

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**VYUŽITÍ VYSOKOFREKVENČNÍHO
IMPEDANČNÍHO SENZORU PRO DETEKCI
TOXICKÝCH LÁTEK V PLYNNÉ FÁZI**

Vypracovala:

Kristýna Kupcová

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. RNDr. Ivan Jelínek, CSc.

Praha 2010

Tato bakalářská práce byla vypracována na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze.



Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala pod vedením Doc. RNDr. Ivana Jelínka, CSc. Tuto práci ani její podstatnou část jsem nepoužila k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Veškerou použitou literaturu jsem řádně citovala.

V Praze dne 24. 5. 2010

Kristýna Kupcová

Abstract in English

This thesis is aimed at studying quality of a high-frequency impedance capacitance sensor for the toxic gases, especially acetone, *n*-hexane, trichloromethane, toluene. Those organic solvents are the basic raw material of the chemical industry. Their concentration in the air should be detected thanks to their toxicity and tenuousness. If the sensor is sensitive, it will be possible to miniaturize it and test it in an ambience of chemical factories where we can miniaturize the health risks.

Abstrakt v českém jazyce

Práce je zaměřena na zkoumání detekčních vlastností vysokofrekvenčního impedančního kapacitního senzoru pro toxické plynné látky, konkrétně pro aceton, *n*-hexan, chloroform a toluen. Tato organická rozpouštědla jsou základními surovinami chemického průmyslu. Pro jejich toxicitu a těkavost by jejich koncentrace v ovzduší měla být dobře monitorována. Ukáže-li se senzor jako senzitivní, bude možné na výsledky měření navázat, senzor zminiaturizovat a otestovat v prostředích chemických továren, kde může pomoci minimalizovat zdravotní rizika.

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Ivanu Jelínkovi, CSc. a Prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc. za výborné vedení, odbornou pomoc i za vytvoření dobrých pracovních podmínek na Katedře analytické chemie. Též bych zde chtěla velice poděkovat rodičům i všem přátelům za jejich podporu a pochopení během studia.

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Teoretická část.....	2
2.1	Historie	2
2.2	Senzor	3
2.2.1	Senzor obecně	3
2.2.2	Definice senzoru.....	3
2.2.3	Měřicí řetězec	4
2.2.4	Technické parametry senzorů.....	5
2.2.5	Typy senzorů	7
2.2.6	Kapacitní senzory	11
2.3	Teorie chyb	12
2.3.1	Klasifikace chyb	13
2.3.2	Matematická statistika.....	16
3.	Experimentální část	18
3.1	Měření produkce zdroje.....	18
3.2	Vlastní aparatura.....	19
3.3	Použité chemikálie.....	20
3.4	Statistická vyhodnocení	20
4.	Výsledky.....	21
4.1	Měření produkce zdroje.....	21
4.2	Odezva senzoru na páry rozpouštědel při 50 kHz	22
4.3	Odezva senzoru na páry rozpouštědel při 100 kHz	24
4.4	Odezva senzoru na páry rozpouštědel při 200 kHz	27
4.5	Odezvy senzoru na páry rozpouštědel – shrnutí	29
4.6	Kalibrační závislost pro páry acetonu	30
5.	Závěr.....	31
6.	Literatura	31

Seznam použitých symbolů

MC – měrná cela

MČ – membránové čerpadlo

PK – průtokový kontrolér

TEJ – termostatová evaporační jednotka

TV – třícestný ventil

1. Úvod

Poznávání přírody je umožněno lidskou aktivitou, která směřuje k empirickému získávání poznatků pozorováním nebo měřeními a zobecňováním takto získaných informací. Postupem času se způsoby pozorování i měření zdokonalují a zpřesňují, dochází k vývoji nových metod a dá se s nadsázkou uvést, že s časem exponenciálně. Vše je pochopitelně závislé na technice, právě díky ní je člověk schopen zachytit změny ve všech prostředích n násobně přesněji než vlastními smysly. Mezi jednu z nejdynamičtější se rozvíjejících oblastí bezpochyby patří právě vývoj chemických a biologických senzorů. Jsou to zdroje primárních informací o reálném světě a jsou přítomny prakticky ve všech regulačních a měřicích systémech. Význam měření senzory neustále vzrůstá z mnoha důvodů. Kontinuální měření se vyžadují například při kontrole průmyslových procesů, při průběžném sledování znečištění prostředí či v lékařství. Analýzy diskrétních vzorků jsou výhodné pro automatizaci měření a umožňují sledovat jejich velký počet.

Cílem této práce je prostudovat detekční schopnosti vysokofrekvenčního kapacitního senzoru pro analyty v plynné fázi, případně výsledky porovnat s jinými typy senzorů. Podařili se cíle práce splnit, je možno na ně navazovat - pokusit se zminiaturizovat senzor, otestovat jej a nabídnout v nejrůznějších profesích, kde může pomoci minimalizovat zdravotní rizika. Tato práce neslouží tedy jen k lepšímu poznání plynných látek a námi použitého senzoru, ale je přímo doporučena k širšímu rozpracování dané problematiky a následnému použití v praktickém životě.

2. Teoretická část

2.1 Historie

Chemické a biochemické senzory mají dlouhou historii, kterou je možno vysledovat až k přelomu minulého století. Pochopitelně výzkum a vývoj se s postupujícími léty zrychlovaly a zájem o senzory i nadále roste. Od prvního vynálezu se sensorickým principem uběhlo přes třicet let, než byl pojem „senzor“ zaveden. Do roku 1960 byly navrhovány a konstruovány nejrůznější typy senzorů, zlom však nastal v sedmdesátých letech dvacátého století, kdy získávají nový význam iontově senzitivní tranzistory s efektem pole. Intenzivní snaha o rozvoj senzorů řízených počítačem enormně vzrostla v polovině let sedmdesátých, tedy relativně pozdě ve srovnání s vývojem počítačů a elektroniky, avšak o to dynamičtější. Toto období je považováno za první etapu vývoje chemických senzorů, která vyvrcholila v roce 1983 prvním Mezinárodním srazem držitelů chemických senzorů ve Fukuocce (Japonsko). Díky odlišným tradicím a rychlostem technologického vývoje byl dále pozorován rozdílný vývoj nových typů chemických senzorů v Evropě (nejvíce v Německu), Spojených státech amerických, Kanadě a Japonsku ¹.

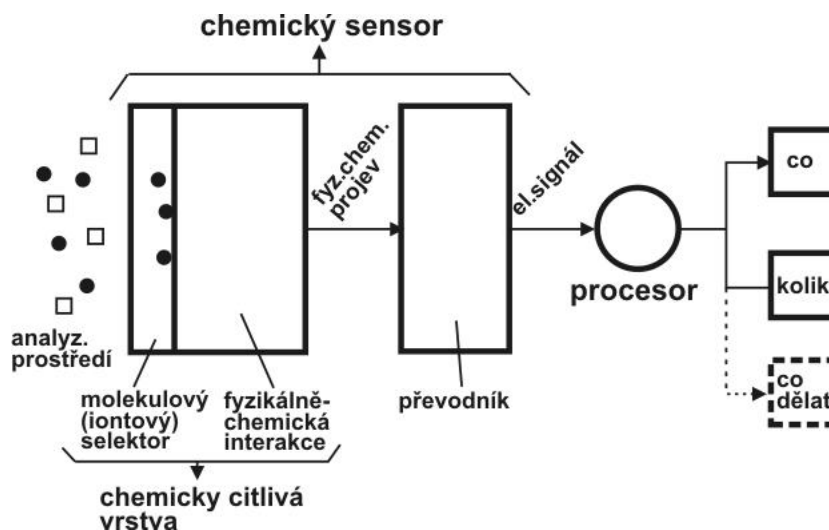
Potřeba senzorů v nejrůznějších odvětvích neustále vzrůstá. Uplatnění nacházejí např. v průmyslu – pracovníci jsou v zaměstnání vystavováni nepřehlednému množství nejrůznějších toxických chemikálií, ať už s krátkodobým či dlouhodobým efektem. Pochopitelně je třeba expozici co nejpřesněji monitorovat a vyhnout se či předcházet zdravotním problémům zaměstnanců. Další prostor k uplatnění senzorů tvoří kontrola a velikost vodních i atmosférických znečištění (kyselé deště, úniky těžkých kovů, kontrola odpadních vod, pesticidů, atd.), monitorování hazardu s explosivními plyny, kontroly spalování - ať už v domácnostech, průmyslových areálech či spalování automobilových motorů, v lékařství pro monitorování určitých chemických látek v krvi (např., alkohol, glukóza), tekutin a inhalovaných plynů.

2.2 Senzor

2.2.1 Senzor obecně

Senzor je funkční prvek, tvořící vstupní blok měřicího řetězce. Čidlo, pracovní elektroda, je v přímém styku s analyzovaným prostředím. To je jedna z hlavních nevýhod senzoru – způsobuje to totiž obtíže při udržování definované a reprodukovatelné aktivity povrchu elektrody a z tohoto důvodu řada analytiků z praxe elektrochemickým měřením nedůvěřuje. Tuto nevýhodu však lze překonat (viz rychle se vyvíjející výzkum chemicky modifikovaných elektrod). Je však zřejmé, že pro úspěšnou aplikaci elektroanalytických metod je nezbytná znalost elektrochemických principů a určitá zkušenost (oproti například spektrofotometrii).

Senzor, jako primární zdroj informace, snímá sledovanou fyzikální, chemickou nebo biologickou veličinu (citlivou selektivní vrstvou) a dle určitého definovaného principu ji transformuje na měřicí výstupní veličinu, nejčastěji elektrickou. Elektrický signál lze poté zpracovat dalšími obvody. Analyzované prostředí nám závěrem vyhodnotí procesor, určí jaká látka se v prostředí nachází, kolik jí je přítomno, případně jak se zachovat^{2,3}.



