

Obecné principy měření koncentrací

A common tenet of the concentration measuring

Tomáš Marek

Bakalářská práce
2007



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
Ústav aplikované informatiky
akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Tomáš MAREK
Studijní program: B 3902 Inženýrská informatika
Studijní obor: Informační technologie
Téma práce: Obecné principy měření koncentrací

Zásady pro vypracování:

1. Na základě literatury nastudujte základní principy měření koncentrací.
2. Vypracujte přehled používaných metod měření koncentrací.
3. Proveďte dělení metod podle použitelného měřicího rozsahu a měřeného média.
4. Vyberte metody vhodné pro konstrukci senzorů pracujících v reálném čase

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tisková/elektronická

Seznam odborné literatury:

Webster, J.: The measurement, instrumentation, and sensors handbook, CRC Press, Boca Raton 1999

Hruška, F.: Technické prostředky automatizace IV., UTB ve Zlíně, 2001

Váňa, Jaroslav: Analyzátoři plynů a kapalin, SNTL, Praha 1967

Kalous, Vítězslav: Základy fyzikálně chemických metod, SNTL, Praha 1963

Horáková, Marta: Chemické a fyzikální metody analýzy vod, SNTL, Praha 1986

Voříšek, Jaroslav a kol.: Analytická chemie, SZN, Praha 1965

Brdička, Rudolf; Dvořák, Jiří: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha 1977

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lubomír Macků, Ph.D.

Ústav elektrotechniky a měření

Datum zadání bakalářské práce:

13. února 2007

Termín odevzdání bakalářské práce:

24. května 2007

Ve Zlíně dne 13. února 2007

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan



doc. Ing. Ivan Zelinka, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Práce se zabývá metodami měření koncentrací kapalných a plynných látek. Teoretická část obsahuje základní terminologii analyzátorů, jejich rozdělení a rozsah použití. Nalezneme zde průřez celou problematikou, od obecných výchozích principů a dříve používaných metod, přes metody, které se dodnes používají, až po nové trendy v měřicí technice. V části praktické jsou metody rozčleněny podle druhu použitého měřicího média a rozsahu měření. Dále zde nalezneme senzory používané v této oblasti měření, bez kterých bychom si v dnešní době měření koncentrace mohli jen stěží představit.

Klíčová slova: měření koncentrací, senzory, složení látek, metody měření

ABSTRACT

This paper represents the methods of the concentration measurement for liquid and the gaseous matters. The theoretic part of the paper includes the elementary terminology of analyzers, their apportionment and the dimension of the application. We can find here a section of the whole problems, from the common starting key-stone and methods, which were used in the past, through the methods, which you can use in this time, for the new trends in the measuring technique. In the practical part of the paper there are the methods, which are dispersed according to the kind of the applied measuring medium and according to the dimension of the measurement. We can find here the sensors, which are used in this part of the measuring. We would not imagine the measurement of the concentration without them in this time.

Keywords: concentration metering, sensors, formulizations, measurement methods

Chtěl bych poděkovat Ing. Lubomíru Macků za to, že se mi maximálně věnoval a byl mi nápomocen při tvorbě diplomové práce.

Motto:

S životem je to jako s hrou, nezáleží na tom, jak je dlouhá, nýbrž na tom, jak se hraje.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské 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 14.05.2007

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 ZÁKLADNÍ POJMY	11
1.1 TERMINOLOGIE PŘÍSTROJŮ	11
1.1.1 Analyzátor	11
1.1.2 Automatický analyzátor, samočinný analyzátor	11
1.1.3 Poloautomatický analyzátor	11
1.1.4 Indikátor	12
1.2 ZPŮSOBY VYJADŘOVÁNÍ KONCENTRACÍ	12
1.2.1 Váhové vyjadřování koncentrací	12
1.2.2 Objemové vyjadřování koncentrací	13
1.2.3 Zvláštní způsoby vyjadřování koncentrací	14
2 TRÍDĚNÍ ANALYZÁTORŮ	15
2.1 TRÍDĚNÍ AUTOMATICKÝCH ANALYZÁTORŮ PODLE ANALYZOVANÉ FÁZE	15
2.1.1 Analyzátor kapalin.....	15
2.1.2 Analyzátor plynů	15
2.1.3 Analyzátor pevných látek	16
2.2 TRÍDĚNÍ ANALYZÁTORŮ PODLE PRINCIPU ČINNOSTI.....	16
2.2.1 Analyzátor na principu fyzikálním	16
2.2.2 Analyzátor na principu fyzikálně chemickém	16
2.3 TRÍDĚNÍ ANALYZÁTORŮ PODLE ÚČELU POUŽITÍ	17
2.3.1 Analyzátor pro řízení výrobních procesů	17
2.3.2 Bilanční analyzátor	17
2.3.3 Zabezpečovací analyzátor.....	17
3 POŽADAVKY NA ANALYZÁTORY A VOLBA DRUHU ANALYZÁTORU	19
3.1 VŠEOBECNÉ POŽADAVKY	19
3.2 KONSTRUKČNÍ POŽADAVKY	19
3.3 VOLBA DRUHU ANALYZÁTORU	20
4 VYHODNOCOVÁNÍ MĚŘENÍ A VLIVY NA PŘESNOST ANALYZÁTORŮ	22
4.1 CHYBY MĚŘENÍ	22
4.1.1 Chyby vzniklé při vyhodnocování opakovaných měření konstantní veličiny	23
4.1.2 Chyby vzniklé při vyhodnocování výsledků měření závislosti jedné veličiny na veličiny druhé	24
4.2 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTICKÉ VELIČINY PŘÍSTROJŮ A ANALYZÁTORŮ.....	25
4.3 VLIVY PŮSOBÍCÍ NA PŘESNOST MĚŘENÍ ANALYZÁTORŮ	26
4.3.1 Vliv stavových veličin.....	26
4.3.2 Vliv doprovázejících komponent	27

5	POUŽÍVANÉ METODY MĚŘENÍ KONCENTRACÍ LÁTEK	28
5.1	REFRAKTOMETRIE	28
5.1.1	Index lomu.....	28
5.2	KOLORIMETRIE.....	30
5.2.1	Absorpce záření.....	30
5.3	POLARIMETRIE	32
5.3.1	Polarizované světlo	32
5.4	HMOTOVÁ SPEKTROMETRIE.....	33
5.4.1	Princip hmotové spektrometrie	33
5.5	POTENCIOMETRIE	34
5.5.1	Základní vztahy	35
6	METODY MĚŘENÍ KONCENTRACE KAPALIN.....	38
6.1	REFRAKTOMETRIE	38
6.1.1	Refraktometr s optickým hranolem a kompenzací teploty.....	38
6.1.2	Refraktometr podle Karrera a Orra	40
6.2	KOLORIMETRIE.....	41
6.2.1	Jednopaprskový kolorimetr s jedním zdrojem a detektorem záření.....	41
6.2.2	Dvoupaprskový kolorimetr s jedním zdrojem a detektorem záření	42
6.3	POLARIMETRIE	43
6.3.1	Lipichův polostínový polarimetr.....	43
7	METODY MĚŘENÍ KONCENTRACE PLYNŮ	44
7.1	HMOTOVÁ SPEKTROMETRIE.....	44
7.1.1	Hmotový spektrometr.....	44
7.1.2	Spektrometr M.S.2	45
7.2	KOLORIMETRIE.....	45
7.2.1	Dvoupaprskový kolorimetr s jedním zdrojem a jedním detektorem záření na principu kompenzační metody.....	45
7.2.2	Kolorimetr se dvěma detektory záření	46
II	PRAKTICKÁ ČÁST	48
8	DĚLENÍ METOD PODLE MĚŘENÉHO MÉDIA A ROZSAHU.....	49
8.1	PŘEHLED METOD PRO MĚŘENÍ KONCENTRACE KAPALNÉHO MÉDIA A JEJICH ROZSAH	49
8.2	PŘEHLED METOD PRO MĚŘENÍ KONCENTRACE PLYNNÉHO MÉDIA A JEJICH ROZSAH	50
9	VHODNÉ METODY PRO KONSTRUKCI SENZORŮ V REÁLNÉM ČASE	51
9.1	PŘEHLED METOD PRO KONSTRUKCI SENZORŮ V REÁLNÉM ČASE.....	51
9.2	VYBRANÉ SNÍMAČE V REÁLNÉM ČASE PRACUJÍCÍ NA TĚCHTO METODÁCH.....	51
9.2.1	Refraktometrický snímač	51
9.2.2	Chemické snímače – ISFET, ENFET, CHEMFET	53

ZÁVĚR	59
CONCLUSION	60
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	61
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
SEZNAM OBRÁZKŮ	64
SEZNAM TABULEK.....	65

ÚVOD

Snaha zhospodárnit technologické pochody vede k zavádění kontinuálních výrob. Modernizace a rozvoj různých výrob probíhá za náročných podmínek, klade značné požadavky na přesnost a spolehlivost. Látky se zpracovávají za vysokých tlaků, předepsané teploty, koncentrace, apod.

Důsledné využívání nejnovějších poznatků z oboru měřicí a regulační techniky vede ke zlepšování ekonomických a ekologických ukazatelů výroby. Každá výroba musí zachovávat určité výrobní podmínky, jinak dochází ke zhoršení jakosti výrobku, poklesu výroby.

Měřicí přístroje slouží jako podklad pro vyhodnocení výroby, ke zpětné kontrole, atd. Celkové vybavení provozů měřicími přístroji a automatizací musí být účelně voleno tak, aby poskytovalo celkový obraz o průběhu technologických procesů. Pro kontrolu složení látek ve fyzikální chemii pracují přístroje, které umožňují získávat nepřetržité informace o kvalitativních a kvantitativních změnách sledované látky.

Velký význam mají analyzátory složení látek, které pracují v krátkých časových intervalech. V odebraném vzorku zjišťují koncentraci sledovaných komponentů a výsledek ukazují nebo zapisují, popř. signalizují předem určené hranice.

Práce je zaměřena na téma měření koncentrace látek. Obsahuje přehled metod měření koncentrací látek, které se běžně používají v průmyslu. V poslední kapitole je pojednáno o senzorech, které pracují na principech těchto metod.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ZÁKLADNÍ POJMY

Tato kapitola má za úkol objasnit a osvětlit pojmy, se kterými se lze setkat. V první části kapitoly jsou stručně popsány druhy analyzátorů. V druhé části se seznámíme s vyjadřováním koncentrace jednotlivých složek.

1.1 Terminologie přístrojů

Terminologie automaticky nebo poloautomaticky pracujících analytických přístrojů je nejednotná. Proto je zde charakteristika variant těchto přístrojů.

1.1.1 Analyzátor

Pod obecným pojmem analyzátor rozumíme automaticky nebo poloautomaticky pracující měřicí zařízení, které udává kvantitativně nebo kvalitativně složení analyzované látky na základě fyzikálních nebo fyzikálně chemických změn. Činnost analyzátorů může být kontinuální nebo diskontinuální. Odběr vzorku je buď periodický, nebo plynulý, ruční nebo automatický. Výsledek analýzy je ukazován na stupnici nebo registrován, kritické hodnoty mohou být i signalizovány. Typickými analyzátory jsou např. přístroje založené na principu měření absorpce záření, tepelné vodivosti, magnetických vlastností, apod. K analyzátorům můžeme též řadit automaticky pracující viskozimetry, hustoměry, refraktometry apod., pokud jejich údaje charakterizují složení látek.

1.1.2 Automatický analyzátor, samočinný analyzátor

Uvedené názvy jsou synonyma a označují zařízení, které pracuje zcela automaticky, počínaje odběrem vzorku a konče výstupním signálem. Tyto přístroje mohou sloužit jako čidla regulátorů, popř. signalizačních zařízení, tzv. signalizátorů. Automatické analyzátory svými rozměry a váhou představují obvykle stabilní zařízení. Ke své činnosti vyžadují, až na několik málo výjimek, přívod pomocné energie, nejčastěji elektrické. Pracují většinou kontinuálně.

1.1.3 Poloautomatický analyzátor

Poloautomatický analyzátor je nižším stupněm automatického analyzátoru. Poloautomatický analyzátor obvykle vyžaduje ke své činnosti manuální zásahy, které buď spočívají

v periodickém přísunu analyzovaného vzorku, nebo v dodatečném vyhodnocování výsledku analýzy. Přístrojů tohoto druhu nelze používat jako čidel regulátorů. Poloautomatickým analyzátozem je např. chromatograf s ručním dávkováním vzorku, bez integrátoru.

1.1.4 Indikátor

Indikátor je určitým druhem poloautomatického analyzátozem. Pracuje nejčastěji diskontinuálně a vyžaduje ke své činnosti zpravidla ruční obsluhu. Často bývá řešen jako přístroj přenosný. Vzorky se většinou odebírají ručně a výsledek analýzy není registrován; může být buď ukazován na stupnici, nebo se musí odečítat pomocí grafů nebo jiných pomocných stupnic. Indikátor nemůže sloužit jako čidlo regulátoru. Požadavky na přesnost indikátorů bývají menší než u analyzátozem a hlavní důraz se klade na kvalitativní stránku rozboru spíše než na stránku kvantitativní. Jde především o rychlost a jednoduchost stanovení za použití pokud možno levného a snadno přemístitelného zařízení s jednoduchou manipulací. K indikátorům počítáme přenosné přístroje, jako jsou např. přístroje pro zjišťování netěsnosti různých zařízení, přístroje pro sledování koncentrace toxických nebo explozivních látek v ovzduší, založené na nejrůznějších principech. K indikátorům řadíme i tzv. průkazníkové trubičky. Vedle názvu indikátor se též používá označení detektor. Pod pojmem detektor však častěji rozumíme vlastní měřicí ústrojí – čidlo analyzátozem.

1.2 Způsoby vyjadřování koncentrací

V technické praxi se udává koncentrace látek nejčastěji jejich váhovým množstvím v objemové jednotce nebo objemovými procenty.

1.2.1 Váhové vyjadřování koncentrací

Váhové koncentrace se vyjadřují:

- počtem gramů látky v 1 litru (g/l),
- počtem gramů látky v 1 m³ (g/l m³),
- počtem miligramů látky v 1 litru (mg/l),
- počtem miligramů látky v 1 m³ (mg/l m³),

- počtem gramů látky ve 100 g směsi (% váh).

