako metan nebo oxid uhelnatý, mají charakteristické IR absorpční spektrum, které je definováno vlnovou délkou infračerveného záření, které mohou absorbovat, a silou této absorpce. Toto spektrum je jedinečné pro každý molekulární druh; spektra metanu a oxidu uhelnatého jsou znázorněna níže. Silné poklesy ve vysílané intenzitě korespondují s IR absorpcemi odpovídajícími excitaci příčného molekulárního vibračního kmitání. V případě metanové absorpce, která nastává okolo 3,3 mm, se tak děje kvůli natahování vazeb C-H. Podobné charakteristické absorpce jako tato, dávají IR fotometrii potenciál vysoce selektivní techniky. Jediný problém této techniky je fakt, že všechny druhy obsahující vazbu C-H budou vykazovat absorpci v oblasti 3,3 mm. Koncentrace absorbovaného druhu se určuje podle Beer-Lambertova zákona, který definuje kvantitativní vztah mezi intenzitou absorpce a známou vlnovou délkou. I a I_0 jsou intenzity světla vycházejícího, respektive vstupujícího, do vzorku, c je koncentrace absorbentu (pohlcovače), l je optická délka vzorku a q je absorpční průřez daného druhu látky v příslušné vlnové délce.

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

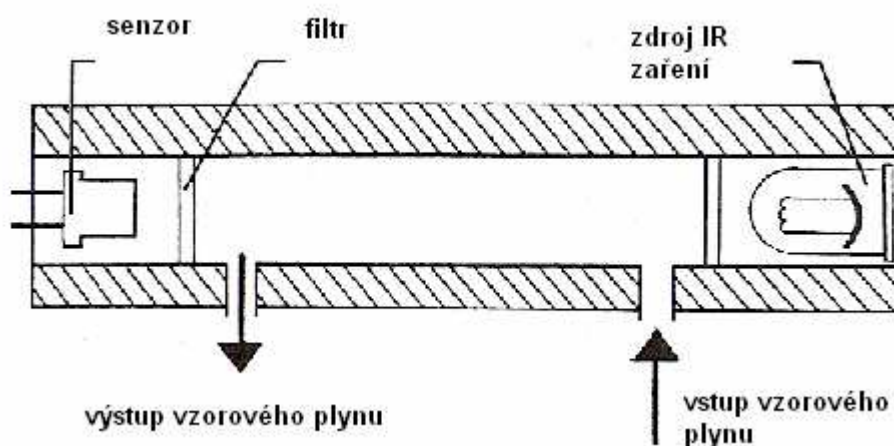
Základní IR fotometr se skládá ze světelného zdroje, vzorkového prostoru a z detektoru. Světelný zdroj je většinou buď žárovka nebo dioda emitující světlo (LED). Zdroj je většinou modulovaný, buď mechanicky nebo elektronicky, aby byly umožněny citlivější zjišťovací metody. Vzorkový prostor může být zatavená kyveta s plynovým přívodem a vývodem, buď částečně otevřená a opatřená difúzní bariérou nebo ochranným krytem, nebo kompletně otevřená s potencionální optickou délkou až desítek metrů.



Obr. 5 IR spektrum absorpce oxidu uhelnatého a methanu

Mnoho různých detekčních principů může být použito; nejběžnější jsou fotonásobiče, fotodiody nebo fotoakustické detektory. Existuje celá řada komerčních použití této metody, od těch nejjednodušších až po vysoce pokročilé. Tyto přístroje mohou být rozděleny na tři typy: Nedisperzní IR, nazývaný NDIRL, disperzní IR a Fourierův transformační IR (FTIR). Přístroje NDIR dosahují rozlišení druhů použitím optického filtru propustnosti pásma, vybírají určitou IR vlnovou délku nebo malý rozsah vlnových délek. Zvolená vlnová délka je ta, pro kterou má cílový plyn vysokou absorpci. Disperzní instrumenty používají monochromátor pro selekci vlnových délek. Většina disperzních a nedisperzních instrumentů také používá oddělený referenční paprsek s jinou vlnovou délkou než má měřící paprsek. Oba paprsky cestují po stejné dráze a ten referenční paprsek, který má vlnovou délku, kterou cílový plyn neabsorbuje, je používán na opravu variací intenzity zdroje, účinnosti detektoru a výkonu optiky (na příklad kvůli usazování nečistot). Přístroje FTIR jsou dokonalejší než jiné IR instrumenty a v současné době se teprve začínají používat mimo analytické laboratoře. Jejich hlavní výhodou je to, že místo aby pracovaly

s jednou měřicí vlnovou délkou na detekci jednoho specifického druhu, jsou schopné zachytit celé absorpční spektrum daného vzorku přes široký vlnový rozsah. Porovnáním tohoto spektra se seznamem známých IR spekter je možné provádět simultánní kvantitativní měření komponentů komplexních směsí.



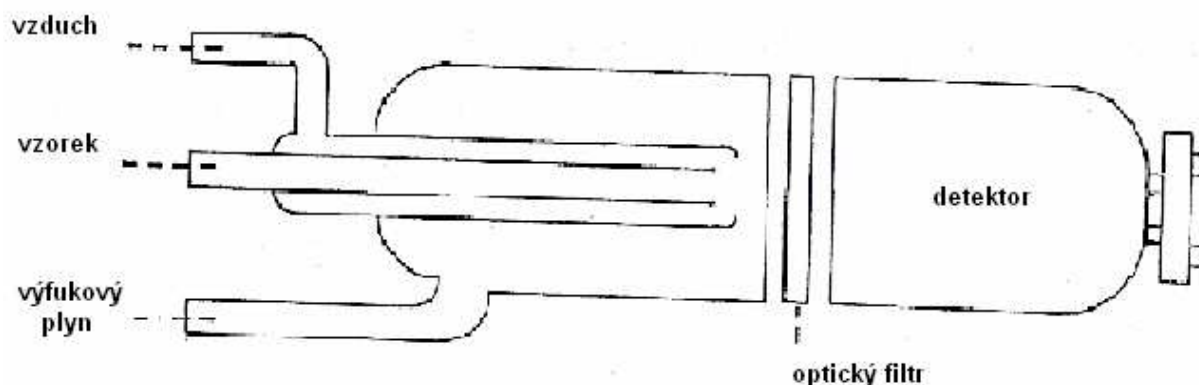
Obr. 6 Blokové schéma základního fotometru.

Z tohoto důvodu jsou přístroje FTIR velmi užitečné nástroje k nepřetržitému monitorování kvality vzduchu a emisí. Jelikož existuje mnoho různých přístrojů, založených na IR detekci, nebylo by praktické vyjmenovat detailně výhody a nevýhody každého typu. Ale můžeme učinit několik obecných závěrů. Čas odezvy je omezen dobou vyplavení měřícího množství vzorkem plynu. U přístrojů s malými uzavřenými články je možná odezva v řádu několika sekund. Typické limity detekce jsou na úrovni ppm (parts per million - počet částic na milion). Přístroje mohou být nastaveny tak, aby změřily až 100% cílového vzorku. Senzoru žádné látky neškodí a vystavení cílovému plynu po dlouhé časové intervaly nemá žádný trvalý vliv na výkonnost senzoru. Ačkoliv nahromadění znečištění, jako na příklad prachu, kondenzace nebo oleje na optickém povrchu, může časem způsobit zhoršení výkonnosti, tento problém lze jednoduše odstranit čištěním. Tyto techniky jsou více citlivé na absolutní koncentraci druhu (na příklad počet molekul) a méně na relativní koncentraci (na příklad složení jako objemový poměr). Z toho plyne, že citlivost přístrojů závisí na tlaku, ale indikace nuly ne. Přítomnost vodních par ve vzorku může interferovat s měřením, protože voda absorbuje IR paprsky; záleží to hlavně na použité vlnové délce. S IR instrumenty se často setkáme u detektorů hořlavých plynů. Mají velkou výhodu v tom,

že na rozdíl od jiných přístrojů spolehlivě fungují i při absenci kyslíku. Jsou schopny zjistit většinu hořlavých organických plynů v koncentracích od 1% (dolní mez výbušnosti plynu) až po 100%. Citlivost k různým látkám obsahujícím vazbu C-H bude různá a na toto je třeba pamatovat při volbě vhodného kalibračního plynu. Výrobci jsou schopni poskytnout korekční faktory pro různé plyny, ačkoliv toto nám pomůže pouze když známe, jaká látka obsahující C-H je ve vzorku přítomna. Měli bychom poznamenat, že vodík nemůže být zjištěn, protože neabsorbuje IR světlo. Při tak širokém výběru designů přístrojů je těžké udělit specifická doporučení na kalibraci. Typické kalibrační frekvence se podstatně liší v závislosti na druhu instrumentu a jeho aplikaci. U přístrojů, kde se vyžaduje vysoká přesnost, na příklad těch, které se používají pro analytická měření a procesní kontrolu, se doporučuje týdenní kalibrace. Mnoho malých přenosných zařízení používaných pro osobní ochranu nebo občasná měření vyžaduje kalibraci pouze každých 6 nebo 12 měsíců. Stupeň možného nastavení je také dán přístrojem; jak bylo již uvedeno, mnoho přístrojů používá referenční paprsek pro kompenzaci odchýlení nuly a tak je třeba pouze upravovat rozsah stupnice. Kalibrační směs by měla být složena ze stejných látek, kterým je přístroj vystaven během svého používání. Když je přístroj používán pro bezpečnost hořlavých plynů, měl by být kalibrován pro látky, pro které má nejmenší citlivost, poté, co jsme zjistili, které druhy látek mají v dané oblasti nejpravděpodobnější výskyt. Místo použití kalibračního plynu jsou některé otevřené systémy kalibrovány za použití tuhého uhlovodíku (třeba kousku plastu), který se umístí paprsku do cesty.

2.2 Chemická luminiscence

Termín chemická luminiscence znamená přímé vyzařování světla jako důsledek chemické reakce. Toto se děje v malém počtu reakcí, u kterých vznikají meziprodukty nebo produkty v excitovaném elektronovém stavu. V přírodě můžeme tento efekt vidět u světlušek. Hlavní použití chemoluminiscenčních analyzátorů je při určování koncentrace u oxidů dusíku (oxid dusnatý, dusičitý, atd.) nebo ozónu ve vzorcích vzduchu, ale mohou být užívány i u jiných látek. Chemoluminiscenční analyzátory jsou základními nástroji pro studování atmosférického znečištění, jednak pro měření koncentrací imisí v kouřových plynech a také pro sledování kvality vzduchu.



Obr. 7 Blokové schéma chemiluminiscenčního analyzátoru

Chemiluminiscenční analyzátoři fungují tak, že umožní cílovému plynu ve vzorku reagovat s plynem – reagentem ve slučovací komůrce. Některé produkty či meziproducty v této reakci vznikají při excitovaném elektronovém stavu. Jak se tyto molekuly rozpadají zpět do základního elektronového stavu, jsou vyzařovány fotony, které mohou být sledovány pomocí fotodetektoru, většinou fotonásobící trubici (scintilační elektronka). Za předpokladu, že původní reagent je přítomen v dostatečném množství, může být z množství světla posbírané detektorem odvozena koncentrace zkoumaného plynu v odebraném vzorku. Chemiluminiscence je vysoce specifická technika a výběr reagentního plynu umožňuje určit koncentraci jediné látky, aniž bychom naráželi na problém příčné citlivosti k jiným látkám (křížová citlivost – cross-sensitivity). Ozón, který musí být generován na místě, je činidlo používané pro měření oxidu dusnatého, zatímco pro měření ozónu používáme etylén. K určení hladiny kysličníku dusičitého prochází zkoumaný plyn fází katalytické redukce, kde je veškerý oxid dusičitý redukován na oxid dusnatý, a potom se provede standardní test na oxid dusnatý. Rozdíl mezi výsledky s redukční fází a bez ní, umožňuje určit koncentrace oxidu dusnatého a dusičitého. Celý systém je relativně komplikovaný, protože je nutné vyrábět ozón přímo na místě a také proto, že reakční komora musí být udržována na nízkém tlaku (asi 5-10 Torrů), aby byla účinnost detekce maximální. S touto technikou je možné dosáhnout citlivosti detekce až pod ppb (částice na bilion) úroveň. Horní limit měřícího rozsahu je většinou okolo 10 ppm. Instrumenty by měly být kalibrovány podle instrukcí výrobce.

2.3 Kolorimetrie

Kolorimetrie zahrnuje několik podobných metod, které využívají barevnou změnu některých látek, následkem chemické reakce, k určení koncentrace zkoumaného vzorku. Komerčně dostupná zařízení mohou být rozdělena na ta, ve kterých jsou chemická činidla obsažena v trubici (nazývají se detekční trubice) nebo mohou být uloženy v povrchu (buď papírový pásek nebo dozimetr).

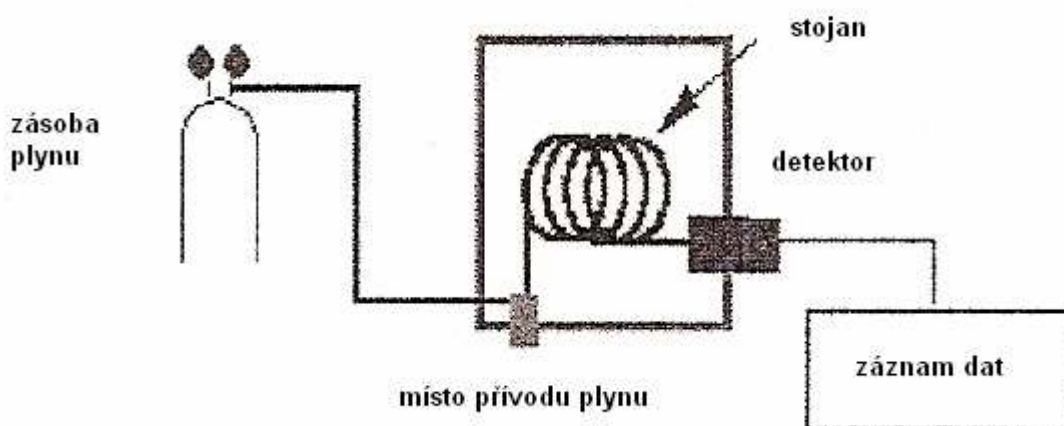
2.4 Elektrická vodivost

Tato technika umožňuje nepřímý způsob měření koncentrace plynu detekcí vlivu rozpuštěného plynu na vodivost roztoku. Používá se hlavně pro detekci kyselých nebo zásaditých plynů (na příklad chlorovodíku, oxidu siřičitého nebo amoniaku), které generují relativně velkou změnu ve vodivosti roztoku, ve kterém jsou rozpuštěny. Elektrolytem v tomto případě je většinou voda. Tato technika není selektivní a každý rozpustný plyn, který mění vodivost roztoku, bude detekován. Hodí se pro měření koncentrací v řádu od ppb do ppm. Výsledky jsou citlivé na teplotu roztoku, je však možná kompenzace změny vodivosti elektrolytu, pokud měříme teplotu. Tekutý elektrolyt vyžaduje pravidelné doplňování. Stejný operační princip může být použit v přístrojích, které měří koncentraci rtuťových výparů ve vzduchu. Zkoumaný plyn projde zlatým filmem, který absorbuje veškerou přítomnou rtuť a vytvoří amalgam. Elektrický odpor tohoto amalgamu může být změřen, je závislý na koncentraci rtuti, kterou obsahuje. Typický kalibrační interval je několik dnů. Instrumenty by měly být kalibrovány podle návodu výrobce.

2.5 Plynová chromatografie

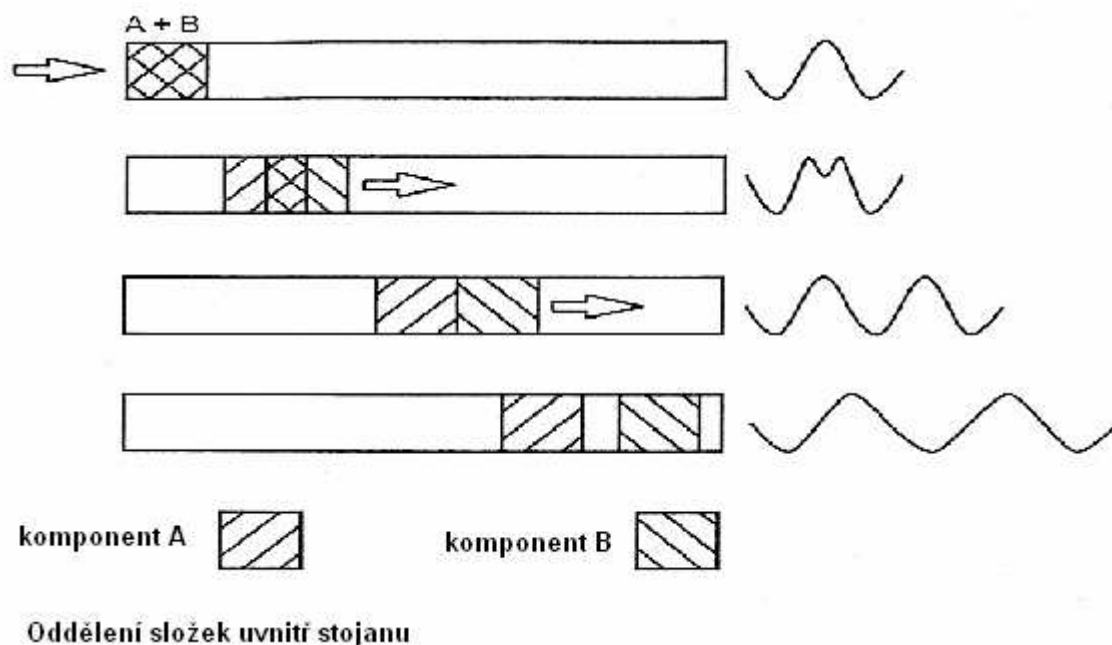
Plynová chromatografie (GC) sama o sobě není měřicí technikou, ale spíše technikou pro separaci různých látek v mnohaprvkové směsi. Tato separace využívá různé a charakteristické časy, které jednotlivé plyny potřebují na průchod chromatografickým sloupcem. Komerční přístroje kombinují GC s jednou z mnoha detekčních technik (často plamenovou ionizací, termální vodivostí, záchytem elektronů nebo hmotnostní spektrometrie), aby mohly poskytnout selektivní a senzitivní instrument s širokou škálou použití. Jelikož různé komponenty dané směsi jsou v instrumentu separovány, GC poskytuje pohodlný způsob, jak identifikovat mnoho různých komponentů komplikované

směsi pomocí jediného přístroje. Plynová směs, která má být podrobena analýze, je zavedena do plynového chromatografu tak, že je malý vzorek rychle vložen do konstantního toku inertního nosného plynu (tak zvaná mobilní fáze, většinou dusík, helium nebo vzduch). Proud plynu potom prochází chromatografickým sloupcem. Tento sloupec existuje ve dvou základních typech: kapilární kolona, která má tenký chemický film (stacionární fáze), který pokrývá vnitřní stěny, nebo kolona vyplněná porézním polymerovým adsorbentem ve stacionární fázi. Čas nutný pro projití vzorku skrz kolonu (nazývaný čas zdržení – retention time) závisí na ekvilibriu mezi látkami v plynové fázi a látkami adsorbovanými nebo rozpuštěnými ve stacionární fázi.



Obr. 8 Blokové schéma částí plynového chromatografu

Čas zdržení je charakteristický pro určitý druh plynu a druh stacionární fáze sloupce. Když vezmeme binární směs látek A a B procházející sloupcem (jak je znázorněno na obrázku 9), tak různé časy zdržení budou mít za následek to, že na konci sloupce budou ty dva komponenty kompletně separovány. Detektor na konci sloupce je často schválně zvolen jako neselektivní a poskytuje jednoduchou signální stopu proti času (nazvanou chromatograf), jak ukazuje obrázek 9.



