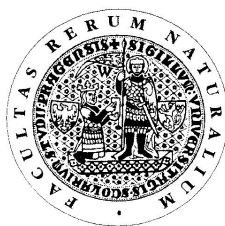


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Václav Pavlíček

Impedanční bezkontaktní detekce látek v plynné fázi

Impedimetric contactless detection of compounds in gas phase

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: prof. RNDr. František Opekar, CSc.

Praha 2011

Tato diplomová práce vznikla na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze v roce 2010 a 2011 v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a grantového projektu GAČR P206/10/1231.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně pod vedením školitele prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 11. května 2011.

Tímto bych chtěl poděkovat mému školiteli, prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc., za odborné vedení, cenné, kritické a stylistické rady při sepisování této práce, stejně tak za všestrannou pomoc během realizace celého experimentu.

Abstrakt

Byl testován stabilní a citlivý detektor jednoduché konstrukce pro detekci látek v plynném prostředí, založený na bezkontaktní impedanční detekci, obsahující izolované drátkové elektrody v PTFE trubičce, skrze kterou protéká analyzovaná plynná fáze. Detekční cely jsou dostatečně citlivé pro stanovení obsahu vody ve vzduchu v běžných koncentracích. Kvalitativně bylo zjištěno, že lze detekční cely použít i k detekci par organických rozpouštědel. Jedná se o první aplikaci bezkontaktní detekce v proudícím plynném prostředí využívající nového instrumentálního přístupu k impedanční detekci.

Klíčová slova: impedanční detekce, bezkontaktní impedanční detektor, plynná fáze, relativní vlhkost, páry organických rozpouštědel

Abstract

Simple and sensitive detector based on contactless impedance detection has been tested. The detection cell consists of two insulated wire electrodes placed in a PTFE tube through which the test vapour phase flows. It has been found that the detector is sufficiently sensitive and reliable for determinations of common concentrations of water vapour in the air. Qualitative tests indicate that the vapour of organic solvents can also be monitored. This is the first application of contactless impedance detection of compounds in the gaseous phase based on a new instrumental approach to impedance detection.

Keywords: Impedance detection, Contactless impedance detector, Vapour phase, Relative humidity, Organic solvent vapour

Obsah

1 Úvod.....	7
1.1 Cíl práce.....	7
1.2 Teoretický základ bezkontaktní impedanční metody.....	7
1.3 Bezkontaktní měření vodivosti.....	8
1.4 Vysokofrekvenční titrace.....	9
1.5 Bezkontaktní detekce v kapalných průtokových systémech.....	11
1.6 Bezkontaktní detekce v plynných průtokových systémech.....	13
1.7 Obsah vodní páry ve vzduchu.....	15
2 Experimentální část.....	16
2.1 Detekční cely.....	16
2.1.1 Detekční cely s planárními elektrodami.....	16
2.1.2 Detekční cely s drátkovými elektrodami.....	17
2.2 Aparatura.....	19
2.3 Pracovní postup.....	22
3 Výsledky a diskuse.....	23
3.1 Vodivostní zapojení detekčních cel.....	23
3.1.1 Závislost odezvy na frekvenci pro detekční cely s drátkovými elektrodami v podélném uspořádání.....	23
3.1.2 Závislost odezvy na frekvenci pro detekční cely s elektrodami v příčném uspořádání.....	25
3.1.3 Závislost odezvy na frekvenci pro detekční cely v planárním uspořádání.....	26
3.1.2 Určení vhodných detekčních cel.....	27
3.2 Kapacitní zapojení detekčních cel.....	32
3.3 Vliv experimentálních parametrů na odezvu.....	35
3.3.1 Vliv průtokové rychlosti na velikost registrovaného signálu.....	35
3.3.2 Vliv polyimidového filmu na dynamické vlastnosti detekční cely.....	35
3.3.3 Vliv uspořádání elektrod v PTFE trubičce.....	37
3.4 Kalibrační závislosti.....	38
3.4.1 Stanovení limitu detekce.....	40
3.5 Detekce par organických rozpouštědel.....	42
4 Závěr.....	44
5 Literatura.....	45

Seznam použitých symbolů a zkratek

Zkratka	Vysvětlivka	Jednotka
<i>PTFE</i>	polytetrafluoroethylen	
<i>Pt</i>	platina	
<i>S</i>	plocha elektrody	mm ²
<i>r</i>	poloměr elektrody	mm
<i>V</i>	geometrický objem detekční cely	μl
<i>w</i>	geometrická šířka elektrod	mm
<i>d</i>	šířka mezery mezi elektrodami	mm
RH	relative humidity - relativní vlhkost	%
PI	polyimid	
<i>R</i>	odpor	Ω
<i>C</i>	kapacita	F
<i>C_x</i>	parazitní kapacita	F
<i>f</i>	frekvence	Hz
<i>A</i>	amplituda	V
ϵ_s	relativní permitivita reálné složky	
ϵ_f	relativní permitivita mobilní fáze	
Φ	absolutní vlhkost	g m ⁻³
Φ_{max}	absolutní vlhkost plynu, který je za dané teploty a tlaku maximálně nasycen vodní parou	g m ⁻³
ϕ	bezrozměrná měrná vlhkost	
<i>m</i>	hmotnost vody v určitém objemu plynu	g
<i>m_g</i>	hmotnost plynu ve stejném objemu	g
<i>Z</i>	impedance	Ω
<i>i</i>	imaginární jednotka	
<i>X</i>	kapacitance	Ω
ω	úhlová rychlost	s ⁻¹
<i>t₅₀</i>	časová hodnota, kdy je dosaženo 50 % požadovaného stavu	s
<i>t₉₀</i>	časová hodnota, kdy je dosaženo 90 % požadovaného stavu	s
RSD	relativní směrodatná odchylka	%
CZE	Capillary Zone Electrophoresis - kapilární zonová elektroforéza	
FIA	Flow Injection Analysis - průtoková injekční analýza	
HPLC	High-performance liquid chromatography - vysokoúčinná kapalinová chromatografie	

1 Úvod

1.1 Cíl práce

Cílem práce bylo vyvinout jednoduchý bezkontaktní impedanční detektor s elektrodami kapacitního typu pro detekci látek v proudícím plynném prostředí. Analyzované plynné prostředí tvoří dielektrikum kapacitní detekční cely. Změna složení v tomto prostředí se projeví změnou vlastností detekční cely – tedy změnou vodivosti a kapacity. Změna vodivosti bude sledována vodivostním detektorem a změna kapacity elektronickým oscilátorem, tzv. multivibrátorem, v němž je detekční cely zapojená jako kondenzátor určující jeho frekvenci. Sestrojený detektor otestovat pro stanovení obsahu vodní páry ve vzduchu a par vybraných organických rozpouštědel.

1.2 Teoretický základ bezkontaktní impedanční metody

Bezkontaktní detekční cely obsahují dvě elektrody izolované od testovaného prostředí [1, 2]. Na jednu z elektrod je přiváděn střídavý signál o optimalizované frekvenci, zpravidla sinusového průběhu. Signál prošlý analyzovaným prostředím je snímán druhou elektrodou, usměrněn, zesílen a registrován. Pro základní teoretický popis lze použít zjednodušený náhradní obvod bezkontaktní impedanční cely uvedený na obr. 1.1; C jsou kapacity kondenzátorů, které se vytváří mezi elektrodou a prostředím, v nichž je dielektrikem materiál oddělující elektrodu od analyzovaného prostředí, R je odpor analyzovaného prostředí v prostoru mezi elektrodami a C_x je parazitní kapacita zprostředkovávající přenos elektrického signálu mezi elektrodami mimo analyzované prostředí, tj. po povrchu nebo uvnitř dielektrika. Velikost analytického signálu prošlého detekční celou závisí na impedanci Z , kterou lze popsat obecným vztahem;

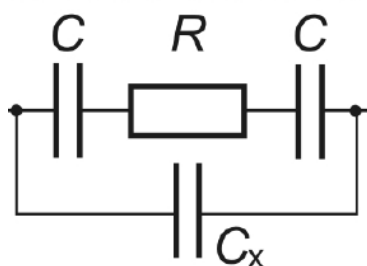
$$Z = R + iX, \quad (1-1)$$

kde reálná část impedance R je funkcí geometrických parametrů cely a vodivosti analyzovaného prostředí [3]. Imaginární část impedance X je též funkcí geometrických parametrů detekční cely, které s relativní permitivitou dielektrika a analyzovaným prostředím určují kapacity kondenzátorů C a C_x . Impedance zcela jistě závisí i na úhlové

rychlosti ω vstupního střídavého signálu, tedy na jeho frekvenci f dle vztahu 1-2;

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f. \quad (1-2)$$

Geometrické uspořádání impedanční detekční cely, charakter měřeného prostředí a frekvence střídavého signálu se v součtu projeví na celkové impedanci. Pokud jsou experimentální podmínky více závislé na odporu R , jedná se o bezkontaktní vodivostní detekci. Dojde-li k vyššímu ovlivnění kapacity X , jedná se o dielektrická měření, tzv. dk-metrii.



