

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ  
KATEDRA APLIKOVANÉ  
ELEKTRONIKY A TELEKOMUNIKACÍ

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Měření na organickém detektoru vlhkosti

Autor práce: Martin Podr  
Vedoucí práce: Ing. Tomáš Džugan  
Plzeň 2012

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin PODR**  
Osobní číslo: **E08B0391P**  
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Elektronika a telekomunikace**  
Název tématu: **Měření na organickém detektoru vlhkosti**  
Zadávající katedra: **Katedra aplikované elektroniky a telekomunikací**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Prostudujte současné možnosti detekce vzdušné vlhkosti.
2. Navrhněte způsob pro měření statických a dynamických parametrů zadaného vlhkostního senzoru.
3. Proveďte měření parametrů z předchozího bodu.
4. Zhodnoňte výsledky měření.

Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**  
Rozsah pracovní zprávy: **20 - 30 stran**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:


1. **Matuška, T.: Experimentální metody v technice prostředí, Praha 2005, Česká technika - nakladatelství ČVUT, ISBN 80-01-03291-4.**
2. **Elektronické informační zdroje**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Džugan**  
Katedra technologií a měření  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Tomáš Džugan**  
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **18. října 2010**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. června 2012**

  
Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.  
děkan



  
Doc. Dr. Ing. Vjačeslav Georgiev  
vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011

## **Anotace bakalářské práce**

*Bakalářská práce obsahuje souhrn současných metod detekce vzdušné vlhkosti a příklady vlhkoměrů. Dále je pak popsán postup vývoje vlhkostního senzoru s niklovým ftalocyaninem jako aktivní vrstvou a měření jeho základních parametrů.*

### **Klíčová slova:**

*vlhkostní senzor, vzdušná vlhkost, ftalocyanin, substrát, vlhkocitlivá aktivní vrstva, střídavý můstek*

## **Abstract**

*The bachelor thesis is focused on current methods of detection air humidity and examples of humidity meters. Then there is described progress in development of humidity sensor with phthalocyanine active layer and measurement of its basic parameters.*

### **Key words:**

*humidity sensor, air humidity, phthalocyanine, substrate, humidity-sense active layer, AC bridge*

# Prohlášení

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

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

v Plzni, dne .....

.....

## Obsah

<b>Obsah .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Měření vlhkosti .....</b>	<b>5</b>
1.1. Úvod.....	5
1.2. Způsoby vyjadřování vlhkosti.....	5
1.2.1. Absolutní vlhkost .....	5
1.2.2. Měrná vlhkost.....	6
1.2.3. Relativní vlhkost.....	6
<b>2. Metody měření vzdušné vlhkosti .....</b>	<b>7</b>
2.1. Gravimetrická metoda.....	7
2.2 Hygrometrická metoda.....	7
2.2.1. Dilatační (deformační) hygrometry.....	7
2.2.2. Odporový hygrometr .....	9
2.2.3. Kapacitní hygrometr .....	10
2.3. Psychrometrická metoda .....	10
2.4. Kondenzační metoda.....	12
2.5. Další metody měření vlhkosti .....	14
2.5.1. Vlhkoměr s vyhříványými termistory .....	14
2.5.2. Vlhkoměr s elektrolytem .....	14
<b>3. Organický detektor vlhkosti .....</b>	<b>15</b>
3.1. Materiál pro konstrukci vzorků.....	15
3.1.1. Keramický substrát.....	15
3.1.2. Vlhkocitlivá aktivní vrstva .....	15
3.2. Konstrukce vzorků .....	18
<b>4. Měření parametrů vlhkostního senzoru .....</b>	<b>18</b>
4.1. Přehled obecných parametrů senzorů.....	18
4.2. Měření dynamických parametrů .....	21

---

4.2.1. Příprava měření .....	21
4.2.2. Vlastní měření .....	22
4.2.3. Určení dynamických parametrů senzoru .....	27
4.3. Měření statických parametrů .....	29
4.3.1. Příprava měření .....	29
4.3.2. Vlastní měření .....	29
4.3.3. Určení statických parametrů senzoru .....	30
<b>5. Závěr .....</b>	<b>32</b>
<b>6. Použitá literatura .....</b>	<b>34</b>
<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>35</b>



## Poděkování

*Poděkování patří Ing. Tomáši Džuganovi za hodnotné rady a odborné vedení během realizace mé bakalářské práce.*

# 1. Měření vlhkosti

## 1.1. Úvod

Atmosféra země je složena ze suchého vzduchu (který obsahuje kyslík, dusík, vzácné plyny apod.) a vodních par, popř. vody (vznik mlhy nebo jinovatky). Pro standardní technické výpočty můžeme vzduch pokládat za ideální plyn, pro který platí Daltonův zákon, jenž říká, že každá složka plyné směsi se chová, jako by v daném prostoru a prostředí byla pouze sama o svém parciálním (dílčím) tlaku ve stejném množství a při stejné teplotě. Součet parciálních tlaků všech složek směsi je roven celkovému tlaku směsi, tedy statickému tlaku. Pro směs suchého vzduchu a vodních par píšeme rovnici:

$$p = p_a + p_v \quad (1.1)$$

kde  $p$  [Pa] je statický tlak směsi,  $p_a$  [Pa] je parciální tlak suché složky vzduchu a  $p_v$  [Pa] je parciální tlak vodních par.

## 1.2. Způsoby vyjadřování vlhkosti

Vlhkost vzduchu lze vyjadřovat třemi různými způsoby.

### 1.2.1. Absolutní vlhkost

Absolutní vlhkost se určuje jako hmotnostní podíl vodních par ve vzduchu [1]

$$a = \frac{M_v}{M} \quad (1.2)$$

kde  $M_v$  [kg] je hmotnost vodní páry a  $M$  [kg] je hmotnost vlhkého vzduchu.

### 1.2.2. Měrná vlhkost

Měrná vlhkost je definovaná jako hmotnost vodních par na 1kg suchého vzduchu a používá se zejména při dimenzování klimatizačních zařízení. Platí zde vztah

$$x = \frac{M_v}{M_a} = \frac{\rho_v}{\rho_a} \quad (1.3)$$

kde  $M_v$  [kg] je hmotnost vodní páry a  $M_a$  [kg] je hmotnost suchého vzduchu. Symbol  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] je hustota suchého vzduchu a  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] je hustota vodních par.

### 1.2.3. Relativní vlhkost

Relativní vlhkost popisuje stupeň nasycení vzduchu na stupnici od 0 do 100 % a tím vlastně udává vlhkostní poměry v obecném vnitřním nebo venkovním prostoru a je definována vztahem

$$\varphi = \frac{\rho_v''}{\rho_v} = \frac{p_v}{p_v''} \quad (1.4)$$

kde  $\rho_v''$  [kg/m<sup>3</sup>] je hustota sytých vodních par při dané teplotě,  $p_v$  [Pa] je parciální tlak vodních par ve vlhkém vzduchu a  $p_v''$  [Pa] je tlak sytých par vody při dané teplotě.

Vlhkost má též podstatný vliv na hustotu vzduchu. Při zanedbání vzdušné vlhkosti dochází při výpočtech ke vzniku nezanedbatelných chyb.

## 2. Metody měření vzdušné vlhkosti

Pro měření vlhkosti se využívá širokého spektra metod. Nejčastěji se v praxi stanovuje vlhkost plynů (vzduchu). Metody uvedené dále se proto zabývají měřením vlhkosti vzduchu.

### 2.1. Gravimetrická metoda

Tzv. váhová metoda, která patří mezi nejpřesnější metody. Obecný vzorek se kompletně zbaví vody a porovnává se váhový úbytek s váhou vzorku před vysušením. Z metrologického hlediska představují gravimetrické vlhkoměry absolutní standard. [1]

Gravimetrický vlhkoměr je založen na principu vhodného sušidla (nejčastěji bývá použit pentoxid fosforu), které výborně absorbuje vodní páru ze vzduchu o známém objemu. Po vysušení vzorku se zkoumá úbytek jeho hmotnosti oproti počátku.

Tato metoda je však velmi časově náročná a aplikovatelná pouze v laboratorních podmínkách, a proto slouží hlavně pro kalibraci a testování jiných zařízení.

### 2.2 Hygrometrická metoda

Tato metoda je založena na schopnosti látek udržovat svoji vlastní vlhkost v určité rovnováze s okolním prostředím (s vlhkostí vzduchu). V praxi se používají organické materiály a látky, které mění své rozměry (dilatační hygrometry), mění svoji elektrickou vodivost (odporová čidla), a nebo svoji elektrickou kapacitu (kapacitní elektrická čidla).

#### 2.2.1. Dilatační (deformační) hygrometry

Tyto hygrometry jsou založeny na principu změny délky nebo deformace organického materiálu v důsledku povrchového napětí vody v jeho pórech.

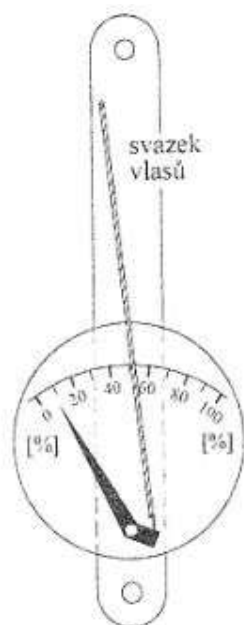
Jako hlavní dilatační materiály se používají upravené organické materiály jako např. lidské vlasy, blány živočišného původu, nebo syntetické produkty jako např. nylon či butyrát celulózy apod. Takovéto látky výborně absorbují ve své struktuře určité

množství vody, které je úměrné okolní vlhkosti prostředí. A právě tato absorpce je doprovázena změnou rozměrů a tedy i zaznamenáním údaje o vlhkosti vhodným mechanismem. Jedná se o nejstarší metodu měření vzdušné vlhkosti.