Obr. 9 Oddělení binární směsi složek A a B procházejících sloupcem

Doba od času vstříknutí a oblast pod vrcholy grafu je analyzována, většinou zabudovanou počítačovou kartou nebo externím počítačem, a následně identifikovány látky a jejich koncentrace. Selektivita, senzitivita a obvyklý rozsah měřeného rozsahu komerčního přístroje bude záležet na konkrétním chromatografickém válci a typu použitého detektoru. Velké přenosné nebo stacionární instrumenty často poskytují uživateli jistý stupeň volby parametrů, na příklad sloupce mohou být podle potřeby lehce měněny a také různé typy detektorů mohou být použity. Tímto způsobem může být jeden přístroj upraven zkušeným operátorem tak, aby mohl vykonávat mnoho různých měřících úkolů. Přenosné přístroje jsou obvykle konfigurovány výrobcem pro specifický účel, většinou pro detekci specifického uhlovodíku. Většina velkých přístrojů má kontrolu teploty (většinou jsou vstřikovač vzorku, sloupec a detektor nezávisle na sobě udržovány na zvýšených teplotách), avšak přenosné přístroje používají sloupce s teplotou okolí, což je činí citlivými na výkyvy v okolní teplotě. Časová odezva GC instrumentů je obecně pomalá, kompletní chromatogram trvá zhruba několik minut. Ačkoliv přítomné detektory mají, a musí mít, rychlou časovou odezvu, limitující faktor je zde čas zdržení vzorku ve sloupci. Jsou sice k dispozici vysokorychlostní přístroje, ale ty jsou mnohem dražší a komplexnější. Jelikož GC funguje tak, že vstříkne malé množství vzorku do sloupce a pak nechá komponenty separovat, tato technika nemůže být použita pro souvislé monitorování vzorku. Toto není

nutně nevýhoda, protože existuje mnoho monitorovacích aplikací, kde nám stačí časová série okamžitých výsledků, odečtených každých 5 nebo 10 minut. Většina GC instrumentů vyžaduje denní kalibraci, ale i toto záleží na typu detektoru. Kalibrační postup výrobce většinou spočívá v tom, že se instrument vystaví působení směsi plynů (nebo sérii směsí), které obsahují látky v koncentracích vhodných pro aplikace daného instrumentu. Výsledný chromatogram může být porovnán s referenčním chromatogramem pro složky kalibračního plynu. Když je to nutné, je možné provést seřízení přístroje, aby retenční časy a naměřené koncentrace souhlasily s hodnotami v referenčním chromatogramu. Podle toho, jak je přístroj technicky dokonalý, je tento proces buď především manuální nebo plně automatizovaný. V některých případech mohou být individuální sekce GC instrumentu kalibrovány zvlášť.

2.6 Iontová pohyblivostní spektrometrie (IMS)

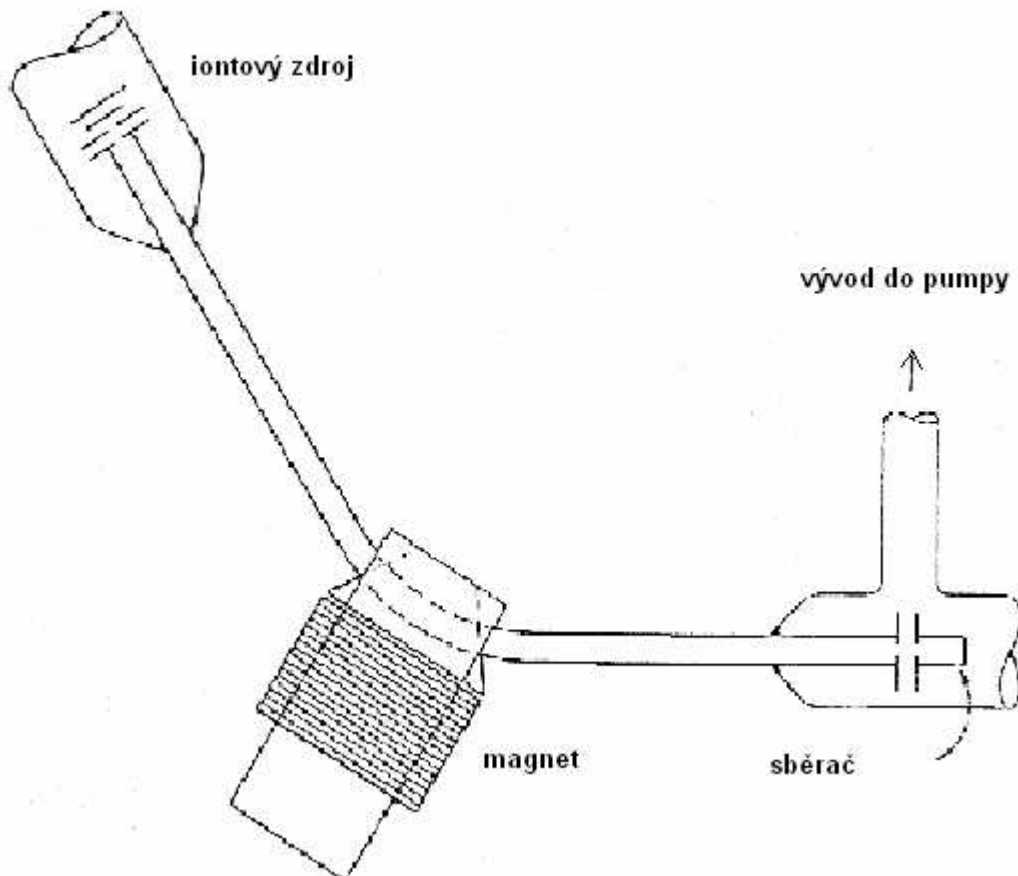
Tyto přístroje se používají pro selektivní detekci látek s nízkými koncentracemi (hladiny ppb do ppm). Původně byly používány na detekci stop výbušnin a chemických bojových látek, ale dnes našly použití v procesech kontroly a monitorování průmyslových emisí. Tyto přístroje využívají různé pohyblivosti (mobility) iontů jakožto funkce jejich náboje, hmotnosti a rozměrů. Běžný iontový pohyblivostní spektrometr se skládá z ionizačního prostoru, kde je zkoumaný plyn částečně ionizován, z průletové trubice (též nazývané driftová trubice, p.p.), ve které jsou ionty odděleny podle svého náboje, hmotnosti a rozměrů, a iontového detektoru. Plynový vzorek je většinou ionizován radioaktivním zdrojem (^{63}Ni). Potom je malý vzorek iontů zahnán do průletové oblasti (většinou nazývané průletový sektor s magnetickým polem – p.p.) pomocí pulsujícího elektrického pole. Tento prostor je naplněn plynem (většinou vzduchem), který má atmosférický tlak a je vystaven konstantnímu elektrickému poli. Ionty se pohybují průletovou trubicí směrem k detektoru rychlostí definovanou jejich iontovou mobilitou. Tento proces úspěšně separuje ionty podle jejich vlastností, protože menší, lehčí a více nabitě ionty se pohybují podkladovým plynem lehčeji a dosáhnou cíle – detektoru rychleji. Iontové mobilní spektrum ukazuje iontový proud na detektoru jako funkci času. Když porovnáme pozici (intenzitu) a oblast vrcholů spektra s referenčním spektrem, můžeme identifikovat druh látek a jejich koncentrací ve zkoumaném vzorku. Iontová pohyblivostní spektrometrie má vysoký potenciál být velmi selektivní technikou pro detekci některých plynů a par.

Kontinuální monitorování emisí plynů, s kterými je velmi obtížné zacházení, jako na příklad amoniaku, chlorovodíku, fluorovodíku, chloru a kyslíčnicku chloričitého, je s touto technikou možné. Podle toho, jaké plyny jsou přítomné ve vzorku, je někdy možné pozorovat interference díky omezené časové rozlišovací schopnosti některých přístrojů. Když se dva nebo více spektrálních vrcholů překrývá, může nastat situace, kdy je možné udělat pouze kvalitativní stanovení přítomné koncentrace. Přístroje by měly být kalibrovány podle instrukcí výrobce. Obvykle se kalibrace provádí před použitím, nebo alespoň každých pár dní. Ta se většinou dělá tak, že přístroj vystavíme působení vzorku obsahujícímu látku patřičně zvolené podle typu přístroje.

2.7 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je vysoce versatilní metoda, která může být použita na analýzu jednoduché směsi plynů nebo může vykonávat simultánní mnohasložkovou identifikaci a měření komplikovaných sloučenin. Hmotnostní spektrometry jsou vysoce selektivní a senzitivní na extrémně širokou škálu látek, od jednoduchých atomových plynů po proteiny v plynném stavu. Mají široké použití v mnoha oblastech vědy, na příklad u kontinuálního monitorování emisí nebo monitorování plynových procesů, a v analýze plynných směsí. Kromě toho, že jsou tyto přístroje vysoce versatilní a výkonné, hmotnostní spektrometry mohou také být propojeny s jinými přístroji, na příklad s plynovými chromatografy. Činnost hmotnostního spektrometru je založena na separaci a detekci různých látek podle poměru hmotnost/náboj iontů nebo iontových fragmentů, které se tvoří při ionizaci plynu. Hlavní komponenty přístroje jsou ionizační prostor, akcelerační prostor, separační prostor a iontový detektor. Celý instrument pracuje ve vakuu. Když je vzorek plynu vpraven do instrumentu, je ionizován bombardováním elektronovým paprskem. V některých případech má dostatečnou energii, aby mateřský iont rozbil na fragmenty. Ionty jsou extrahovány z ionizačního prostoru pomocí elektrického pole a akcelerovány do separačního prostoru. Zde jsou ionty separovány podle poměru jejich hmotnosti k jejich náboji, a to buď průletovou technikou nebo použitím elektrických či magnetických polí, které různě vychýlí jejich dráhy. Po separaci ionty zasáhnou detektor/sběrač a jsou zaznamenány buď jako funkce času nebo aplikovaného pole, podle toho, jaká separační technika byla použita. Hmotnostní spektrum je potom utvořeno zobrazením proudu iontů jako funkce poměru

hmotnost/náboj. Toto spektrum je analyzováno, většinou počítačem, a jsou určeny druhy a koncentrace látek přítomných ve vzorku.



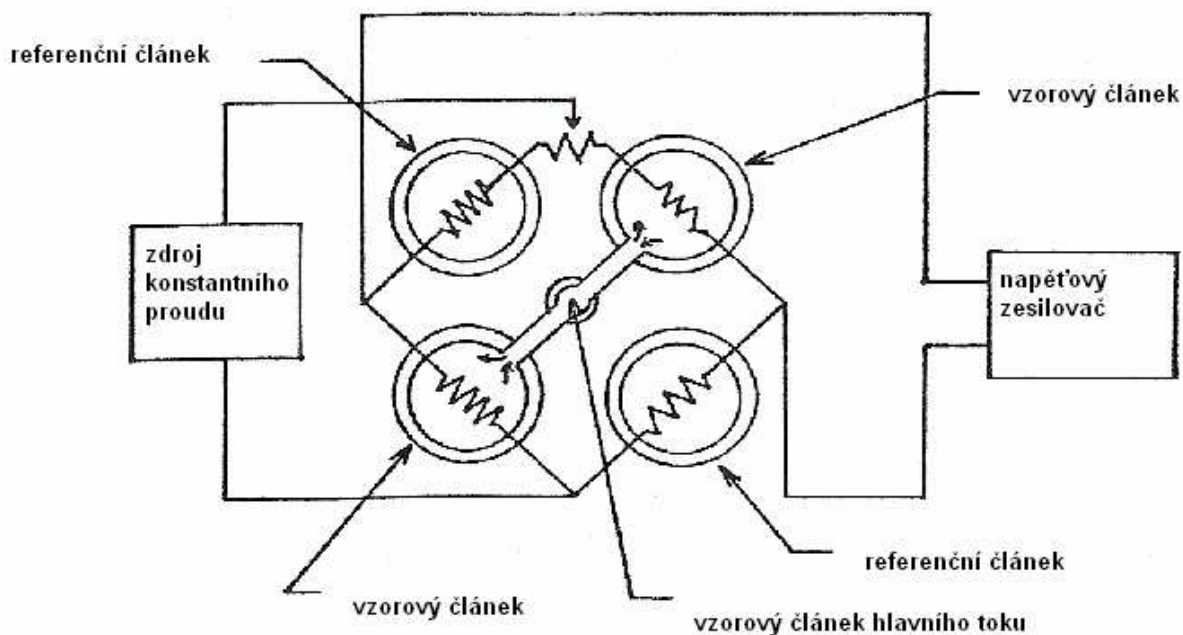
Obr. 10 Blokové schéma hmotnostního spektrometru

Hmotnostní spektrometrie je vhodná pro měření koncentrací od ppb až po několik procent v/v (vol/vol – objem/objem). Čas odezvy je několik sekund, podle toho, jaká přesnost je vyžadována; vyšší přesnost vyžaduje delší průměrné signální časy, a také na komplexnosti datové analýzy. Kvůli své komplexnosti jsou hmotnostní spektrometry většinou stacionární nebo schopné převážení, tedy nepřenosné. Největší překážkou širšího používání hmotnostních spektrometrů je jejich cena a dlouhá doba nutná pro zaškolení obsluhy. Tím je jejich použití často omezeno do oblastí, ve kterých se dají ušetřit velké sumy získáním spolehlivých dat (např. v monitorování a kontrole zpracování plynu) nebo tam, kde nelze použít alternativní přístroj. Detektory používané v hmotnostní spektrometrii mohou být náchylné ke krátkodobým saturačním problémům, když jsou vystaveny vysokým koncentracím iontů se stejným poměrem hmotnost versus náboj. Tento problém může

dočasně narušit schopnost měření látky s tímto specifickým poměrem. Přesný kalibrační režim bude záviset na dané aplikaci a na vyžadované přesnosti. Obvyklé kalibrační intervaly sahají od kalibrace před každým použitím do několika týdnů. Kalibrace spočívá ve vystavení instrumentu směsi plynů, nebo sérii směr, které obsahují látky v koncentracích odpovídajícím vhodným aplikacím toho kterého přístroje. Z důvodu možnosti dosažení vysokého hmotnostního rozlišení je někdy nutné vzít v úvahu relativní isotopický výskyt látek přítomných v kalibrační směsi.

2.8 Termální vodivost

Měření termální vodivosti plynů patří k nejstarším způsobům detekce plynů a hodí se pro určování % objemové hladiny určitých binárních směr. Plynové detektory termální vodivosti (někdy nazývané katharometry nebo "hot wire" – horký drát detektory) pracují na principu porovnání termální konduktivity zkoumaného plynu s konduktivitou referenčního plynu (většinou vzduchu). V nejjednodušších detektorech termální vodivosti je zkoumaný plyn nasáván konstantní rychlostí skrz zahřátý element, většinou vlákno nebo korálek, který je chemicky aktivní. Článek je udržován v řízené teplotě a proud protékající elementem je také udržován na konstantní hodnotě. Přenos tepla z elementu na zkoumaný plyn závisí na tepelné vodivosti plynu a projeví se změnou teploty a následně elektrického odporu elementu.



Obr. 11 Blokové schéma tepelně-vodivostního senzoru

Zatavený referenční článek se používá na porovnání a tyto dva články mohou být namontovány na můstkovém obvodu, aby bylo možno měřit rozdíl mezi odpory, vzniklých rozdílem v termální konduktivitě mezi vzorkem a referenčním plynem. Referenční článek také zmírňuje vlivy externích teplotních variací. Použití detektorů termální vodivosti je omezeno z toho důvodu, že nejsou specifické pro žádnou určitou látku, jelikož jsou citlivé pouze na rozdíl v termální vodivosti vzorku vzhledem k referenčnímu plynu. V nejhorším možném případě se může stát, že směsi obsahující plyny o vysokých a nízkých tepelných vodivostech nevyvolají žádnou odezvu. Jsou proto vhodné pouze pro monitorování binárních plynových směsí, jejichž složky (jedna z nich je většinou vzduch) mají výrazně odlišné termální vodivosti. Jako příklad můžeme uvést toxické nebo dusivé směsi (oxid uhelnatý nebo argon ve vzduchu) a hořlavé směsi (metan ve vzduchu). Směs metanu v kysličníku uhelnatém (a naopak) se také monitoruje touto technikou. Obecně platí, že koncentrace pod několik procent objemu nemohou být přesně měřeny, s výjimkou směsí vodíku a hélia ve vzduchu. Tyto plyny mohou být detekovány v docela malých hladinách ve vzduchu, díky faktu, že mají velmi vysokou termální vodivost. Koncentrace až do 100% objemu jsou měřitelné bez nebezpečí poškození nebo výsledků za hranicemi rozsahu stupnice. Senzory jsou náchylné k rušivým vlivům vodních par, které mají menší tepelnou

vodivost než vzduch. Hlavní předností detektorů termální vodivosti je jejich široký pracovní rozsah (často udávaný jako 1 až 100 %) a fakt, že nevyžadují pro svou funkci přítomnost kyslíku. Z tohoto důvodu jsou často užívány ve spojení s katalytickými senzory, což umožňuje sledovat koncentraci hořlavých plynů po celé šířce od 0% LEL až do 100% objemu. Tyto senzory jsou extrémně jednoduché a pevné, takže mají aktivní životnost 20 let a více. Obvyklé kalibrační intervaly jsou v řádu týdnů a měsíců. Většinou je potřeba u těchto přístrojů seřizovat nulu i rozsah. Kalibrační směs by měla být složena ze stejných látek, kterým je přístroj vystaven během normálního použití. Linearita detektorů termální vodivosti je obecně dobrá, ale kalibrační plynové koncentrace by přesto měly být prováděny na různých hodnotách stupnice, na kterých instrument obvykle pracuje.

2.9 Ultrafialová/viditelná fotometrie (spektrometrie)

Princip techniky ultrafialové/viditelné fotometrie je stejný jako princip běžně užívané IR fotometrie. Místo detekování absorpce infračerveného (IR) světla, monitorujeme absorpci viditelného a ultrafialového světla. Nejstarší použití této techniky je u měření koncentrace rtuťových par ve vzduchu, ale v podstatě může být měřena každá látka, která absorbuje viditelné nebo UV světlo. V současné době jsou k dispozici přístroje, které jsou schopny měřit celou řadu látek, na příklad ozón, oxid siřičitý, oxid dusičitý a benzen. Ultrafialová/viditelná fotometrie se dále používají při kontinuálním měření emisí a monitorování kvality vzduchu. Ačkoliv může být použito mnoho metod na vylepšení detekčních limitů a selektivity (na příklad články s opakovaným průchodem, Fourierova transformační technika), základní ultrafialový/viditelný fotometr se skládá ze světelného zdroje, oblasti pro vzorek a detektoru. Zdroj světla je většinou širokopásmový zdroj, vysílající světlo o širokém rozsahu, kromě instrumentů na detekování rtuti, které používají úzký rozsah zdroje. Světlo buď reaguje s plynovým vzorkem v malém článku (uzavřený systém) nebo cestuje skrz vzorek na velkou vzdálenost (otevřené systémy, viz výše). Detekce světelného paprsku, po oslabení díky absorpci vzorkem, je většinou dosaženo fotodiodou nebo fotonásobící trubicí. Obvyklý měřicí rozsah je od několika ppb do zhruba 1000 ppm, i když rtuťové výpary mohou být detekovány v koncentracích méně než 0,1 ppb. Jako u všech optických přístrojů se může výkon detektorů ultrafialové/viditelné fotometrie zhoršit, když se optické povrchy zašpiní. Stejně jako IR instrumenty, také

přístroje na bázi ultrafialové/viditelné fotometrie měří absolutní koncentraci (tedy počet molekul daného vzorku) a nikoli relativní koncentraci (tedy složení jako objemový poměr).

