

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Elektrochemické senzory pro detekci toxických plynů

Vedoucí práce: Petr Kuberský

2012

Autor: Tomáš Fajfr

Anotace

Tato práce je zaměřena na princip elektrochemických snímačů pro detekci toxických plynů. V první části jsou popsány základní druhy snímačů, jejich principy. Druhá část je zaměřena na elektrochemické snímače s tuhým elektrolytem. V třetí části jsou popsány nejdůležitější parametry snímačů, kalibrace a porovnání snímačů NO₂ od tří největších výrobců. Poslední část bakalářské práce obsahuje návrh potenciostatického obvodu a zhodnocení měření toxického plynu NO₂ elektrochemickým snímačem NO2-D4 od firmy Alphasense.

Klíčová slova

Elektrochemické snímače, ampérometrické snímače, voltametrické snímače, potenciometrické snímače.

Abstract

This bachelor thesis is focused on the principle electrochemical sensors for toxic gas detection. In the first part of thesis base-type of electrochemical sensors and their principles are described. The second part examines electrochemical sensors with solid state electrolyte. In the third part the most important parameters of electrochemical sensors, calibration and the comparison of sensors made by three the biggest producers. The final part of bachelor thesis includes the design potentiostatic circuit and the evaluation of measure of toxic gas NO₂ by electrochemical sensor NO2-D4 made by producer Alphasense.

Keywords

Electrochemical sensors, amperometric sensors, voltammetric sensors, potentiometric sensors.

Prohlášení

Tímto předkládám k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

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 3.6.2012

Tomáš Fajfr

.....

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce ing. Petrovi Kuberskému, za velmi vstřícné konzultace a poskytnutí základních materiálů pro tuto práci.

Obsah

OBSAH	7
ÚVOD	9
1 ELEKTROCHEMICKÉ SNÍMAČE	10
1.1 AMPÉROMETRICKÉ SNÍMAČE	13
1.2 POTENCIOMETRICKÉ ELEKTROCHEMICKÉ SNÍMAČE	14
1.3 OSTATNÍ SNÍMAČE TOXICKÝCH PLYNŮ.....	15
1.3.1 <i>Optické snímače</i>	15
1.3.2 <i>Hmotnostní snímače</i>	16
1.3.3 <i>Polovodičové snímače</i>	16
2 ELEKTROCHEMICKÉ SNÍMAČE S TUHÝM ELEKTROLYTEM	18
2.1 VÝROBA ELEKTROD NA POVRCH SPE.....	19
2.1.1 <i>Mechanická výroba</i>	20
2.1.2 <i>Výroba elektrod vakuovým napařováním</i>	20
2.1.3 <i>Chemické nanášení kovu z roztoku</i>	20
2.1.4 <i>Metoda impregnace</i>	21
2.1.5 <i>Ostatní metody</i>	21
2.2 LAMBDA SONDA	22
2.3 SPE SNÍMAČ S ELEKTRODOU AU/PVC DETEKUJÍCÍ NO ₂	23
2.4 ELEKTROCHEMICKÉ SNÍMAČE S ORGANICKÝM ELEKTROLYTEM.....	25
3 PARAMETRY SNÍMAČŮ	26
3.1 NEBEZPEČNÉ ÚDAJE A LIMITY TOXICKÝCH PLYNŮ.....	28
3.2 KALIBRACE	29
3.3 POROVNÁNÍ RŮZNÝCH ELEKTROCHEMICKÝCH SNÍMAČŮ.....	31
3.3.1 <i>Snímače detekující NO₂</i>	31
3.3.2 <i>Snímače detekující H₂S</i>	33
3.3.3 <i>Snímače detekující Cl₂</i>	34
3.3.4 <i>Snímače detekující SO₂</i>	35
3.4 NÁVRH POTENCIOSTATICKÉHO OBVODU A JEHO MĚŘENÍ	36
3.4.1 <i>Popis měřící soustavy</i>	37
3.4.2 <i>Naměřené charakteristiky a výpočty</i>	38
ZÁVĚR	42
POUŽITÁ LITERATURA	43
PŘÍLOHY	45

Seznam symbolů a zkratek

φ	[V]	potenciál
φ_0	[V]	potenciál při nulé aktivitě
R	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]	plynová konstanta
T	[K]	termodynamická teplota
n	[-]	oxidační číslo iontů
F	[C/mol]	Faradayova konstanta
α_i	[-]	aktivita iontů
ϕ	[lm]	tok iontů
ϕ_0	[lm]	tok iontů vystupující z komory
ε	[cm ² /mol]	molární koeficient
d	[cm]	délka kyvety
c	[mol/cm ³]	molární hmotnost
λ	[-]	stechiometrický poměr
M	[m ³]	objem vzduchu
M _t	[m ³]	teoretická spotřeba vzduchu
V _{mix}	[m ³]	objem smíchaného vzduchu
V	[m ³]	objem v kalibrační láhvi
P	[kPa]	tlak v kalibrační láhvi
P _a	[kPa]	atmosférický tlak
V _b	[m ³]	objem vzduchu ke smíchaní
C	[ppm]	požadovaná koncentrace
C _b	[ppm]	koncentrace v láhvi
U	[V]	výstupní napětí převodníku
I _N	[nA]	výstupní proud snímače naměřený
I _S	[nA]	výstupní proud snímače spočítaný
I ₁ , I ₂ , I ₃	[nA]	střední hodnota proudu
R	[Ω]	elektrický odpor
C	[nF]	elektrická kapacita
PID		fotoionizační snímač
ECD		radioaktivní snímač
spe		solid polymer electrolyte
LEL, LFL		dolní mez vzplanutí
UEL, UFL		horní mez vzplanutí

Úvod

Atmosféra na Zemi je nedílnou součástí lidského života. Je to plynný obal země, sahající až do výše přibližně 560 km. Nejvíce zastoupeným plynem je dusík 78 %, poté kyslík 21 %, argon 0,93 %, oxid uhličitý 0,03 % a jiné plyny. Atmosféra obsahuje také toxické plyny a jiné plyny. Toxické plyny jsou rozptýleny kolem nás nerovnoměrně. Pokud by se některý z těchto plynů dostal do naší blízkosti ve větší koncentraci, může dojít k ohrožení zdraví člověka. Nejčastější výskyt toxických plynů, které je nutné monitorovat v továrnách, tepelných elektrárnách, v sopečných oblastech, ale i ve městech, s větším dopravním provozem.

Výfukové plyny, vzniklé spalováním paliva v dopravních prostředcích, obsahují mnoho toxických plynů. Aby tyto plyny neškodily zdraví člověka, zavedly se takzvané emisní normy, které mají v Evropě označení EURO. V současné době je emisních norem EURO pět. V roce 2014 bude zavedena šestá norma EURO VI. Pro porovnání v USA je emisní norma Tier 2, která má povolené emise CO₂ přibližně dvakrát vyšší než EURO V.

Ke sledování těchto toxických plynů se používají analyzátory. Základem analyzátoru je snímač, který reaguje s daným plynem a podává o něm informaci. Jeden z nejpoužívanějších snímačů je elektrochemický snímač. Vývoj elektrochemických snímačů jde neustále kupředu a mají v dnešním světě budoucnost.

1 Elektrochemické snímače

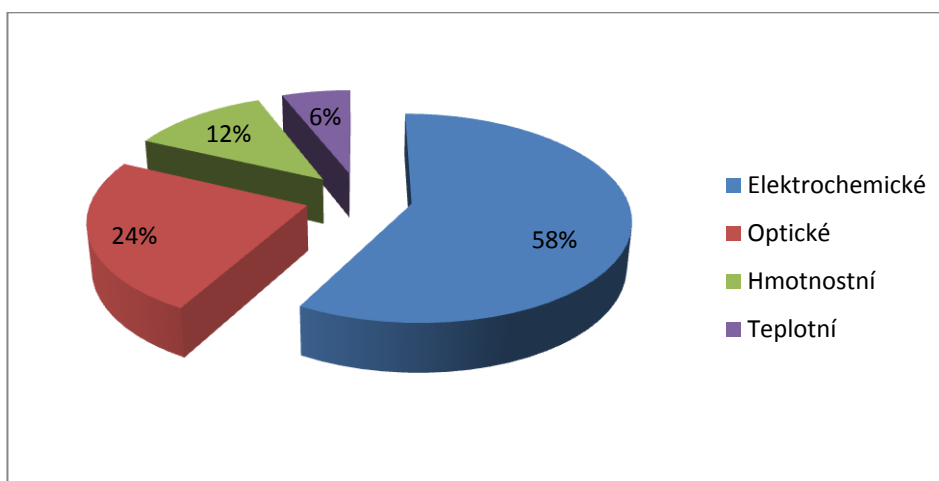
Nejstarší elektrochemický snímač byl sestaven v 60. letech 20. století ke sledování koncentrace kyslíku v prostředí. Sestrojil ho americký biochemik Leland Clark, který se nejen díky tomuto vynálezu proslavil. Tento první snímač, s tzv. Clarkovou elektrodou, sledoval množství kyslíku v krvi. Poté byl vyvinut až do podoby sledování glukózy v krvi, což pomohlo lidem trpícím nemocí diabetes sledovat hladinu cukru v krvi. Znamenalo to velký průlom v medicíně. V následujících letech začal institut Správy bezpečí a ochrany zdraví vyžadovat sledování jedovatých a hořlavých plynů v aplikacích, které jsou prováděny v uzavřených prostorech, aby zajistil bezpečí pro lidi. To vedlo k vývoji nových a lepších elektrochemických snímačů. V polovině 80. let byly vyvinuty nové miniaturní elektrochemické snímače s velmi dobrou citlivostí a selektivitou, schopné detekovat mnoho rozdílných jedovatých plynů. Dnes se používají velmi různorodé snímače (viz obr. 1) pro rozsáhlé činnosti v mnoha odvětvích, jako jsou například průmyslové továrny, plynárenství, automobilový průmysl, záchranné složky, ale právě i lékařský průmysl. [1, 2]



Obr. 1.1 Moderní elektrochemické snímače [17]

Elektrochemické snímače, podle publikace Jiřího Janaty [4], tvoří největší skupinu chemických snímačů. Na celkové skupině chemických snímačů mají 58% podíl. Druhý největší podíl mají optické snímače 24%, po nich následují hmotnostní 12% a nakonec teplotní snímače 6%. Snímače se používají jako součástka elektrického přístroje často označovaného jako analyzátor. Elektrochemický snímač měří hodnotu koncentrace plynu a

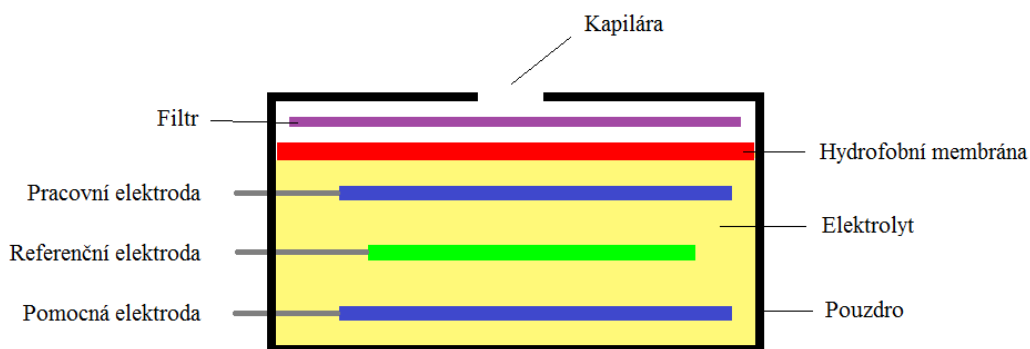
podává výslednou informaci formou elektrického signálu. V analyzátoru jsou obvody upravující a zobrazující tento elektrický signál na grafický display. Každý z těchto snímačů musí splňovat určitá kritéria v oblasti použití pro detekci toxických plynů. Snímač by měl být navržen tak, aby mohl být použit v průmyslových zónách, kde hrozí výbuch a kde jsou zhoršená prostředí. Dalším předpokladem je malá vlastní spotřeba elektrické energie, aby analyzátory mohly být přenositelné s vyměnitelným zdrojem elektrické energie. Naopak analyzátory používané na jednom místě, by měly být schopny nepřetržitého a spolehlivého provozu a po uplynutí životnosti snímače, musí být umožněna snadná výměna za nový snímač. Analyzátor slouží i pro další účely, zvláště pak v záchranných složkách. [2]



Obr. 1.2 Využití snímačů detekující plyn

Elektrochemický snímač se skládá z kapiláry, membrány, pracovní elektrody, pomocné elektrody, elektrolytu a ve speciálních případech i z filtru (viz obr. 1.3). Tyto komponenty jsou zapouzdřeny. Snímaný plyn pronikne do snímače skrze malou kapiláru, která omezuje jeho množství, a dále difunduje skrze hydrofobní membránu, až se dostane do styku s povrchem pracovní elektrody. Membrána obsahuje póry, které slouží jako sekundární omezení množství plynu a zároveň filtruje nežádoucí částice vody z okolního prostředí. Tím se zabrání vniknutí vlhkosti do snímače. Velikost pórů membrány ovlivňuje citlivost a selektivitu snímače. Snímač s větší citlivostí má větší póry, aby se dostalo na povrch elektrody větší množství plynu a tím mohla být detekována menší změna plynu. Tato konstrukce přináší nevýhody, jako je například rychlejší vysychání elektrolytu u snímačů s kapalnou fází elektrolytu a tudíž nižší životnost snímače. Některé snímače navíc obsahují

filtr, který má za cíl odfiltrovat nežádoucí částice, což vede ke zlepšení selektivity. Mezi dvě elektrody, pracovní a pomocnou, je přiveden elektrolyt, který chemicky reaguje na povrchu elektrod a vytváří elektrický signál. Elektrolyt umožňuje tok iontů mezi elektrodami. Referenční elektroda je umístována u pracovní elektrody. Na povrchu pracovní elektrody probíhají oxidačně redukční reakce, které jsou katalyzovány právě pomocnou elektrodou. Oxidačně redukční reakce neboli také redoxní reakce jsou všechny chemické reakce, ve kterých si reaktanty vyměňují elektrony. Redoxní reakce je složena z poloreakce oxidace, v níž částice odevzdávají své elektrony a následkem toho se zvětšuje oxidační číslo, a z poloreakce redukce, v níž naopak částice přijímají elektrony, a tím se snižuje oxidační číslo. Tyto reakce probíhají současně a dohromady tvoří právě redoxní reakci. Oxidační číslo určuje součet kladných a záporných nábojů v atomu a tím i polaritu iontu. Elektrochemická reakce určuje základní parametry snímače a je dána složením a skupenstvím elektrolytu, tvarem a materiálem elektrod, a jejich vzájemném propojení. [2, 6]