Protože vyjadřování malých koncentrací je nepraktické pro velký počet nul za desetinnou tečkou, udává se váhová koncentrace v gama (γ):

$$1 \gamma = 1/100 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ g},$$

$$1 \text{ mg/l Nm}^3 = 1 \gamma/\text{l}.$$

1.2.2 Objemové vyjadřování koncentrací

Objemová koncentrace se obvykle vyjadřuje takto:

počtem mililitrů látky ve 100 ml směsi (%),

počtem mililitrů látky v 1 l (10^{-1} %),

počtem mililitrů látky v m^3 (10^{-4} %),

Malé koncentrace se vyjadřují v ppm (parts per million):

$$\text{ppm} = \frac{1}{10^6} = 10^{-4} (\% \text{obj.})$$

Vztah mezi ppm a mg/l je při 25 °C a 760 torrech definován:

$$1 \text{ ppm} = \frac{24450}{M} \text{ mg/l} \quad (1)$$

$$1 \text{ mg/l} = \frac{M}{24450} \text{ ppm} \quad (2)$$

kde M je molekulová váha látky, jejíž koncentrace se vyjadřuje.

Váhová koncentrace g na objemové koncentraci v a obráceně lze přepočítávat podle vztahu

$$g = 0,16 \cdot v \cdot M \cdot \frac{P}{T} (\text{g/m}^3) \quad (3)$$

$$v = \frac{g \cdot T}{0,16 \cdot p \cdot M} (\% \text{obj.}) \quad (4)$$

kde p je tlak plynu (torry),

T je absolutní teplota ($^{\circ}\text{K}$).

Vztahy (3) a (4) platí přesně vzato jen pro ideální plyny, avšak za obvyklých teplot a tlaků jsou dostatečně přesné.

Obzvláště malé koncentrace se vyjadřují v ppb (parts per billion):

$$1\text{ ppb} = \frac{1}{10^9} = 10^{-7} (\% \text{obj.})$$

1.2.3 Zvláštní způsoby vyjadřování koncentrací

V chemii je zvykem vyjadřovat koncentrace látek v roztocích molaritou M , což je počet molů v 1000 ml roztoku, normalitou N , což je počet gramekvivalentů v 1000 ml roztoku, molaritou m , což je počet molů v 1000 g roztoku.

Koncentraci plyných látek je někdy výhodné vyjadřovat jejich parciálním tlakem.

2 TŘÍDĚNÍ ANALYZÁTORŮ

Analyzátory koncentrací látek lze roztržít do několika skupin. Základní třídění je takové:

1. třídění podle analyzované fáze
2. třídění podle principu činnosti
3. třídění podle účelu použití

2.1 Třídění automatických analyzátorů podle analyzované fáze

Nejjednodušší je základní rozdělení analyzátorů podle skupenství analyzované látky. Podle toho rozlišujeme

1. analyzátory kapalin,
2. analyzátory plynů,
3. analyzátory tuhých látek.

2.1.1 Analyzátory kapalin

Analyzátory kapalin mají velmi široké použití, ale dosavadní typy přístrojů nestačí dosud křít všechny požadavky. Konstrukčně jsou tyto přístroje složitější než analyzátory plynů. V některých případech jsou to složité automaty, mnohdy napodobující úkony analytika v laboratoři. Počet úkonů se zpravidla musí z konstrukčních důvodů omezit, což však nesmí být na úkor přesnosti rozboru.

2.1.2 Analyzátory plynů

Analyzátory plynů tvoří nejpočetnější skupinu automatických analyzátorů. Byly první, které se uplatnily v provozní praxi, a to především při kontrole spalování v průmyslových topeništích – kotelnách. Mají tedy ze všech analyzátorů za sebou nejdelší vývoj a nejdéle se jich už používá, takže mezi nimi nacházíme již typy, které lze pokládat za zastaralé. Nové konstrukce obvykle vynikají propracovaností a spolehlivostí v provozu. Přesto s stále ještě hledají nové konstrukční možnosti. Počet použitelných principů a metod je zde mnohem více než u přístrojů dalších skupin.

2.1.3 Analyzátory pevných látek

Analyzátory tuhých látek jsou dosud nejméně propracovány, prakticky jsou teprve na počátku svého vývoje. U tuhých látek působí potíže zejména automatický odběr průměrného vzorku a jeho další zpracování při minimálním zpoždění výsledku analýzy. V mnoha případech nelze ještě dosáhnout uspokojivého řešení dosud známými metodami a technikou. Vývoji těchto analyzátorů bude nutno s rozvojem měřicí techniky a automatizace věnovat náležitou pozornost.

2.2 Třídění analyzátorů podle principu činnosti

Podle principu činnosti lze analyzátory rozdělit na

1. analyzátory založené na fyzikálním principu,
2. analyzátory založené na principu fyzikálně chemickém.

2.2.1 Analyzátory na principu fyzikálním

Do této skupiny patří přístroje, které měří některou fyzikální veličinu, jejíž vztah ke složení analyzované látky je přesně definován. Hodnota fyzikální veličiny je pak funkcí chemického složení. Podstatným znakem těchto analyzátorů je zejména to, že analyzátor nezpůsobí kvantitativní ani kvalitativní změnu analyzované směsi. Výhodou je zpravidla malá časová konstanta, jelikož tyto přístroje nevyžadují pomocné reagující látky (plyny nebo roztoky) [1].

Určitou nevýhodou fyzikálních analyzátorů bývá závislost hodnot fyzikálních veličin na tlaku, teplotě i koncentraci doprovázejících složek. Z fyzikálních veličin pro analýzu různých látek běžně využívá hustoty, indexu lomu, viskozity, tepelné vodivosti, magnetické susceptibility, absorpce záření atd.

2.2.2 Analyzátory na principu fyzikálně chemickém

Činnost těchto analyzátorů spočívá ve sledování fyzikálních jevů, provázejících chemickou reakci, které se určovaná látka buď sama účastní, nebo kterou podstatně ovlivňuje. V některých případech obsahuje analyzovaná směs dostatečné množství látky potřebné k reakci s látkou určenou, jindy se do analyzované směsi musí pomocná látka přivádět buď v plynné nebo v kapalné fázi. Zpoždění údajů fyzikálně chemických analyzátorů bývá

větší než u přístrojů pracujících na principu fyzikálním. K fyzikálně chemickým analyzátorům patří např. přístroje založené na měření reakčního tepla, některé elektrochemické analyzátory apod.

2.3 Třídění analyzátorů podle účelu použití

Podle toho, pro jaký účel jsou určeny, rozlišujeme

1. analyzátory pro řízení výrobních procesů,
2. bilanční analyzátory,
3. zabezpečovací analyzátory.

2.3.1 Analyzátory pro řízení výrobních procesů

Každý výrobní proces dává optimální výtěžky a požadovanou kvalitu produktů pouze za určitých technologických podmínek. Udržování těchto podmínek vyžaduje vedle měření stavových veličin i určování složení surovin, polotovarů a hotových výrobků. Podle údajů analyzátorů lze výrobní proces řídit tak, aby kvalita výrobků bylo co nejlepší.

2.3.2 Bilanční analyzátory

Výroba se bilančně vyhodnocuje zpravidla na základě váhového nebo objemového měření. Tento způsob nemusí být vždy zcela výstižný, jelikož koncentrace požadované složky může kolísat. Platí to zejména při výrobě plyných směsí, kdy obvykle čistota požadované látky nedosahuje 100%. Podobně u různých kapalin, např. kyseliny sírové, dusičné nebo chlorovodíkové, obvykle nejde o 100%ní látky. Musí se proto měřit nejen množství výrobku, ale také koncentrace požadované látky. Na podkladě údajů průtokoměrů a údajů analyzátorů lze potom přesně bilancovat výrobu. Podobně je možno vyhodnocovat i výrobní ztráty.

2.3.3 Zabezpečovací analyzátory

Při zpracování látek, které mohou určitým způsobem ohrožovat bezpečnost obsluhy nebo výrobního zařízení, je nutné postarat se o zmírnění rizika a vytvořit podmínky pro bezpečnost práci. K zabezpečovacím zařízením patří též samočinné analyzátory. Používají se především tam, kde přítomnost určité látky v atmosféře přináší nebezpečí výbuchu nebo

může mít toxické účinky na lidský organismus. Jako příklad uvádím analyzátor pro určování koncentrace CO ve vzduchu. Podobně je možno určovat ve výrobním zařízení např. nebezpečné koncentrace takových látek, které by mohly způsobit havárii výrobního zařízení. Analyzátory sloužící zabezpečovacím účelům bývají opatřena signalizačním nebo blokovacím obvodem, takže při vzrůstu koncentrace nad přípustnou hodnotu se uvede automaticky v činnost zvuková nebo optická signalizace, dále se může zapínat větrací zařízení, popř. vyřadit výrobní zařízení z provozu.

3 POŽADAVKY NA ANALYZÁTORY A VOLBA DRUHU ANALYZÁTORU

Úkolem analyzátorů je urychlit rozbor při zachování jeho přesnosti a učinit výsledky měření nezávislé na lidských smyslech. Proto se na funkční vlastnosti analyzátorů mnohdy kladou značné požadavky. Vývoj a výroba analyzátorů přitom musí být vedena snahou, aby tyto přístroje měly co nejširší použití v nejrůznějších pracovních podmínkách. Splnění uvedených požadavků, hlavně pokud jde o univerzálnost analyzátorů, je velmi obtížné. Zpravidla vyhovuje každý typ analyzátoru vždy jen pro určitou látku, rozsah a pracovní podmínky. Požadavky kladené na analyzátory jsou jednak všeobecné, jednak konstrukční.

3.1 Všeobecné požadavky

Vývoj jednotlivých typů analyzátorů musí směřovat k tomu, aby splňovaly tyto požadavky:

- pracovat co nejspolehlivěji
- náklady na jejich údržbu by měli být co nejmenší
- dlouhá životnost
- co nejširší použití
- malé pořizovací náklady
- vhodnou časovou konstantu
- možnost využití signálu analyzátoru pro automatickou regulaci

3.2 Konstrukční požadavky

Konstrukce analyzátorů se řídí podle toho, v jakém prostředí mají pracovat. Rozlišujeme tedy

- provedení pro provozy bez nebezpečí výbuchu,
- provedení pro provozy s nebezpečím výbuchu,
- provedení pro agresivní nebo prašné prostředí,
- provedení odolné proti otřesům.

Běžné analyzátory jsou konstruovány pro prostředí bez nebezpečí výbuchu. Zvláštní požadavky na provedení samozřejmě zvyšují cenu přístrojů. Méně běžné pracovní podmínky obvykle vyžadují zvláštní úpravu analyzátorů a v některých případech je nutno vyvíjet zcela nové typy, které by daným požadavkům mohly vyhovět.

Při navrhování jednotlivých analyzátorů do provozního používání nutno přihlížet ke všem okolnostem, které by mohly nepříznivě ovlivnit jejich správnou činnost. Platí přitom tyto hlavní zásady:

- Volit takové přístroje, jejichž konstrukční provedení zaručuje dlouhou životnost v provozu. Provozní přístroje nesmějí vyžadovat příliš častou a náročnou údržbu.
- Přístroje nemají mít větší měřicí rozsah, než jaký je pro konkrétní účel nezbytně nutný. Při zbytečně velickém rozsahu se zmenšuje přesnost měření.
- Také citlivost přístroje je třeba volit jen takovou, jaká je pro kontrolu provozu opravdu potřebná. Příliš citlivé přístroje jsou zpravidla velmi složité, a proto i choulostivější a pochopitelně také dražší a vyžadují náročnější údržbu.
- Má být zajištěna dlouhodobá přesnost měření.
- Analyzátor má být konstruován tak, aby bylo i v provozu možné jeho přecejchování.
- Analyzátory, které slouží jako čidla regulátorů, mají mít pokud možno malou časovou konstantu a unifikovaný výstupní signál.
- Přístroje mají být jednoduché, aby jejich obsluha byla snadná a nevyžadovala vysokou kvalifikaci pracovníků.

U indikátorů bývá důležitým požadavkem rychlost měření. Větší rychlosti měření s menší přesností bývá dávana přednost před stanovením přesnějším, ale zdlouhavějším.

3.3 Volba druhu analyzátoru

Pro výběr nejvhodnějšího analyzátoru pro určitý účel nelze podat přesný návod. Záleží především na

- druhu analyzované složky,
- druhu a množství doprovázejících složek,

- účelu použití (měření, signalizace, regulace),
- požadovaném měřicím rozsahu,
- požadavcích na přesnost,
- požadavcích na údržbu,
- vlivech pracovního prostředí,
- ceně a dostupnosti.

Změna kterékoli podmínky nebo požadavku si obvykle vyžádá použití jiného druhu nebo typu analyzátoru. Pro odpovědné navrhování vhodného druhu a typu analyzátoru je tedy zapotřebí získat přehled o jejich funkčních a konstrukčních vlastnostech a zkušenosti s jejich používáním v praxi. I při znalosti podmínek, za kterých má analyzátor pracovat, nebývá vždy lehké určit, který druh bude nejvhodnější, protože vlivy na nichž závisí správná funkce přístroje, často neznáme nebo nedovedeme předvídat, což platí především u nových výrob.

4 VYHODNOCOVÁNÍ MĚŘENÍ A VLIVY NA PŘESNOST ANALYZÁTORŮ

Důležitými faktory, které ovlivňují přesnost vyhodnocení výsledku přístroje jsou chyby měření, jejich výpočet a v neposlední řadě vnější a vnitřní vlivy. Záleží na podmínkách prostředí, ve kterých se měření uskutečňuje.

4.1 Chyby měření

Každé měření je zatíženo chybami, jež jsou způsobovány nedokonalostí našich smyslů, nepřesností měřicích přístrojů a různými vnějšími vlivy, jejichž působení nelze zpravidla zcela vyloučit. Chyby můžeme rozdělit podle jejich příčin na náhodné, hrubé a soustavné.

Náhodné chyby jsou způsobovány nepravidelností vnějších podmínek a různými vlivy působícími na měření.

Hrubé chyby jsou způsobovány opomenutím nebo zanedbáním správných podmínek měření. Tyto chyby se zpravidla vyskytují jednorázově a obvykle je poznáme, jelikož jsou podstatně větší než chyby náhodné.