Obr.1: Obecné schéma chemického senzoru

2.2.2 Definice senzoru

Definice senzorů jsou v literatuře uváděny stovky, žádná z nich však není zcela přesná a žádná z nich není brána jako základní. Užívají se též jiná označení, jako např. čidlo, detektor, snímač, převodník. Výraz čidlo je také užíván pro označení citlivé části senzoru. Vypsat

všechny definice by přesáhlo rámeček bakalářské práce i mé schopnosti, proto uvádím jen některé z nich:

„Senzor je elektrický technický prvek nebo zařízení k přeměně fyzikální veličiny v elektrický signál, užívá se například v měřicí a regulační technice ke zjišťování stavu řízené soustavy⁴.“

„Senzor je funkční prvek tvořící vstupní blok měřicího řetězce, který je v přímém styku s měřeným prostředím. Pojem senzor je ekvivalentní pojmu snímač, převodník nebo detektor³.“

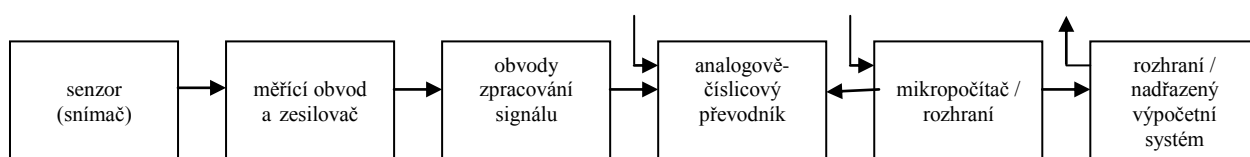
„Chemický senzor je převodník, který poskytuje přímo informaci o chemickém složení svého okolí. Je tvořen fyzikálním převodníkem a chemicky citlivou vrstvou⁵.“

Aktivní senzor je senzor, který se působením snímané veličiny chová jako zdroj energie.

Pasivní senzor - elektrickou veličinu je nutné nadále transformovat, na rozdíl od aktivního potřebuje napájení.

2.2.3 Měřicí řetězec

Základní blokové schéma měřicího řetězce je uvedeno na obrázku níže. Transformovaný elektrický signál vycházející ze senzoru je obvykle nutno zesílit. Při zesilování je důležité a nezbytné pro kvalitní výsledek zajištění dostatečného odstupu signálu od šumu senzoru a zesilovače a od parazitních signálů (elektrické, magnetické pole, zemní smyčky atd.), působících jak na senzor tak i na zesilovač. Tyto požadavky se realizují speciálními zapojeními zesilovačů, frekvenčním omezením signálu, modulací elektrických i neelektrických veličin nebo číslicovým zpracováním signálu. Další zpracování signálu je řešeno buď analogovými obvody nebo (po analogově-číslícovém převodu) číslicově. Právě ve zpracování elektrických signálů je podstatná výhoda v transformaci neelektrické veličiny na elektrickou, neboť se signály lze provádět libovolné matematické (derivace, násobení,...) a signálové (autokalibrace,...) operace. Analogový výstup je v nejjednodušším případě realizován „přímoukazujícím“ přístrojem nebo zapisovačem.



Obr.2: Měřicí řetězec⁶

Inteligentní senzor:

Inteligentní senzor, neboli „Smart Sensor“ je senzor, který obsahuje obvody pro zpracování, analýzu a unifikaci signálu v jednom jediném kompaktním provedení s citlivou částí (čidlem) senzoru. Některé senzory mají celý měřicí řetězec integrován na jediném čipu, většinou je ale z technologických nebo cenových důvodů citlivá část senzoru oddělena od mikroelektronické integrované části. Základními znaky inteligentního senzoru jsou: obousměrná komunikace, diagnostika, autokalibrace, korekce chyb ⁶.

2.2.4 Technické parametry senzorů

Chemický senzor by měl při měřeních poskytnout dostatečně spolehlivou informaci o přítomnosti a koncentraci analyzovaných látek. Proto je nutné při vývoji detekční techniky využívající nového senzoru (či modifikace nějakého běžného senzoru) sledovat určitá kritéria a popsat jeho základní provozní charakteristiky pro hodnocení měřícího systému. Tato kritéria popisují statické a dynamické vlastnosti senzoru.

Typické parametry charakterizující základní statické a dynamické vlastnosti senzorů:

Statické parametry:

citlivost
práh citlivosti
dynamický rozsah
reprodukovatelnost
rozlišitelnost
aktivní a multiplikativní chyby
linearita
parametry výstupu

Dynamické parametry:

parametry časové odezvy
časová konstanta
šíře frekvenčního pásma
frekvenční rozsah
rychlost číslicového přenosu
parametry šumu
rychlost odezvy ³

Citlivost

Citlivost a je definována jako poměr změny signálu ΔS ku změně koncentrace Δc , přičemž čím větší je změna signálu na co nejmenší změnu koncentrace, tím je senzor citlivější. Signál musí být dostatečně velký, aby šel dobře měřit a v ideálním případě by citlivost měla být po dobu životnosti senzoru konstantní. Je žádoucí, aby citlivost byla co největší.

Šum

Šum je změna měřené veličiny, která je způsobená jinými vlivy než analytem. U senzorů se odezva (tedy změna stavu na výstupu v důsledku kontaktu s analyzovaným prostředím) skládá ze signálu (změna způsobená analytem) a z několika složek šumu, které tvoří pozadí (základní linii). Šum oscilující kolem základní linie je charakterizován frekvencí a amplitudou a jak vyplývá ze statistického pojetí, je součet pozitivních a negativních výchylek šumu v dostatečně dlouhém časovém intervalu roven nule⁷. Je žádoucí, aby šum byl co nejnižší (ku poměru signálu).

Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce představuje nejnižší koncentraci sledované látky, kterou lze kvalitativně postřehnout, mez stanovitelnosti pak nejnižší koncentraci, kterou lze kvantitativně stanovit. Mez detekce (C) se nejčastěji definuje jako koncentrace, pro niž je signál roven součtu šumu a trojnásobku standardní odchylky šumu. Hodnota meze detekce klesá se vzrůstajícím poměrem signálu k šumu.

Selektivita měření

Selektivita měření vyjadřuje schopnost senzoru reagovat na určitou látku nebo skupinu látek bez interference ostatních látek přítomných ve sledovaném systému. Senzor, jehož odezvu způsobí pouze jeden analyt, se nazývá specifický. Úplná specifická je však nedosažitelná a v praxi požadavky na selektivitu závisejí na účelu měření.

Linearita

Grafická závislost signálu na koncentraci se může měnit pro různé intervaly koncentrace; je však žádoucí, aby byla v co nejširším intervalu koncentrace lineární. Chyba linearit je pak dána odchylkou od ideální lineární charakteristiky. Je volitelná a je zřejmé, že zvolením větší chyby dochází k rozšíření specifikovaného lineárního dynamického rozsahu, nikoli však k linearizaci odezvy detektoru. Pro popis charakteru kalibrační závislosti jsou důležité dva pojmy - dynamický rozsah a lineární dynamický rozsah. Dynamický rozsah je interval koncentrace, ve kterém detektor reaguje změnou odezvy na změnu koncentrace a lineární dynamický rozsah je ta část dynamického rozsahu, ve kterém je tato změna odezvy na změnu koncentrace lineárně závislá⁷.

Časová konstanta, rychlost odezvy

Časová konstanta je jedna z nejdůležitějších charakteristik dynamických vlastností. Pro exponenciální průběh časové odezvy je definována jako čas, který uplyne od počátku změny signálu do dosažení 63,2% jeho maximální hodnoty po skokové změně koncentrace analytu, lze ji určit i pomocí tečny. Dynamické vlastnosti senzoru lze také vyjádřit pomocí T_{50} nebo T_{90} , což jsou časy, které uplynou od počátku změny signálu po dosažení 50% resp. 90% maximální hodnoty signálu⁸. Tento údaj se nazývá rychlost odezvy. Pro některé typy senzorů bývá užitečné určení doby stabilizace T_s , definované jako čas od počátku změny do ustálení nové hodnoty signálu.

2.2.5 Typy senzorů

Roztřídění senzorů je možné z nejrůznějších hledisek. Patrně nejzákladnější rozdělení je na senzor chemický a senzor biologický. Biologický senzor není o nic méně zajímavý a dodnes není zcela rozřešen. Je poměrně citlivý a částečně selektivní, nejdůležitější čidla jsou zraková a čichová. Tato bakalářská práce však biologickému senzoru není věnována.

Chemické senzory můžeme dělit nejrůznějšími způsoby, například:

- Dle měřené veličiny: senzory teploty, tlaku, průtoku, optických a mechanických veličin, chemické a biologické senzory, senzory elektrických a magnetických veličin atd.
- Dle fyzikálního principu: senzory odporové, indukčnostní, indukční, kapacitní, magnetické, piezoelektrické, pyroelektrické, optické, chemické, biologické atd.
- Dle styku senzoru s měřeným prostředím: bezdotykové a dotykové
- Dle transformace signálu: aktivní, pasivní
- Dle použité technologie: elektromechanické, mechanické, pneumatické, elektrické, elektronické, polovodičové, mikroelektromechanické, optoelektronické atd.
- Dle výstupu: analogový, číslicový, dvoustavový

Jiný způsob rozřazení typů senzorů mechanických veličin:

Senzory polohy

Odporové senzory polohy jsou založeny na použití odporových potenciometrů s pohyblivým kontaktem – jezdcem (z kovu, rtuti či elektrolytu), mechanicky ovládaným měřenou veličinou. Pohyby jezdce jsou nejčastěji rotační (měření úhlového posunutí), dále přímočaré (měření polohy nebo lineárního posunutí) či spirálové. Dle tvaru kostry vinutí se dělí na

lineární (navinuté na proužku izolantu o stejné výšce) a profilové (ty lze použít pro realizaci nelineárních závislostí přenosu na poloze jezdce). Dle materiálu odporové dráhy se dělí na kovové a nekovové, ty pak dále na uhlíkové, vodivé plastické materiály, fermežové (keramika + kov) a elektrolytické. Rozlišovací schopnost potenciometrických senzorů polohy je nejvyšší u konstrukcí s odporovou drahou, tvořenou jednoduchým odporovým drátem a posuvným jezdce.

Indukčnostní senzory jsou pasivní senzory, v nichž je měřená veličina převáděna na změnu indukčnosti (jedna cívka, tzv. tlumivkové senzory) nebo vzájemné indukčnosti (nejméně dvě cívky, tzv. transformátorové senzory). Magnetický obvod senzorů je otevřený či uzavřený, uspořádání jednoduché či diferenciální.