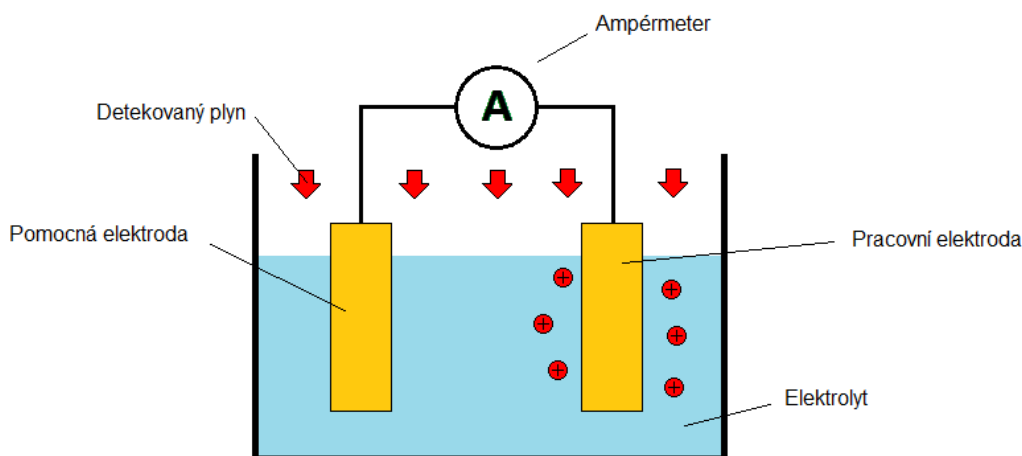


Obr. 1.3 Složení elektrochemického snímače (převzato se souhlasem z [2])

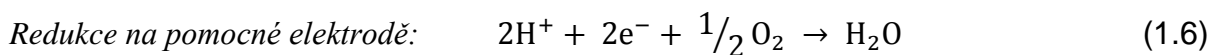
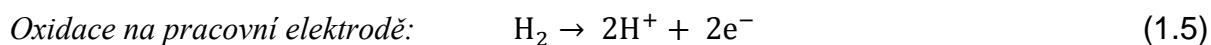
Elektrochemické snímače se člení podle skupenství použitého elektrolytu na elektrochemické snímače s kapalným elektrolytem a na elektrochemické snímače s pevným elektrolytem. Další rozdělení snímačů vyplývá ze způsobu měření výstupního signálu, který vychází z Ohmova zákona. První kategorií snímačů jsou potenciometrické snímače, kde výstupní signál je změřen jako rozdíl dvou potenciálů. Je-li výsledným parametrem proud, jedná se o ampérometrické snímače. Do této skupiny lze zařadit ještě jednu podskupinu „Voltametrické snímače“, jejich principy jsou velice podobné. Měření koncentrace plynu u všech skupin lze provádět jak v ustáleném stavu, tak i v přechodném stavu. [4]

1.1 Ampérometrické snímače

Ampérometrické snímače jsou často nazývané jako „micro fuel“ snímače. Fungují totiž na principu palivového článku, kdy chemicky reagují s plynem a generují elektrický proud úměrný koncentraci plynu. Nejjednodušší provedení snímače tvoří pouze elektrolyt, ampérmetr, pracovní a pomocná elektroda (viz obr. 1.4). V prostředí jsou rozptýleny molekuly detekovaného plynu, které v závislosti na koncentraci mění vodivost elektrolytu. V rovnici 1.5 a 1.6 je ukázka redoxní reakce probíhající ve snímači detekující vodík. Na pracovní elektrodě se kyslík redukuje na anionty kyslíku a ty pak reagují na povrchu pomocné elektrody s vodíkem na vodu. Při této reakci se uvolní dva elektrony, které vytváří proud v řádu μA . [2, 3]



Obr. 1.4 Jednoduchý ampérometrický snímač



Ampérometrické snímače mohou být buď v dvouelektrodovém, anebo v tříelektrodovém provedení. Ačkoliv je dvouelektrodové provedení jednodušší, je značně omezen rozsah měření, a to kvůli polarizaci pomocné elektrody. Probíhající redoxní reakce na povrchu elektrody mění potenciál pracovní elektrody. Tento efekt se omezuje použitím referenční elektrody. Referenční elektroda má stálý potenciál a je umístěna blízko pracovní

elektrody v elektrolytu. Pracovní elektroda má vůči referenční pevný potenciál. Pomocná elektroda má volný potenciál a nemá žádný vliv na pracovní elektrodu, tudíž v žádném případě neomezuje snímač. Další důležitá část snímače je elektrolyt. Elektrolyt je roztok, vzniklý rozpuštěním iontových sloučenin, který vede elektrický proud. Vodičem elektrického proudu jsou ionty. Elektrolyt umožňuje přenášení iontů přes elektrody a musí být kompatibilní s materiálem uvnitř snímače. Pokud se elektrolyt ze snímače odpařuje příliš rychle, výrazně se zhorší přesnost měřené koncentrace. Složení elektrolytu a snímacích elektrod je vybírán na základě chemické reakce požadovaného plynu. Vhodným výběrem elektrolytu anebo snímacích elektrod můžeme docílit lepší selektivity skrze požadovaný plyn, ale jeho citlivost bude snížena. [2, 5, 6]

1.2 Potenciometrické elektrochemické snímače

Tato skupina elektrochemických snímačů je založena na bezproudém měření rozdílu potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou. Referenční elektroda nemá potenciál závislý na koncentraci iontů elektrolytu. Potenciál pracovní elektrody φ je odvozen z Nernstovy rovnice. [3]

$$\varphi = \varphi_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \alpha_i \quad (1.7)$$

φ_0 je standardní potenciál při nulové aktivitě, R je plynová konstanta, T je termodynamická teplota, n je oxidační číslo iontů, F je Faradayova konstanta a α_i je aktivita iontů. Pracovní, pomocná a referenční elektroda jsou ponořeny do elektrolytu, vytvářející dohromady elektrický článek. Elektrické napětí mezi pracovní a referenční elektrodou je dáno rozdílem potenciálů. Potenciál stanoven koncentrací molekul měřeného plynu v elektrolytu. Podmínkou je měření bez přítomnosti elektrického proudu, anebo jeho snížení na absolutní minimum. Toho se docílí vysokým vnitřním odporem článku větším jak tisíce $G\Omega$. [3, 6] Pracovní elektroda je vyrobena ze skla a nazývá se iontově selektivní elektroda ISE. Tato elektroda, jak vyplývá z názvu, upřednostňuje ionty vodíku, které se na tuto elektrodu vážou. Po styku ISE s vodou, absorbuje část vody a vytvoří na povrchu velmi tenkou strukturu podobající se gelu. Ionty vodíku jsou na tuto strukturu vázány více než na samotný roztok. Z toho plyne, že se ionty rozdělí mezi roztok a hydratované sklo (ISE). Vzhledem k tomu, že ionty vodíku mají kladný náboj, má ISE kladný potenciál. Změní-li se koncentrace vodíku v roztoku, změní se i velikost kladného potenciálu na ISE, která společně s pomocnou elektrodou uzavírá elektrický obvod. [4, 10]

Potenciometrické snímače se klasifikují podle druhu elektrody, která může být buď nečinná, nebo aktivní. Nečinné elektrody se nezúčastňují elektrochemických reakcí, pouze poskytují svou plochu pro přenos elektronů. Tyto elektrody jsou vyráběny z ušlechtilých kovů, jako je například platina, zlato, grafit, sklený uhlík. Referenční elektroda je nejčastěji vyráběna z chloridu stříbrného a kalomelu. Kalomel se skládá z chloridu rtutičitého, ale není vhodný pro biomedicínské systémy z důvodu toxicity. Referenční elektroda velmi ovlivňuje přesnost snímače, a tudíž by její návrh neměl být zanedbán. Aktivní elektroda buď může sloužit jako dárce, nebo jako příjemce iontů. Obecně existují tři typy provedení aktivních elektrod, kov/iont kovu, kov-nerozpustná sůl nebo oxid, kov/kov elektroda. V mnoha případech aktivní elektroda zahrnuje membránu, která může být iontově-selektivní, iontově-propustná nebo iontově-výměnná. Tyto membrány mají tendenci efektivně propouštět, rozptýlit nebo pronikat potřebné ionty. Tím se minimalizuje iontová interference. [3]

1.3 Ostatní snímače toxických plynů

V následující kapitole jsou popsány ostatní principy snímání toxických plynů, které nejsou založené na elektrochemické reakci plynu se snímačem.

1.3.1 Optické snímače

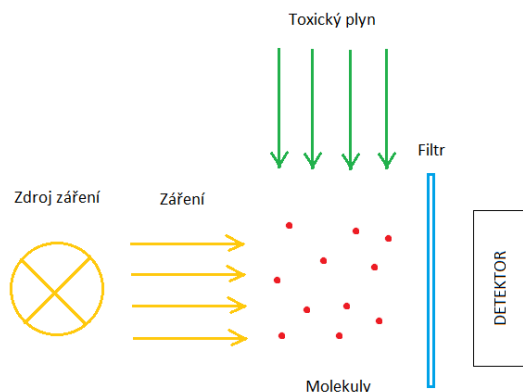
Optické snímače využívají vzájemné interakce měřeného plynu a světla, které produkuje snímač. Světlo je elektromagnetické vlnění, které je v dané vlnové délce částečně absorbováno plyny. Molekuly se vlivem elektromagnetického záření rozkmitají určitou frekvencí, kde zároveň pohlcují energii záření a mění spektrální rozložení energie. Pro detekci plynů se nejčastěji používá infračervené spektrum o vlnové délce 800 nm až 2,5 μm a ultrafialové spektrum o vlnové délce 200 nm až 350 nm. Základem fotometrie je Lambert-Beerův zákon viz rov.

$$\phi = \phi_0 \cdot e^{-\varepsilon cd} \quad (1.8)$$

kde ϕ je tok záření vstupující do měřicí komory, ϕ_0 je vystupující tok záření z komory, ε je molární absorpční koeficient, c je látková koncentrace, d délka měřicí komory. [8, 11]

Snímače, které pracují na tomto principu, jsou infračervené, fotoionizační (PID), tepelně vodivostní a radioaktivní (ECD). Infračervené snímače se skládají ze zdroje záření, detektoru a optického filtru. Jako zdroje světla se nejčastěji používají LED diody, zářivky, výbojky, které potřebují ke správné činnosti optický filtr. V dnešních snímačích se používá

monochromatické světlo, které je vyzařováno laserovou diodou. Detektor je elektrické zařízení, které je schopno detekovat změnu teploty nebo malou změnu záření, převést tyto veličiny na elektrický signál a zesílit ho na požadovanou hodnotu. Filtrem je vybráno frekvenční spektrum, které je potřebné pro detekci daného plynu. Nejčastěji se jako filtr používají optické hranoly a difrakční mřížky. [8, 9]



Obr. 1.9 Optický snímač plynu [8]

Výhodou těchto snímačů je malá selektivita, protože absorpční spektra jsou přesně definována pro dané druhy plynů. Další výhodou je, že toxický plyn není v přímém dotyku se snímačem, což umožňuje chránit důležité komponenty snímače například přepážkami.