Mezi nejznámější a nejčastěji využívaný dilatační hygrometr bezpochyby patří vlasový hygrometr (viz obr. 2.1), který využívá relativního prodloužení  $\lambda$  [-] odmaštěného svazku lidských vlasů v závislosti na relativní vlhkosti  $\varphi$  [-] [1] podle vztahu

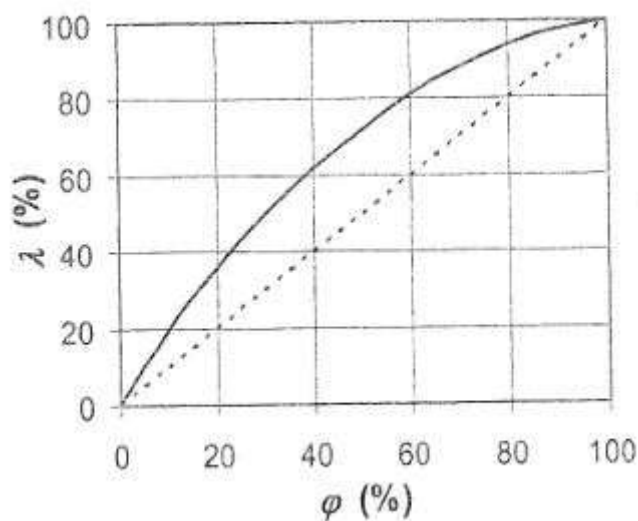
$$\lambda = k \times T \times \log \varphi \quad (2.1)$$

kde  $k$  [1/K] je hygrometrická konstanta a  $T$  [K] je absolutní teplota.



Obr. 2.1 Vlasový hygrometr [1]

Lidský vlas se mění asi o 2,5 % své délky při změně relativní vlhkosti od 0 do 100 %. Závislost poměrného prodloužení na relativní vlhkosti je na obr. 2.2. Prodloužení však není přímo úměrné relativní vlhkosti, protože polovina celkového prodloužení je dosažena přibližně již při vlhkosti 30 %. Významnou roli při použití organických vlhkoměrných látek hraje degenerativní faktor stárnutí a tedy i změna jejich vlastností. Po určitém čase je zde nutnost regenerace.



Obr. 2.2 Závislost poměrného prodloužení na relativní vlhkosti [1]

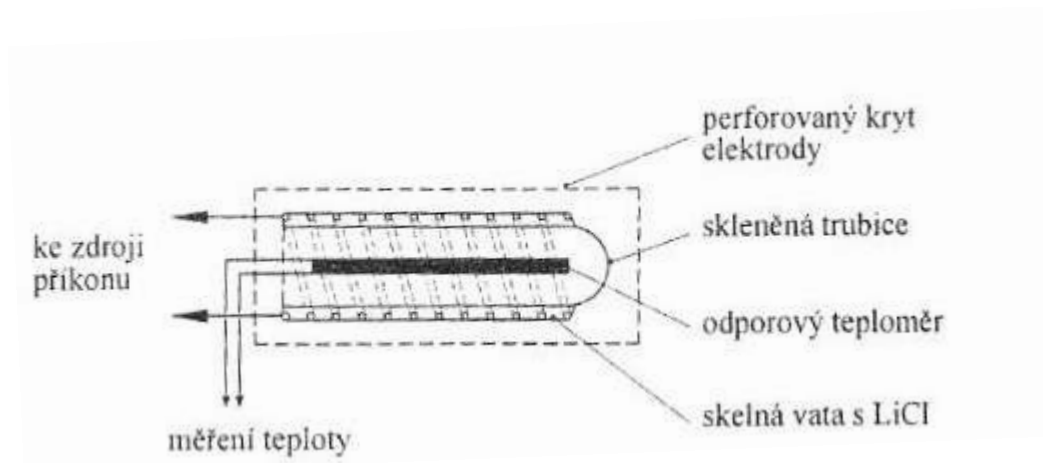
Dilatační hygrometry jsou vhodné pouze pro orientační měření vlhkosti. Jsou to zejména přístroje s vysokou tolerancí a sloužící pro účely záznamového měření.

### 2.2.2. Odporový hygrometr

Jak už název napovídá, odporový hygrometr je principiálně založen na změně elektrické vodivosti [S] (elektrického odporu [ $\Omega$ ]). Jako základní materiály se používají solné roztoky, polymery apod..

Příklad odporového hygrometru je na obr. 2.3. Jeho aktivní část je tvořena velmi tenkou izolační trubičkou, která je potažena skelnou tkaninou a napuštěna chloridem lithným (jeho roztokem). Dále jsou zde použity dvě elektrody z platiny, které jsou bifilárně vedle sebe bez vzájemného kontaktu a jsou chráněny krytem. Jsou připojeny ke zdroji nízkého napětí. Protékající proud zajišťuje zahřívání chloridu lithného a odpařování pohlcené vody. Roztok LiCl pohlcuje dobře vodní páru ze vzduchu, což má za následek zvýšení jeho elektrické vodivosti a tudíž i jeho záhřevu. Teplota je potom přímo úměrná relativní vlhkosti.

Odporový hygrometr má celkem vysokou přesnost a hlavně dobrou stabilitu.



Obr. 2.3 Odporový hygrometr [1]

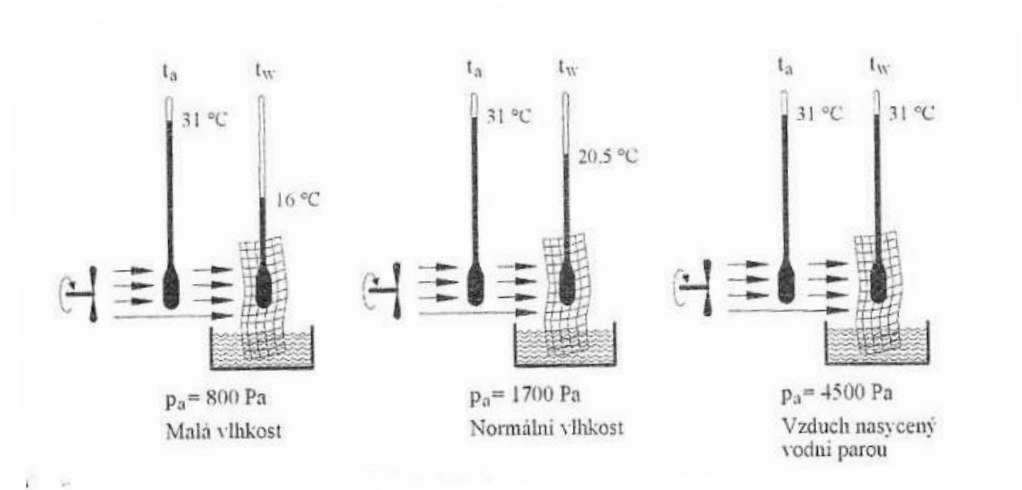
### 2.2.3. Kapacitní hygrometr

Kapacitní hygrometr využívá principu absorpce vodních par v polymerních materiálech (dielektrikum kondenzátoru). Základní veličinou je zde změna kapacity kondenzátoru. Aby se vlhkost mohla do dielektrika dostat, musí být jedna z elektrod děrovaná. Změny kapacity jsou však velmi malé (řádově 0,1 % celkové kapacity kondenzátoru na 1 % relativní vlhkosti), protože absorpce polymeru je velmi malá.

Tyto hygrometry jsou typické svojí malou závislostí na teplotě, malou dobou odezvy i odolností proti vyšším teplotám.

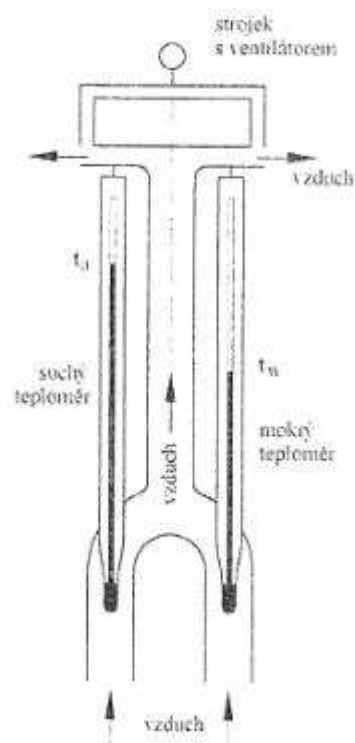
## 2.3. Psychrometrická metoda

Jedná se o nejrozšířenější laboratorní metodu, která využívá principu suchého a mokrého teploměru (standardně rtuťové). Rtuťové pouzdro „mokrého“ teploměru se obalí textilním povlakem navlhčeným vodou (viz obr. 2.4).



Obr. 2.4 Psychrometrická metoda – princip [1]

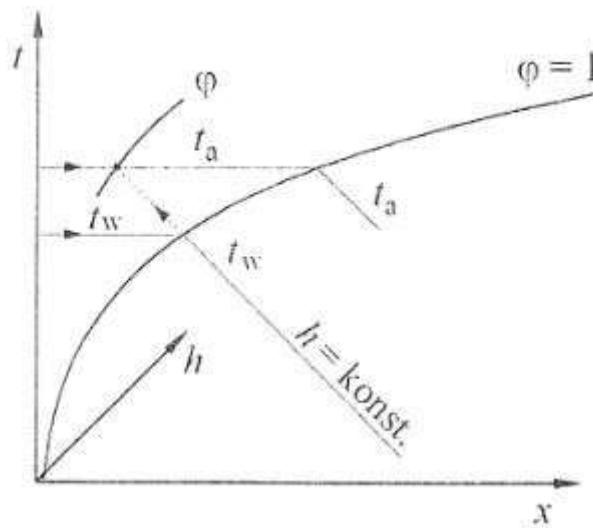
Jak se voda začne z textilie odpařovat, začne se rtuťovému pouzdru odebírat výparné teplo a teplota na tomto teploměru klesá až na mezi adiabatického ochlazení. Platí, že čím je proudící vzduch sušší, tím je ochlazování teploměru větší. Toto zařízení se nazývá Assmannův aspirační psychrometr (viz obr. 2.5).