Obr. 1.1. Zjednodušený náhradní obvod bezkontaktní impedanční cely. Podle [2].

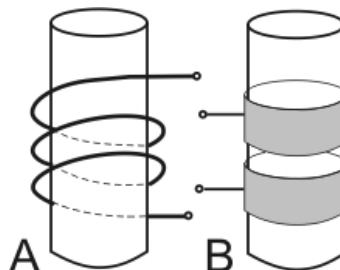
1.3 Bezkontaktní měření vodivosti

V laboratořích Agricultural and Mechanical College of Texas byla pravděpodobně jako první využita vysokofrekvenční měření vodivosti již v roce 1938 jako běžná indikační metoda při titracích, ať již acidobazických, komplexometrických, redoxních a s výhodou i při titracích srážecích [4].

Hlavní výhodou vysokofrekvenčních titrací je, že elektrody nejsou v přímém styku s analyzovaným roztokem [5, 6]. Jako další výhodu lze uvést okamžité ustálení údaje přístroje i časovou stabilitu, která se kladně projeví při dlouhodobých měřeních. Nevýhodou je poměrně častá nelinearita závislosti údaje přístroje na koncentraci v širším rozmezí koncentrací, tudíž při určitých koncentracích může být metoda méně citlivá. Složitější přístrojová technika a rušivé kapacitní vlivy mohou být zdrojem poruch. Analyzované roztoky se proměřují v bezkontaktních nádobkách kapacitního nebo řidčeji indukčního typu, uvedených na obr. 1.2. Jejich tvar a velikost jsou nesmírně důležité. Srovnávací vzorky a i roztoky je nutno měřit v téže nádobce a za stejných experimentálních podmínek. Důležitá je i stálost teploty měřených roztoků, jelikož při průchodu proudu se roztoky mohou značně zahřívat. Proto se někdy musí roztok temperovat a nádobka se s roztokem zapojuje do

obvodu pokud možno jen po dobu měření.

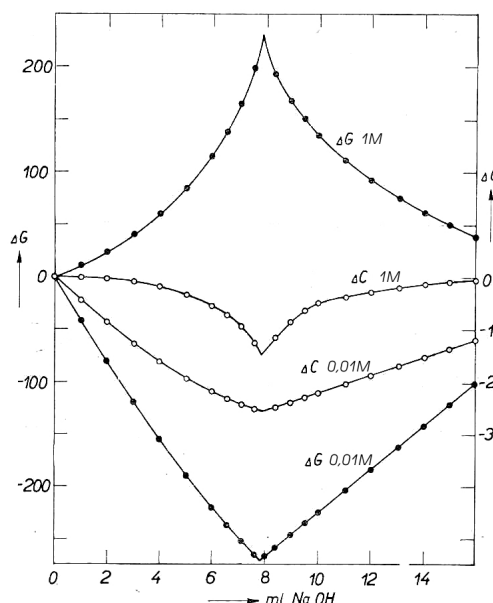
Při přímé vysokofrekvenční konduktometrii, kdy se analyt stanovuje přímo z hodnot změřené vodivosti, se používá empirické kalibrační křivky. Tato křivka platí pouze pro dané experimentální uspořádání. Bezkontaktní technika je zvláště vhodná pro analýzy v uzavřených soustavách (ampule) nebo tavenin [7].



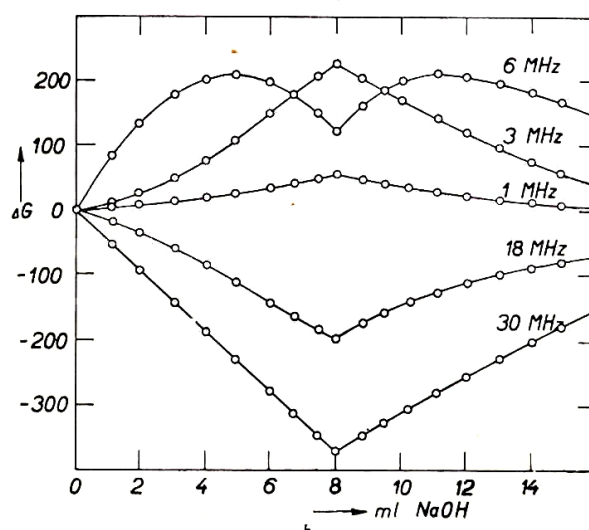
Obr. 1.2. Schema bezkontaktních nádobek pro vysokofrekvenční vodivostní měření (A) - indukčního a (B) - kapacitního typu.

1.4 Vysokofrekvenční titrace

Výhody vysokofrekvenční vodivostní detekce při titracích jsou v podstatě stejné jako u přímé vysokofrekvenční konduktometrie [8, 9]. Ve větší míře se projeví příznivý vliv bezkontaktního měření především u systémů, kde během titrace dochází ke vzniku nových fází (zákaly, sraženiny). Jejich výskyt snižuje přesnost většiny jiných indikačních způsobů stanovení konce titrace. Volba nádoby, pracovní frekvence, typ měřicího přístroje, koncentrační oblast elektrolytu i relativní permitivita rozpouštědla ovlivňují konečný tvar titrační křivky a přesnost určení konce titrace dané titrační reakce. Vliv těchto parametrů na tvar titrační křivky je demonstrován na obr. 1.3 a 1.4 (obrázky byly převzaty s nepatrnými úpravami z práce [10]). Na obr. 1.3 je vidno, jak koncentrace analytu a titračního činidla ovlivní konečný tvar titrační křivky zaznamenané jak pro měřenou vodivostní, tak kapacitní komponentu admitance (admitance je převrácenou hodnotou impedance). Na obr. 1.4 je pak vidět vliv frekvence na průběh titrační křivky.



Obr. 1.3. Vliv koncentrace na průběh titrační křivky při titraci 1 M HCl s 1 M NaOH a 0,01 M HCl s 0,1 M NaOH při konstantní frekvenci 6 MHz. Plné body – vodivostní komponenta, prázdné body – kapacitní komponenta admittance. Podle [10].

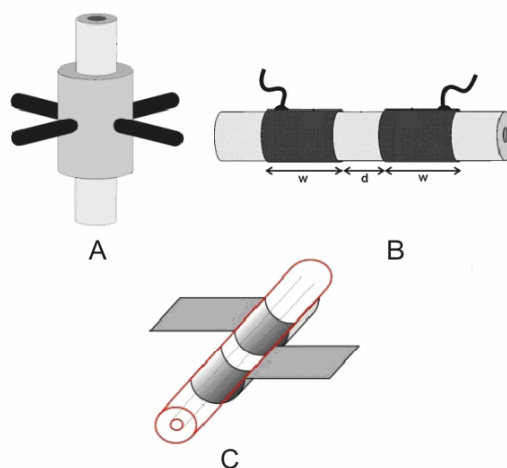


Obr. 1.4. Titrační křivka 0,1 M HCl s 0,2 M NaOH při různých frekvencích. Podle [10].