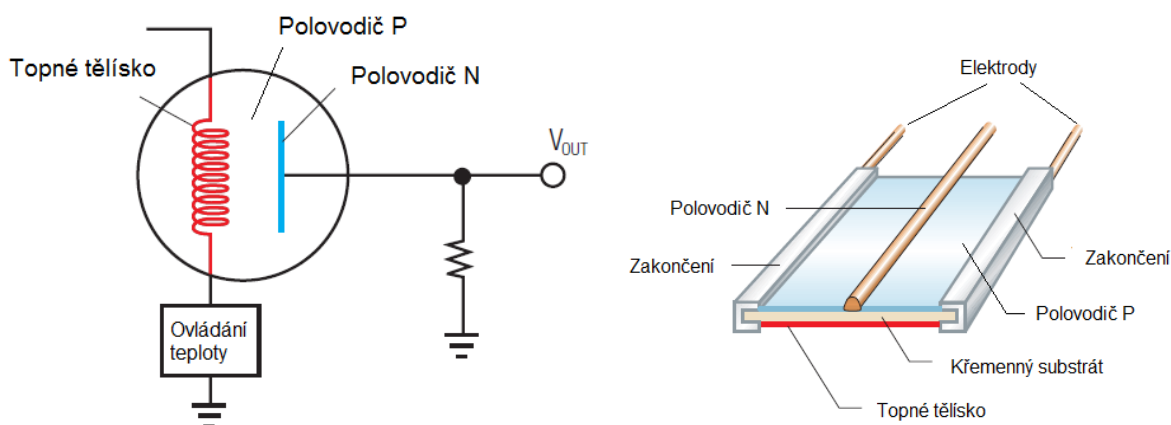
1.3.2 Hmotnostní snímače

Další skupinou senzorů snímající toxické plyny jsou hmotnostní snímače. Fungují na principu piezoelektrického krystalu, který je obohacen o chemickou vrstvu reagující na měřený plyn. Po styku měřeného plynu s touto vrstvou dojde ke změně hmotnosti vzorku, a tudíž i ke změně rezonanční frekvence krystalu. Mírou koncentrace plynu je velikost rezonanční frekvence krystalu. Hmotnostní snímače se dělí na křemenné mikrováhy, též zvané jako Surface Acoustic Wave a na senzory s povrchovou akustickou vlnou. [8]

1.3.3 Polovodičové snímače

Polovodičové snímače plynu se často zaměňují za elektrochemické snímače s tuhým elektrolytem, i když pracují na rozdílném principu. Už při výzkumu využití přechodu P-N se zjistilo, že reaguje na okolní plyny. V té době to byl nežádoucí jev a byl odstraněn

zapouzdřením polovodiče tak, aby se okolní plyny nemohly dostat do styku s polovodičem. V roce 1968 N. Taguchi uvedl na trh první polovodičové senzory, které právě této interakce využívají. Základem polovodiče je jeden nebo více oxidů kovů, substrát z křemenu, elektrody a topné tělísko. Pokud se jedná o tzv. kuličkový senzor (viz obr. 1.10a), není potřeba křemenný substrát a oxidy kovů jsou ve formě pasty naneseny na sebe. V případě tzv. chipového snímače (viz obr. 1.10b) je pasta oxidů kovů nanesena v tenké vrstvě na substrát. Při kontaktu toxického plynu a polovodiče, se ionty plynu rozdělí na kladně a záporně nabitě částice, které způsobí pohyb elektronů v polovodiči. Pomocí elektrod se měří změna vodivosti v polovodiči. Každý plyn reaguje s polovodičem s rozdílnou intenzitou. Proto je nutné pro každý plyn předem nastavit citlivost snímače, která se nastavuje změnou teploty snímače. To zajišťuje topné tělísko ve formě platinové destičky nebo odporového drátku. [2]

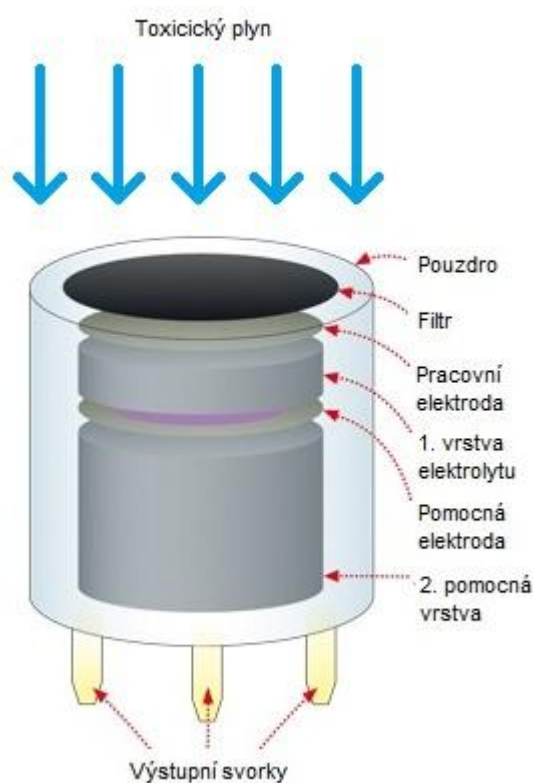


Obr. 1.10 Polovodičový senzor: a) kuličkový b) chip [2]

Polovodičové snímače se používají pro detekci velké škály plynů, čehož je dosaženo změnou odporového materiálu a změnou teploty. Další výhodou je vysoká citlivost, dlouhá životnost větší než 10 let. Nevýhodou je špatná selektivita, pro částečné odstranění se používají speciální filtry.

2 Elektrochemické snímače s tuhým elektrolytem

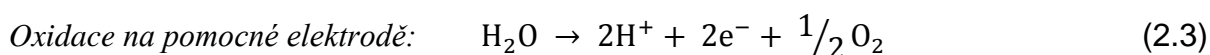
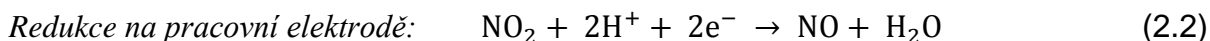
Elektrochemické snímače s tekutým elektrolytem jsou relativně objemné a vysoušení nebo únik elektrolytu může způsobit korozi některé z částí analyzátoru, to právě způsobí zhoršení vlastností a zkrácení životnosti. Z těchto důvodů vývoj elektrochemických snímačů směřuje z větší části k elektrochemickým snímačům s tuhým elektrolytem. Tyto snímače jsou známé pod názvem solid-state nebo spe (solid polymer electrolyte) snímače. Solid-state snímače se v některých publikacích označují též jako polovodičové snímače, proto v této práci budou označovány jako spe snímače. [2, 14]



Obr. 2.1 Složení elektrochemického snímače s spe [6]

Tento typ snímačů se dále dělí na ampérmetrické a potenciometrické, které mají stejný princip jaký je popsán v předchozích kapitolách. Spe snímače se skládají z pracovní elektrody, pomocné elektrody, referenční elektrody a tuhého elektrolytu. Pracovní elektroda je umístěna přímo na povrchu elektrolytu, anebo v jeho blízkosti. [10] Základní vlastnosti a parametry snímače jsou dány elektrochemickou reakcí na rozhraní detekovaného plynu, pracovní elektrody a elektrolytu. V rovnicích 2.2 a 2.3 jsou ukázány redoxní rovnice spe

snímače detekující toxický plyn NO_2 . Elektrochemická reakce je dána složením a skupenstvím elektrolytu, tvarem a materiálem elektrod, a jejich vzájemném propojení. Tuhý elektrolyt může být v některých snímačích navlhčen elektrolytickým roztokem nebo destilovanou vodou. Tuhý elektrolyt je většinou tvořen sulfonovaným tetrafluoroethylenem založeném na fluorovém, který se též nazývá Nafion. Nafiony mají mimořádné vlastnosti a byly zkoumány pro použití v průmyslových elektrolytech a v palivových článcích. Rozměr a elektrické vlastnosti jsou závislé na množství vody obsažené v tomto polymeru. Aby se požadované množství vody udrželo v polymeru, jsou některé látky viz tab. 1. udržovány v kontaktu s vodou ve formě navlhčení. Toto však problém udržení konstantního obsahu vody v polymeru neřeší zcela, protože vlhkost obsažená v detekovaném prostředí není nikdy konstantní. Nahrazení hydrofilních Nafionů za hydrofobní spe a použití přídavných hydrofobních membrán vede pouze k eliminaci, ne však k úplnému odstranění problému. Tuhý elektrolyt Nafion 117 je obecně používán ve formě 0,17 mm tlusté vrstvy, která se vytvoří smícháním jeho roztoku s alifatickými alkoholy a vodou, po nanesení na požadované místo a následném odpaření rozpouštědel zůstane pouze tenká vrstva této látky. Před vytvořením elektrod na spe se provádí čištění loužením etanolem po dobu několika hodin, vařením v kyselině chloristé nebo dusičné. [14, 15]



2.1 Výroba elektrod na povrch spe

Geometrie rozhraní spe elektrolytu, pracovní elektrody a pomocné elektrody je jeden z podstatných faktorů určující citlivost detekce plynu. Délka tohoto rozhraní závisí především na geometrii pracovní elektrody. Citlivost detekce plynu roste s poměrem délky obvodu pracovní elektrody ku obsahu povrchu elektrody. Proto se používá takzvaná síťová pracovní elektroda, u které záleží na tloušťce vodiče a počtu otvoru v síti, tím se zvětší obvod elektrody. U oxidu dusíku byla naměřena citlivost $5 \mu\text{A/ppm}$ při poměru obvodu a povrchu elektrody 15000, a při poměru obvodu ku povrchu elektrody 200 byla citlivost snímače $0,0025 \mu\text{A/ppm}$. U oxidu uhelnatého byla změřena citlivost 8 pA/ppm při nízkém poměru rozhraní cca 17. [10]

2.1.1 Mechanická výroba

Elektroda vhodného tvaru a materiálu je nalisována na povrch spe za zvýšené teploty, anebo je ve formě drátu pevně obtočena kolem trubice z spe. Aby byl lepší kontakt mezi kovovou elektrodou a spe elektrolytem, ponořuje se tato sestava před samotným upevněním do pouzdra do roztoku spe a následné odpaření rozpouštědel způsobí nalepení elektrolytu na elektrodu. Nicméně elektrolyt se nedostane do přímého kontaktu s detekovaným plynem, protože se na jeho povrchu vytvoří tenká vrstva polymerů představující překážku pro právě detekovaný plyn. Dalším způsobem mechanické výroby elektrod na spe je slinutí práškového materiálu elektrody smíchaného s pojivem na vrstvu elektrolytu. Nejčastěji se používají směsi černé platiny s PTFE (teflon lepená elektroda) a směsi Pt, Pd, Cu s grafitovou emulzí. [10]

2.1.2 Výroba elektrod vakuovým napařováním

Tato metoda je jednou z hlavních způsobů výroby snímačů s planární topologií elektrod. Jednoduché konfigurace elektrod mohou být také provedeny metodou sítotisku. Takto získané elektrody jsou poté pokryty vrstvou spe roztoku, která se opět po odpaření rozpouštědel vytvrdí. Elektrody vyrobeny touto metodou jsou mechanicky nestabilní z důvodu geometrických změn pevného elektrolytu, které jsou zapříčiněny právě nekonstantní vlhkostí. [10]

2.1.3 Chemické nanášení kovu z roztoku

Tato metoda je založena na patentovém postupu [13], kterou se nejčastěji vyrábí platinové nebo zlaté elektrody, ale i jiné kovy jako jsou například Cu, Ni, Ag. Elektrolytická spe membrána se uloží do jednoduchého držáku tak, že na jedné straně je ponořena do vhodného roztoku obsahující kov a na druhé straně je v přímém kontaktu s roztokem (např. H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, HAuCl_4) způsobující redukční reakci (např. NaBH_4 v NaOH). Redukční činidlo difunduje skrze membránu a tím se vytvoří na spe membráně (na straně roztoku kovu) tenká vrstva kovu. Celý proces trvá několik desítek minut. Elektrody se tvarují vložením vhodné masky na povrch spe membrány. Poté se celá spe membrána vaří v kyselině chlorovodíkové nebo sírové, aby se odstranily zbytky reaktantů. Vlastnosti vytvořených elektrod závisí na materiálu kovu a na styčné ploše mezi elektrodou a spe membránou. Podle publikace [12] se dospělo k následujícím závěrům: [10]

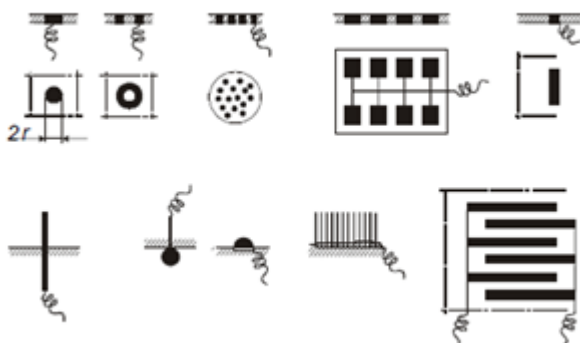
- Povrch elektrod je porézní a má vysoký faktor drsnosti povrchu. Povrch zlatých elektrod je ve většině případů méně drsný než povrch z platiny. Pokud se nanáší kov z obou stran spe membrány, je drsnost povrchu výrazně menší.
- Optimální uložení kovu na spe membráně je v rozmezí 5 až 20 mg/cm², odpovídající tloušťce spe membrány desítky μm.