Obr. 2.5 Assmannův aspirační psychrometr [1]



Měrná vlhkost se určí na základě hodnot suchého a mokrého teploměru při ustálení pomocí Molierova diagramu, který vyjadřuje vzájemnou závislost vlhkosti vzduchu na teplotě při izobarických dějích (viz obr. 2.6) nebo přímého odečtení hodnoty relativní vlhkosti z nomogramu psychrometru.

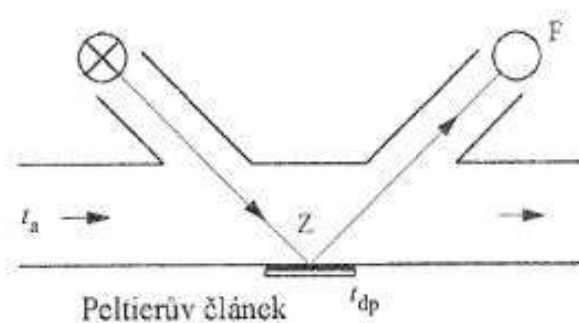


Obr. 2.6 Molierův diagram [1]

Psychrometry mají oproti výše uvedeným metodám velikou výhodu, že mohou měřit i při teplotách pod bodem mrazu, avšak za cenu výrazného zhoršení přesnosti měření vlivem malých rozdílů hodnot.

## 2.4. Kondenzační metoda

Kondenzační metoda měření vlhkosti spočívá v určování rosného bodu  $t_{dp}$ , to znamená určení teploty, při níž je vzduch nasycen vodní párou [1]. Hladká kovová plocha se postupně ochlazuje, až se začnou na jejím povrchu soustavně tvořit kapičky vody (rosa). V tomto okamžiku se změří teplota plochy a označí se jako teplota rosného bodu  $t_{dp}$ . Kondenzační vlkoměr je znázorněn na obr. 2.7.



Obr. 2.7 Kondenzační vlhkoměr [1]

Nejdůležitější součástí tohoto vlhkoměru je Peltierův článek. Tj. elektricky chlazená hladká plocha, zrcadlo z mědi či stříbra, potažená inertním kovem jako je např. zlato nikl apod.. Další částí měřidla je LED dioda, která svítí pod určitým úhlem na povrch výše zmíněného zrcadla. Zde dochází k odrazu paprsku a jeho přijetí fotobuňkou. Princip tkví ve změně odrazivosti povrchu vlivem orosení. V tomto důsledku musí zpětná vazba zmenšovat (zvětšovat) intenzitu ochlazení, aby se povrch zrcadla udržoval jen mírně orosený. Jeho teplota se snímá pomocí zabudovaného platinového teploměru. Po ustálení se měří teplota okolního vzduchu  $t_a$  teplota povrchu zrcadla (teplota rosného bodu)  $t_{dp}$ . Alternativní metodou sledování zrcadla je použití krystalového rezonátoru, jehož kmitočet je ovlivňován orosením povrchu zrcadla. [1]

V některých starších kondenzačních vlhkoměrech jako byl např. Lambrechtův vlhkoměr se ochlazování zrcadla dělo za pomoci odpařování éteru a pozorovatel odečetl hodnotu teploty v okamžiku kondenzace vody na zrcadle. V jiných typech bylo zrcadlo chlazeno kapalinovým termostatem v potrubí.

Výhoda kondenzačního vlhkoměru je v jeho dlouhodobé stabilitě, vysoké přesnosti (hlavně při nízkých hodnotách vlhkosti) i v jeho odolnosti proti chemikáliím. Jedná se o čidlo, které nepotřebuje častou kalibraci, na rozdíl od nestálých čidel na chemické bázi.

## 2.5. Další metody měření vlhkosti

### 2.5.1. Vlhkoměr s vyhříványými termistory

Princip této metody tkví v závislosti tepelné vodivosti vzduchu na jeho vlhkosti. Vlhkoměr obsahuje dva identické termistory (teplotně závislé rezistory). Jeden z nich je neprodyšně izolován v tekutém dusíku a druhý je ve volném prostředí. Podstatné je, že jsou zapojeny do série a vytváří jednu větev měřícího můstku. Druhá větev je osazena pevnými rezistory a nulovacím trimrem. Pokud tímto můstkem začne protékat elektrický proud, termistory se začnou ohřívat a jejich maximální dosažená teplota je závislá na stupni ochlazování, tzn. na tepelné vodivosti okolního plynu.

Před měřením se můstek vynuluje vložením senzoru do suchého vzduchu a trimrem se nastaví nula. Měřením dojde k rozvážení můstku vlivem přítomnosti vodní páry. Tento vlhkoměr nám poskytuje signál, který je přímo úměrný absolutní vlhkosti. Hlavními přednostmi tohoto vlhkoměru je možnost použití i při vysokých teplotách prostředí (až 200°C) a odolnost proti chemickým vlivům.

### 2.5.2. Vlhkoměr s elektrolytem

Tento vlhkoměr obsahuje speciální roztok, ve kterém reaguje vzorek měřeného plynu s elektrolyticky vylučovaným činidlem [1]. Elektrický náboj, který při této reakci projde je úměrný absolutní vlhkosti měřeného vzorku plynu. Přepočet lze provést při aplikaci známých fyzikálních konstant.

Elektrolytické vlhkoměry mají značnou stabilitu.

### 3. Organický detektor vlhkosti

Primárním cílem této bakalářské práce bylo určení základních statických a dynamických parametrů vlhkového senzoru. Jako aktivní (vlhkocitlivá) látka byla použita sloučenina niklového ftalocyaninu, která má výborné senzorní vlastnosti. Než však bylo možno navrhnout postup a jednotlivá měření provést, muselo být předem experimentálně vytvořeno několik vzorků senzorů, vhodných pro měření.

#### 3.1. Materiál pro konstrukci vzorků

##### 3.1.1. Keramický substrát

Základem každého vzorku byl keramický substrát (nosný prvek) s již vyhotoveným elektrodovým systémem hřebenového tvaru (viz obr. 3.1).

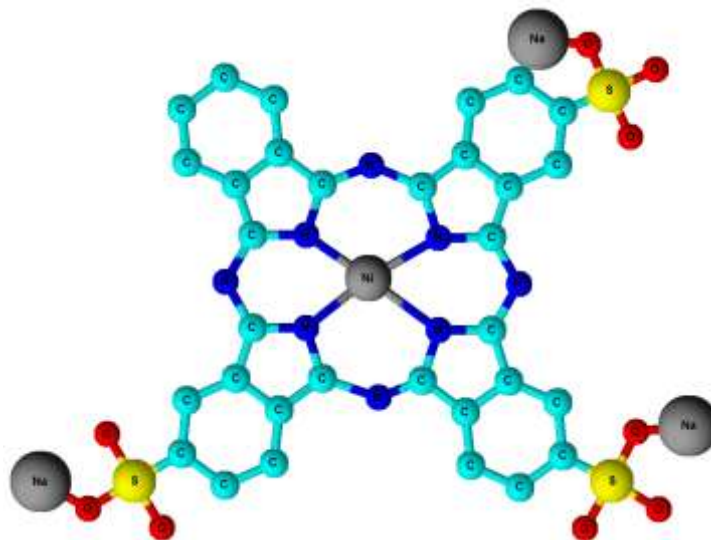


Obr. 3.1 Elektrodový systém vzorku

##### 3.1.2. Vlhkocitlivá aktivní vrstva

Další součástí vzorků byla aktivní (vlhkocitlivá) látka tvořená metalftalocyaninem, který se uchovává ve formě krystalického prášku a je obecně potencionálně vhodným fyzikálně a chemicky stabilním (neštěpí je silné kyseliny ani zásady) materiálem k detekci vzdušné vlhkosti, popřípadě také různých plynných látek v okolním prostředí jako je  $\text{NO}_2$ , páry ethanolu či methanolu apod..

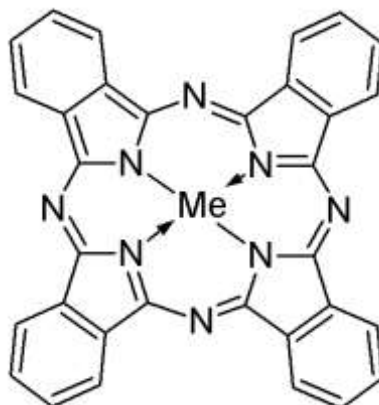
Konkrétním metalftalocyaninem, který byl použit pro aktivní (vlhkocitlivou) vrstvu, byl niklový ftalocyanin se třemi sulfonovými skupinami  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Právě díky substituentům (boční řetězce  $\text{SO}_3\text{Na}$ , které rozšiřují páteřní strukturu viz obr. 3.2) byla očekávána jeho výrazná reakce na přítomnost vodních par.



Obr. 3.2 Prostorový model niklového ftalocyaninu

Vodivost těchto organických látek je zajištěna nikoliv pomocí vodivých příměsí, které by byly zakomponovány do struktury organického materiálu, ale pomocí vhodného uspořádání vzájemných vazeb molekul v samotném organickém materiálu. Nutnou podmínkou vodivosti organických materiálů je přítomnost konjugované vazby v jejich molekulové struktuře. V molekulovém řetězci pak dochází k pravidelnému střídání jednoduché a vícenásobné (např. dvojně) kovalentní vazby.