Kapacitní senzory jsou vhodné pro měření veličin ovlivňujících kapacitu kondenzátoru, tj. geometrii elektrod a permitivitu prostoru, v němž se uzavírá elektrické pole kondenzátoru. U kontaktních kapacitních senzorů je měřený objekt spojen s pohyblivou elektrodou, která je součástí senzoru. Bezkontaktní kapacitní senzory detekují přítomnost objektů z deformace elektrického pole.

Optické senzory polohy – k měření posuvu nebo polohy lze využít jakoukoli polohou nebo posuvem ovlivněnou závislost mezi výstupní veličinou detektoru a parametry zdroje optického záření. Poloha (posuv) objektu může vyvolat změnu polohy zdroje optického záření, zastínění světelného toku, změnu úhlu paprsku zdroje, interferenci zdrojového a odraženého paprsku. Realizace těchto principů představují základní typy optoelektronických senzorů polohy.

Senzory vibrací – kmitavým pohybem se rozumí časová změna polohy vybraného bodu na objektu vzhledem k referenčnímu bodu. K přímému měření okamžitých hodnot polohy je tedy obecně možné použít senzory polohy. V tomto případě jde o relativní senzory kmitavého pohybu, jelikož je určována poloha relativně k pevnému vztažnému bodu. Toto měření pochopitelně nelze realizovat v případě, kdy v okolí kmitajícího objektu nelze najít pevný vztažný bod. Zde se tedy používají absolutní senzory kmitavého pohybu – vztažný bod je vytvořen uvnitř senzoru za jistých dynamických podmínek³.

Senzory mechanického napětí a síly

Senzory mechanického napětí neboli tenzometry

Přímé měření mechanického napětí není prakticky možné jinak, než využitím jeho závislosti na deformaci. Patří sem například strunové tenzometry (základem je závislost vlastní frekvence struny na síle strunu napínající), odporové tenzometry (zde se jedná o změnu

odporu vodiče při deformaci – tahem se způsobí nejen geometrické, ale i mikrostrukturální změny materiálu).

Senzory síly a hmotnosti

Principem převážné většiny senzorů síly a tíhy je převod síla – deformace – fyzikální účinky deformace. Deformační členy jsou klíčovým elementem senzorů síly, převádějí deformace vyvolané silou na hodnoty snadno měřitelné senzory mechanického napětí – téměř výhradně odporovými tenzometry. Geometrie pružných členů je podřízena těmto zásadám: směrovost (tj. co největší poměr poddajnosti ve směru měřené síly k poddajnosti ve směru rušivých sil), převod měřené veličiny na deformace opačných znamének, transformace měřené deformace na hodnoty v rozsahu linearity použitých tenzometrů a ochrana proti přetížení. Mezi senzory síly s přímým převodem deformace patří piezoelektrické, magnetoelastické, rezonanční a fotoelastické senzory.

Senzory tlaku

Tlak (p) je definován poměrem dF/dS , kde dF je element síly a dS element plochy. S výjimkou vakua je vždy možné vystavit působení tlaku známou plochu, lze tedy převést měření tlaku na měření síly. Proto si jsou principy senzorů tlaku a sil podobné, konstrukčním provedením se však mohou značně rozlišovat. Do této skupiny patří deformační senzory tlaku membránové (nejpoužívanější), trubicové, kapacitní senzory tlaku, piezoelektrické senzory tlaku, rezonanční senzory tlaku⁶.

Senzory průtoku a hladiny

Senzory průtoku určují objemový průtok tekutiny, protečené zvoleným průřezem za jednotku času. Předpokládá se znalost a stálost hustoty tekutiny. Proudění je laminární nebo turbulentní (větší rychlost, menší viskozita). Patří sem plováčkové senzory průtoku, rychlostní senzory průtoku, dávkovací senzory, senzory hmotnostního průtoku s Coriolisovou silou a tepelné senzory hmotnostního průtoku.

Senzory hladiny – Hladina kapalin nebo sypkých látek v nádobách se stanovuje v zásadě specializovanými senzory polohy nebo senzory snímajícími fyzikální účinky skladované látky. Zástupcem jsou například radarové hladinoměry či senzory pro spojitá a nespojitá měření³.

Senzory tepelných veličin

Teplotní stupnice je definována na základě trojného bodu vody. Senzory teploty dělíme na dotykové a bezdotykové.

Odporové kovové senzory teploty, jejichž principem je závislost odporu kovu na teplotě. Ve většině případů odpor kovu se zvyšující se teplotou roste. Nejrozšířenější jsou platinové, dále Ni, Cu, Mo nebo pro extrémně nízké teploty slitiny.

Termistory se dělí na amorfnní a polykrystalické. Tepelný rozsah je rozdílný dle použitého materiálu.

Polovodičové monokrystalické senzory teplot se vyrábí z křemíku, germania, india aj. a jejich slitin. Sériově se vyrábí Si senzory.

Termoelektrické senzory teploty jsou založeny na převodu tepelné energie na elektrickou.

Senzory infračerveného záření členíme dle interakce fotonů s materiálem na senzory tepelné a kvantové. U tepelných dochází při absorpci fotonů k oteplení citlivé části senzoru a pohlcená energie se vyhodnocuje nepřímou přes senzory teploty. Nejčastěji se používají termočláňkové baterie, bolometry a pyroelektrické senzory.

Senzory ionizujícího záření

Plynové detektory jsou založeny na ionizaci plynu po dopadu ionizujícího záření. Jediná částice tak vytvoří několik iontových párů, které je možno separovat v elektrickém poli. Základem je systém dvou izolovaných elektrod, umístěných ve válcovém plášti, naplněným plynem. Vlivem ionizujícího záření se nevodivý plyn stává vodivým. Vzniklý elektrický proud se rovná elektrickému náboji odevzdanému ionty za jednu sekundu. Dle intenzity elektrického pole mezi elektrodami se dělí plynové detektory na ionizační komory, proporcionální detektory, Geiger-Müllerovy detektory.

Scintilační detektory transformují absorbovanou energii ionizujícího záření na energii vyzářených fotonů ve viditelné nebo ultrafialové oblasti elektromagnetického vlnění. Scintilátor je obvykle spojen s fotonásobičem, který emitované fotony převede na elektrický impulsní signál.

Polovodičové detektory jsou srovnatelné s ionizačními komorami s tím, že místo plynné fáze je použit polovodič. Účinkem ionizujícího záření dochází v polovodiči ke generaci párů elektron – díra a tím ke získání informace o elektrickém spektru záření. V porovnání se scintilačními detektory je zapotřebí asi padesátkrát menší energie, další předností je malý dosah dopadajících elektronů v závislosti na jejich energii, takže k zabrzdění detekovaných částic postačí detektory o značně menších rozměrech ⁶.

Chemické senzory a biosenzory

Jsou citlivé na biologický materiál – např. na enzym. Klasická laboratorní technika pro laboratorní analýzu je velmi dokonalá, ale pro velké rozměry, náročnou obsluhu a vysokou pořizovací cenu není vhodná pro přímé nasazení do průmyslových aplikací. Miniaturní chemické senzory, masově vyráběné, nacházejí vzhledem k nízké ceně a vysoké citlivosti široké pole působnosti. Jejich využití je v prostředích s hrozícím výskytem výbušných plynů, při monitorování emisí, při analýze odpadních i užitkových vod atd. Biosenzory se používají v potravinářském průmyslu, k detekci biologických bojových látek a v lékařské technice. Patří sem senzory založené na fyzikálním, fyzikálně - chemickém principu, optické a optoelektronické chemické senzory a senzory vlhkosti plynu ⁶.

2.2.6 Kapacitní senzory

Kapacitní senzory jsou, jak jejich název napovídá, určeny k měření veličin kapacity kondenzátoru ovlivňujících. Mezi tyto veličiny řadíme plochu S a vzdálenost elektrod d (tedy geometrii elektrod) a permitivitu (vyjadřuje vliv látky na elektromagnetické pole) prostoru ε , v němž se uzavírá elektrické pole kondenzátoru.

Kapacitu senzoru lze snadno vypočítat jedině předpokládáme-li homogenní pole mezi elektrodami. Pokud pole není homogenní, je zapotřebí použít komplikované metody pro výpočet elektrického pole. Tvar pole se navíc mění s pohybem elektrod. Přesný výpočet kapacity senzoru má však velký praktický význam – odstraňuje nutnost cejchování a usnadňuje návrh senzoru. Princip tohoto typu senzorů se opírá o skutečnost, že kapacita mezi dvěma objekty je určena pouze rozdílem potenciálů mezi nimi a vzájemně vázaným nábojem – nezáleží tedy na přítomnosti ostatních vodivých objektů v sousedství.

Základní podmínkou správné činnosti kapacitních senzorů je vyloučení vlivu tzv. parazitních kapacit přívodů od senzoru k měřicímu obvodu. Jejich škodlivý účinek spočívá ve zmenšení citlivosti (roste neproměnná kapacita) a v zavedení chyby při změnách polohy. Nejjednodušší obrana vůči parazitním kapacitám je zkrácení přívodů na minimum – nejlépe umístit měřicí obvod přímo do senzoru. To však často není možné (např. kvůli vysoké teplotě okolí senzoru). Parazitní kapacity u přívodů konečných délek je nutné vyloučit speciálními měřicími obvody. Naopak výhodou těchto snímačů je jejich malá závislost na teplotě.

Snímače s proměnnou délkou vzduchové mezery se používají pro měření délek asi od desetin mikrometru po desetiny milimetru. Snímače s proměnnou plochou se používají k měření velkých přímočarých posuvů asi od 1 cm a úhlu do 270°C. Snímače s proměnnou

permitivitou se používají na měření vlhkosti tuhých a sypkých materiálů a na měření tloušťky izolačních materiálů^{3,9}.