Soustavné chyby vznikají vlivem nepřesnosti přístrojů, nesprávným výběrem měřicí metody, chybným cejchováním přístrojů apod. Jejich velikost i znaménko jsou zpravidla konstantní. Můžeme je zjistit tak, že měření provádíme různými metodami nebo kontrolujeme cejchováním.

Absolutní chyba měření ε je určena vztahem

$$\varepsilon = x - X, \quad (5)$$

kde x je hodnota naměřené veličiny,

X je skutečná hodnota měřené veličiny.

Relativní chyba měření nebo poměrná chyba měření δ_m je určena vztahem

$$\delta_m = \frac{\varepsilon}{X} \cdot 100\% \quad (6)$$

Protože absolutní i relativní chyby bývají různé pro různé hodnoty stupnice měřicích přístrojů (i analyzátorů) a mohou nabývat kladných i záporných hodnot, musíme znát

jednotlivé hodnoty chyb v celém rozsahu stupnice. Vyhodnocují se obvykle graficky. Na osu úseček se nanášejí hodnoty stupnice měřicího přístroje (např. koncentrace) a na osu pořadnic odchylky údaje přístroje od správné hodnoty měřené veličiny. Pro praxi je výhodné vynášet absolutní chyby měření i relativní chyby měřicího přístroje. Přesnost měření se pak udává maximální zjištěnou chybou, která bývá kladná i záporná, takže chyby měření vyjadřujeme jak znaménkem plus, tak i znaménkem minus.

Další chyby měření dělíme na

1. chyby vzniklé při vyhodnocování opakovaných měření konstantní veličiny,
2. chyby vzniklé při vyhodnocování výsledků měření závislosti jedné veličiny na nějaké jiné veličině.

4.1.1 Chyby vzniklé při vyhodnocování opakovaných měření konstantní veličiny

Opakujeme-li měření konstantní veličiny, např. koncentrace jedné složky v určitém vzorku při chromatografii, dostáváme údaje, které kolísají kolem správné hodnoty, protože jednotlivá měření jsou zatížena různými chybami. Říkáme, že naměřené hodnoty vykazují určité kolísání – *variabilitu*.

Mírou variability je odchylka naměřené hodnoty od hodnoty správné. Jelikož obvykle správnou hodnotu měřené veličiny neznáme, nemůžeme také znát skutečné hodnoty odchylek měření. Při větším počtu měření můžeme však oprávněně předpokládat, že chyby jednotlivých měření se do jisté míry navzájem ruší, tj. jejich součet se přibližně rovná nule. Jsou-li $x_1, x_2 \dots x_n$ naměřené hodnoty, je pak chyba měření ε_i určena rozdílem naměřené hodnoty x_i a správné hodnoty X . Platí vztah

$$\varepsilon_i = x_i - X, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

Pro jednotlivá měření je tedy

$$X = x_i - \varepsilon_i \quad (8)$$

Sečtením těchto rovnic dostaneme:

$$X = \frac{x_1 + x_2 \dots + x_n}{n} - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \dots + \varepsilon_n}{n} \quad (9)$$

čili

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i}{n} \quad (10)$$

Jelikož $\sum \varepsilon = 0$, můžeme s dostatečnou přesností za správnou hodnotu měřené veličiny X pokládat aritmetický průměr výsledků jednotlivých měření. Mírou variability je tedy odchylka výsledku měření od jejich aritmetického průměru. Vyjadřuje se zpravidla tzv. rozptylem σ^2 nebo tzv. směrodatnou odchylkou σ .

$$\sigma^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n(n-1)} \quad (11)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n(n-1)}} \quad (12)$$

Pro snazší výpočet rozptylu a směrodatné odchylky je účelné uspořádat výsledky měření do tabulky. Výpočet rozptylu a směrodatné odchylky si lze usnadnit jednoduchou úpravou, tj. přičtením nebo odečtením vhodného čísla.

4.1.2 Chyby vzniklé při vyhodnocování výsledků měření závislosti jedné veličiny na veličiny druhé

V technické praxi se nejčastěji setkáváme s měřením závislosti jedné veličiny na nějaké jiné, např. závislosti elektrolytické vodivosti na koncentraci určované složky, popř. na několika veličinách. U analyzátorů sledujeme závislost změny údaje analyzátoru (výstupní veličiny) na změně měřené (vstupní) veličiny. Závislost dvou veličin, X a Y , můžeme obecně vyjádřit rovnicí

$$Y = f(X) \quad (13)$$

V tomto případě je hodnota údaje analyzátoru Y přímo úměrná hodnotě měřené veličiny X . Tato závislost však neplatí absolutně, jelikož hodnota měřené veličiny i hodnota údaje přístroje jsou zatíženy určitými chybami.

V praxi postupujeme tak, že měníme hodnoty měřené veličiny X a po ustálení výchyly měřicího přístroje odečítáme hodnotu přístroje Y . tomuto postupu říkáme cejchování neboli vyšetřování statických vlastností analyzátorů. Cejchováním získáme řadu dvojic $(x_1, y_1), (x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$, které můžeme zpracovat třím způsobem:

- tabelárním,
- grafickým,
- matematickým.

Tabelární zpracování výsledků je nejjednodušší, avšak nejméně přehledné.

Grafické zpracování je velmi názorné a umožňuje snadno zjistit některé závislosti, které by při tabelárním zpracování mohly uniknout (např. inflexní body nebo minima a maxima). Z grafu můžeme určit druh funkční závislosti i rovnici zjištěné závislosti.

Matematické zpracování je pracnější, avšak nejdokonalejší. Umožňuje přesnou interpolaci hodnot, které nebyly přímo naměřeny. Pokud je obecná závislost mezi dvěma veličinami $y = f(x)$ určena rovnicí přímky, platí vztah

$$y = a \cdot x + b \quad (14)$$

konstanta a je směrnice přímky

konstanta b je úsek na ose y .

4.2 Základní charakteristické veličiny přístrojů a analyzátorů

Relativní chyba přístroje δ_p je relativní chyba přístroje vyjádřená v procentech použitého měřicího rozsahu X_{\max} :

$$\delta_p = \frac{\varepsilon}{X_{\max}} 100\% \quad (15)$$

Třída přesnosti sekundárního přístroje (tj. přístroje ukazovacího nebo registračního) se udává číslem, které znamená největší dovolenou (popř. zjištěnou) hodnotu chyby přístroje δ_p (%) při normálních pracovních podmínkách. Přístroje vyhovující určité třídě přesnosti musí splňovat ještě četné další podmínky.

Mez citlivosti je nejmenší změna hodnoty měřené veličiny, která ještě způsobuje znatelnou změnu výchylky měřicího přístroje.

U analyzátorů je nutno přesnost i citlivost posuzovat ve spojitosti s druhem a koncentrací určované látky. Při určování velmi malých koncentrací složek je často přesnost analyzátoru větší než přesnost použité kontrolní metody.

Stabilita údajů je změna údaje měřené veličiny za určitý časový úsek při konstantní hodnotě vstupní měřené veličiny.

4.3 Vlivy působící na přesnost měření analyzátorů

Údaj analyzátoru má odpovídat skutečné koncentraci měřené látky. Měřené hodnoty jsou však většinou ovlivňovány stavovými veličinami, především teplotou, tlakem a změnou koncentrace doprovázejících komponent [1]. V některých případech má na údaj analyzátoru vliv změna průtočného množství. U mnohých analyzátorů se též musí stabilizovat napájecí elektrické napětí a vyloučit vliv kolísání frekvence sítě.

4.3.1 Vliv stavových veličin

Podle stavové rovnice je váhová koncentrace g analyzované látky určena výrazem

$$g = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \quad (16)$$

Váhová koncentrace (g/l) tedy stoupá se zvyšováním tlaku a klesá se zvyšováním teploty. Mění-li se tlak plynu o $\pm 1\%$, mění se váhová koncentrace přibližně o $\pm 1\%$; mění-li se absolutní teplota o $\pm 1\%$, pak se mění i koncentrace o $\pm 1\%$. Naproti tomu objemové koncentrace se s tlakem ani teplotou nemění (za předpokladu ideálního plynu).

Většina analyzátorů plynů je založena na takových principech, při kterých vliv kolísání teploty a tlaku na údaj nelze zanedbávat.

4.3.2 Vliv doprovázejících komponent

Množství komponent doprovázejících určovanou látku v analyzované směsi a kolísání jejich koncentrace může značně ovlivňovat údaje analyzátoru. Vliv doprovázejících složek je nejmenší tehdy, když měřicí metoda je selektivní pro určovanou komponentu.

5 POUŽÍVANÉ METODY MĚŘENÍ KONCENTRACÍ LÁTEK

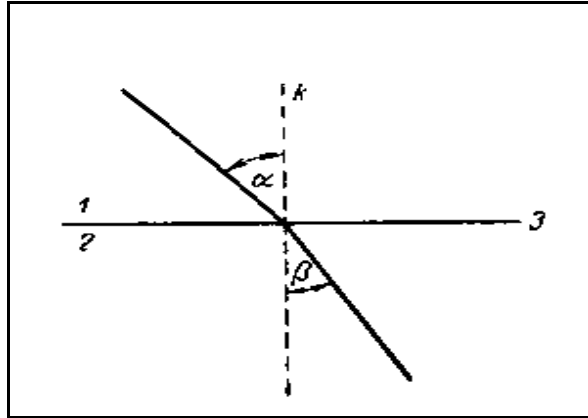
Smyslem použití těchto metod je takový, aby byly schopny dostatečně přesně a s určitým rozsahem změřit složení nebo koncentraci určitých látek. Je zde vybráno několik metod a vysvětlen princip měření, které tyto metody používají.

5.1 Refraktometrie

Automatické refraktometry pro měření indexu lomu kapalin se stále více uplatňují především k analýze směsí organických látek. Používají se např. při rozborech binárních směsí, při čemž index lomu může být velmi přesným měřítkem složení. Automatické refraktometry v provozních podmínkách kladou poměrně značné požadavky na údržbu, což platí zejména při udržování čistoty stěn kyvet, optiky, apod. Refraktometry jsou velmi vhodné jako čidla regulátorů.

5.1.1 Index lomu

Všechny refraktometry jsou založeny na využití *zákona lomu*. Podle tohoto zákona se při dopadu světelného paprsku na rozhraní dvou prostředí vrací část světla do prvního prostředí a zbývající část proniká do druhého prostředí a mění při tom svůj směr. Tomuto jevu říkáme lom světla. Pro úhel dopadu α , který svírá dopadající paprsek monochromatického světla s kolmicí k , vztyčenou na rozhraní v bodě dopadu (Obr. 1), a úhel lomu β , sevřený kolmicí k a lomeným paprskem, platí podle zákona lomu, že siny úhlů dopadu a lomu jsou k sobě v témže poměru jako rychlosti světla v obojím prostředí (Snellův zákon).



Obr. 1: Průchod světla rozhraním

Platí vztah

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (17)$$

kde v_1 , v_2 je rychlost světla v prostředí 1 a 2.

Absolutní index lomu N nějakého prostředí je definován poměrem rychlosti c světla ve vakuu k rychlosti světla v téhož druhu v daném prostředí:

$$N = \frac{c}{v} \quad (18)$$

Označíme-li N_1 a N_2 absolutní indexy lomu dvou prostředí 1, 2 pak platí:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\frac{c}{N_1}}{\frac{c}{N_2}} = \frac{N_2}{N_1} \quad (19)$$

Rychlost světla v prostředích 1 a 2 jsou v obráceném poměru absolutních indexů lomu obou prostředí.

Pomocí absolutních indexů lomu látek lze vypočítat relativní index lomu pro libovolnou kombinaci dvou látek. Jsou-li N_1 a N_2 absolutními indexy lomu dvou prostředí a v_1 , v_2 rychlosti světla v v těchto prostředích, platí vztah

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{v_1}{v_2} = n_{21} \quad (20)$$

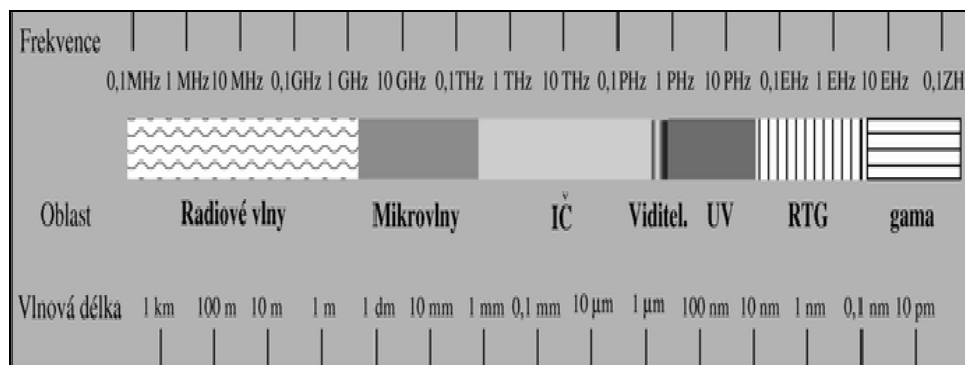
n_{21} se nazývá relativní index lomu prostředí 2 k prostředí 1.

5.2 Kolorimetrie

Kolorimetrie je metoda založená na absorpci viditelného záření, které prochází analyzovanou látkou. Kolorimetrické analyzátoři jsou schopni analyzovat jak barevné kapaliny, tak i ty kapaliny, které se zabarví až při chemické reakci s kolorimetrickým činidlem.

5.2.1 Absorpce záření

Oblast ultrafialového, viditelného a infračerveného záření tvoří pouze část elektromagnetického spektra, jak je patrné z (Obr. 2).



Obr. 2: Elektromagnetické spektrum

Intenzita záření, procházejícího hmotným prostředím, se obvykle postupně zmenšuje. Absorpce tudíž především závisí na vlnové délce λ :

$$\lambda = c \cdot T, \quad (21)$$

kde c je rychlost světla,

T je doba kmitu.

Místo doby kmitu se často používá její převrácené hodnoty

$$\frac{1}{T} = f, \quad (22)$$

kde f je kmitočet (frekvence), udává počet kmitů za vteřinu.