Molekula ftalocyaninu (obr. 3.3) je složena ze základního (nosného) atomu kovu, z kterého se mohou snadno uvolňovat elektrony do okolních ligandů (atomy, iony nebo molekuly, které poskytují jeden nebo více elektronových párů základnímu atomu). Tento základní atom je vázán pomocí kovalentních a elektrostatických vazeb k organickému ligandu, který ho obepíná. Výhodou ftalocyaninů je jejich vysoký stupeň modifikovatelnosti.



Obr. 3.3 Obecná struktura molekuly ftalocyaninů

Modifikace se provádí:

- a) Změnou základního atomu kovu

Může být použito více než sedmdesát různých kovů, které změni vlastnosti a chování celého kovového komplexu.

- b) Typem substituentu

**Axiální substituenty** představují ligandy, které mohou být vázány k základnímu atomu kovu pomocí koordinačních vazeb. Jsou umístěny axiálně vůči ose ftalocyaninu, který není substituován.

**Substituenty benzenového jádra** nahrazují atom vodíku navázaný na atom uhlíku v jádře benzenu. Ftalocyaniny obsahují i několik různých druhů substituentů. Teoreticky může být nahrazeno až 16 atomů vodíku.

### 3.2. Konstrukce vzorků

Všechny výše uvedené keramické substráty bylo nutno důkladně očistit lihem a umístit na cca 5 minut do ultrazvukové čističky, kvůli dokonalejšímu vyčištění elektroizolační plochy mezi elektrodami. Poté byl každý substrát proměřen na střídavém můstku při kmitočtu 1 kHz a byly vybrány pouze takové substráty, které měli izolační odpor (impedanci) mezi elektrodami vyšší než 3 MΩ.

Dále bylo nutno důkladně rozmíchat krystalický ftalocyanin s destilovanou vodou v poměru 1 : 2 a umístit na cca 5 minut do vibračního míchadla. Dalším krokem bylo nanesení vzniklé důkladně rozmíchané směsi na substráty pomocí skleněné tyčinky. Po nanesení aktivní látky se vzorky umístily do laboratorní odstředivky, pro odstranění přebytečné aktivní látky a její rovnoměrné rozložení na substrátu. Následně byly vzniklé vzorky umístěny na 24 hodin do klimatické komory pro ustálení parametrů. Po skončení všech těchto procedur bylo možno začít s měřením.

## 4. Měření parametrů vlhkostního senzoru

### 4.1. Přehled obecných parametrů senzorů

Základní parametry senzorů, které definuje IUPAC, jsou:

#### a) **Statická přenosová charakteristika** (kalibrační křivka)

Je to základní statický parametr. Udává vztah mezi měřenou veličinou  $x$  a výstupní veličinou  $y$  [4]. Vztah je popsán funkcí:

$$y = f(x) \tag{4.1}$$

#### b) **Linearita**

Je to přesnost reálné kalibrační křivky s ideální statickou přenosovou charakteristikou (přímkou). Je vyjádřena v procentech horní hranice měřicího rozsahu a

udává maximální odchylku kteréhokoliv kalibračního bodu od odpovídajícího bodu na ideální charakteristice [4].

Chyba linearity (nelinearita) senzoru je definována vztahem :

$$L_e = \frac{\Delta y_{MAX}}{PLNÝ\_ROZSAH} \quad (4.2)$$

c) **Selektivita**

Určuje míru citlivosti na určitý analyt. Tato míra je relativní vzhledem k ostatním analytům popřípadě interferentům (neměřeným složkám ovlivňující signál), které se vyskytují ve sledovaném prostředí. Selektivita se určuje různými způsoby, neboť senzory různých typů mají velmi odlišné vlastnosti. Dále lze určit takzvaný koeficient selektivity, který je se selektivitou těsně spjatý. Udává, kolikrát nižší signál poskytne senzor při měření interferentu než při měření sledovaného analytu, přičemž interferent i analyt mají stejnou koncentraci. Pomocí tohoto koeficientu lze charakterizovat různé interferenty vzhledem k určenému analytu. S jeho pomocí se určuje vliv jednotlivých interferentů na měření analytu. Velikost koeficientu selektivity má být co nejnižší. [2]

d) **Citlivost**

Tento parametr udává změnu výstupního signálu na jednotkovou změnu koncentrace analytu [4]. Je definován vztahem

$$K = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (4.3)$$

e) **Mez detekce**

Tento limitní statistický parametr udává nejmenší možnou koncentraci analytu, která je v prostředí detekovatelná danou metodou. Dle IUPAC je detekční limit trojnásobek směrodatné odchylky signálu, který je získán pomocí měření slepého vzorku (tzn. vzorku o nulové koncentraci analytu). Úskalím této metody je velmi často nedostupnost slepého vzorku. [3]



**f) Rozsah senzoru**

Vyjádřuje rozmezí koncentrací, ve kterém je možno stanovit koncentraci analytu. Pokud je koncentrace analytu mezi dolním detekčním limitem a dolní mezí koncentračního rozsahu, lze určit pouze přítomnost detekovaného analytu. Stejná situace nastane, pokud se koncentrace analytu nachází mezi horní mezí koncentračního rozsahu a horním detekčním limitem. [2]

**g) Hystereze**

Je to maximální rozdíl ve výstupu při jakékoliv hodnotě měřeného rozsahu, kdy hodnota je měřena nejdříve při zvyšování a poté při snižování měřené veličiny. Je vyjádřena v procentech horní hranice měřicího rozsahu [4]. Hysterezní chyba je dána vztahem:

$$H_e = \frac{\Delta H}{\text{PLNÝ\_ROZSAH}} \quad (4.4)$$

**h) Časová konstanta**

Patří mezi základní dynamické vlastnosti senzorů. Udává změnu (pokles) citlivosti v určitém časovém období. Udává se v procentech za jednotku času. S tímto parametrem souvisí i teplotní stabilita, která udává změnu citlivosti senzoru v závislosti na teplotě senzoru. [2]

**i) Doba odezvy**

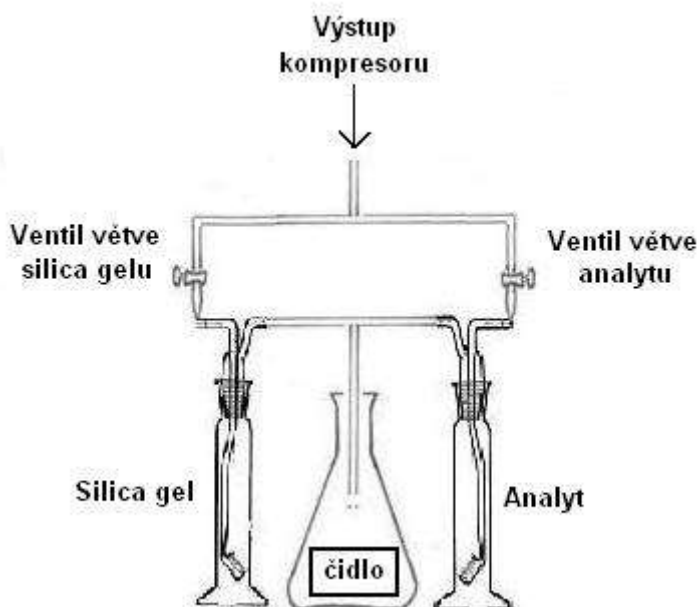
Je to čas potřebný k dosažení změny odezvy senzoru z 10 % na 90 % rozsahu výstupní veličiny při přivedení detekovaného analytu, značí se  $\tau_{90}$ . Opačným parametrem je **doba zotavení**, značí se  $\tau^*_{90}$ . [2]

## 4.2. Měření dynamických parametrů

### 4.2.1. Příprava měření

Pro měření a následné určení dynamických parametrů obecně platí, že musí docházet ke skokovým změnám (jednotkovým skokům) měřené veličiny (analytu). Bylo tedy nutno navrhnout takový měřicí okruh, aby poskytoval prostředí s téměř nulovou a naopak stoprocentní koncentrací měřené veličiny a jejich okamžitou možnost změny a přívodu k měřenému vzorku. V našem konkrétním případě se jednalo o prostředí se suchým vzduchem a vzduchem nasyceným vodní párou, později výpary ethanolu.

Pro tento experimentální účel dostatečně vyhověl okruh jehož část byla stavena dle Obr. 4.1, jenž obsahoval promývačku naplněnou silica gelem (vysušování vzduchu), promývačku s měřícím analytem (voda, ethanol), laboratorní stojan s ovládacími ventily a hadičkovými rozvody, skleněnou baňku s měřeným vzorkem, střídavý můstek pro měření impedancí a vzduchový kompresor.