2.10 Otevřené měřicí systémy

Místo měření v jednom bodě, otevřené měřicí systémy mohou vykonávat analýzu plynu v reálném čase přímo na místě na otevřené trajektorii. Délka této dráhy může být velká, až do vzdálenosti několika stovek metrů. Protože dráha je tak dlouhá, můžeme očekávat přítomnost relativně vysokého počtu molekul zkoumaného plynu, tudíž můžeme očekávat nízký limit detekce. Velká délka dráhy také zajišťuje detekci na velkou vzdálenost, takže je tato metoda ideální v aplikacích jako např. monitorování hranice plotu. Komerční otevřené měřicí systémy jsou k mání v širokém výběru vlnových délek, od infračervených po ultrafialové. Z tohoto důvodu existují instrumenty pro měření většiny obvyklých hořlavých plynů, s výjimkou vodíku a některých toxických plynů (na příklad oxidu dusičitého, oxidu uhličitého, sirovodíku, oxidu dusnatého, oxidu dusičitého, amoniaku a chlorovodíku). Několik metod se hodí na aplikace otevřené trajektorie. Nejvhodnější přístroj pro určitý plyn závisí na typu daného plynu, koncentraci, prostředí, ve kterém měření probíhá a potřebách uživatele. Nejčastěji se setkáme s diferenční optickou absorpční spektroskopií (DOAS), kde se používá světlo dvou různých frekvencí, jeden paprsek s frekvencí absorbovanou cílovým plynem a druhý s blízkou frekvencí, u které se neočekává absorpce. Tato metoda bere v úvahu všechny změny v transmisi, zatímco současně efektivně detekuje změny v koncentraci měřeného plynu.

Fourierova transformační infračervená nebo ultrafialová spektroskopie jsou velmi výkonné techniky, které mají schopnost měřit několik druhů plynu současně. Zdroj infračerveného nebo ultrafialového světla je na otevřené dráze monitorován. Všechny plyny mají vlastní jedinečné vlnové délky, při kterých absorbují světlo a tato absorpce může být sledována pro detekci koncentrace zkoumaného vzorku. Měření těmito technikami by měl provádět kvalifikovaný personál, který má dostatek zkušeností v interpretaci získaných výsledků, protože variace v okolním prostředí mohou ovlivnit prováděná měření. Absorpční spektroskopie laditelnou laserovou diodou (TDLAS) používá nízkovýkonný laser, který pracuje v oblasti blízké infračervené a měří koncentraci zkoumaného plynu. Tato technika řeší některé problémy spojené s variacemi okolního prostředí. Diferenční optická detekce absorpce světla a rangingová spektroskopie DIAL-LIDAR (nazývaná kombinovaný systém

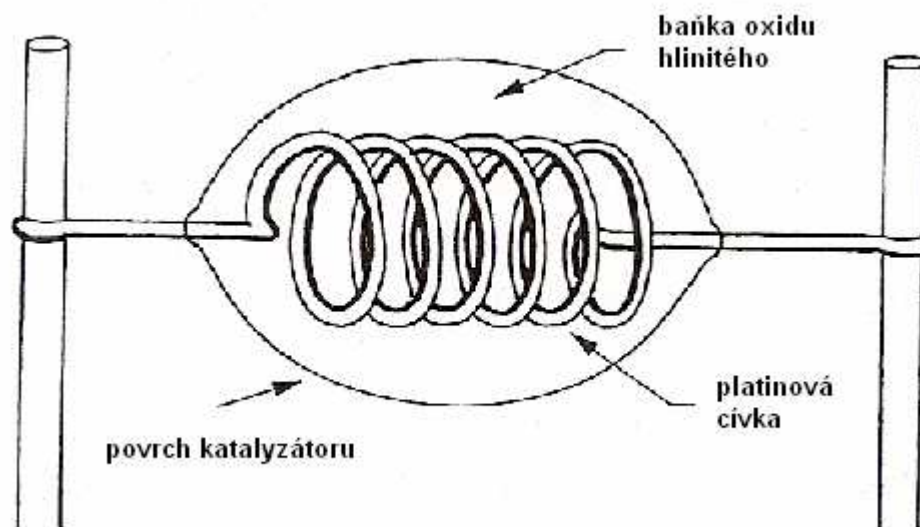
dálkové detekce nebo též lidarová detekce, p.p.) je vysoce specializovaná technika poskytovaná jako služba, nikoli jako přístroj, který je možno koupit. Má výhodu v tom, že ji lze použít pro vytvoření třírozměrné mapy koncentrací zkoumaného plynu. Hodnota udaná přístrojem představuje koncentraci zkoumaného plynu po celé délce dané dráhy. Tato hodnota se většinou vyjadřuje v jednotkách ppm/m, nebo LEL/m u hořlavých plynů.

Z toho ovšem plyne, že malý vysoce koncentrovaný plynový mráček nám může dát stejný výsledek jako velký rozptýlený mrak. Na příklad, kdyby detekční paprsek byl oslaben mrakem dlouhým 5 metrů skládajícím se ze 100% LEL metanu nebo mrakem z 10% LEL metanu o šířce 50 metrů, výsledek měření by byl stejný (5 LEL/m). Tento druh měření nepředstavuje velkou nevýhodu, protože obě situace jsou potenciálně nebezpečné. Většinou se doporučuje, aby otevřené měřicí systémy spíše doplňovaly než nahrazovaly používání stacionárních nebo přenosných monitorů. I když otevřené měřicí systémy jsou schopné identifikovat přítomnost nebezpečí, nejsou vhodné pro lokalizaci a identifikaci zdroje. Kalibrace otevřených měřících systémů se většinou provádí pomocí článků obsahujících cílový plyn známé koncentrace. Kalibrační intervaly jsou relativně dlouhé a kalibrace je většinou prováděna výrobcem jako servisní služba.

3 DRUHY ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ

3.1 Pellistory

Pellistory, také nazývané katalytické korálky nebo katalytické senzory, fungují na principu kalorimetrie. To v podstatě znamená, že oxidují (pálí) hořlavé plyny v řízeném prostředí a určují koncentraci měřením zvýšení teploty. Senzory nejsou selektivní a reagují na většinu hořlavých plynů a par. Hodí se na měření koncentrací hořlavých látek až do úrovně LEL (Lower Explosibility Level – dolní mez výbušnosti). Typický přístroj založený na pellistorech má dva korálky z porézního keramického materiálu a v každém z nich je zapuštěná spirála z platinových vláken. Jedna spirála je potažena nebo napuštěna katalyzátorem, který podporuje vznícení, druhý korálek, nazývaný kompenzátor, neobsahuje žádný katalyzátor a může dokonce být ošetřen zpomalovačem výbušnosti.



Obr. 12 Blokové schéma typického pelistoru

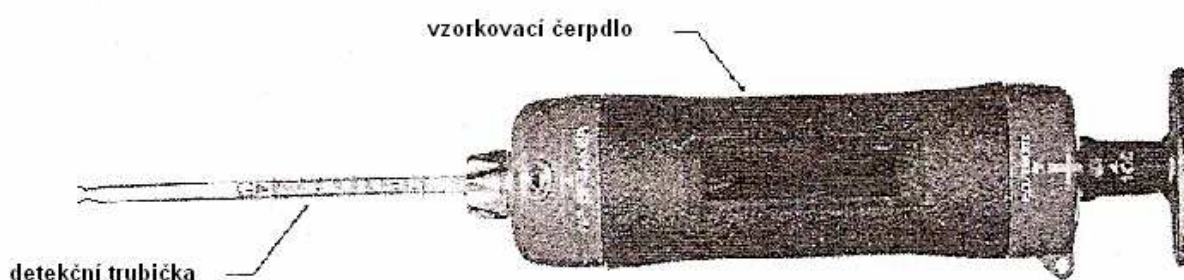
Oba korálky jsou elektricky zahřáty na teplotu mezi 400 a 600°C. V přítomnosti hořlavého plynu se teplota katalyticky aktivního korálku zvyšuje, jak se plyn oxiduje, zatímco teplota druhého korálku zůstává stejná. Rozdíl v teplotě, který závisí na koncentraci hořlavého plynu, je sledován tak, že korálky jsou namontovány na můstkový obvod a následně se měří změny v odporu vláken aktivního korálku. Korálky jsou většinou namontovány blízko u sebe a umístěny za jiskrojem, aby bylo možné použít přístroj v potenciálně výbušném

prostředí. Pellistory jsou většinou provozovány na vzduchu, protože vzdušný kyslík je nutný pro spalování v korálku. Pro spolehlivé fungování je nutná koncentrace kyslíku alespoň 10%. Při nižších koncentracích lze dostat nízké výsledné hodnoty navzdory vysokým koncentracím hořlavých plynů. Jelikož senzor spotřebovává kyslík i hořlavý plyn, pellistory se hodí jen na měření, kde je k dispozici konstantní přívod zkoumaného plynu. Obvyklý spodní limit je 50 ppm (částic na milion), ačkoli mnoho přístrojů, zvláště těch, jejichž hlavní funkce je bezpečnost, je nastaveno tak, že dávají hodnoty mezi 0 až 100% LEL. Pellistory se nedoporučují pro používání nad hranici LEL, protože chybné nízké indikace jsou možné. Z důvodu použitého principu detekce nemohou pellistory být selektivní co do druhu hořlavého plynu. Vykazují široké variace senzitivity vůči různým hořlavým plynům, které nejsou závislé na stupních LEL těchto látek. Nejsou proto většinou použitelné pro kvantitativní měření směsí obsahujících více než jednu hořlavou látku. Ale jsou použitelné pro monitorování oblastí, ve kterých by se mohly vyskytovat známé skupiny hořlavých plynů, za předpokladu, že jsou pellistory kalibrovány na plyn, na který jsou nejméně citlivé. Většina výrobců poskytuje detaily relativních reakcí svých instrumentů na většinu obvyklých hořlavých plynů, což umožňuje provést semikvantitativní měření pro jiné látky než kalibrační plyn. Doba odezvy záleží na druhu přítomných hořlavých plynů, čím větší a těžší je molekula, tím delší je čas reakce. Tyto časy jsou většinou v řádu několika sekund. Kompenzační korálek redukuje vliv variací v okolním tlaku, teplotě a vlhkosti. Také redukuje vliv variací v tepelné vodivosti zkoumaného plynu v závislosti na změnách v jeho složení. Instrumenty založené na pellistorech mohou být velmi citlivé na rychlost proudění vzduchu, ale tento vliv je často redukován tím, že je přístroj navržen tak, aby bylo minimalizováno jeho vystavení proudícímu vzduchu a také přítomností jiskrojemu. Pellistory jsou náchylné k poškození mnoha látkami. Podle druhu škodliviny může být mechanismus poškození buď fyzický (saze nebo jiné produkty spalování, které blokují póry v korálku) nebo chemický (látky, které tvoří silné vazby s katalyzátorem a tak snižují jeho aktivitu). Látky obsahující křemík, olovo, síru nebo fosfor mohou způsobit nezvratnou škodu, zatímco škody způsobené látkami obsahujícími halogeny jsou většinou reversibilní. Vysoké koncentrace hořlavých látek (nad LEL) také mohou mít škodlivý účinek z důvodu hromadění sazí. Látky s vysokým obsahem uhlíku, jako na příklad aromatické sloučeniny, jsou zvláště problematické. Kalibrační frekvence záleží na použití a na délce expozice jednotlivého přístroje a většinou se jedná o intervaly v řádu týdnů nebo měsíců. Příležitostná seřízení

nuly a rozsahu jsou vyžadována při kalibraci. Kalibrační směsi obsahující metan nebo pentan jsou často doporučovány výrobcí, ale pokud se monitoruje specifické nebezpečí, přístroj by měl být kalibrován za použití toho kterého plynu. Pokud je přístroj používán na monitorování bezpečnosti, měl by být většinou kalibrován pro druh, na který je nejméně citlivý, po té, co jsme vyhodnotili, které plyny mají největší pravděpodobnost výskytu v dané oblasti. Jelikož senzor spotřebuje jisté množství plynu z daného vzorku, průtoková rychlost by měla být nastavena tak, aby dodávka převyšovala poptávku. Výrobce většinou doporučí vhodnou rychlost průtoku.

3.2 Detekční trubice

Tato zařízení určená pro jedno použití se také nazývají indikační trubice. Mohou být používány pro měření široké škály látek, i když každá individuální trubice obsahuje pouze činidlo nebo činidla pro specifické určení určitého plynu nebo malé skupiny plynů. Běžně měřené plyny jsou na příklad oxid uhelnatý, chlorovodík, sirovodík, oxid uhličitý, aceton nebo metanol. Za použití ruční nebo elektrické pumpy se načerpá jisté známé množství zkoumaného plynu skrz trubičku. Koncentrace zkoumaného vzorku se určí podle hloubky barevného odstínu nebo častěji, nebo podle délky barevné skvrny vytvořené na trubičce. Výrobce většinou specifikuje plyn, pro který je trubička určena a také rozsah koncentrací, ve kterém bude fungovat. V některých případech můžeme posunout rozsah koncentrací níže nebo výše tak, že měníme rychlost pumpování a také použitím korekčních faktorů na úpravu průtoku od výrobce.



Obr. 13 Detekční trubice s pumpičkou pro odběr vzorků

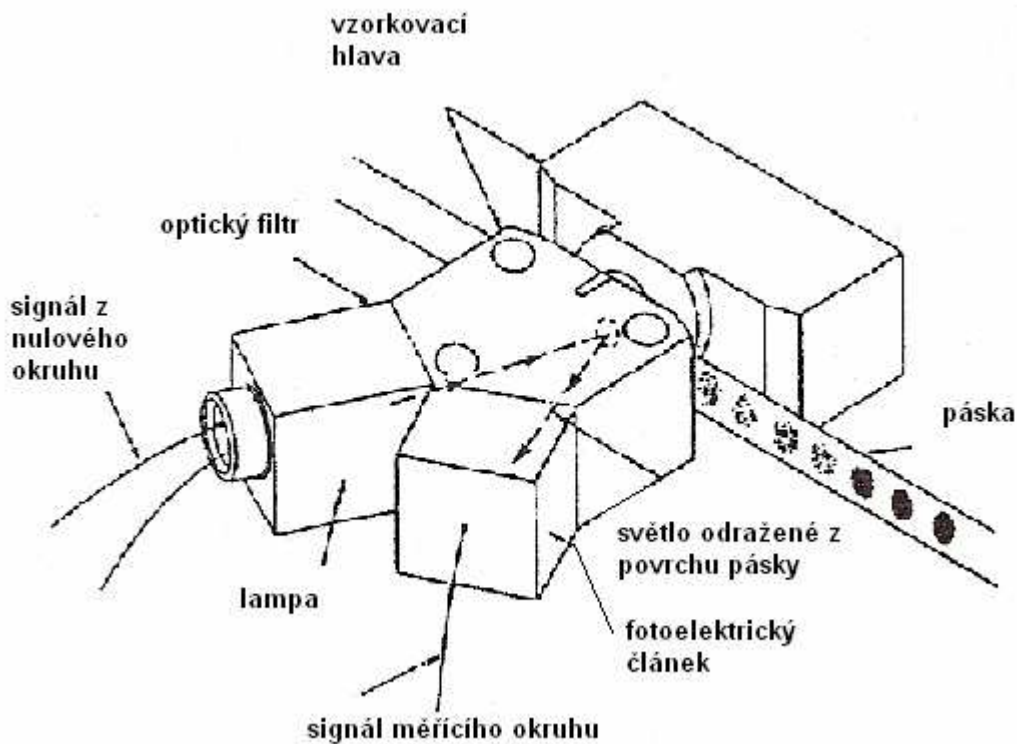
Měření v detekční trubici také může být rušeno jinými plyny, které jsou přítomny v daném vzorku. Většinou je informace o známých rušivých látkách (interferentech) poskytována

výrobce. Mělo by být zdůrazněno, že i když většina interferencí způsobuje zvýšení odečtu indikované koncentrace, některé látky mohou dávat klamný dojem bezpečí, protože způsobují redukcii zjištěných koncentrací. Některé trubice mají ochranné vrstvy (pre-layers) činidel, která odstraní známé rušivé látky před tím, než se dostanou k hlavnímu činidlu, ačkoliv toto není možné ve všech případech. Detekční limity jsou většinou 1 ppm nebo vyšší. Přesnost a specificita je většinou lepší u anorganických látek, které mají jedinečné chemické vlastnosti, než u organických látek, které jsou částí série s podobnými chemickými vlastnostmi. Ačkoliv nemohou poskytovat souvislé okamžité výsledky koncentrace plynů, detekční trubice mohou být použity k určení časově vyvážených průměrů, například na délku jedné směny, a to tak, že se použije velmi malá rychlost pumpy. Tyto detekční trubice nevyžadují žádnou kalibraci. Jsou kalibrovány výrobcem pro použití ve spojení s jejich vlastním čerpacím systémem. Kalibrace většinou spočívá v odstupňovaných značkách odpovídajících koncentracím po celé délce trubice. Všechny trubice by měly zůstat až do prvního použití zatavené a mají lhůtu použití, většinou 1 až 3 roky od data výroby. Po tomto datu na ně již nelze spoléhat. Když potřebujeme získat dodatečnou důvěru v přesnost tovární kalibrace nebo když máme pochybnosti o jisté zásilce detekčních jednotek, můžeme vykonat jednoduchý test tak, že trubici vystavíme testovacímu plynu, jehož složení známe.

3.3 Papírové pásy a dozimetry

Papírové pásy a dozimetry se dají považovat za spotřební zboží v oblasti osobní bezpečnosti nebo monitorovacích oblastních systémů. Fungují na bázi podobné chemie jako detekční trubice a stupeň barevné změny může být buď monitorován pouhým okem nebo optickými analyzátory. Aktivní prvek těchto zařízení je oblast impregnovaná specifickým chemickým činidlem (podle cílového plynu) a většinou se vyrábí ve dvou formách; buď se jedná o malý dozimetr nebo o ruličku papírové pásy. Přenosné dozimetry nosí zaměstnanci, kteří se mohou dostat do kontaktu s nebezpečnými plyny. Ti je většinou vyjmou z jejich ochranného zataveného obalu, nosí je po celou dobu své pracovní směny a potom je vyhodí. Zařízení používající papírové pásy fungují tak, že nasávají zkoumaný plyn přes pásku konstantní rychlostí, zatímco se páska současně pohybuje konstantní rychlostí. Část pásy, vystavená působení plynu, potom prochází optickým detekčním

systemem, který měří stupeň barevné změny. Škála plynů, které mohou být monitorovány, je menší než u detekčních trubic.



Obr. 14 Blokové schéma papírové pásky uložené v colourimetrickém zařízení

Patří sem oxid uhelnatý, chlor, sirovodík, oxid dusičitý a fosfin (fosforovodík, PH₃). Citlivost a přesnost jakéhokoliv měření bude pochopitelně záležet na cílovém plynu a na tom, zda stupeň barevné změny je měřen pouhým okem nebo automatizovanou optickou technikou. Detekční limity pod 10 ppb jsou dosažitelné, ačkoliv měřitelný rozsah záleží na zkoumaném plynu a většinou je na úrovních ppm u expozičních delších než jednu hodinu. Mnohé z impregnovaných činidel vyžadují relativní vlhkost alespoň 20%, pokud mají poskytovat kvantitativní výsledky. Detekční trubice i papírové pásky mají omezenou životnost, protože dochází k reakci mezi činidlem a podkladem, ale toto nepředstavuje velký problém, protože oba typy detektorů jsou určeny pro rychlou spotřebu. Jeden individuální papírový pásek může mít dostatečnou kapacitu až na čtyři týdny monitorování. Přítomnost bělicích činidel ve zkoumané atmosféře také může ovlivnit výkon. Existují dva způsoby, jak lze kalibrovat tyto přístroje; buď používáním “standardních skvrn” odpovídajících působení různých plynových koncentrací, nebo vystavením činidla vzorku

plynu o známé koncentraci. Většina výrobců poskytuje pásy se standardními skvrnami, ty jsou v podstatě nutné při vizuální analýze. Tyto standardy mohou být projety optickou čtečkou přístroje a tak se přesvědčit, že ukazuje správné hodnoty. Lepší způsob je kalibrovat celý systém vystavením vzorku ze zásilky dozimetřů či pásků, plynu o známé koncentraci. Toto však může být velmi obtížné u velmi nízkých koncentrací, pro které jsou tato zařízení často používána, a náklady mohou být neúměrné ve vztahu k ceně systému.