2.1.4 Metoda impregnace

Tato metoda je obdobná předchozí metodě. Spe membrána je ponořena do roztoku vhodné sloučeniny kovů, kde se na povrchu saturací vytvoří povrch elektrod. Ponoří-li se celá membrána do roztoku, vytvoří se elektroda na obou stranách. Tento proces se dá urychlit přidáním methanolu. Podle potřeby tloušťky elektrod je celý cyklus opakován. Po detailnějším prozkoumání těchto metod se přišlo na to, že první kovová vrstva se vytvoří na rozhraní reduktantového roztoku a spe membrány. Další vrstvy rostou u chemické metody směrem k roztoku a u impregnační metody směrem k spe membráně. To má za následek, že u první zmiňované metody nedojde ke kontaktu elektrody a spe membrány. [10]

2.1.5 Ostatní metody

Ostatní metody se příliš často nepoužívají. Jedná se například o výrobu grafitové elektrody, která se vytvoří natíráním grafitové suspenze na spe membránu. Na takto upraveném povrchu, lze vytvořit elektrolýzou elektrody. [10]



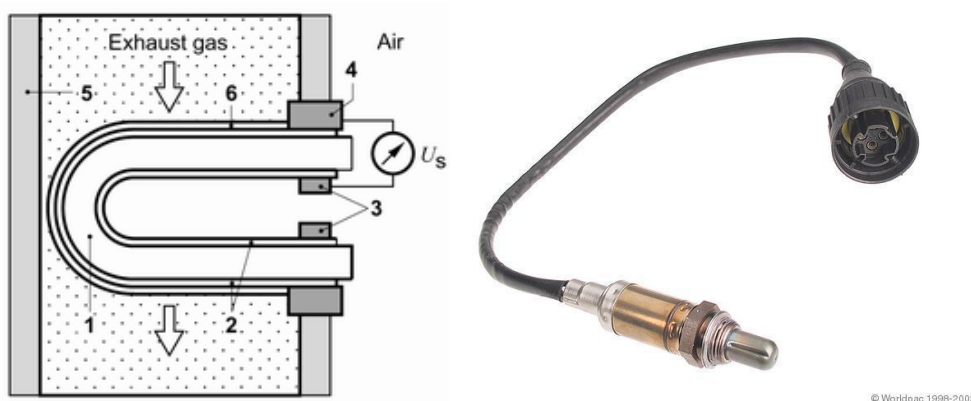
Obr. 2.4 Tvary elektrod a elektrodových polí [4]

2.2 Lambda sonda

Nejstarším a zároveň nejznámějším elektrochemickým snímačem s tuhým elektrolytem je bezpochyby lambda sonda. Je každodenně využívána v motorových vozidlech, konkrétně v první části výfukového potrubí u motoru. Lambda sonda snímá obsah kyslíku ve výfukových parách, který je nutný pro řízení pro řízení spalování v motoru katalyzátorem za účelem snížení škodlivých plynů a tudíž i emise. Výstupem je elektrické napětí, které řídí poměr vzduchu a paliva ve válcích motoru. Tento poměr se nazývá stechiometrický λ rov. 2.3, kde M je množství vzduchu a M_t je teoretická spotřeba vzduchu. Za optimální poměr se považuje $\lambda = 1$, kde na tento poměr připadá přibližně 14,7 kg vzduchu na 1 kg paliva. Pokud je $\lambda < 1$ je směs chudá, pokud je naopak $\lambda > 1$, tak je směs bohatá. [11]

$$\lambda = M/M_t \quad (2.5)$$

Základem lambda sondy je keramický materiál ZrO_2 , který se po dosažení určité teploty stává vodivým. Pokud tato keramika za dané teploty odděluje dvě plynné směsi s různou koncentrací kyslíků, dojde k pohybu iontů kyslíků v keramickém tělese a tím vzniku elektrického napětí. Keramické těleso (tuhý elektrolyt) je pokryt vrstvou platiny, představující elektrody. Elektrody mají velký vliv na kvalitu výsledného signálu, proto jsou ještě pokryty ochranným pórovitým keramickým tělesem. Tvar lambda sondy je přizpůsoben tak, aby mohl být umístěn do výfukového potrubí a výfukové plyny mohly co nejlépe obtékat jednu stranu elektrody (viz Obr. 2.6). Druhá strana elektrody je vystavena okolnímu vzduchu. Aby se dosáhlo provozní teploty lambda sondy, je v keramickém tělese umístěn wolframový drát, který zajišťuje stálou provozní teplotu nad 350 °C. Protože je provozní teplota vysoká, nelze výstupní kabely sondy pájet, ale pouze připojit pomocí svorek a konektorů. [11, 14]

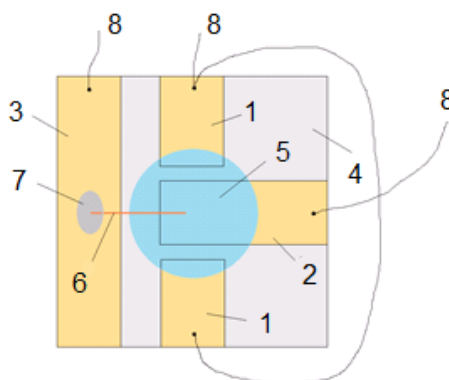


Obr. 2.6 Lambda sonda [11]

2.3 Spe snímač s elektrodou Au/PVC detekující NO₂

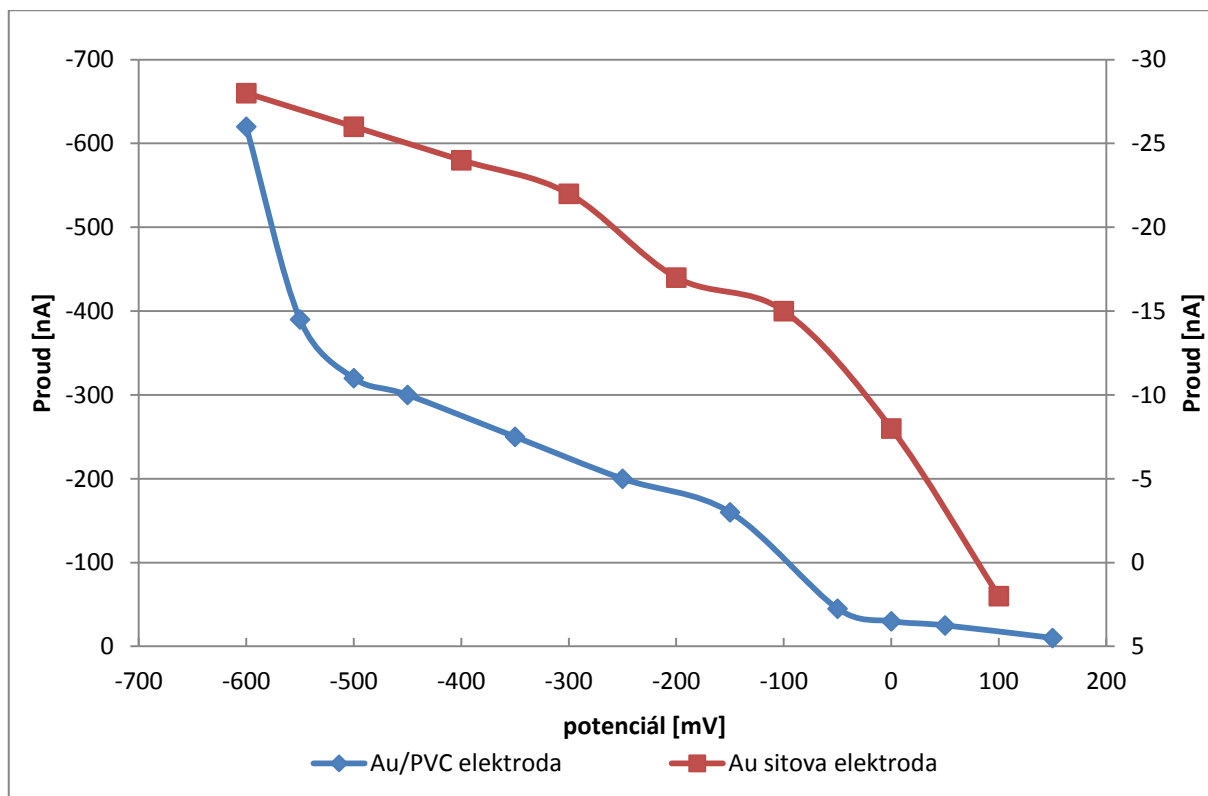
Materiál, ze kterého je vyrobena pracovní elektroda je jeden z nejdůležitějších faktorů, ovlivňující parametry snímače. Tradiční kompozity mohou být zhotoveny smícháním jemných částic ušlechtilých kovů nebo různých karbonů s vhodným pojivem, kterým nejčastěji bývá teflon. Další méně používané kompozity jsou například směs karbonu se silikonovým gelem, zlaté nebo grafitové disperze s karbonovou emulzí. V následujících odstavcích bude popsána směs zlata a PVC, použita jako pracovní elektroda. [15]

Na čtvercovou skleněnou podložku o straně 25 mm a tloušťce 3 mm je nanesen jemným štětečkem platinový roztok. Po tepelném opracování se vypaří rozpouštědlo a zůstane na skelné podložce tenká vrstva platiny, která tvoří části elektrod (viz obr. 2.4). Na povrchu skleněné podložky je umístěn jeden cm dlouhý zlatý drátek (č. 6 v obr. 2.7) vyčnívající do otvoru Nascofilmu, který zajišťuje kontakt s Au/PVC kompozitem. K platinové části zajišťující kontakt s pracovní elektrodou (č. 3 v obr. 2.7) je tento drátek přichycen epoxydovou pryskyřicí (č. 7 v obr. 2.7). Poté je na celý povrch nalisován tzv. Nascofilm, který má zhruba uprostřed kruhový otvor. Nascofilm je speciální folie, která dobře lne k povrchu skla. Přes povrch Nascofilmu se rozetře roztok zlata, PVC a příměsí, který se dostane na povrch podložky pouze přes vystřihnutý kruhový otvor. Po odpaření příměsí vznikne kompozit o dvou vrstvách zlata a PVC. PVC slouží jako pevný elektrolyt. Pak je Nascofilm odstraněn z podložky a tento celek je čištěn elektrolýzou v kyselině sírové. Pro lepší ochranu je pomocí elektrolýzy v H₂PtCl₆ vytvořena ochranná vrstva na povrchu elektrod. Dvě platinové části (č. 1 na obr. 2.7) představují referenční elektrodu, a část č. 2 na obr. 2.7 představuje pomocnou elektrodu. [15]



Obr.2.7 Složení Au/PVC snímače pro detekci NO₂: 1 – referenční elektroda, 2 – pomocná elektroda, 3 – kontakt k pracovní elektrodě, 4 – skelná podložka, 5 – Au/PVC kompozit, 6 – zlatý drátek, 7 – vodivá epoxydová pryskyřice, 8 – vývody elektrod [15]

Snímač byl vystaven koncentraci NO_2 od 0,65 ppm až do 2,57 ppm, při konstantní teplotě $30\text{ }^\circ\text{C}$ a výsledný elektrický signál byl zpracován přes A/D kartu v počítači a výsledky jsou porovnávány se snímačem s pracovní elektrodou tvořenou zlatou mřížkou. Výsledná křivka je zobrazena na obr. 2.5. Snímač s kompozitem Au/PVC vykazuje větší odezvu než 500 nA, oproti snímači se zlatou mřížkou, který vykazuje pouze -30 nA. Z čehož lze usoudit, že snímač s Au/PVC kompozitem má větší citlivost a vykazuje lepší odezvu. Reakce může záviset na mnoho faktorech, včetně materiálu pracovní elektrody, struktury, vlastnosti elektrolytu, anebo na způsobu styku pracovní elektrody s elektrolytem. Redukce na Au/PVC pracovní elektrodě je znázorněna třemi následujícími rovnicemi [15]



Obr. 2.11 Závislost výstupního proudu různých elektrod [15]

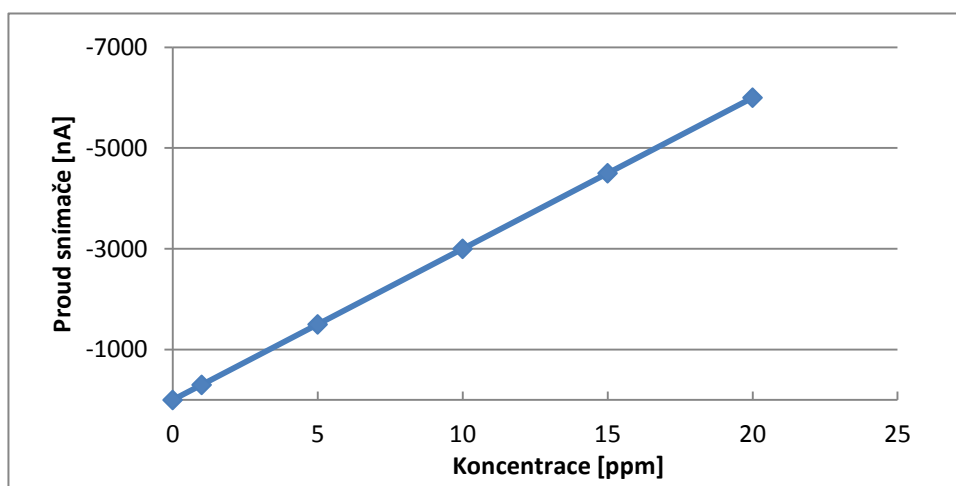
2.4 Elektrochemické snímače s organickým elektrolytem

Pro výrobu elektrochemických snímačů s tuhým polymerním elektrolytem byly používány výhradně anorganické látky. Avšak v roce 2008 nastal vývoj organických polymerních elektrolytů, které mají mnohem lepší vlastnosti, zvláště pak mají lepší odezvu a citlivost. Organické konjugované polymery jsou hlavně sloučeniny mající rozšířený π -orbital systém, skrze který se elektrony pohybují z jednoho konce na druhý. Tyto polymery se také vyznačují velkou flexibilitou v chemické struktuře, což jí umožňuje měnit. Do kategorie organických konjugovaných polymerů spadají látky polyacetylen, polypyrrole, polythiophene, polyterthiophene, polyaniline, polyfluorine, poly3-alkylthiophene, polytetrathiafulvalenes, polynapt-alenes, polyp-phenylene sulfide, polypara-phenylene vinylene a jiné. Stabilita polymeru je jedna z nejdůležitějších kritérií pro výběr organických konjugovaných polymerů. Polythiophene disponuje výbornou teplotní stabilitou, rozpustností, vysokou vodivostí, dobře se s ním pracuje a to ho dělá špičkou ve své kategorii. V příloze A jsou znázorněny chemické vzorce jednotlivých polymerů a jejich vodivost. [16]

3 Parametry snímačů

Ačkoliv většina elektrochemických snímačů vypadá velice podobně, výrazně se liší vnitřní konstrukcí a technickými parametry. Rozměry, tvar, výběr komponentů a výroba snímačů závisí na technologii výroby. Nejdůležitějšími parametry z hlediska použití jsou provozní tlak, teplota, odezva čidla, životnost, přesnost, selektivita, dynamický rozsah, citlivost a linearita. [2]

Během použití snímače se nesmí opomenout provozní tlak. Rozdílný tlak uvnitř snímače a okolí, by mohlo způsobit jeho poškození. Teplota má podstatný vliv na přesnost snímače. Se zvyšující se teplotou se exponenciálně zvětšuje výstupní signál. Odchylna způsobená teplotní nerovností bývá od 0,5 do 1% na jeden stupeň celsia. Selektivita je důležitým parametrem snímače. Udává míru interakce snímače s jinými plyny, než pro který byl navržen. Ideální snímač má nekonečnou selektivitu a tudíž je schopný detekovat pouze jeden plyn. Avšak pracovní elektroda snímá na povrchu všechny plyny se kterými přijde do kontaktu. K dosažení zlepšení selektivity se používají různé filtry a speciální membrány. Linearita je další parametr výstupního signálu (viz obr. 3.1). Od snímače očekáváme, že bude lineární v celém rozsahu měření, avšak od určité hodnoty tato křivka přestává být lineární. Lineární část křivky udává pracovní rozsah a je ovlivněna výrobou a použitým materiálem. [2]