Uvedené titrační křivky byly získány při použití spletité instrumentace s vakuovými elektronkami a při použití vysokých frekvencí. Z těchto důvodů se vysokofrekvenční titrace a vysokofrekvenční konduktometrie do praxe příliš nerozšířily. Značný rozvoj bezkontaktní konduktometrie v posledních asi 12 letech a byl iniciován pracemi [11, 12], v nichž byla navržena nová, přijatelnější instrumentace umožňující bezkontaktní vodivostní detekci při použití nižších frekvencí vstupního střídavého signálu v řádu desítek až stovek kHz.

1.5 Bezkontaktní detekce v kapalných průtokových systémech

V současné době jsou vysokofrekvenční vodivostní metody intenzivně využívány pro detekci v toku kapaliny, především v kapilární elektroforéze (CZE) [13, 14] a elektroforéze na čipu, v podstatně menší míře ve FIA a kapalinové chromatografii (HPLC). Bezkontaktní vodivostní cela vyvinutá a používaná v izotachoforéze [15] je na obr. 1.5 A.



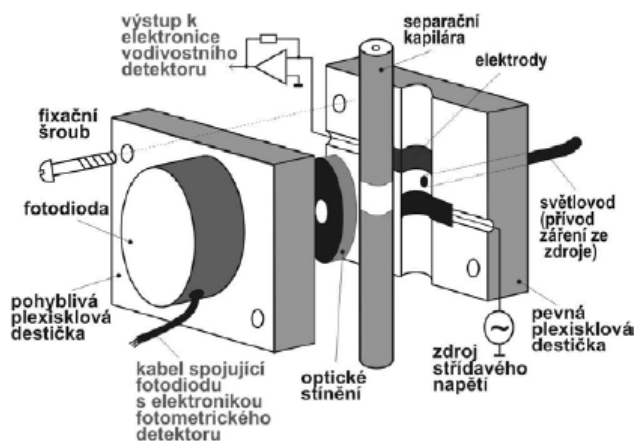
Obr. 1.5. Schema bezkontaktní vodivostní cely pro detekci v izotachoforéze (A) a kapilární elektroforéze – tubulární uspořádání (B), semitubulární uspořádání (C); w – geometrická šířka elektrod, d – šířka mezery mezi elektrodami. Podle [2, 4].

Na přívodní elektrody je vkládáno střídavé napětí v řádu jednotek až desítek MHz o amplitudě desítek až stovek voltů. Proud prošlý detekční trubičkou a snímaný elektrodami je závislý na vodivosti roztoku protékajícího trubičkou. Uspořádání elektrod v jednotném místě separační trubičky je pro izotachoforézu stěžejní, protože zóny jednotlivých analytů jsou po separaci velmi zřetelně odděleny.

Pro CZE a čipovou elektroforézu není takové uspořádání nezbytně nutné, navíc vnitřní průměr separační kapiláry či separačního kanálu je podstatně menší, takže vodivostní cela by měla nepříznivou geometrii. Převážná většina konstrukcí detekčních cel pro bezkontaktní vodivostní detekci v CZE využívá tubulární elektrody, jaké byly navrženy a popsány v prvních pracích [11, 12]. Tubulární elektrody jsou v délce jednotek až desítek milimetrů a vzdálenost mezi nimi se obvykle pohybuje v rozmezí 1 až 3 mm. Princip detekce je však stejný jako v izotachoforéze, pouze jsou použity nižší hodnoty frekvence střídavého signálu a amplitudy, nejčastěji kolem 20 V. Testovány však byly i amplitudy od jednotek do několika set voltů. Upřednostňují se taková uspořádání, v kterých nejsou elektrody integrální součástí separační kapiláry, tj. nejsou vytvořené např. vodivým lakem či vakuovým napařením kovu na povrch kapiláry, ale jsou zkonstruovány pomocí trubiček,

jimiž kapilára volně prochází, aby ji bylo možné podle povahy separace nebo při poškození lehce vyměnit.

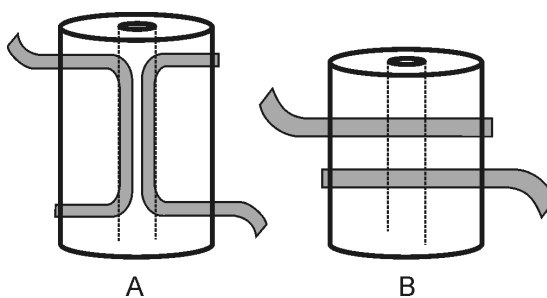
Změna tubulárního uspořádání elektrod na semitubulární nevede k velkým změnám detekčních charakteristik, ale její výhoda plyne z konstrukčního hlediska. Semitubulární elektrody jsou v tomto případě dva proužky hliníkové fólie o dané šířce a v požadované vzdálenosti vlepené do drážky tvaru „U“ o průměru shodném s vnějším průměrem separační kapiláry vytvořené v bloku z plexiskla. Kapilára je vložena do drážky a přitisknuta k elektrodám. Takové uspořádání umožní snadnou a rychlou výměnu kapiláry. Vzájemná poloha kapiláry a elektrod je přitom zafixována, tudíž mezi stěnou kapiláry a povrchem elektrody není vrstva vzduchu, jako tomu je v případě standardních tubulárních elektrod, do kterých je kapilára volně zasunutá. Vrstva vzduchu zavádí do detekčního systému sériovou kapacitu, jejíž hodnota se může při pohybu kapiláry v tubulární elektrodě měnit a přispívat k nežádoucímu šumu. Semitubulární uspořádání vodivostních elektrod umožňuje nejen lehkou výměnu kapiláry a její úplný kontakt s elektrodami, ale do mezery mezi elektrodami lze poměrně snadno zakomponovat optické vlákno spektrálního detektoru, viz obr. 1.6, a zrealizovat tak kombinovaný bezkontaktní vodivostní a optický detektor registrující látky ve stejném místě kapiláry. S detektory o vhodném uspořádání semitubulárních elektrod lze registrovat nejen změnu vodivosti, ale i změnu permitivity analyzovaného roztoku [16-18].



Obr. 1.6. Schema detektoru pro CZE kombinujícího bezkontaktní vodivostní detekci s detekcí optickou v jednom místě separační kapiláry. Podle [4].

Prokázalo se, že ke snížení citlivosti nedochází ani v případě, že vodivostní elektrody jsou planární, tj. vytvořené na rovinné destičce bez drážky, k nimž je kapilára přitlačena [19]. Taková organizace umožňuje velice jednoduchou konstrukci standardní dvouelektrodové

detekční cely, ale i víceelektrodové cely v systému planárních elektrod poskládané do série, jež jsou vhodné např. pro studium procesů, ke kterým dochází v separační kapiláře. Planární elektrody mohou být vytvořeny vyleptáním přímo na desce s tištěným spojem se zpracovatelskou elektronikou v integrovaných analytických systémech. Revoluční přístup k bezkontaktní vodivostní detekci pro průtoková měření byl publikován v práci [20], kdy jsou vodivostní elektrody umístěny uvnitř trubičky a jsou od protékající mobilní fáze odděleny tenkým filmem izolantu, dle obr. 1.7.

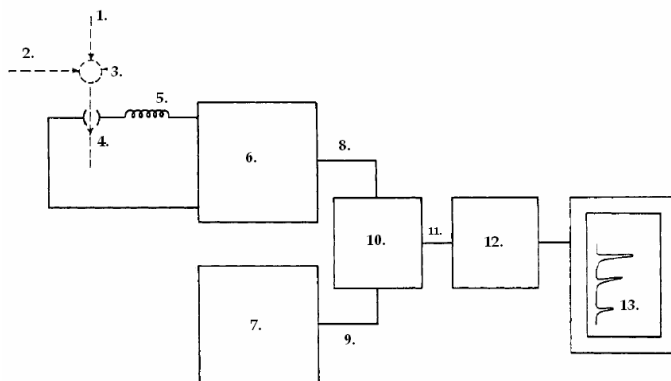


Obr. 1.7. Detekční cely pro bezkontaktní detekci s izolovanými drátovými elektrodami umístěnými uvnitř trubičky. Umístění napříč trubičkou (A) - v podélném nebo (B) - v příčném uspořádání. Podle [20].