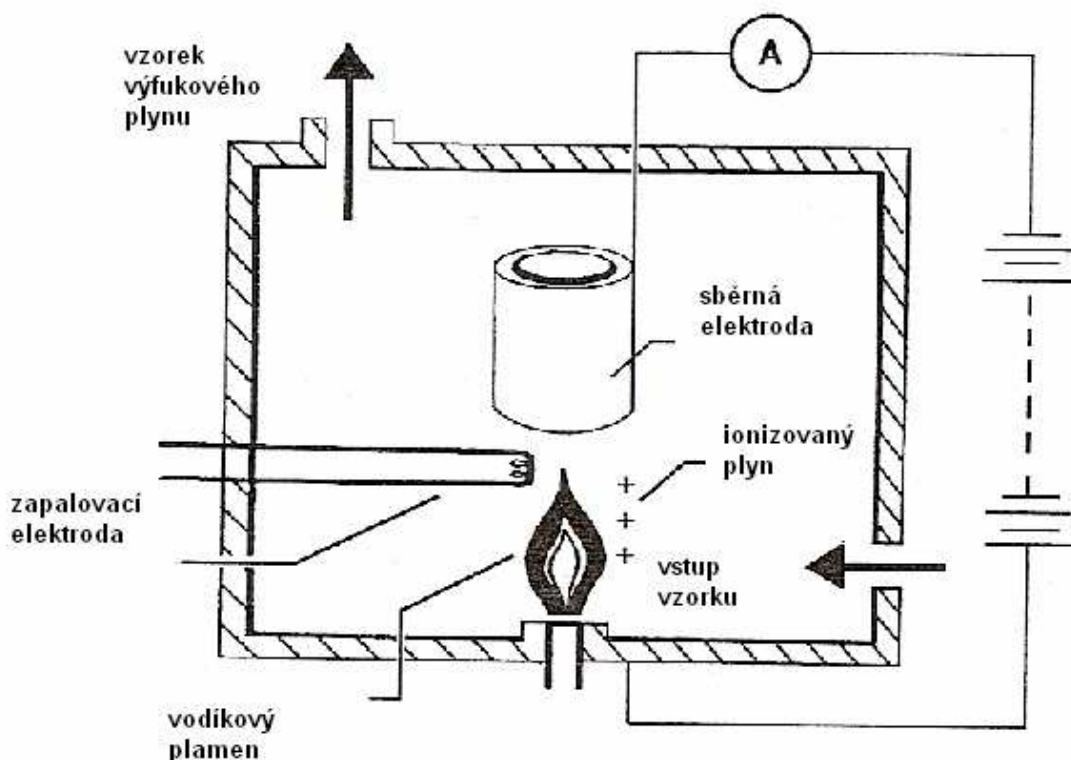
3.4 Detektory zachycující elektrony (ECD – detektor elektronového záchytu)

Termín detektor elektronového záchytu zahrnuje širokou škálu senzorů pracujících na stejném principu. Sensory tohoto typu najdeme v přenosných instrumentech na detekci úniku nebo v detekčních jednotkách plynových chromatografů. Obecně platí, že jsou nejcitlivější na plyny obsahující halogeny, což vede k jejich hlavnímu použití jako detektorů na zjištění chladírenských plynů, pesticidů a herbicidů. Existuje několik typů ECD, ale ten nejzákladnější používá radioaktivní zdroj (většinou ^{63}Ni). Tento zdroj ionizuje molekuly v sensorovém článku a tím vytvoří elektronový mrak. Tyto elektrony jsou potom akcelerovány k elektrodě tak, že se přes článek zapne elektrické napětí, čímž se vytvoří proud. Když se látka s vysokou elektronovou afinitou (většinou halogeny, nebo také peroxidy, obsahující konjugované karbonyly, a jiné funkční skupiny) dostane do článku, některé volné elektrony jsou "chyceny", což způsobí snížení procházejícího proudu. Tato změna se měří a používá na určení koncentrace přítomných molekul zachycujících elektrony. Díky mnoha různým vylepšením tohoto základního procesu (různé ionizační zdroje, pulsující elektrodové napětí, atd.) jsou detektory ECD jedněmi z nejcitlivějších detektorů, které můžeme používat s plynovým chromatografem (GC). Jelikož ECD jsou citlivé na halogeny, nejčastější použití mimo GC je u kvalitativního detektoru úniku chladírenských plynů. Mohou být použity na určení místa úniku v chladících systémech přímou detekcí chladiva, a také v tlakových nádržích a vedeních (tlaku v systému se dosáhne pumpováním inertního plynu do systému, např. fluoridu sírového, SF_6). Je možné je kalibrovat pro polokvantitativní použití u specifického plynu za předpokladu, že se přesvědčíme, že nejsou přítomny žádné jiné plyny s vysokou elektronovou afinitou. ECD jsou bohužel citlivé na kyslík a tento fakt znemožňuje jejich plné kvantitativní využití na vzduchu, protože obsah kyslíku ve vzduchu mírně kolísá.

Limity detekce jsou možné pod úrovní ppm pro fluorid sírový. Čas odezvy pro ECD přístroje je velmi nízký, v řádu jedné sekundy. Největší nevýhodou používání ECD přístrojů je přítomnost radioaktivního zdroje, což sebou přináší uživateli řadu regulačních opatření (při užití i likvidaci). Přesný kalibrační režim závisí na druhu přístroje a doporučení výrobce. Obecně platí, že kalibrace by se měla provádět v různých koncentracích přes celou měřicí stupnici, na které konkrétní zařízení funguje.

3.5 Plamenový ionizační detektor

Tyto instrumenty pracují tak, že detekují nabitě částice, které vznikají při spalování některých plynů ve vodíkovém plamenu. Senzory tohoto typu najdeme v přenosných instrumentech na detekci úniku a v detekčních jednotkách plynových chromatografů (GC). Obecně platí, že jsou citlivé na vazby C-H a C-C a tak poskytují užitečný způsob odhadu celkového obsahu uhlíku ve vzorku plynové směsi. Základ plamenového ionizačního detektoru je vodíkový plamen, který hoří blízko elektrody, která je nabita buď kladně nebo záporně ve vztahu k trysce hořáku. Malé množství zkoumaného plynu je puštěno do vodíkového vedení před tím, než dosáhne trysky hořáku. Všechny nabitě částice, které se vyskytnou v plasmě plamenu, jsou posbírány buď na elektrodě nebo na trysce hořáku (která tvoří protielektrodu). Vzniklý proud je potom zesílen a změřen. Hodnota velikosti tohoto proudu závisí na počtu vazeb C-H a C-C, které jsou přítomny ve vzorku plynu (čistý vodík, který hoří na vzduchu produkuje pouze zanedbatelné množství proudu).



Obr. 15 Blokové schéma plamenového ionizačního detektoru

To znamená, že plamenová ionizační detekce může být vysoce senzitivní (limity detekce pod ppm) a poskytuje logaritmický signál přes široké koncentrační pásmo o šířce minimálně šesti desetinných míst. Není vůbec selektivní a bude reagovat na skoro každou organickou sloučeninu. Proto je tato technika užitečná jako GC detektor a pro detekci a lokalizaci úniku uhlovodíků. Čas odezvy závisí hlavně na tom, jak dlouho trvá zkoumanému plynu dosáhnout plamene, a může to být méně než sekunda. Výhodou této techniky je, že zkoumaný plyn může mít zvýšenou teplotu. Přítomnost činidel tlumících plamen ve vzorku, např. halonů (chlorofluorokarbyny) a jejich náhražek, bude mít vliv na výsledky měření. Zvláštní péči je také třeba věnovat měření vzorků obsahujících halogenové uhlovodíky. Detektor se může také poškodit, když zkoumaný plyn obsahuje křemíkové sloučeniny, protože se na elektrodě může vytvořit vrstva oxidu křemičitého. Plamenová ionizační detekce se nehodí pro monitorování osobní bezpečnosti, protože potřebuje zásobování vodíkem a kyslíkem nebo vzduchem. Mnohé plamenové ionizační detektory, i když pouze nepřenosné, mají speciální přívod čistého vzduchu k plameni, takže

je možné měřit obsah uhlovodíků i ve vzorcích, které neobsahují kyslík. Přesný kalibrační režim bude záležet na druhu instrumentu a na doporučení výrobce. Obvyklé kalibrační intervaly se pohybují od kalibrace před každým použitím do několika týdnů. Indikace nuly je většinou nastavena po té, co je přístroj stabilizován, a to tak, že testuje vzorky vzduchu, který neobsahuje žádné uhlovodíky. Kalibrační plyn je většinou propan smíchaný se vzduchem. Linearita plamenových ionizačních detektorů je většinou dobrá. Kalibrační koncentrace plynu by ovšem měly být zvoleny na různých stupních měřitelného rozsahu, který daný přístroj pokrývá.

3.6 Plamenový fotometrický detektor

Plamenový fotometrický detektor byl vyvinut z plamenového ionizačního detektoru a také může být použit jako detektor v plynové chromatografii. Jeho hlavní využití je v detekci směsí obsahujících síru, fosfor nebo některé z mnoha kovů. Radiace, která je vyzářena při hoření zkoumaného plynu v plameni bohatém na obsah vodíku, je vedena filtrem nebo monochromátorem a detekována fotonásobičem nebo fotodiodou. Emise ze sloučenin obsahujících síru jsou většinou detekovány v oblasti od 390 do 410 nm, ze sloučenin obsahujících fosfor potom od 520 do 560 nm. Plamenový fotometrický detektor může být využit jako měřič celkového množství síry. Ve spojení s chromatografem může být využit pro měření specifických sloučenin. Proto nabízí vhodnou metodu pro měření znečišťujících látek obsahujících síru, jako jsou na příklad oxid siřičitý nebo sirovodík. Stejně jako u plamenového ionizačního detektoru je výstupní signál logaritmický, ale může být elektronicky linearizován. Výhodou této metody je její vysoká citlivost, což je důležitá vlastnost pro měření okolního vzduchu. Přístroje by měly být kalibrovány podle doporučení výrobce.

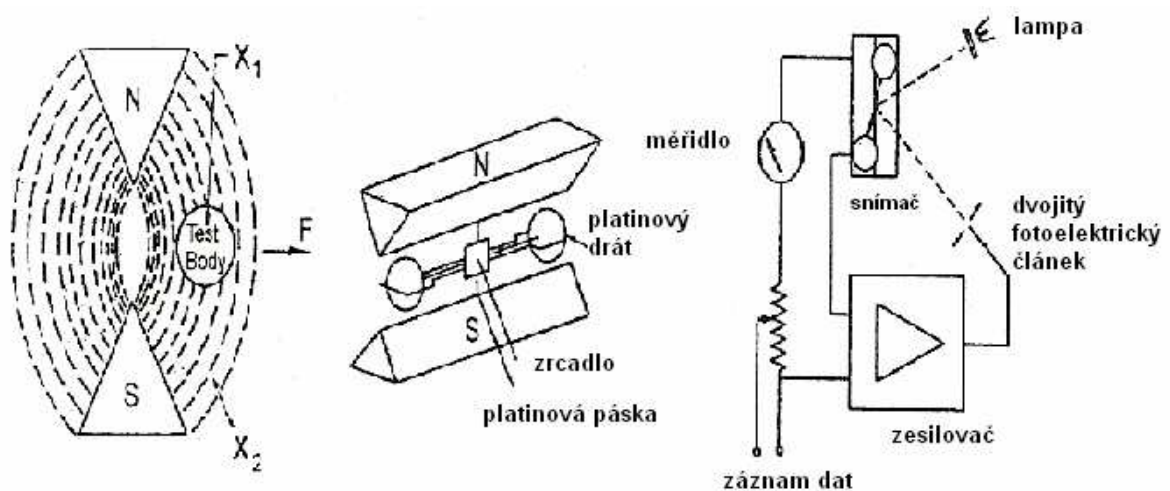
3.7 Plamenový teplotní analyzátor

Tyto přístroje pracují na bázi monitorování teploty stabilního plamene, do kterého je zaveden zkoumaný vzorek obsahující hořlavý plyn. Analyzátor není citlivý na druh hořlavého plynu, pouze změří celkové množství hořlavých plynů v koncentracích pod LEL. Důležité faktory pro získání spolehlivých dat jsou hlavně tyto: palivo pro hořák, většinou vodík a vzduch, nesmí být znečištěno, a všechny hodnoty toku plynů musí být stabilní. Čas odezvy závisí hlavně na tom, jak dlouho trvá vstříknout zkoumaný plyn do plamene, může

to být pouhých několik sekund. Výhodou této techniky je, že zkoumaný plyn může mít zvýšenou teplotu, což umožňuje využití této techniky při monitorování výbušných procesů. Přítomnost čidel potlačujících hoření, jako halonů a jejich náhražek, v daném vzorku pochopitelně ovlivní činnost přístroje. Přístroje by měly být kalibrovány podle doporučení výrobce.

3.8 Paramagnetický kyslíkový analyzátor

Jak sám název napovídá, tento typ detekce se používá především pro měření koncentrací kyslíku. Paramagnetická substance je hmota, která vykazuje přitažlivost k magnetickému poli; tento jev nastává díky tomu, že molekula má stálý magnetický dipólový moment. Mezi stabilními, běžně se vyskytujícími plyny, jsou paramagnetické pouze kyslík, oxid uhelnatý a v menší míře oxid dusičitý. Tento fakt znamená, že paramagnetický analyzátor je vysoce selektivní a vysoce citlivý a bez interferencí. Existují tři základní designy, se kterými se setkáme u komerčních paramagnetických kyslíkových analyzátorů: Paulingův (dumb-bell – činkový), termomagnetický (magnetický vítr) a diferenční tlakový (Quinkeův). Paulingův (činkový) typ dostal své jméno podle dvou spojených skleněných koulí obsahujících dusík, jak vidíme na ilustraci 15. Jsou zavěšeny na jemném drátku v silném nejednotném magnetickém poli. Přivedení vzorku, který obsahuje paramagnetický druh látky, do magnetického pole, způsobí změnu magnetických sil, což způsobí rotaci činky.



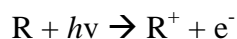
Obr. 16 Blokové schéma paramagnetického analyzátoru- typ činka

Úhel rotace je přímo závislý na koncentraci paramagnetické látky. Tento úhel může být změřen tak, že k napnutému drátku připevníme zrcátko a sledujeme defleksi světelného paprsku. Lepší metoda spočívá v tom, že okolo činky připevníme drátěnou spirálu, do které zavedeme proud, který brání čince v otáčení. Hodnota proudu potom poskytuje podklad pro měření koncentrace paramagnetické látky. Termomagnetické instrumenty využívají teplotní závislosti na magnetické citlivosti, což působí redukcí paramagnetismu při vyšších teplotách. Této vlastnosti se využívá tak, že se plyn rozdělí do dvou proudů, z nichž jeden se zahřeje. Když jsou tyto dva proudy propojeny a vystaveny nestejnorodému magnetickému poli, jeden plyn poteče do druhého. Míra tohoto toku (magnetický vítr) může být změněna, většinou jako chladicí efekt na ohříváč, a je funkcí koncentrace paramagnetické látky. Diferenční tlakové (Quinkeho) přístroje, které jsou často užívány v lékařských aplikacích, používají proudy referenčního plynu (většinou dusíku) a zkoumaného plynu, které kombinují v poli, které je blízko pulzujícího elektromagnetu. Koncentrace paramagnetické látky je určena monitorováním malého diferenciálního tlaku způsobeného při modulaci magnetického pole. Podobná zařízení mají časovou odezvu pod jednu sekundu. Paramagnetické analyzátory jsou schopné měřit kyslíkové koncentrace velmi širokého rozsahu, od zhruba 100 ppm až do 100% objemu. Abychom dosáhli optimální přesnosti paramagnetického kyslíkového analyzátoru, je třeba ho seřídit pro daný tlak, teplotu a vlhkost. Tyto korekce jsou ještě důležitější, když se zkoumaný plyn podstatně liší od plynu, který byl použit ke kalibraci. To je z toho důvodu, že paramagnetické kyslíkové analyzátory zjišťují počet přítomných paramagnetických molekul a nikoli koncentraci. Je zřejmé, že jednotkové množství směsi obsahující 20,9% kyslíku, bude obsahovat méně kyslíkových molekul při tlaku 980 milibarů než při 1 020ti milibarech. Některé limitace paramagnetických kyslíkových analyzátorů vyplývají z vlastností typu, který používáme. Diferenční tlakové přístroje vyžadují externí zdroje referenčního plynu a můžou být také citlivé na změny v elektrické polarizaci, takže se používají převážně ve stacionárních systémech. Termomagnetické analyzátory mohou také být citlivé na změny kompozice zkoumaného plynu, zvláště v přítomnosti hořlavých plynů nebo plynů s extrémní relativní termální vodivostí. Činkové analyzátory jsou velice citlivé na nárazy a vibrace. Paramagnetické analyzátory jsou nejen vysoce přesné a selektivní, mají také široký měřicí rozsah a také jsou odolné na chemické poškození a navíc ještě velmi dlouho vydrží. Z tohoto důvodu se používají v mnoha aplikacích jako na příklad: balení potravin, výrobní kontrola, monitorování lékařských plynů, účinnost spalování

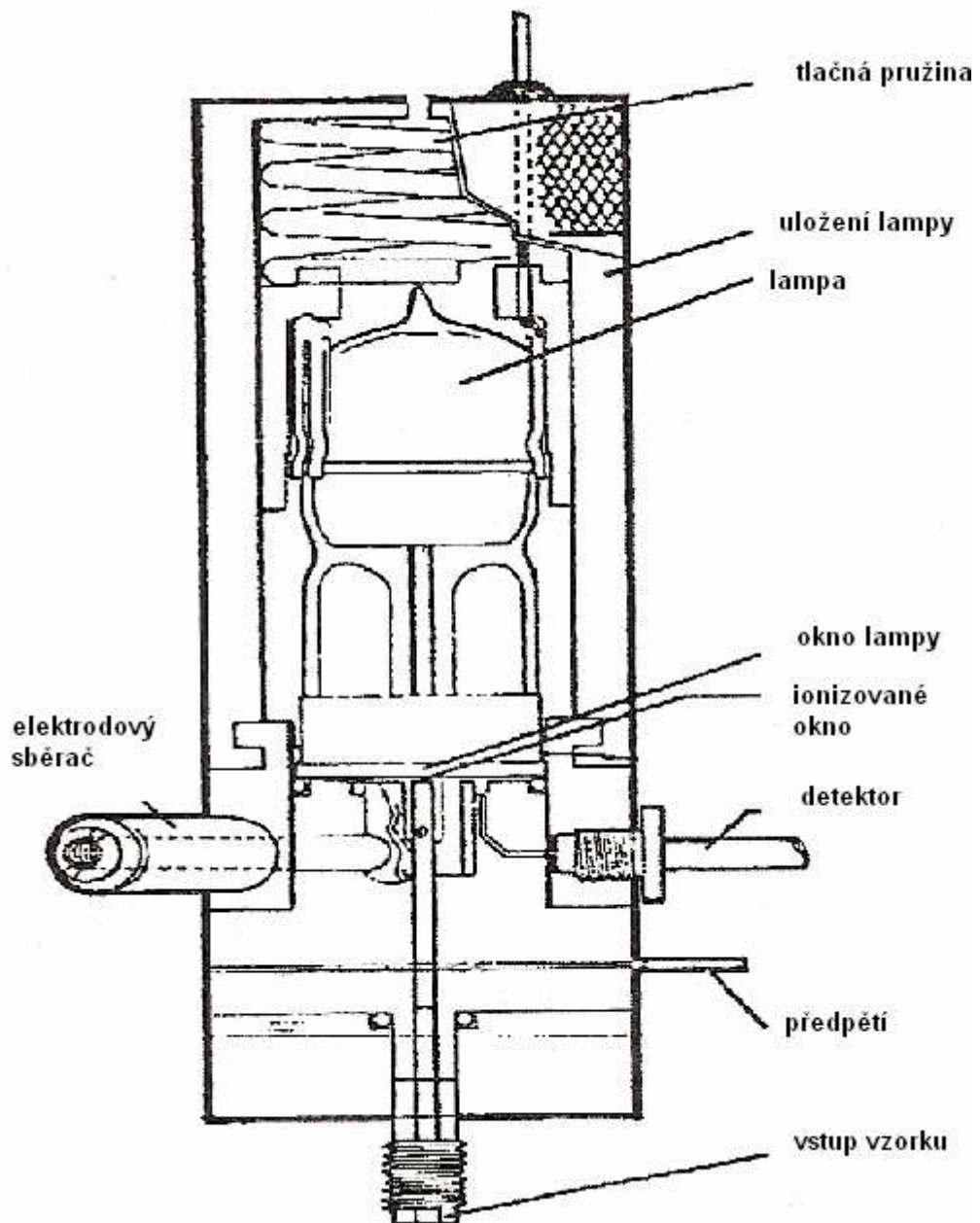
v rámci kontinuálního systému monitorování emisí (CEMS). Jako u všech kyslíkových měřících přístrojů se okolní vzduch používá jako kalibrační kontrola mezi formálními kalibracemi. Záleží na přesnosti instrumentu, zda budeme muset vzít v úvahu okolní vlhkost, teplotu a tlak. Pro některé přístroje (zvláště pro přenosné) může výrobce doporučovat denní seřízení podle okolního vzduchu. Typický kalibrační interval je několik měsíců (často až 12). Jelikož paramagnetické analyzátory vykazují velmi dobrou linearitu, stačí většinou kalibrovat plynem, který neobsahuje zkoumaný plyn (tzv. nulový plyn, většinou dusík, který neobsahuje žádný kyslík), a směsí obsahující kyslíkovou koncentraci na horní hranici škály. V některých případech toto bude znamenat kalibraci čistým dusíkem a čistým vodíkem. Další případné kalibrační body korespondující s koncentracemi, na které se přístroj běžně používá, mohou být přidány.