Podobně je také někdy výhodné zavést převrácenou hodnotu vlnové délky

$$\frac{1}{\lambda} = \tau, \quad (23)$$

kde τ je vlnčet udávající počet vln na 1 cm.

Pro absorpci záření má zásadní význam to, že zářivá energie E je kvantovaná. Nejmenší kvantum energie, odpovídající kmitočtu f , je vyjádřeno vztahem

$$E = h \cdot f \quad (24)$$

a nazývá se foton (h je Planckova konstanta). Molekula může absorbovat foton záření pouze v případě, že se jeho energie právě rovná některé změně potenciální energie molekuly při přechodu z jednoho energetického stavu do druhého.

Lambertův – Beerův zákon vyjadřuje kvantitativně závislost absorpce záření určité vlnové délky na koncentraci absorbující látky a tloušťce vrstvy, v níž dochází k absorpci:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}, \quad (25)$$

kde I_0 , I je intenzita monochromatického záření před průchodem a po průchodu vrstvou měřené látky,

k – absorpční koeficient, charakteristický pro měřenou látku, použitou vlnovou délku a pokusné podmínky,

c – koncentrace měřené látky,

d – tloušťka vrstvy.

Z tohoto vztahu vyplývá, že pro stanovení koncentrace měřené látky z velikosti absorpce nezáleží na absolutních hodnotách I_0 a I , nýbrž pouze na jejich poměru. Proto se tento vztah upravuje na tvar

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-k \cdot c \cdot d} \quad (26)$$

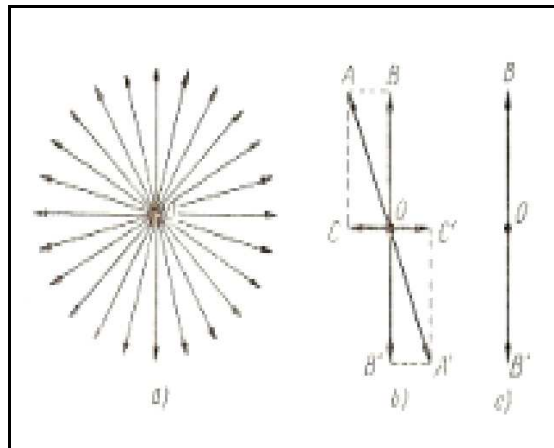
V praxi je výhodnější používat rovnice v logaritmickém tvaru:

$$-\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d \quad (27)$$

5.3 Polarimetrie

5.3.1 Polarizované světlo

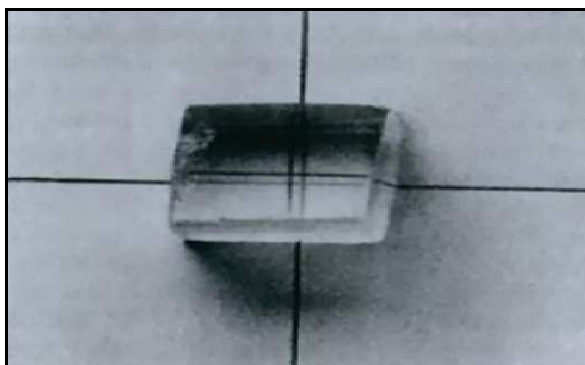
Normální (nepolarizované) se skládá z paprsků kmitajících nejrůznějších rovinách. Průřez svazkem paprsků takového světla je uveden na (Obr. 3a). Při průchodu polarizačním zařízením si každý paprsek tohoto svazku můžeme představit jako rozložený na dvě k sobě kolmé složky (Obr. 3b). Polarizační zařízení pak dále propustí jen jednu z těchto složek (Obr. 3c), takže tímto způsobem získáme polarizované záření kmitající pouze v jedné rovině.



Obr. 3: Průřez svazku paprsků nepolarizovaného světla (a), rozklad paprsku AOA' na dva kolmo kmitající paprsky (b) a polarizované záření (c)

Lineárně polarizované světlo lze získat různými způsoby, nejčastěji tzv. *nikoly*. Nikol (Obr. 4) je hranol z dvojlomného islandského vápence, jehož přední stěna AB svírá s boční stěnou AC úhel 68° . Kolmo na stěnu je hranol rozříznut řezem BC; po vyleštění obou ploch

se obě části slepí kanadským balzámem. Na přední straně AB se vstupující paprsek štěpí na dva na sebe kolmo polarizované paprsky: na paprsek řádný a mimořádný. Řádný paprsek, polarizovaný v rovině rovnoběžně s nákresnou, tj. kmitající kolmo k této rovině, dopadá na řez hranolu BC pod větším úhlem, než je úhel mezní, takže se úplně odráží. Z nikolu proto vystupuje pouze paprsek mimořádný, polarizovaný v rovině kolmé k nákresně.



Obr. 4: Islandský vápenec

5.4 Hmotová spektrometrie

Hmotovými spektrometry lze analyzovat směsi plynů na základě zjišťování hmot kladně nabitých iontů, které vznikají bombardováním molekul plynů elektrony.

5.4.1 Princip hmotové spektrometrie

Předpokládejme, že iont hmoty m a náboje e se pohybuje v rovině XOY rychlostí v v magnetické poli, jehož vektor indukce B směřuje do roviny XOZ. Pak na iont působí síla F ve směru osy OX, daná vztahem

$$F = e \cdot v \cdot B \quad (28)$$

Protože síla F je kolmá na rychlost v , je pohyb iontů charakterizován stálým úhlovým zrychlením a , dráha iontů vytváří kružnici v rovině XOY s poloměrem r . Přitom na iont hmoty m působí odstředivá síla F' , která je určena vztahem

$$F' = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (29)$$

Síly F a F' jsou si rovny, mají však opačné znaménko, takže

$$e \cdot v \cdot B = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (30)$$

a po vykrácení

$$e \cdot B = \frac{m \cdot v}{r} \quad (31)$$

Vezněme do úvahy, že iont hmoty m a náboje e nabývá rychlosti působením elektrického pole, jehož potenciál je U . V tomto případě se potenciální energie $e \cdot U$, kterou získává elektron, rovná jeho kinetické energii $\frac{m \cdot v^2}{2}$, vyvolané působením elektrického potenciálu, takže platí

$$e \cdot U = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (32)$$

Z toho

$$v^2 = \frac{2 \cdot e \cdot U}{m} \quad (33)$$

Dosadíme-li vztah (33) do rovnice (31), dostaneme

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot U} \quad (34)$$

Výraz (34) je fyzikálním základem hmotových spektrometrů. Vhodnou volbou hodnot B a U můžeme měřit kladné nebo záporné ionty s určitým poměrem hmoty a náboje, $\frac{m}{e}$, a na základě iontových proudů určit množství jednotlivých iontů, a tím i složení analyzované směsi.

5.5 Potenciometrie

Potenciometrické metody jsou založeny na stanovení koncentrace iontů měřením elektromotorické síly článků. K stanovení koncentrace iontů lze použít buď přímého měření, při němž potenciálový rozdíl elektrod udává přímo koncentraci příslušných iontů,

nebo měření nepřímého čili tzv. potenciometrické titrace, při které spotřeba titračního činidla odpovídá koncentraci určované látky.

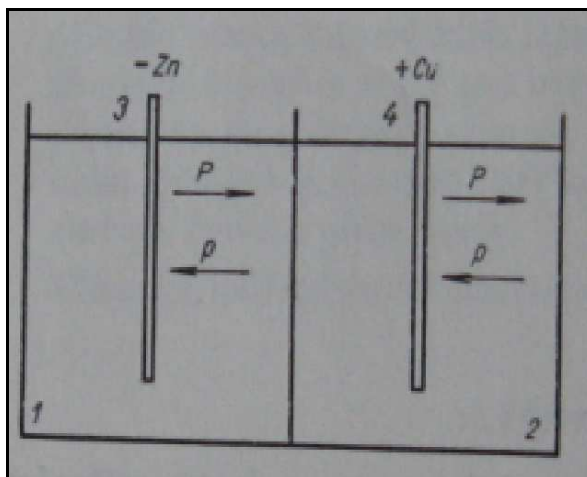
Potenciometrie je jednou z často používaných metod stanovení různých látek v laboratorní i provozní kontrole.

5.5.1 Základní vztahy

Při styku dvou kovů, kovu a roztoku, dvou roztoků apod. se mezi nimi vytváří potenciálový rozdíl, který označujeme jako potenciál fázového rozhraní. Pro potenciometrii jsou nejdůležitější potenciály vznikající mezi kovem a roztokem. Je laboratorně dokázáno, že elektrody z neušlechtilých kovů se částečně rozpouštějí vysláním většího nebo menšího počtu kationů do roztoku, čímž se elektroda nabíjí záporně. U elektrod z ušlechtilých kovů dochází k opačnému pochodu, při němž část kationů se z roztoku vylučuje na povrch elektrod a elektroda získává kladný náboj.

Ponoříme-li např. zinek do roztoku iontů Zn^{2+} (roztoku $ZnSO_4$), začnou působením tlaku volných elektronů a kladných iontů v kovu na ploše jeho styku s elektrolytem přecházet kladně nabitě ionty kovu do elektrolytu. Síla, která to způsobuje a která se projevuje jako určitý tlak, se nazývá elektrolytický rozpouštěcí tlak P . Proti tomuto tlaku působí osmotický tlak iontů v roztoku p , který se snaží přivést ionty z roztoku na elektrodu.

Působením těchto tlaků P a p (Obr. 5) vzniká mezi kovem a roztokem elektrolytický potenciál. Jestliže kov (zinek) vnutí roztoku některé své ionty, je P větší než p a kov má proti roztoku záporný potenciál.



Obr. 5: Vznik elektrolytického potenciálu

Ponoříme-li Cu do roztoku $CuSO_4$, dochází k opačnému ději. Ionty z roztoku se začnou vylučovat na povrchu měděné elektrody, která tím získává kladný náboj.

Při $P = p$ nevzniká žádný potenciálový rozdíl. Potenciál je tedy závislý na rozpouštěcím tlaku P použitého kovu, tlaku p jeho iontů, mocenství iontů n a teplotě.

Ve zředěných roztocích platí zákony obdobné zákonům pro ideální plyny, přičemž práce L , vykonaná jednou grammolekulou ideálního plynu při rozpínání z tlaku p_1 na p_2 je vyjádřena vztahem

$$L = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (35)$$

A je tedy rovnocenná práci odpovídající přechodu 1 gramiontu z tlaku P na p . Proto můžeme vzájemně porovnávat práci elektrickou a osmotickou, čímž dostaneme vztah

$$E \cdot F \cdot n = R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{p}, \quad (36)$$

kde E je potenciálový rozdíl mezi elektrodou a elektrolytem (mV),

F – Faradayův náboj (96 500 coulombů),

n – mocenství iontů vysílaných elektrodou do roztoku,

R – plynová konstanta ($8,316 \text{ joul} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{gram}^{-1}$),

T – absolutní teplota ($^{\circ}\text{K}$).

Z této rovnice můžeme vypočítat vztah pro potenciál elektrody:

$$E = + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{P}{p} \quad (37)$$

Elektrolytický rozpouštěcí tlak P je pro danou elektrodu stálou veličinou a osmotický tlak iontů p je ve zředěných roztocích přímo úměrný koncentraci $p = k \cdot c$, kde k je konstanta úměrnosti.

Je tedy

$$E = + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln c_{Me^{n+}}, \quad (38)$$

kde Me^{n+} obecně představuje prvek (Me) s příslušným mocenstvím.

6 METODY MĚŘENÍ KONCENTRACE KAPALIN

Je mnoho metod vhodných pro měření složení nebo koncentrace látek. Pro bližší seznámení a lepší osvětlení jsou zde vybrány tři obecné metody. Každá metoda vysvětluje stručně popis jedné nebo dvou konkrétních měřicích soustav.

6.1 Refraktometrie

6.1.1 Refraktometr s optickým hranolem a kompenzací teploty

Přístroje tohoto druhu jsou jednoduché, vyžadují však světelný zdroj konstantní intenzity a jsou náročné na dodržování konstantních pracovních podmínek. Jsou to přístroje založené na měření intenzity světla odraženého I_r od rozhraní kapalina – sklo. Výsledná intenzita odraženého světla závisí na intenzitě dopadajícího světla I_o , na poměru indexu lomu skla N_s k indexu lomu kapaliny N_k a na úhlu α pod kterým světlo dopadá na rozhraní sklo – kapalina. Tuto závislost lze vyjádřit obecným vztahem

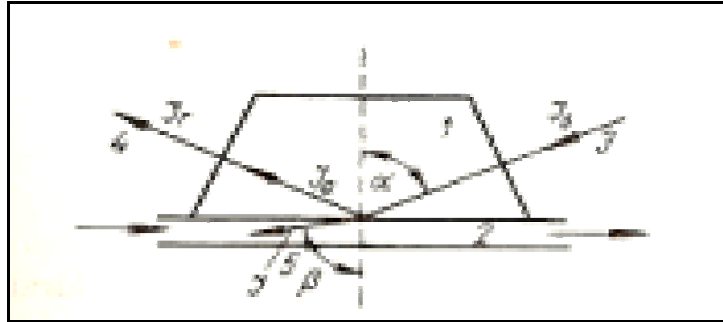
$$I_r = f\left(I_o, \frac{N_k}{N_s}, \sin \alpha\right) \quad (39)$$

Pokud může konstrukce přístroje zajistit, že veličiny I_o , N_s a úhel α budou konstantní, je intenzita odraženého světla pouze funkcí indexu lomu měřené kapaliny:

$$I_r = f(N_k) \quad (40)$$

Dopadá-li paralelní světelný paprsek intenzity I_o na průhledné lámavé prostředí pod úhlem menším, než je úhel mezní, část se ho absorbuje (I_a), část prochází (I_p) a část se odráží (I_r). Původní intenzita I_o se rozdělila:

$$I_o = I_a + I_p + I_r \quad (41)$$



Obr. 6: Princip refraktometru s optickým hranolem

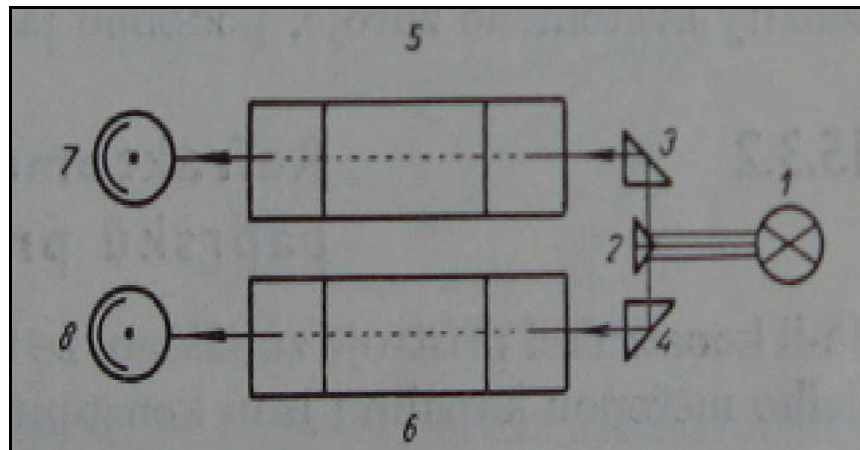
1 - optický hranol, 2 - kyveta s protékající kapalinou, 3 - světelný paprsek původní intenzity I_o , 4 - odražený světelný paprsek intenzity I_r , 5 - světelný paprsek intenzity I_p , I_a - intenzita absorbovaného světla

Dělením I_o lze získat charakteristické podíly:

$$\frac{I_o}{I_o} = 1 = \frac{I_a}{I_o} + \frac{I_p}{I_o} + \frac{I_r}{I_o}, \quad (42)$$

kde podíl $\frac{I_a}{I_o}$ odpovídá světelné absorpci, podíl $\frac{I_p}{I_o}$ světelné propustnosti a podíl $\frac{I_r}{I_o}$ odpovídá reflektivitě (odrazivosti).