Obr. 3.1 Linearita snímače

Citlivost snímače udává rozmezí elektrického signálu na jednu jednotku ppm. Čím je tento rozsah menší, tím má snímač větší citlivost a tudíž je přesnější. Dalším parametrem je časová odezva snímače, která udává, za jakou dobu se na výstupu snímače objeví elektrický

signál po styku s toxickým plynem. Obvykle se tento parametr pohybuje v řádu desítek vteřin. Každý snímač má definovaný svůj rozsah měření plynu, avšak je schopen zaznamenat v krátké době i několikrát vyšší hodnotu plynu než udává jeho rozsah. Tento parametr se nazývá dynamický rozsah. [2]

Životnost elektrochemických snímačů závisí, kromě výše uvedených problémů, na plynu pro který je určený, a na prostředí, kde je snímač využíván. Typická životnost snímačů je jeden až dva roky. Lepší snímače dosahují životnosti až tří let. U snímačů toxických plynů (CO, NO, NO₂, SO₂) je životnost dva až tři roky. Životnost se dá zvýšit zvětšením rozsahu snímače pro menší měřené hodnoty, to však způsobí snížení citlivosti, ale elektrolyt není tolik namáhán. [2]

Tab. 3.2 Rozsah plynů v měření elektrochemickými snímači [2]

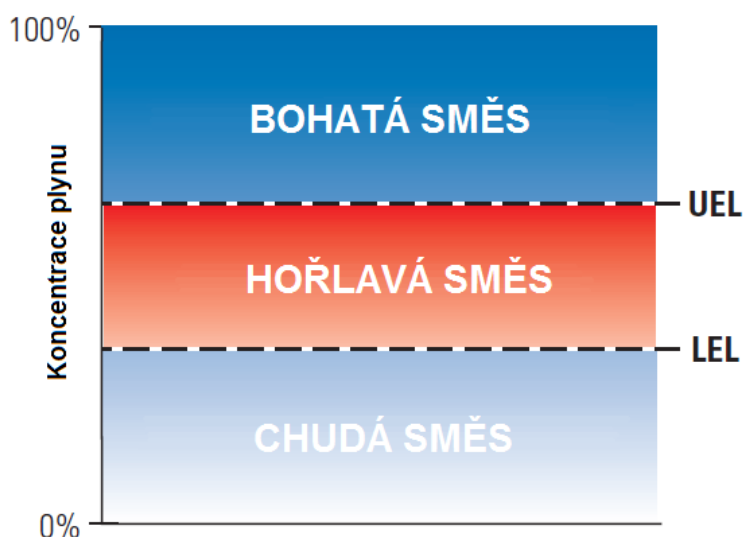
Název plynu	Rozsah [ppm]
Amoniak NH_4	10
Hydrid Arsenitý	1
Oxid uhličnatý CO	300
Chlór Cl_2	5
Oxid chloričnatý ClO_2	5
Flór F_2	10
Vodík H_2	2000
Chlorid vodný HCl	30
Florovodík HF	10
Sulfid vodný H_2S	30
Oxid dusičnatý NO	100
Oxid dusičitý NO_2	50
Ozón O_3	3
Fosfor PH_3	1
Oxid siřičitý SO_2	100

3.1 Nebezpečné údaje a limity toxických plynů

Nebezpečné limity a údaje toxických plynů se stanovují v laboratořích NIOSH. Nejčastěji používaná jednotka objemu toxického plynu je ppm. Jednotka ppm udává počet miliontin molekul plynu obsažené ve vzduchu. V procentuálním vyjádření by 1 ppm toxického plynu bylo 10^{-4} %. Další menší jednotkou je ppb, která udává počet biliontin molekul plynu obsažených ve vzduchu. Jednotka ppb se používá pro zvláště toxické plyny v malé koncentraci. Dále se používají jednotky mg/cm^3 nebo g/cm^3 . Přepočítání mezi těmito jednotkami je dán vzorcem rov. 5, kde x je konstanta daného plynu. [2]

$$1 \text{ ppm} = x [\text{mg}/\text{cm}^3] \quad (3.3)$$

Dolní mez vzplanutí LEL je také známá jako dolní mez výbušnosti LFL, udává hodnotu koncentrace daného plynu v ovzduší za pokojové teploty, při které dojde ke vznícení za přítomnosti zdroje. Pokud je koncentrace plynu menší než tato hodnota, mluvíme o tzv. chudé směsi. Horní mez vzplanutí UEL, neboli také horní mez výbušnosti UFL, je horní mezní hodnota koncentrace plynu v prostředí za pokojové teploty, při které též dochází ke vznícení za přítomnosti zdroje. Je-li koncentrace vyšší než tato hodnota, mluvíme o tzv. bohaté směsi. Na obr. 3.4 je znázorněný diagram meze vzplanutí (výbušnosti). [2]



Obr. 3.4 Diagram meze výbušnosti [2]

3.2 Kalibrace

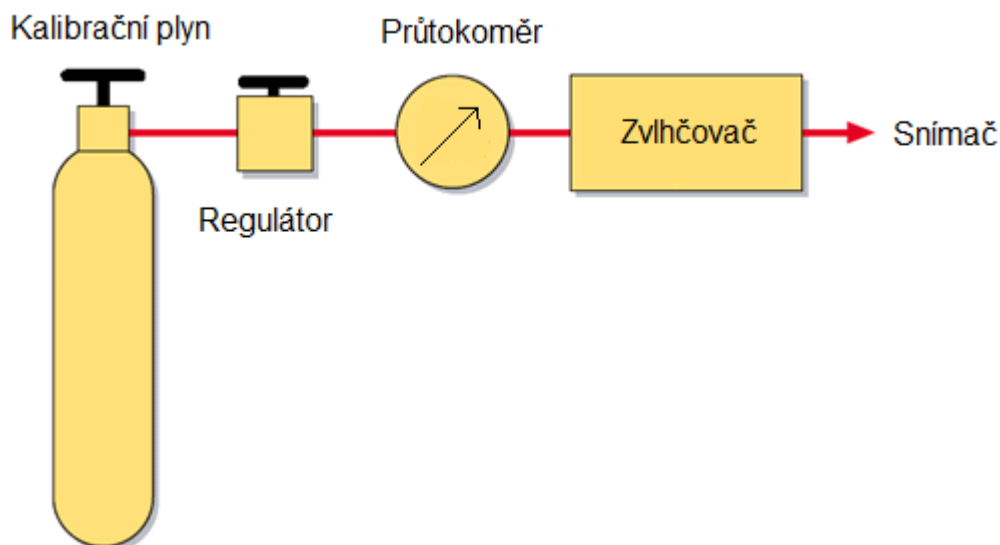
Aby se zajistila stálá přesnost snímače, je nutné snímač pravidelně kalibrovat. Doba, po které by se měl snímač zkontrolovat a případně zkalibrovat, je různá, zpravidla to bývá 30 dní po první instalaci snímače do provozu a další interval je pak variabilní. Během prvních 30 dní provozu by měl být snímač kontrolován každý týden. Kalibrace by měla být jednoduchá a jednoznačná, aby ji obsluha byla schopna zvládnout. Proces kalibrace se skládá ze dvou kroků. V prvním kroku se kalibruje nula a ve druhém se kalibruje rozsah. [2]

Neexistuje žádný standard, který přesně popisuje nulu v daném prostředí, protože na každém místě je jiná hodnota koncentrace plynu ve vzduchu. V mnoha aplikacích se nula nastavuje pomocí čistého dusíku nebo tzv. čistého vzduchu, protože je dostupný a relativně levný. Tento postup však není správný. Vzduch okolo nás kromě dusíku a kyslíku obsahuje malé množství jiných plynů a vodní páry. Proto je daleko lepší nastavovat snímač v prostředí, kde budeme měřit a které považujeme za čisté bez toxických plynů. Avšak toto referenční prostředí může být v některých případech obtížné dosáhnout. Pokud v daném místě, kde se má měřit, nemůžeme zajistit stoprocentní čistotu bez plynů, provedeme kalibraci nuly například v jiném objektu, který považujeme za čistý bez toxických plynů. Pokud ani toto řešení není přijatelné, je možno vzduch, který bude použit ke kalibraci nuly, pročistit přes filtr s aktivním uhlím a zvlhčit ho pomocí zvlhčovače. Při tomto způsobu však musíme brát v úvahu vyšší výskyt oxidu uhličitého. Čistý vzduch je pouze relativní k danému místu měření. [2]

Druhým krokem je kalibrace rozsahu snímače. Tento krok může být jednoduchý a levný, ale stejně tak i obtížný a drahý. Záleží na typu plynu a rozsahu, který má snímač detekovat. Ke kalibraci rozsahu je nutné použít kalibrační plyn, regulátor, průtokoměr a zvlhčovač vzduchu. Kalibrační plyn se dodává v tlakových láhvích, které mohou být buď vysokotlaké, nebo nízkotlaké. Regulátor tlaku zajišťuje konstantní průtok plynu při daném tlaku. Zvlhčovač zajistí požadovanou vlhkost plynu. Pro správné určení rozsahu je nutné kalibrační plyn ředit s okolním vzduchem. Pro výpočet objemu smíchaného vzduchu platí následující vzorec.

$$V_{mix} = V \cdot (P/P_a) \quad (3.5)$$

Kde V_{mix} je objem smíchaného vzduchu, V objem v kalibrační láhvi, P tlak v kalibrační láhvi, P_a atmosférický tlak. [2]



Obr. 3.6 Schéma kalibrace [2]

Pokud je obtížné sehnat daný typ kalibračního plynu, je možno využít selektivity. Každý snímač nereaguje pouze na jeden typ, pro který byl určen, ale i v menší míře na jiné takzvané křížové plyny, které jsou uvedeny v dokumentaci výrobce. Například pro kalibraci hexanu na 100% LEL můžeme použít metan na 50%, který je křížový právě pro hexan. Využívá se toho také z důvodu obtížnosti udržet hexan pod vysokým tlakem v tlakové láhvi. Hexan je totiž plyn, který je tekutý při pokojové teplotě a má nízký tlak. Oproti tomu metan je velmi stabilní za vysokého tlaku, dá se mísit se vzduchem a je dostupný. Tímto způsobem lze kalibrovat snímače pro toxické plyny bez použití těchto nebezpečných plynů. Pro výpočet objemu kalibračního plynu, který je potřeba použít pro danou koncentraci v ppm, se používá rov. 3.7, kde V_b je objem vzduchu k smíchání, C je požadovaná koncentrace, C_b je koncentrace v láhvi, V je celkový objem. [2]

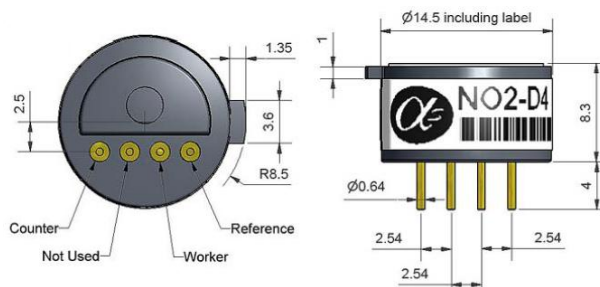
$$V_b = \frac{C}{C_b} \cdot V \quad (3.7)$$

3.3 Porovnání různých elektrochemických snímačů

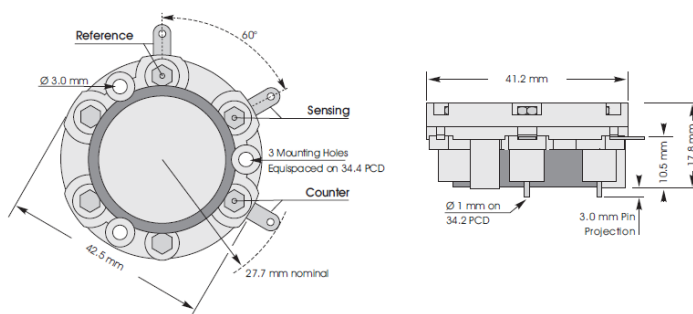
Další část této bakalářské práce zahrnuje porovnání parametrů elektrochemických snímačů od různých výrobců. Pro srovnání byly použity elektrochemické snímače toxického plynu NO_2 , H_2S , NH_3 a Cl_2 vyráběné firmou Alphasense, City technology a E2V. Firmy Alphasense a City technology nabízí několik řad snímačů pro tyto plyny, pokaždé byla vybrána taková řada, aby všechny snímače měly podobný rozsah měření. Firma City technology nabízí více sériových řad, 3 Series, 4 Series, 5 Series, 7 Series, Medical, Ecosure, Micro a Sensoric. Řada Medical se používá pro detekci kyslíků a jiných plynů při vdechování a vydechování v přístrojích sloužící pro anestezii. Ecosure se používá pro velmi přesné měření CO_2 v obytných prostorech. Výrobce E2V nabízí pouze jednu řadu snímače pro každý typ plynu.