1.6 Bezkontaktní detekce v plynných průtokových systémech

Použití bezkontaktní impedanční detekce k detekci látek v plynném prostředí je o poznání chudší. Vývoj impedančního detektoru pro použití k detekci látek v plynné fázi, zejména v plynové chromatografii byl popsán v publikovaných pracích [21, 22], kde je prezentován vysoce citlivý a stabilní detektor pro detekci látek v plynném prostředí, jehož detekční princip je založený na změně dielektrické konstanty analyzované plynné fáze a znalosti Debyeovy rovnice potřebné k určení této dielektrické konstanty [21, 23]. Použitá detekční ceta tvoří obdobu průtokového kondenzátoru, který je součástí rezonančního obvodu Clappova oscilátoru [24], jehož udávaná frekvence je považována za referenční. Princip této metody je prostý. Plynná směs proudící z detekční kolony složená z nosného plynu a detekované složky se nechá protékat kondenzátorem dané konstrukce, čímž je dosaženo změny jeho kapacity úměrné koncentraci detekované látky. Změna kapacity je převedena vhodnou metodou na elektrický signál, který se v zapisovači zakreslí v podobě chromatogramu. Metoda spočívá ve srovnání kmitočtů dvou oscilátorů, z nichž jeden udává signál s pevným kmitočtem a kmitočet druhého oscilátoru je závislý na kapacitě kondenzátoru, kterým protéká analyzovaná plynná směs proudící z chromatografické kolony. Směs je tvořena nosným plynem, v němž je obsažena složka, která má být

detekována. Při průtoku čisté mobilní fáze jsou kmitočty obou oscilátorů stejné. Signály z obou oscilátorů jsou vedeny do směšovače a pokud se v mobilní fázi vyskytuje detekovaná látka mající relativní permitivitu ϵ_s , lišící se od relativní permitivity nosného plynu ϵ_f , změní se kapacita detekčního kondenzátoru, která vyvolá změnu kmitočtu příslušného oscilátoru. Na výstupu směšovače jsou poté zobrazeny signály s určitými kmitočty, z nichž je právě jeden roven rozdílu kmitočtů obou oscilátorů; signál je převeden na stejnosměrný signál a zobrazen na chromatogramu. Použitý obvod pro tuto detekci, který byl již v minulosti využit ke stanovení dielektrické konstanty čistých plynů, je uveden na obr. 1.8. Obvod byl později autory modifikován. Použitá instrumentace byla poměrně značně složitá, pro modifikovanou verzi obvodu byla použita frekvence oscilátorů dosahující hodnot až 70 MHz a tak i vstupní napětí směšovače bylo nastaveno na poměrně značných 380 V, při kterých bylo dosaženo maximálního poměru signál / šum [25]. Průtoková rychlost nosného plynu helia, jež byla ověřována pomocí bublinkového průtokoměru, činila 7 ml s⁻¹. Detektor vykazoval značnou citlivost na stopová množství takových plynů jako O₂, N₂, H₂, CO a CO₂, CH₄, C₂H₂, Ar, N₂O, NO a NO₂, případně SO₂ a na organické páry acetonu nebo formaldehydu v různé nosné fázi (helium nebo dusík) za určité teploty.



Obr. 1.8. Použitý obvod pro detekci a stanovení dielektrické konstanty plynů. Podle [22]. Kde 1 – je vstup nosného plynu, 2 – vpravení kapalného vzorku do vyhřívané komůrky 3, kde dojde ke zplynění, 4 – průtokový kondenzátor, 5 – indukční cívka, 6 – pracovní oscilátor, 7 – referenční oscilátor, 8 – frekvence nastavená na referenčním oscilátoru, 9 – frekvence pracovního oscilátoru závislé na relativní permitivitě průtokového kondenzátoru - 4, 10 – směšovač, 11 – rozdílná frekvence mezi oscilátory 6 a 7, 12 – měřič frekvence, 13 – zapisovač; chromatogram.

1.7 Obsah vodní páry ve vzduchu

Voda, je základní podmínkou života, ve vodě vznikl život. Je to rozpouštědlo, ve kterém probíhají veškeré chemické děje v organismu. Voda je prakticky všudypřítomná, je jedním ze základních analytů, pro jejíž stanovení existuje celá řada instrumentálních i klasických metod [26-28], v neposlední řadě významným nástrojem pro detekci a stanovení vody se stavají i senzory [29-33]. Specifický analytický přístup vyžaduje stanovení obsahu vody, vlhkosti, v plynném prostředí.

Vlhkost plynu udává obsah vodní páry v jednotkovém objemu vzduchu, který je v reálném stavu směsí suchého vzduchu a vodní páry, přičemž poměrové množství je závislé na teplotě. Množství vodní páry, kterou vzduch obsahuje lze běžně uvést v tomto vyjádření [34, 35];

a) Absolutní vlhkostí Φ , která udává hmotnost vodní páry na jednotku objemu vzduchu s obvyklou jednotkou množství g m^{-3} . Jedná se tedy o měrnou hmotnost, kdy obsah vodní páry ve vzduchu je omezen nasycením vodní párou, Φ_{\max} . Absolutní vlhkost závisí především na teplotě, s níž vzrůstá.

b) Bezrozměrnou měrnou vlhkostí ϕ , která se udává poměrem $\phi = m/m_g$, kde m je hmotnost vody v určitém objemu plynu a m_g je hmotnost suchého plynu o stejném objemu.

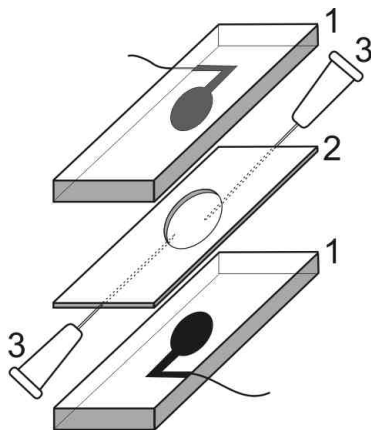
c) Relativní vlhkostí, která je rovna podílu absolutní vlhkosti daného plynu a absolutní vlhkosti tohoto plynu, který je za stejné teploty a tlaku nasycen vodní parou. Relativní vlhkost je veličinou bezrozměrnou a zpravidla se udává v procentech; vyjádřená vztahem $RH = \Phi/\Phi_{\max}$, kdy dokonale suchý vzduch má relativní vlhkost 0 %, a naopak, dokonale nasycený vzduch vodní parou 100 %.

2 Experimentální část

2.1 Detekční cely

2.1.1 Detekční cely s planárními elektrodami

Schematické znázornění a geometrické parametry detekční cely jsou uvedeny na obr. 2.1, respektive v tab. 2.1. Planární detekční cely byla zhotovena ze dvou platinových (Pt) elektrod (1) vytvořených tepelným rozkladem platinového inkoustu (Glazura s.r.o., ČR) na skleněných podložkách umístěných paralelně proti sobě. Testovány byly dvě varianty detekčních cel – v jedné byly elektrody z lesklé platiny, v druhé byla na elektrodách vyloučena Pt-čerň. Elektrody byly odizolovány od analyzovaného prostředí epoxidovým lakem o tloušťce 20 μm . Útroby detekční cely jsou tvořeny ze zataveného silikonového těsnění (2), jehož propíchnutý kruhový výřez tvoří vlastní detekční celu. Skleněné podložky byly k silikonovému těsnění přitlačeny. Průtok mobilní fáze přes detekční celu byl zprostředkován pomocí dvou injekčních jehel (3). Elektrody v tomto celistvém uspořádání tvoří obdobu průtokového kondenzátoru.



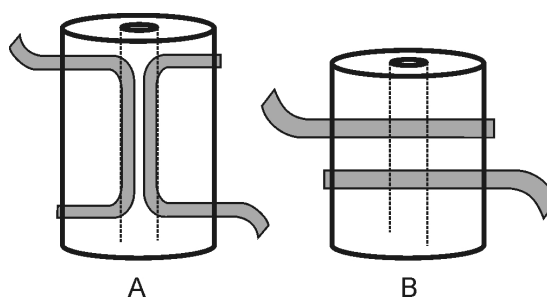
Obr. 2.1. Detekční cely s planárními elektrodami. 1 – skleněné podložky s Pt elektrodami, 2 – silikonové těsnění, 3- injekční jehly.

