

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Senzory plynů a jejich využití při analýze plynných směsí**



## **Abstrakt**

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na postupy a prostředky analýzy plynných směsí. Úvodní teoretická část obsahuje stručný popis fyzikálních vlastností využívaných při detekci plynů. Zároveň uvádí souvislosti převodu chemických vazeb a reakcí na fyzikálně měřitelné projevy. V navazující druhé části jsou teoretickým principům přiřazeny konkrétní realizace senzorů plynů, popsána je jejich konstrukce a použitelnost v analýze plynných směsí. Závěrečná část přináší možné perspektivy rozvoje senzorů plynů.

## **Klíčová slova**

Senzor plynu, analýza plynných směsí, fyzikální vlastnosti plynů, principy detekce plynných látek

## **Abstract**

### **Gas sensors and their use in the gas mixture analysis**

The master thesis presents procedures and means of gaseous mixture analysis. Introductory chapter contains a brief description of the physical properties used for gas detection. It also presents associate transfers of chemical bonds to physical measurable values.

In the second part, the theoretical principles are assigned with certain solutions of gas sensors; there are described construction and applicability of sensors in the analysis of gaseous mixture.

The final section deals with possible perspective for the development of gas sensors.

## **Key words**

Sensors of gas, gaseous mixture analysis, physical properties of gas, detection principles of gaseous matter

## **Prohlášení**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské/diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 8.5.2012

Václav Smítka

.....

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Vikovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

## Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>7</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>8</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>1. ANALÝZA PLYNNÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>11</b>
1.1 STAVOVÁ ROVNICE IDEÁLNÍHO PLYNU .....	11
1.2 PARCIÁLNÍ TLAK.....	13
1.3 NERNSTOVA ROVNICE – MEMBRÁNOVÝ POTENCIÁL .....	14
1.4 ROVNOVÁŽNÝ STAV (TERMODYNAMICKÁ ROVNOVÁHA).....	16
1.5 TEPELNÁ VODIVOST PLYNŮ .....	16
1.6 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI PLYNŮ.....	17
<b>2. ZÁKLADNÍ PRINCIPY A METODY ANALÝZY PLYNŮ</b> .....	<b>19</b>
2.1 PARAMETRY SENZORŮ .....	19
2.2 SENZORY S CHEMICKOU VAZBOU.....	20
2.2.1 QCM (Quartz Crystal Microbalances).....	21
2.2.2 Hmotnostní senzor SAW (Surface Acoustic Wave).....	23
2.2.3 Kapacitní senzory plynů .....	24
2.2.4 Microcantilever – senzor mikroskopického vetknutého nosníku .....	26
2.2.5 Vodivostní senzory na bázi oxidů kovů.....	27
2.2.6 Termokatalytické spalování (Pelistory) .....	30
2.2.7 Potenciometrické senzory .....	31
2.2.8 Potenciometrické senzory s tuhým elektrolytem .....	33
2.2.9 Senzory na bázi polem řízených tranzistorů .....	35
2.2.10 Amperometrické senzory.....	36
2.3 SENZORY PLYNŮ BEZ UPLATNĚNÍ CHEMICKÝCH VAZEB .....	39
2.3.1 Měření tepelné vodivosti plynu .....	39
2.3.2 Magnetodynamický senzor O <sub>2</sub> .....	40
2.3.3 Termomagnetický senzor O <sub>2</sub> .....	41
2.4 SENZORY OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ PLYNŮ BEZ UPLATNĚNÍ CHEMICKÝCH VAZEB.....	43
2.4.1 Elektromagnetické vlnění .....	43
2.4.2 NDIR, DIR ne/rozptylová infračervená spektrometrie (non/dispersiv infrared detektor) .....	48
2.4.3 Fotoionizační detektor (PID) .....	50
2.4.4 Fotoluminiscence .....	51
<b>3. PERSPEKTIVY VÝVOJE V ANALÝZE PLYNNÝCH SMĚSÍ</b> .....	<b>53</b>
3.1 ELEKTRONICKÝ NOS .....	53
3.2 NANOTECHNOLOGIE .....	54
3.3 VÝHODY STRÍDAVÝCH MĚŘÍCÍCH OBVODŮ .....	55
3.4 MOŽNOSTI VYUŽITÍ SENZORŮ PLYNŮ.....	56
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>58</b>
<b>4. POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>59</b>

## Seznam symbolů a zkratek

$A$	[m <sup>2</sup> ]	plocha
$a/V^2$	[Pa.m <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> ]	korekce působení mezimolekulových sil
$b$	[m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	korekce na vlastní (nestlačitelný) objem molekul
$B$	[T]	magnetická indukce
$D$	[m.s <sup>-1</sup> ]	difúzní koeficient analytu
$c$	[m.s <sup>-1</sup> ]	rychlost světla ve vakuu [m.s <sup>-1</sup> ] (2,9979.10 <sup>8</sup> m.s <sup>-1</sup> )
$c_i$	[-]	koncentrace složky
$E$	[eV]	energie
$E^\circ$	[V]	standardní potenciál elektrody (SHE)
$F$	[C. mol <sup>-1</sup> ]	Faradayova konstanta [96 485,339 C. mol <sup>-1</sup> ]
$f$	[Hz]	frekvence
$H$	[A m <sup>-1</sup> ]	intenzita magnetického pole
$h$	[J.s]	Planckova konstanta ( $h= 6,626.10^{-34}$ J.s)
$I$		index interferentu
$k$	[J.K <sup>-1</sup> ]	Boltzmannova konstanta [1,3806488.10 <sup>-23</sup> J.K <sup>-1</sup> ]
$K$	[mol.L <sup>-1</sup> ]	molární zlomek
$K_{ext/int}$	[mol.L <sup>-1</sup> ]	molární zlomek na obou stranách membrány
$M$	[-]	relativní atomová hmotnost
$M$	[A m <sup>-1</sup> ]	magnetizace - magnetický dipólový moment
$m$	[kg]	klidová hmotnost částice
$m$	[kg]	klidová hmotnost částice
$n$	[mol <sup>-1</sup> ]	látkové množství
$N$	[-]	frekvenční konstanta
$p$	[Pa]	tlak
$p$	[kg.m.s <sup>-1</sup> ]	hybnost
$Q$	[J]	teplo
$R$	[J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	molární plynová konstanta [8,314 472 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$S_j$		reaktanty
$s_j$	[-]	stechiometrický poměr
$T$	[K]	termodynamická teplota
$T$	[-][%]	vlnová transmitance (propustnost)
$v$	[m.s <sup>-1</sup> ]	rychlost pohybu částic



$V$	$[\text{m}^3]$	objem
$X$		index analytu
$x$	$[\text{m}]$	délka
$Z$	$[-]$	úhrnný náboj iontu (v elementárních nábojích)
$\alpha$	$[-][\%]$	vlnová absorptance,
$\alpha$	$[\text{K}^{-1}]$	koeficient roztažnosti ( $1/273,15 \text{ K}^{-1}$ )
$\beta$	$[\text{K}^{-1}]$	koeficient tlakové roztažnosti
$\gamma$	$[-]$	aktivitní chemický koeficient
$\gamma$	$[-]$	Lorentzův faktor
$\lambda$	$[\text{m}]$	vlnová délka
$\lambda$	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	tepelná vodivost
$\lambda_c$	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	celková tepelná vodivost směsi plynů
$\lambda_i$	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	tepelná vodivost složky směsi
$v$	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$	rychlost částice
$\rho$	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	hustota
$\check{\nu}$	$[\text{m}^{-1}]$	vlnočet
$\chi$	$[-]$	magnetická susceptibilita (objemová)
$\varphi$	$[\text{V}]$	potenciál elektrického pole
$\Delta m$	$[\text{g}]$	změna hmotnosti
$\mu$	$[-]$	relativní permeabilita
$\mu$	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	chemický potenciál
$\mu_0$	$[\text{Hm}^{-1}]$	permeabilita (vakua) [ $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ ]

## Úvod

Rostoucí množství používaných chemických látek v průmyslu, domácnostech a zemědělství přináší potřebu jejich detekce a řízeného používání. Rozhodující část látek je detekovatelná ve formě plynů.

S aplikacemi senzorů plynů se setkáváme ve stále vyšší míře nejen v prostředí průmyslových, kde se používají k detekci, varování a řízení procesů, ale také v běžném životě. Detektory plynů opouštějí specifické prostředí laboratoří a nacházejí uplatnění v širokém spektru lidských činností. V automobilech při řízení spalování, ve zdravotnictví při detekci vydechovaných látek, v domácnostech při varování před úniky hořlavých plynů. Specifickou a nezastupitelnou roli mají senzory vybraných plynů pro složky integrovaného záchranného systému. Vyvíjené elektronické nosy detekující širokou oblast těkavých organických složek se pravděpodobně v blízké budoucnosti stanou běžnou součástí potravinářského průmyslu jako predikce stavu skladovaných potravin nebo jako náhrada lidských smyslů v celé řadě řídicích procesů, při vývoji parfémů, hodnocení vín a vůní potravin...

Předkládaná práce je zaměřena na principy analýzy směsí plynů pomocí senzorů jako převodníku chemických a fyzikálních vlastností zkoumaných látek.

Text je rozdělen do tří částí: první se zabývá teoretickými vlastnostmi látek v plynném stavu. Uvádí fyzikální vlastnosti plynů jako měřítka vhodná pro kvalitativní a kvantitativní rozlišení látky. Definuje stavy chemické rovnováhy jako podmínku reprodukovatelnosti měření a stanovení koncentrace látky.

Druhá část rozděluje senzory do skupin podle principu detekce, uvádí skutečné konstrukce, popisuje možnosti a omezení použitelnosti senzorů plynu.

Třetí část popisuje perspektivy rozvoje analýzy plynných směsí a možnosti zpracování výsledků naměřených veličin.

## **1. ANALÝZA PLYNNÝCH SMĚSÍ**

Základní popis vlastností látek vychází z rozdělení na čtyři skupenství - pevné, kapalné, plynné a plazmu. Jednotlivá skupenství jsou popsána energetickými stavy atomů a molekul. Přejídy z pevného do kapalného nebo z kapalného do plynného skupenství jsou spojeny s dodáním skupenského tepla tání nebo varu. Částice látky přecházejí z kapalného stavu do plynného po překonání přitažlivých interakčních sil mezi částicemi. V plynném skupenství je soudržnost mezi částicemi zanedbatelná, pohybují se nezávisle po celém prostoru, narážejí na stěny prostoru. Hustota plynu je vzhledem ke kapalinám a pevným látkám nízká. Plyny jsou stlačitelné. Zvyšováním teploty plynu dochází k přechodu molekulárního plynu na atomární, dalším zvyšováním teploty jsou atomy plynu disociovány na ionty a volné elektrony.

Chemický senzor transformuje chemickou informaci, kvantitativní nebo kvalitativní na analytický užitečný signál. Obecně můžeme senzor chemických látek (viz kap. 2.2) rozdělit na dvě části, receptorovou a převodníkovou (transdukční) část. Receptorová část je převodníkem chemické energie, která je transformovaná fyzikálními pochody v transdukční části na analyticky užitečný signál. Některé převodníky (viz kap. 2.3; 2.4) slouží přímému převodu fyzikálních veličin na elektrické. Selektivitu chemických převodníků určuje receptorová část nebo rozdílnosti fyzikálních vlastností látek (vodivost, teplota, kapacita, proud, napětí, atd.). Výsledkem procesu detekce cílové molekuly plynu musí být rozpoznatelný elektrický signál.

Analýza plynných směsí je založena na identifikaci rozdílných vlastností jednotlivých plynů, ať chemických nebo fyzikálních. Nejčastěji používané vlastnosti pro analýzu plynů budou popsány v následujících kapitolách.

### **1.1 Stavová rovnice ideálního plynu**

Stavová rovnice je vyjádřením chování ideálního plynu v závislosti na vnějších podmínkách, tlaku, teplotě a objemu, jenž daná plynná látka vyplňuje. Stavová rovnice má klíčový význam pro detekci plynů. Kvantitativní měření plynů je statistickým vyjádřením počtu interakcí měřené látky se senzorem. Senzor je sestaven z látek v pevném a kapalném skupenství. Změny vlastností senzoru (např. rozměry) nekorespondují se změnami

vlastností (závislými na tlaku, teplotě a objemu) stejným způsobem jako plyny. Změny, pokud u pevných a kapalných látek nastávají, jsou o několik řádů nižší. Stavová rovnice je obecným základem pro měření všech látek v plynném skupenství.

K vlastnostem ideálního plynu patří:

- chaotický tepelný pohyb částic
- zanedbatelné mezimolekulové interakční síly vzhledem ke vzdálenostem molekul
- zanedbatelná velikost částic vzhledem k celkovému objemu soustavy
- dokonale pružné kolize beze změny kinetické energie
- dokonalá stlačitelnost plynu

Výchozími definicemi stavové rovnice jsou:

Zákon Boyleův – Mariottův definující součin objemu a tlaku jako konstantu za podmínky konstantní termodynamické teploty.

$$pV = konst \quad (\text{při } T = konst.) \quad (1)$$

Zákon Gay – Lussacův

$$\frac{V}{T} = konst. \quad (2)$$

$$V_t = V_0(1 + \alpha T) \quad (3)$$

$\alpha = 1/273,15$  (koeficient roztažnosti)

Zákon Charlesův je termodynamický vztah pro izochorický děj v ideálním plynu.

$$\frac{p}{T} = konst. \quad (4)$$

$$p_t = p_0(1 + \beta T) \quad (5)$$

$\beta$  [K<sup>-1</sup>] - koeficient tlakové roztažnosti

$V$ [m<sup>3</sup>] – objem

$p$  [Pa] – tlak

$T$  [K] – termodynamická teplota

Stavová rovnice ideálního plynu spojuje tyto zákony a popisuje idealizované chování plynu jako zjednodušený model reality.

$$pV = nRT \quad (6)$$

$n$  [ $\text{mol}^{-1}$ ] - látkové množství

$R$  [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] – molární plynová konstanta [ $8,314\ 472(15)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

Skutečné plyny se těmito vlastnostem pouze přibližují. Skutečné částice plynů působí navzájem mezi sebou silami, objem molekul je za běžných podmínek zanedbatelný, ale za nízkých teplot nebo vysokých tlaků dochází ke snížení objemu plynu a uplatnění objemu částic. Tyto změny chování reálných plynů upřesňuje např. Van der Waalsova rovnice:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (7)$$

$a/V^2$  [ $\text{Pa}\cdot\text{m}^6\text{mol}^{-2}$ ] - korekce působení přitažlivých sil mezi molekulami plynu ( $a$ - koncentrace)

$b$  [ $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ ] – korekce na vlastní (nestlačitelný) objem molekul

$R$  [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] – molární plynová konstanta

Stavová rovnice Van der Waalsova se blíží realitě, nicméně v praxi je využívána jako výchozí rovnice pro další zpřesňující řešení stavové rovnice.

## 1.2 Parciální tlak

Parciální tlak konkrétního plynu ve směsi chemicky netečných plynů je právě tak velký, jako by stejný objem zaujímal pouze tento plyn. Pro směs ideálních plynů platí Daltonův zákon, který definuje úhrnný tlak  $p$  směsi chemicky netečných plynů jako součet parciálních tlaků  $p_i$  dílčích složek.

$$p = \sum_k p_i \quad [\text{Pa}] \quad (8)$$

Použitím stavové rovnice ideálního plynu můžeme rovnici (1-4) upravit pro parciální molární množství látky.

$$p = \frac{RT}{V} \sum n_i \quad [\text{Pa}] \quad (9)$$

Jednotlivé složky můžeme vyjádřit molárními zlomky, tj. poměr molárního množství složky směsi k celkovému molárnímu množství plynů ve směsi

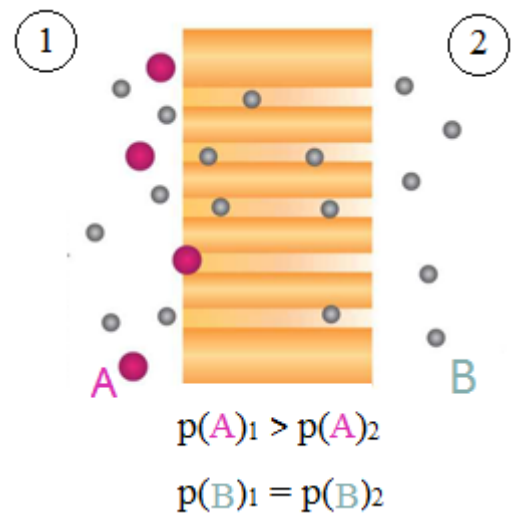
$$c_i = \frac{p_i}{p} \quad [-] \quad (10)$$

$c_i$  [-] – koncentrace (molový podíl i-té složky k celku)

Parciální tlak vysvětluje šíření plynů v prostředí. Rovnost celkového tlaku plynné směsi uvnitř a vně izolované soustavy neznamena rovnost parciálních tlaků u všech složek směsi. Propustnost (permeabilita) oddělovacích materiálů vede k vyrovnávání parciálních tlaků složek směsi. Šíření složky směsi plynu probíhá z prostředí s vyšším parciálním tlakem do prostředí s nižším parciálním tlakem. Můžeme tedy konstatovat, že rozdíl parciálních tlaků je hnací silou šíření plynů. Tato podmínka je důležitá pro membrány senzorů. Jak vyplývá z termodynamických zákonů, konečným stavem v izolované soustavě je rovnovážný stav bez gradientu energetických hladin. Izolované (oddělené) je prostředí, kde nedochází k výměně částic ani energie. Prostor oddělená membránou jsou díky své selektivitě izolovaná pro většinu částic. Membránou prostupují jen ty částice, které jsou rozměrově menší než vazebná vzdálenost atomů membrány a mají vhodnou polaritu náboje.

### 1.3 Nernstova rovnice – membránový potenciál

Rozdílným parciálním tlakem plynu na stranách membrány dochází k průchodu iontů plynů strukturou membrány z prostředí s vyšším parciálním tlakem do prostředí s nižším parciálním tlakem. Ionizací molekul plynu na rozhraní membrána - plyn dochází ke vzniku volných elektronů hromadících se na povrchu membrány. Nahromaděný náboj na povrchu membrány vytváří rozdíl potenciálů – napětí. Toto napětí je vyjádřením množství ionizovaných molekul (atomů), které se zúčastňují vyrovnání rozdílných parciálních tlaků. Vyrovnáním nastává rovnovážný stav, přechod iontů plynu membránou je stejný oběma směry, z makroskopického hlediska je soustava v rovnováze.