3.9 Fotoionizační detektor

Činnost těchto detektorů je založena na detekci iontů generovaných ozářením plynového vzorku ultrafialovou (UV) lampou. Senzory tohoto typu nalezneme u přenosných instrumentů na detekci úniků a v detekční jednotce chromatografu. Poskytují senzitivní, ale neselektivní způsob detekce široké řady organických sloučenin a některých anorganických látek. Fotoionizační detektor se skládá ze zdroje ultrafialového světla, který ozařuje ionizační komůrku, kterou prochází zkoumaný vzorek plynu, a z páru sběrných elektrod. Fotoionizace nastává, když molekula zkoumané látky absorbuje foton a je ionizována na pozitivní iont a elektron: Energie fotonu (v *hu* – *Hounsfield units* - *Hounsfieldovy jednotky*) závisí na druhu použité UV lampy, lampy s větší energií (až do 11 eV) poskytují univerzálnější ionizační zdroj, než selektivnější lampy s menší energií (okolo 8,4 eV).



Každá elektricky orientovaná (nabitá) látka generovaná v ionizační komůrce je akcelerována směrem ke sběrné elektrodě.



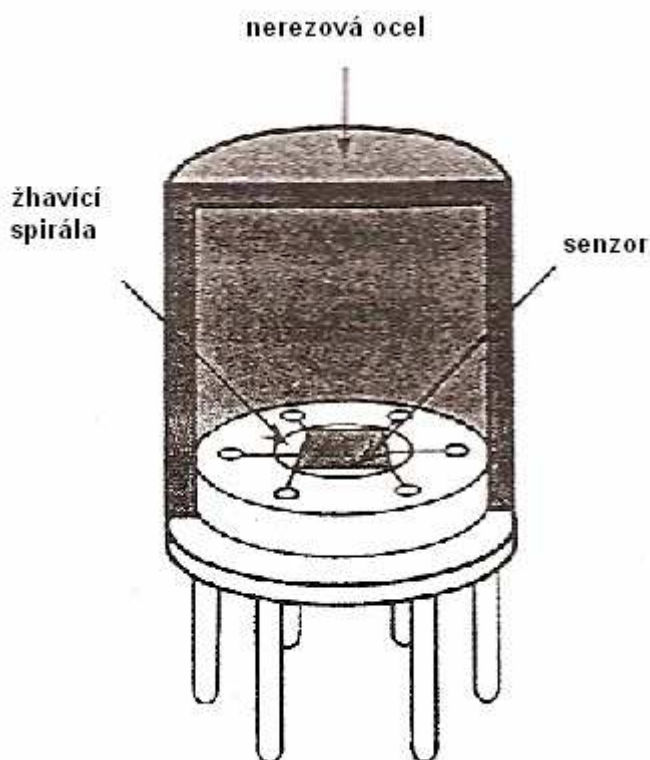
Obr. 17 Příčný řez fotoionizačním detektorem

Vzniklý proud umožňuje měření celkové koncentrace ionizovatelných látek přítomných ve vzorku. Ionizační potenciál dané látky rozhoduje o tom, zda může být detekována fotoionizačním detektorem. Když je ionizační potenciál nižší než potenciál použité lampy, tak může být látka detekována. Toto umožňuje omezený stupeň selektivity, kterého lze dosáhnout výměnou UV lampy. Obecně platí, že senzitivita na danou látku je tím vyšší, čím nižší je ionizační potenciál. Typická šířka měřicího pásma (podle druhu látky) pokrývá

koncentrace od 100 ppb do 2 000 ppm. Vodní páry mají rušivý vliv, ačkoliv toto není způsobeno ionizací. Vysoká koncentrace metanu ve vzorku plynu může způsobit nesprávné nízké výsledky, protože metan působí jako inhibitor ionizačního procesu. Doporučuje se pravidelné čištění, když je přístroj vystaven různým škodlivým sloučeninám, na příklad esterům nebo styrenům. Čištění zabrání zhoršování výkonu kvůli usazování odpadních produktů na UV lampě nebo optických komponentech. Přesný kalibrační režim bude záviset na druhu používaného přístroje a na vyžadované přesnosti. Obvyklé kalibrační intervaly se pohybují od kalibrace před každým použitím do několika týdnů. Jelikož fotoionizační detektory mohou být nelineární na svém měřicím rozsahu, zvláštní pozornost při kalibraci je velmi důležitá. Kalibrace na více bodech rozsahu koncentrací je nutná pro zajištění přesnosti na celé škále měřicího rozsahu. Benzen a isobutan jsou často používány jako kalibrační plyny, protože fotoionizační detektory vůči nim mají vhodnou relativní odezvu.

3.10 Polovodičové senzory

Tato zařízení, operující v tuhém stavu, detekují změny vodivosti při adsorpci plynu do povrchu polovodiče. Používají se na detekci mnoha plynů a par. Dříve se používaly hlavně v zařízeních, která jsou omezena pouze na varování, a v zařízeních na kvalitativní detekci úniku, protože postrádají specifitu a opakovatelnost. V současné době se však na trhu objevily fotoionizační detektory, které jsou spolehlivější a schopné opakovaného použití. Senzor sestává z malého kousku polovodičového materiálu (oxidu kovu často na bázi oxidu cínu), který má na svém povrchu namontovány elektrody. Polovodič se zahřeje a potom se udržuje na konstantní teplotě, většinou mezi 200 a 400°C.



Obr. 18 Blokové schéma polovodičového senzoru

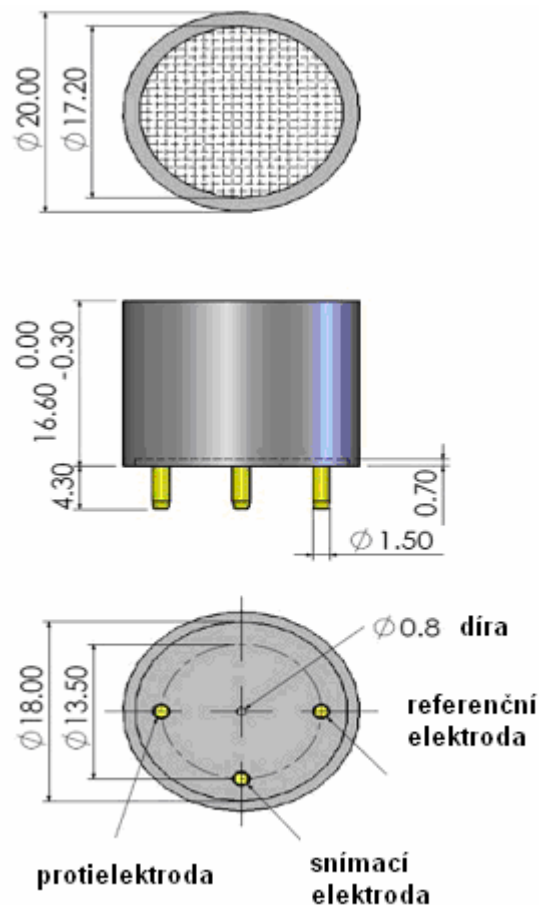
Zvolená teplota představuje kompromis mezi požadavkem na časovou odezvu (ta se zlepšuje se zvyšující teplotou) a náchylností k poškození (to se také zvyšuje se stoupající teplotou). Když jsou molekuly plynu adsorbovány do povrchu a reagují s adsorbovaným kyslíkem, mění se vodivost polovodiče. Tato změna je monitorována měřením odporu polovodiče mezi elektrodami. Polovodiče jsou citlivé na mnoho látek. Tato citlivost se může ovšem buď zvyšovat nebo snižovat v přítomnosti zkoumaného plynu, což záleží na druhu přítomné látky. Velikost změny také závisí na druhu látky. Z tohoto vyplývá, že fotoionizační detektory nejsou příliš selektivní a je tudíž třeba věnovat zvláštní pozornost situacím, kdy zkoumaný vzorek obsahuje různé látky. Jistého stupně selektivity lze dosáhnout pečlivou volbou sensorových materiálů a operační teploty. Komerční senzory jsou obvykle optimalizovány na detekci buď metanu, vodíku nebo oxidu uhelnatého, ačkoliv si často uchovávají podstatné křížové senzitivity. Protože tyto senzitivity klesají se zvyšující se koncentrací, fotoionizační detektory se většinou používají v pásmu koncentrací od 1 do 1 000 ppm. Nové senzory vyžadují před kalibrací dlouhý čas “zahoření” (většinou několik dnů, ale také někdy déle), aby se senzor mohl stabilizovat. Tento proces většinou

provádí výrobce před expedicí aparátu. Mnohé přístroje také potřebují čas na stabilizaci, pokud byly nějakou dobu bez proudu. Poté, co je instrument vystaven vysokým koncentracím, může potřebovat několik hodin odpočinku na zotavení a také může utrpět ireversibilní škody v měření citlivosti a v ukazování nuly. I když polovodiče jsou náchylné k poškození (na příklad vlivem kyselých plynů, silikonů, kyanidů a sloučenin obsahujících halogeny nebo síru), jsou obecně k těmto látkám odolnější než katalytické senzory. Senzitivita může být ovlivněna výkyvy v koncentraci kyslíku, vlhkosti (obzvláště vysoké vlhkosti), teploty a v rychlosti proudění vzduchu. Doba odezvy je většinou několik sekund, ačkoliv to závisí na druhu detekované látky a fyzikálních vlastnostech materiálu polovodiče. Životnost senzoru je obvykle dobrá, za předpokladu, že není vystaven škodlivinám nebo vysokým koncentracím plynů. Obvyklé kalibrační intervaly se pohybují v řádu týdnů nebo měsíců, v závislosti na použití. Většinou je nutné u těchto přístrojů seřizovat nulu (v čistém vzduchu) a rozsah. Kalibrace při různých koncentracích uvnitř požadovaného rozsahu je nutná, aby byla zajištěna přesnost po celé šířce měření.

4 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PRO MĚŘENÍ KONCENTRACE PLYNŮ CO₂, CO, O₂, CH₄, H₂, NH₃

4.1 Snímač O₂

Záporný potenciál je aplikovaný z okruhu napříč snímanými a referenčními elektrodami. Kyslík vstupuje do senzoru skrz kapiláru (to proto, aby omezily kyslík vstupující do senzoru) a reaguje na povrchu elektrody, kde redukuje na vodu. Tato reakce vyžaduje protony. Ty jsou vygenerovány v další elektrodě kde voda je oxidována a tvoří kyslík a protony. Protony cestují napříč pevnou elektrodou směrem k snímací elektrodě a kyslík utvořený opouští senzor přes otvor v základu senzoru. Voda požadovaná pro reakci na opačné elektrodě je dodávána z vrstvy vespod, která absorbuje vlhkost z okolního vzduchu.



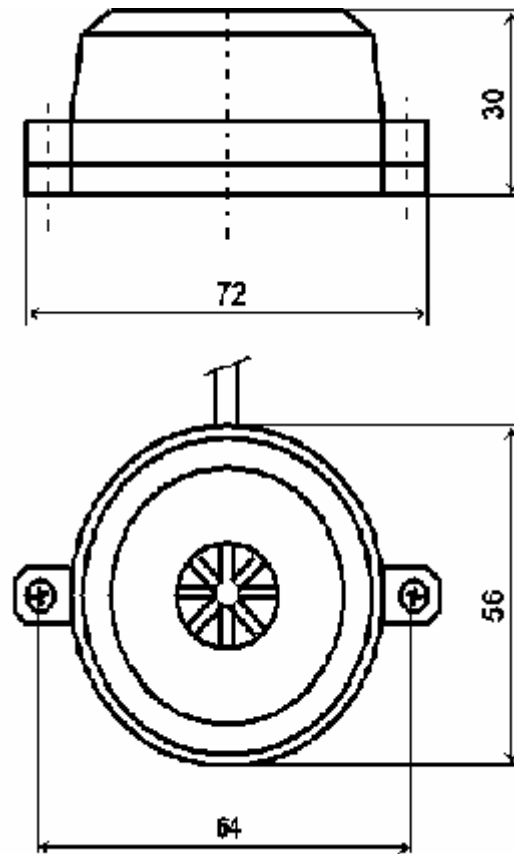
Obr. 19 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace O₂

Technické parametry:

Rozsah	0-30% O ₂
Mezní rozsah	100% O ₂
Rozlišení	0,1% O ₂
Životnost	>>36 měsíců
Výstupní signál 20,9% O ₂	300-400 eA
Výstupní signál N ₂	40 eA
Doba odezvy (T ₉₀)	<<15s
Rozsah teplot	/-20+55°C
Teplotní součinitel	<<0,5% signál/°C
Tlakový rozsah	90-110 kPa
Rozsah vlhkosti	15-95% RH(výfukový)
Tlakový součinitel	0,07%

Tab. 2 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace O₂**4.2 Snímač CO**

Snímač GSU2 je elektronický přístroj určený ke snímání koncentrace oxidu uhelnatého ve vzduchu. Jeho hlavní použití je v prostorech jako jsou hromadné garáže, technologické provozy a kotelny, kde je požadováno kontinuální měření koncentrace plynu. Jejich výstupem je proudový signál, který odpovídá průmyslovému standardu - proudové smyčce 4 až 20 mA. Snímače GSU2 se připojují k nadřazenému systému (řídící počítač, vyhodnocovací ústředna apod.), kam předávají proporcionální signál odpovídající snímané koncentraci. Na desce elektroniky jsou umístěny dva nastavovací prvky, které umožňují nastavit klidovou úroveň výstupního proudu a správný proud odpovídající měřené koncentraci plynu.



Obr. 20 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace CO

Technické parametry:

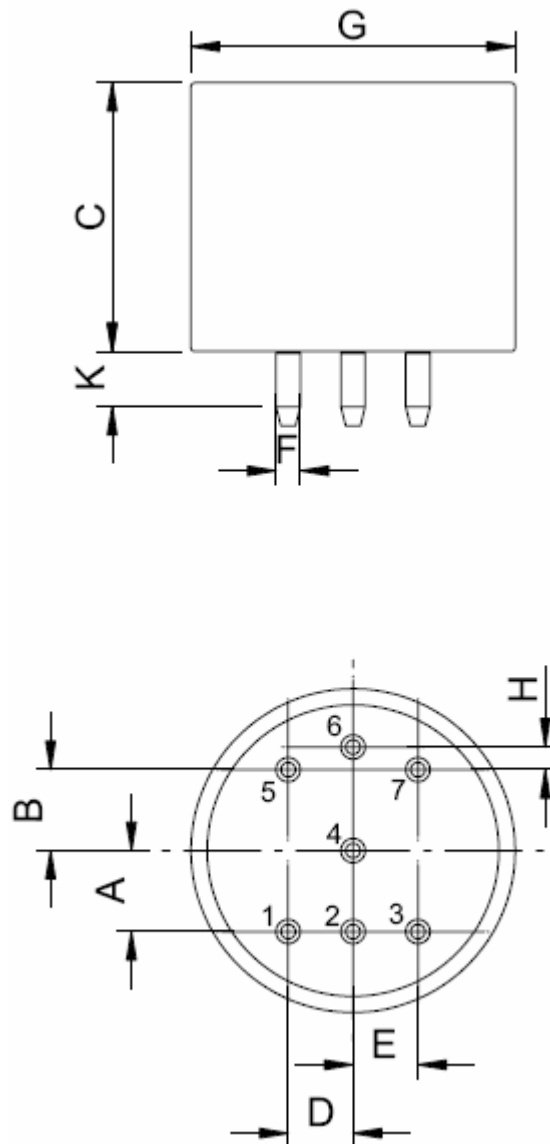
Snímaný plyn	oxid uhelnatý
Rozsah detekce	0 až 300 ppm
Výstupní signál	4 až 20 mA
Přesnost nastavení	5%
Nestabilita snímání:	+/- 20 ppm / 3 měsíce
Doba zahřívání	do 60 sekund
Doba odezvy T90	do 60 sekund
Doba zotavení	do 60 sekund
Způsob připojení	2 vodiče
Pracovní prostředí	bez nebezpečí výbuchu
Teplotní rozsah	-5 až 40 °C
Rozsah okolní vlhkosti	20 až 90% RH
Krytí elektroniky	IP20
Hmotnost	cca 100 g
Napájecí napětí	12 V až 30V ss

Tab. 3 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace CO

4.3 Snímač CH₄

Detektory řady GD jsou dvouúrovňové detektory s dvěma logickými výstupy, řešenými jako otevřený kolektor tranzistoru typu NPN. V obvodu kolektoru je zařazen odpor, který chrání tranzistor proti případnému poškození vnějším napětím. V klidovém stavu poskytuje detektor proud 10 - 15 mA, který při dosažení nastavené úrovně koncentrace klesne na nulu. Jako měřicí prvek je použit polovodičový (GDS) nebo elektrochemický (GDE)

senzor. Detektory se dodávají v provedení normálním, těžkém a do prostředí s nebezpečím výbuchu, zóna 1. K napájení detektorů napětím 9 až 12 Vss, resp. 12 - 15 Vss u provedení těžkého a Ex, slouží ústředny řady ASIN GDU, které vyhodnocují signály detektorů, zobrazují je a reagují na dosažení nastavených úrovní koncentrace světelným signálem a změnou polohy dvou přepínacích relé. Detektory se podle typu detekovaného plynu montují na strop nebo na stěnu do výšky cca 15 cm nebo 150 cm nad úrovní podlahy.