Tabulka 2.1. Geometrické parametry jednotlivých elektrod v testovaných planárních detekčních celách.

<i>Typ elektrody</i>	<i>Geometrická plocha elektrody 1 S_1 [mm²]</i>	<i>Geometrická plocha elektrody 2 S_2 [mm²]</i>	<i>Poloměr elektrody 1 r_1 [mm]</i>	<i>Poloměr elektrody 2 r_2 [mm]</i>	<i>Geometrický objem detekční cely V [μl]</i>
<i>Pt - lesk</i>	32,0	34,5	3,2	3,3	33
<i>Pt - čern</i>	32,7	29,4	3,2	3,05	31

2.1.2 Detekční cely s drátkovými elektrodami

Detekční cely byly zhotoveny z izolovaných drátkových elektrod umístěných v PTFE trubičce o vnějším průměru 1,58 mm a vnitřním průměru 0,8 mm (Sulpeco, USA). Elektrody byly zhotoveny z měděných drátků o průměru 220 μm izolovaných polyimidovým lakem o tloušťce 5 μm, běžně používaných v elektrotechnice pro výrobu cívek transformátorů, elektromotorů apod. Stěna PTFE trubičky byla propíchnuta a vzniklými otvory byly protaženy drátkové elektrody. Elektrody byly v PTFE trubičce umístěny buď paralelně podél její stěny, nebo příčně dle geometrického uspořádání uvedeného na obr. 2.2. Vzdálenost mezi elektrodami se pohybuje v rozmezí 0,1 až 0,2 mm, jelikož laboratorní výrobou detekčních cel nelze dosáhnout konstantní vzdálenosti mezi elektrodami po celé jejich délce. Fixace elektrod tavným lepidlem zajistila neměnnou geometrii detekční cely. Testovány byly detekční cely o různých délkách elektrod. Parametry jednotlivých detekčních cel jsou uvedeny v tab. 2.2. Obdobné detekční cely byly popsány pro detekci látek v toku kapaliny [20].



Obr. 2.2. Detekční cely s drátkovými elektrodami umístěnými podélně [A] a příčně [B] v PTFE trubičce.

Tabulka 2.2. Přehled geometrických parametrů jednotlivých testovaných konfigurací (viz obr. 2.2) detekčních cel s drátkovými elektrodami.

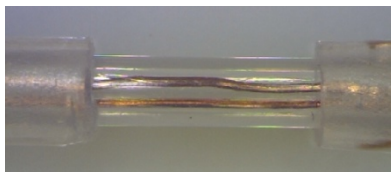
Kód detekční cely	Elektrodová konfigurace	Materiál elektrod	Délka elektrod [mm]	Průměr elektrod [μm]	Geometrický objem detekční cely [μl]
A	A	Cu – lakovaný drát*	10	220	4,8
Ax ¹	A	Cu – lakovaný drát*	10	220	4,8
B	B	Cu – lakovaný drát*	0,8***	220	0,4
C	B	Cu – lakovaný drát*	5***	220	4,4
D	A	Cu – lakovaný drát*	25	220	11,6
E	A	Cu – lakovaný drát*	4	220	1,9
F	A	Cu – lakovaný drát*	14	220	6,5
G	A	Pt – holý drát	14	150	6,8
H	A	Pt drát pokrytý filmem PTFE**, tloušťka filmu 9 μm	12	50	6,0
I	A	Cu – holý drát	12	210	5,6

¹) Modifikovaná detekční cely A, drátky v PTFE trubičce byly částečně srovnány, jak je zobrazeno na obr. 2.3.

*) Cu – drát lakovaný polyimidovým lakem používaný na vinutí cívek v elektrických součástkách (transformátory, elektromotory apod.); tloušťka laku cca 5 μm .

**) Goodfellow, England, produkt LS283064 LO.

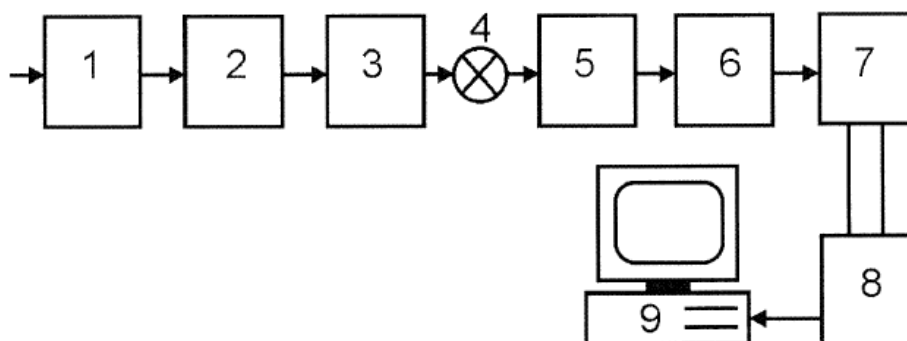
***) Vzdálenost elektrod umístěných příčně, viz obr. 2.2, B. Délka elektrod je rovna vnitřnímu průměru PTFE trubičky.



Obr. 2.3. Modifikovaná detekční cely Ax, srovnané měděné drátky uvnitř PTFE trubičky. Snímek pořízen digitálním laboratorním mikroskopem MZK 3701 (Intracomicro s.r.o., ČR) při zvětšení 50x.

2.2 Aparatura

Blokové schema používané aparatury je na obr. 2.4. Vstupní filtr (1) zajišťuje odstranění prachu a části vzdušné vlhkosti na bavlněné vatě, membránová pumpa (2) model N86 KN.18 (KNF Laboport, Germany) nasává vzduch do aparatury, laboratorně zhotovený manostat (3) udržuje na vstupu regulačního ventilu (4) konstantní přetlak. Vzduch dále prochází elektronickým průtokoměrem (5) [36], nádobami s náplní určující jeho relativní vlhkost (RH) (6), viz tabulka 2.3, a vstupuje do detekční cely (7). Elektrody detekční cely jsou spojeny s elektronickým obvodem (8) umožňující měřit proud tekoucí celou, který závisí na vodivosti prostředí mezi elektrodami nebo generující frekvenci, která je řízena kapacitou cely určenou permitivitou prostředí mezi elektrodami.



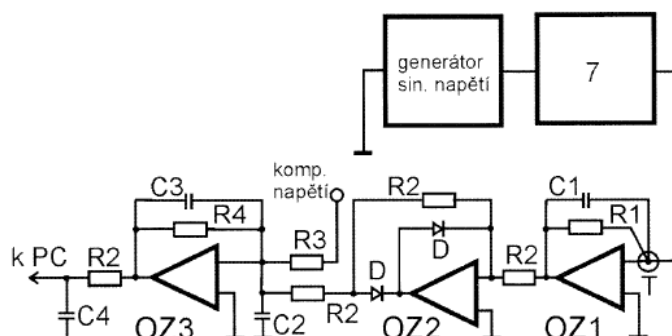
Obr. 2.4. Blokové schema aparatury. 1 - vstupní ventil, 2 - membránová pumpa, 3 - manostat, 4 - ventil, 5 - průtokoměr, 6 - prostředí určující vlhkost vzduchu, 7 - detekční cely, 8 - elektronika, 9 - počítač.

Tabulka 2.3. Náplně nádob určující relativní vlhkost procházejícího vzduchu. Data platí pro laboratorní teplotu.

Prostředí*	RH [%]
P_2O_5	0
$LiCl$	12
$MgCl_2$	33
$Mg(NO_3)_2$	54
$NaCl$	75
H_2O	100

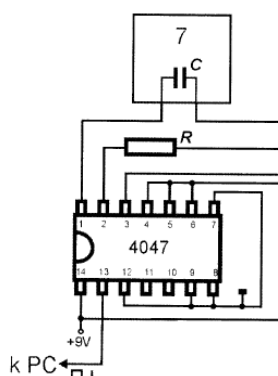
*) Tuhý P_2O_5 , nasycené roztoky příslušných solí nebo čistá voda.