Obr. 4.1 Část měřicího okruhu (principiální schéma)

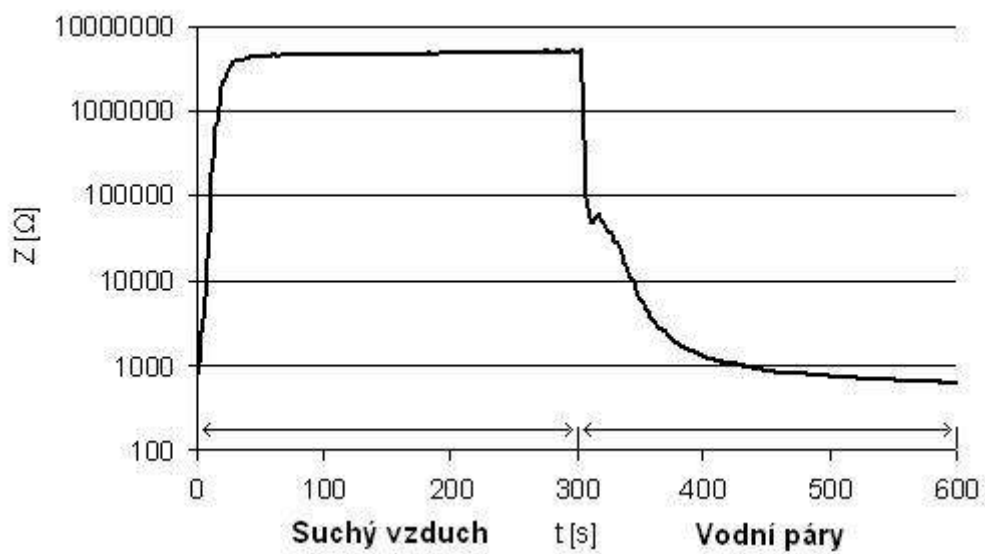
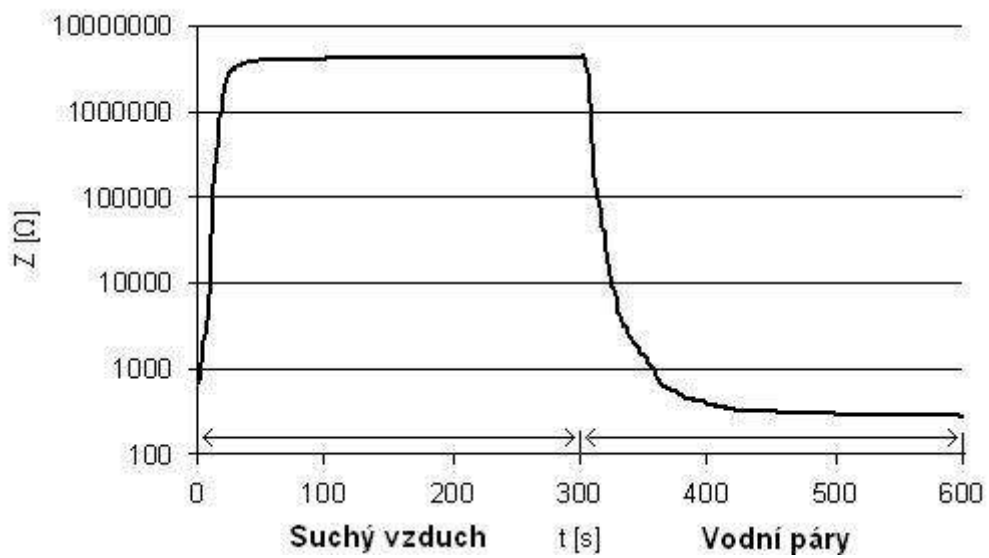
Kompresor vháněl vzduch pomocí hadičky do rozdělovače, na jehož výstupech byly umístěny ventily. Tyto ventily ovládaly přívod vzduchu do promývaček, ve kterých vzduch prošel buď silica gelem a vysušil se, nebo „probublal“ vodou či ethanolem a zvlhčil se. Tímto byly zajištěny dvě rozdílná prostředí důležité pro realizaci jednotkových skoků a toto měření. Výstupy z nich byly přes slučovač přivedeny do baňky s měřeným vzorkem, který byl pomocí měřících kabelů připojen ke střídavému můstku.

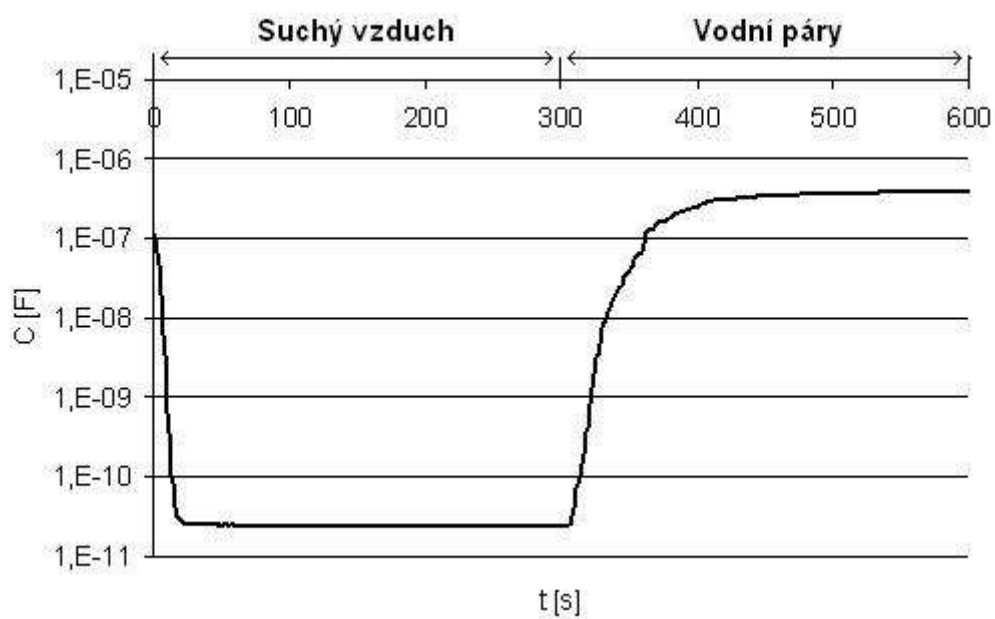
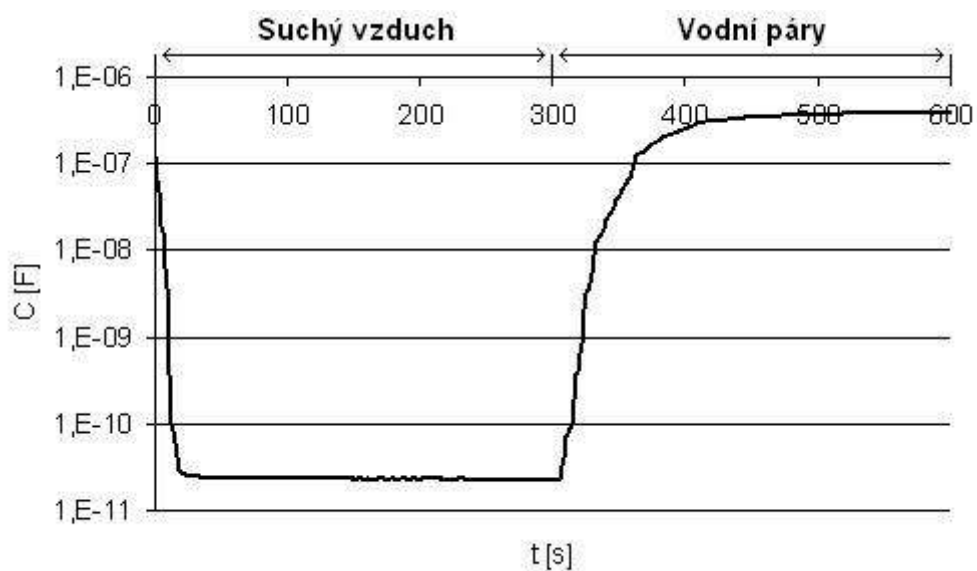
#### 4.2.2. Vlastní měření

Po sestavení výše uvedeného měřícího okruhu bylo možno přejít k vlastnímu měření. Měřený vzorek vlhkostního senzoru byl umístěn do baňky a pomocí vodičů připojen ke střídavému můstku. Ten byl nejprve zkalibrován na prázdno (nepřipojený vzorek) a pak na krátko (zkratováním přívodních vodičů), aby se jejich odpor a kapacita vykompenzovaly a v měření se neuplatňovaly. Poté bylo teprve možno připojit měřený vzorek.

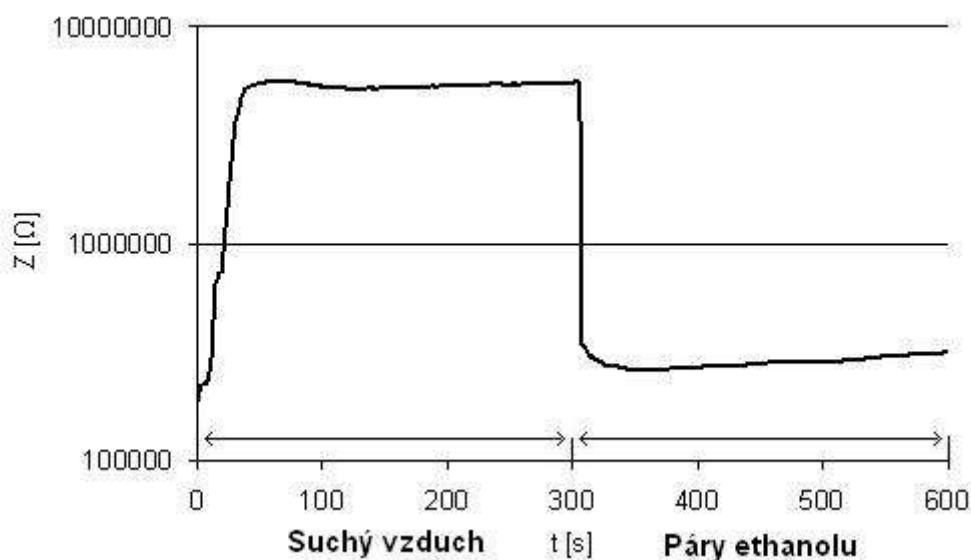
Můstek byl vybaven sériovým rozhraním USB, takže veškeré naměřené hodnoty byly pomocí vhodného programu zaznamenávány přímo do sešitu programu Microsoft Excel a nebylo je tedy nutno zdlouhavě odečítat a zapisovat. Zároveň tento program umožňoval nastavení parametrů měření jako je měřící kmitočet, doba trvání jednoho měřícího cyklu, měřící napětí či typ měřené veličiny. V našem případě se měřilo při kmitočtu 1 kHz, délce vzorkovacích cyklů 1 sekunda, napětí 1V a měřila se impedance a kapacita měřeného vzorku. Teplota okolního prostředí během měření byla 23,5°C při relativní vlhkosti okolního vzduchu 29,9 %.