**Obr. 1: Rozdíl parciálních tlaků na obou stranách selektivní membrány [1]**

Úpravou obecného tvaru Nernstovy rovnice získáme vztah pro určení napětí na obou

stranách membrány:

$$U_{el} = \varphi_{ext} - \varphi_{int} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_{ext}}{K_{int}} \quad [V] \quad (11)$$

$\varphi_{ext}, \varphi_{int}$  [V] – potenciál elektrického pole na vnitřní a vnější straně membrány

$T$  [K] – termodynamická teplota

$Z$  – úhrnný náboj iontu (v elementárních nábojích např. e-), (mocenství iontu)

$F$  [C. mol<sup>-1</sup>] – Faradayova konstanta [96 485,339 C. mol<sup>-1</sup>]

$K_{ext}, K_{int}$  [mol.L<sup>-1</sup>] – molární zlomek na obou stranách membrány

Molární zlomek by měl být pro vyšší přesnost výpočtu rozšířen aktivitním koeficientem. Výsledkem by byla z pohledu chemie chemická aktivita. Aktivitní koeficient zohledňuje rozdíl mezi koncentrací a aktivitou.

$$a_i = K_i \cdot \gamma_i \quad \lim_{c \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (12)$$

$\gamma$  [-] – aktivitní chemický koeficient

$K$  [mol.L<sup>-1</sup>] – molární zlomek

Aktivitní koeficient je pro praktické použití stanovován z experimentálních dat, případně vypočítáván teoreticky za použití Debye - Hückelovy rovnice, Daviesovy rovnice nebo Pitzerovy rovnice. Použití jednotlivých rovnic postihuje s určitou přesností vždy jen určité rozmezí koncentrací. Reaktivita iontu obklopeného molekulami vody je jiná než při obklopení ionty opačného náboje. Do vztahu dále vstupuje konstanta v podobě počátečního rozdílu potenciálů elektrod bez přítomnosti analytu. Tato konstanta je závislá na typu (materiálu) elektrody a stanovuje se kalibrací pomocí standardních kalibračních směsí plynů.

Z těchto teoretických vztahů je zřejmé, že pro stanovování kvantity analytu v neznámé směsi plynů za použití teoretických poznatků z chemie a termodynamiky plynů je více než složité. Komplikovanost stanovení kvanta analytu roste s počtem neznámých složek směsi plynů, teoretické stanovení se stává prakticky neproveditelným. Při měření v reálném prostředí do vztahu vstupuje množství interferujících látek. Pro jejich vyjádření rovnicí rozšiřujeme o souhrn jejich potenciálových příspěvků. Použitím potenciálu jako hodnocené veličiny závislé na ustálení rovnováhy receptorové části senzoru, není možné rozlišit příspěvek potenciálu interferující látky od užitečného signálu analytu [2, 3].

## 1.4 Rovnovážný stav (termodynamická rovnováha)

Rovnovážný stav soustavy je charakterizován neměnností stavových veličin v izolované soustavě (pro plyn  $V$ ,  $T$ ,  $p$ ). Rovnovážný stav je nutnou podmínkou pro detekci plynů za použití chemických vazeb. Rovnováha nastane, pokud jsou rychlosti oxidace a redukce stejné. Za této podmínky nabývá referenční (rovnovážná) elektroda rovnovážného potenciálu, je tedy možné ji prohlásit za stabilní zdroj potenciálu a k této hodnotě vztahovat měření potenciálu indikační (pracovní) elektrody.

Příkladem může být vyjádření reakce:



Rychlosti opačných reakcí (směr šipek) jsou si rovny, z makroskopického hlediska nepozorujeme žádné změny. Chemické vazby jsou změnou energetického stavu atomů (uvolnění, pohlcení elektronu), podléhají tedy stejným termodynamickým zákonitostem.

Podobně můžeme stanovit rovnováhu pro senzory využívající oxidačně-redukční principy (kapitola 2.2.). Rovnováha nastane, jestliže jsou rychlosti oxidace a redukce stejné, měřené veličiny jako potenciál (odpor, hmotnost) se nemění. Naměřená hodnota vyjadřuje poměrné zastoupení sledovaného plynu ve směsi.

S ohledem na rovnovážnost měření je důležitou podmínkou u senzorů využívajících oxidačně-redukční principy sledování teploty a tlaku plynu (stavové veličiny). Se změnou teploty nebo tlaku, jak vyplývá ze stavové rovnice ideálního plynu, dochází ke změnám množství částic na jednotku objemu plynu. Dochází ke změně střední rychlosti molekul a mění se energetické hladiny molekul. Pro opakovatelnost měření jsou konstantní stavové veličiny nutností [4].

## 1.5 Tepelná vodivost plynů

Tepelná vodivost je schopnost látky vést teplo. Jejími parametry jsou rozměry, rozdíl teplot a čas. Na mikroskopické úrovni je tepelná vodivost popsána jako přenos tepla rychlými pohyby nebo vibracemi atomů (molekul) a jejich interakcí s okolními částicemi, na které přenáší část svého tepla.

Měrná tepelná vodivost je fyzikální veličina, definována jako tepelný tok mezi dvěma povrchy o jednotkové ploše, jednotkové vzdálenosti s jednotkovým rozdílem teploty za jednotkový čas. Vztahy níže uvedené mají omezenou platnost pro soustavy bez sdílení tepla



konvekcí (prouděním) plynů.

$$\lambda = \frac{\Delta Q \cdot x}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta T} \quad (14)$$

$\lambda$  [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] – tepelná vodivost

$Q$  [J] – teplo

$x$  [m] – délka

$A$  [m<sup>2</sup>] – plocha

Tepelná vodivost plynu roste se střední rychlostí molekuly, s rostoucí měrnou tepelnou kapacitou plynu, s rostoucí teplotou, klesá s průměrem molekuly.

Tepelná vodivost plynných směsí je součtem tepelných vodivostí složek směsi v závislosti na jejich koncentraci:

$$\lambda_c = \sum c_i \cdot \lambda_i \quad (15)$$

$\lambda_c$  [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] – celková tepelná vodivost směsi plynů

$c_i$  [-] – koncentrace složky

$\lambda_i$  [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] – tepelná vodivost složky směsi

Platnost vztahu je omezena na plyny bez vzájemné chemické reakce.

## 1.6 Magnetické vlastnosti plynů

Chování plynů v magnetickém poli rozděluje plyny na paramagnetické a diamagnetické. Rozdíl mezi paramagnetickou a diamagnetickou látkou nalezneme v magnetické susceptibilitě.

$$\chi_v = \frac{M}{H} \quad (16)$$

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi_m)H = \mu H \quad (17)$$

$\chi$  [-] - magnetická susceptibilita (objemová)

$M$  [A m<sup>-1</sup>] – magnetizace - magnetický dipólový moment na jednotce objemu

$H$  [A m<sup>-1</sup>] – intenzita magnetického pole

$\mu_0$  [Hm<sup>-1</sup>] - permeabilita (vakua) [4 $\pi$ .10<sup>-7</sup> Hm<sup>-1</sup>]

$\mu$  [-] - relativní permeabilita

$B$  [T] – magnetická indukce

Látky můžeme charakterizovat oborem susceptibility na diamagnetické  $\chi \in \langle -1; 0 \rangle$ , paramagnetické  $\chi \in \langle 0; 1 \rangle$ , feromagnetické  $\chi \gg 1$ . Paramagnetické látky jsou do nehomogenního magnetického pole vtahovány, diamagnetické z pole vytlačovány. Hodnota magnetické susceptibility klesá s rostoucí teplotou.

Podstatou paramagnetismu látek je trvalý magnetický moment atomů nebo molekul. Paramagnetické látky mají obvykle nepárový elektron v atomovém nebo molekulovém orbitalu. Vzniklý dipól je náhodně orientovaný vlivem tepelných kmitů mřížky. Celkový vnější magnetický moment je nulový. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dochází k orientaci ve směru pole a vzniku celkového magnetického momentu.

**Tab. 1: Magnetická susceptibilita vybraných látek [5]**

<i>látka</i>	<i>susceptibilita (objemová)[-]</i>
<i>vakuum</i>	0
<i><math>{}^2\text{O}</math></i>	$-9.035 \times 10^{-6}$
<i>He</i>	$-9.85 \times 10^{-10}$
<i>Xe</i>	$-2.37 \times 10^{-8}$
<i><math>\text{O}_2</math></i>	$3.73 \times 10^{-7}$
<i><math>\text{N}_2</math></i>	$-5.06 \times 10^{-9}$
<i>Al</i>	$2.2 \times 10^{-5}$
<i>Ag</i>	$-2.31 \times 10^{-5}$

## 2. ZÁKLADNÍ PRINCIPY A METODY ANALÝZY PLYNŮ

Principy a metody analýzy plynů můžeme rozdělit podle mnoha hledisek, základem rozlišení jsou rozdílné chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých plynů, ať již se jedná o prosté atomární plyny nebo o složité chemické sloučeniny. Předmětem této práce jsou snímače, převodníky (senzory) fyzikálních a chemických vlastností plynů na měřitelný elektrický signál.

Senzor je část měřicího řetězce, která je v přímém styku s měřeným plynem. Úkolem těchto senzorů je rozpoznání druhu a určení množství měřeného plynu. Pro rozdělení senzorů plynů neexistuje univerzální metoda kategorizace. Následující rozdělení senzorů zohledňuje využití principů detekce:

1. chemických vazeb plynů na povrch nebo objem citlivé části senzoru
2. fyzikálních vlastností plynů bez uplatnění chemických vazeb
3. optických vlastností plynů bez uplatnění chemických vazeb

U všech uváděných senzorů plynů je nutné zohlednit vliv stavové rovnice plynu (6) na měřené veličiny - kvantitativní hodnoty přímo odpovídají parciálnímu zastoupení složky plynu (8) ve směsi, tlaku a teplotě, při kterých bylo měření provedeno.

### 2.1 Parametry senzorů

Obecně určovanými vlastnostmi senzorů jsou:

- **Citlivost** je definována jako změna výstupního signálu na jednotkovou změnu koncentrace. Citlivost senzoru můžeme vyhodnotit jako konstantní pro koncentrace v lineární oblasti odezvy senzoru. Jednotkové změně koncentrace odpovídá jednotková změna signálu senzoru. Oblast linearity je u většiny senzorů omezena oblastí použitelných koncentračních rozsahů. Pro nelineární odezvy senzoru je stanoven převod tabulkou, nebo polynomem ze statisticky vyhodnocených referenčních měření.
- **Selektivita** je parametr určující citlivost signálu měření na sledovaný analyt vzhledem k ostatním analytům nebo interferentům tvořících směs s analyzovaným plynem. Interferentem rozumíme neměřené složky ovlivňující signál senzoru.
- **Stabilita**, nejčastěji dlouhodobá nebo teplotní je popisována změnou citlivosti na

jednotku času nebo teploty. Přípustné změně citlivosti odpovídá doba mezi jednotlivými kalibracemi senzoru. Určení stability je dlouhodobá statisticky náročná činnost zpravidla provedená výrobcem zařízení.

- **Mez detekce** určuje nejmenší možnou koncentraci, kterou je možné statisticky vyhodnotit s určitou maximální statistickou chybou.
- **Opakovatelnost měření** vyjadřujeme jako těsnost shody stejné veličiny téhož měření za stejných podmínek opakovaně v krátkém časovém úseku.
- **Dynamické vlastnosti** senzorů jsou dány omezeními při přenosu náboje nebo hmoty v měřicím řetězci. Stanovením konstanty  $\tau$  charakterizující přechodový děj vyjadřujeme čas potřebný pro ustálení přechodového děje.
- **Stechiometrický poměr** používáme pro popis chemických dějů a reakcí. Jde o popis chemickou rovnicí, která označuje složky do reakce vstupující (reaktanty), složky z reakce vystupující (produkty) a definuje vyrovnanou bilanci reakce. Vyrovnanou bilanci rozumíme počet atomů jednotlivých reaktantů do reakce vstupujících a stejný počet atomů stejných prvků z reakce vystupujících. Stanovení stechiometrického poměru v praxi znamená určení vstupního počtu atomů reaktantů (molární množství, hmotnost) tak, aby se po ukončení chemické reakce ve výsledné látce vyskytovaly jen složky produktu, ne složky reaktantů.
- **Životnost** senzoru je nejčastěji spojována s ekonomickými parametry jako poměr cena/životnost apod. Výrazně omezuje životnost senzoru použití chemických vazeb, opakovatelnost vratných chemických reakcí.

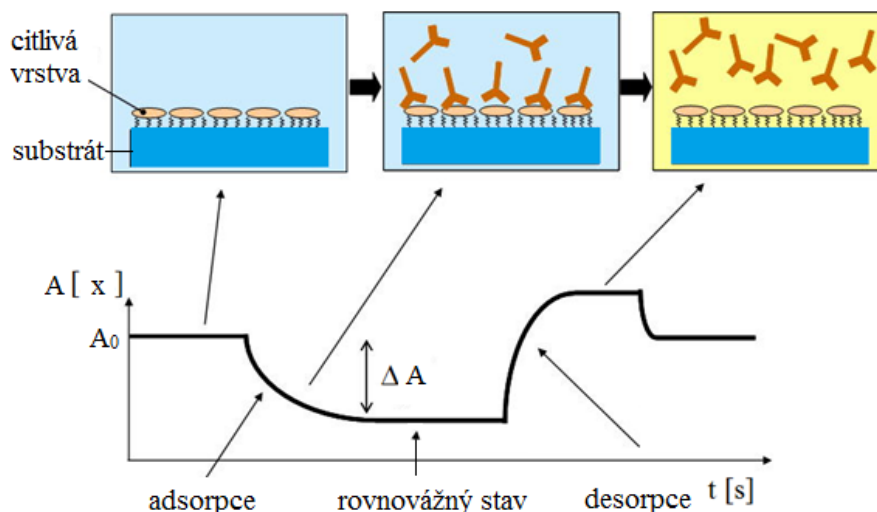
## 2.2 Senzory s chemickou vazbou

Elektrochemické převodníky pracují na základě chemických vazeb zprostředkovaných buď přímo polarizací kovové elektrody, nebo elektrolytem v kapalně nebo pevné fázi. Neelektrická veličina je převáděna na elektrickou za pomoci chemické reakce. Sledovanou veličinou je:

- množství uvolněných elektronů
- změna hmotnosti citlivé vrstvy
- množství uvolněného tepla

Potenciometrické a amperometrické senzory využívají polarizaci elektrod. Nedokáželi elektroda přímo měřit některou z veličin, je elektroda pokryta iontovým převodníkem –

membránou. U ostatních druhů senzorů je chemická vazba využívána jako prostředek k zachycení molekul (atomů) plynů.



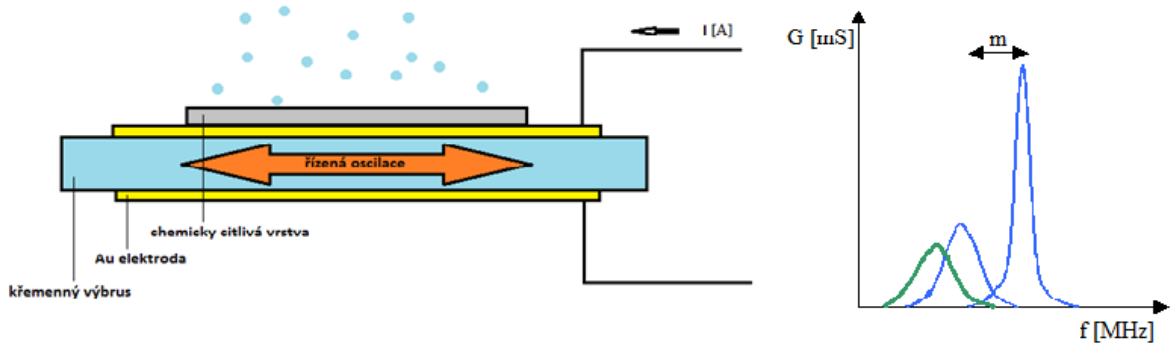
**Obr. 2: Průběh měřené veličiny v závislosti na průběhu chemických dějů [6]**

Průběh měřené veličiny na Obr. 2 vysvětluje princip chemické vazby v senzorech plynů. Obecná křivka popisuje zásadní děje v chemické struktuře povrchu (objemu) senzoru. Na počátku křivky je znázorněn rovnovážný stav v běžné atmosféře. Následuje adsorpce analytu na povrchu senzoru a opětovně jeho ustálení, představující oblast vhodnou pro měření. Desorpce (uvolnění) analytu přechází v ustálený stav. Vystavení povrchu senzoru běžné atmosféře odpovídá částečné adsorpci reaktantů v běžné atmosféře nebo adsorpci interferující složky z atmosféry.

### 2.2.1 QCM (Quartz Crystal Microbalances)

Hmotnostní senzory (QCM) využívají piezoelektrický jev vznikající deformací krystalu vlivem orientace dipólového momentu na objemovém elementu přiloženým vnějším napětím. Deformace je závislá na orientaci os krystalové mřížky. Základem je krystalový výbrus monokrystalu křemene přesných rozměru, tvaru a orientace vzhledem ke krystalové mřížce.

Na protilehlých stranách piezoelektrického krystalového rezonátoru jsou umístěny kovové elektrody. Zapojením do obvodu oscilátoru je senzor rozkmitáván na rezonančním kmitočtu.



**Obr. 3: Principiální schéma QCM senzoru princip a průběh měřené frekvence [7]**

Povrch výbrusu je pro účely měření změny hmotnosti opatřen aktivní vrstvou zajišťující selektivní vratnou adsorpci (absorpci) analyzovaného plynu. Množství adsorbované (absorbované) látky je závislé na koncentraci v měřené směsi plynů a selektivitě adsorpční vrstvy. Závislost je možné popsat rovnicí:

$$\Delta f = f^2 \frac{\Delta m}{N\rho A} \quad [Hz] \quad (18)$$

$N$  [-] - frekvenční konstanta

$\rho$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] - hustota sorbentu

$A$  [ $\text{m}^2$ ] - plocha sorbentu

$\Delta m$  [g] - změna hmotnosti

Interpretace tohoto vztahu v praxi znamená změnu frekvence od základní frekvence výbrusu krystalového rezonátoru v závislosti na změně hmotnosti adsorbovaného analytu, v tomto případě plynu. Rezonanční kmitočet je teplotně závislý. Pro kompenzaci je možné použít diferenční uspořádání s dalším krystalovým rezonátorem bez adsorpční vrstvy.

Množství sorbentu je kompromisem mezi citlivostí senzoru plynu a dobou odezvy (typicky  $1\text{-}100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Hmotnostní QCM senzory jsou extrémně citlivé, při rezonančních frekvencích v řádu jednotek MHz odpovídá změna v jednotkách Hz změně sorbovaného analytu v desítkách  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

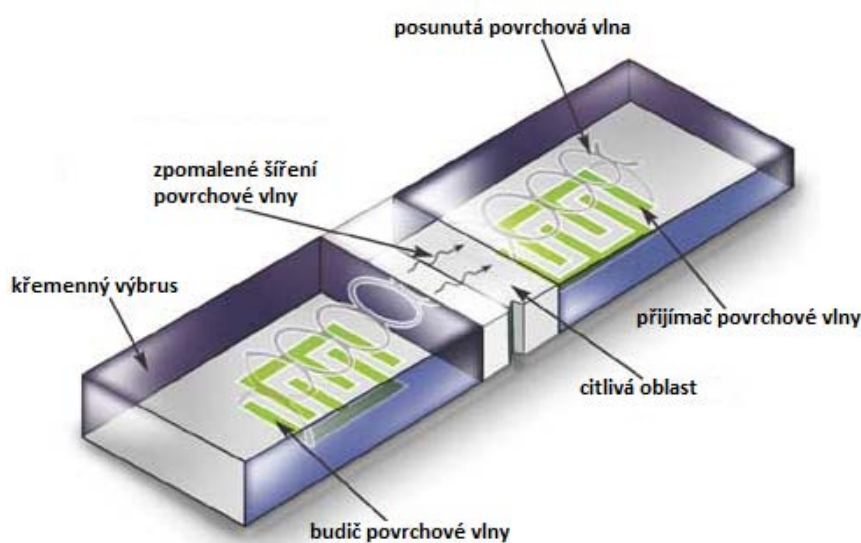
Na tloušťce vrstvy je přímo závislý čas ustálení sorpce i desorpce, na materiálech její vratnost. Pro urychlení jmenovaných dějů, nebo přímo pro jejich vratnost, používají některé QCM senzory ohřevu senzitivní vrstvy např. pomocí platinového vodiče.