Obr. 21 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace CH_4

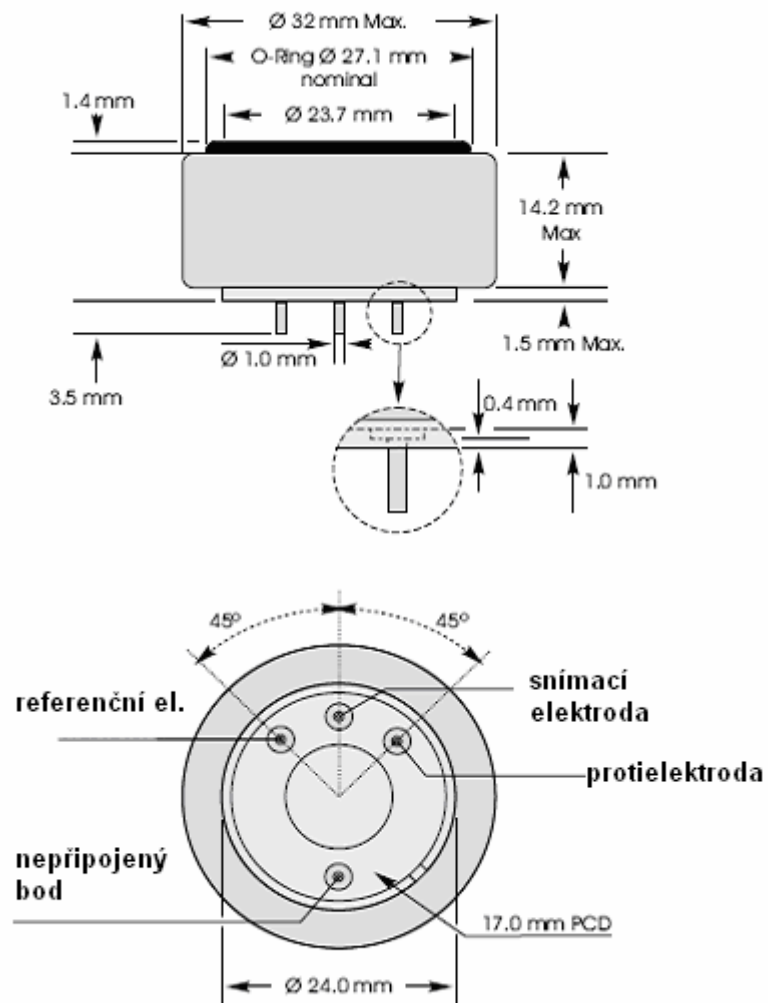
Technické parametry:

Běžný rozsah	0-5 %
Minimální rozlišení	0,05% CH ₄ v nule, 0.1% z rozs.
Přesnost	0,1 % vol CH ₄ +4% z konc.
Rozsah teplot	/-20°C do +50%
Tlakový rozsah	700-1300 mBar s komp.
T90 čas odezvy	< 35s
Relativní vlhkost	0,99% RH

Tab. 4 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace CH₄**4.4 Snímač H₂**

Snímače koncentrace s analogovým výstupem 4-20 mA slouží ke kontinuálnímu měření koncentrace plynů a par na úrovni hygienických a bezpečnostních limitů. Měřicím prvkem je elektrochemický (GTE) nebo katalytický (GTC) senzor. Výstupní proud 4-20 mA je až na výjimky lineárně úměrný koncentraci ve sledovaném prostředí.

Snímače vyžadují napájení 15 - 24 Vss. K napájení a zpracování výstupního signálu slouží ústředny ASIN G2, G8 a DL8. Podle způsobu použití snímačů je možno volit mezi prostorovým a kanálovým provedením. Kanálové provedení má senzor umístěn ve stonku o standardní délce 150 mm, který se do kanálu upevňuje speciální přírubou. Prostorové provedení má senzor umístěný přímo na snímači a upevňuje se na zeď. Expozice senzorů v koncentracích vyšších vede ke zkrácení životnosti, nadměrná koncentrace může způsobit i nevratné poškození (neplatí pro GTC). Sledování nízkých koncentrací v pracovním prostředí nebo v technologických procesech. Pro svou vysokou citlivost a selektivitu jsou tyto snímače vhodné zvláště pro měření hygienických koncentrací.

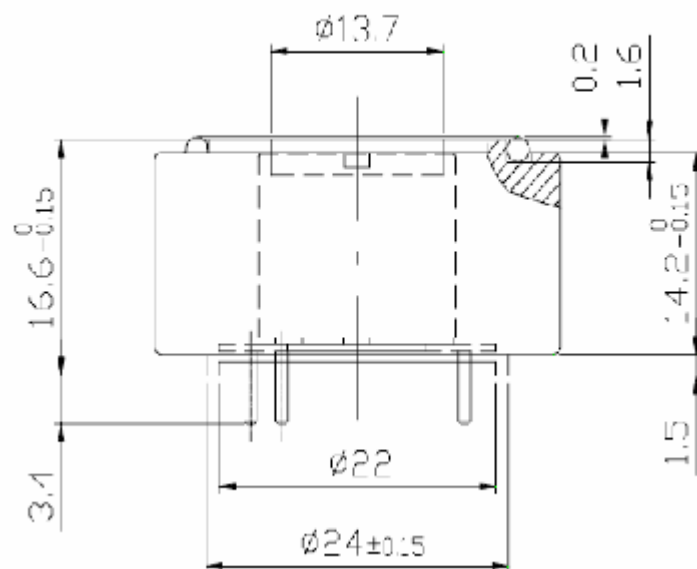
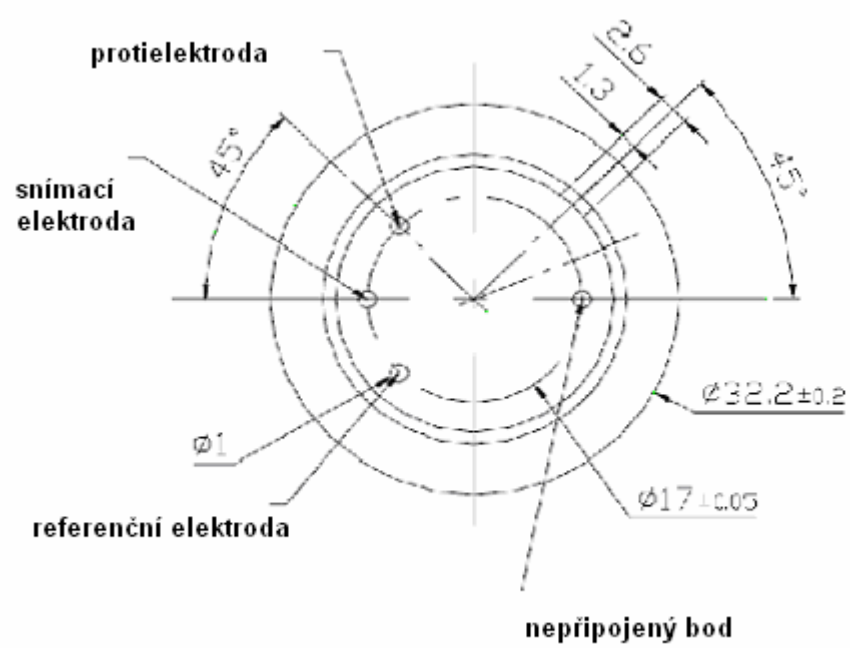
Obr. 22 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace H_2

Technické parametry:

Běžný rozsah	0-1000 ppm
Max. rozlišení	1000 ppm
Životnost senzoru	2 roky
Výstupní signál	0,03- 0,01 $\mu\text{A/ppm}$
Rozlišení	2 ppm
Rozsah teplot	/-20/-40°C
Tlakový rozsah	/+/- 10%
Tlakový koeficient	0,009+/-0.003% signál/mBar
T90 čas odezvy	<50 s
Relativní vlhkost	15-90%
Max. vychýlení nul. bodu	/-35 ppm
Doporučený zat. odpor	10 Ω

Tab. 5 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace H₂**4.5 Snímač NH₃**

Detektory řady GD jsou dvouúrovňové detektory s dvěma logickými výstupy, řešenými jako otevřený kolektor tranzistoru typu NPN. V obvodu kolektoru je zařazen odpor, který chrání tranzistor proti případnému poškození vnějším napětím. V klidovém stavu poskytuje detektor proud 10 - 15 mA, který při dosažení nastavené úrovně koncentrace klesne na nulu. Jako měřicí prvek je použit polovodičový (GDS) nebo elektrochemický (GDE) senzor. Detektory se dodávají v provedení normálním, těžkém a do prostředí s nebezpečím výbuchu, zóna 1. K napájení detektorů napětím 9 až 12 V_{ss}, resp. 12 - 15 V_{ss} u provedení těžkého a Ex, slouží ústředny řady ASIN GDU, které vyhodnocují signály detektorů, zobrazují je a reagují na dosažení nastavených úrovní koncentrace světelným signálem a změnou polohy dvou přepínacích relé.



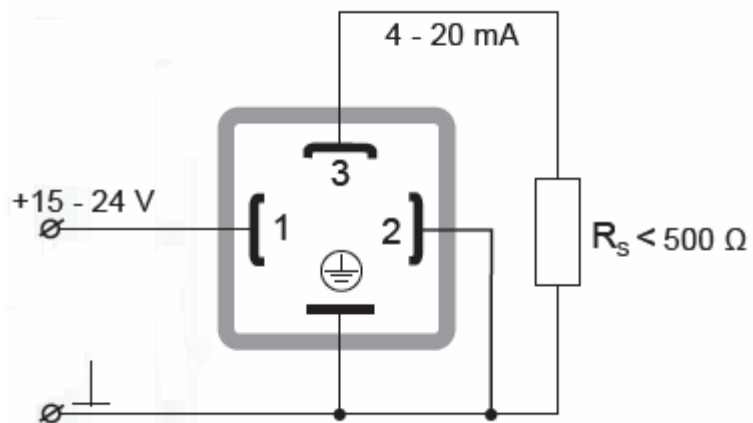
Obr. 23 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace NH_3

Technické parametry:

Rozsah měření	0-5000 ppm
Citlivost	4 nA/ppm +- 2nA/ppm
Nulový proud (20°C)	<+- 100 nA, typicky 40 nA
Doba odezvy(20°C)	< 50 ppm, typicky 20 ppm
Linearita	700-1300 mBar s komp.
Čas odezvy(20°C)	t50<30s vyp. z 5min. doby vystavení t90<90s vyp. z 5min. doby vystavení
Relativní vlhkost	15-90%RH
Teplotní rozsah	/-20°C do +40°C

Tab. 6 parametry senzoru pro měření koncentrace NH₃**4.6 Snímač CO₂**

GTO CO₂ je snímač koncentrace oxidu uhličitého s výstupem 4-20 mA. Standardně se dodává s rozsahem 0 - 5 %. Měřicím prvkem je infračervený senzor. Vstup napájecího napětí 24 V_{ss} a výstup proudového signálu je řešen přes konektor DIN 43650. Výstupní signál 4 - 20 mA není lineární - má logaritmický průběh. Snímače s infračerveným senzorem vynikají vysokou selektivitou a spolehlivostí. Jsou určeny především k monitorování úrovně koncentrace CO₂ v pracovním prostředí, řízenému větrání shromažďovacích místností, v klimatizaci a k řízení skleníkové či ochranné atmosféry, lze je však použít i v technologických procesech.

Obr. 24 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace CO₂**Technické parametry:**

Senzor	infračervený
Měřicí rozsah	0 - 5 %
Přesnost měření	5% f.s.
Doba náběhu po startu	max. 30 min.
Rychlost odezvy 90%	20 s
Klimatická odolnost	-10 až 40 °C
Životnost senzoru	min. 4 roky
Platnost kalibrace	1 rok
Napájení	24 Vss
Výstupní signál	4 ÷ 20 mA

Tab. 7 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace CO₂

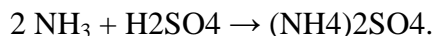
5 AMONIAK: JEHO VLASTNOSTI A VLIV NA OKOLÍ

5.1 Amoniak NH₃

5.1.1 Vlastnosti

Amoniak se velmi dobře rozpouští ve vodě, a to při 0° 1148 cm³ v 1 cm³ vody, za vzniku zásaditého roztoku, který se nazývá čpavek. Výsledný roztok je silně zásaditý a nazývá se taky "hydroxid amonný". Tohle označení je však poněkud nesprávné, jelikož molekula „NH₄OH“ neexistuje. Neexistence molekuly „NH₄OH“ je v souladu s faktem, že amoniak je Bronstedtova, nikoli Arrheniova zásada. Zásaditý charakter amoniaku je tudíž podmíněn jeho schopností vázat proton vodíka H⁺, a ne tvořením hydroxidových iontů OH⁻ v průběhu reakce NH₃ + H₂O → NH₄⁺ + OH⁻ (dle této reakce reagují pouze 4 z 1000 molekul amoniaku). Správné označení vodního roztoku amoniaku je tudíž NH₃(aq).

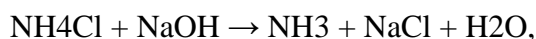
S kyselinami reaguje za vzniku amonných solí, např. s kyselinou sírovou vytváří síran amonný:



Amonné soli silných kyselin (např. kyseliny sírové) reagují v roztoku slabě kyselou, protože hydroxid amonný je jen velmi slabou zásadou.

5.1.2 Příprava a výroba

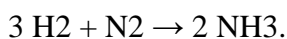
Amoniak vzniká reakcí amonných solí se silnými hydroxidy, např. působením hydroxidu sodného na chlorid amonný:



případně tepelným rozkladem uhličitanu amonného:



Průmyslově se vyrábí katalytickým slučováním dusíku a vodíku (jako katalyzátor se používá houbové železo) za vysokého tlaku (20 až 100 MPa) a vysoké teploty (nad 500 °C):



Přestože je tato reakce exotermní, probíhá bez přítomnosti katalyzátorů velmi pomalu.

5.1.3 Použití

Kapalný amoniak se používá jako chladicí médium v absorpční chladničce. V kapalném stavu také slouží jako rozpouštědlo používané v anorganické chemii. Například sodík se v kapalném amoniaku rozpouští za vzniku modré kapaliny (solvatovaný elektron). Též se pomocí něho vyrábí led na zimních stadionech. Amoniak je klíčovým meziproduktem při výrobě kyseliny dusičné, umělých hnojiv a mnohých výbušnin a organických barviv. Dříve se užíval jako čichací sůl při nevolnosti.

5.2 Amoniak a plasty

5.2.1 Chemicky odolné plasty vůči amoniaku

Materiál	Vlastnosti pro teplotu (°C)	min. teplota (°C)	max. teplota (°C)	odolnost
PC	20	-100	135(140)	odolný
PE	50	-40	80(90)	odolný
PMMA	50	-40	85(90)	odolný
PP	50	-10	120(140)	odolný
PS	50	-10	70(80)	odolný
FEP	50	-200	205	odolný
PFA	50	-200	260	odolný
PTFE	50	-200	260	odolný

Tab. 8 Odolnost plastů vůči čpavku

PC -	polykarbonát
PE -	polyethylén
PMMA -	polymethylmetakrylát
PP -	polypropylén
PS -	polystyrén
FEP -	tetrafluoroethylén-perfluoropropylén-teflon
PFA -	perfluoroethylén-teflon
PTFE -	teflon

5.3 Tlakové láhve

Kalibrační plyn NH_3 se podle požadavků nejčastěji plní do 2, 5, 10l tlakových lahví s plnicím tlakem 150 bar. Dodací lhůta těchto lahví se pohybuje kolem 4-8 týdnů. Zaručená stabilita je 12 měsíců. Ceny těchto náplní se pohybují od 5950kč (bez DPH) dle množství směsi v láhvi.



Obr. 25 Tlakové láhve pro NH_3

5.4 Redukční ventily

Pro výše uvedené tlakové láhve se nejčastěji používají následující redukční ventily:

5.4.1 SPETRO LAB FM 51



Obr. 26 Redukční ventil SPETRO LAB FM1

Jedná se o jednostupňový lahvový redukční ventil pro korozivní a jedovaté plyny a plynné směsy s korozivními složkami do čistoty 6.0 pro vědu a výzkum. Cena tohoto ventilu se pohybuje kolem 12900 Kč bez DPH.

Technické parametry:

Max.výstupní tlak PV v bar	200(300)
Max. průtok (Nm ³ /h)	4/10/20/50/100/150/200
materiál tělesa	v závislosti od výstupního tlaku a druhu plynu
materiál membrány	poniklovaná mosaz
připojení vstupního tlaku	podle mezinárodních norem typu plynu
připojení výstupního tlaku	1/4" - 18 NPT vnitřní
hmotnost v kg	1,2
objednávací údaje	uvést druh plynu a výstupní tlak
příslušenství	dávkovací ventil VM6, ponikl. mosaz
	průtokoměr FL M 32, ponikl. mosaz
	kontaktní manometr FM/FE

Tab. 9 Technické parametry redukčního ventilu SPETRO LAB FM 51

5.4.2 SPECTRO LAB FM 52exact



Obr. 27 Redukční ventil SPETRO LAB FM2exact

Jedná se o jednostupňový lahvový redukční ventil pro korozivní a jedovaté plyny a plynné směsy s korozivními složkami do čistoty 6.0 pro vědu a výzkum. Používá se při potřebě stabilního výstupního tlaku a při nízkých výstupních tlacích. Tento redukční ventil se vyznačuje extrémně vysokou přesností regulace použitím technologie „exact“. Cena tohoto ventilu se pohybuje kolem 15900 Kč bez DPH.

Technické parametry:

Max.výstupní tlak PV v bar	200(300)
Max. průtok (Nm ³ /h)	1,5/4/10/20
materiál tělesa	v závislosti od výstupního tlaku a druhu plynu
materiál membrány	poniklovaná mosaz
připojení vstupního tlaku	podle mezinárodních norem typu plynu
připojení výstupního tlaku	1/4" - 18 NPT vnitřní
hmotnost v kg	1,2
objednávací údaje	uvést druh plynu a výstupní tlak dávkovací ventil VM6, ponikl. mosaz
příslušenství	průtokoměr FL M 32, ponikl. mosaz
	kontaktní manometr FM/FE

Tab. 10 Technické parametry redukčního ventilu SPETRO LAB FM 52exact

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 ÚVOD

V praktické části této diplomové práce se budeme zabývat ověřením vlastností a funkčnosti elektrochemického senzoru pro měření koncentrace NH_3 . Pro naše účely jsme pořídili senzor NH_3 od firmy Citytech (blokové schéma a technické parametry viz kapitola 4.5). Pro samotné ověření senzoru musíme sestavit vhodný měřicí okruh. Dále jsme řešili vhodné prostředí pro umístění senzoru, elektronický obvod a výrobu plošného spoje. Dále jsme museli odvodit vzorec pro určení koncentrace připravovaného roztoku pro ověření funkčnosti senzoru. Po získání tohoto vzorce byl vytvořen program pro usnadnění výpočtu v programu EXCEL. V poslední části budeme testovat senzor na předem připraveném roztoku a vyhodnocení výsledků.