Jako první analyt byla použita voda pro docílení téměř 100% koncentrace vodních par v prostředí měřeného vzorku. Délka měřícího cyklu (suchý vzduch a jeho následné sycení vodními výpary) byla zvolena 10 minut, tzn. každý jednotkový skok (změna prostředí vzorku) trval 5 minut. Změna prostředí (jednotkový skok) byla docílena pomocí výše uvedených ventilů. Výsledky měření reakce vlhkostního senzoru na skokovou změnu vzdušné vlhkosti znázorňují grafy průběhů impedance (obr. 4.2 a 4.3) a kapacity (obr. 4.4 a 4.5).

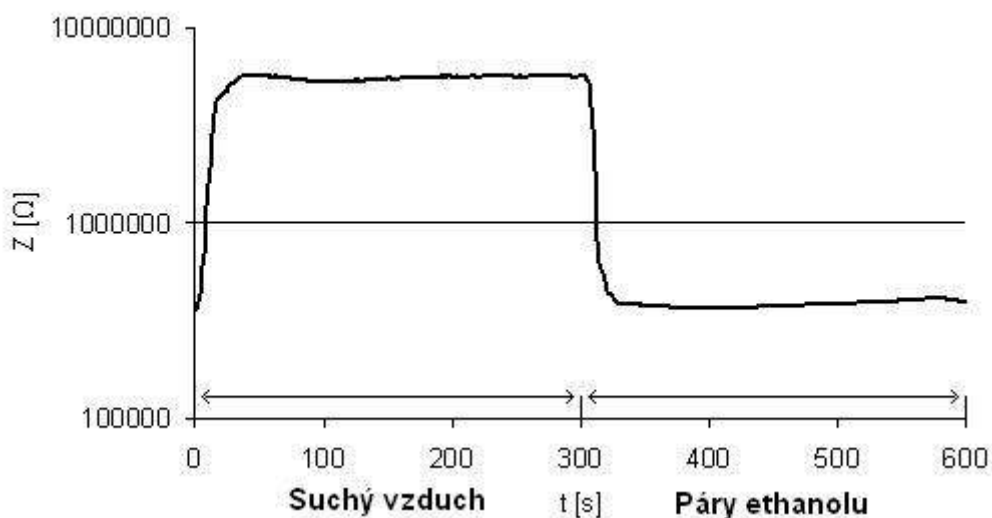
Obr. 4.2 Průběh impedance  $Z$  během 1. cyklu (analyt voda)Obr. 4.3 Průběh impedance  $Z$  během 2. cyklu (analyt voda)

Obr. 4.4 Průběh kapacity  $C$  během 1. cyklu (analyt voda)Obr. 4.5 Průběh kapacity  $C$  během 2. cyklu (analyt voda)

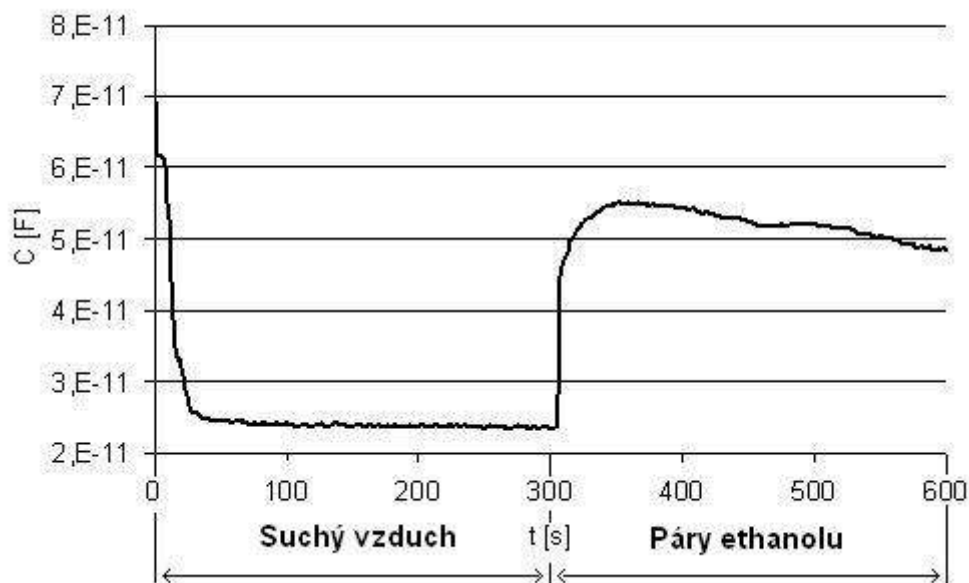
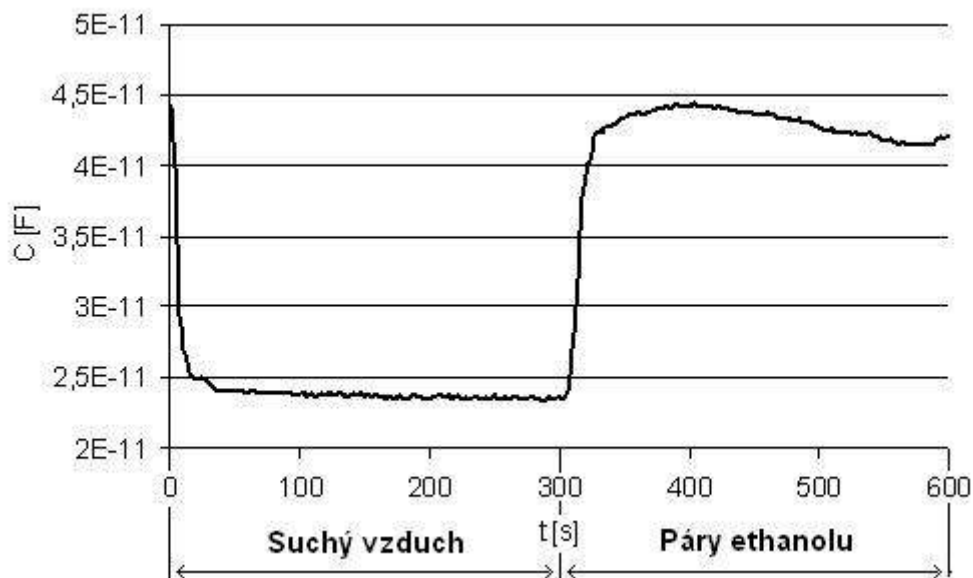
Jako druhý analyt byl použit ethanol (s jehož výpary se běžně lze setkat například v plnících, továrních provozech apod.), aby byla zjištěna reakce organické aktivní vrstvy na jiný než je voda. Délka měřicího cyklu (suchý vzduch a jeho následné sycení ethanolovými výpary) byla zvolena opět 10 minut, tzn. každý jednotkový skok (změna prostředí vzorku) trval 5 minut. Výsledky měření reakce vlhkostního senzoru na skokovou změnu koncentrace ethanolu ve vzduchu znázorňují grafy průběhů impedance (obr. 4.6 a 4.7) a kapacity (obr. 4.7 a 4.9).



Obr. 4.6 Průběh impedance  $Z$  během 1. cyklu (analyt ethanol)

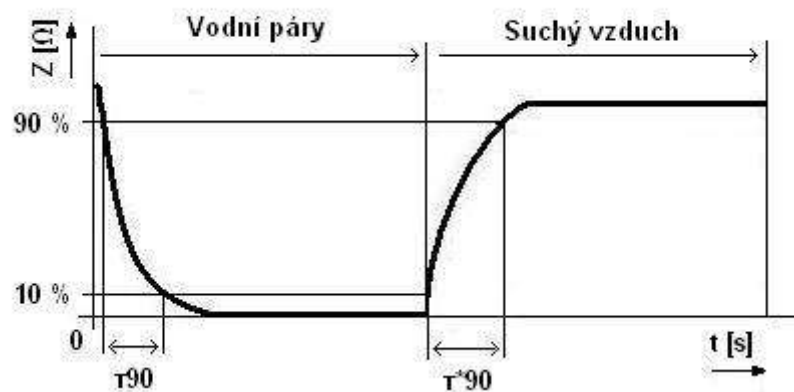


Obr. 4.7 Průběh impedance  $Z$  během 2. cyklu (analyt ethanol)

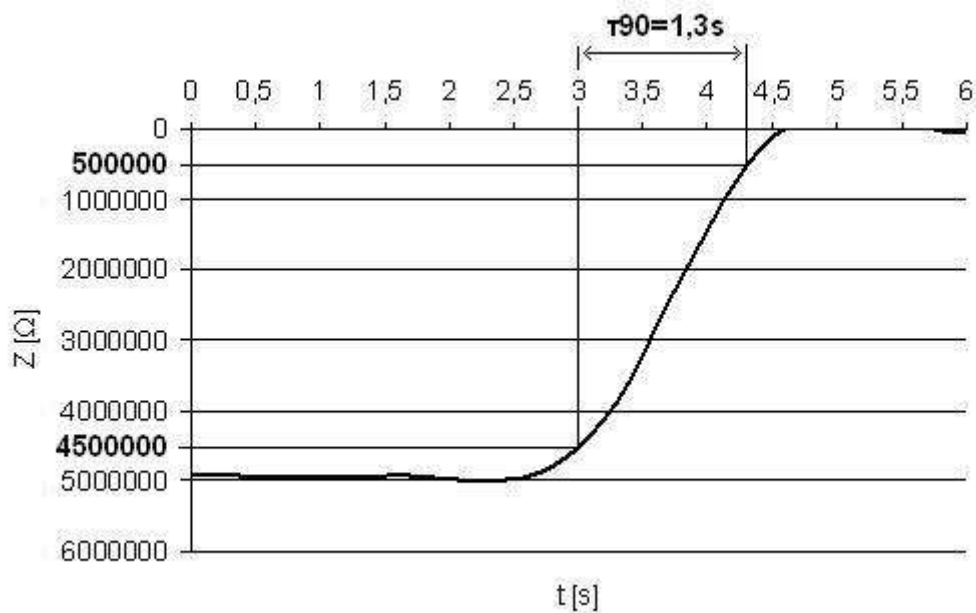
Obr. 4.8 Průběh kapacity  $C$  během 1. cyklu (analyt ethanol)Obr. 4.9 Průběh kapacity  $C$  během 2. cyklu (analyt ethanol)

### 4.2.3. Určení dynamických parametrů senzoru

Z výše uvedených grafů bylo nutno vytvořit detailní zobrazení oblasti vzestupné (obr. 4.11) a sestupné hrany (obr. 4.12) měřené veličiny (vzestupná hrana se v našem případě myslí pokles impedance vlivem reakce senzoru na přivedenou vlhkost, sestupná zase vzestup, viz obr. 4.10), vypočítat hodnoty 10 % a 90 % maximálního rozsahu a promítnout tyto vzniklé body do časové osy. Jednoduchým odečtením vzniklých hodnot času se určí dva základní dynamické parametry – doba odezvy  $\tau_{90}$  a doba zotavení  $\tau^*_{90}$  měřeného vzorku vlhkostního senzoru.