**Tab. 2: příklady korespondujících analytů a sorbentů [8]**

analyt	sorbent
Hg	Au
aromáty	silikonový olej
nenasycené uhlovodíky	b,b-dipropionitril, polyethylenglykol 400
voda	silikagel, molekulová síta, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
sirovodík	octan olovnatý, Ag, Cu
čpavek	kyselina askorbová
SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> HgCl <sub>4</sub> , silikonové tuky, trietanolamin, toluidin
organofosfáty	izonitrilbenzoyloctan sodný, komplex kobalt-izonitrilobenzoylacetone
toulen	carbowax 550
H <sub>2</sub>	Pd
stanovení vlhkosti	LiCl

### 2.2.2 Hmotnostní senzor SAW (Surface Acoustic Wave)

Principiálně podobná konstrukce senzoru využívá adsorpci analytu na vrstvě sorbentu naneseného na křemíkovém substrátu. Na obou koncích substrátu jsou fotolitograficky vytvořeny hřebenové (interdigitální) elektrody.

**Obr. 4: Hmotnostní senzor SAW, princip [9]**

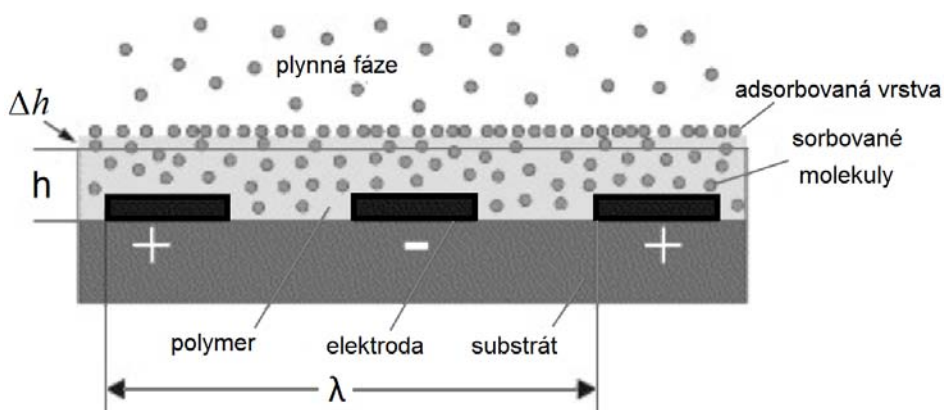
Přivedením budícího vf signálu o vhodném kmitočtu na jeden pár elektrod dojde pomocí nepřímého piezoelektrického jevu k vybuzení akustické povrchové vlny. Povrchem substrátu se šíří podélná a příčná složka Rayleighova povrchového vlnění. Vlivem šíření akustické vlny a následně přímým piezoelektrickým jevem vzniká napětí na druhém páru elektrod. Na citlivou oblast senzoru mezi vysílačem a přijímačem je nanášena chemicky senzitivní vrstva. Změna zpoždění šíření povrchové vlny je definována změnou hmotnosti vázaného analytu v citlivé oblasti.

Měřenou veličinou je doba zpoždění šířené akustické vlny. Hmotnostní rozlišení senzoru je cca 3 pg. Tak jako u QCM je nutné kompenzovat teplotní vlivy, např. diferenčně, stejným snímačem bez přivedeného analytu. Doba odezvy na přítomnost analytu je závislá na době adsorpce/absorpce chemicky senzitivní vrstvy.

### 2.2.3 Kapacitní senzory plynů

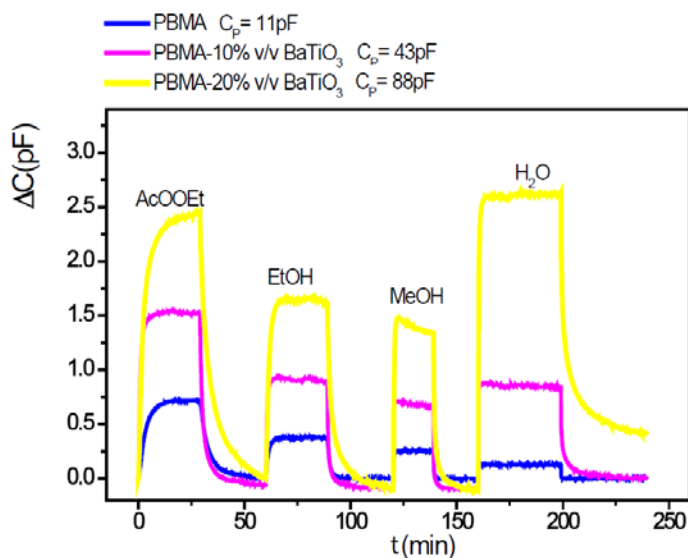
Kapacitní senzor plynu je kapacitní snímač citlivý na změnu selektivně absorbovaného plynu v dielektriku. Řídicí veličinou je permitivita dielektrika závislá na absorpci analytu. Obvyklým dielektrikem bývá porézní  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo polymerní materiály. Nejčastěji používaný je senzor vlhkosti s polymerem citlivým na molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ , běžnými jsou senzory  $\text{CO}_2$  a těkavých uhlovodíků.

Konstrukce senzoru je plošná s dvojicí elektrod. Na nevodivém substrátu je obvykle vytvořena jedna z elektrod z chemicky odolného materiálu (Pt, Au). Citlivá vrstva překrývá elektrodu na substrátu. Druhá elektroda, obvykle porézní nebo perforovaná, je přitištěna na citlivou vrstvu. Analyt prostupující touto elektrodou mění permitivitu dielektrika.



Obr. 5: Chemokapacitor s interdigitálními elektrodami a polymerním dielektrikem [10]





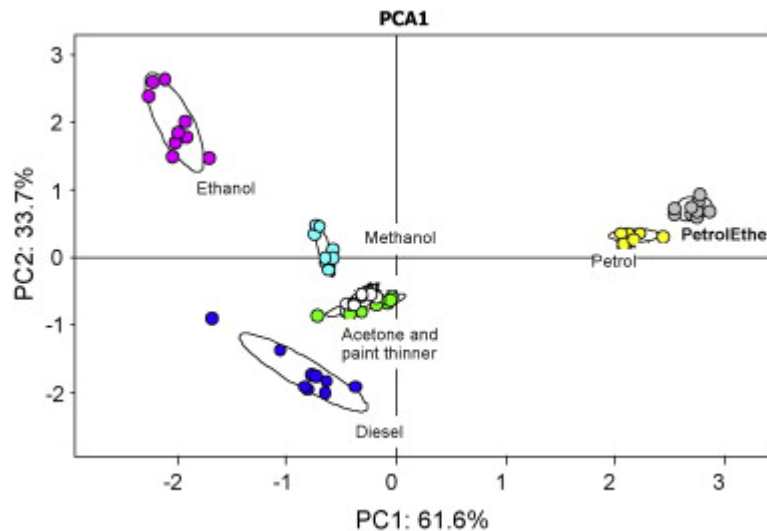
**Obr. 6: Porovnání materiálů chemokapacitních senzorů a citlivost na analyty (etyl acetát, etanol, metanol, vodní páry) [11].**

Kapacita senzoru je snímána jako komparovaný čas nabíjení s časovým normálem, obvykle přesným oscilátorem.

Na Obr. 5 je zobrazen řez dalšího uspořádání kapacitního senzoru s polymerní citlivou vrstvou. Elektrody jsou interdigitální na inertním substrátu (sklo). Změna kapacity probíhá třemi rozdílnými způsoby:

- vznik adsorbované vrstvy na povrchu polymerní vrstvy
- absorpce do polymerního materiálu – změna permitivity  $\Delta\epsilon$
- zvýšení tloušťky polymerní vrstvy  $\Delta h$

Přínosem tohoto řešení je použití polymerní selektivní vrstvy, která nabízí lineární odezvu na sorpci analytu a dlouhodobou stabilitu polymerního filmu. Mimo jiné citlivá vrstva polymeru poskytuje dobrou reverzibilitu díky slabým interakcím mezi citlivou vrstvou a analytem. Analyt mění permitivitu, rozměry dielektrika, vytváří další vrstvu s jinými vlastnostmi. Širokospektrální měření a tři vstupní veličiny dané vlastnostmi chemokapacitoru (viz výše) představuje statisticky rozsáhlý soubor dat. Výsledkem matematického zpracování výsledků měření je matice výsledků umožňující identifikaci látky Obr. 7. Matematický popis metody přesahuje možnosti a účel této práce. Pro další informaci o PCA (Principal Component Analysis – analýza hlavních komponent) je možné použít literaturu [12, 13].

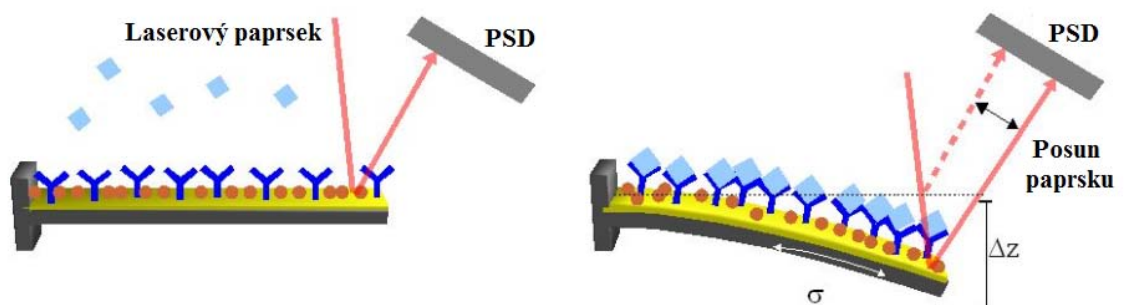


Obr. 7: Příklad výsledků měření zpracovaných PCA analýzou [14]

#### 2.2.4 Microcantilever – senzor mikroskopického vetknutého nosníku

Principem metody je ohýbání nosníku vlivem sorbovaných chemických látek na citlivé vrstvě nanesené na jedné straně povrchu nosníku. Důvodem ohýbání je zvýšené povrchové mechanické napětí na jedné straně nosníku. Materiál nosníku je nejčastěji křemík.

Délka je v rozsahu 100-200  $\mu\text{m}$  šířka a tloušťka od 0,3 do 1  $\mu\text{m}$ . Měření ohybu je provedeno pomocí PSD (Position Sensitive Detector), polohově citlivého optického senzoru využívajícího odrazu laserového paprsku na ohýbaném nosníku. Princip detekce je na Obr. 8. Další možností detekce je posuv rezonanční frekvence nosníku s podobným vyhodnocením jako u QCM, kapacitně nebo piezorezistivně. Rezonanční frekvence je závislá na sorbovaném množství látky na povrchu citlivé vrstvy.



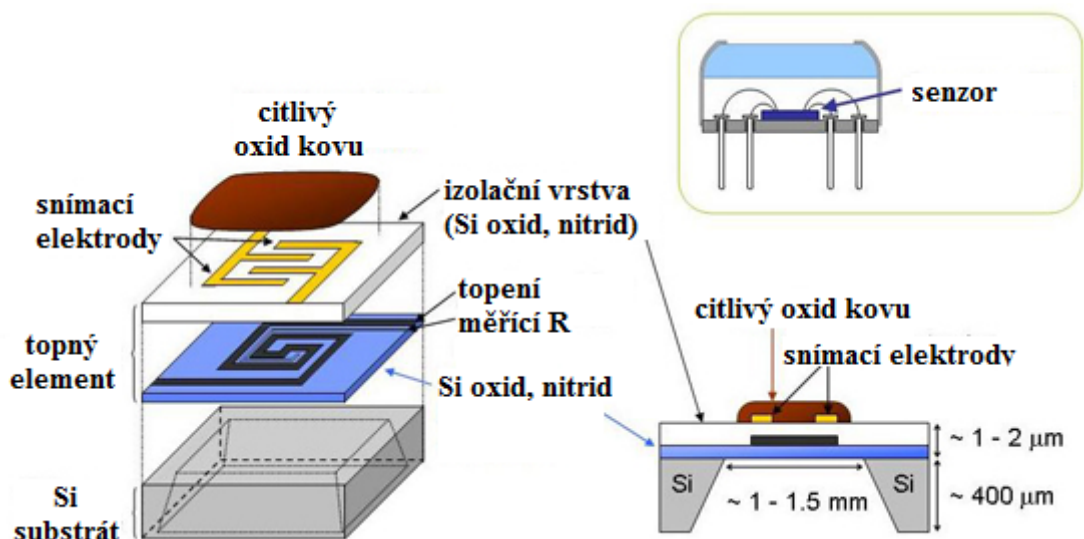
Obr. 8: Princip detekce ohybu vetknutého nosníku [15]

Aby byla citlivost na povrchové mechanické napětí co nejvyšší, je nutné používat jednovrstvé senzitivní nánosy. Povrchové mechanické napětí není způsobováno gravitací, ale volnou povrchovou energií.

Microcantilever snímače obvykle pracují jako řada nosníků s citlivostí na rozdílné plynné látky.

### 2.2.5 Vodivostní senzory na bázi oxidů kovů

Změna vodivosti senzoru je závislá na změně koncentrace analyzovaného plynu, měří se změny odporu nebo impedance. Odpor senzitivní vrstvy oxidů je řízen procesy na hranicích zrn. Nosnou částí senzoru je chemicky stabilní, elektricky nevodivá a teplotně odolná destička substrátu. Na povrch je nanесena citlivá vrstva s kontakty, na protilehlé straně (nejčastější řešení) je opatřena odporovým topením. Citlivá vrstva je obvykle na bázi polovodivých oxidů, případně polovodivých organických látek. Z anorganických látek vykazujících polovodivé vlastnosti jsou nejčastěji používané  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ , z organických polypyrroly, thiofen, indol nebo furany. Organické látky mají charakteristickou polymerní páteř spojovanou ionty, případně kovalentně. Provozovány jsou bez vytápění, mají ale vyšší citlivost na vlhkost než oxidy kovů. Substrát je nejčastěji tvořen modifikacemi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tedy korundem, nebo safírem.



Obr. 9: Struktura vodivostního senzoru na bázi oxidů kovů [16]

Topný element je platinový meandr, pasivovaný na vnější straně vrstvou skla. Platinový topný meandr zjednodušuje měření teploty díky velmi dobře definovanému průběhu odporu v závislosti na teplotě. Teplota vytápění se liší dle způsobu použití:

- **nízkoteplotní** do 200-300 °C, procesy probíhají především na částicích katalyzátoru
- **spalovací** v rozmezí 300-600 °C s oxidací na povrchu vrstvy
- **vysokoteplotní** nad 900 °C ustavuje rovnováhu mezi kyslíkovými vakacemi a atmosférickým kyslíkem, objemová vodivost oxidu vyjadřuje parciální tlak kyslíku v atmosféře nad čidlem

**Tabulka 3 Oxidy kovů, typy, vodivosti, analyty [17]**

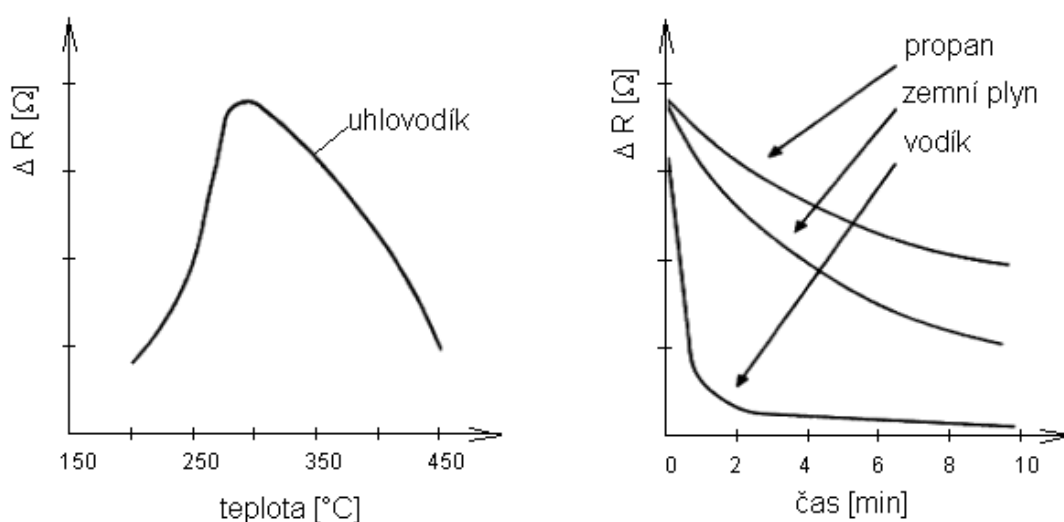
Materiál (dopant)	typ vodivosti	Detekční teplota [°C]	Detekovatelné plyny
ZnO (Al)	n	200	H <sub>2</sub>
ZnO	n	450	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CHClF <sub>2</sub>
ZnO	n	280-470	CO
ZnO (Al, In / Ga)	(p)	350	NH <sub>3</sub>
	n	350	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
WO <sub>3</sub> (Pt)	n	250-400	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S
WO <sub>3</sub>	n	500	CO, CH <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub>
TiO <sub>2</sub> (Ru)	n	560	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
αFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n	400	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
γFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n	420	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	n	300	CO
NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	n	100	H <sub>2</sub> , CO
CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	n	100	H <sub>2</sub> , CO
CuTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	n	400	H <sub>2</sub> , CO
BaTiO <sub>3</sub> (Ag)	n	300	CO
SrFeO <sub>3-γ</sub>	p	470	CH <sub>4</sub>
SrTi <sub>1-γ</sub> Nb <sub>γ</sub> O <sub>3+z</sub>	p	800-1000	O <sub>2</sub>
Zn <sub>x</sub> GeO <sub>γ</sub> N <sub>z</sub>	n	200-300	NH <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ti)	n	420	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mg / Zn)	n	420	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
Bi <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	n	330	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Bi <sub>2</sub> (CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	n	270	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
BaSnO <sub>3</sub>	n	300-500	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub>
Bi <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	n	500	H <sub>2</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>
Bi <sub>6</sub> Fe <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	n/p	500	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S

Teplota je určující veličinou pro ustavení rovnováhy oxidace/redukce analytu na povrchu (objemu) senzitivní vrstvy. Zvýšením teploty je dodána energie pro rychlou redukci sorbované látky.