2.3 Teorie chyb

Výsledkem experimentu je údaj, který může být veličinou kvalitativní nebo kvantitativní, přičemž kvalitativní veličiny lze dále rozdělit na nominální nebo ordinální. Nominální hodnoty lze označit názvem či symbolem, ale nelze je seřadit; ordinální seřadit lze, ale nelze jim přiřadit číselnou hodnotu. Kvantitativní veličiny můžeme vyjádřit číselně v určitých jednotkách a toto vyjádření se provádí měřením, přičemž:

„Měření je určování velikosti fyzikálních veličin (srovnáváním se stanovenou mírou) různými měřidly, měřicími přístroji a zařízeními a různými metodami. Měření umožňuje lépe poznat přírodu a její zákony, ověřovat výsledky teoretických úvah a výpočtů a sledovat funkci zařízení^{4,10}.“

Výsledek měření může být (a také bývá) zatížen chybou. „Chyba je rozdíl skutečné hodnoty nějaké veličiny a hodnoty zjištěné měřením či pozorováním. Je to doprovodný jev každého měření, vznik a velikost závisí na druhu měřeného objektu, prostředí, přístroji a lidském činiteli⁴.“

Vyhodnocení přesnosti měření, tedy chyb, musí obsahovat každý uznaný výsledek měření. Přesnost neboli exaktnost měření vyjadřuje těsnost shody mezi výsledkem měření a konvenčně pravou hodnotou měřené veličiny. Pravá hodnota charakterizuje veličinu definovanou za podmínek existujících v daném okamžiku. Poněvadž je pravá hodnota veličiny pojem ideální a obecně nemůže být poznána, nahrazuje se pravá hodnota konvenčně pravou hodnotou. Tato je obecně uvažována jako dostatečně blízká pravé hodnotě, aby jejich rozdíl bylo možno v daném případě pokládat za nevýznamný.

Absolutní chyba měření je definována vztahem:

$$\Delta_{(X)} = X_N - X_S,$$

kde X_N je naměřená hodnota a X_S konvenčně pravá hodnota.

Častěji se ovšem používá relativní chyba, která je dána vztahem:

$$\delta_{(X)} = \Delta_{(X)} / X_S \cdot 100\%.$$

Většinou nás zajímá, v jakých mezích leží pravá hodnota měřené veličiny, což se obvykle udává nejistotou výsledku měření. Nejistota výsledku může být charakterizována tzv. největší možnou chybou výsledku. Ta je dána tolerancemi měřících přístrojů, tolerancemi použitých etalonů (standardů), popř. i jiných prvků, náhodnou složkou chyby a rušivými vlivy. Stanovit můžeme vždy jen absolutní hodnotu nejvyšší možné chyby absolutní $|\Delta_{max(X)}|$ nebo relativní $|\delta_{max(X)}|$. K posouzení vlivu tolerancí členů měřícího systému na přesnost měření používáme největší možnou chybu, kterou označujeme $|\Delta_{T(X)}|$ a $|\delta_{T(X)}|$. Za celkovou největší možnou chybu považujeme součet největší možné chyby dané tolerancemi přístrojů a etalonů s tzv. krajní chybou určenou vyhodnocením náhodných chyb.

Kromě chyb přístrojů a etalonů, které určují největší možnou chybu, je nutno uvažovat dále chyby metody a chyby způsobené rušivými vlivy. Chyba metody Δ_m nebo δ_m vzniká tím, že se při výpočtu měřené veličiny neuvažují všechny známé vlivy (např. spotřeba přístrojů), nebo tím, že se pro zrychlení měření zjednodušují výsledné vztahy. Tato chyba patří mezi korigovatelné a systematické, proto můžeme většinou určit její velikost, příp. znaménko. Chyby rušivými vlivy vznikají působením různých rušivých činitelů v měřícím obvodu, jejich odstranění, popř. korigování je zpravidla velmi obtížné⁹.

2.3.1 Klasifikace chyb

Obecně rozeznáváme chyby náhodné, chyby systematické a chyby hrubé. Výsledky měření nebo kvantitativních analýz mohou být zatíženy všemi zmíněnými, či jen některými z nich.

Systematická chyba je složka chyby, která při více měřeních téže veličiny zůstává stálá nebo se předvídatelným způsobem mění. Mají tedy pravidelný charakter. Vznikají buď použitím nesprávné experimentální techniky nebo nesprávným používáním správné laboratorní techniky.

Náhodná chyba je složka chyby měření, která se při více měřeních téže veličiny nepředvídatelně mění. Vyskytují se nepravidelně, mohou mít kladné či záporné znaménko a bývají malé, takže nezkrslují výsledky oproti skutečné hodnotě. Na rozdíl od systematické chyby nelze náhodnou chybu odstranit korekcí.

Hrubá chyba vzniká jako důsledek nedopatření nebo malé pečlivosti pracovníka. Bývají jimi zatíženy jednotlivé výsledky z celého souboru dat¹⁰.

Určení systematické chyby:

Systematické chyby, jak již bylo uvedeno, se při opakovaném měření prováděného za dosažitelně shodných podmínek projevují stále stejně nebo se mění podle určité zákonitosti. Teoreticky můžeme tyto chyby eliminovat buď zavedením početních korekcí při zpracování výsledků měření nebo úpravou měřicího systému, tj. odstraněním příčiny vzniku chyby, či zavedením korekční veličiny. Prakticky jsou však systematické chyby korigovatelné jen tehdy, známe-li příčiny a zákonitosti jejich vzniku nebo můžeme-li je alespoň dosti spolehlivě a jednoduše zjistit kontrolním měřením. Korekce se tedy rovná předpokládané systematické chybě s opačným znaménkem.

V praxi se setkáváme i se systematickými chybami, které mohou být značně velké a přitom nejsou korigovatelné. Nemáme-li k dispozici přesnější kontrolní metodu měření a nelze-li ani teoretickým rozbořem bezpečně zjistit systematické chyby, nemůžeme nijak zjistit přítomnost ani velikost těchto chyb. Může se stát, že je systematická chyba i její velikost známá, ale korekce nejde provést pro velkou obtížnost a komplikovanost postupu. Zjišťování systematických chyb je tedy velmi důležitou, avšak často dosti obtížnou úlohou.

Máme-li možnost určit konvenčně pravou hodnotu měřené veličiny X_S (stanovením jiným měřicím zařízením s mnohem menší chybou měření), zjistíme systematickou chybu měřicího přístroje nebo celého systému tím, že provedeme větší počet pozorování za stejných podmínek. Získáme hodnoty, které vlivem náhodných chyb nebudou stejné. Při velkém počtu pozorování se aritmetický průměr blíží střední hodnotě základního souboru měření. Aritmetický průměr, tzv. výběrový průměr:

$$X = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i ,$$

kde x_i je výsledek i -tého pozorování. A je-li X_S konvenčně pravá hodnota měřené veličiny, pak je systematická chyba dána vztahem:

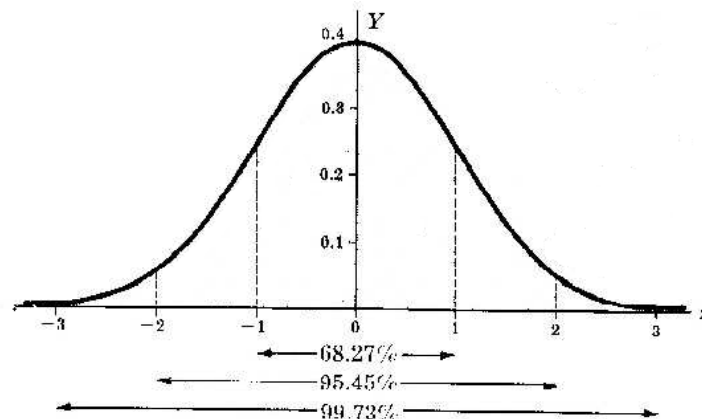
$$\Delta_{\text{sys}(X)} = X - X_S.$$

Určení náhodné chyby:

Běžnou metodou analýzy těchto chyb je opakování měření při dosažitelně stejných podmínkách a zpracování výsledků metodami matematické statistiky. V běžné praxi se náhodné chyby objevují hlavně tam, kde se uplatňuje mnoho těžko kontrolovatelných

proměnných rušivých vlivů. Zpravidla se předpokládá normální zákon rozdělení náhodných chyb (tj. Laplaceův-Gaussův zákon).

Křivka rozdělení normálního zákona má známý zvonovitý tvar.



Obr.3: Gaussova křivka ¹⁴

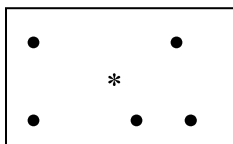
Zde je nezbytné si uvědomit, že křivka neprotíná osu z, proto je teoreticky možná sebevětší náhodná chyba. Určujeme tedy interval, v němž leží naměřená hodnota s určitou pravděpodobností a dává tak dostatečnou záruku daného výsledku ⁹.

Přesnost a správnost

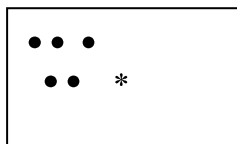
Podle chyb, které zatěžují výsledky, rozlišujeme jejich přesnost a správnost.

Správné výsledky jsou takové, které se v průměru dobře shodují se skutečnou hodnotou, tj. jsou zatíženy jen náhodnými chybami. Přesné výsledky se vzájemně dobře shodují, ale mohou se od skutečné hodnoty lišit o soustavnou chybu. V praxi nelze vždy jednotlivé druhy chyb bezpečně odlišit, protože je mezi nimi spojitý přechod ¹⁰.

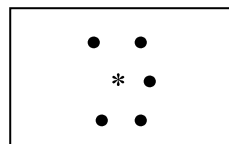
Přesnost a správnost jsou na sobě nezávislé. Soubor hodnot může být správný pokud jde o průměrnou hodnotu (**obr. 1A**), ale jednotlivé hodnoty vykazují velký rozptyl (nedostatek přesnosti). Jiný soubor dat (**obr. 1B**) se skládá z hodnot s malým rozptylem (dobrá přesnost), ale jejich průměrná hodnota se značně liší od skutečné (očekávané) hodnoty (výsledek je přesný, ale nesprávný). Cílem metody měření je, aby soubor získaných dat byl jak přesný, tak správný (**obr. 1C**).