6.1 Návrh měřicího okruhu

Pro ověření vlastností senzoru musíme sestavit vhodný měřicí okruh. Během zpracovávání této diplomové práce jsme řešili spoustu variant tohoto měřicího okruhu. Jako nejlepší se jevila varianta, kde jsme chtěli použít předem připravený kalibrační plyn v tlakové lahvi. Z tohoto řešení nakonec sešlo, protože doba dodání tohoto plynu se pohybuje kolem 6-8 týdnů. Nakonec jsme vybrali následující měřicí okruh: Měřicí okruh se skládá z tlakové láhve obsahující N_2 , která je opatřena redukčním ventilem. Pomocí tohoto ventilu jsme kalibrovali průtokoměr na požadovanou hodnotu. Dále pak to byl průtokoměr, reaktor, termostat, senzor a promívačka, která bude obsahovat 0,1N H_2SO_4 . Na počátku si musíme připravit roztok $NH_4OH + H_2O$ a 0,1N H_2SO_4 a to následujícím způsobem:

Příprava 0,1N H_2SO_4 : Na přípravu 1l 0,1N H_2SO_4 je potřeba navážit 3g 95% kyseliny H_2SO_4 a doplníme do 1l H_2O . Po přípravě tohoto roztoku je potřeba provést faktorizaci. Faktorizace se provádí pomocí $KHCO_3$, který se zředí s 50ml H_2O a přidají se 2-3 kapky methyl oranže.

$$m_{KHCO_3} = \frac{s \cdot f \cdot N \cdot M_{KHCO_3}}{V} = \frac{20 \cdot 0,1 \cdot 100,1}{1000} = 0,2 \text{ g } KHCO_3 \quad - \text{ výpočet navážky } KHCO_3$$

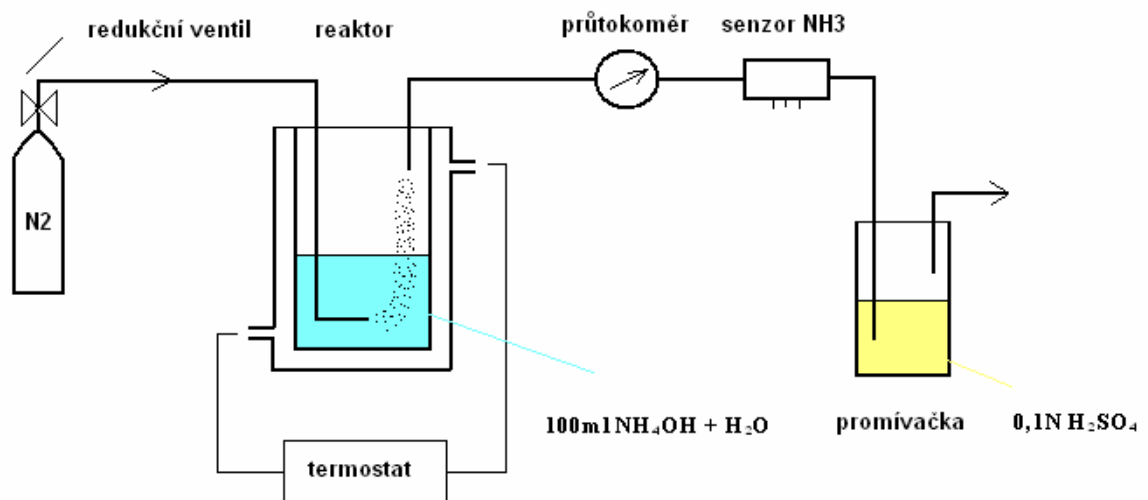
$$f_1 = \frac{m_{KHCO_3} \cdot V}{s \cdot N \cdot M_{KHCO_3}} = \frac{0,2 \cdot 1000}{19,2 \cdot 0,1 \cdot 100,1} = 1,042 \quad - \text{ výpočet faktoru}$$

kontrola:

$$f_2 = \frac{m_{KHCO_3} \cdot V}{s \cdot N \cdot M_{KHCO_3}} = \frac{0,2 \cdot 1000}{19,4 \cdot 0,1 \cdot 100,1} = 1,0309$$

průměr:

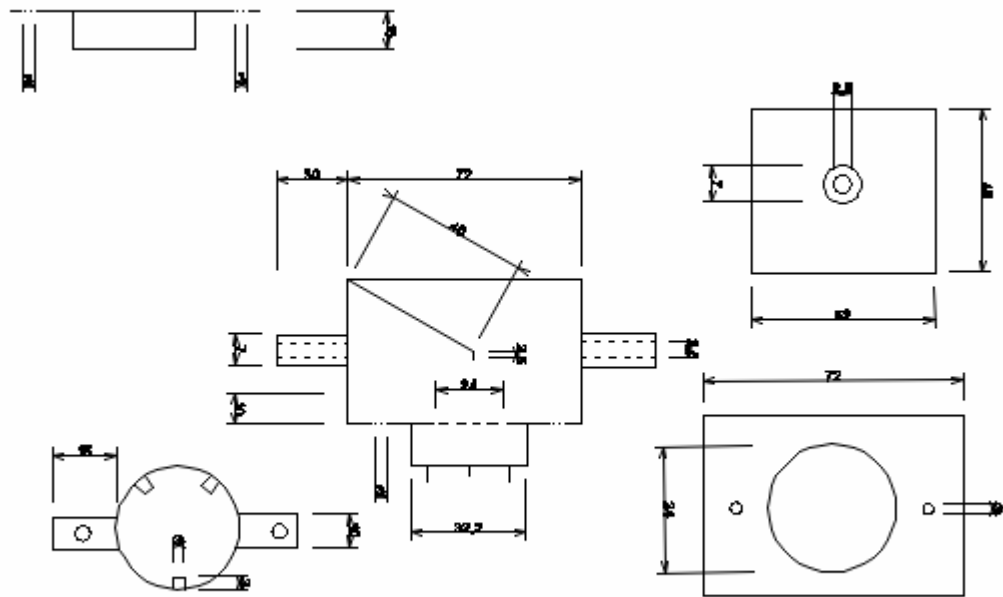
$$f = \frac{f_1 + f_2}{2} = \frac{1,042 + 1,0309}{2} = \underline{\underline{1,036}}$$



Obr. 28 Blokové schéma měřící aparatury

6.2 Zařízení pro umístění senzoru

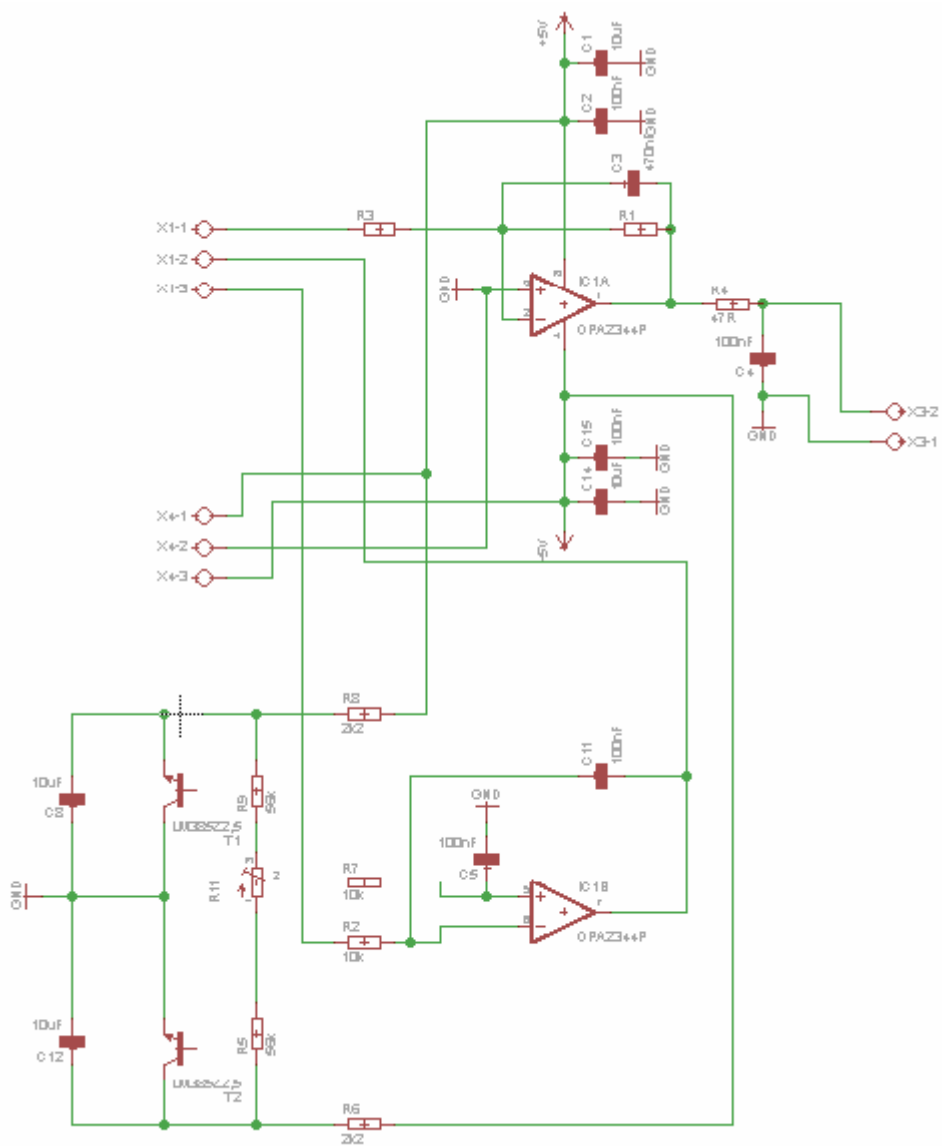
V další fázi jsem měl za úkol navrhnout a zkonstruovat zařízení pro umístění senzoru. Jedná se o kvádřovitou „komoru“. Při výběru materiálu bylo důležité brát v úvahu reakce NH_3 s jednotlivými materiály. V úvahu připadlo použití hliníku nebo nerezové oceli. Na naše zařízení jsem použil nerezovou ocel tloušťky 2mm. Návrh byl realizován v programu *HyCad*.



Obr. 29 Návrh zařízení pro umístění senzoru

6.3 Výroba plošného spoje pro napájení senzoru

K pořízenému senzoru bylo dodáno blokové schéma, které bylo předěláno tak, aby bylo možno podle něho vytvořit elektronický obvod. Dle tohoto schématu jsem pořídil součástky potřebné pro vytvoření plošného spoje. Součástky jsem napájel na DPS. V poslední fázi jsme daný obvod oživil, proměřili a ověřili funkčnost. Elektronický obvod byl vytvořen v programu *Eagle*.



Obr. 30 Blokové schéma el. obvodu senzoru

6.4 Odvození vztahu pro výpočet koncentrace roztoku NH₄OH

Pro ověření funkčnosti senzoru musíme navrhnout vztah pro výpočet koncentrace roztoku NH₄OH. Na výstupu senzoru provedeme titraci pomocí louhu sodného a srovnáme hodnoty koncentrací a tudíž přesnost s jakou senzor měří.

$$5000 \text{ ppm} \Rightarrow \frac{5 \cdot 10^{-6} \cdot \rho \cdot 10^3}{1} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{kg}} \quad - \text{ max. měřicí rozsah senzoru}$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P \cdot V = \frac{m}{M_{\text{NH}_3}} \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{R \cdot T}{M_{\text{NH}_3}}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$P = \rho \cdot \frac{R \cdot T}{M_{\text{NH}_3}} \Rightarrow \rho = \frac{P \cdot M_{\text{NH}_3}}{R \cdot T}$$

- vztah pro výpočet hustoty potřebný pro určení tlaku:

kontrola jednotek:

$$\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

a_i

i = NH₃

$$c_i = \frac{m_i}{V} = \frac{a_i \cdot m}{V} = a_i \cdot \rho \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$a_i = \frac{c_i}{\rho}$$

$$c_i = \frac{P_i \cdot M_{\text{NH}_3}}{R \cdot T}$$

$$P_i = c_i \frac{R \cdot T}{M_{\text{NH}_3}} [\text{Pa}]$$

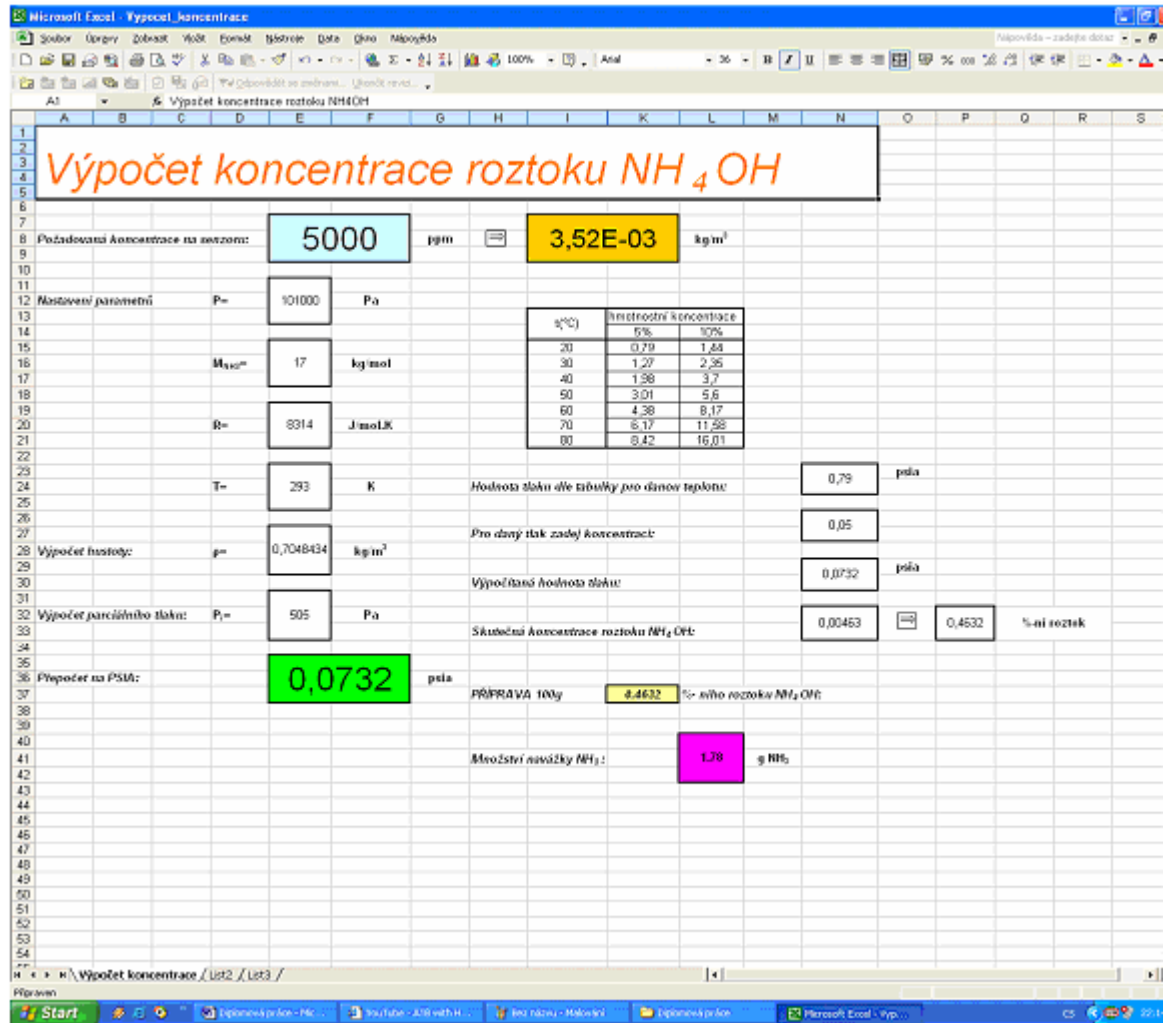
- parciální tlak NH_3 v Pa, který se převede na PSIA a pomocí tabulky určíme koncentraci

100 = H_2O + NH_3 - celková bilance

$m_{\text{NH}_3} = \frac{x}{a_{\text{NH}_3}}$ - množství NH_3 v H_2O tvořící 100g roztoku.

6.5 Program pro výpočet koncentrace roztoku NH₄OH

Pro usnadnění práce s výpočty pro jednotlivé hodnoty koncentrace a teploty jsem vytvořil v programu *excel* vzorce pro výpočet koncentrace a množství NH₃ ve vodě.



Obr. 31 Program pro výpočet koncentrace roztoku a množství navážky NH₃

7 OVĚŘENÍ FUNKČNOSTI SENZORU NH₃

Po sestavení jednotlivých komponentů měřicí aparatury, přípravě potřebných roztoku a zapojení snímače nyní ověříme reakce senzoru na NH₃.

7.1 Měření č.1

Teplota v laboratoři: 25,2°C

Reaktor: 100ml 0,46%-ní roztok NH₄OH + H₂O

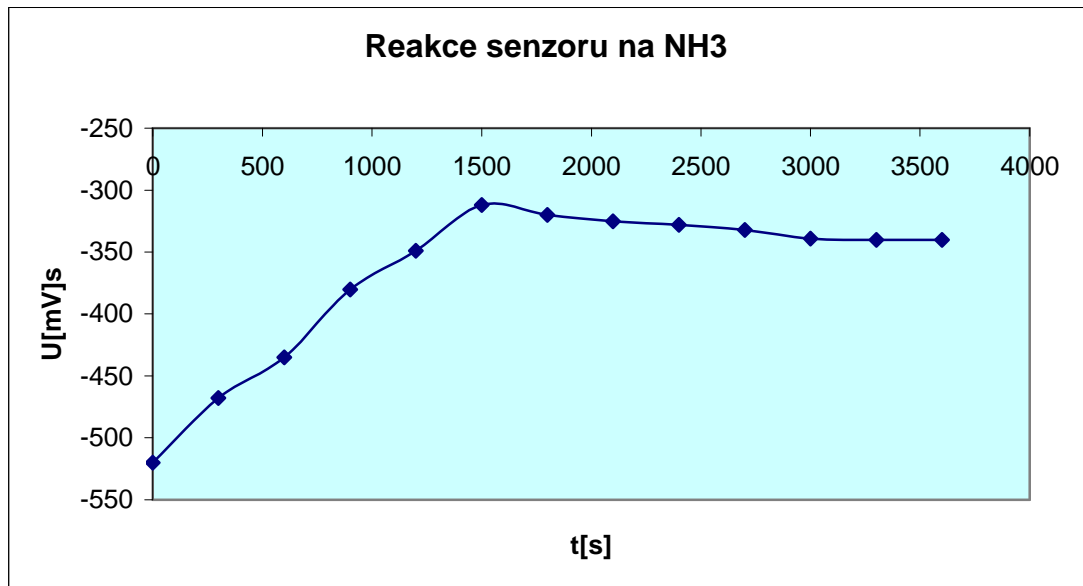
Průtok: průtokoměr byl kalibrován na rozdíl 70mm, což odpovídá průtoku 2,69ml/s

Termostat: 30°C-40°C

Měření pro 30°C:

číslo měř.	t	U
	[s]	[mV]
1	0	-520
2	300	-468
3	600	-435
4	900	-380
5	1200	-349
6	1500	-312
7	1800	-320
8	2100	-325
9	2400	-328
10	2700	-332
11	3000	-339
12	3300	-340
13	3600	-340

Tab. 11 Naměřené hodnoty pro 30°C

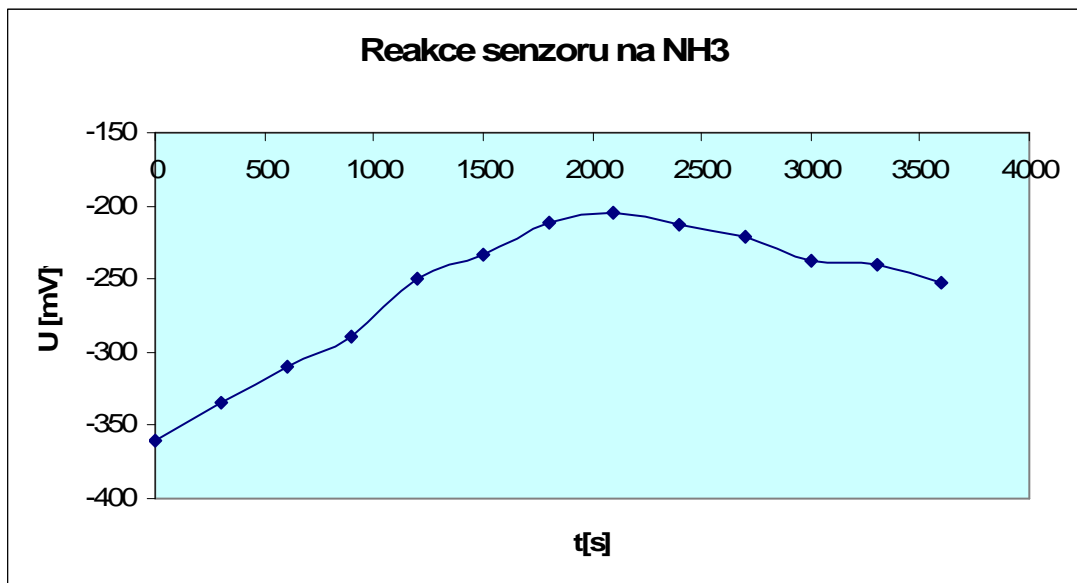
Graf č.1 Reakce senzoru na NH₃ při 30°C

Po 60 minutách jsem změnil teplotu na termostatu z 30°C na 40°C.