Detekci na polovodivé vrstvě je možné popsat jako řadu reakčních kroků: fyzikální adsorpce → chemisorpce → povrchové reakce → reakce katalyzované deponovaným kovem → reakce na rozhraní zrn → difúzi reaktantů do nosného materiálu aktivní vrstvy → reakce v objemu nosného materiálu → difúzi a desorpci produktů. Základem detekce vodivostních senzorů je přítomnost volného  $O_2$  (v běžné atmosféře 21 objemových %) a detekovaného plynu (běžně v rozmezí jednotek až stovek ppm).

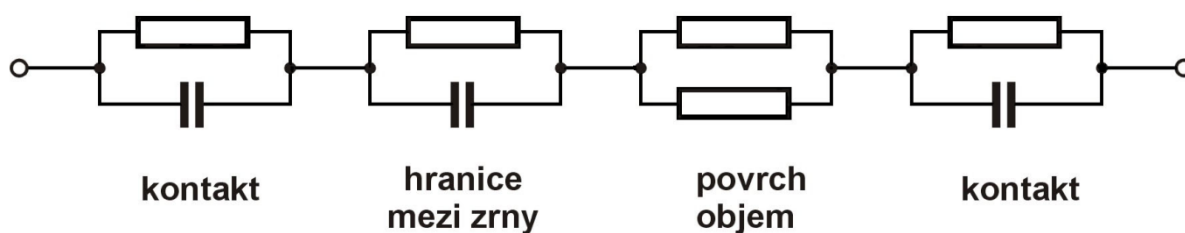
Polovodivost oxidů kovů můžeme vysvětlit na příkladu  $SnO_2$  kyslíkovými vakacemi, jež se chovají jako elektronové donory,  $SnO_2$  je tedy polovodič typu n. Vakance je neobsazený uzel krystalické mřížky, který nese náboj, v tomto případě elektron. Při styku citlivé vrstvy s měřeným plynem dochází k chemisorpci, tj. oxidačně-redukční reakci, dochází k předání elektronů. Oxidační činidlo elektrony přijímá, redukční odevzdává. Oxidační plyn ( $O_3$ ,  $NO_2$ ) z povrchu polovodiče typu n elektrony odčerpává, snižuje tedy vodivost, u polovodiče typu p naopak vodivost zvyšuje. Redukční plyn ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $C_5H_5OH\dots$ ) reaguje s chemisorbovaným kyslíkem, vázaný náboj se tak vrací do polovodiče, vodivost se tím u polovodiče typu n zvyšuje, u p snižuje. Celý děj je vratný a závislý na koncentraci redukčního nebo oxidujícího plynu.

Pro snížení aktivační energie povrchových reakcí je použit katalyzátor. Plyny redoxně indiferentní ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ), jejichž absorpce není spojena s výměnou elektronů nelze těmito senzory detekovat.



**Obr. 10:** Změna citlivosti  $SnO_2$  na uhlovodíky v závislosti na teplotě, vpravo citlivost na různé plyny [16].

Schéma na Obr. 11. znázorňuje náhradní obvody jednotlivých jevů na rozhraní chemického senzoru. Přechod mezi kontaktem a oxidem může mít ohmický, nebo Schottkyho charakter. U vyhřívaných senzorů dochází k žíhání kontaktů, provozem se jejich charakter mění na čistě ohmický. Na hranicích mezi zrny s rozměrem menším než Debyova délka (šířka vyprázdněné oblasti) vzniká přechodová kapacita. S klesající tloušťkou senzitivní vrstvy roste vliv povrchové vodivosti, klesá doba odezvy a ustálení, zároveň ale klesá i životnost senzoru. Poměr mezi vlivem povrchové a objemové změny vodivosti je dán nejen tloušťkou vrstvy, ale také reaktivitou analytu (hloubka vniku).



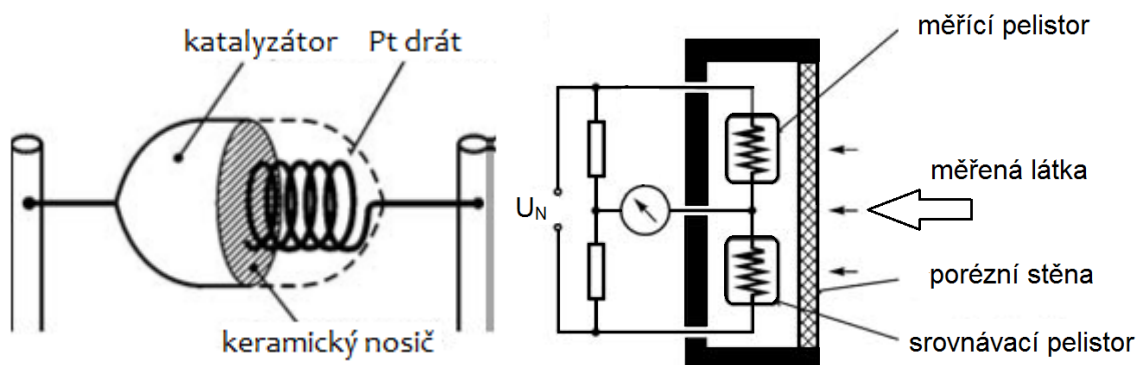
**Obr. 11: Náhradní obvod senzitivní vrstvy oxidu kovu [18]**

### 2.2.6 Termokatalytické spalování (Pelistory)

Pelistor je svým charakterem jedním z vodivostních senzorů. Základem funkce pelistoru je katalytické spalování hořlavých plynů. Platinový vodič kruhového průřezu stočený do spirály, umístěný v keramickém nosiči, je průchodem proudu ohříván na teploty cca 500 °C. Na katalyticky účinném povrchu pelistoru dochází ke spalovací reakci hořlavého plynu. Teplo uvolněné spalováním zvyšuje teplotu Pt vodiče. Jedná se v podstatě o kalorimetrický senzor, kdy koncentrace plynu je měřena na základě uvolněného tepla spalovací reakcí. Rozdíl teplot v atmosféře s a bez přítomnosti hořlavého plynu je měřen jako rozdíl vodivosti.

Můstkovým zapojením porovnáváme vodivost pelistoru s katalytickou vrstvou a druhého bez katalytické vrstvy, případně umístěním v měřené atmosféře a v referenční bez hořlavých složek. Podobným způsobem je možné vyrovnávání kolísajících teplot okolí. Toto zapojení umožňuje okamžité a trvalé monitorování přítomnosti hořlavých plynů v měřené atmosféře. Rozsah měřených hodnot je omezen dolní mezí výbušnosti směsi plynů. Pelistorem nejsme schopni selektivního měření druhu hořlavého plynu. Omezující pro použití těchto senzorů je výskyt inhibitorů (halogeny, organické halogenderiváty, SO<sub>2</sub>) a katalytických jedů (silikony, alkylolovnaté sloučeniny, fosfáty). Jmenované látky se adsorbují

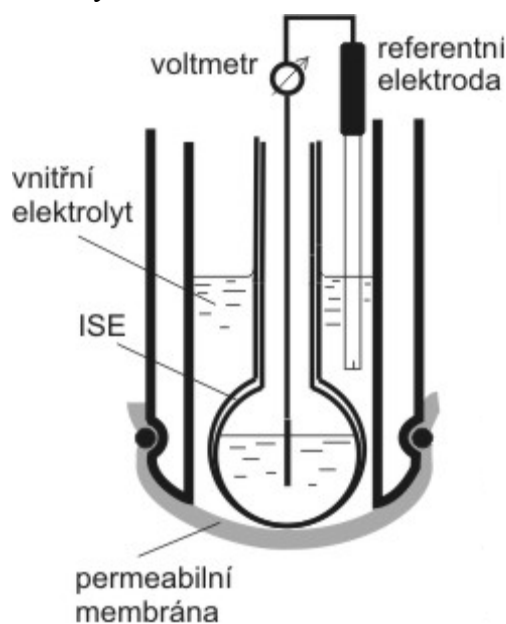
silněji než ostatní složky reakce na povrch katalyzátoru, snižují reakční plochu a tím i odevzdané teplo. Jako ochrana se používá Zeolitová vrchní vrstva jako „molekulové síto“.



Obr. 12: Řez pelistorem a měřicí zapojení s kompenzací [19, 20, 21]

### 2.2.7 Potenciometrické senzory

Potenciometrické senzory měří potenciál mezi dvěma elektrodami. Analyt je stanovován z měření rovnovážného (ustáleného) napětí elektrochemického článku. Článek je tvořen elektrodou indikační (měrnou) reagující na analyzovanou látku. Druhá, referentní (vztažná), elektroda plní funkci známého, vztažného, zdroje konstantního potenciálu. Při potenciometrických měřeních by neměl obvodem protékat proud. Je ustavena chemická rovnováha v roztoku i na rozhraní elektroda - roztok. Pro skutečná měření musí být obvod uzavřen, tj. musí protékat minimální proud jako zdroj energie pro měřicí přístroj. Konstantní potenciál pomocné elektrody je nutnou podmínkou pro reprodukovatelnost měření. Potenciál srovnávací soustavy pomocné elektrody je závislý na stabilitě chemického složení referenčního prostředí. Indikační elektroda mění svůj potenciál



Obr. 13: Potenciometrické měření obecně [8]

se změnou koncentrace analytu, případně se změnou koncentrace interferujících látek. Měření probíhá v ustáleném stavu koncentrace (aktivity) analytu na indikační elektrodě. Ustálení dějů na elektrodách je značně zpožděné za změnou koncentrace měřené látky v plynném prostředí. Omezujícími faktory jsou např. pohyblivost částic analytu v elektrolytu, chemické reakce na

elektrodách a difuzní propustnost membrány. Rozdíl potenciálů mezi elektrodami je napětí nesoucí informaci o množství měřeného plynu. Pro teoretické stanovení rozdílu mezi potenciály reverzibilních elektrod můžeme použít odvozený vztah daný Nernstovou rovnicí

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \sum_j s_j \ln a(S_j) \quad (19)$$

$E^{\circ}$  [-] - standardní potenciál – rovnovážné napětí článku se standardní vodíkovou elektrodou (SHE) jako referentní elektrodou při jednotkových aktivitách reaktantů

$s_j$  [-] - stechiometrický poměr

$S_j$  – reaktanty

Konstrukční řešení potenciometrického senzoru je na Obr. 13. Indikační elektroda, v tomto případě ISE (iontově selektivní elektroda) je přitisknuta k semipermeabilní (polopropustné) membráně zajišťující selektivitu. Její funkcí je výměna iontů mezi plynem a elektrolytem, v ideálním případě jen jedním druhem iontu z pohledu chemie. Výměna iontů určující membránový potenciál probíhá pouze na rozhraní membrány a elektrolytu. Pro měření tohoto potenciálu je nutné uzavření měřicího obvodu, membrána tedy musí být iontově vodivá. Vodivost zajišťují ionty v objemu membrány, buď stejné jaké si membrána vyměňuje s elektrolytem, nebo jiné [4].

Prostor mezi elektrodou a membránou vytváří tenký film elektrolytu. Určujícím faktorem systému senzoru je prostupnost selektivní membrány. Elektrolyt je obvykle iontový roztok (např. KCl) s danou koncentrací, zajišťuje přenos náboje. Důvodem je vyloučení polarizace měřících elektrod ionty analytu.

- **Skleněná ISE**

Množství senzorů využívá protolytických reakcí spojených se změnou pH roztoku měřených na pH skleněné elektrodě. Membrána je tvořena trojrozměrnou sítí skupin  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Náboj skupin  $\text{SiO}_4^{4-}$  je kompenzován volně pohyblivými kationty Na (K, Li, Ca...). Tyto kationty jsou na povrchu skla vyměňovány za jiné ionty z roztoku a zajišťují iontovou vodivost skla.

- **Polymerní ISE**

Jedním z typů ISE je elektroda s kapalnou membránou. Mechanické vlastnosti přináší základní polymer (např. PVC). V něm je fixovaná nepolární přísada v kapalném stavu, která má zásadní vliv na funkci ISE, protože ionty jsou hydrofilní částice mající nízký potenciál k samovolnému přechodu do nepolární organické fáze. Přimísením receptoru do membrány zvýšíme selektivitu a citlivost ISE na konkrétní ionty citlivé na daný receptor.



- **Coated wire ISE**

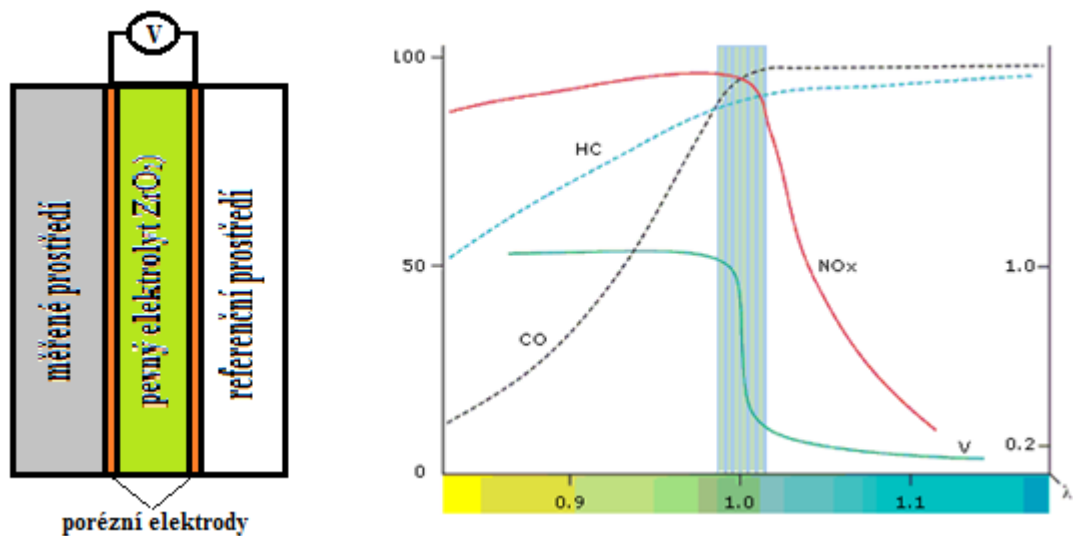
Coated wire je kovový vodič z inertního kovu (Pt, Au) pokrytý polymerem. Polymer vytváří vazebná místa pro analyt. Polymerovaná látka na povrchu elektrody s příměsí receptoru vytváří iontově selektivní vrstvu s citlivostí danou receptorem navázaným na polymer. Předpokladem funkčnosti je použití elektricky vodivého polymeru (kapitola 2.2.5).

- **Tuhý elektrolyt**

Tuhý elektrolyt je nekovová látka s iontovou nebo elektronově-iontovou vodivostí. Krystalická struktura je s kationtovou nebo aniontovou deficitní substrukturou s nízkou energetickou bariérou. V krystalické struktuře se vytváří vodivé cesty například z vakancí [22].

### 2.2.8 Potenciometrické senzory s tuhým elektrolytem

Potenciometrické senzory kyslíku jsou běžně realizovány s tuhým elektrolytem ( $ZrO_2$ ) dopovaným příměsími (CaO,  $Y_2O_3$ , MgO) pro stabilizaci vysokoteplotní kubické fáze [23].



**Obr. 14:** Složení senzoru s tuhým elektrolytem, citlivost na složky typických výfukových plynů [24]

Senzory jsou používány pro řízení spalovacích procesů v energetice nebo spalovacích motorů. Řídicím procesem je rozdílný parciální tlak kyslíku na senzoru s tuhým elektrolytem, který odděluje prostředí vnější atmosféry (referenční prostředí) a spaliny (porovnávané prostředí).

Reakci můžeme popsat (pro  $p_r > p_m$ )

na straně referenční:



v elektrolytu:



na straně měřené:



Ze zápisu reakce je zřetelná polarita na elektrodách membrány.

Teplota senzoru se pohybuje v rozmezí 600°C až 1000°C, v případě nízké teploty spalin je dohříván na pracovní teplotu z vnějšího zdroje. Elektrody tvoří porézní Pt na obou stranách elektrolytu. Při rozdílném parciálním tlaku kyslíku na elektrodách senzoru měříme za bezproudého stavu napětí. Základem je opět Nernstova rovnice,  $p_x$  je parciální tlak ve směsi plynů.

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_2(O_2)}{p_1(O_2)} \quad (22)$$

**Tabulka 4: Příklady tuhých elektrolytů využívaných v elektrochemických senzorech plynných látek [8]**

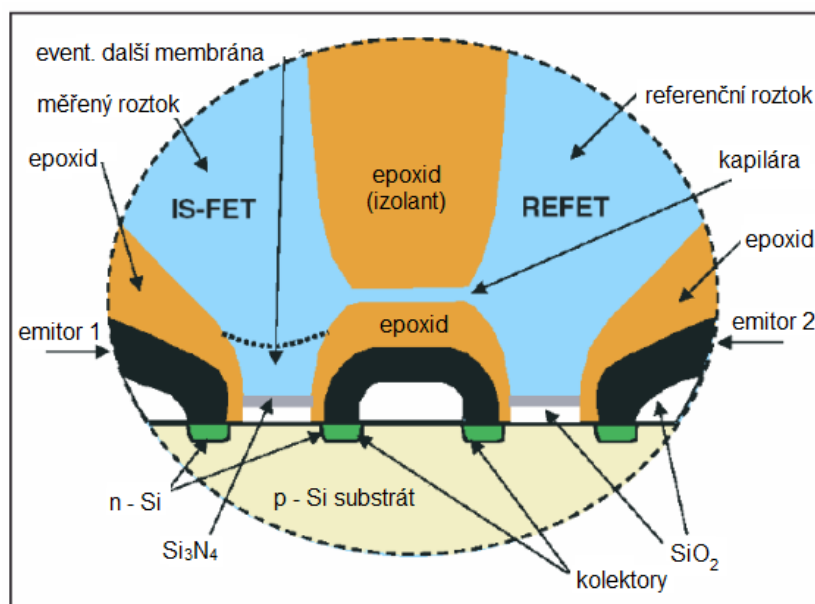
Elektrolyt	Ion způsobující vodivost	Pracovní teplota, K
<b>anorganické elektrolyty</b>		
Ag <sub>2</sub> S	Ag <sup>+</sup>	lab. teplota
Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup>	lab. teplota
HUO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O (HUP)	H <sup>+</sup>	lab. teplota
PbCl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	350
ZrO <sub>2</sub> (dop. CaO, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	O <sup>2-</sup>	1 000
Nasicon (Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> PO <sub>12</sub> )	O <sup>2-</sup>	600
perovskity (SrTiO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub> )	O <sup>2-</sup>	
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ag <sup>+</sup> )	Ag <sup>+</sup>	400 - 1 000
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Na <sup>+</sup> )	Na <sup>+</sup>	500
<b>organické elektrolyty</b>		
gely, hydrogely	*	lab. teplota
(polyethylenoxid) <sub>4</sub> -LiClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	lab. teplota
Nafion (iontoměnič)	H <sup>+</sup>	lab. teplota

U spalovacích motorů se stanovuje parametrem jako poměr skutečného aktuálního poměru vzduchu a paliva a stechiometrického poměru vzduchu a paliva. Řídící jednotka mění množství paliva ve spalované směsi tak aby docházelo k dokonalému spalování. V automobilovém průmyslu je tento senzor obecně nazýván lambda sonda.