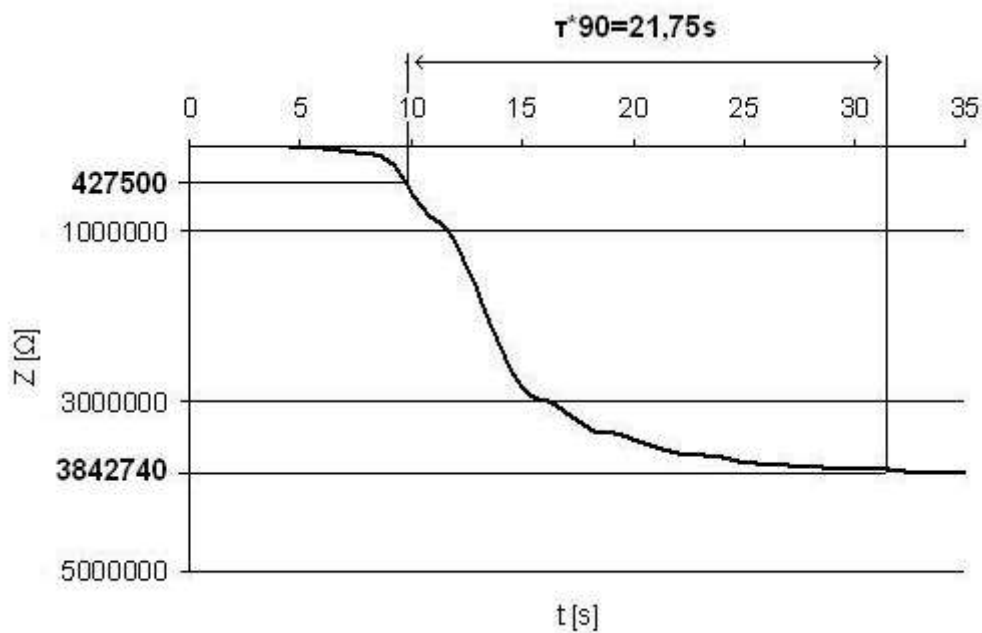


Obr 4.10 Znárodnění doby odezvy a doby zotavení měřeného senzoru



Obr. 4.11 Detail vzestupné hrany vlhkostního čidla (analyt voda)





Obr. 4.12 Detail sestupné hrany vlhkosního čidla (analyt voda)

Z časových hodnot, získaných z detailních zobrazení vzestupné a sestupné hrany průběhu 1. cyklu reakce vlhkosního senzoru na vzdušnou vlhkost, byly získány tyto výsledky:

- Doba odezvy měřeného vzorku na vzdušnou vlhkost:  $\tau_{90} = 1,3\text{ s}$
- Doba zotavení měřeného vzorku při zpětném vysoušení:  $\tau^*_{90} = 21,75\text{ s}$

Doby  $\tau_{90}$  a  $\tau^*_{90}$  zjištěné během 2.cyklu byly až na rozdíl několika desetin sekund stejné. Grafy detailních zobrazení zde nebyly uvedeny.

### 4.3. Měření statických parametrů

#### 4.3.1. Příprava měření

Pro měření statických parametrů bylo zapotřebí zajistit v okolí měřeného vzorku vlhkostního senzoru plynule nastavitelné vlhkostní prostředí a konstantní teplotu. K tomuto účelu byla použita klimatická komora Vötsch VC7013, která umí zajistit v okolí vzorku jak konstantní teplotu nastavitelné hodnoty, tak plynule měnit hodnotu relativní vlhkosti od cca 20 % do 98 %.

Měřený vzorek byl umístěn do komory a připojen k měřicímu střídavému můstku (opět proběhla počáteční kalibrace) pomocí vodičů, které byly vedeny bočním otvorem komory a utěsněny pryžovým kolíkem.

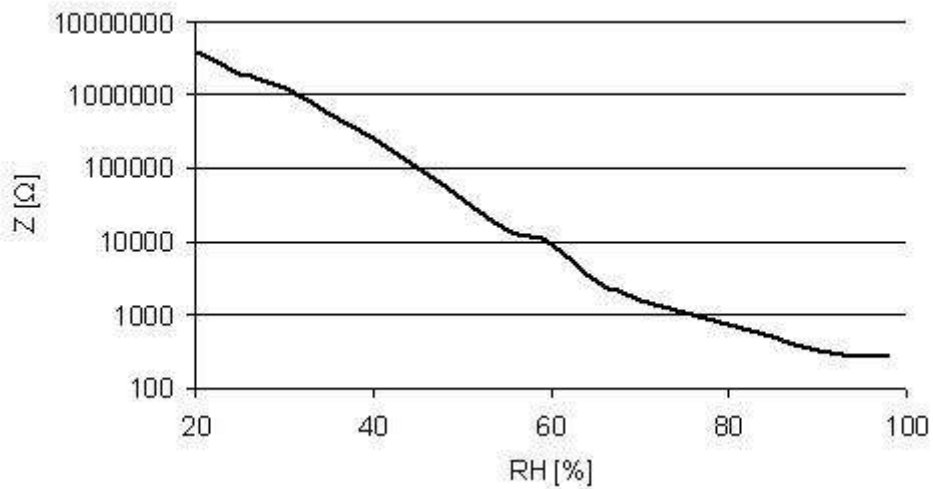
Po umístění měřeného vzorku do komory a jeho připojení na zkalibrovaný můstek byla na ovládání komory nastavena konstantní teplota 25°C a relativní vlhkost vzduchu 20 % (nižších hodnot se velmi obtížně dosahovalo, tak byly z měření vypuštěny). Na střídavém můstku byly nastaveny tyto parametry měření: měřená veličina impedance  $Z$ , měřicí kmitočet 1 kHz a napětí 1 V.

#### 4.3.2. Vlastní měření

Když se hodnoty relativní vlhkosti a teploty v komoře ustálily, bylo možno začít měřit.

První fáze měření měla vzestupný charakter. Postupně byla zvyšována koncentrace vodních par (relativní vlhkost) prostředí v okolí vzorku a zaznamenávaly se hodnoty impedance pro různé koncentrace. Byl zvolen krok po 5 % relativní vlhkosti. Tímto nám vznikla kalibrační křivka (vzestupná) měřeného vlhkostního senzoru (viz obr. 4.13), která je základním statickým parametrem všech druhů senzorů.

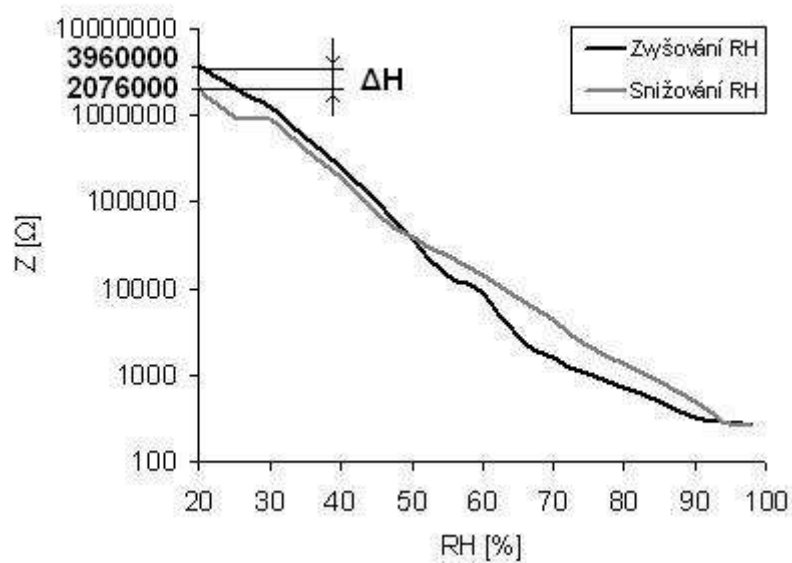
Druhá fáze měření měla sestupný charakter. Postupným snižováním koncentrace vodních par prostředí (opět byl zvolen krok 5 %) v okolí vzorku vznikla kalibrační křivka (sestupná), aby bylo možno určit maximální hysterezi senzoru.