3.3.1 Snímače detekující NO_2

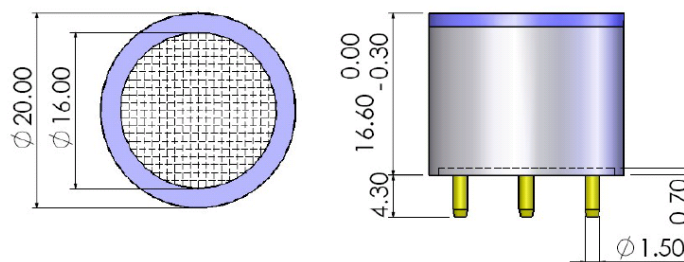
Pro porovnání byl vybrán od firmy Alphasense snímač třetí sensorické řady označené 3NDH, od firmy City technology NO_2 -D4 a od firmy Alphasense EC4-20- NO_2 . Všechny tři snímače mají stejný rozsah měření až 20 ppm.



Obr. 3.8 Senzor NO_2 od Alphasense NO_2 -D4 [17]



Obr. 3.9 Snímač NO_2 3NDH od firmy City technology [6]

Obr. 3.10 Snímač NO₂ EC4-20-NO2 od firmy E2V [18]Tab. 3.11 Porovnání snímačů detekující NO₂

	NO2-D4		3NDH		EC4-20-NO2		
Životnost	24 měsíců		24 měsíců		24 měsíců		
Citlivost	-200 až -450 [nA]		1,1 až 1,7 [A]		450 – 750 [nA]		
Doba odezvy	< 35 [s]		< 40 [s]		< 35 [s]		
Rozsah	20 [ppm]		20 [ppm]		20 [ppm]		
Dynamický rozsah	60 [ppm]		300 [ppm]		250 [ppm]		
Teplotní rozsah	-20 až 50 [C]		-20 až 50 [C]		-20 až 50 [C]		
Tlakový rozsah	80 až 120 [kPa]		90 až 110 [kPa]		90 až 110 [kPa]		
Křížové plyny	Plyn	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka
	H ₂ S	20 [ppm]	< -20 [%]	15 [ppm]	< -1,5 [ppm]	15 [ppm]	-1.2 [ppm]
	CL ₂	10 [ppm]	< 80 [%]	1 [ppm]	1 [ppm]	1 [ppm]	-1 [ppm]
	NO	50 [ppm]	< 0,5 [%]	35 [ppm]	0 [ppm]	35 [ppm]	0 [ppm]
	SO ₂	20 [ppm]	< 1 [%]	-	-	5 [ppm]	-5 [ppm]
	CO	400 [ppm]	< 0,1 [%]	300 [ppm]	0 [ppm]	300 [ppm]	0 [ppm]
	H ₂ S	400 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	C ₂ H ₄	400 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	NH ₃	20 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	CO ₂	10%	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	H	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	HCN	-	-	10 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	HCl	-	-	5 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	C ₂ H ₄	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	-	-

Mnoho klíčových parametrů, jako je životnost, teplotní rozsah, tlakový rozsah jsou velmi podobné ne-li stejné. Všechny tři snímače jsou schopny detekovat plyn s přesností na 0,1 ppm. Snímač NO₂-D4 má oproti ostatním malý dynamický rozsah 60 ppm, z čehož vyplývá, že by mohlo dojít k zničení tohoto snímače v prostředí, kde se dočasně vyskytuje velká koncentrace NO₂. Naopak nejlepší dynamický rozsah 300 ppm má snímač od firmy City technology 3NDH.

3.3.2 Snímače detekující H₂S

Pro detekci plynu H₂S byl zvolen snímač H2S-B1 od firmy Alphasense a 3H od City technology, které mají shodný rozsah měření až 200 ppm. Firma E2V nabízí pouze jeden snímač s rozsahem až 1000 ppm.

Tab. 3.12 Porovnání snímačů detekující H₂S

	H2S-B1		3H		EC4-1000-H2S		
Životnost	24 měsíců		24 měsíců		24 měsíců		
Citlivost	300 až 450 [nA]		0,344 až 0,396 [A]		50 – 130 [nA]		
Doba odezvy	< 40 [s]		< 35 [s]		< 45 [s]		
Rozsah	200 [ppm]		200 [ppm]		1000 [ppm]		
Dynamický rozsah	500 [ppm]		1000 [ppm]		- [ppm]		
Teplotní rozsah	-30 až 50 [C]		-40 až 50 [C]		-20 až 50 [C]		
Tlakový rozsah	80 až 120 [kPa]		90 až 110 [kPa]		90 až 110 [kPa]		
Křížové plyny	Plyn	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka
	NO ₂	10 [ppm]	< -20 [%]	15 [ppm]	< -1,5 [ppm]	5 [ppm]	0 [ppm]
	CL ₂	10 [ppm]	< -25 [%]	5 [ppm]	+0,25 [ppm]	1 [ppm]	-1 [ppm]
	NO	50 [ppm]	< 10 [%]	35 [ppm]	0 [ppm]	35 [ppm]	3 [ppm]
	SO ₂	20 [ppm]	< 20 [%]	5 [ppm]	1 [ppm]	5 [ppm]	0 [ppm]
	CO	400 [ppm]	< 4 [%]	300 [ppm]	0 [ppm]	300 [ppm]	0 [ppm]
	H ₂ S	400 [ppm]	< 0,25 [%]	-	-	-	-
	C ₂ H ₄	400 [ppm]	< 0,5 [%]	-	-	-	-
	NH ₃	20 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	CO ₂	10%	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	H	-	-	10000 [ppm]	15 [ppm]	1000 [ppm]	0
	HCN	-	-	10 [ppm]	-2 [ppm]	-	-
	HCl	-	-	5 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	C ₂ H ₄	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	-	-

U H2S-B1 je velmi přesný snímač, má rozlišení měření 0,05 ppm. Snímač 3H má rozlišení 0,25 ppm a snímač EC4-1000-H2S není tolik přesný, má rozlišení 1 ppm, ale je schopný měřit velké koncentrace plynů H₂S. Snímač 3H je schopný bez poškození snést až 5 krát větší koncentraci než je nominální.

3.3.3 Snímače detekující Cl₂

Pro porovnání snímačů detekující Cl₂ byl zvolen snímač CL2-D4 a 3CLH, které mají stejný rozsah měření do 20 ppm. Firma E2V nabízí opět pouze jeden snímač pro tento plyn EC4-200-Cl2 s rozsahem do 200 ppm. Rozlišení všech snímačů je 0,1 ppm. Nejvíce křížový plyn je NO₂.

Tab. 3.13 Srovnání snímačů detekující Cl₂

		H2S-D4		3CLH		EC4-200-Cl2	
Životnost		24 měsíců		24 měsíců		24 měsíců	
Citlivost		-200 až -450 [nA]		0,75 až 1 [μA]		250 – 650 [nA]	
Doba odezvy		< 35 [s]		< 60 [s]		< 30 [s]	
Rozsah		20 [ppm]		20 [ppm]		200 [ppm]	
Dynamický rozsah		60 [ppm]		250 [ppm]		- [ppm]	
Teplotní rozsah		-20 až 50 [C]		-20 až 50 [C]		-20 až 50 [C]	
Tlakový rozsah		80 až 120 [kPa]		90 až 110 [kPa]		90 až 110 [kPa]	
Křížové plyny	Plyn	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka
	H2S	20 [ppm]	< -20 [%]	15 [ppm]	< -1,5 [ppm]	20 [ppm]	-4 [ppm]
	NO2	10 [ppm]	< 80 [%]	5 [ppm]	5 [ppm]	10 [ppm]	12 [ppm]
	NO	50 [ppm]	< 0,5 [%]	35 [ppm]	0 [ppm]	35 [ppm]	0 [ppm]
	SO2	20 [ppm]	< 1 [%]	10 [ppm]	0,1 [ppm]	20 [ppm]	0 [ppm]
	CO	400 [ppm]	< 0,1 [%]	300 [ppm]	0 [ppm]	300 [ppm]	0 [ppm]
	H2	400 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]
	C2H4	400 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	NH3	20 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	CO2	-	-	-	-	10000 [ppm]	0 [ppm]
	H	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	3000 [ppm]	0 [ppm]
	HCN	-	-	10 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	HCl	-	-	5 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	C2H4	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	-	-

3.3.4 Snímače detekující SO₂

Poslední plyn, který byl vybrán pro porovnání snímačů od různých výrobců je SO₂. Od firmy Alphasense bylo vybráno čidlo SO2-D4 s rozsahem měření do 20 ppm. Od firmy City technology bylo vybráno čidlo 3SH s rozsahem měření do 20 ppm a od firmy E2V EC4-2000-SO2.

Tab. 3.14 snímače detekující SO₂

		SO2-D4		3SH		EC4-2000-SO2	
Životnost		24 měsíců		24 měsíců		24 měsíců	
Citlivost		180 až 360 [nA]		1 až 1,5 [μA]		8 – 20 [nA]	
Doba odezvy		< 15 [s]		< 15 [s]		< 60 [s]	
Rozsah		20 [ppm]		20 [ppm]		2000 [ppm]	
Dynamický rozsah		50 [ppm]		100 [ppm]		- [ppm]	
Teplotní rozsah		-20 až 50 [C]		-20 až 50 [C]		-20 až 50 [C]	
Tlakový rozsah		80 až 120 [kPa]		90 až 110 [kPa]		90 až 110 [kPa]	
Křížové plyny	Plyn	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka
	H ₂ S	20 [ppm]	< -350 [%]	15 [ppm]	< 20 [ppm]	-	-
	NO ₂	10 [ppm]	< -100 [%]	5 [ppm]	-6 [ppm]	-	-
	NO	50 [ppm]	< 1 [%]	35 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	Cl ₂	10 [ppm]	< -100 [%]	1 [ppm]	0,5 [ppm]	-	-
	CO	400 [ppm]	< -0,2 [%]	300 [ppm]	3 [ppm]	-	-
	H ₂	400 [ppm]	< 1 [%]	-	-	-	-
	C ₂ H ₄	400 [ppm]	< 3 [%]	-	-	-	-
	NH ₃	20 [ppm]	< 0,1 [%]	-	-	-	-
	CO ₂	10 [%]	< 0.1 [%]	-	-	-	-
	H	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	-	-
	HCN	-	-	10 [ppm]	5 [ppm]	-	-
	HCl	-	-	5 [ppm]	0,5 [ppm]	-	-
	C ₂ H ₄	-	-	100 [ppm]	0 [ppm]	-	-

První dvě zmíněná čidla jsou vhodná pro měření přesných koncentrací, jelikož se vyznačují dobrým rozlišením 0,2 ppm a mají dobrou časovou odezvu 15 s. Čidlo EC4-2000-SO₂ je opět vhodné spíše pro měření velkých koncentrací, kde není třeba velké přesnosti. Výrobce E2V neuvádí s jakými křížovými plyny čidlo reaguje.

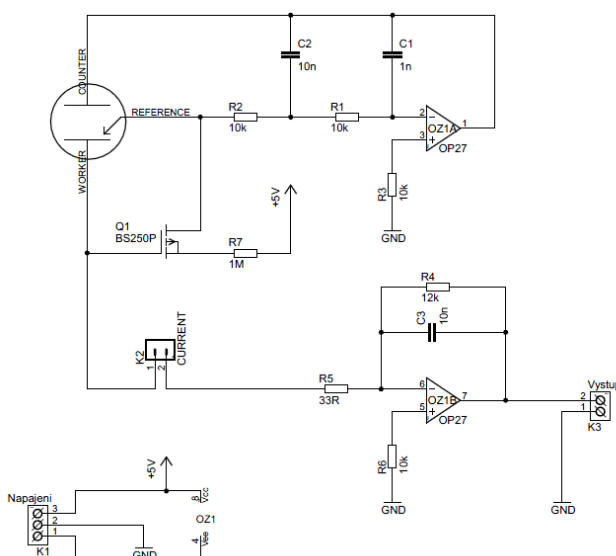
3.4 Návrh potenciostatického obvodu a jeho měření

Pro návrh vstupní části vyhodnocující signál z elektrochemického snímače bylo použito základní zapojení dostupné z webových stránek výrobce Alphasense (obr. 3.16) [17]. Hlavní součástí je samotný elektrochemický snímač NO₂-D4 detekující NO₂, který byl vybrán od společnosti Alphasense. Tento snímač pracuje na ampérometrickém principu, takže generuje společně s potenciostatickým obvodem elektrický proud, který je úměrný koncentraci NO₂. Pracovní rozsah má až 20 ppm a dobu odezvy menší než 35 s.

Potenciál na pracovní elektrodě musí být konstantní, to zajišťuje referenční elektroda, která je připojená na invertující vstup OZ 1A, který vyrovnává změny proudu na pomocné elektrodě. Operační zesilovač musí mít malý napěťový offset, aby nedošlo k posunutí virtuální nuly a tudíž ke zkreslení výstupního signálu. Při měření byl použit operační zesilovač TLE2062, který má symetrické napájení a napěťový offset maximálně 1 mV. Součástky R₁, R₂, C₁ a C₂ slouží jako filtr špiček. Po odpojení napájecího napětí tranzistor Q₁ vyzkratuje pracovní a referenční elektrodu. To zajistí stálý potenciál na obou elektrodách během vypnutého stavu, což zajistí rychlé stabilizování čidla po zapnutí. OZ 1B slouží jako převodník proudu na napětí, kde výstupní napětí se vypočítá pomocí rovnice 3.5 :

$$U = - I \cdot R_4 \quad [V] \quad (3.15)$$

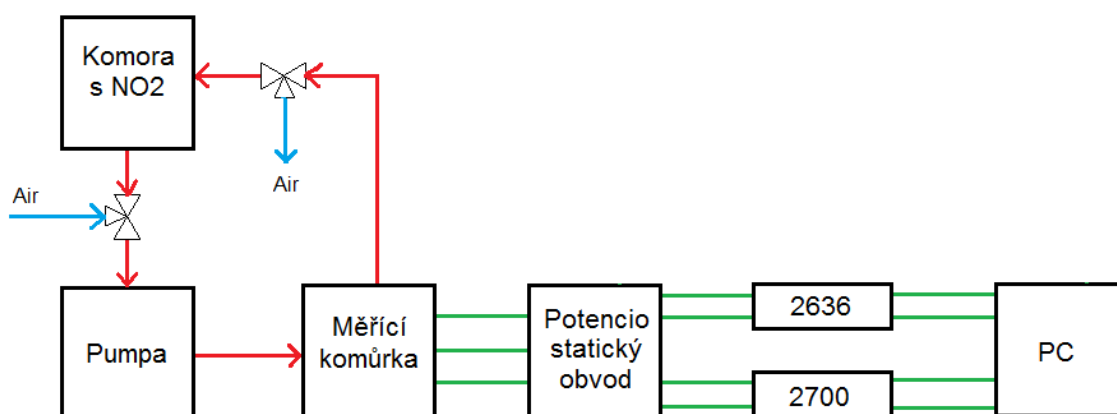
I je proud ze snímače a R₄ je rezistor o 99,96 kΩ. Svorkovnice K₂ slouží pro měření proudu a K₃ pro měření napětí úměrnému koncentraci NO₂. Celé zapojení je napájeno symetrickým napětím ±5V.