Další možné materiály a analyzovatelné plyny pro senzory s pevnými elektrolyty jsou uvedeny v Tab. 5.

### 2.2.9 Senzory na bázi polem řízených tranzistorů

Perspektivní vývoj v oblasti potenciometrických senzorů je přisuzován senzorům na bázi polem řízených tranzistorů (FET). Senzitivní vrstva pracuje na principu iontově selektivní elektrody. Na izolační vrstvu řídicí elektrody je nanášena vrstva iontově selektivní membrány, změnou množství počtu nabitých částic nebo velikosti náboje částic vzniká membránový potenciál. Elektrické vlastnosti těchto senzorů velmi dobře vystihují princip potenciometrických měření - řízení tranzistoru změnou potenciálu na řídicí (měřící) elektrodě a prakticky nulový proud touto elektrodou.



Obr. 15: Kombinovaný senzor IS-FET – REFET [25]

Označení spojuje zkratku polem řízeného tranzistoru a použitou citlivou vrstvu **ISFET** (Ion-Selective Field Effect Transistor), **CHEMFET** (citlivé na ionty, nepřímo na sloučeniny), **ENFET** (Enzyme-layer FET, využívající biokatalyzátorů - enzymů), **IMFET** (Immuno-FET),

**BIOFET** (s implantovaným bioreaktorem obsahujícím živé bakterie, buňky, tkáňové řezy – produkující např. enzymy či jiné látky reagující s analytem), **CSFET** (stanovení vodíku na Palladiové vrstvě) apod. Používají se stejné vrstvy jako u iontově-selektivních elektrod, vlastnosti jsou proto podobné.

Přínos senzorů na bázi polem řízených tranzistoru je především ve zmenšení rozměrů o několik řádů, snížení množství vázaného analytu na senzoru (omezení snižování koncentrace analytu v malých vzorcích), snadnou reprodukovatelností senzorů vzhledem k rozšířenosti použitých technologií, kompatibilitou s běžnými elektronickými obvody, nízkou spotřebou a především možností vytvářet pole senzorů s citlivostí na různé skupiny látek na minimálním objemu.

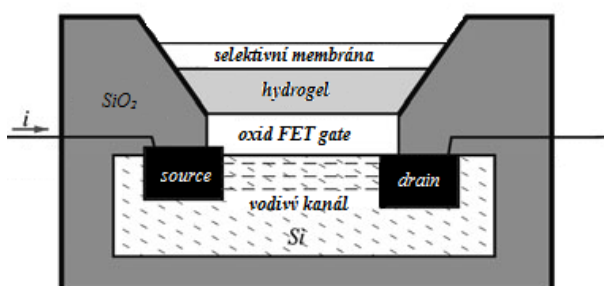
**Tab. 5: Příklady stanovovaných plynů, reakcí, elektrolytů a detekčních elektrod [8]**

Stanovovaný plyn	Reakce ve filmu elektrolytu	Vnitřního elektrolyt	Detekční elektroda
CO <sub>2</sub>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	roztok NaHCO <sub>3</sub>	pH selektivní*
SO <sub>2</sub>	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	roztok NaHSO <sub>3</sub>	pH selektivní*
NO <sub>2</sub>	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	roztok NaNO <sub>3</sub>	pH selektivní*
NH <sub>3</sub>	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	roztok NH <sub>4</sub> Cl	pH-selektivní, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -ISE
H <sub>2</sub> S	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	pufr (pH 5)	sulfidová ISE
HF	$\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$	kyselý roztok	fluoridová ISE
Cl <sub>2</sub>	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pufr	chloridová ISE

\*) skleněná ISE, Sb-elektroda

**Tab. 6: Rozdělení materiálu elektrod pro stanovovaný iont**

MATERIÁL	STANOVOVANÝ ION
AgI	I <sup>-</sup>
Ag <sub>2</sub> S	Ag <sup>+</sup> , S <sup>2-</sup>
CuS+Ag <sub>2</sub> S*	Cu <sup>2+</sup>
PbS+Ag <sub>2</sub> S*	Pb <sup>2+</sup>
CdSe+Ag <sub>2</sub> S*	Cd <sup>2+</sup>



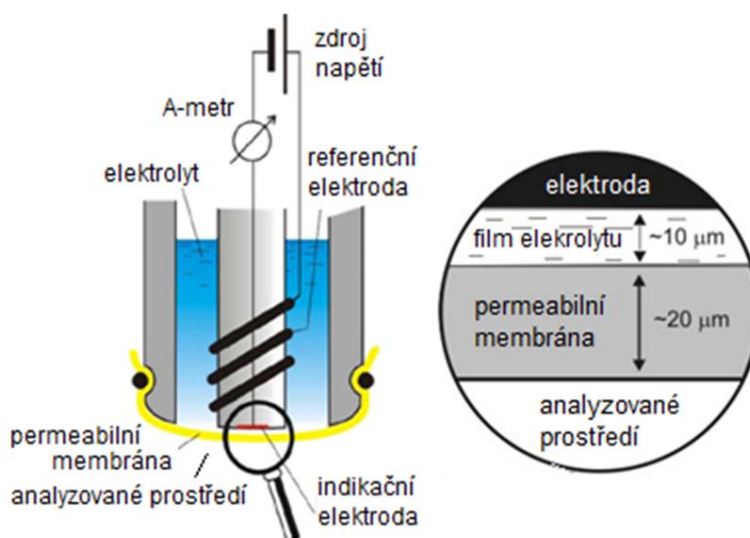
**Obr. 16: ChemFET, konstrukce v řezu [26]**

## 2.2.10 Amperometrické senzory

Amperometrie je metoda stanovení množství analytu z velikosti proudu procházejícího pracovní elektrodou při konstantním potenciálu. Analyt difunduje k indikační elektrodě, kde

je při vhodně zvoleném potenciálu oxidován nebo redukován. Amperometrická měření můžeme na rozdíl od potenciometrických měření označit za nerovnovážné. Průchod proudu elektrochemickým článkem je poznamenán množstvím dějů, při nichž dochází k chemickým změnám v elektrolytu článku, mění se potenciál elektrod (odlišný od rovnovážného stavu) a dochází k polarizaci elektrod. Pro analýzu plyných látek je nutné oddělit plynnou fázi od kapalné fáze (elektrolytu) permeabilní (nejčastěji polymerní) membránou, která dovoluje selektivní průchod pouze konkrétním molekulám plynu.

Vlastnosti membrány jsou definovány permeabilitou (prostupností)  $P_m$ , množstvím látky procházející membránou o jednotkové ploše při jednotkové tloušťce, při jednotkovém rozdílu parciálních tlaků na obou stranách permeabilní membrány za jednotku času.



**Obr. 17: Amperometrický senzor, řez, detail [27]**

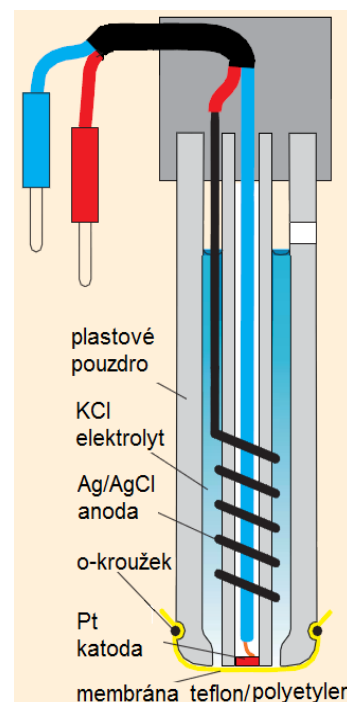
Jak je patrné z Obr. 17, základem amperometrického senzoru jsou výše zmíněné elektrody, film elektrolytu a selektivně permeabilní (prostupná) membrána. Film elektrolytu vyplňuje prostor mezi membránou a elektrodami, obvykle v tloušťce řádu desítek mikrometrů. Při měření v nerovnovážném stavu musí být měření vztaženo pouze k jedné z elektrod. Musíme tedy vyloučit polarizaci referenční elektrody protékajícím proudem (stupeň polarizace závisí na proudové hustotě). Pro jednoduchá měření je řešením použití referenční elektrody o velké ploše, tím docílíme malé proudové hustoty, elektroda pak není polarizována. Pro složitější řešení vyloučíme referenční elektrodu z proudového obvodu použitím třetí pomocné elektrody.

Nevýhodami amperometrických měření jsou:

- spotřebování analytu při chemických reakcích, jehož následkem je pokles koncentrace analytu v měřeném prostředí.
- časový posun mezi počátkem měření a ustálením hodnoty měřeného proudu způsobený přesunem hmoty analytu, vytvořením rovnovážného prostředí v elektrolytu, prostupem analytu membránou a ustálením reakcí na elektrodách

Vliv na selektivitu senzoru má mimo volby membrány také zvolený pracovní potenciál elektrod, materiál indikačních elektrod a složení vnitřního elektrolytu.

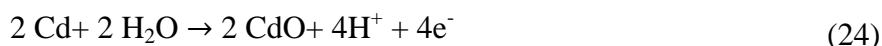
Typickou aplikací je Clarkovo čidlo kyslíku, použitelné pro měření kyslíku v kapalinách nebo plynech. Reakce v elektrolytu (roztok KCl) na elektrodách senzoru může být chemicky popsána průnikem kyslíku membránou (teflonovou) a redukcí na Pt katodě.



**Obr. 18: Clarkovo čidlo kyslíku [28]**



Elektrony jsou dodávány z externího zdroje nebo je pomocí Cd (Pb) anody vytvořený galvanický člunek, bez použití vnějšího zdroje. Elektrony jsou produkovány oxidací anody:



Pokud je difúze membránou nižší než vrstvou elektrolytu, můžeme konstatovat, že výsledná velikost stacionárního proudu je řízena transportem analytu membránou.

Prostor mezi elektrodou a membránou vytváří tenký film elektrolytu. Určujícím faktorem systému senzoru je prostupnost selektivní membrány. Doba šíření látky v membráně (elektrolytu) určujeme ze vztahu:

$$t \approx l^2/D \quad (25)$$

$t$ [s] – doba šíření analytu

$l$  [m] - tloušťka

$D$ [m.s<sup>-1</sup>] - difúzní koeficient analytu pro danou látku

Pokud platí, že  $l_m \gg l_e$  a  $D_m \ll D_e$  (kde e-elektrolyt, m-membrána), pak velikost protékajícího proudu je řízena výhradně transportem analytu membránou. V takovém případě

je měřený elektrický proud lineární funkcí koncentrace analyzovaného plynu. Membrána odděluje kapalnou složku elektrolytu a plynnou složku měřeného prostředí. Zajišťuje prostupnost výhradně plynným složkám v závislosti na selektivitě pro konkrétní typ iontů. Makroskopické měření napětí koresponduje s mikroskopickým chováním iontů. Ty prostupují membránou a rozpouštějí se ve filmu elektrolytu.

$$I_{lim} = \frac{nFAD_m k}{l} c_{g,0} \quad (26)$$

$k$  – rozdělovací koeficient mezi plynem a materiálem membrány

$c_{g,0}$  – rovnovážná koncentrace plynu (gas) v čase  $t=0$

Doba ustálení senzoru je pak dána vztahem:  $t > 5l^2/D_m$  [4]

## 2.3 Senzory plynů bez uplatnění chemických vazeb

Senzory plynů bez uplatnění chemických vazeb využívají pouze fyzikálních vlastností plynů k analýze směsi plynů. Měření tepelné vodivosti je zcela neselektivní pro směs více než dvou plynů navíc za podmínky podstatného rozdílu tepelné vodivosti. Použitelná je výhradně pro čisté plyny k jejich identifikaci nebo pro měření sledované koncentrace známého plynu ve známé směsi plynů.

Magnetodynamické a termomagnetické senzory jsou vhodné pro měření koncentrace nebo přítomnosti molekuly  $O_2$ . podmínkou je vyloučení přítomnosti nebo vlivu na měřenou veličinu interferujících plynů ( $NO$ ,  $NO_2$ ).

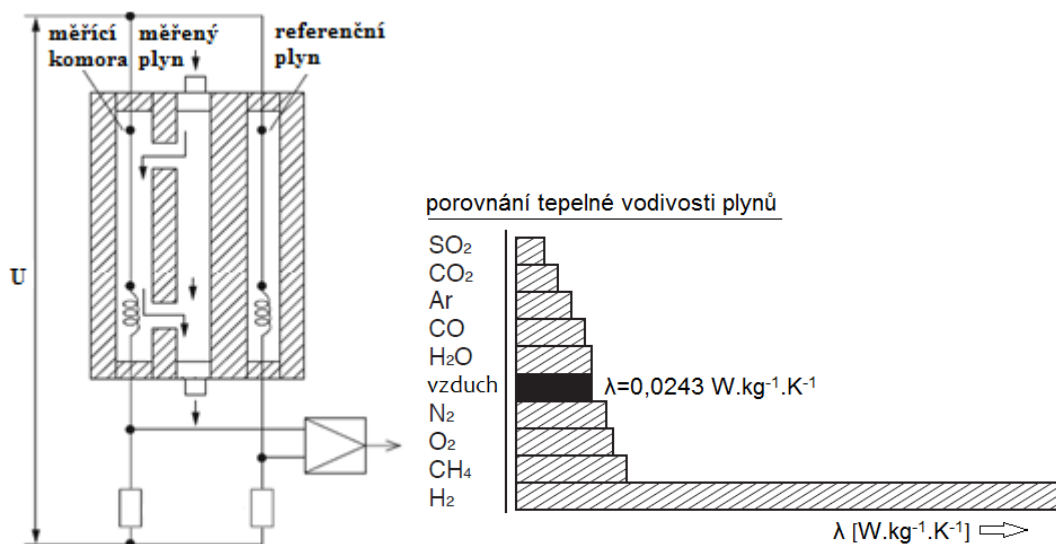
Jak je zřejmé metody jsou za určitých podmínek přesné, ale jejich použití je značně omezené a instrumentálně náročné.

### 2.3.1 Měření tepelné vodivosti plynu

Toto měření je založeno na rozdílné tepelné vodivosti plynů Obr. 19. Tepelná vodivost je definována jako tepelný tok mezi jednotkovými povrchy, vzdáleností a rozdílem teplot. Při konstantních rozměrech a dodávaném teple je měřitelnou veličinou dosahovaná teplota.

Praktické aplikace nevyužívají absolutních hodnot měrné tepelné vodivosti, ale provádí se diferenční měření analyzované směsi a referenčního plynu. Topným (Pt) vodičem prochází konstantní proud. Topný vodič je ochlazován plynem v závislosti na tepelné vodivosti plynu, výsledkem je změna teploty vodiče. Ta je měřena a porovnávána stejným

senzorem se známým plynem. Naměřený rozdíl teplot je úměrný rozdílu tepelné vodivosti známého a zkoumaného plynu. Tepelnou vodivost směsi různých plynů, bez znalosti poměrného zastoupení jednotlivých složek, není možné pro měření použít.



**Obr. 19: Princip měření tepelné vodivosti se srovnávací komorou se známým plynem a porovnání tepelné vodivosti plynů [29]**

Na Obr. 19. je principiální zobrazení senzoru tepelné vodivosti plynu. U skutečných senzorů je nutné omezit proudění plynu měřicí celou nebo provést kompenzaci vedení tepla konvekcí (prouděním) plynu měřicí celou.

Tepelná vodivost roste s klesajícím rozměrem molekuly plynu a střední rychlostí pohybu molekul. Nejvyšší tepelnou vodivost má vodík následovaný heliem.

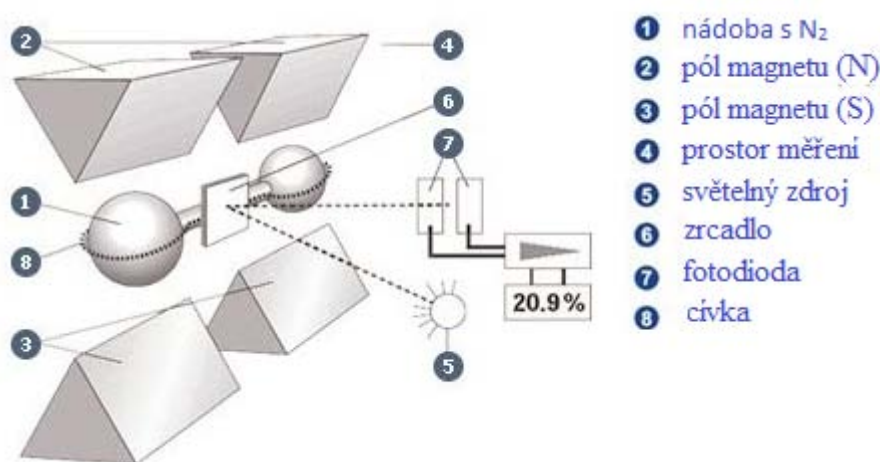
### 2.3.2 Magnetodynamický senzor O<sub>2</sub>

Magnetické vlastnosti plynů rozdělují spektrum plynů na paramagnetické a diamagnetické. Paramagnetický je např. O<sub>2</sub> ( $\chi = 100$ ), NO ( $\chi = 44$ ), NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, (pro  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $p=101235$  Pa). Magnetická susceptibilita (kapitola 1. 6) je měřítkem chování plynů v magnetickém poli. Výsadní paramagnetické vlastnosti kyslíku jsou využívány při měření koncentrace kyslíku v měřících systémech s vyšším průtokem plynů, běžně při stanovení koncentrace v průmyslových spalinách.

Metoda je založena na paramagnetismu kyslíku. Dvě kulovité skleněné nádoby



umístěné do nehomogenního magnetického pole jsou naplněny dusíkem. Nádoby jsou symetricky připevněny k rotačnímu systému osově souměrnému s osou otáčení souběžnou se směrem působení magnetického pole. Paramagnetický kyslík je vtahován do magnetického pole, diamagnetický dusík je naopak z pole vytlačován. Vzniklý mechanický moment je přenášen na rotační osu senzoru. Paprsek je odražen zrcadlem umístěným na rotační části senzoru, odražený zrcadlem dopadá na dvojici fotodiód. Úhel vychýlení rotační části řídí rozdílové napětí na fotodiodách (intenzita dopadajícího záření).



**Obr. 20: Magnetodynamický princip měření koncentrace O<sub>2</sub> [30]**

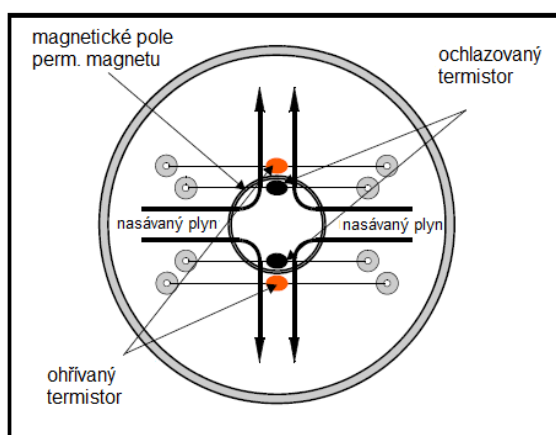
Rozdílové napětí je úměrné koncentraci kyslíku v měřené směsi plynu [31]. Rozšiřující možností senzoru je použití cívky umístěné na rotační části kolmo na magnetické siločáry permanentních magnetů, která umožňuje vytvářet magnetické pole působící proti statickému poli permanentních magnetů. Proud protékající cívkou umožňuje ustavit měřicí systém do rovnováhy a následně sledovat změny koncentrace O<sub>2</sub> v měřeném prostředí [32].