Obr. 4.13 Kalibrační křivka vlhkostního senzoru

### 4.3.3. Určení statických parametrů senzoru

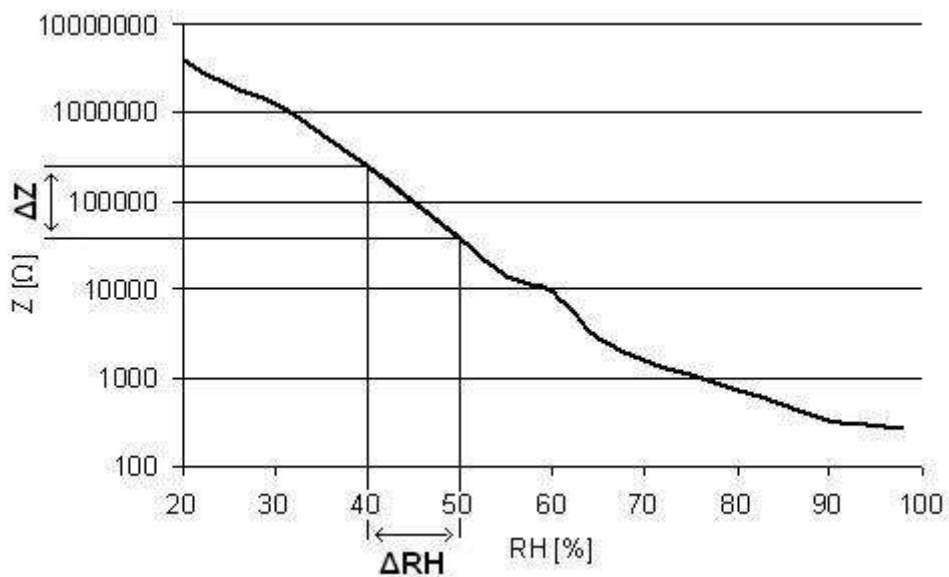
Z výše uvedené kalibrační křivky bylo možno určit některé další statické parametry senzoru. Na obr. 4.14 je určení maximální hystereze (největší procentní odchylka hodnoty impedance vzestupné a sestupné fáze měření) měřeného vzorku. Nachází se přibližně na 20 % relativní vlhkosti, v oblasti nejvyšší citlivosti senzoru.



Obr. 4.14 Maximální hystereze vlhkostního senzoru

Maximální hystereze vlhkostního senzoru byla zjištěna odečtením rozdílných hodnot impedance při 20 % relativní vlhkosti a procentuálně vyjádřená vůči maximální hodnotě impedance rozsahu. Byla určena přibližně 47,5 %, což nejspíše nebyla skutečná hodnota (viz kapitola 5.).

Citlivost vlhkostního senzoru se opět určovala z kalibrační křivky a je znázorněna na obr. 4.15



Obr. 4.15 Určení citlivosti vlhkostního senzoru

Byla určena velmi podobným způsobem, jako se určuje např. dynamický odpor ve zvoleném pracovním bodě u polovodičových diod. Nejdříve byla sestrojena tečna ve zvoleném bodě kalibrační křivky (v našem případě při 45 % RH) a vyneseny dva body na každou stranu tečny ve stejné vzdálenosti od referenčního bodu. Tyto body byly promítnuty jak do osy impedance, tak i do osy relativní vlhkosti. Jednoduchým podílem rozdílů hodnot impedance ( $\Delta Z = 212660\Omega$ ) a relativní vlhkosti ( $\Delta RH = 10\%$ ) byla zjištěna přibližná citlivost vlhkostního senzoru  $K = 21,3\text{ k}\Omega / \% RH$ .

## 5. Závěr

Z naměřených průběhů je patrné, že měřený vzorek vlhkostního čidla, při použití vodních par jako analytu, poskytuje solidní rozsah impedance i kapacity jak na nízkých hodnotách vlhkosti (řádově  $M\Omega$ , pF), tak i na hodnotách vysokých (řádově  $\Omega$ , nF). Tzn. v praktických aplikacích lze využít (snímat) jak jeho impedanci, tak i jeho kapacitu (odporový nebo kapacitní senzor). Stačí znát jeho kalibrační křivku (pro impedanci či kapacitu) a podle ní upravit (zkalibrovat) vyhodnocovací elektroniku vstupní části zařízení, ke kterému bude čidlo připojeno.

Při použití ethanolu jako analytu, začalo docházet k postupnému omezování rozsahu kapacity s každým měřícím cyklem (omezení jen na řády pF), u impedance se spodní hranice rozsahu posunovala na vyšší hodnoty (až na  $500k\Omega$ ). Horní hranice se zvýšila až cca o  $1M\Omega$  (možné rozpuštění případných vodivých nečistot).

Z výše uvedených faktů vyplývá, že tento vlhkostní senzor by neměl být používán tam, kde hrozí výskyt větší koncentrace výparů ethanolu ve vzduchu. V opačném případě pak nelze zaručit jeho správnou činnost a tím i výsledky měření.

Zjištěné základní parametry měřeného vlhkostního senzoru byly porovnány s běžně prodejným vlhkostním čidlem typu KFS33-LC s polymerovou aktivní vrstvou, který se výhradně používá pro měření relativní vlhkosti vzduchu, protože v našem případě použitá aktivní vrstva tvořená niklovým ftalocyaninem vykazuje dle provedeného měření stejnou oblast použitelnosti.

Doba odezvy  $\tau_{90}$  byla naměřena přibližně 1,3 s, což znamená, že měřený vlhkostní senzor má oproti KFS33-LC, který má dle výrobce  $\tau_{90} < 15$  s, mnohem rychlejší reakci na změnu relativní vlhkosti. Nelze ho však použít na rychlé, periodicky se opakující vlhkostní děje z důvodu dosti velké doby zotavení  $\tau^*_{90}$ , která byla naměřena přibližně 21,75 s.

Co se týče zjištěné hystereze, tak lze s největší pravděpodobností označit výsledek za nesprávný. Mezi porovnávanými senzory je rozdíl téměř 44 % (výrobce KFS33-LC udává maximální hysterezi 3 %). Jelikož se v komoře jen velmi obtížně dosahovalo nízkých úrovní relativní vlhkosti a maximální hystereze se nachází v nejcitlivější oblasti kalibrační křivky (oblast v okolí 20 % relativní vlhkosti) lze

usoudit, že byl zřejmě zvolen nedostatečný čas pro ustálení relativní vlhkosti v komoře právě pro nízké úrovně (i ta nejmenší změna analytu vyvolá velkou změnu výstupní veličiny).

Měřený vlhkostní senzor by byl jistě dobře použitelný jak v oblasti meteorologického využití (dlouhodobé snímání relativní vlhkosti okolí), tak i v některých průmyslových zařízeních (např. větrací a klimatizační technika apod.).

## 6. Použitá literatura

- [1] Matuška T.: Experimentální metody v technice měření, Praha 2005, Česká technika – nakladatelství ČVUT, s. 39-45, ISBN 80-01-03291-4.
- [2] Král, V.; Krondák, M.; Šťastný M.; Volf, R.; Broncová, G.; Shishkanová, T.; Hlávka, K.; Kejík, Z.: *Senzory*, VŠCHT Praha, s. 145-157, ISBN 978-80-86238-20-3.
- [3] Thévenot, R. T.; Toth, K.; Durst, A. R.; Wilson, S. G.: *ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS: RECOMMENDED DEFINITIONS AND CLASSIFICATION*, PureAppl.Chem., Vol.71, No.12, s. 2333-2348, 1999 IUPAC.
- [4] [online]. [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: [http://147.229.68.118/~adamek/uceb/DATA/s\\_1\\_3\\_1.htm](http://147.229.68.118/~adamek/uceb/DATA/s_1_3_1.htm)
- [5] Jarozs, G.; Quinn, P. D.; Stephan, N.; Brehmer, L.: *Dielectric properties of zinc phthalocyanines thin films: effects of annealing in air and in N<sub>2</sub>*, Thin Solid Films, Volume 474, Issues 1-2, s. 301-305.
- [6] Reynolds, J.R.; Elsenbaumer, R.L.; Skothem, T.A.: *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker INC, 1998. 1073 s., ISBN: 0-8247-0050-3.
- [7] Jiang, J.: *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Springer Science + Business Media, 2009. 325 s., ISBN: 987-3-642-04752-7.

## Seznam obrázků

Obr. 2.1 Vlasový hygrometr [1].....	8
Obr. 2.2 Závislost poměrného prodloužení na relativní vlhkosti [1].....	9
Obr. 2.3 Odporový hygrometr [1].....	10
Obr. 2.4 Psychrometrická metoda – princip [1].....	11
Obr. 2.5 Assmannův aspirační psychrometr [1] .....	11
Obr. 2.6 Molierův diagram [1].....	12
Obr. 2.7 Kondenzační vlhkoměr [1] .....	13
Obr. 3.1 Elektrodotový systém vzorku .....	15
Obr. 3.2 Prostorový model niklového ftalocyaninu.....	16
Obr. 3.3 Obecná struktura molekuly ftalocyaninů.....	17
Obr. 4.1 Část měřicího okruhu (princiální schéma) .....	21
Obr. 4.2 Průběh impedance Z během 1. cyklu (analyt voda) .....	23
Obr. 4.4 Průběh kapacity C během 1. cyklu (analyt voda).....	24
Obr. 4.5 Průběh kapacity C během 2. cyklu (analyt voda).....	24
Obr. 4.6 Průběh impedance Z během 1. cyklu (analyt ethanol) .....	25
Obr. 4.7 Průběh impedance Z během 2. cyklu (analyt ethanol) .....	25
Obr. 4.8 Průběh kapacity C během 1. cyklu (analyt ethanol).....	26
Obr. 4.9 Průběh kapacity C během 2. cyklu (analyt ethanol).....	26
Obr 4.10 Znáornění doby odezvy a doby zotavení měřeného senzoru .....	27
Obr. 4.11 Detail vzestupné hrany vlhkostního čidla (analyt voda) .....	27
Obr. 4.12 Detail sestupné hrany vlhkostního čidla (analyt voda).....	28
Obr. 4.13 Kalibrační křivka vlhkostního senzoru.....	30
Obr. 4.14 Maximální hystereze vlhkostního senzoru .....	30
Obr. 4.15 Určení citlivosti vlhkostního senzoru .....	31