Elektronické zapojení obvodu pro měření proudu závislého na vodivosti je na obr. 2.5. Na jednu z elektrod detekční cely je přivedeno střídavé napětí sinusového průběhu z generátoru GFC - 3015 (GW Instek, Taiwan), druhá elektroda je spojena se vstupem obvodu. Střídavý proud prošlý detekční celou je převeden na napětí, usměrněn, zesílen a registrován; odezvou detektoru, tj. analytickým signálem je napětí.



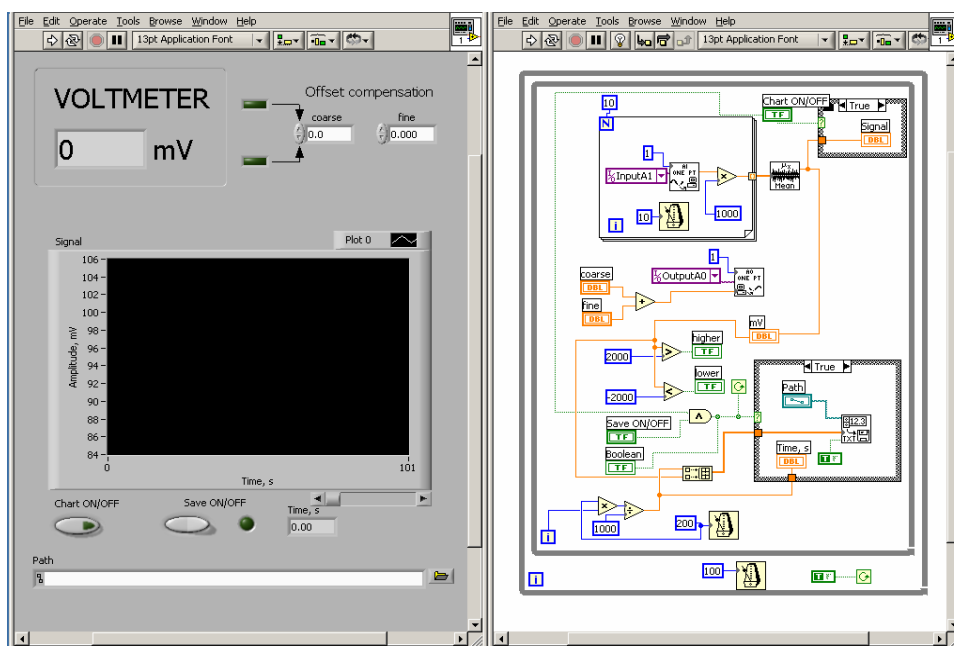
Obr. 2.5. Elektronické zapojení obvodu pro bezkontaktní měření vodivosti. Podle [18]. Operační zesilovače OZ1, OZ2 – Burr Brown OPA606KP, OZ3 – Analog Device OP177, R1 – $1\text{M}\Omega$, R2 – $10\text{k}\Omega$, R3 – $100\text{k}\Omega$, R4 – $300\text{k}\Omega$, C1 – 1pF , C2, C4 – $1\mu\text{F}$, C3 – $0,1\mu\text{F}$. D – křemíková dioda, T – teflonem izolovaný pájecí bod. Číslicí 7 je v souladu s obr. 2.4 označena detekční cela.

Elektronické zapojení multivibrátoru, jehož frekvence je řízena kapacitou cely, je na obr. 2.6. Základem je integrovaný obvod 4047 zapojený podle technické dokumentace výrobce [37]. Registrován je výstupní pravoúhlý signál o frekvenci určované pevným rezistorem R a kapacitou detekční cely C; odezvou detektoru, tj. analytickým signálem je v tomto případě frekvence.

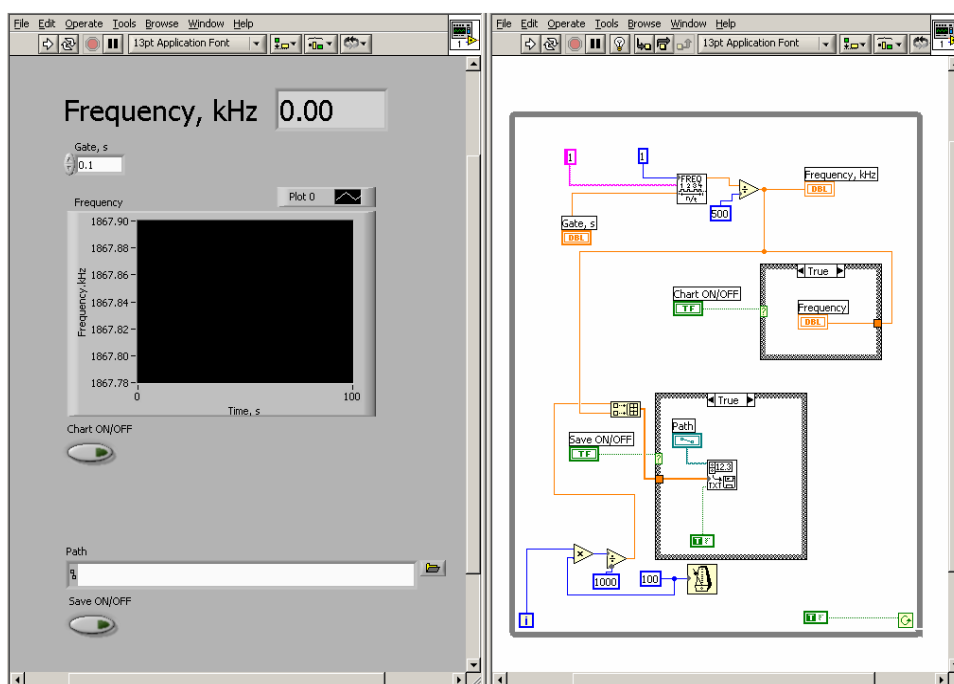


Obr. 2.6. Schema zapojení obvodu s multivibrátorem. Rezistor R – $47\text{k}\Omega$, číslicí 7 je v souladu s obr. 2.4 označena detekční cela. Podle [37].

Výstupní signály z obvodu pro měření vodivosti i multivibrátoru byly měřeny a registrovány počítačem vybaveným multifunkční kartou PCI 6034 a programem LabView (National Instruments U.S.A.), jak je znázorněno na obr. 2.7 a 2.8.



Obr. 2.7. Ovládací panel a funkční diagram přístroje pro měření a záznam výstupního signálu z obvodu pro měření vodivosti vytvořený v programu LabView.



Obr. 2.8. Ovládací panel a funkční diagram přístroje pro měření a záznam výstupního signálu z multivibrátoru vytvořený v programu LabView.

2.3 Pracovní postup

Testovaný vzduch byl do aparatury nasáván membránovou pumpou přes vstupní filtr zajišťující odstranění prachu a část vzdušné vlhkosti na bavlněné vatě. Přebytek vzdušné vlhkosti byl odstraňován průchodem nad pevným sušidlem P_2O_5 . Takto upravený vzduch, jehož relativní vlhkost je považována za nulovou, byl pouštěn do detekční cely přímo nebo byl před vstupem do detekční cely definovaně zvlhčován průchodem přes 750 ml lahev z tmavého skla obsahující nasycený roztok soli či čistou vodu tak, aby obsahoval požadovanou vlhkost, viz tab. 2.3. Při testování odezev na organická rozpouštědla obsahovala lahev příslušné rozpouštědlo. Vzduch procházel lahví nad roztokem soli či nad hladinou rozpouštědla. Při všech měření byla průtoková rychlost vzduchu detekční celou 1 ml s^{-1} . Měření byla prováděna za laboratorní teploty 22°C .

Detekční cely byly testovány v zapojení pro měření vodivosti a měření kapacity. V prvním případě je detekční ceta zapojena v obvodu jako impedance, odezvou je napětí změřené po usměrnění a zesílení střídavého proudu prošlého detekční celou. Použito bylo sinusového vstupního napětí o optimalizované frekvenci f , 90 nebo 110 kHz a amplitudě A , 5 Vpp. Při optimalizaci frekvence byla proměřena závislost odezvy (napětí) na frekvenci v oboru 10 až 150 kHz s frekvenčním krokem 10 kHz v jednotlivých prostředích, zaznamenávána byla hodnota odezvy po dosažení ustáleného stavu za asi 100 s. V každém prostředí byla při optimální frekvenci registrována po dobu 1000 s celá křivka odezvy k určení dynamického chování detektoru. Měření byla provedena opakovaně, minimálně třikrát.