### 2.3.3 Termomagnetický senzor O<sub>2</sub>

Termomagnetický princip je založen na poklesu susceptibility kyslíku s druhou mocninou teploty. Ohříváný paramagnetický plyn (O<sub>2</sub>) je vytlačován z magnetického pole plynem chladnějším díky jeho vyšší hodnotě susceptibility (viz kapitola 1.6). Měření probíhá na vyhříváných termistorech tvořících dvě větve Wheatstonova můstku. Vyhřívací články jsou řazeny za sebou na skleněné trubici. Vtahování kyslíku do magnetického pole a změna jeho susceptibility s teplotou vyvolává proudění plynu a následně nestejně ochlazování

článků. Proudění je závislé na vodorovnosti trubice. Odklonem od vodorovné osy je možné regulovat rychlost proudění.

Magnetodynamická metoda má rychlé odezvy a je přesná. Je však mechanicky málo odolná, závislá na teplotě a tlaku plynu. Termomagnetická metoda je vhodná pro průmyslové využití, je odolná nečistotám a mechanickým vlivům, má nižší přesnost a je závislá na tepelné vodivosti měřené směsi plynů. Obě metody mohou být ovlivněny interferencí s jinými paramagnetickými plyny, např.  $\text{NO}_2$  ( $\chi = 28$ ),  $\text{NO}$  ( $\chi = 44$ ) [33].



**Obr. 21: Princip termomagnetického senzoru  $\text{O}_2$  [34]**

Na Obr. 21 je zobrazen princip činnosti termomagnetického senzoru kyslíku v jiném zpracování. Zobrazenou komorou protéká měřená směs plynů. Teplota komory je udržována na konstantní teplotě (stavová rovnice plynu). Princip je založen na kombinaci gradientu magnetické susceptibility kyslíku v poli permanentního magnetu a inverzně orientovaného tepelného gradientu dvou párů termistorů. Gradient teplot a tím vytvářené proudění plynu způsobují dvě dvojice termistorů, z nichž jeden z páru je vyhříváný. Gradient magnetické susceptibility nastává vlivem změny teploty kyslíku (viz paramagnetismus plynů). Měřena je změna odporu ochlazovaného termistoru jako funkce rychlosti proudění plynu. Měřícím obvodem je můstek, kde jednu větev tvoří do série zapojené vyhříváné termistory, druhou ochlazované.

## 2.4 Senzory optických vlastností plynů bez uplatnění chemických vazeb

### 2.4.1 Elektromagnetické vlnění

Elektromagnetické záření má charakter vlnění. Chová se jako elementární kvanta energie (fotony), které se pohybují jako částice s vlnovou délkou dle de Broglieova vztahu:

$$\lambda = \frac{h}{\gamma m v} = \frac{h}{m v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (27)$$

$\lambda$  [m] – vlnová délka

$h$  [J.s] – Planckova konstanta ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$m$  [g] – klidová hmotnost částice

$v$  [m.s<sup>-1</sup>] – rychlost částice

$\gamma$  [-] – Lorentzův faktor

$c$  [m.s<sup>-1</sup>] – rychlost světla ve vakuu ( $2,9979 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

Vztah mezi vlnovou délkou a vlnočtem kvant elektromagnetického záření je výhodné používat pro převod vlnové délky na vlnočty. Vlnočty a frekvence byla Planckem odvozena jako přímo úměrná energii záření.

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (28)$$

$f$  [Hz] – frekvence

$\tilde{\nu}$  [m<sup>-1</sup>] – vlnočty

Děje spojené s průchodem, odrazem a pohlcením elektromagnetického záření jsou popsány vztahy:

- **transmittance** (propustnost), je poměrem světelného toku procházejícího zkoumanou látkou a původní intenzitou zdroje záření

$$T = \Phi / \Phi_0 [-][\%] \quad T \in \langle 0; 1 \rangle \quad (29)$$

$\Phi$  – tok monochromatického záření po absorpci

$\Phi_0$  – tok vstupujícího monochromatického záření

- **absorptance** je mírou pohlcení záření zkoumanou látkou

$$\alpha = 1 - T [-] \quad \alpha \in \langle 0; 1 \rangle \quad (30)$$

- **absorbance**  $A$  je definována logaritmem transmittance

$$A = \log \frac{\phi_0}{\phi} = -\log T \quad A \in \langle 0; \infty \rangle \quad (31)$$

- **absorpce** představuje proces předání energie elektromagnetickým vlněním elektronu látky a jeho následnou excitaci

$$\Delta E = hf \quad (32)$$



$X$  - látka

$X^*$  - excitovaná forma energií

- **emise** je definována jako přechod elektronu z vyšší na nižší energetickou hladinu, přechod je doprovázen vyzářením rozdílu energií energetických hladin.

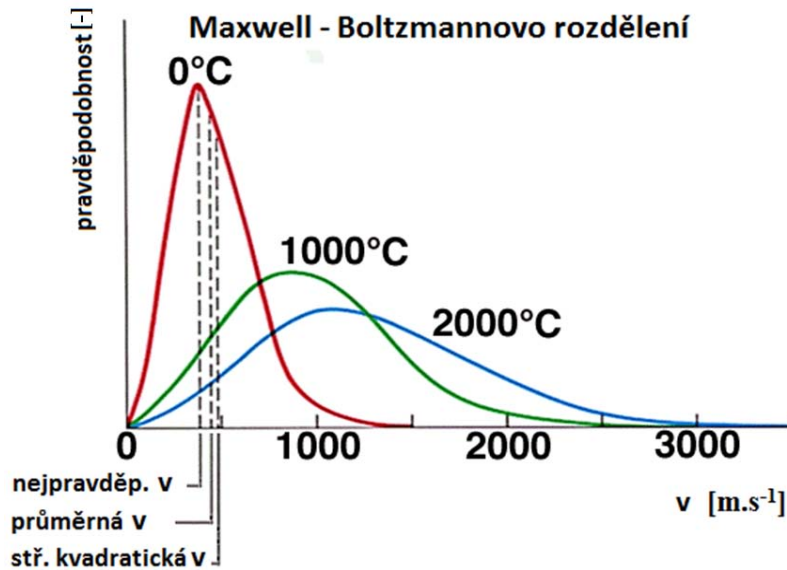


Látku můžeme převést do excitovaného stavu několika způsoby: dodáním tepla nebo elektrické energie, bombardováním látek urychlenými částicemi, působením elektromagnetického záření.

Elektromagnetické vlnění je jedním z možných způsobů předávání energie v plynném prostředí. Energie předávaná elektromagnetickým vlněním při interakcích s jinými částicemi není předávána spojitě, ale v takzvaných kvantech. Kvanty energie vyjádřené energií elektromagnetického vlnění jsou přijímána nebo uvolňována zkoumanou látkou. Měření založená na této skutečnosti vytvářejí prostorově energetické extrémy, jak maxima (emise) tak minima (absorpce). Tyto změny energetických hladin atomů jsou cílem spektrometrických měření. Vyzářená nebo naopak pohlcená energie ve formě elektromagnetického záření nese díky kvantizaci a rozdílné stavbě atomů a molekul jednoznačnou informaci o zkoumané látce.

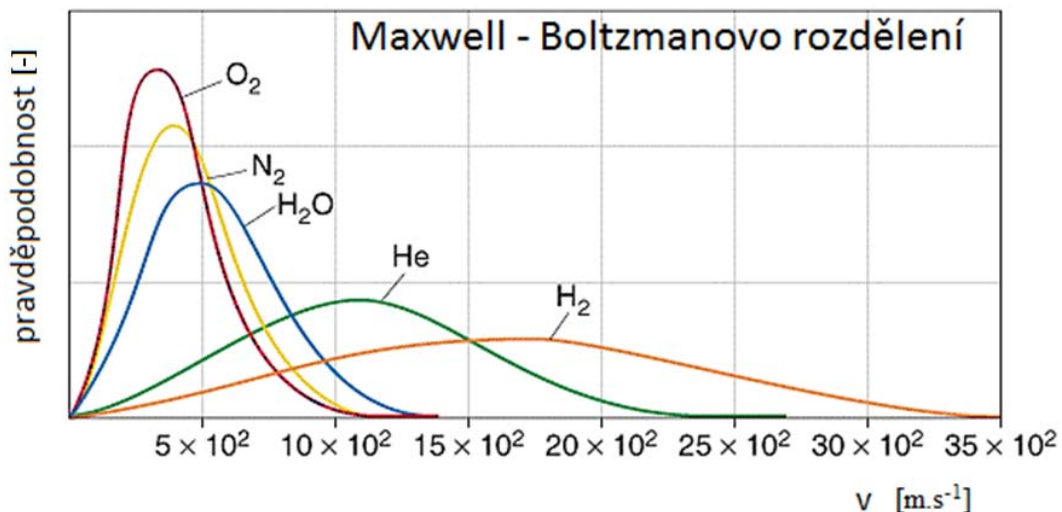
Rozdělení spektrometrických metod v závislosti na frekvenci (energii záření) ilustruje Obr. 24 Změny energetických stavů jsou vyjádřeny ději na úrovni částic atomů: jaderným spinem, rotací molekul, vibrací molekul, přechody elektronů do vyšších energetických hladin, ionizací, vytrhávání elektronů z vnitřních orbitů nebo rozpady atomových jader.

Jednotlivé děje jsou energeticky kvantovány do dílčích hladin. Energetické hladiny všech částic jednoho plynu nejsou stejné, pravděpodobnost výskytu atomu (molekuly) v jednotlivých energetických hladinách je dána Maxwell-Boltzmannovým rozdělením.



Obr. 22: Maxwell - Boltzmannovo rozdělení s vlivem teploty [35]

Absorpce záření látkou je obvykle měřena za použití spojitého záření (spektra). Absorpční spektrum je tvořeno souborem pásů odpovídající jednotlivým energetickým přechodům. Pásky odpovídají vlnovým délkám záření typickým pro danou látku. Pásky jsou ve tvaru Gaussových křivek s charakteristickou vlnovou délkou, odpovídají pravděpodobnosti přechodu popsaného Maxwell-Boltzmannovým rozdělením.



Obr. 23: Maxwell - Boltzmannovo rozdělení dle druhu plynu [35]

Ideální plyn je složen z částic (atomů, molekul) pohybujících se prostorem chaotickým pohybem. Dochází k dokonale pružným srážkám mezi částicemi a částic s překážkami.

Střední kvadratickou rychlost pohybu částic plynů určíme podle vztahu:

$$v \sim \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (1)$$

$v$  [m.s<sup>-1</sup>] – rychlost pohybu částic

$M$  [-] – relativní atomová hmotnost

Z rovnice (28) plyne, že rychlost částice je podle Maxwell – Boltzmannova rozdělení přímo závislá na teplotě (Obr. 22) a nepřímo závislá na atomové hmotnosti (Obr. 23).

Obor senzorů využívající vlastnosti plynů ve všech oblastech elektromagnetického záření se nazývá spektrometrie. Metoda umožňuje sledování interakce elektromagnetického záření se zkoumanou látkou. Na základě pozorovaných jevů stanovujeme druh, strukturu nebo koncentraci měřené látky. Metody je možné rozdělit z hlediska interakce zkoumané látky a elektromagnetického záření:

- interakce s výměnou energie mezi zkoumanou látkou a zářením
- ovlivnění vlastností procházejícího záření bez výměny energie

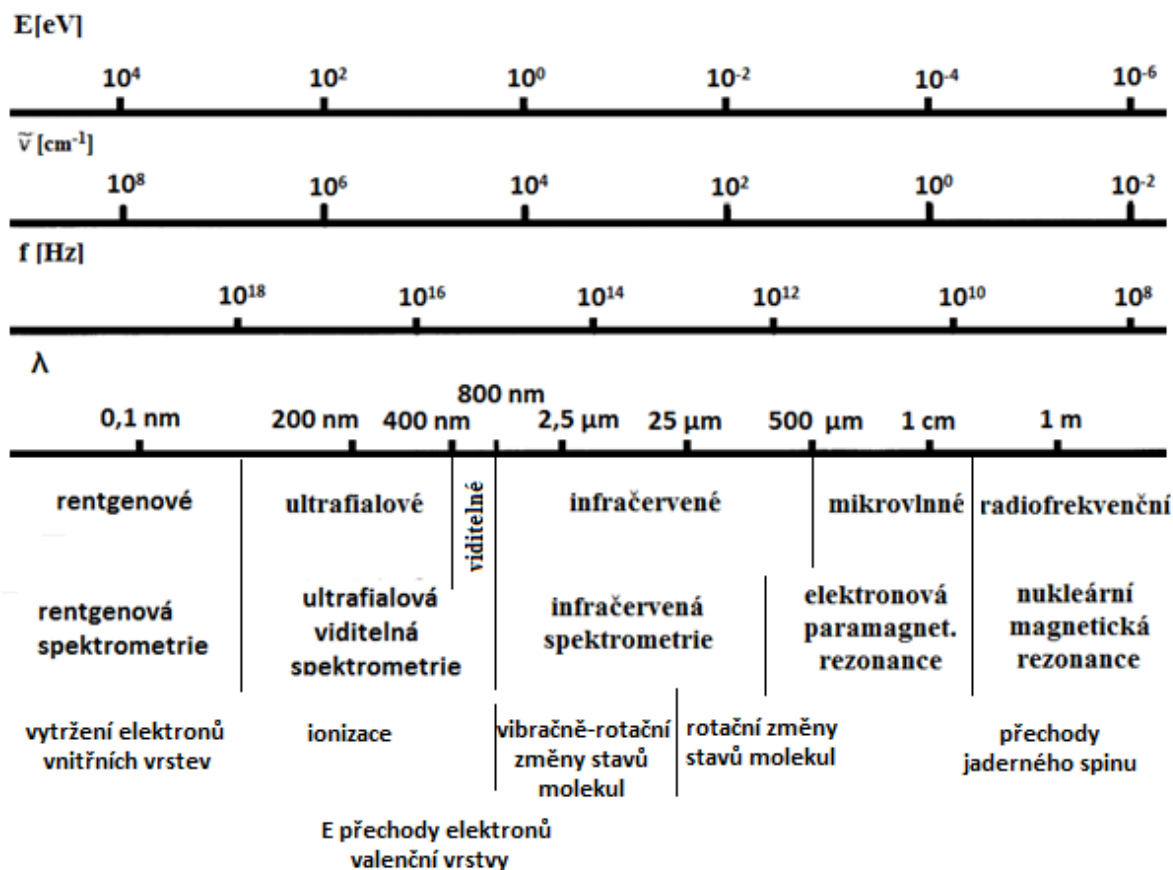
Spektroskopie je obor zabývající se měřením a vyhodnocováním elektromagnetického záření emitovaného hmotou nebo interagujícího s hmotou. Jevy rozdělujeme na:

- absorpci – pohlcení záření
- emisi – vyzáření energie
- fluorescence – absorpcí záření přechází látka do excitovaného stavu, částice podléhají částečné deaktivaci bez emise záření (srážkami s ostatními částicemi), následně se vracejí do původního stavu emisí záření s vlnovou délkou obvykle vyšší než pohlcené záření s délkou dosvitu 10<sup>-8</sup> až 10<sup>-4</sup> s
- fosforescence s délkou dosvitu 10 až 10<sup>-4</sup> s

Principiální základ spektroskopie tvoří nespojitost spektra analytu u všech výše jmenovaných dějů. Spektrum je specifické pro každý plyn. Spektrální analýzou je možné jednoznačně určit zkoumaný plyn na základě porovnání s experimentálně zjištěnými spektry.

Omezujícími faktory je šířka pásma:

- zdroje záření
- propustnosti optických systémů
- detektorů záření



Obr. 24: Elektromagnetické záření a příslušné spektrometrické metody [36]

Na Obr. 24. jsou také rozděleny jednotlivé spektrometrické metody s ohledem na potřebnou energii záření a metodu měření. Energií odpovídá kmitočet elektromagnetického záření.

Metody pro měření interakcí, při nichž nedochází k výměně energie mezi hmotou a elektromagnetickým zářením jsou:

- refraktometrie, interferometrie (měření indexu lomu)
- polarimetrie, spektropolarimetrie (stáčení roviny polarizovaného záření)
- rentgenová difraktometrie (záření je difraktováno)
- turbidimetrie, nefelometrie (rozptýlené částice, zákal)

Z výše uvedeného výčtu spektrometrických metod je zřejmé, že potenciál využití spektrometrie v senzorech plynných látek je skutečně velmi vysoký. Podmínky využití jsou omezovány především velikostí zařízení, dostupností zdrojů záření s požadovaným rozsahem vlnových délek, selektivitou senzorů záření. Aplikace na principu spektrometrie nalezneme spíše v laboratorních podmínkách.

Zdroje záření:

- Rozžhavené tuhé látky (ze zákonitostí vyzařování absolutně černého tělesa) vyzařují ve spojitém spektru. Maximální vyzařování je spojeno s teplotou zdroje. Reálné použití je v oblasti viditelného a IR spektra. Běžným zdrojem je žárovka s wolframovým vláknem (dle konstrukce až 6000 K) nebo na vzduchu žhavené tyčky oxidů kovů (1200-1700 K).
- Výboj v plynech a parách kovů způsobuje emisi záření z atomů plynů excitovanou proudem elektronů. Čárové spektrum UV a viditelné oblasti závisí na tlaku a druhu plynu.
- Lasery využívají stimulované emise fotonů v metastabilním stavu. Emise je koherentní, úzce monochromatická. V kapalinových laserech s aktivním fluorescenčním barvivem je možné získat záření s plynule měnící se vlnovou délkou (800 nm - 25  $\mu$ m).
- Rentgenová lampa. Ze žhavené katody (Cu, Co, Mo, Fe, Cr, Ag) vyletují elektrony urychlované napětím v řádu kV. Dopadem na anodu emitují spojitě záření s několika charakteristickými čarami spektra.

Pro disperzní systémy je nutné omezit spektrální rozsah záření na malý rozsah vlnových délek. Prostředkem jsou monochromátory, filtry, hranoly nebo odrazové mřížky. Pro rozvoj spektrometrických metod pro senzory plynů jsou limitující vlastnosti zdrojů záření a optických systémů, především jejich rozměry a mechanické konstrukce.

Další z metod je absorpční spektrometrie využívající absorpci plynu ve vhodném činidle s následným spektrometrickým měřením reaktantů.

Spektrometrie obecně nabízí rozsáhlé možnosti kvalitativní i kvantitativní analýzy plynných směsí. Podobně jako u ostatních metod existují pro konkrétní plyny konkrétní množství interferentů absorbujících na stejných vlnových délkách elektromagnetického záření.

#### **2.4.2 NDIR, DIR ne/rozptylová infračervená spektrometrie (non/dispersiv infrared detektor)**

Praktickou realizací spektrometrie v přenosných přístrojích pro detekci plynů v plynných směsích jsou detektory NDIR, DIR (Obr. 25).