1A dobrá správnost,
špatná přesnost



1B špatná správnost,
dobrá přesnost



1C dobrá správnost,
špatná přesnost

Obr.4: Názorná ukázka přesnosti a správnosti ¹¹

Chyby jsou závažnou, ale nikoli jedinou složkou neurčitosti výsledků měření. Některé problémy, které nemohla vyřešit teorie chyb, založená pouze na pravděpodobnostním přístupu, vyřešila v poslední době teorie informace., přičemž teorie informace je systematický soubor poznatků o zákonitostech přenosu a zpracování informací.

Opakovatelnost měření

Opakovatelnost jest těsnost shody mezi výsledky měření téže měřené veličiny v případě, že jednotlivá měření jsou realizována stejným operátorem dvakrát a vícekrát na stejném měřicím zařízení podle stejné metodiky měření a na stejném výrobku. Opakovatelnost lze vyjádřit pomocí směrodatné odchylky výsledků opakovaných měření stejného znaku jakosti ¹².

2.3.2 Matematická statistika

Statistika je věda a postup jak rozvíjet lidské znalosti použitím empirických dat. Je založena na matematické statistice, která je větví aplikované matematiky. Do praxe statistiky patří plánování, sumarizace a analýza nepřesných pozorování. Cílem statistiky je najít „nejlepší“ informace z dostupných dat, proto ji někteří autoři označují jako součást teorie rozhodování.

Náhodný výběr je hodnota náhodné veličiny v řadě n nezávislých opakování experimentu. Musí splňovat dvě základní podmínky: být reprezentativní, tj. každý prvek základního souboru musí mít stejnou pravděpodobnost, že se dostane do výběru a jednotlivé prvky výběru na sobě musí být nezávislé. Není důležité, zda je základní soubor, z něhož výběr provádíme, reálný nebo hypotetický.

Statistický odhad:

Protože je statistický odhad náhodná veličina, může se jeho hodnota, určená z náhodného výběru rozsahu n , lišit od skutečné hodnoty odhadovaného parametru. K posuzování vlastností odhadů slouží tato kritéria:

- Konzistentnost: Odhad je konzistentní, jestliže s rostoucím rozsahem výběru se zmenšuje rozdíl mezi odhadem a skutečnou hodnotou parametru.
- Nestrannost: Odhad je nestranný, když při opakovaných výběrech kolísá jeho hodnota symetricky, stejně na obě strany kolem teoretické hodnoty parametru. Takový nestranný odhad ani při malém n soustavně nepodhodnocuje ani nenadhodnocuje odhadovaný parametr.
- Vydatnost: Odhad je vydatný, když se jeho rozptyl okolo skutečné hodnoty parametru rychle zmenšuje s rostoucím rozsahem výběru n .
- Robustnost: Odhad je robustní, není-li příliš závislý na malých odchylkách od předpokládaného rozdělení pravděpodobnosti.

Statistický odhad může být bodový nebo intervalový.

Bodový odhad je dán jediným číslem. Může to být tedy libovolná, náhodně zvolená hodnota x_i . Takový odhad ale není vydatný ani robustní a nemusí být ani nestranný. Lepším odhadem je medián, tj. střední hodnota z výběru seřazeného podle velikosti. medián je nestranný a robustní odhad, ale není vydatný (vydatnost závisí na rozsahu výběru).

Nejčastěji používaným odhadem očekávané hodnoty jsou různé průměry, nejběžnější pak aritmetický:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Je to nestranný, vydatný odhad očekávané hodnoty, který skoro úplně odstraňuje vliv náhodných chyb, není však (zejména pro menší n) příliš robustní. Toto jde obejít např. výpočtem mediánu i aritmetického průměru. Pokud se hodnoty shodují či jsou si blízko, uvádíme jako odhad aritmetický průměr. Pokud jsou si hodnoty mediánu a aritmetického průměru vzdálené, přesvědčíme se, zda krajní hodnoty nejsou odlehlé a příp. je vyloučíme.

Dalším odhadem je např. vážený průměr – ten umožňuje jednotlivým výsledkům přiřadit různou „váhu“ w_i – těm více vzdáleným od mediánu přiřadí menší váhu než těm, které jsou mu blíže:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}.$$

Jiným odhadem jsou směrodatná odchylka (konsistentní, nestranný, dosti vydatný odhad):

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}.$$

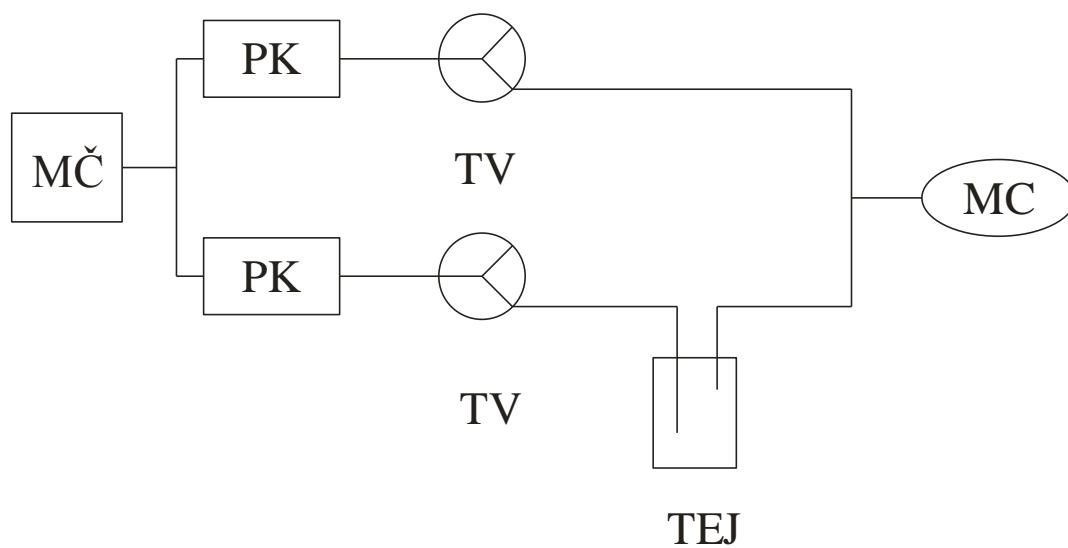
Intervalový odhad, na rozdíl od bodového, vyjadřuje i přesnost, s jakou byl odhad určen. Proto je často výhodnější určit interval spolehlivosti ($L_{1,2}$), ve kterém leží odhadovaná hodnota s vysokou, předem zvolenou pravděpodobností. Interval spolehlivosti je tím širší, čím je větší pravděpodobnost, že v něm leží správná hodnota ¹⁰.

3. Experimentální část

3.1 Měření produkce zdroje

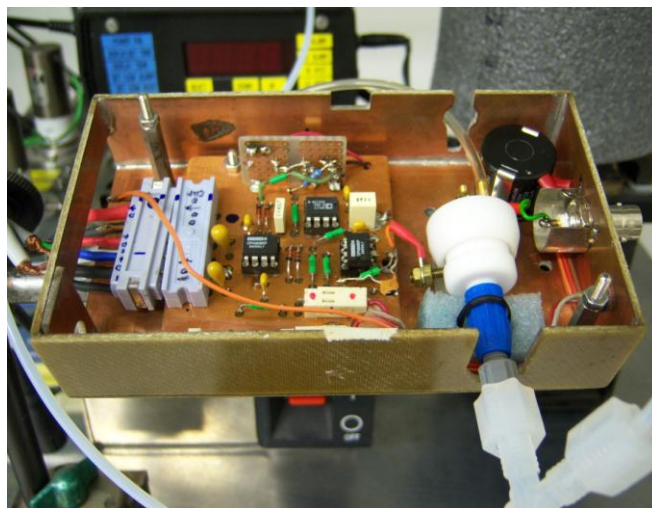
Vztah mezi úbytkem hmotnosti vzorku a časem jsem zjišťovala gravimetricky. Pozorovala jsem, zda je tato závislost lineární, tedy zda po stejných časových úsecích ubývá konstantní hmotnost vzorku. Úbytek hmotnosti vzorku je úměrný koncentraci nasycených par. Vzorky jsem vážila v upravené promývací nádobě, termostat byl nastaven na 15°C s max. odchylkou ± 0,2°C, mass flow controller (měřič průtoku) nastaven na 43 ml. min⁻¹. K měření jsem použila čtyři kapalně vzorky – aceton, chloroform, *n*-hexan a toluen, které jsem nechala po dobu pěti hodin probublávat vzduchem. Po třicetiminutových intervalech jsem zaznamenávala úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků. Výsledkem mého měření je kalibrační graf s kalibrační rovnicí, jejíž parametry byly vyčísleny regresní analýzou.

3.2 Vlastní aparatura



Obr.5: Schéma aparatury . MČ – membránové čerpadlo, PK – průtokový kontrolér, TV – třícestný ventil, TEJ – termostatová evaporační jednotka, MC – měrná cela

Vysokofrekvenční vodivostní senzor



Obr.6: Aparatura pro produkci definované koncentrace analytu v plynné fázi

Obr.7: Vysokofrekvenční vodivostní senzor

3.3 Použité chemikálie:

- aceton p.a. Lachema Brno, Česká republika
- chloroform p.a. Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika
- *n*-hexan 99% Labscan Ltd, Dublin, Irsko
- toluen p.a. Penta, Chrudim, Česká republika

3.4 Statistická vyhodnocení

Opakovatelnost

U všech grafů (12) odezvy vysokofrekvenčního vodivostního senzoru při určitých frekvencích (50 kHz, 100 kHz, 200 kHz) byl proveden nejprve Deanův a Dixonův test odlehlosti výsledků. Za použití seřazených výsledků jsem určila:

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad \text{a} \quad Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R},$$

kde x_n = nejvyšší odezva senzoru při daném měření

x_1 = nejnižší odezva senzoru při daném měření

R = rozpětí hodnot

Výsledky jsem porovnala s kritickou hodnotou Q_α , kterou jsem našla v tabulce pro dané n a $\alpha = 0,05$ (tzn. koeficient spolehlivosti 95). Bylo-li dané Q_n nebo $Q_1 \geq Q_\alpha$, byl testovaný výsledek odlehlý a proto vyloučen¹³.