Při měření, kdy je analytickým signálem frekvence multivibrátoru, byla detekční ceta zapojena jako kapacita, C , určující (společně s pevným odporem, R , o hodnotě $47\text{k}\Omega$) frekvenci integrovaného a stabilního multivibrátoru 4047. Zaznamenávána byla křivka odezvy frekvence na čas po dobu cca 100 - 200 s. Měření bylo provedeno rovněž opakovaně.

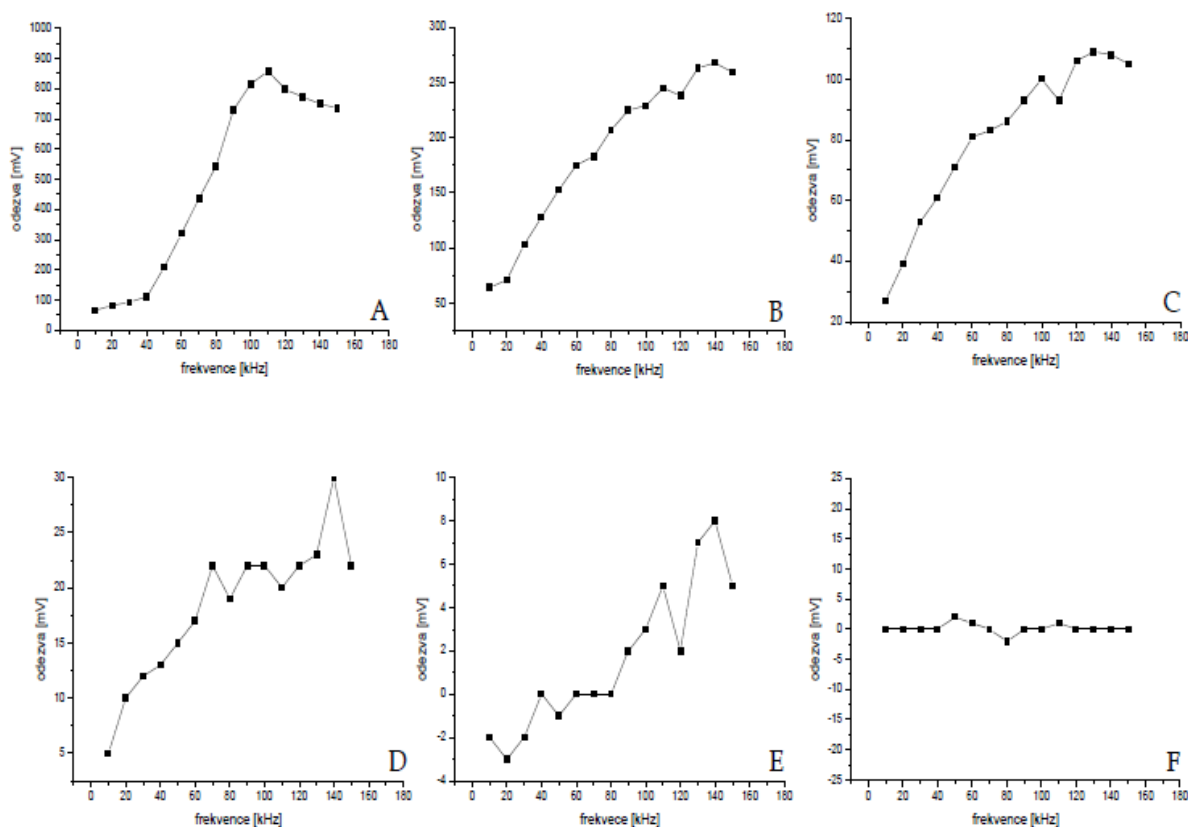
Získaná data byla v obou případech graficky zpracována programem Origin (Microcal, USA).

3 Výsledky a diskuse

3.1 Vodivostní zapojení detekčních cel

3.1.1 Závislost odezvy na frekvenci pro detekční cely s drátkovými elektrodami v podélném uspořádání

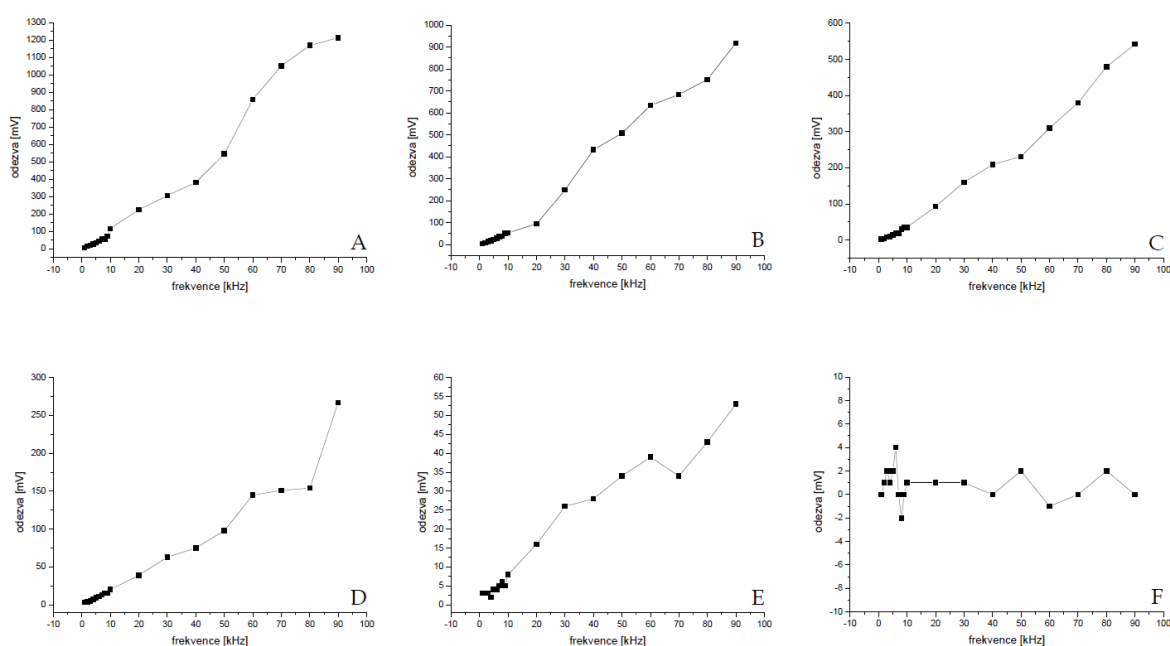
Cílem měření bylo určit optimální pracovní frekvenci, při níž je dosaženo nejvyšší odezvy v prostředí o různé RH. Závislosti odezvy (napětí) na frekvenci byly sledovány pro detekční celu A v podélném uspořádání drátků o délce 10 mm, v různém prostředí o určité hodnotě RH. Získané závislosti jsou na obr. 3.1.



Obr. 3.1. Závislost odezvy (napětí) na frekvenci pro detekční celu A v prostředí o RH v %: (A) – 100, (B) – 75, (C) – 54, (D) – 33, (E) – 12 a (F) – 0.

Při porovnání závislostí na obr. 3.1 je patrné, že velikost odezvy vzrůstá s růstem RH a charakter závislosti odezvy na frekvenci je pro všechna testovaná prostředí, krom P_2O_5 ,

obdobný. U každé křivky lze zaregistrovat hodnotu odezvy, která prochází maximem s následným poklesem do nižších hodnot. Tento průběh se více projeví u vyšších hodnot RH a u RH = 100 % (čistá voda) je nejzřetelnější. Vhodná frekvence je ta, při které je registrována největší odezva v jednotlivých prostředí o dané RH. Frekvence 110 kHz se jeví jako optimální, avšak při použití detekčních cel s elektrodami delšími než 10mm není možné použít pracovní frekvenci vyšší než 90 kHz, protože použitá instrumentace již neumožňuje signál zpracovat; elektronický obvod se nachází v saturaci. Proto byla pro další experimentální měření zvolena frekvence 90 kHz, která umožňuje proměření všech testovaných detekčních cel s elektrodami v podélném uspořádání.