Obr. 3.16 Schéma potenciostatického obvodu

3.4.1 Popis měřicí soustavy

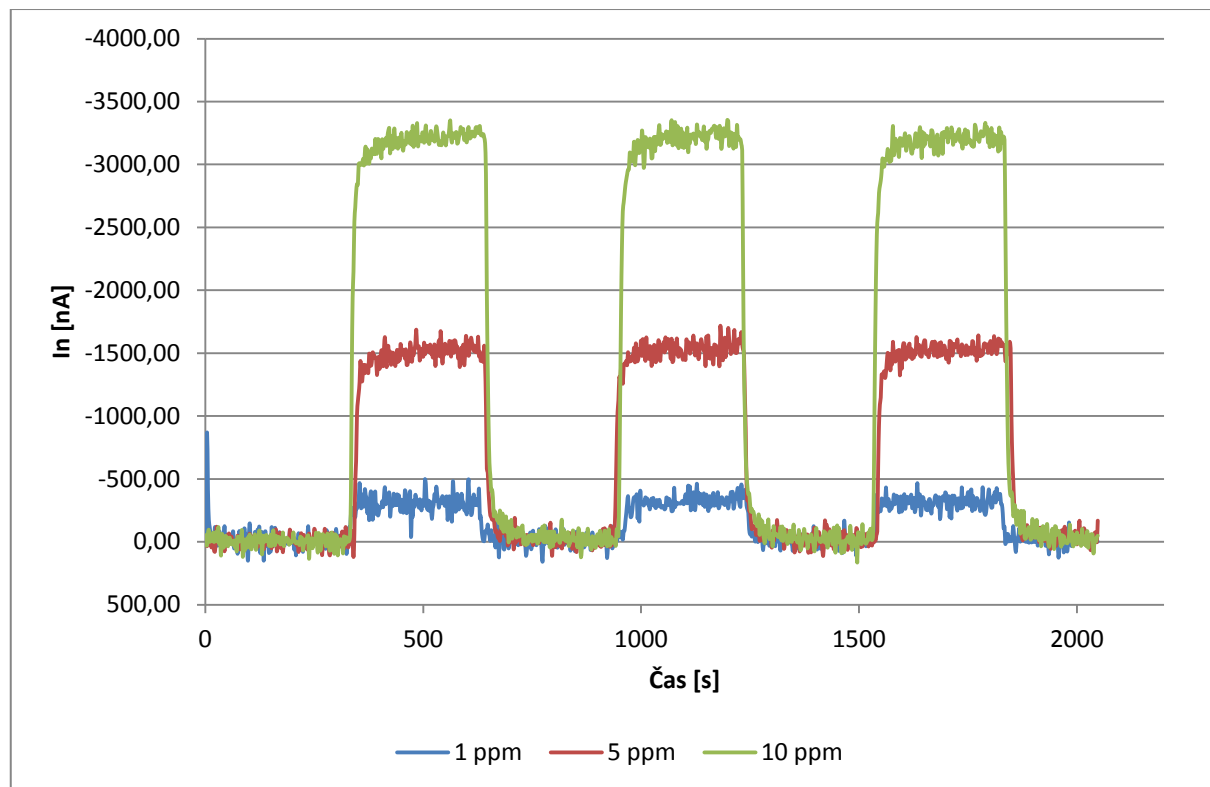
Měřicí soustava se skládá z uzavřené komory obsahující toxický plyn NO_2 , dvou třícestných ventilů, membránové vývěvy KNF LAB laboport, měřící komůrky, potenciostatického obvodu, dvou měřících modulů KEITHLEY a počítače. V komoře s NO_2 je daná koncentrace plynu určena rozpuštěním 0,8 g měděné pásky v kyselině dusičné, což při daném objemu komory a běžných laboratorních podmínkách odpovídá koncentraci 1 ppm. Měření probíhalo na elektrochemickém snímači $\text{NO}_2\text{-D4}$ od firmy Alphasense v koncentraci 1, 5 a 10 ppm. Každá koncentrace byla měřena třemi opakováními po pěti minutách. Mezi jednotlivými opakováními je pětiminutová pauza, kde měřící komůrkou proudí čistý vzduch. Z potenciostatického obvodu je vyveden elektrochemický snímač, který je umístěn v měřící komůrce. Ze svorkovnice K2 je spojení s ampérmetrem KEITHLEY 2636, který měří výsledný elektrický proud a každé dvě vteřiny ho zaznamenává do počítače. Ze svorkovnice K3 je spojení s voltmetrem KEITHLEY 2700, který měří výstupní napětí a opět ho zaznamenává každé dvě vteřiny do počítače.



Obr. 3.17 Blokové schéma měřicí soustavy

3.4.2 Naměřené charakteristiky a výpočty

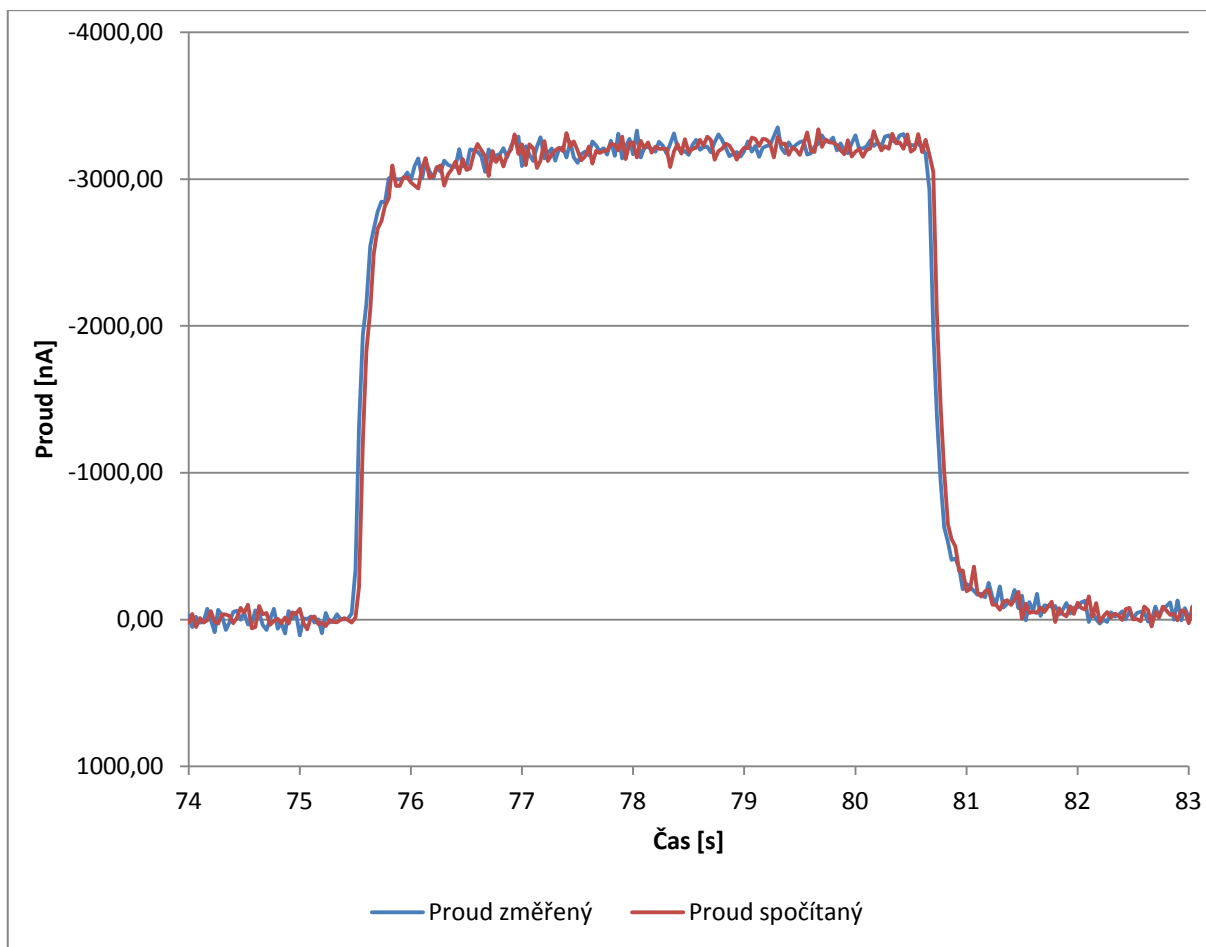
Charakteristika 3.18 znázorňuje naměřené hodnoty proudu I_n při koncentracích 1 ppm, 5 ppm a 10 ppm toxického plynu NO_2 . Kde na koncentraci 1 ppm připadá proud 300 nA, na koncentraci 5 ppm 1500 nA a na koncentraci 10 ppm 3100 nA.



Graf. 3.18 Závislost změřeného proudu při různých koncentracích

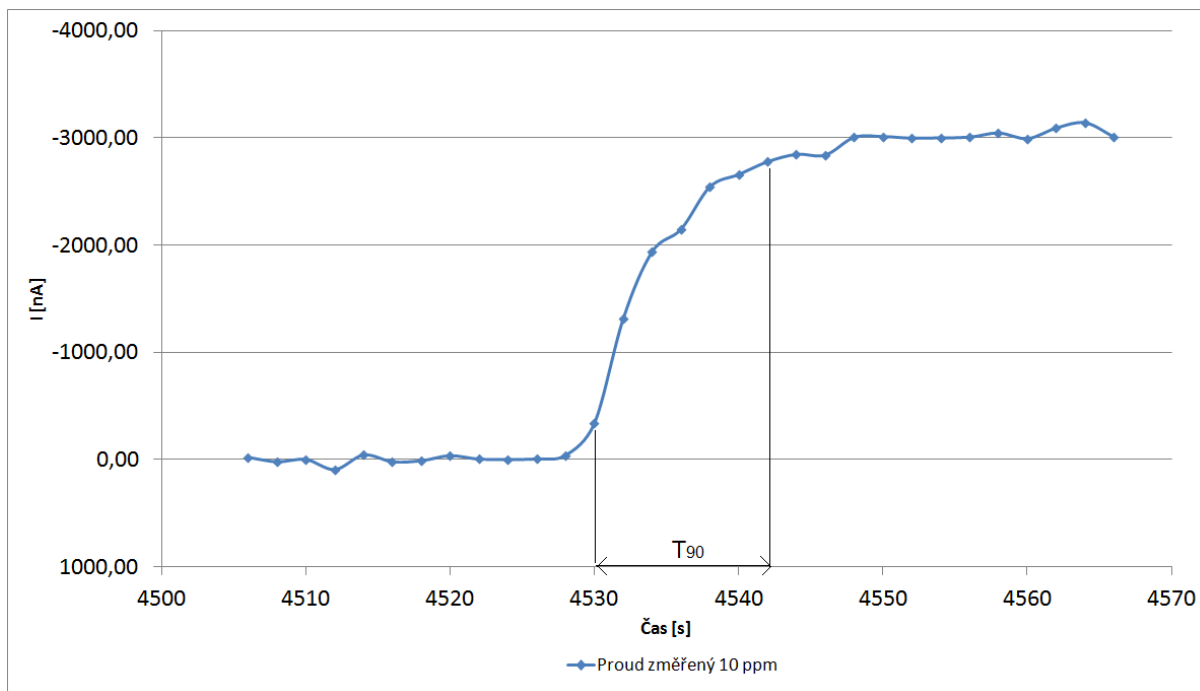
Na charakteristice Obr. 3.20 je zobrazeno porovnání naměřeného proudu I_N a vypočítaného proudu I_v ze vztahu 3.6. Je vidět minimální rozdíl, z čehož lze usoudit, že převodník byl dostatečně přesný.