Interval spolehlivosti

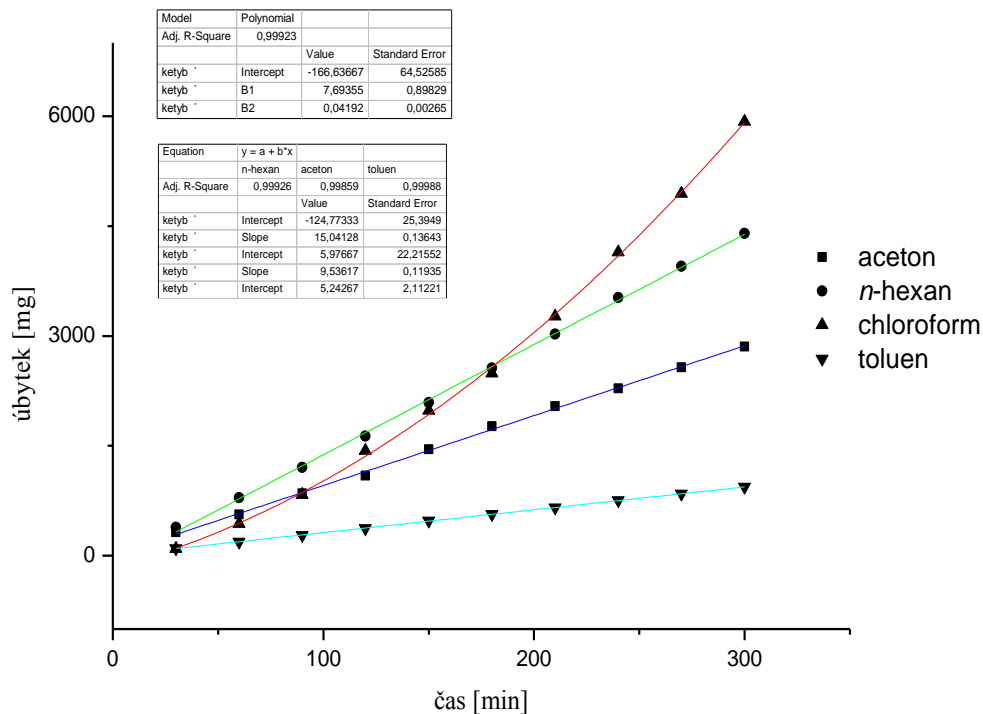
Interval spolehlivosti za použití rozpětí podle Dixona a Deana:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm K_n R,$$

kde K_n je koeficient (tabelovaný pro dané n a hladinu významnosti)¹³.

4. Výsledky

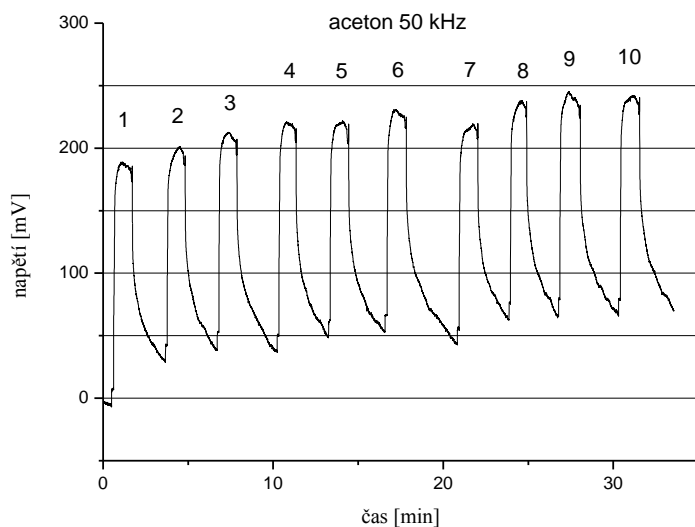
4.1 Měření produkce zdroje



Obr.8: Závislost úbytku hmotnosti kapaliny na čase, proměřeno při 15°C

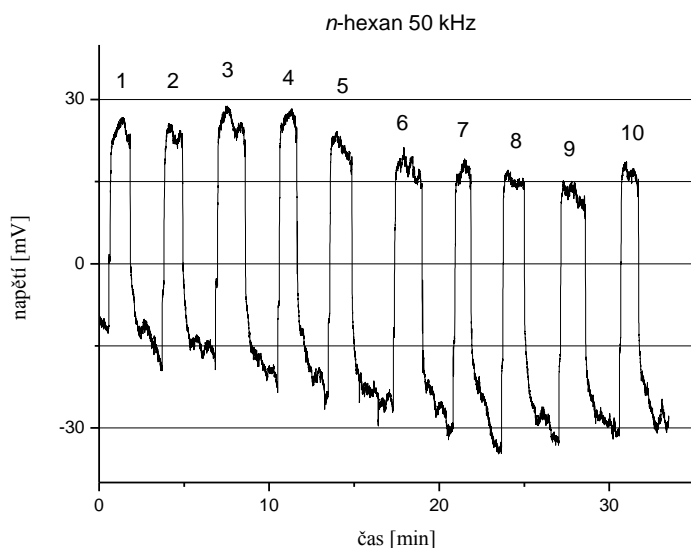
Kalibrační křivky závislosti úbytku kapaliny na čase (obr.8) jsou pro acetone, *n*-hexan a toluen lineární, závislost pro chloroform je nelineární. Důvodem je nižší výška sloupce kapaliny v TEJ, vztah mezi úbytkem kapaliny a časem závisí na hydrostatickém tlaku.

4.2 Odezva senzoru na páry rozpouštědel při 50 kHz



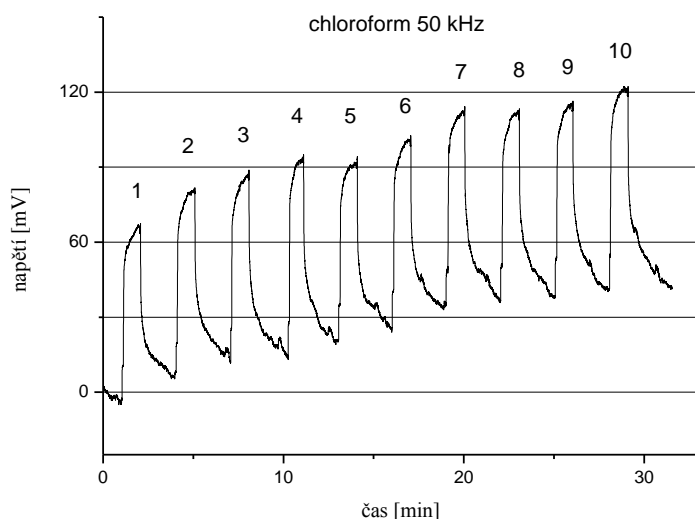
Obr.9: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry acetonu při 50 kHz
Průměrná hodnota 174,06 mV, směrodatná odchylka 6,086 mV, $L_{1,2} \pm 4,324$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry acetonu při frekvenci 50 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.9). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Senzor se jevil pro páry acetonu jako vysoce sensitivní.



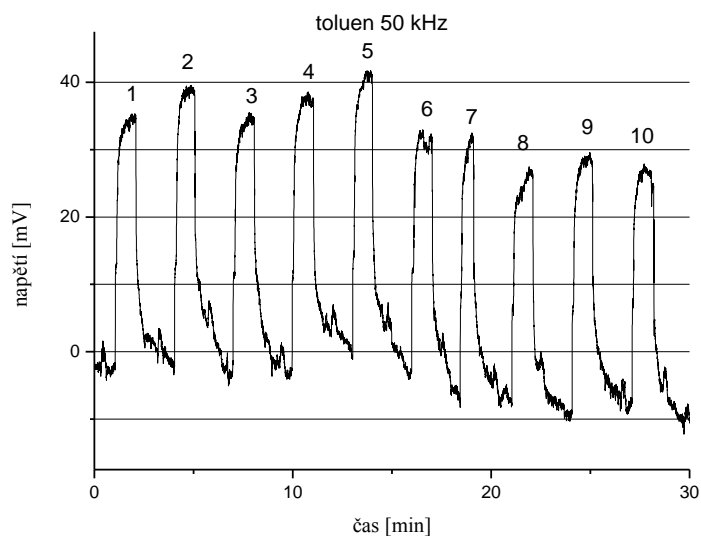
Obr.10: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry *n*-hexanu při 50 kHz
Průměrná hodnota 46,73 mV, směrodatná odchylka 3,524 mV, $L_{1,2} \pm 2,760$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry *n*-hexanu při frekvenci 50 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.10). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Senzor se jevil pro páry *n*-hexanu jako podstatně méně senzitivní než pro páry acetonu při stejné frekvenci.



Obr.11: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry chloroformu při 50 kHz
Průměrná hodnota 72,85 mV, směrodatná odchylka 3,685 mV, $L_{1,2} \pm 3,105\text{mV}$

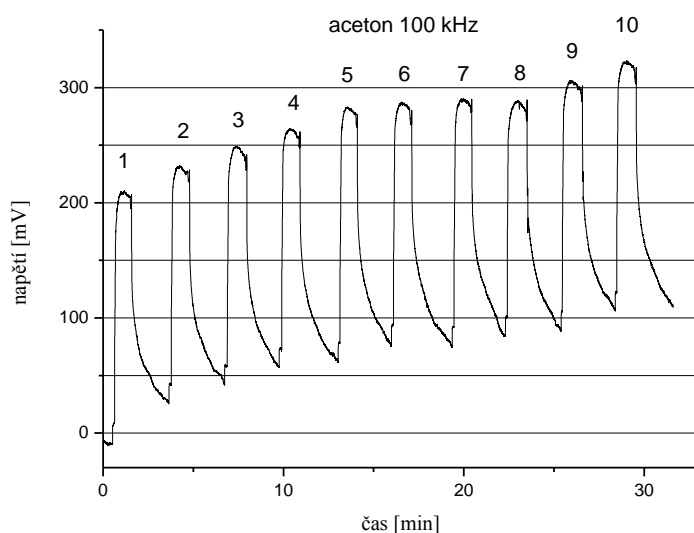
Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry chloroformu při frekvenci 50 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.11). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti.