Je-li refraktometr konstruován tak, aby světlo vždy dopadalo na optický hranol pod konstantním úhlem, závisí intenzita odraženého světla I_r pouze na indexu lomu měřené kapaliny, která protéká kyvetou pod hranolem (Obr. 6).



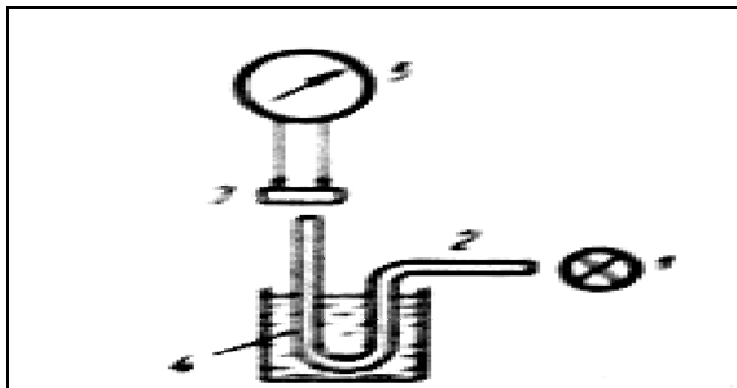
Obr. 7: Konstrukční schéma refraktometru s optickým hranolem

1 – zdroj světla, 2, 3, 4 – optické hranoly, 5 – optický hranol s kvyetou, jíž protéká měřená kapalina, 6 – optický hranol s porovnávací (standardní) kapalinou, 7, 8 - fotonky

Aby bylo možno odstranit vliv kolísání teploty a intenzity světelného zdroje, štěpí se světelný svazek po kolimaci a filtraci vhodnými optickými hranoly ve dva svazky a porovnává se index lomu měřené kapaliny s vhodným standardem ze stejné teploty. Svazky světla dopadají po projití optickými hranoly na dvě fotonky, které měří rozdíl světelných intenzit odpovídajících indexu lomu měřené kapaliny (Obr. 7). Údaj je registrován milivoltmetrem, jehož stupnice je cejchována v hodnotách indexu lomu. Maximální citlivost tohoto typu refraktometru je $5 \cdot 10^{-5}$ jednotek indexu lomu, což pro provozní měření je více než postačující.

6.1.2 Refraktometr podle Karrera a Orra

Jednoduchý refraktometr je znázorněn na (Obr. 8). Světlo ze světelného zdroje (1) prochází skleněnou tyčí (2) vhodného tvaru a dopadá na fotoelektrický článek (3), ke kterému je připojen vizualizační přístroj (4). Množství světla procházející skleněnou tyčí je úměrné indexu lomu kapaliny (5), do níž je tyč ponořena. I v tomto případě by bylo možno provést kompenzaci na vliv kolísání teploty a intenzity světelného zdroje, podobně jako u předchozího refraktometru.

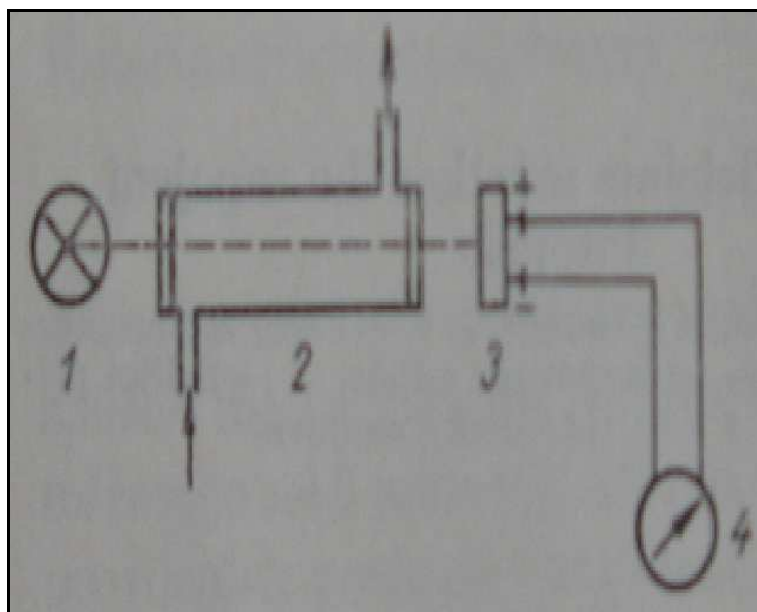


Obr. 8: Schéma refraktometru podle Karrera a Orra

6.2 Kolorimetrie

6.2.1 Jednopaprskový kolorimetr s jedním zdrojem a detektorem záření

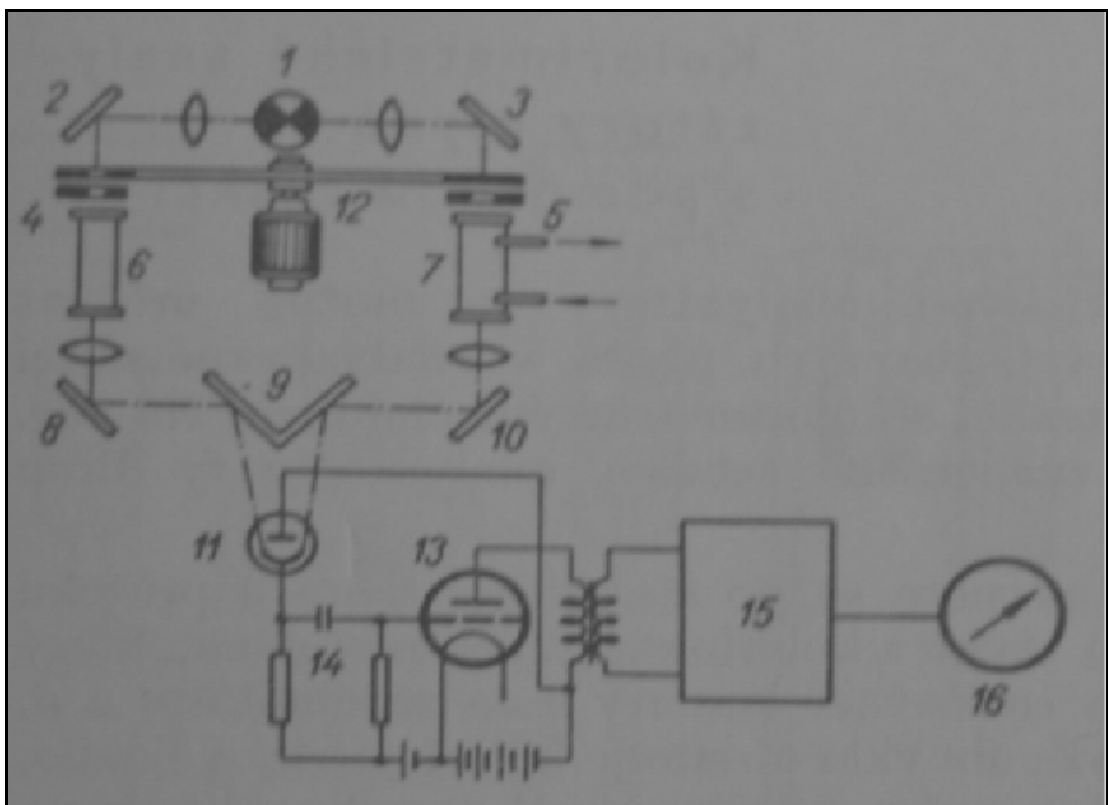
Přístroj se skládá ze světelného zdroje (1), kyvety (2), selenového fotoelektrického článku (3) a měřicího přístroje (4). Používá se v případech, kdy není nutno eliminovat vliv doprovázejících složek nebo jiných proměnných faktorů. Projevuje se zde stárnutí detektoru záření, které vede ke změně citlivosti (Obr. 9).



Obr. 9: Schéma jednopaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a detektorem záření

6.2.2 Dvoupaprskový kolorimetr s jedním zdrojem a detektorem záření

Jako indikátor záření lze použít selenový fotoelektrický článek nebo fotonky. Záření vychází ze zdroje (1), dopadá na zrcadla (2,3,8,9,10), odráží se od nich a po průchodu clonami (4,5), srovnávací (6) a měrnou kyvetou (7) a systémem dalších zrcadel dopadá na fotonku (11). Kolorimetr viz (Obr. 10) je opatřen rotační clonou (12), která střídavě zaclání svazky paprsků, které prochází kyvetami. Podmínkou je, aby intenzita světla dopadajícího na kyvety byla konstantní. Dopadá-li na fotonku záření stále stejné intenzity, protéká jejím obvodem konstantní stejnosměrný proud a na mřížce vstupní elektronky zesilovače (13) se mění napětí. Zeslabí-li se např. záření procházející měrnou kyvetou, dopadá na fotonku záření, jehož intenzita s periodicky mění (vlivem clony). Tím vzniká v obvodu fotonky proud, jehož střídavá složka se transformuje a vstupuje přes kondenzátor (14) na mřížku vstupní elektronky zesilovače. Na výstupu zesilovače (15) je zapojen měřicí přístroj (16), který udává koncentraci určované složky.

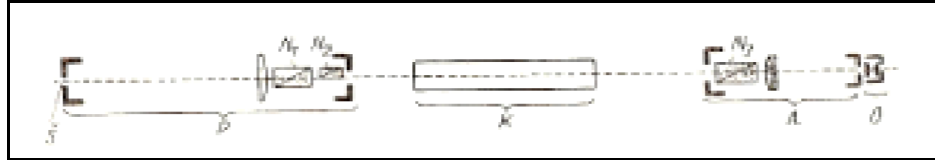


Obr. 10: Schéma dvoupaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a detektorem záření

6.3 Polarimetrie

6.3.1 Lippichův polostínový polarimetr

Je to metoda založená na měření rotace roviny polarizovaného světla (Obr. 11).



Obr. 11: Optické uspořádání Lippichova polostínového polarimetru

U tohoto přístroje vstupuje světlo zdroje, kterým je nejčastěji sodíková lampa, štěrbinou (Š) přes osvětlovací čočku do nikolu N_1 , který má úlohu polarizátoru (P). Těsně za polarizátorem je druhý nikol N_2 , který zakrývá pouze polovinu zorného pole. Nikol N_2 je přitom svou polarizační osou natočen o několik stupňů – tzv. polostínový úhel – k ose polarizátoru N_1 .

Světlo vycházející z analyzátoru vstupuje do válcové květy (K) s měřeným roztokem a dále do otočného nikolu N_3 , který je analyzátozem. Z analyzátoru (A) jdou paprsky do okuláru (O), jehož zorné pole je rozděleno polostínovým hranolem na dvě poloviny [2]. Při hledání optické otáčivosti roztoku se otáčí analyzátozem tak dlouho, až jsou obě poloviny zorného pole stejně světlé. Úhel otočení roviny polarizovaného světla se pak odečte na stupnici dělené na 360° .

Novějším oborem polarimetrie je *spektropolarimetrie*. Při této metodě se měří závislost optické otáčivosti na vlnové délce použitého záření. Záření různých vlnových délek se získává nejčastěji interferenčními filtry. Vizuální měření je zpravidla nahrazeno měřením světelné intenzity pomocí fotonásobičů. Získané závislosti mají pro řadu látek charakteristický průběh, čehož se využívá k jejich identifikaci

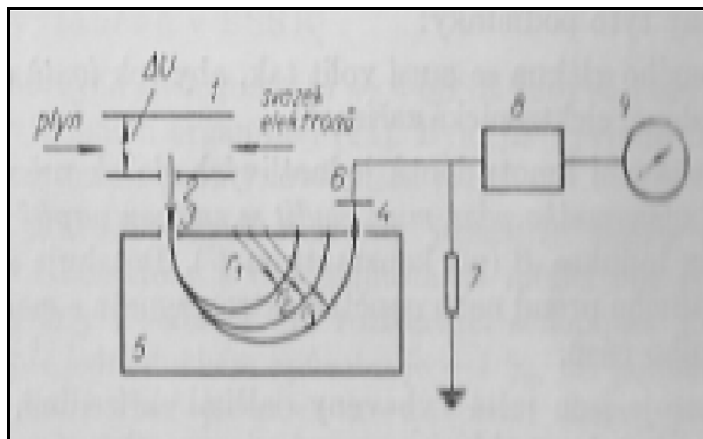
7 METODY MĚŘENÍ KONCENTRACE PLYNŮ

Pro měření koncentrací plynů jsou vybrány dvě základní obecné metody. Stejně jako v předchozí kapitole má každá tato obecná metoda stručný popis jedné až dvou měřicích soustav.