Měření pro 40°C:

číslo měř.	t	U
	[s]	[mV]
1	0	-361
2	300	-335
3	600	-310
4	900	-290
5	1200	-250
6	1500	-233
7	1800	-211
8	2100	-204
9	2400	-213
10	2700	-221
11	3000	-237
12	3300	-240
13	3600	-252

Tab. 12 Naměřené hodnoty pro 40°C

Graf č.3 Reakce senzoru na NH₃ při 40°C

7.2 Měření č.2

Teplota v laboratoři: 27,2°C

Reaktor: 100ml 0,46%-ní roztok NH₄OH + H₂O

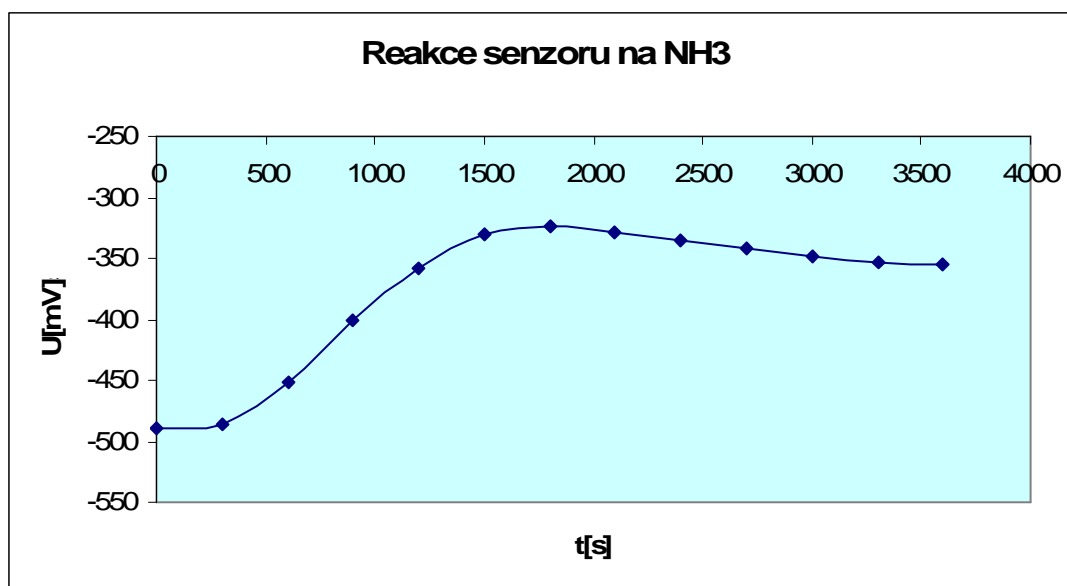
Průtok: průtokoměr byl kalibrován na rozdíl 70mm, což odpovídá průtoku 2,69ml/s

Termostat: 30-40°C

Měření pro 30°C:

číslo měř.	t	U
	[s]	[mV]
1	0	-489
2	300	-486
3	600	-451
4	900	-401
5	1200	-358
6	1500	-330
7	1800	-324
8	2100	-329
9	2400	-336
10	2700	-341
11	3000	-349
12	3300	-353
13	3600	-355

Tab. 13 Naměřené hodnoty pro 30°C

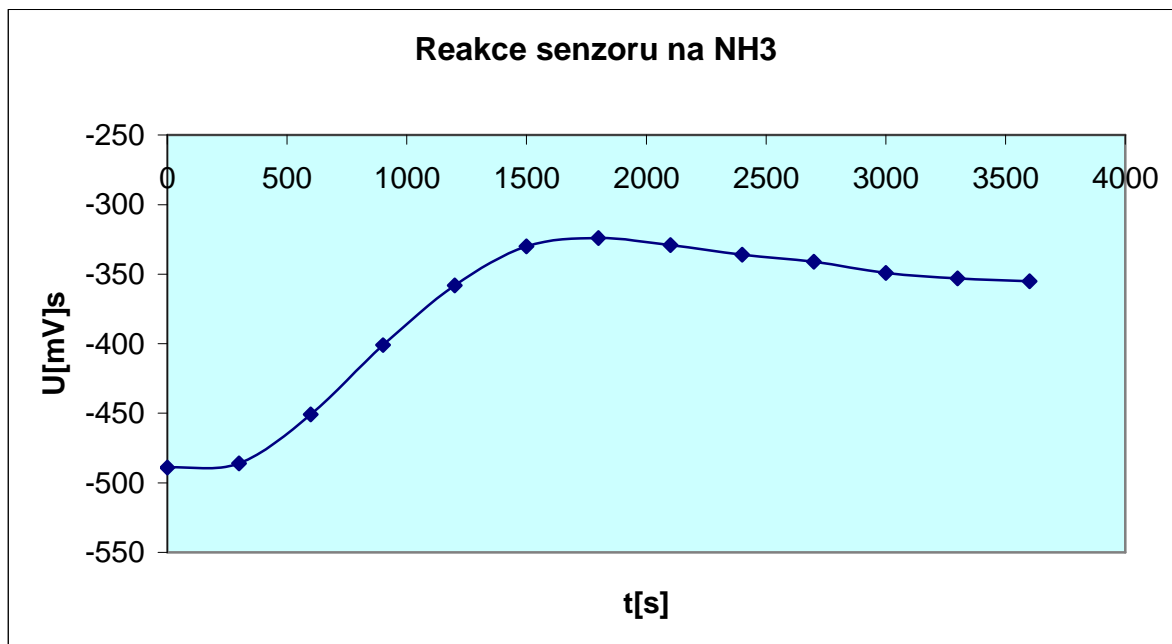
Graf č.3 Reakce senzoru na NH₃ při 30°C

Po 60 minutách jsem změnil teplotu na termostatu z 30°C na 40°C.

Měření pro 40°C:

číslo měř.	t	U
	[s]	[mV]
1	0	-418
2	300	-410
3	600	-403
4	900	-392
5	1200	-378
6	1500	-364
7	1800	-352
8	2100	-347
9	2400	-341
10	2700	-352
11	3000	-361
12	3300	-363
13	3600	-365

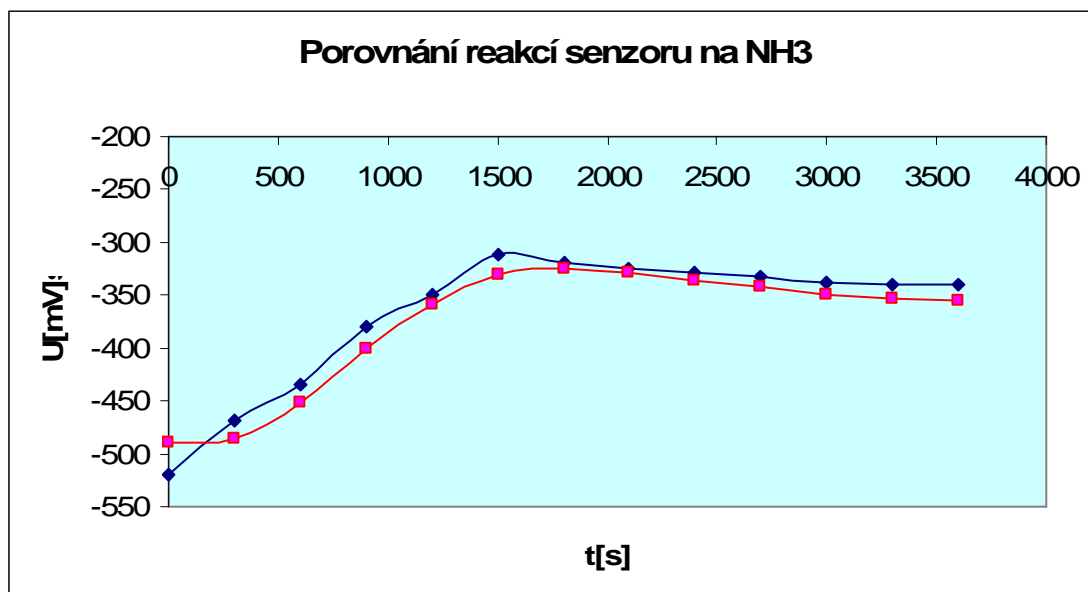
Tab. 14 Naměřené hodnoty pro 40°C

Graf č.4 Reakce senzoru na NH₃ při 40°C

7.3 Porovnání výsledků

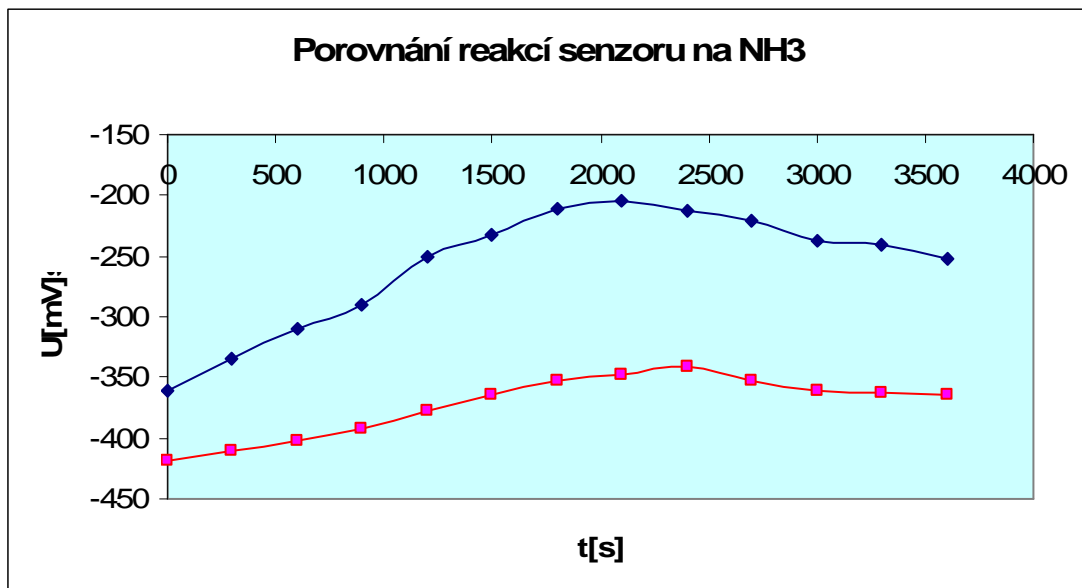
číslo měř.	t	U	
	[s]	[mV]	
1	0	-520	-489
2	300	-468	-486
3	600	-435	-451
4	900	-380	-401
5	1200	-349	-358
6	1500	-312	-330
7	1800	-320	-324
8	2100	-325	-329
9	2400	-328	-336
10	2700	-332	-341
11	3000	-339	-349
12	3300	-340	-353
13	3600	-340	-355

Tab. 15 Porovnání naměřených hodnot pro 30°C

Graf č.5 Porovnání reakcí senzoru na NH₃ při 30°C

číslo měř.	t	U	
	[s]	[mV]	
1	0	-361	-418
2	300	-335	-410
3	600	-310	-403
4	900	-290	-392
5	1200	-250	-378
6	1500	-233	-364
7	1800	-211	-352
8	2100	-204	-347
9	2400	-213	-341
10	2700	-221	-352
11	3000	-237	-361
12	3300	-240	-363
13	3600	-252	-365

Tab. 16 Naměřené hodnoty pro 40°C

Graf č.6 Porovnání reakcí senzoru na NH₃ při 40°C

7.4 Zhodnocení

Hlavním cílem tohoto měření bylo ověřit funkčnost elektrochemického senzoru pro měření koncentrace NH₃, což se mně podařilo. Z porovnání výsledků je patrné, že senzor při 30°C reagoval téměř totožně. Při 40°C jsou výsledky mírně odlišné, což může být způsobeno pomalejší reakcí na změnu teploty. Také se domnívám, že tyto změny mohou být způsobeny rozdílnými počátečními podmínkami. Pro ověření činnosti senzoru bude potřeba v budoucnu provést více měření a to jak pro různé koncentrace roztoků, tak pro různé teploty a počáteční podmínky měření.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývá elektrochemickými senzory. V první části jsem se zabýval metodami pro měření složení a vlastností plynů jako jsou, infračervená fotometrie, chemická luminiscence, kolorimetrie, elektrická vodivost, plynová chromatografie, termální vodivost, ultrafialová/viditelná fotometrie, iontová pohyblivostní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie. V další fázi jsem popsal druhy elektrochemických senzorů jako jsou pellistory, detekční trubice, papírové pásy a dozimetry, detektory zachycující elektrony, plamenový ionizační detektor, plamenový fotometrický detektor, plamenový teplotní detektor, paramagnetický kyslíkový analyzátor, fotoionizační detektor a polovodičové senzory a dále jsem popsal vybrané elektrochemické senzory pro měření NH_3 , CO , O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2 . V závěru teoretické části jsem se věnoval čpavku, jeho uskladnění, použití a vlastnostem. V praktické části jsem měl za úkol provést vzorové ověřování na sestavě. Byl pořízen senzor NH_3 3E 5000 SE od firmy SenzoriC. Ještě před samotným měřením jsem musel provést následující kroky: navrhnout vhodný měřicí okruh, zařízení pro umístění senzoru, odvození vztahu pro výpočet koncentrace roztoku, vytvoření programu pro výpočet koncentrace a v neposlední řadě sestavení elektronického obvodu daného senzoru. Nakonec se mi podařilo splnit všechny výše uvedené kroky a s daným senzorem provést měření na sestavě. Senzor se ukázal jako funkční, ale pro kontrolu bude v budoucnu nutné provést více měření.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

This diploma thesis deals with electrochemical sensors. At first parts I dealt with methods for measurement constitution and feature of gases as: infra-red(IR) photometry, chemiluminescence, colourimetry, electrical conductivity, gas chromatography, ion mobility spectrometry, mass spectrometry, thermal conductivity, ultra-violet/ visible photometry (spectrometry), open-path measurement systems. At next phase I described sorts of electrochemicals sensors as: pellistors, detector tubes, paper tapes and dosimeter badges, electron capture detectors, flame ionisation detector, flame photometric detector, flame temperature analyser, paramagnetic oxygen analyser, photo-ionisation detector, semiconductor sensors and then I described chosen electrochemical sensors for measurement of NH_3 , CO , O_2 , CO_2 , CH_4 , H_2 . At the close of theoretic part I paid attention to ammonia, its stowage, using and features. At practical part I had as one's task carry out exemplary checking in group. There was shaved horse the sensor NH_3 3E 5000 SE from company SensoriC. Before himself measurement I had to carry out next steps: suggest acceptable measuring circle, arrangement for placing sensor, pedigree relation for calculation strenght of solution, creation programme for calculation of concentration and last but not least to design circuit the sensor. At the end all height circumscribed steps succeeded me to realize and with given to sensor to take measurement on system. The sensor showed as functional, but for verification will be in future necessary to take more measurements.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Sira Technology limited. Gas detector selection and calibration guide: London EC1R 0ET.
- [2] DYER, S., A. Survey of instrumentation and measurement. John Wiley and Sons, 2001, s. 1096. ISBN 0-471-39484-X.
- [3] CHUDÝ, V. a kol. Meranie technických veličin. Bratislava: STU, 1999. ISBN 80-227-1275-2.
- [4] ĎAĎO, S.-KREIDL, M.: Senzory a měřící obvody. Praha: ČVUT, 1996
- [5] HRUŠKA, F Technické prostředky automatizace IV. Snímače, převodníky, regulatory, průmyslová výpočetní technika, ovládací jednotky. Učební texty. 3.vyd. Zlín: UTB ve Zlíně, Květen 2005, s. 107. ISBN 80-7318-274-2.
- [6] HRUŠKA, F. Senzory pro systémy informatiky a automatizace. Učební texty. 1. vyd. Zlín: UTB ve Zlíně, Prosinec 2007, s. 177. ISBN 978-80-7318-630-2.
- [7] web stránky firmy Edinburgh Sensors, Gascard, SensoriC.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhelnatý
NH ₃	amoniak
H ₂ O	voda
N ₂	dusík
O ₂	kyslík
H ₂	vodík
Ppm	parts per milion
Ppb	parts per bilion
IR	infračervené
UV	ultrafialové
Psia	parts square inch absolutny
PC	polykarbonát
PE	polyethylén
PMMA	polymethylmetakrylét
PP	polypropylén
PS	polystyrén
FEP	tetrafluoroethylén-perfluoropropylén-teflon
PFA	tetrafluoroethylén-perfluoropropylén-teflon
PTFE	teflon

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Blokové schéma jednoduchého dvou elektrodového elektrochemického senzoru.....	10
Obr. 2 Blokové schéma tří elektrodového elektrochemického senzoru.....	12
Obr. 3 Blokové schéma typického kapalného elektrolytu u kyslíkového senzoru.....	13
Obr. 4 Blokové schéma pevného elektrolytu u kyslíkového senzoru	16
Obr. 5 IR spektrum absorpce oxidu uhelnatého a methanu	19
Obr. 6 Blokové schéma základního fotometru.	20
Obr. 7 Blokové schéma chemiluminiscenčního analyzátoru	22
Obr. 8 Blokové schéma částí plynového chromatografu	24
Obr. 9 Oddělení binární směsi složek A a B procházejících sloupcem	25
Obr. 10 Blokové schéma hmotnostního spektrometru.....	28
Obr. 11 Blokové schéma tepelně-vodivostního senzoru.....	30
Obr. 12 Blokové schéma typického pelistoru	34
Obr. 13 Detekční trubice s pumpičkou pro odběr vzorků.....	36
Obr. 14 Blokové schéma papírové pásky uložené v colourimetrickém zařízení.....	38
Obr. 15 Blokové schéma plamenového ionizačního detektoru	41
Obr. 16 Blokové schéma paramagnetického analyzátoru- typ činka.....	43
Obr. 17 Příčný řez fotoionizačním detektorem.....	46
Obr. 18 Blokové schéma polovodičového senzoru.....	48
Obr. 19 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace O ₂	50
Obr. 20 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace CO	52
Obr. 21 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace CH ₄	54
Obr. 22 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace H ₂	56
Obr. 23 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace NH ₃	58
Obr. 24 Blokové schéma senzoru pro měření koncentrace CO ₂	60
Obr. 25 Tlakové láhve pro NH ₃	63
Obr. 26 Redukční ventil SPETRO LAB FM1	64
Obr. 27 Redukční ventil SPETRO LAB FM2exact.....	65
Obr. 28 Blokové schéma měřící aparatury.....	69
Obr. 29 Návrh zařízení pro umístění senzoru	70
Obr. 30 Blokové schéma el. obvodu senzoru	71

Obr. 31 Program pro výpočet koncentrace roztoku a množství navážky NH_3 74

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Typické rozsahy elektrochemických senzorů pro jednotlivé prvky.....	14
Tab. 2 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace O ₂	51
Tab. 3 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace CO.....	53
Tab. 4 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace CH ₄	55
Tab. 5 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace H ₂	57
Tab. 6 parametry senzoru pro měření koncentrace NH ₃	59
Tab. 7 Technické parametry senzoru pro měření koncentrace CO ₂	60
Tab. 8 Odolnost plastů vůči čpavku.....	62
Tab. 9 Technické parametry redukčního ventilu SPETRO LAB FM 51	64
Tab. 10 Technické parametry redukčního ventilu SPETRO LAB FM 52exact.....	65
Tab. 11 Naměřené hodnoty pro 30°C	75
Tab. 12 Naměřené hodnoty pro 40°C	76
Tab. 13 Naměřené hodnoty pro 30°C	77
Tab. 14 Naměřené hodnoty pro 40°C	78
Tab. 15 Porovnání naměřených hodnot pro 30°C.....	79
Tab. 16 Naměřené hodnoty pro 40°C	80

SEZNAM PŘÍLOH

P1: CD-ROM obsahující diplomovou práci ve formátu PDF a DOC.