Obr.12: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry toluenu při 50 kHz. Dle Deanova a Dixonova testu odlehlých výsledků byl pík č. 8 vyloučen. Průměrná hodnota 37,60mV, směrodatná odchylka 2,101 mV, $L_{1,2} \pm 3,105\text{mV}$

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry acetonu při frekvenci 50 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.12). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu byl vyřazen pík č.8. Poté byla z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti.

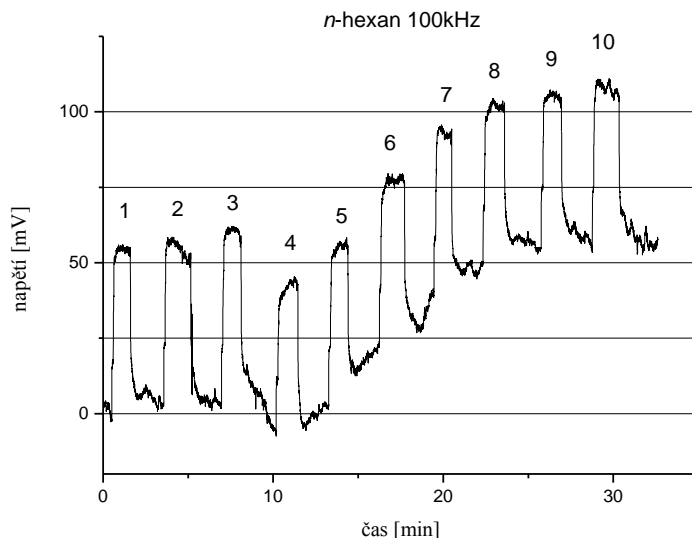
4.3 Odezva senzoru na páry rozpouštědel při 100 kHz



Obr.13: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry acetonu při 100 kHz. Průměrná hodnota 208,06 mV, směrodatná odchylka 5,680 mV, $L_{1,2} \pm 3,933\text{mV}$

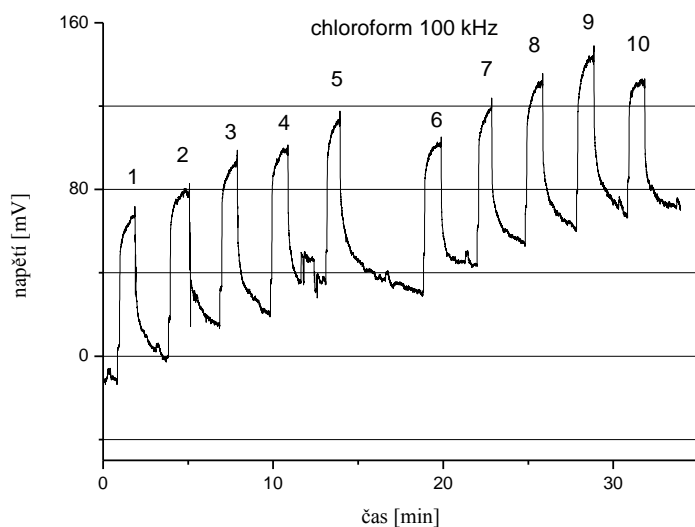
Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry acetonu při frekvenci 100 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.13). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků

určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Senzor se i při frekvenci dvojnásobné (obr.9) jeví pro páry acetonu jako vysoce sensitivní, nikoli však dvojnásobně.



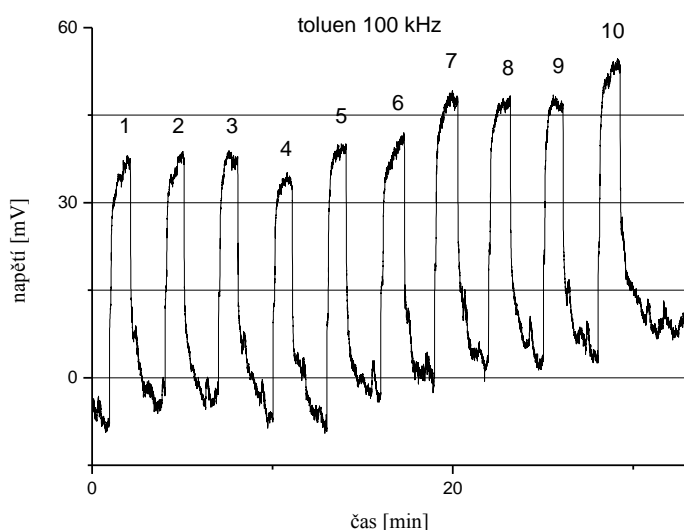
Obr.14: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry *n*-hexanu při 100 kHz
Průměrná hodnota 53,37 mV, směrodatná odchylka 3,733 mV, $L_{1,2} \pm 3,128\text{mV}$

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry *n*-hexanu při frekvenci 100 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.14). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Při dvojnásobné frekvenci je odezva na *n*-hexan vyšší (obr.10). V grafu je patrný velký drift, způsobený razantní změnou teploty.



Obr.15: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry chloroformu při 100 kHz
 Průměrná hodnota 71,65 mV, směrodatná odchylka 4,310 mV, $L_{1,2} \pm 3,611$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry chloroformu při frekvenci 100 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.15). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Senzor se jevil pro páry acetonu jako vysoce sensitivní. Průměrná hodnota odezvy senzoru je při dvojnásobné frekvenci (obr.11) překvapivě nižší.

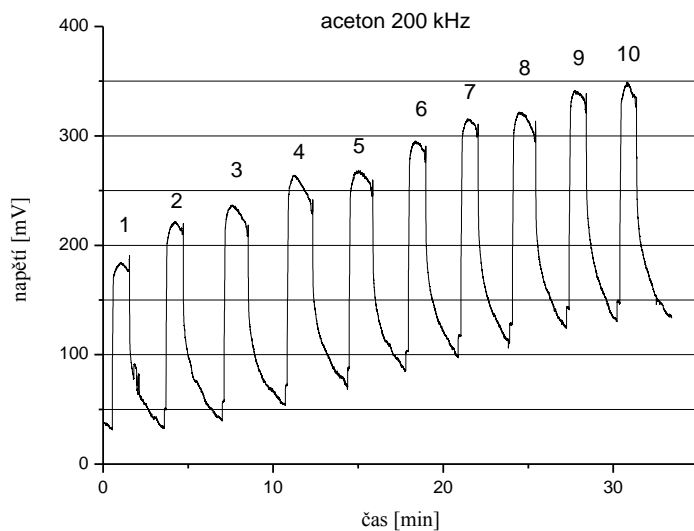


Obr.16: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry toluenu při 100 kHz
 Průměrná hodnota 42,94 mV, směrodatná odchylka 2,578 mV, $L_{1,2} \pm 1,817$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry toluenu při frekvenci 100 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.16). Z grafu odečteny velikosti odezev, na

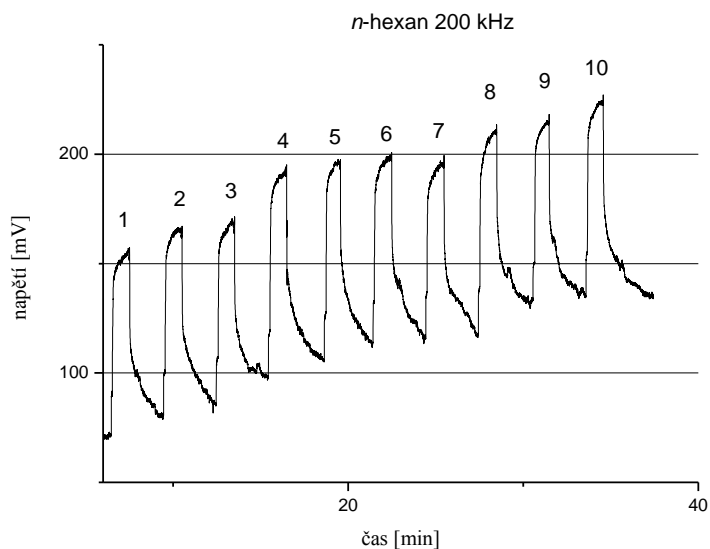
základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Při dvojnásobné frekvenci (obr.12) je velikost odezvy vyšší.

4.4 Odezva senzoru na páry rozpouštědel při 200 kHz



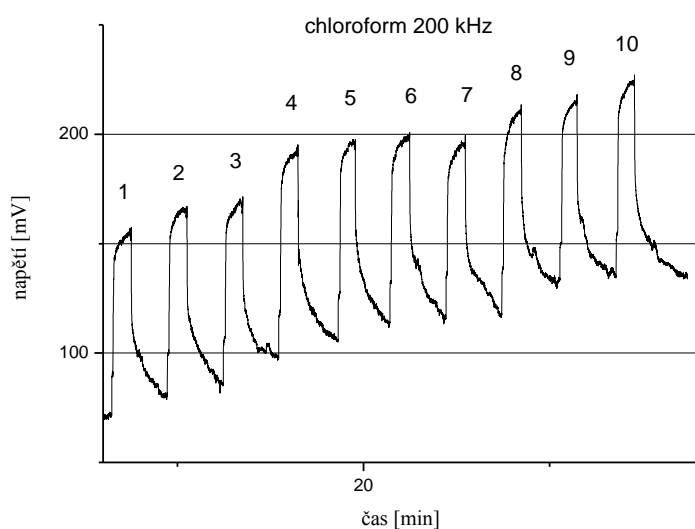
Obr.17: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry acetonu při 200 kHz. Dle Deanova a Dixonova testu odlehklých výsledků byl pík č. 1 vyloučen.
Průměrná hodnota 202,33 mV, směrodatná odchylka 9,699 mV, $L_{1,2} \pm 7,280$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry acetonu při frekvenci 200 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.17). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu byl vyřazen pík č.1. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Senzor se stále jeví pro páry acetonu jako vysoce sensitivní, avšak oproti dalšímu dvojnásobnému zvýšení frekvence (obr.13) odezva senzoru na páry mírně klesla.