7.1 Hmotová spektrometrie

7.1.1 Hmotový spektrometr

Princip hmotového spektrometru je na (Obr. 12). Analyzovaný plyn vchází za sníženého tlaku do ionizační komory (1), kde je nebombardován elektrony, přičemž vznikající kladné ionty dostávají působením elektrického pole příslušné zrychlení. Elektrické pole je vytvářeno rozdílem potenciálů ΔU . Ionty vyletují z ionizační komory (1) určitou rychlostí, vstupují štěrbinami (2) a (3) do další komory (5), ve které působí magnetické pole, jehož vektor indukce B směřuje kolmo k nákresně. Jednotlivé ionty opisují podle své hodnoty $\frac{m}{e}$ kružnice různého poloměru. Ionty pohybující se po kružnici o poloměru r_3 projdou štěrbinou (4) a dopadnou na kolektorovou desku (6), které odevzdávají svůj náboj.

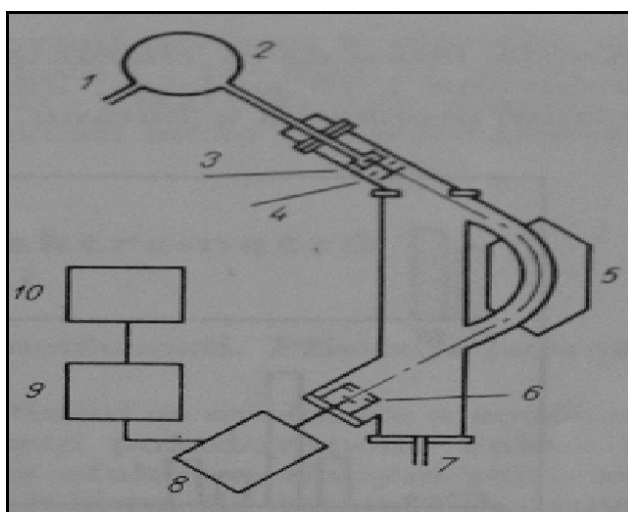


Obr. 12: Schéma hmotového spektrometru

Na kolektor je zapojen elektronický zesilovač (8) a měřicí přístroj (9). Elektrický proud, jehož velikost je určována počtem iontů odevzdaných kolektoru za jednotku času, vyvolává na odporu (7) úbytek napětí, který se zesiluje zesilovačem (8) a registruje se měřicím přístrojem.

7.1.2 Spektrometr M.S.2

Princip činnosti hmotového spektrometru je znázorněn na (Obr. 13). Analyzovaný vzorek plynu nebo kapaliny se uvádí do 2litrové baňky zásobníku (2), v níž je tlak kolem 0,3 torrů. Analyzovat lze takové látky, které při normální teplotě mají větší tenzi par, než je uvedený tlak. K analýze se používá přibližně 1 ml plynu. Analyzovaný vzorek vstupuje pórovitou destičkou do ionizační komory (3), kde je tlak asi $3 \cdot 10^{-6}$ torrů. Při tomto tlaku prochází ionizační komorou. Jelikož plyn je stále odsáván vakuovým systémem (7), je průtok vzorku konstantní. V ionizační komoře dochází k bombardování molekul elektrony zdrojem elektronů (4), přičemž vznikají pozitivní ionty. Ionty procházejí magnetickým polem (5), přičemž ionty určité hmoty se dostávají až na kolektor (6). Magnetické pole se plynule zesiluje, takže na kolektor jsou přiváděny ionty stále větší hmoty. Proud vznikající na kolektoru se zesiluje předzesilovačem (8) a zesilovačem (9) a je registrován přístrojem (10) ve formě proudových maxim jako funkce intenzity magnetického pole.



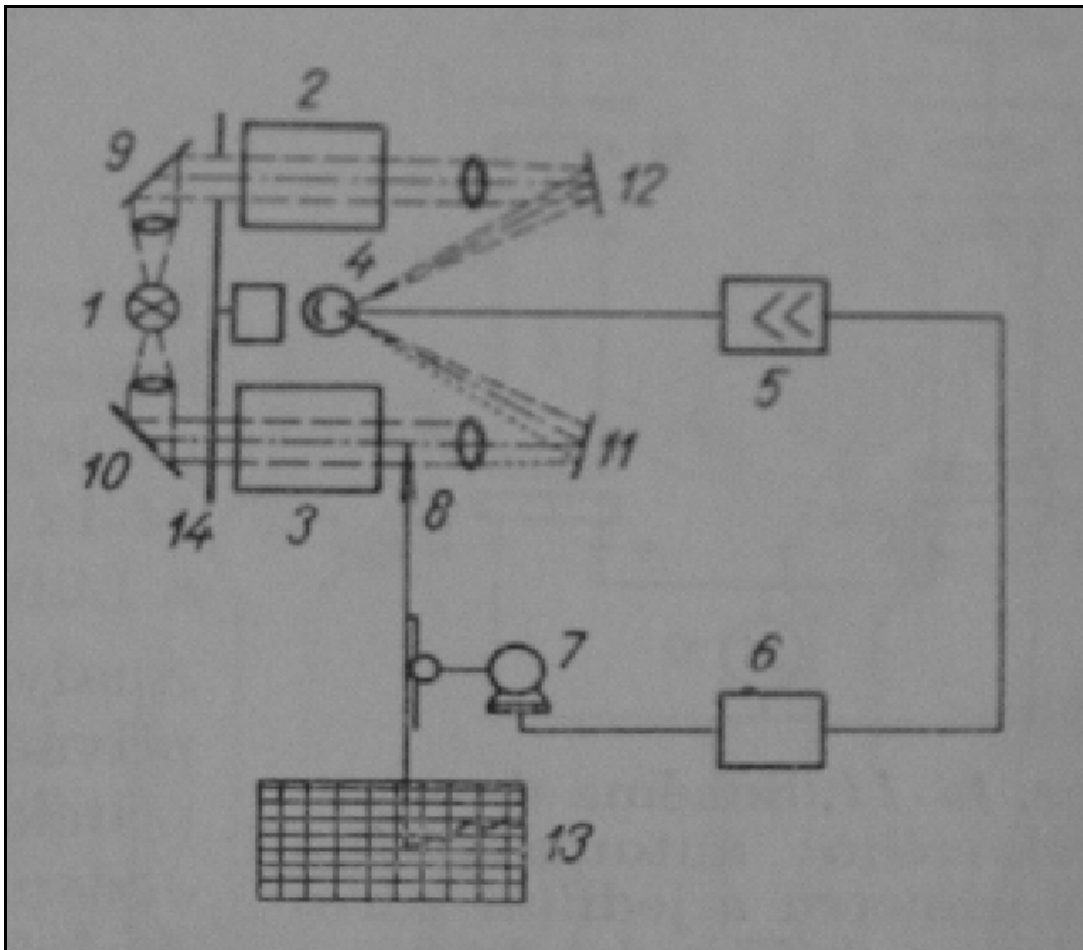
Obr. 13: Schéma spektrometru M.S.2

7.2 Kolorimetrie

7.2.1 Dvoupaprskový kolorimetr s jedním zdrojem a jedním detektorem záření na principu kompenzační metody

Na (Obr. 14) je uvedeno schéma dvoupaprskového automatického kolorimetru s jedním zdrojem a jedním detektorem záření pracujícího kompenzační metodou. Analyzátor se konstrukčně liší od přístroje uvedeného na (Obr. 8) tím, že na výstupu zesilovače je

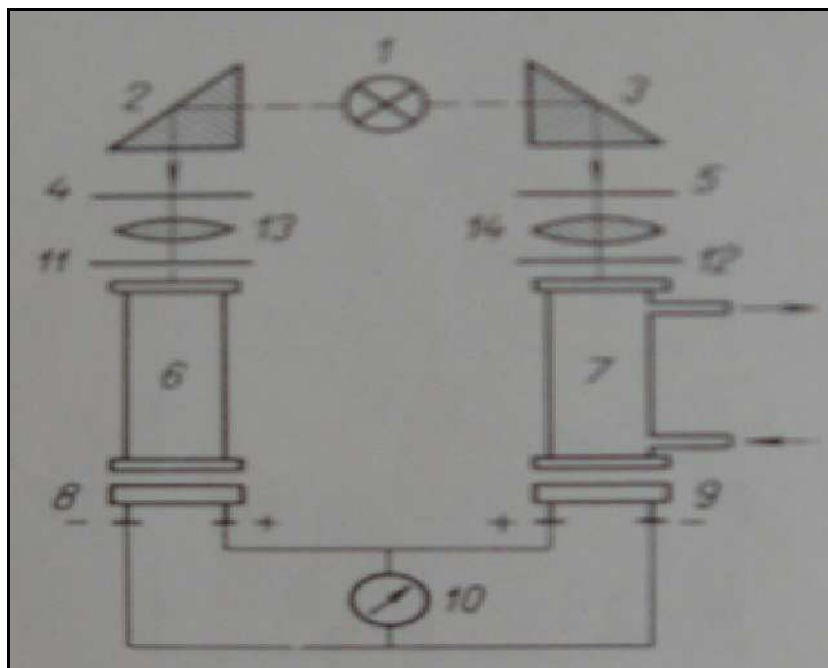
připojen balanční motorek (7), který ovládá clonu (8). Změní-li se intenzita záření, procházejícího měrnou kyvetou (2), změní se signál na výstupu z fotonky (4), čímž vznikne signál na mřížce vstupní elektronky zesilovače (5). Tento signál způsobí, že balanční motorek pohybuje clonou, která zaclání svazek paprsků, procházející srovnávací kyvetou (3). Pohyb clony ustane v okamžiku, kdy na fotonku dopadá záření stejné intenzity, procházející měrnou i srovnávací kyvetou. Poloha clony udává koncentraci určované látky.



Obr. 14: Schéma dvoupaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a detektorem záření pracujícího kompenzační metodou

7.2.2 Kolorimetr se dvěma detektory záření

Ze zdroje záření (1) vycházejí světelné paprsky, které se odrážejí na hranolech (2, 3), procházejí clonami (4, 5) a příslušnou optikou a po projití měrnou a srovnávací kyvetou (6, 7) dopadají na fotoelektrické články (8, 9). Články jsou zapojeny elektricky „proti sobě“ a výchylka měřicího přístroje (10) udává koncentraci určované látky. Pokud není signál příliš silný, lze použít fotonky nebo elektrický zesilovač viz. (Obr. 15).



Obr. 15: Schéma dvoupraskového kolorimetru s jedním zdrojem a dvěma detektory záření

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 DĚLENÍ METOD PODLE MĚŘENÉHO MÉDIA A ROZSAHU

Každá metoda pro měření koncentrace látek má svůj princip, na kterém pracuje. Každý tento princip má své specifické vlastnosti a tudíž je vhodný jen pro určitou látku nebo roztok. Z tohoto důvodu je potřeba metody rozdělit podle toho, jakou měřenou látku analyzuje a také v jakém pracovním rozsahu lze měřit.

8.1 Přehled metod pro měření koncentrace kapalného média a jejich rozsah

Tabulka metod s minimálními a maximálními rozsahy měření [4].

<i>METODY</i>	<i>ROZSAH</i>
<i>Metody založené na principu odrazu viditelného záření (turbidimetrie)</i>	$0 - 10^{-5} \%$

Tab. 1: Měřicí rozsahy metod pro měření koncentrace kapalných látek

Turbidimetrie patří do metod založených na odrazu viditelného záření. Při průchodu světelných paprsků kapalinou, která obsahuje jemně rozptýlené nerozpuštěné částice (suspenze, koloidní disperze), dochází k rozptylu světla do všech směrů [3], zmínka o této metodě viz. [10]. Turbidimetrie pracuje na stejném principu jako kolorimetrie, jen s tím rozdílem, že u kolorimetrie dochází k absorpci viditelného záření. Měřením světelného toku po průchodu prostředím ve směru dopadajícího světelného toku ze zdroje, a pak hovoříme o *turbidimetrii*. Intenzita procházejícího světla se zmenšuje v závislosti na koncentraci suspendovaných částic.

Pro metody zmíněné už výše v teoretické části (refraktometrie, kolorimetrie a polarimetrie) jsem z dostupných pramenů nezjistil přesný rozsah měření. Podle mého názoru tyto metody budou mít maximální rozsah do 1000 ppm. Svě tvrzení odůvodňuji tím, že jsou to metody, které pracují na podobném principu jako je turbidimetrie. Ze zjištěných informací o všech těchto metodách se domnívám, že nejlepší metodou pro měření koncentrace kapalných látek a roztoků bude turbidimetrie. Tato metoda je schopna měřit s velmi malým rozsahem, to také znamená, že jejich citlivost je velmi vysoká. Navíc díky své konstrukční schopnosti dokáže analyzovat i látky velmi silně zakalené.

8.2 Přehled metod pro měření koncentrace plynného média a jejich rozsah

Tabulka metod s minimálními a maximálními rozsahy měření [1], [3], [4].

<i>METODY</i>	<i>MINIMÁLNÍ ROZSAH</i>	<i>MAXIMÁLNÍ ROZSAH</i>
<i>Metody založené na elektrochemickém principu (potenciometrie)</i>	<i>0 – 300 ppm</i>	<i>0 – 2000 ppm</i>
<i>Metody založené na absorpci a odrazu viditelného záření (kolorimetrie)</i>	<i>0 – 2 ppm</i>	<i>0 – 1000 ppm</i>
<i>Metody založené na absorpci infračerveného záření (spektrometrie)</i>	<i>0 – 0,0005 %</i>	<i>0 – 75 %</i>
<i>Metody založené na principu odrazu viditelného záření (nefelometrie)</i>		<i>0 – 10⁻⁵ %</i>

Tab. 2: Měřicí rozsahy metod pro měření koncentrace plynných látek

Nefelometrie je metoda obdobná jako u kapalných roztoků turbidimetrie. Rozdíl je pouze v tom, že snímání je kolmé na směr toku světelného paprsku [3], zmínka o této metodě viz. [10].

Je těžké říci, jaká z těchto metod je nejlepší pro měření koncentrace plynů. Jelikož jsou dvě metody ze čtyř založené na absorpci infračerveného nebo viditelného světla, pak se domnívám, že jedna z nich bude ta nejvýhodnější. Kdybych tyto dvě metody porovnal podle rozsahu měření, tak se asi dá říct, že spektrometrie má širší interval měření pro maximální rozsah. Z toho lze usoudit, že spektrometrii bych zvolil jako nejlepší metodu.