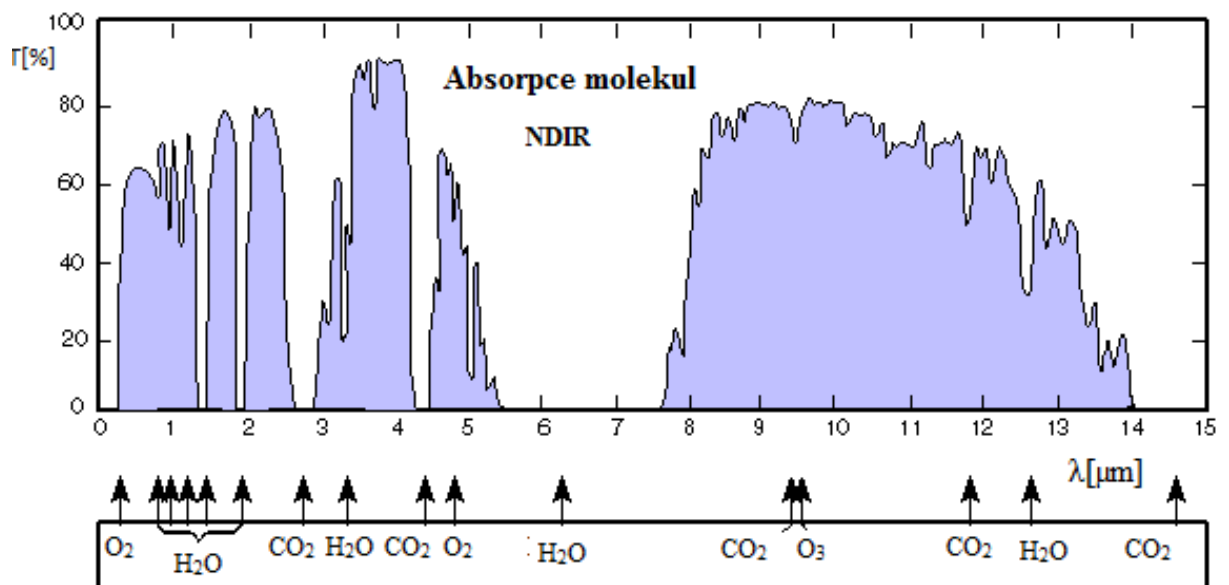




**Obr. 25: DIR, NDIR spektrometrický senzor, princip [37]**

Průchodem záření měřeným plynem dochází k útlumu na specifických vlnových délkách korespondujícími se složením plynu. Důvodem je vznik trvalého dipólmomentu u plynů složených z více než dvou nestejných atomů. Změny jsou registrovány detektorem (fotoodpor, fototranzistor).

DIR senzor má vloženým optickým filtrem omezenou spektrální šířku rozlišení, obvykle pro jeden plyn (nejčastěji  $\text{CO}_2$  s absorpční vlnovou délkou  $4.26 \mu\text{m}$ ). NDIR senzor využívá disperzi záření na optickém hranolu. Výsledek měření je podobný jako u DIR. V případě mechanicky natáčeného hranolu, může být senzor použitý na měření celého spektra vlnových délek daného soustavou zářič, hranol, detektor. Výsledkem může být naměřené spektrum (Obr. 26). Senzory DIR často používají otáčivých skupin filtrů pro specifické vlnové délky. Umožňují tak měřit několik plynů v průběhu jedné otáčky filtru.

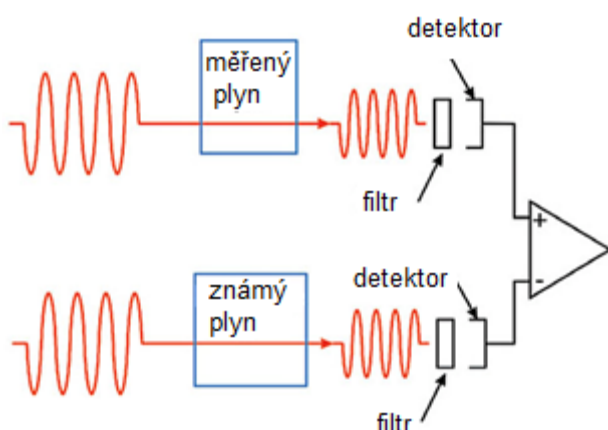


**Obr. 26: příklad absorpce směsi plynů [38]**

Souběžným měřením v měrné cele a cele s referenčním plynem (dusík), je možné rozdílovým zesílením odstranit vliv rozdílnosti intenzity záření. Intenzita zdroje záření je

závislá na vlnové délce, zdroj má omezenou šířku pásma emitovaného záření Obr. 26. Referenčními plyny mohou být  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , jelikož jejich molekuly jsou složené z atomů stejného prvku, jsou souměrné a neabsorbují IR záření.

Běžné NDIR senzory umožňují detekci  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $Cl_2$ ,  $NH_3$ . Rychlost měření je v řádech sekund. Kalibrace je provedena ve výrobě obvykle se zárukou přesnosti na více než 10 let. Senzory umožňují bezkontaktní měření např. průchodem paprsku zásobníkem plynu (až 10 m). Mají široký teplotní rozsah měření (až 1200 °C). Absorbací infračerveného záření umožňují senzory měřit koncentraci absorbujícího plynu ve směsi. Podobným způsobem jako IR detekci je možné měřit za použití UV a viditelného



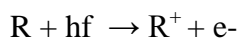
**Obr. 27: DIR spektrometrie se srovnávací komorou, s rozdílovým vyhodnocením [39]**

spektra. Výhodou UV spektra je necitlivost na vodní páry. Molekuly  $H_2O$  jsou pro UV záření transparentní. UV spektrum je obecně citlivější než IR.

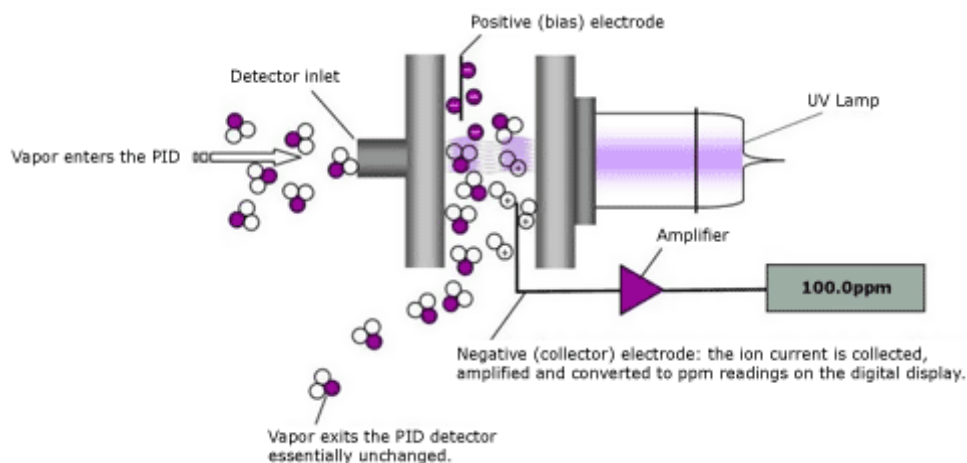
Senzory spektrometrické vyžadují kontrolovaný průtok měřených plynů uzavřeným prostorem měřící cely (odstranění rušivého vnějšího záření, rychlost měření), kontrolu teploty nebo tlaku plynu, viz stavová rovnice ideálního plynu.

### 2.4.3 Fotoionizační detektor (PID)

Fotoionizační detektor využívá energie UV záření k ionizaci molekul plynů. Energie dodaná fotonem molekule musí být tak vysoká, aby umožnila uvolnění elektronu z valenční vrstvy atomu a tím vznik iontu a volného elektronu. Vzniklé nabitě částice vytvářejí měřitelné napětí na elektrodách. Prosakující proud je přímo úměrný koncentraci ionizovaného plynu.



Metoda PID není selektivní pro jednu konkrétní látku. Velikost energie fotonů je dána vlnovou délkou záření. Každá látka má svůj ionizační potenciál, jehož překročením dojde k uvolnění elektronu a vzniku iontu [40].



**Obr. 28: PID detektor [41]**

Dodáním ionizační energie ve formě UV záření jsou ionizovány všechny látky s ionizačním potenciálem nižším, než je energie záření. V závislosti na energii záření jsou detekovány skupiny látek, např. těkavé organické sloučeniny (VOC). Tyto sloučeniny můžeme dále rozdělit do skupin podle potřebné ionizační energie:

- 9,5 eV - benzen, VOC, aminy
- 9,5-10,6 eV – amoniak, etanol, aceton
- 10,6 – 11,7 eV acetylen, formaldehyd, metanol

Energie pásového spektra záření jsou typické pro použité plyny lamp:

- Argon 8,4 eV
- Krypton 10,0 eV
- Xenon 11,7 eV

Detektor je obvykle kalibrován pro konkrétní koncentraci kalibračního plynu (např. isobutylen). Pro jiné plyny takto kalibrovaného senzoru jsou výrobcem stanoveny korekční konstanty pro přepočet koncentrace. Průběh měření je typicky lineární pro koncentrace do 200 ppm, pro více než 2000 ppm dochází k saturaci.

Typickou aplikací je měření pro plynovou chromatografii (GC) nebo přenosné přístroje pro měření koncentrace a dolní meze výbušnosti těkavých aromatických uhlovodíků.

#### 2.4.4 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je zářivá rekombinace excitovaných nosičů náboje. K excitaci dochází po absorpci fotonu budícího záření. Následkem je fotoluminiscence, zpravidla na

jiném vlnočtu.

**Porézní křemík** představuje jednu z možností využití fotoluminiscence. V tomto případě v červené oblasti viditelného spektra. Krystalický křemík je při pokojových teplotách polovodičem s nepřímým zakázaným pásem (1,12 eV) a jeho kvantový výtěžek luminiscence je prakticky zanedbatelný.

Elektrochemickým leptáním krystalického křemíku vznikají nanostrukturní útvary. Dochází ke změně pásové struktury z nepřímé na přímou a rozšíření zakázaného pásu. Nanostrukturní charakter látky přináší změnu struktury látky. Významně se zvyšuje množství atomů v blízkosti povrchu. Nepravidelnosti povrchu a s tím spojené defekty zapříčiňují vznik nových hladin v zakázaném pásu. Tyto se účastní rekombinace excitovaných elektronů a děr. Především tyto povrchové jevy vytvářejí závislost fyzikálních a chemických vlastností porézního křemíku na přítomnosti různých látek v blízkosti povrchu.

Z experimentálních výsledků [42] na porézním křemíku byla zjištěna závislost parametrů fotoluminiscenční odezvy v oblasti intenzity a doby dohasínání. Zdrojem budícího záření byla pulzně buzená UV LED dioda s vlnovou délkou 375 nm. Výsledkem měření je rostoucí zhášení se zvyšující se koncentrací analytu. Podobně jako u jiných vazeb látek na senzor i zde dochází při vysokých koncentracích k saturaci signálu. Míra zhášení fotoluminiscence analyzovaných plynů je závislá na dielektrické konstantě a tlaku nasycených par. Doba dohasínání závisí na stupni oxidace porézního křemíku, na koncentraci analytu a na druhu analyzované látky. Největší vliv na dobu zhášení mají vyšší alkoholy, následuje toluen a nejmenší vliv mají nepolární látky. Doba dohasínání se s rostoucí oxidací povrchu křemíku prodlužuje.

Výhodou optoelektronických prvků na základě porézního křemíku vytvářené elektrochemickým leptáním je možnost plné integrace do křemíkového substrátu složitějších obvodů. Technologické zvládnutí integrace ;může přinést masovou výrobu.

### 3. PERSPEKTIVY VÝVOJE V ANALÝZE PLYNNÝCH SMĚSÍ

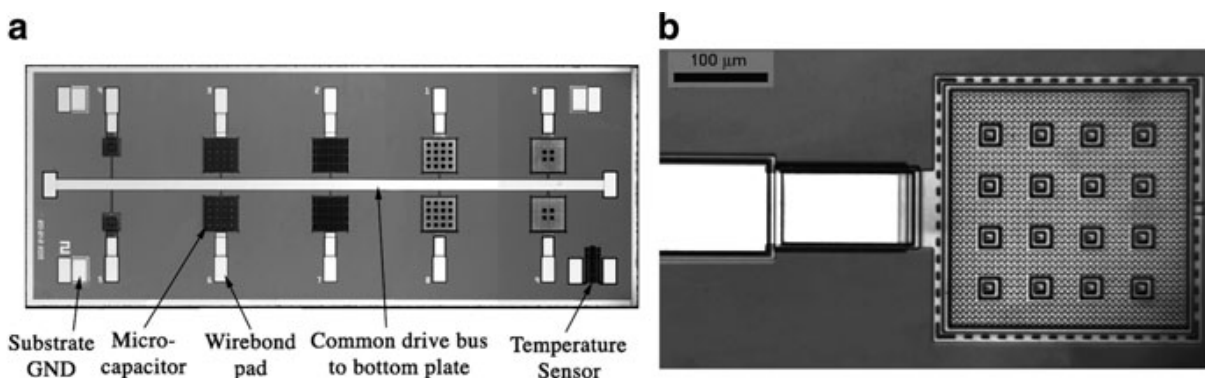
#### 3.1 Elektronický nos

Označení elektronický nos je používáno pro pole senzorů používané jako detekční nástroj rozlišení obvykle pro těkavé organické sloučeniny. Výstupem měření je tzv. „čichový otisk“. Elektronický nos napodobuje činnost zvířecího nosu, u něhož nasávaný vzduch s pachy proudí na hlenem pokryté čichové receptory, na kterých se zachycují molekuly sloučenin v plynném stavu. Receptorové G proteiny stimulují enzymy a přenosovou substanci cyclic adenosin monophosphate (cAMP), která vytváří přenosový kanál vzruchů do mozku. Síť neuronů porovnává vstupní signál s již známými pachy.

Elektronický nos využívá podobný postup a součásti jako zvířecí:

- vzorkování plynu
- detekce na poli senzorů
- zpracování signálů ze senzorů
- porovnání s knihovnou známých pachů
- vyhodnocení měření

Pole senzorů Obr. 29 může být sestaveno z principiálně různých senzorů, tak jak je uvedeno v části 2. Omezujícím faktorem je rozměr a mechanická složitost s ohledem na množství senzorů a potřebný objem testovaného plynu.



Obr. 29: Pole senzorů (a), detail s měřítkem jednoho senzoru (b) [26]

Receptory chemických převodníků jsou nejčastěji na bázi polymerů. Pole senzorů musí vykazovat značnou křížovou citlivost. Proto jednotlivé senzory nemohou mít stejnou

citlivost a selektivitu ke stejným molekulám plynu. Výsledný signál složený z odezvy všech senzorů je porovnávám s knihovnou známých signálů. Elektronický nos je zcela závislý na opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření. Knihovna známých molekul (atomů) látek, jejich obvyklých směsí nebo typický komplex produktů chemických reakcí tvoří nutné softwarové příslušenství hardwarového řešení. Knihovnu je obvykle nutné pro nové pole senzorů vytvořit sérií měření známých pachů (plynech).

Pro běžná použití, na rozdíl od laboratorních zařízení, je možné knihovnu pachů značně omezit na konkrétní účel. Nabízí se uživatelské řešení doplnění knihovny na základě uložení sensorového otisku pachu do paměti elektronického nosu bez znalosti a definice chemického složení přímo uživatelem.

### **3.2 Nanotechnologie**

Rozměry senzoru jsou technologicky neustále snižovány. Rozvoj „nanotechnologií“ umožňuje integraci více senzorů plynů do stále menších objemů a vytváření polí. Ne všechny uvedené technologie a druhy uvedených senzorů je možné zařadit do skupiny vhodné pro miniaturizaci.

- Hmotnostní senzory na principu QCM a SAW jsou omezeny velikostí výbrusu krystalu (rezonanční frekvence).
- Amperometrické senzory jsou závislé na počtu částic zúčastňujících se reakcí na elektrodách, na hmotě spotřebovávaných elektrod. Zmenšování objemu znamená omezení životnosti a citlivosti vzhledem k protékajícímu proudu. Kapalné elektrolyty vykazují značnou vysychavost.
- Potenciometrické senzory jsou závislé na vysychání kapalného elektrolytu podobně jako předchozí amperometrické senzory (významným je poměr objem/ povrch). Omezením jsou rozměr elektrody a s ní klesající možné zatížení měřicím obvodem.
- Magnetodynamický a termomagnetický senzor je omezen rozměry mechanických konstrukcí a citlivostí k omezené skupině plynů.
- Spektrometrické metody omezují rozměry optické soustavy a nutné vzdálenosti mezi detektorem a zářičem.

Metodami ze své podstaty použitelné pro konstrukční rozměry v řádech stovek  $\mu\text{m}$  a nižších jsou:

- Vodivostní senzory s polymery

- Senzory na bázi polem řízených tranzistorů
- Kapacitní senzory
- Microcantilever – vetknutý nosník (omezen je velikostí optické soustavy - zářič, PDS senzor)
- Vodivostní senzory s oxidy kovů (omezen je Debyovou délkou velikosti zrn polovodiče a možnostmi vytápění substrátu)
- Fotoluminiscence porézního křemíku je perspektivní metodou v rovině výzkumu.

Zmenšení rozměrů senzoru znamená zmenšení teplosměnné plochy, tím snížení energie na vytápění. Trendem v ohřevu senzorů na bázi oxidů kovů je pulzní vytápění s krátkým pulzem s vysokou proudovou hustotou před započítím měření. Dodaná, přesně určená energie zkracuje čas náběhu na pracovní teplotu po přechodu senzoru z režimu spánku. Obvyklou oblastí použití jsou bateriově napájené bezdrátové senzory.

Integrace do planárních struktur vyráběných integrovaných obvodů a masovost výroby přináší snížení cen senzorů, zjednodušené zpracování výsledků měření přímo v obvodu senzoru a umožňuje implementaci komunikačních rozhraní.

### 3.3 Možnosti střídavých měřících obvodů

Zdrojem informace o analytu u senzorů se stejnosměrným měřením je velikost napětí (nebo vodivost), případně časový průběh měřené veličiny (např. napětí). Pro rozlišení analytu je využívána selektivita sorbentu, membrány (případně jiné, viz předchozí kapitoly) nebo pole senzorů s prokázanou křížovou citlivostí (elektronický nos).

Použití střídavých měřících obvodů pro vybrané typy senzorů plynů přináší rozšíření spektra měření. Vytěžitelné informace se z nasorbovaného citlivého materiálu rozšiřují o příspěvek dalších vlivů na komplexní impedanci. Informace se svým charakterem blíží měření dielektrika. Důvody chování sorbentu můžeme vysvětlit dvojím způsobem.

Prvním pohledem je náhradní schéma na Obr. 11. Vložené kapacity v náhradním schématu představují jednotlivé příspěvky konstrukce (pro vyšší teploty jsou vyloučeny částečně kapacity kontaktů). Popis skutečného senzoru náhradním schématem by přinesl další prvky a složitější zapojení. Rozhodující vliv na zapojení a hodnoty prvků mají vlastnosti sorbované látky (pokud použijeme jeden druh sorbentu).