Obr.18: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry *n*-hexanu při 200 kHz
Průměrná hodnota 82,10 mV, směrodatná odchylka 4,480 mV, $L_{1,2} \pm 12,50$ mV

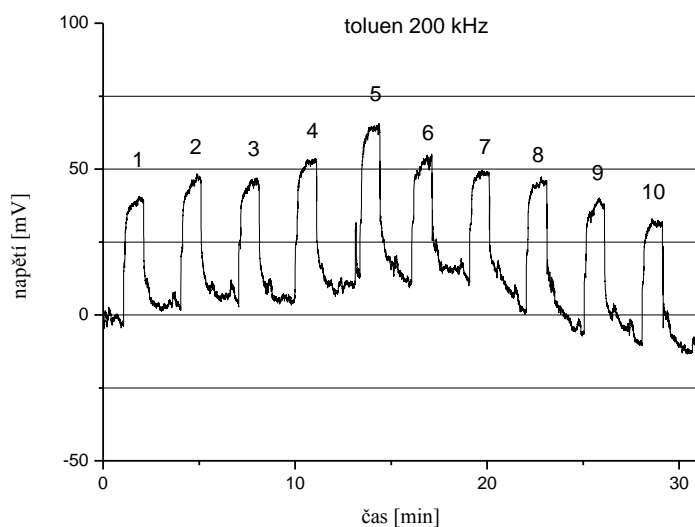
Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry *n*-hexanu při frekvenci 200 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.18). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Při dalším dvojnásobném zvýšení frekvence (obr.14) odezva senzoru na páry *n*-hexanu opět stoupá.



Obr.19: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry chloroformu při 200 kHz
Průměrná hodnota 83,16 mV, směrodatná odchylka 3,661 mV, $L_{1,2} \pm 2,415$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry chloroformu při frekvenci 200 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.19). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků

určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Při dalším dvojnásobném zvýšení frekvence velikost odezvy senzoru na tenze par chloroformu stoupala.



Obr.20: Odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry toluenu při 200 kHz. Dle Deanova a Dixonova testu odlehlých výsledků byl pík č. 5 vyloučen.
Průměrná hodnota 42,27 mV, směrodatná odchylka 2,314 mV, $L_{1,2} \pm 1,679$ mV

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry toluenu při frekvenci 200 kHz, měřeno při laboratorní teplotě 20°C (obr.20). Z grafu odečteny velikosti odezev, na základě Deanova a Dixonova testu nebyla vyřazena žádná z naměřených hodnot. Z výsledků určena průměrná hodnota odezvy, směrodatná odchylka a mez opakovatelnosti. Po dalším dvojnásobném zvýšení frekvence (obr.16) zůstává průměrná odezva senzoru na páry toluenu přibližně konstantní.

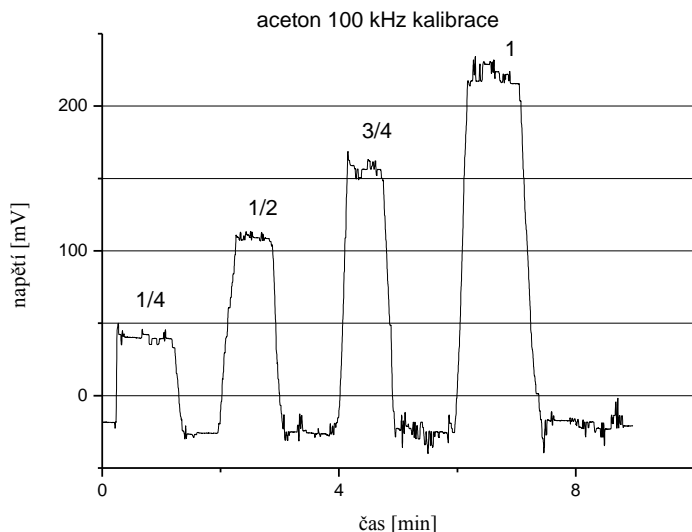
4.5 Odezvy senzoru na páry rozpouštědel – shrnutí

Tab.1: Odezvy senzoru v jednotkách mV
Kurzívou vyznačeny odlehlé výsledky (dle Deanova a Dixonova testu)

Č.píku	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Průměrná hodnota
9	184,2	165,4	172,9	180,5	169,2	180,5	165,4	172,9	176,7	172,9	174.1
10	39,1	41,7	46,4	51,1	49,0	47,5	49,6	49,0	45,9	48,0	46.7
11	64,9	71,0	72,2	77,1	69,8	72,2	75,9	73,5	73,5	78,4	72.9
12	35,9	40,5	36,4	40,0	40,9	35,5	36,4	30,9	37,3	35,5	37.6
13	209,8	200,0	202,4	204,9	217,1	209,8	212,2	200,0	209,8	214,6	208.1
14	56,7	53,6	60,9	47,3	49,4	52,5	56,7	51,5	51,5	53,6	53.4
15	73,6	73,6	73,6	71,8	75,3	66,6	68,3	71,8	78,8	63,1	71.7
16	41,2	39,7	42,3	40,7	45,9	39,1	44,9	44,3	44,3	47,0	42.9
17	151,0	184,6	190,2	201,4	195,8	204,2	212,6	207,0	212,6	212,6	202.3
18	77,1	81,3	77,1	89,6	87,5	83,3	79,2	87,5	81,3	77,1	82.1
19	79,8	84,0	77,7	88,2	88,2	84,0	77,7	86,1	81,9	84,0	83.2
20	39,6	41,7	40,6	46,9	54,2	41,7	39,6	43,8	44,8	41,7	42.3

Pro zkoumaná rozpouštědla byla odezva vysokofrekvenčního vodivostního senzoru největší na páry acetonu, nejmenší na páry toluenu, jak je patrné z tab.1. Toto platí pro všechny z testovaných frekvencí.

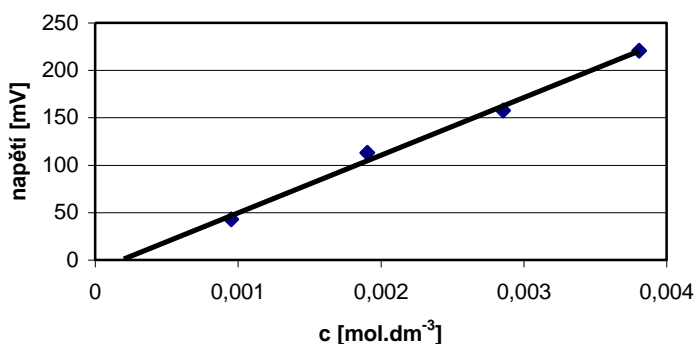
4.6 Kalibrační závislost pro páry acetonu



Obr.21: Velikost odezvy vysokofrekvenčního vodivostního senzoru na páry acetonu při frekvenci 100 kHz, pro různé koncentrace acetonu, při 20°C.

Graf odezvy vysokofrekvenčního impedančního senzoru na páry acetonu při 100 kHz, pro různé koncentrace. Aceton vybrán k dalšímu rozboru z důvodu nejvyšší senzitivity pro senzor.

Závislost odezvy senzoru na koncentraci par acetonu při 100 kHz



Obr.22: Graf závislosti odezvy senzoru na koncentraci par acetonu při 100 kHz a 20°C

Kalibrační závislost odezvy senzoru na koncentraci par acetonu při 100 kHz. Závislost je lineární, neprochází počátkem. Senzor tedy detekuje některé látky ze vzduchu.

5. Závěr

Byl prozkoumán nový typ vysokofrekvenčního impedančního senzoru pro detekci toxických látek v plynné fázi. Testován byl na aceton, *n*-hexan, chloroform a toluen. Nejvyšší citlivost vykazoval pro páry acetonu a to několikanásobně oproti zbylým třem rozpouštědlům. Pro aceton se tedy jeví jako nejvhodnější. Cíle této práce - prostudování detekční schopnosti kapacitního senzoru pro analyty v plynné fázi - byly splněny. Protože se senzor osvědčil, bylo by vhodné na výsledky této bakalářské práce navázat dalšími testy, ať už detekcí jiných toxických látek, dokonalejší automatizací celé aparatury, jejím zminiaturizováním či otestováním mimo prostory laboratoře.

Aceton, *n*-hexan, chloroform i toluen jsou organická rozpouštědla a jsou to základní suroviny chemického průmyslu. Všechny tyto kapaliny jsou vysoce těkavé a zdraví škodlivé, proto by v průmyslových odvětvích měla být jejich koncentrace pečlivě sledována. Detekcí těchto látek se může nejen značně eliminovat ohrožení zaměstnanců v chemických továrnách a průmyslových výrobnách, ale i jejich případný únik do okolí a zamoření životního prostředí.

6. Literatura

- ¹ Göpel W.; Hesse J.; Zemel J.N., *Sensors – A comprehensive survey: Chemical and biochemical sensors Part I (Volume 2)*, VCH Verlag GmbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1991
- ² Štulík K.; Pacáková V., *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*, SNTL Praha, 1989
- ³ Ďado S.; Kreidl M., *Senzory a měřicí obvody*, Vydavatelství ČVUT Praha, 1996
- ⁴ Kolektiv autorů Encyklopedického institutu, *Malá československá encyklopedie*, ACADEMIA, Praha, 1987
- ⁵ Janata J., *Principles of chemical sensors*, New York: Plenum Press, 1989
- ⁶ Ripka P.; Ďado S.; Kreidl M.; Novák J., *Senzory a převodníky*, Vydavatelství ČVUT Praha, 2005
- ⁷ Ševčík J., G., K., *Metodologie měření v analytické chemii*, Vydavatelství Karolinum, Praha, 1996
- ⁸ Chvojka T., *Studium senzorických vlastností porézního křemíku*, PřF UK Praha, 2004
- ⁹ Fajt V.; Haasz V.; Sedláček M., *Elektrická měření*, Ediční středisko ČVUT, Praha, 1992
- ¹⁰ Eckschlager K., *Chemometrie*, Vydavatelství Karolinum, Praha, 1991
- ¹¹ Novák F., *Návody k praktiku z klinické biochemie*, PřF UK Praha
- ¹² Zmatík J., časopis *Automatizace*
- ¹³ Eckschlager K.; Horský I.; Kodejš Z., *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*, Nakladatelství technické literatury, Praha, 1980
- ¹⁴ *Mathsforeurope* [online]. 1996 [cit. 2010-05-11]. Carl Friedrich Gauss. Dostupné z WWW: <<http://mathsforeurope.digibel.be/gauss2.htm>>.