9 VHODNÉ METODY PRO KONSTRUKCI SENZORŮ V REÁLNÉM ČASE

Metod pro měření koncentrací látek je opravdu velké množství. Ne všechny jsou ovšem vhodné pro konstrukci senzorů. Navíc vznikají nové metodické postupy, které vylepšují základní metody. Pro lepší orientaci v této problematice je v této kapitole vypsán přehled vhodných metod a jsou zde také vybrány nějaké konstrukční provedení senzorů pracujících na těchto metodách.

9.1 Přehled metod pro konstrukci senzorů v reálném čase

Přehled metod, které se v současné době používají pro konstrukci senzorů pro měření koncentrací látek [4]:

- *Metody založené na principu elektrochemickém (např. potenciometrie, polarografie, konduktometrie).*

Ovšem polarografie a konduktometrie nejsou přímo metody, které slouží pro konstrukci senzorů v reálném čase.

- *Metody založené na principu absorpce a odrazu viditelného záření (např. refraktometrie, kolorimetrie, nefelometrie, turbidimetrie)*
- *Metody založené na principu absorpce infračerveného záření (např. spektrometrie, fotometrie)*
- *Katalytické metody*

Většina v dnešní době pracujících senzorů jsou používány pro detekci plynů nebo látek v ovzduší. Sensory pro kapaliny nejsou tak rozšířené. Proto se domnívám, že nejvíce rozšířené a používané senzory, které pracují na elektrochemickém principu, které detekují mnoho látek např. oxid uhelnatý, oxid siřičitý, oxid dusičitý, atd.

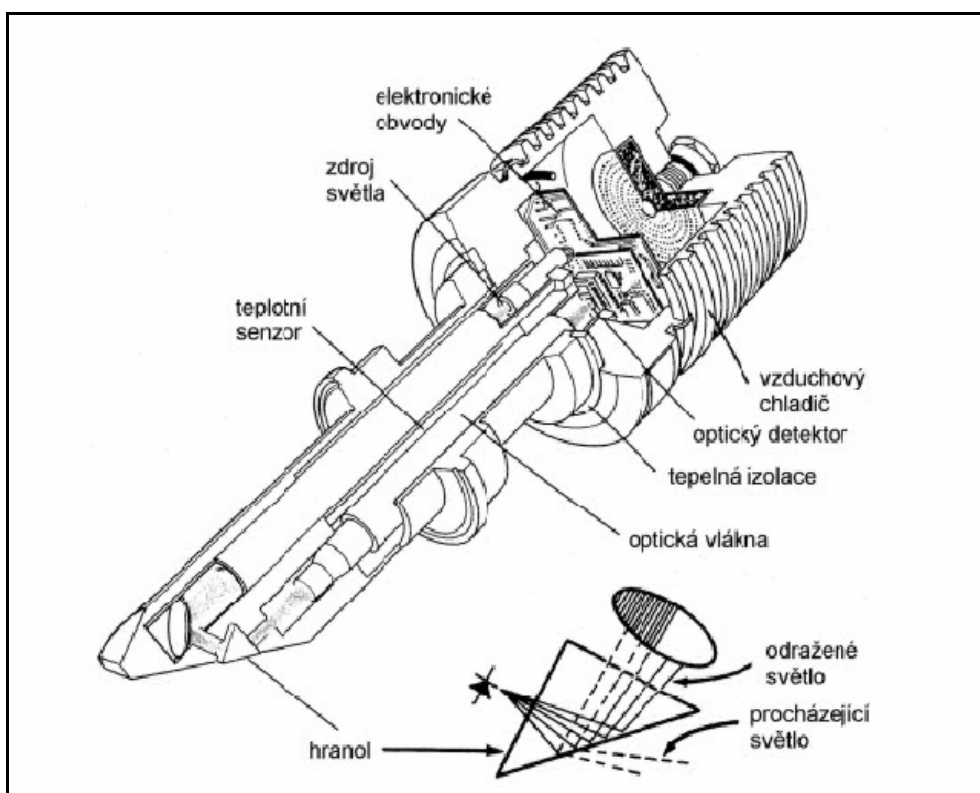
9.2 Vybrané snímače v reálném čase pracující na těchto metodách

9.2.1 Refraktometrický snímač

Refraktometrický snímač lze použít pro analýzu kapalin a kapalných roztoků. U těchto provozních snímačů se rozhraní hranolu často umísťuje přímo do provozní aparatury (např.

skladovací tank, promíchávaná nádrž) nebo do potrubí. Výhodou refraktometrů tohoto typu je, že výsledek měření není ovlivněn viskozitou roztoku, jeho zabarvením či zakalením nebo přítomností bublinek či nerozpustných částic.

Jako příklad refraktometrického snímače na principu mezního úhlu je na (Obr. 16) uveden snímač firmy K-Patents. Měřicí hranol je umístěn na zešikmeném povrchu tělesa senzoru, který je ponořen do měřeného média. Zdrojem světla je světelná dioda. Pro detekci polohy rozhraní světlé a tmavé oblasti zorného pole se využívá optického detektoru, který se skládá z 256 fotodiod integrovaných na čipu v jedné řadě. Výstup z detektoru je reprezentován sledem pulsů, z nichž je odvozován výstupní signál úměrný meznímu úhlu či indexu lomu, a tedy i složení měřeného média. Optické propojení mezi světelným zdrojem, měřicím hranolem a detektorem je zajištěno pomocí vláknové optiky. Pro kompenzaci teplotní závislosti je ve snímači zabudován teplotní senzor. Konstrukčně je snímač uzpůsoben pro provozní měření při teplotách až do 150 °C.



Obr. 16: Provozní refraktometrický snímač firmy K-Patents

Refraktometrické snímače nacházejí uplatnění v řadě provozních aplikací. V chemickém průmyslu je to například stanovení identity mnoha chemických substancí při průmyslové výrobě, řízení procesu vakuové destilace a kontrola čistoty produktu, řízení procesu ředění

látek, kontrola složení směsí rozpouštědel a další [5]. V průmyslu petrochemickém je možno sledovat kvalitu mazacích olejů, kvalitu produktů při krakování, složení provozních médií apod. Rozsáhlé možnosti aplikace refraktometrických snímačů existují v potravinářském průmyslu. Jedná se především o sledování obsahu cukru v různých roztocích a ovocných šťávách, určení sušiny v potravinářských produktech, měření rychlosti rozpouštění a efektivity míchání při technologických operacích apod.

9.2.2 Chemické snímače – ISFET, ENFET, CHEMFET

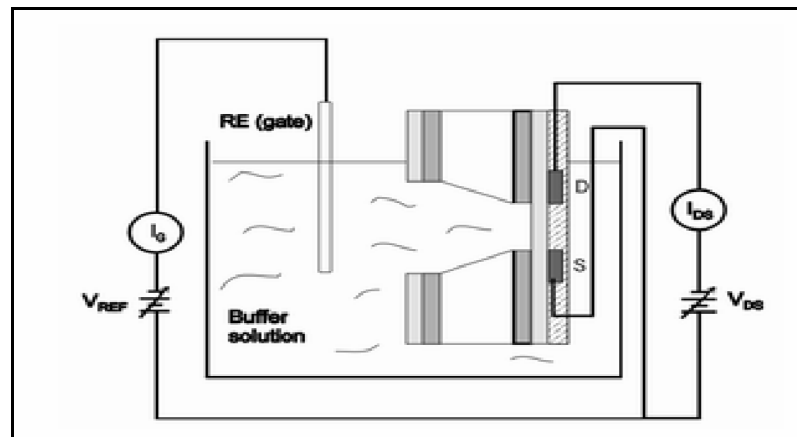
Obecný termín CHEMFET se pojí k potenciometrickým sensorům. Ty získávají informace o složení a koncentraci plynů a kapalin z explicitního vztahu mezi potenciálem indikační elektrody a koncentrace analyzovaného plynu nebo kapaliny. Protože potenciál jedné fáze nelze měřit, je nutné použít druhou referenční elektrodu pro získání rozdílu potenciálů, tedy měření napětí. Použití referenční elektrody je obdobné k potřebě mít svorku zem (ground) k uzavření elektrického okruhu. Potenciometrický sensor lze miniaturizovat do struktury a architektury unipolárního tranzistoru FET (Field Effect Transistor), obecně zvané jako CHEMFET (CHEmically Modified Field Effect Transistor). Zde je měřicí elektroda senzoru součástí elektrody GATE, čímž složení analyzované látky mění režim funkce FET tranzistoru podobně jako různá velikost napětí přivedená na GATE tranzistorů MOSFET. Obecnou výhodou sensorů CHEMFET proti je nízký šum a vyšší hodnota odstupů signál/šum. Navíc je tato technologie plně kompatibilní se standardem CMOS, což umožňuje kombinaci senzoru a zpracování/vyhodnocení na jednom čipu.

Pod obecný název CHEMFET lze zahrnout následující typy sensorů:

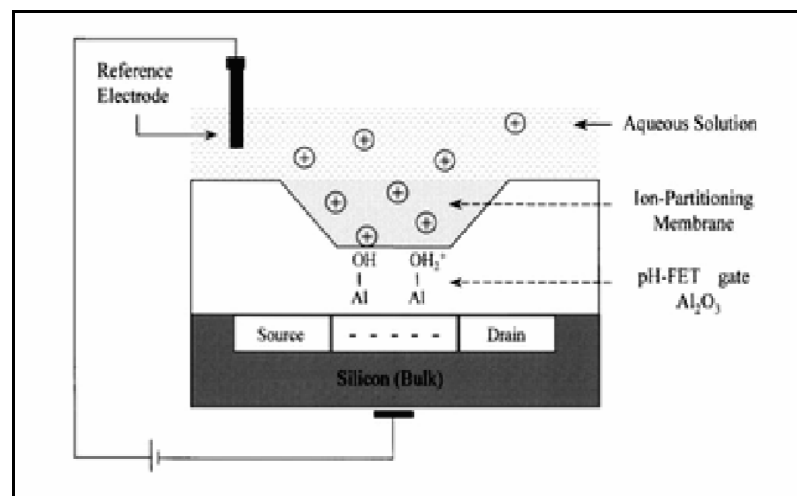
- **ISFET (Ion Sensitive FET)** – unipolární tranzistory citlivé na ionty detekované látky
- **ENFET (ENzyme FET)** – FET citlivé na výskyt konkrétních enzymů
- **CHEMFET (CHEMically sensitive FET)** – chemicky citlivé FET na bázi tranzistorů MOSFET pro detekci molekul a měření složení kapalin a plynů

ISFET a ENFET

ISFET (iontově selektivní unipolární tranzistory), a principiálně shodný ENFET, jsou prakticky miniaturní senzory založené na křemíkové technologii unipolárních tranzistorů FET, kde je klasická elektroda gate nahrazena dielektrickou a chemicky citlivou vrstvou. K uzavření smyčky je dále nutné použít tzv. referenční elektrodu, která "propojuje" měřený roztok nebo plyn se záporným napěťovým potenciálem proti gate viz. (Obr. 17). Koncentrace iontů měřené látky pak mění potenciál gate, který mění prahové napětí tranzistoru FET [5]. To tedy jinými slovy znamená, že koncentrace iontů v roztoku řídí proud drainem tranzistoru. Aby byl tranzistor citlivý jen na určité ionty dané měřené látky, je na dielektriku gate umístěna ještě tzv. iontově selektivní membrána (ion-selective membrane, Ion-Partitioning membrane), která umožní reakci jen právě konkrétním měřeným iontům viz. (Obr. 18).



Obr. 17: Zapojení senzoru ISFET s referenční elektrodou



Obr. 18: Princip ISFET senzoru pro měření pH (pH-ISFET)

Konstrukční provedení snímačů DURAFET od firmy Honeywell

pH elektrody Durafet™ a Meredian® nabízejí spolehlivou kombinaci měřících a referenčních elektrod spolu s integrovanou automatickou teplotní kompenzací v jediném litém pouzdře Ryton™. Konektory pro rychlé odpojení usnadňují instalaci. Velká plocha referenčního přechodu zabraňuje opotřebení a udržuje spolehlivý kontakt s měřeným roztokem. Elektrody Durafet představují špičkovou neskleněnou technologii ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), jež je u firmy Honeywell unikátní. Durafet je rovněž vhodný pro použití v oblastech zabývajících se hygienou. Víceúčelové upevnění elektrod typu 7773 umožňuje přímé měření pH a kombinace pH/ORP (in-line) v provozu viz. (Obr. 19). Jednotka je v provedení nerez nebo CPVC [6].