Druhým pohledem může být sledování citlivé vrstvy (sorbentu) jako dielektrika. Pak je možné popsat chování citlivé vrstvy polarizacemi dielektrika. Podrobněji viz [43]. Pokud

použijeme naměřené hodnoty dielektrika v normálním prostředí (např. běžná atmosféra) jako referenční informaci, pak změna složení plynné směsi o analyzovanou složku (sorbovanou v objemu) vyvolá změnu měřených veličin. Změny jsou vyvolány v závislosti na frekvenci napájení a druhu polarizace. Výsledkem měření je rozdílový signál. Z pohledu reakcí na povrchu a v objemu sorbentu mají vliv na výše uvedené popisy tyto děje:

- reaktivita
- rovnovážný stav chemických reakcí
- hloubka vniku analytu do sorbentu
- vznik povrchové vrstvy analytu
- hmotnost částic analytu
- ionizace částic
- množství sorbovaných částic
- množství uvolněných nosičů náboje
- velikosti vyprázdňené oblasti mezi zrny oxidů kovu

Na základě komplexnosti dějů je možné předpokládat množství informací obsažených v naměřených datech a jejich jednoznačnost v závislosti na složení směsi plynů. Střídavé měřicí obvody přináší mimo informace o změně vodivosti (podobně jako stejnosměrné obvody) také informace závislé na frekvenci napájecího obvodu.

Zásadní otázkou zůstává interpretace naměřených dat (viz PCA kapitola 2.2.3). Pokud použijeme postup uvedený v kapitole 3.1, tedy předem naměřené a uložené odezvy na danou plynnou směs, může být interpretace úzce sledovaného analytu zcela jednoznačná.

### **3.4 Využití senzorů plynů**

Senzory plynů získávají stále větší význam v ochraně zdraví. Příčinou častějšího využití detekce plynů jsou rozšiřující se znalosti o vlivu jedovatých a karcinogenních látek v plynném stavu na lidské zdraví. Obecně jsou senzory častěji využívány k monitoringu pracovního prostředí a včasnému varování před úniky nebezpečných látek.

Budoucí využití senzorů plynů jako komponent detekce pravděpodobně nepřinese univerzální nástroj s možností celkové analýzy směsi plynů, tedy určení složek a jejich koncentrace. Analytické měření a stanovování složení směsí plynů zůstává předmětem činnosti specializovaných laboratoří s odpovídajícím vybavením (plynové chromatografy, hmotnostní, UV, IR, rentgenové spektrometry...). Senzory plynů nacházejí využití především



v aplikacích s předpokladem výskytu konkrétních sledovaných látek. Aplikace detektorů plynů jsou častěji tvořeny univerzální platformou zajišťující napájení, komunikaci a zobrazení výsledků měření. Senzory plynu jsou následně doplněny dle konkrétních sledovaných plynů.

Trendem v detekci plynů se stávají senzory se spektrometrickým principem měření. Výhodou těchto senzorů je především neúčast chemických vazeb, senzory není nutné kalibrovat, předpokládaná životnost je více než 10 let. Rychlost měření je závislá jen na době ustálení měřené směsi v měřicí komoře.

Vodivostní senzory s oxidy kovů nebo polymery se stávají cenově dostupnějšími. Díky zmenšování rozměrů citlivé plochy je snížena spotřeba (v řádech mW), senzory je možné používat v přenosných aplikacích. Cestou k dalšímu snížení spotřeby energie pro vyhřívání senzorů je použití nanovláken jako senzitivního materiálu. Z výzkumů [44], [45] vyplývá zvýšení citlivosti v několika řádech (při stejném objemu řádové násobky povrchu).

Miniaturizace čidel z pohledu reaktivní plochy je omezena minimální citlivostí čidla, tedy v přímé souvislosti velikosti vazné plochy čidla využívajícího chemických reakcí.

Trendy ve vývoji detektorů plynu směřují k:

- miniaturizaci (nanomateriály)
- zvýšení rychlosti detekce (spektrometrie, nanomateriály)
- snížení spotřeby energie (principy napájení, pulzní vyhřívání)
- selektivitě na měřený plyn (materiálový výzkum)
- univerzálnosti (pole senzorů, zpracování dat)
- životnosti senzoru (spektrometrie nebo levná výměnná čidla)
- masovosti výroby → cena

## **Závěr**

V diplomové práci se zabývám obecnými principy detekce plynných směsí, jejich fyzikální a chemickou podstatou. Přínosem předkládané práce je sumarizace obecných principů používaných pro analýzu plynných směsí a následný popis fyzických aplikací pro zájemce o rychlé seznámení s dotčenou problematikou.

V první části uvádím fyzikální vlastnosti látek v plynném stavu, vliv vlastností plynu na jeho chování, vliv stavové rovnice ideálního plynu na skutečné kvantitativní metody měření plynu. Parciální tlak složek směsi plynu vysvětluje důvody šíření plynných látek a přibližuje chování plynů na rozhraní permeabilních membrán s plynným okolím. Pro všechny senzory plynů využívající chemické vazby je zásadní rovnovážný stav, jak pro samotné chemické reakce, tak pro ustálení koncentrací plynů na rozhraní senzoru a plynu nebo uvnitř sorbentu.

Druhá část je věnována konkrétním realizacím senzorů plynů. Na základě úvodní teoretické části vysvětluji aplikaci fyzikálních a chemických vztahů na konstrukci, chování a měřené veličiny senzorů. Metody detekce jsou rozděleny podle hlediska chemické vazby plynu na povrch nebo objem citlivé části. Podrobně se věnuji spektrometrickým metodám, jež jsou v současných aplikacích nedestruktivní a umožňují jednoznačnou kvalitativní identifikaci látky.

V závěrečné části na základě dostupných materiálů uvádím pravděpodobné směry vývoje senzorů plynů v nejbližší budoucnosti. Očekávání jsou vkládána především do vývoje na poli nanomateriálů s ohledem na základní vlastnost chemických vazeb závislých na množství reakcí. Cestou k zvýšení počtu reakcí na objem sorbentu je zvýšení povrchu nebo meziatomové vzdálenosti umožňující migraci atomů (molekul) v objemu materiálu. Nedílnou součástí fyzických aplikací je vyhodnocení naměřených veličin, které jsou jen zřídka možné přímo interpretovat jednoduchým způsobem. Množství měřených veličin je nutné zbavit redundantních informací na základě matematických a statistických metod.

Analýza plynných směsí je oborem, kde se setkávají znalosti chemie, matematiky, fyzikálních vlastností látek a zpracování elektrických signálů.

## 4. Použitá literatura

- [1] CO<sub>2</sub> capture / separation technologies. In: The Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Australia [online]. 5. 1. 2012 [cit 19. 4. 2012]. Dostupné z: [http://www.co2crc.com.au/images/imagelibrary/cap\\_diag/membrane\\_separationtype\\_media.jpg](http://www.co2crc.com.au/images/imagelibrary/cap_diag/membrane_separationtype_media.jpg)
- [2] Obdržálek J. Nernstova rovnice srozumitelně. In: Univerzita Karlova, Matematicko - fyzikální fakulta, Ústav teoretické fyziky [online]. 25. 5. 2003 [cit 19. 4. 2012]. Dostupné z: <http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/download/NERNST.pdf>
- [3] Skopalová J., Kotouček P., Adamovský P.: Membránové elektrody. In: Univerzita Palackého v Olomouci, Katedra analytické chemie [online]. 5. 1. 2012 [cit 16. 4. 2012]. Dostupné z: [http://ach.upol.cz/ucebnice2/memb\\_eldy.htm](http://ach.upol.cz/ucebnice2/memb_eldy.htm)
- [4] Barek J., Opekar F., Štulík K.: *Elektroanalytická chemie*, Univerzita Karlova, Praha 2005
- [5] Magnetic susceptibility. In: Wikipedia the free encyclopedia [online]. 8. 11. 2011 [cit 1. 4. 2012]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic\\_susceptibility](http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_susceptibility)
- [6] Wireless – Electrodeless High - Sensitive Immunosensor. In: Osaka University, Osaka, Japan [online]. 6. 11. 2005 [cit 2. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www-ndc.me.es.osaka-u.ac.jp/pmwiki/Research/QCM>
- [7] The Quartz Crystal Microbalance . In: TU Wien - Vienna University of Technology Institute of Applied Physics [online]. 25. 11.2009[cit 8. 3. 2012]. Dostupné z: <http://www.iap.tuwien.ac.at/www/atomic/instrumentation/qcm>
- [8] Opekar F.: *Senzory plynných látek*, VŠCHT Praha 2007
- [9] Durdag K.: Solid – state Viscometer for Oil Condition Monitoring. In: BiODE Inc. Westbrook, U.S. [online]. 5. 1. 2012 [cit 16. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.machinerylubrication.com/Read/675/solid-state-viscometer-oil>
- [10] Ingreja R., Dias C. J.: Organic Vapour Discrimination Using Sorption Sensitive Chemocapacitor Arrays. In: Universidade Nova de Lisboa [online]. 15. 5. 2006 [cit 10. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.514-516.1064>
- [11] Manoli K., Oikonomou P., Goustouridis D., Chatzandroulis S., Raptis I., Sanopoulou M., Beltsios K., Sarantopoulou E., Cefalas A.C.: Polymer Based Gas sensors. In: Institute of Microelectronics, National Center for Scientific Research [online]. 11. 4. 2009 [cit 2. 4. 2012]. Dostupné z: [http://imel.demokritos.gr/docs/project\\_2008\\_III\\_2.pdf](http://imel.demokritos.gr/docs/project_2008_III_2.pdf)
- [12] Jolliffe I. RT.: Principal Component Analysis Second Edition. In: University of Aberdeen, King's College, Aberdeen, UK, Springer [online]. 1. 5. 2007 [cit 10. 4. 2012]. Dostupné z: [http://kolho3.tiera.ru/M\\_Mathematics/MV\\_Probability/MVsa\\_Statistics%20and%20applications/Jolliffe%20I.%20Principal%20Component%20Analysis%20\(2ed.,%20Springer,%202002\)\(518s\)\\_MVsa\\_.pdf](http://kolho3.tiera.ru/M_Mathematics/MV_Probability/MVsa_Statistics%20and%20applications/Jolliffe%20I.%20Principal%20Component%20Analysis%20(2ed.,%20Springer,%202002)(518s)_MVsa_.pdf)
- [13] Smith L. I.: A tutorial on Principal Component Analysis. In: University of Otago, New Zealand [online]. 26. 2. 2002 [cit 10. 4. 2012]. Dostupné z: [http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student\\_tutorials/principal\\_components.pdf](http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf)
- [14] Becher C., Kaul p., Mitrovics J., Warner J.: The detection of evaporating hazardous material released from moving sources using a gas sensor network. In: ScienceDirect [online]. 6. 1. 2010 [cit 11. 3. 2012]. Dostupné z: <http://ars.sciencedirect.com/content/image/1-s2.0-S0925400509009836-gr9.jpg>
- [15] Nanomechanical biosensors. In: Research Center of Nanoscience

- and Nanotechnology Barcelona, Spain [online]. 5. 1. 2012 [cit 16. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.cin2.es/~biosensores/research-activity.php?id=255>
- [16] Work in the sensor field. In: Aalto University, Department of Micro- and Nanosciences [online]. 13. 10. 2008 [cit 20. 3. 2012]. Dostupné z: [http://nano.aalto.fi/en/research\\_groups/electron\\_physics/research/gas\\_sensors/](http://nano.aalto.fi/en/research_groups/electron_physics/research/gas_sensors/)
- [17] Vrnata M.: Polovodičové plynové senzory. In: VŠCHT Praha, Ústav fyziky a měřicí techniky [online]. 14. 5. 2011 [cit 3. 2. 2012]. Dostupné z: [http://fieldbus.feld.cvut.cz/system/files/files/cs/vyuka/predmety/A3M38MSZ/chem\\_senz\\_Vrnata.pdf](http://fieldbus.feld.cvut.cz/system/files/files/cs/vyuka/predmety/A3M38MSZ/chem_senz_Vrnata.pdf)
- [18] Hubálek J., Adámek M.: Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy. In: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií [online]. 16. 2. 2007 [cit 16. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/bmms/scripta.pdf>
- [19] Kadlec K.: Chemické senzory varují před nebezpečím. In: VŠCHT Praha, Ústav fyziky a měřicí techniky [online]. 10. 9. 2004 [cit 6. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/document.php?docId=234>
- [20] Kadlec K.: Měřicí technika pro chemické inženýry. In: VŠCHT Praha, Ústav fyziky a měřicí techniky [online]. 26. 3. 2006 [cit 3. 3. 2012]. Dostupné z: [http://web.vscht.cz/kadleck/archiv/mt\\_chi/prednasky/MT-CHI\\_06\\_Plyny-1.pdf](http://web.vscht.cz/kadleck/archiv/mt_chi/prednasky/MT-CHI_06_Plyny-1.pdf)
- [21] Dräger X-am 5000. In: Dräger Safety AG & Co. [online]. 29. 7. 2011 [cit 10. 4. 2012]. Dostupné z: [http://www.draeger.net/CZ/cs/products/gas\\_detection/portable/multi/cin\\_x-am\\_5000.jsp?showBackButton=true](http://www.draeger.net/CZ/cs/products/gas_detection/portable/multi/cin_x-am_5000.jsp?showBackButton=true)
- [22] Kratochvíl B.: *Základy fyziky a chemie pevných látek II.*, VŠCHT Praha 1990
- [23] Skácel V., Fiedlerová J., Nejezchleb K.: *Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice*, T-CERAM, 2007
- [24] Oxygen sensor. In: Wikipedia the free encyclopedia. [online]. 30. 4. 2012 [cit 30. 4. 2012]. Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bd/ZirconiaSensor.svg>
- [25] Král V., Kronďák M., Šťastný M., Volf R., Broncová G., Shishkanová T., Hlávka K., Kejík Z.: *Chemické senzory*, VŠCHT Praha 2007
- [26] Fraden J.: *Handbook of Modern Sensors*; Springer Science+Business Media, LLC 2010
- [27] Inovace bakalářského studijního programu Aplikovaná chemie In: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta [online]. 7. 10. 2011 [cit 24. 2. 2012]. Dostupné z: [http://aplchem.upol.cz/predmety/APMS/PREZENTACE/APMS\\_1.pdf](http://aplchem.upol.cz/predmety/APMS/PREZENTACE/APMS_1.pdf)
- [28] Kronďák M.: *Clarkovo čidlo*, Automatizace, č. 7-8, 2007
- [29] Thermal Conductivity Gas Analyzer. In: Fuji Electric Co., Ltd, Tokyo, Japan [online]. 16. 3. 2011 [cit 2. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.fujielectric.com/products/instruments/library/catalog/pdf/ECNO300j.pdf>
- [30] Paramagnetic gas analyzer. In: Fuji Electric Co., Ltd, Tokyo, Japan [online]. 16. 3. 2011 [cit 2. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.fujielectric.com/products/instruments/library/catalog/pdf/ECNO300j.pdf>
- [31] Paramagnetic Oxygen Sensor. In: WordPress.com site [online]. 28. 3. 2011 [cit 26. 3. 2012]. Dostupné z: <http://spirometryworks.wordpress.com/2011/03/28/different-type-of-oxygen-sensor/>
- [32] Paramagnetic gas sensor. In: Univerzita Systech Instruments, Inc. Illinois, U. S. [online]. 27. 6. 2011 [cit 6. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.illinoisth.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=539238497>
- [33] Kadlec K., Kmínek M.: Měřicí a řídicí technika, Analyzátoři plynů. In: VŠCHT Praha, Ústav počítačové a řídicí techniky [online]. 1. 2. 2005 [cit 12. 3. 2012]. Dostupné z: <http://uprt.vscht.cz/ucebnice/mrt/F4/F4-ram.htm>

- [34] Thermoparamagnetic Oxygen Transmitter. In: GE sensing, Panametrics Limited Shannon Industrial Estate, Shanon, Ireland [online]. 13. 11. 2007 [cit 6. 4. 2012]. Dostupné z: [http://www.panametria.cz/produkty\\_pdf/XMO2Manual.pdf](http://www.panametria.cz/produkty_pdf/XMO2Manual.pdf)
- [35] Obecná chemie. In: Masarykova univerzita Brno, Ústav chemie [online]. 10. 12. 2003 [cit 5. 2. 2012]. Dostupné z: [http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/ObecnaChem\\_C1020/117\\_gas](http://cheminfo.chemi.muni.cz/materials/ObecnaChem_C1020/117_gas)
- [36] Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*,
- [37] Vojáček A.: Principy analyzátorů plynů. In: HW group [online]. 5. 1. 2012 [cit 5. 2. 2012]. Dostupné z: [http://jonatan.spse.pilsedu.cz/~mazanec/principy\\_analyzatoru\\_plynu.htm](http://jonatan.spse.pilsedu.cz/~mazanec/principy_analyzatoru_plynu.htm)
- [38] Total organic carbon, NDIR. In: Wikipedia the free encyclopedia.[online]. 28. 10. 2011 [cit 5. 4. 2012]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Total\\_organic\\_carbon](http://en.wikipedia.org/wiki/Total_organic_carbon)
- [39] Yvonne H., Spooner H., Boltz S.E.: Process Control & Instrumentation: NDIR as a Tool for Higher Quality Atmosphere Heat Treating. In: Marathon Sensors, Inc. Cincinnati, Ohio [online]. 1. 10. 2006 [cit 8. 4. 2012]. Dostupné z: [http://www.industrialheating.com/Articles/Feature\\_Article/83f62832ff8ae010VgnVCM100000f932a8c0](http://www.industrialheating.com/Articles/Feature_Article/83f62832ff8ae010VgnVCM100000f932a8c0)
- [40] Chasteen G. T.: Photoionization Detector (PID). In: Sam Houston State University, Department of Chemistry [online]. 2009 [cit 2. 4. 2012]. Dostupné z: [http://www.shsu.edu/~chm\\_tgc/PID/PID.html](http://www.shsu.edu/~chm_tgc/PID/PID.html)
- [41] Photo - Ionization Detector (PID). In: Equipco Retails Corp. [online]. 4. 1. 2012 [cit 11. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.equipcoservices.com/support/tutorials/introduction-to-photoionization/>
- [42] Jelínek I.; Dian I.: *Senzory na bázi porézního křemíku*, VŠCHT Praha 2007
- [43] Mentlík V.: *Dielektrické systémy a prvky*, Ben – technická literatura Praha 2006
- [44] Yixin Liu, Lichun Zhang, Pu-Xian Gao, Yu Lei.: CeO<sub>2</sub> nanofibers for in-situ O<sub>2</sub> and CO sensing in harsh environment. In: Royal Society of Chemistry, RSC Advances [online]. 3. 4. 2012 [cit 16. 4. 2012]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ra/c2ra20126g>
- [45] Brunet E., Maier T., Mutinati G. C., Steinhauer S., Köck A., Gspan G., Grogger W.: Comparison of the gas sensing performance of SnO<sub>2</sub> thin film and SnO<sub>2</sub> nanowire sensors. In: ScienceDirect [online]. 5. 1. 2012 [cit 16. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512001414>