$$I_v = \frac{U_N}{R_4} \quad [\text{nA}] \quad (3.19)$$

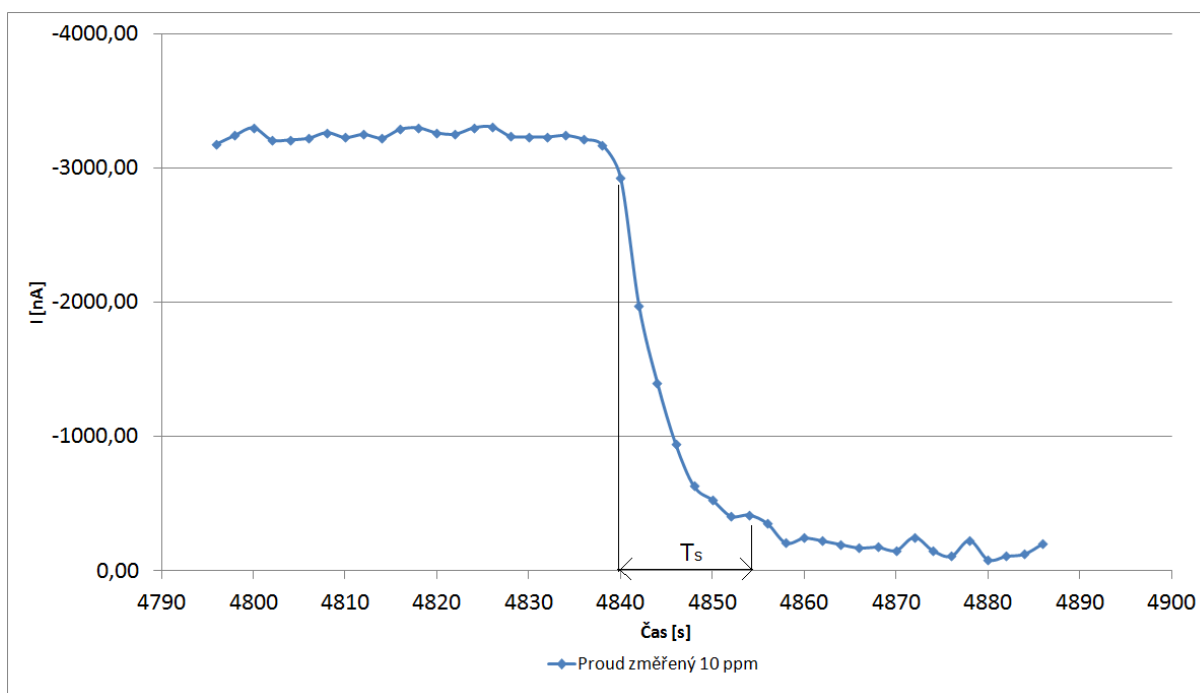


Graf 3.20 Charakteristika výstupního napětí při různých koncentracích

Třetí charakteristika znázorňuje jedno opakování měření koncentrace 10 ppm s vyznačenou dobou odezvy a dobou ustálení. Doba odezvy je taková doba, za kterou hodnota výstupního signálu snímače vystoupá z hodnoty 10% na 90% při skokové změně koncentrace měřeného plynu. Doba ustálení je taková doba, za kterou se hodnota výstupního signálu zmenší z 90% na 10% při odeznění přítomnosti koncentrace plynu. Výrobce udává u snímače NO₂-D4 dobu odezvy menší než 35 s. U doby odezvy o hodnotě 90 % přísluší 2790 nA a hodnotě 10 % 310 nA. Z grafu 3.21 je vidět, že doba odezvy je 12 s, což se shoduje s údajem od výrobce. Doba ustálení T_S (viz graf 3.22) je 14 s.



Graf 3.21 Doba odezvy



Graf 3.22 Doba ustálení

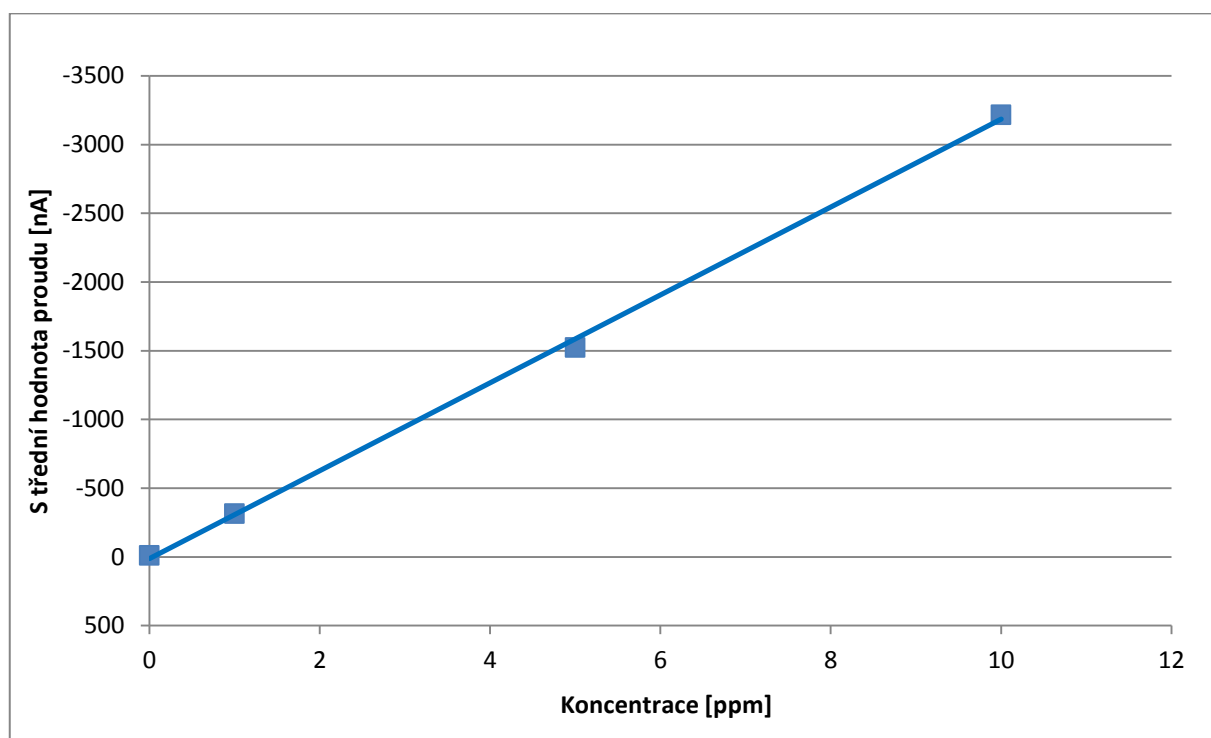
Charakteristika graf. 3.26 znázorňuje linearitu snímače. Funkční hodnoty jednotlivých koncentrací byly vypočítány jako střední průměr naměřených proudů. Délka expozice byla zvolena 180 s. Výpočet středních hodnot je vypočítán v rovnicích 3.22 až 3.25.

$$\text{Pro } 0 \text{ ppm:} \quad I_1 = \frac{\frac{\sum_{t=100}^{t=280} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=750}^{t=930} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=1350}^{t=1530} I_N}{90}}{3} = -11,13 \text{ [nA]} \quad (3.22)$$

$$\text{Pro } 1 \text{ ppm:} \quad I_1 = \frac{\frac{\sum_{t=600}^{t=520} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=1210}^{t=1030} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=1800}^{t=1620} I_N}{90}}{3} = -315,12 \text{ [nA]} \quad (3.23)$$

$$\text{Pro } 5 \text{ ppm:} \quad I_2 = \frac{\frac{\sum_{t=2680}^{t=2500} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=3280}^{t=3100} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=3900}^{t=3820} I_N}{90}}{3} = -1523,75 \text{ [nA]} \quad (3.24)$$

$$\text{Pro } 10 \text{ ppm:} \quad I_3 = \frac{\frac{\sum_{t=4800}^{t=4620} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=5400}^{t=5220} I_N}{90} + \frac{\sum_{t=6000}^{t=5820} I_N}{90}}{3} = -3216,72 \text{ [nA]} \quad (3.25)$$



Graf. 3.26 Linearita snímače NO₂-D4

Závěr

Elektrochemické snímače pro detekci toxických plynů se používají jak v medicíně, továrnách, tak i v záchranných složkách. Hlavní výhodou jsou malé rozměry a malá spotřeba elektrické energie, která se nejvíce uplatňuje právě v přenosných analyzátoch. Dokážou analyzovat plyn o velké koncentraci s malou citlivostí, ale také plyn o malé koncentraci s velkou citlivostí. Po krátkou dobu je schopen snímač ustát i několikanásobné překročení maxima pracovní rozsahu bez poškození. Doba odezvy těchto snímačů je malá v řádu jednotek sekund. Nevýhodou těchto snímačů je relativně malá životnost, která bývá 2 až 3 roky. Další nevýhodou je křížová citlivost, způsobená jinými nežádoucími plyny, na které snímač reaguje. Parametry snímačů jsou dány použitou technologií, materiálem a zpracováním.

V České republice momentálně nejsou žádní výrobci elektrochemických čidel. Mezi největší světové výrobce patří firmy Alphasense, City technology, E2V a INTL sensors. Vyrábí snímače s různorodým pracovním rozsahem a citlivostí pro odlišné aplikace. Pro každou aplikaci je důležité zvážení všech parametrů. Cena těchto čidel se pohybuje v desítkách Eur. Cena čidla NO₂-D4 od firmy Alphasense se pohybuje od 40 EUR. Při návrhu potenciostatického obvodu pro čidlo NO₂-D4 bylo použito základní schéma ze stránek výrobce. Měřily se tři koncentrace toxického plynu NO₂, kde výsledkem byla závislost výstupního proudu v čase. Změřená citlivost odpovídala citlivosti uváděné výrobcem. Doba odezvy čidla byla 12 sekund. Jako převodník proudu na napětí byl zvolen operační zesilovač TLE2062 s napěťovým offsetem 1 mV. Převodník byl velice přesný v porovnání s naměřeným proudem snímače.

Současný vývoj elektrochemických snímačů jde kupředu. Jsou zkoumány různé materiály elektrod a elektrolytů, různé provedení síťových polí elektrod. V současné době se vývoj směřuje k elektrochemickým snímačům s tuhým elektrolytem na bázi organických polymerů, které vykazují velmi dobrou odezvu na toxické plyny.

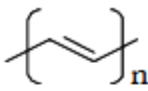
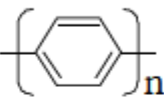
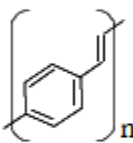
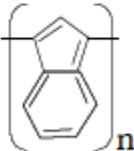
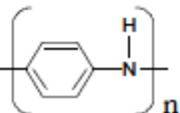
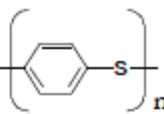
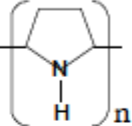
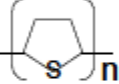
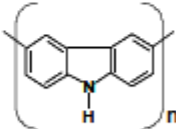
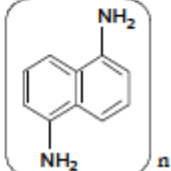
Použitá literatura

- [1] Famous scientists. *Leland Clark* [online]. 2012 [cit. 2012-05-24]. Dostupné z: <http://www.famousScientists.org/leland-clark/>
- [2] CHOU, Jack. *Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications*. New York: McGraw-Hill, c2000, s. 27-35. ISBN 0071358765.
- [3] Chung-Chiun Liu, Electronics Design Center and Edison Sensor Technology Center, Case Western Reserve University, Chapter: Electrochemical sensors
- [4] Electrochemistry Encyclopedia: Electrochemical sensors. *Electrochemistry Encyclopedia* [online]. Atlanta, USA, 10/2010 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-s02-sensor.htm>
- [5] *Informační servis ČSTZ: Metody detekce toxických a hořlavých plynů*. Praha 4: České sdružení pro technická zařízení, 2006. ISSN 1212-8929.
- [6] City Technology: Toxic sensor. CITY TECHNOLOGY. *City Technology* [online]. 2010 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://www.citytech.com/technology/toxic-sensors.asp>
- [7] CHUNG-CHIUN, Liu. The Biomedical Engineering Handbook: Electrochemical Sensors. In: *The Biomedical Engineering Handbook: Electrochemical sensors* [online]. CRC Press LLC, 2000 [cit. 2012-04-25]. Dostupné z: <http://sm-7.net/upload/Detali%20mashin/bmt/The%20Biomedical%20Engineering%20Handbook%20-%20Ed%20-%20Bronzino/ch049.pdf>
- [8] *Senzory a převodníky*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2005, 136 s. ISBN 80-010-3123-3.
- [9] Infračervené detektory plynu & Polytron IR: (r)evoluce pokračuje. *AUTOMA* [online]. 2000, roč. 2000, č. 4 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=27693
- [10] Electrochemical sensors with solid state polymer electrolytes. *Electrochemical sensors with solid state polymer electrolytes* [online]. 1999, č. 385 [cit. 2012-04-30]. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00583-2. Dostupné z: <http://www.mendeley.com/research/electrochemical-sensors-solid-polymer-electrolytes/>
- [11] Automatizace. *Princip a použití lambda sondy* [online]. 2006. vyd. 2006 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://automatizace.hw.cz/view.php%3Fcisloclanku%3D2006061301>
- [12] S. Komatsu, M. Tanaka, A. Okamura, A. Kung, *Electrochem. Acta* 40 (1995) 187.
- [13] H. Takenaka, E. Torikaj, Japan Patent, 55 (1980) 38934
- [14] Special Issue "Introduction of the Group Research & Research Report". *Development of Solid-State Electrochemical Gas Sensors Aiming at On-board Diagnosis and Environmental Monitoring*. 2010, č. 1.
- [15] HOREČOVÁ, Zuzana a František OPEKAR. Au/PVC composite - a new material for solid-state gas sensors Detection of nitrogen dioxide in the air. *Science Direct*. 2004, č. 97.
- [16] *Sensors*. South Korea: MDPI, 2008. ISSN 1424-8220.

- [17] *Alphasense* [online]. 2012 [cit. 2012-05-24]. Dostupné z: <http://alphasense.com>
- [18] *E2v* [online]. 2012 [cit. 2012-05-24]. Dostupné z: <http://e2v.com>

Přílohy

Příloha A - Organické polymery spe snímačů

Conducting Polymer	Structure	Conductivity (S/cm)
Polyacetylene		~ 1000
Polyparaphenylene		100 ~ 500
Polyparaphenylene vinylene		~ 3
Polyazulene		~ 0.1
Polyaniline		1 ~ 100
Polyparaphenylene sulfide		1 ~ 100
Polypyrrole		40 ~ 100
Polythiophene		10 ~ 100
Polycarbazole		10 ~ 100
Polydiaminonaphthalene		10 ⁻³

Příloha B - Návrh PCB potenciostatického obvodu (3:1)