Obr. 19: Elektrody Durafet pro měření složení látek

Průmyslové specifikace Durafet

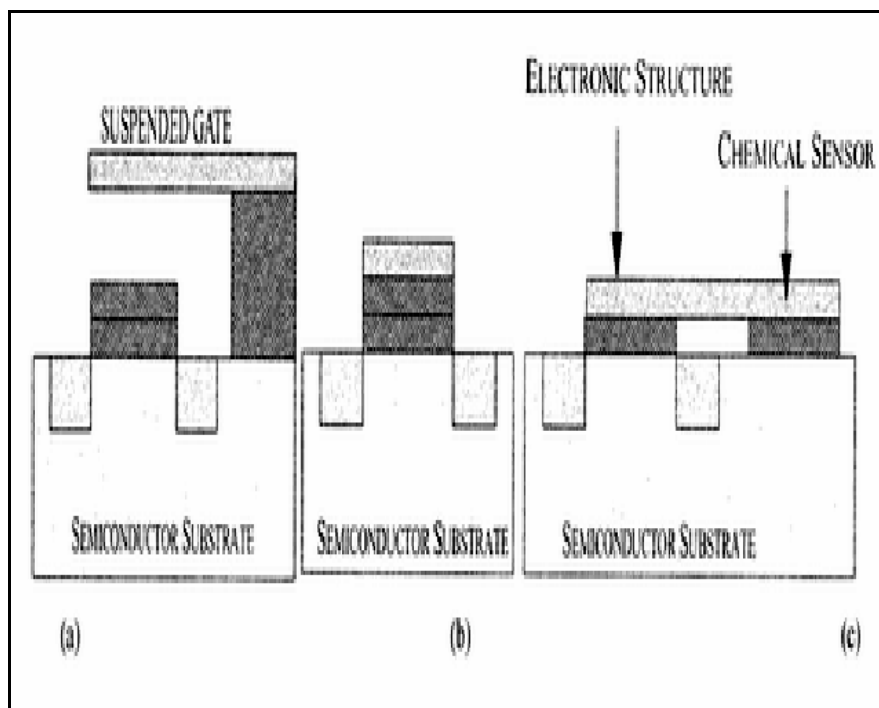
MONTÁŽ	IN-LINE NEBO PONOŘENÉ SE SPOJI 19 MM (3/4") NPT
Tlak, Teplota	340 kPa při 100 °C 680 kPa při 50 °C
Rozměry	d = 165 x 25 mm

Tab. 3: Tabulka vlastností snímače Durafet

CHEMFET

Jak již bylo poznamenáno výše, senzory využívající struktury tranzistoru CHEMFET, nemusí řešit problémy s velkou referenční elektrodou, protože samotný substrát tranzistoru tvoří stabilní referenční bod v uzavřeném elektrickém okruhu. To je zde proti ISFET řešeno použitím struktury s kovovou elektrodou GATE jako je tomu principiálně u klasického tranzistoru MOSFET. Zde se pouze využívá chemicky citlivého kovu, například Paladium (citlivé na H_2 , H_2S , NH_3 , O_2 , Cl_2) – viz. (Obr. 20b). Právě v možnosti stále větší miniaturizace a jednoduchost křemíkové technologie kompatibilní s CMOS, dělají tento senzor atraktivním pro ruční a přenosné zařízení pro analýzu kapalin a plynů.

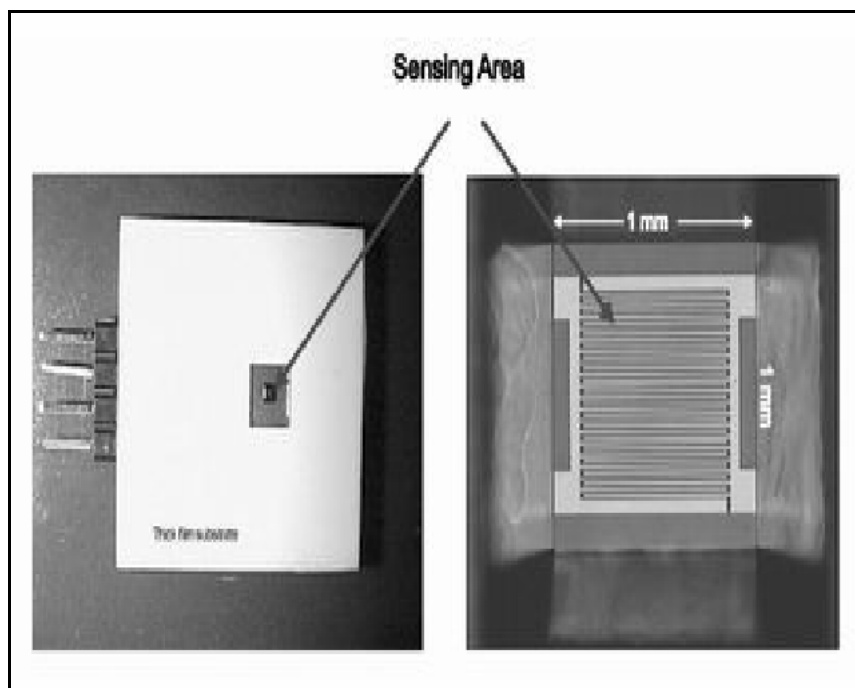
Základní princip, ze kterého CHEMFET vychází, je miniaturizace tzv. Kelvinovy sondy (vibrující kondenzátor). Základ struktury tvoří kapacita elektrody gate, kde křemík tvoří jednu elektrodu a chemicky citlivá plocha tvoří elektrodu druhou. Tím, že jsou tyto dvě plochy elektricky spojeny, dochází k posuvu Fermiho hladiny, čímž vzniká na rozhraní struktury v oblasti Gatu (v dielektriku nad vodivým kanálem) elektrické pole formující kanál tranzistoru.



Obr. 20: Struktury senzoru CHEMFET

Přímá integrovaná realizace Kelvinovy sondy může například vést na strukturu zvanou suspended gate FET viz. (Obr. 20a). Zde je vodivá elektroda „ve vzduchu“ nad izolační vrstvou gate, takže například přivedený plyn může interagovat jak s elektrodou, tak s izolantem a tím měnit elektrické pole nad kanálem tranzistoru [5]. Výhodou této technologie je možnost elektrochemicky měnit chemickou citlivost elektrody na různé látky. Navíc gate může pracovat při jiné teplotě a tím ještě dále zvýšit citlivost. Jiný přístup např. používá vodivé polymery, konkrétně se například využívá polyanilin (PANI), které se pak nanášejí přímo na dielektrikum gate. Různá elektrochemická modifikace těchto materiálů umožňuje zkonstruovat senzory pro detekci různých i elektricky nevodivých plynů a dielektrických roztoků.

Zajímavou modifikací na (Obr. 20c) je tzv. prodloužený gate (extended gate FET), který má gate rozdělený na část klasickou, shodnou s tranzistorem MOSFET a na prodlouženou část gate, která je tvořen chemicky citlivým kovem nebo oxidem kovu, například již zmíněným Paladiem.



Obr. 21: Kompletní senzor s CHEMFETem

ZÁVĚR

Ve své závěrečné práci jsem se snažil objasnit teoretické souvislosti, popisující metody měření koncentrace látek a přístroje pro měření a automatizaci s tím souvisejících procesů.

Na základě dostupné literatury se jeví že v současnosti není tato problematika měření uceleně zpracována. Většina informací pochází spíše ze starších publikací. Bylo proto čerpáno nejen z tištěných pramenů, ale velká část materiálů byla získána v elektronické podobě z internetových zdrojů, např. oficiálních stránek výrobců či publikací dostupných obdobným způsobem..

Ze získaných informací o měřicích metodách vyplynula zajímavá skutečnost, že některé z těchto metod popsaných v teoretické části, jsou schopny měřit jak kapalně látky nebo roztoky, tak i plynné látky např. kolorimetrie.

Je možné také říci, že řada metod se s rozvojem techniky stává univerzálnějšími. Fyzikální nebo fyzikálně-chemické principy, které se dříve nepoužívaly, lze nyní s výhodou použít (a to i pro měření jiných veličin než jen koncentrace nebo složení látek např. refraktometrie, potenciometrie). Přesto lze říci, že klasické metody mají velký význam i v současné době, neboť se jejich základní principy stále používají nebo jsou vylepšeny moderní technikou.

Závěrem bych chtěl říct, že zpracování této práce i celé studium mi přineslo mnoho námětů a poznatků,. Tuto práci jsem si zvolil proto, že mě problematika měření zajímá a rád bych se jí věnoval i nadále. Obohatila mne a snad osvětlí řadu otázek i jiným zájemcům.

CONCLUSION

I endeavoured for the illumination of teoretical continuities to describing the methods of the matters concentration measurement and the equipments for the measurement and the automation and other processes, which are bearing on it.

It appears for a consideration the approachable literature, that the problems of the measurement are not worked coherently in this time. The major part of information stems from the older publication. It was not pumped only from the printed matters, the great part of the materials was extracted from the internet resources in electronic forms, for example from the official pages the producers or from the publications, which are available with the similar way...

The interesting experience ensued from the adventitious information about the measuring methods. Some of these methods, which are describing in the teoretic part of the paper, they are able to measure both liquid matters or the solutions and the gaseous matters, for example colorimetry.

It is possible to say, that a row of the methods grows more universal with the technique development. The physical or the physical-chemical tenets, which were not used in the last, can be used in advance (also for the measurement of another magnitudes than only concentration or a composition of the matters, for example refractometry, potentiometry. For all that we can say, that classical methods have a great value in the present, their elementary tenets are always used or they are improved by the modern technique.

I would like to say in fine, that the elaboration of this paper and the whole my study brought me a lot of topics and knowledges. I have chosen this proposition because of my interest about a problematic of the measuring. I would like to go in for it henceforth too. It enriched me and I hope it illuminates series of questions also to the parties.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VÁŇA, Jaroslav. Analyzátoři plynů a kapalin. Hlavní redaktor RNDr. Adolf Balada; lektorovali Doc. Dr. Ing. Jiří Sedláček, CSc, Dr. Ing. Zeno Kapišinský, Ing. Josef Kulhánek. 1. vyd. Praha:, 1967. 416 s., 9 příloh.
- [2] KALOUS, Vítěz. Základy fyzikálně chemických metod. Odpovědná redaktorka Marie Školová. 1. vyd. Praha : SNTL , 1963. 384 s.
- [3] *Měření složení : Turbidimetrie a nefelometrie* [online]. [cit. 2007-05-14]. Kódováno ve WIN-1250. Text v češtině. Dostupný z WWW: <<http://uprt.vscht.cz/ucebnice/mrt/F4/F4k46-sloz.htm#k46>>.
- [4] G.A.S.. *Katalog : Detektory úniku plynu* [online]. c2000-2005 [cit. 2007-05-14]. Kódováno ve WIN-1250. Text v češtině, angličtině a němčině. Dostupný z WWW:<http://www.gas-as.cz/merici_technika/level3.asp?cat1=1&cat2=54&cat3=154>.
- [5] VOJÁČEK, Antonín. Chemické senzory - chemiresistor & CHEMFET. ...*novinky, informace, cenné rady ověřené praxí z oblasti automatizace* [online]. 2001 [cit. 2007-05-14].Dostupný z WWW: <<http://automatizace.hw.cz/view.php?cislocianku=2005112401>>.
- [6] Honeywell. *Analyzátoři : Měření pH* [online]. c1997 [cit. 2007-05-14]. Kódováno ve WIN-1250. Text v češtině. Dostupný z WWW: <http://www.honeywell.cz/acs/iac/m_c/analyz.htm>.
- [7] VOŘÍŠEK , Jaroslav, et al. Analytická chemie. Odpovědná redaktorka RNDr. Jiřina Chybová; ilustrace Ing. Jozef Galba. 1. vyd. Praha : Státní zemědělské nakladatelství , 1965. 268 s., 22 barevných příloh.
- [8] HORÁKOVÁ, Marta, LISCHKE, Peter, GRUNWALD, Alexander. Chemické a fyzikální metody analýzy vod. Odpovědná redaktorka Ing. Jarmila Kulišánová. 1. vyd. Praha : SNTL jako společné vydání s n. p. Alfa, 1986. 392 s.
- [9] BRDIČKA, Rudolf, DVORÁK, Jiří. Základy fyzikální chemie. Marta Střídová . 2. přeprac. vyd. Praha : Academia, 1977. 852 s.

- [10] HRUŠKA, František. Technické prostředky automatizace IV: Snímače, převodníky, regulátory, průmyslová výpočetní technika, ovládací jednotky. 3. vyd. Zlín : UTB ve Zlíně, 2005. 108 s. ISBN 80-7318-274-2.
- [11] WEBSTER, J. The measurement, instrumentation, and sensorshandbook. CRC Press, Boca Raton 1999

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

FET tranzistor	Polovodičový prvek, který je řízený elektrickým polem
ground	Svorka pro uzemnění
GATE	Vstupní svorka tranzistorů
drain	Výstupní svorka pro napájení tranzistoru (kladný pól)
source	Výstupní svorka pro napájení tranzistoru (záporný pól)
MOSFET	Druh tranzistoru FET řízený polem struktury kov(M)-oxid(O)-polovodič(S)
CMOS	Technologie založená na tranzistorech MOSFET
CHEMFET	Tranzistor typu MOSFET citlivé na chemické látky
ISFET	Tranzistor typu FET s citlivou chemickou vrstvou pro detekci iontů
ENFET	Tranzistor typu FET s citlivou chemickou vrstvou pro detekci konkrétních enzymů
ORP	Lze měřit i redox potenciál
CPVC	Chlorovaný polyvinylchlorid
PANI	Nosič katalyzátoru v palivových člancích

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Průchod světla rozhraním</i>	29
<i>Obr. 2: Elektromagnetické spektrum</i>	30
<i>Obr. 3: Průřez svazku paprsků nepolarizovaného světla (a), rozklad paprsku AOA‘ na dva kolmo kmitající paprsky (b) a polarizované záření (c)</i>	32
<i>Obr. 4: Islandský vápenec</i>	33
<i>Obr. 5: Vznik elektrolytického potenciálu</i>	36
<i>Obr. 6: Princip refraktometru s optickým hranolem</i>	39
<i>Obr. 7: Konstrukční schéma refraktometru s optickým hranolem</i>	40
<i>Obr. 8: Schéma refraktometru podle Karrera a Orra</i>	41
<i>Obr. 9: Schéma jednopaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a detektorem záření</i>	41
<i>Obr. 10: Schéma dvoupaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a detektorem záření</i>	42
<i>Obr. 11: Optické uspořádání Lippichova polostínového polarimetru</i>	43
<i>Obr. 12: Schéma hmotového spektrometru</i>	44
<i>Obr. 13: Schéma spektrometru M.S.2</i>	45
<i>Obr. 14: Schéma dvoupaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a detektorem záření pracujícího kompenzační metodou</i>	46
<i>Obr. 15: Schéma dvoupaprskového kolorimetru s jedním zdrojem a dvěma detektory záření</i>	47
<i>Obr. 16: Provozní refraktometrický snímač firmy K-Patents</i>	52
<i>Obr. 17: Zapojení senzoru ISFET s referenční elektrodou</i>	54
<i>Obr. 18: Princip ISFET senzoru pro měření pH (pH-ISFET)</i>	54
<i>Obr. 19: Elektrody Durafet pro měření složení látek</i>	55
<i>Obr. 20: Struktury senzoru CHEMFET</i>	57
<i>Obr. 21: Kompletní senzor s CHEMFETem</i>	58

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Měřicí rozsahy metod pro měření koncentrace kapalných látek	49
Tab. 2: Měřicí rozsahy metod pro měření koncentrace plynných látek	50
Tab. 3: Tabulka vlastností snímače Durafet	56