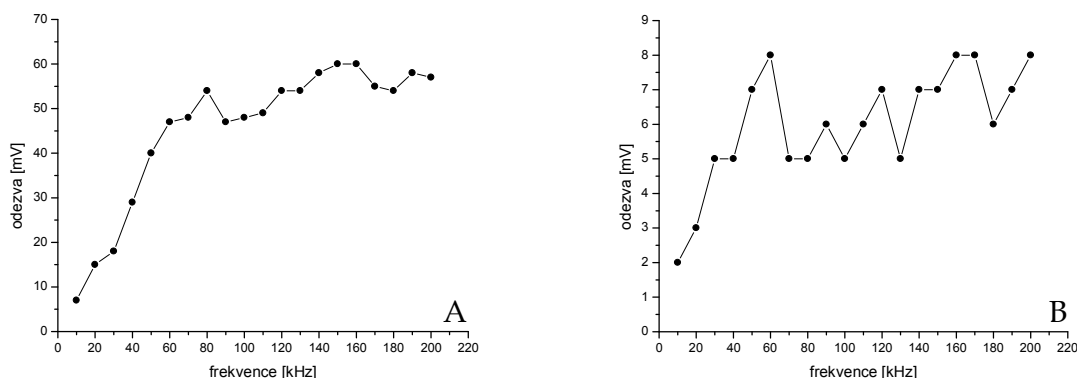
Obr. 3.2. Závislost odezvy napětí na frekvenci pro detekční celu D, s podélnými drátky o délce 25 mm, v prostředí o RH v %: (A) – 100, (B) – 75, (C) – 54, (D) – 33, (E) – 12 a (F) – 0.

Záznam křivky na obr. 3.2 byl získaný při měření s detekční celou D o délce elektrod 25 mm. Z obrázku je též patrné, že měřit ve frekvenčním pásmu od 1 až k 10 kHz nemá podstatný význam. Od frekvence 30 kHz je poměrně zřetelné rozdělení poskytovaných signálů pro jednotlivá prostředí o dané RH, avšak nejlépe pozorovatelný je při optimálně zvolené frekvenci 90 kHz, kdy jsou jednotlivé odezvy dostatečně rozlišené.

Při testování detekčních cel E, F, G, H a I závislost odezvy na frekvenci nebyla sledována, byla použita optimalizovaná frekvence 90 kHz.

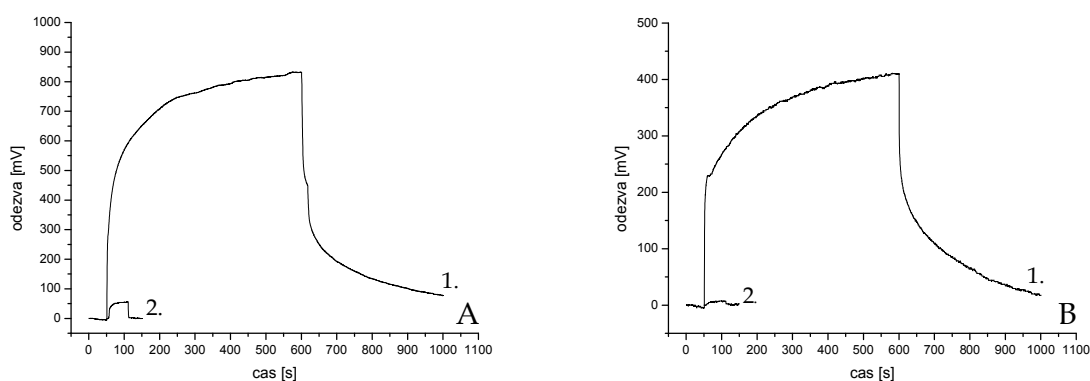
3.1.2 Závislost odezvy na frekvenci pro detekční cely s elektrodami v příčném uspořádání

Závislost odezvy (napětí) na frekvenci byla sledována pro detekční celu *B* v příčném uspořádání elektrod o délce 0,8 mm v prostředí o určité hodnotě RH. Získané závislosti pro uvedenou celu při dvou nejvyšších testovaných hodnotách RH jsou na obr. 3.3.



Obr. 3.3. Závislost odezvy na frekvenci pro detekční celu *B* v příčném uspořádání drátků o délce 0,8 mm, v prostředí o RH v % (A) – 100 a (B) – 75.

U detekčních cel v příčném uspořádání elektrod byla rovněž hledána optimální frekvence pro další experimentální měření. V tomto případě byla zvolena frekvence 155 kHz odvozením ze záznamu křivky pro čistou vodu, obr. 3.3, graf A. Závislosti odezvy na čase při změně RH prostředí z 0 na 100 a 75 % ukazuje obr. 3.4.



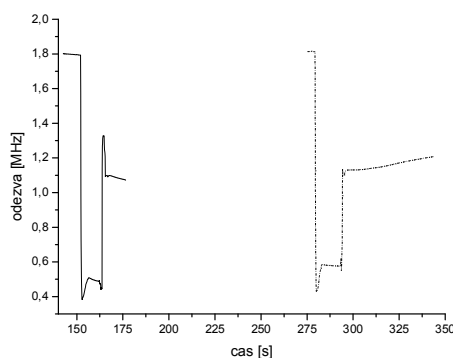
Obr. 3.4. Záznam křivek závislosti odezvy na čase pro detekční celu *A*, (křivka 1), při optimální frekvenci 90 kHz a detekční celu *B*, (křivka 2), při optimální frekvenci 155 kHz. Změna RH z 0 na (A) - 100% a (B) – 75%.

Z výše uvedených závislostí je patrné, že detekční cely s elektrodami v příčném uspořádání poskytují oproti podélnému uspořádání elektrod nesrovnatelně menší signál

a to v poměru 1:15 v prostředí o 100% RH, resp. 1:34 v prostředí o 75% RH. Lze usoudit, že tento typ detekčních cel není vhodný pro detekci v prostředí s menší RH než 75 %. Pro úplnost je nutno uvést, že detekční cela C s elektrodami vzdálenými 5 mm od sebe poskytovala signál, který byl na změně RH nezávislý. Vzdálenost 5 mm mezi elektrodami je poměrně značná, takže vodivost vzduchu mezi nimi je za používaných podmínek malá a mění se měřitelně pouze při největších změnách vlhkosti. Ze získaných údajů vyplývá, že elektrody musí být v PTFE trubičce uspořádány v co nejkratší vzdálenosti od sebe a že musí být dlouhé.

3.1.3 Závislost odezvy na frekvenci pro detekční cely v planárním uspořádání

Tento typ detekční cely zvláště při použití elektrod s Pt – černí má na úkor jiných detekčních uspořádání poměrně značný povrch. Předpokládá se, že při větším povrchu elektrod dojde k ustálení hodnoty měřeného signálu za delší dobu, přičemž získaná odezva bude řádově vyšší nebo minimálně srovnatelná s detekčními celami s podélným uspořádáním dlouhých drátkových elektrod. Tato hypotéza nebyla u detekční cely v planárním uspořádání potvrzena. Poskytovaný signál byl na změnách vlhkosti nezávislý. Odezva byla registrována pouze v případě, že do detekčního systému byla vpravena čistá voda v kapalném skupenství. Vzhledem k uspořádání elektrod bylo předpokládáno, že cela se bude chovat spíše jako kapacita. Proto byl tento typ detekční cely zapojen do obvodu jako kapacita určující frekvenci multivibrátoru. Ani zde nebyla získána adekvátní odezva umožňující záznam a registraci analyzovaného signálu při průtoku vzduchu zvlhčeného na definovanou RH. Změna opět nastává pouze, pokud je do detekčního systému vpravena čistá voda v kapalném skupenství, jak je ukázáno na obr. 3.5.



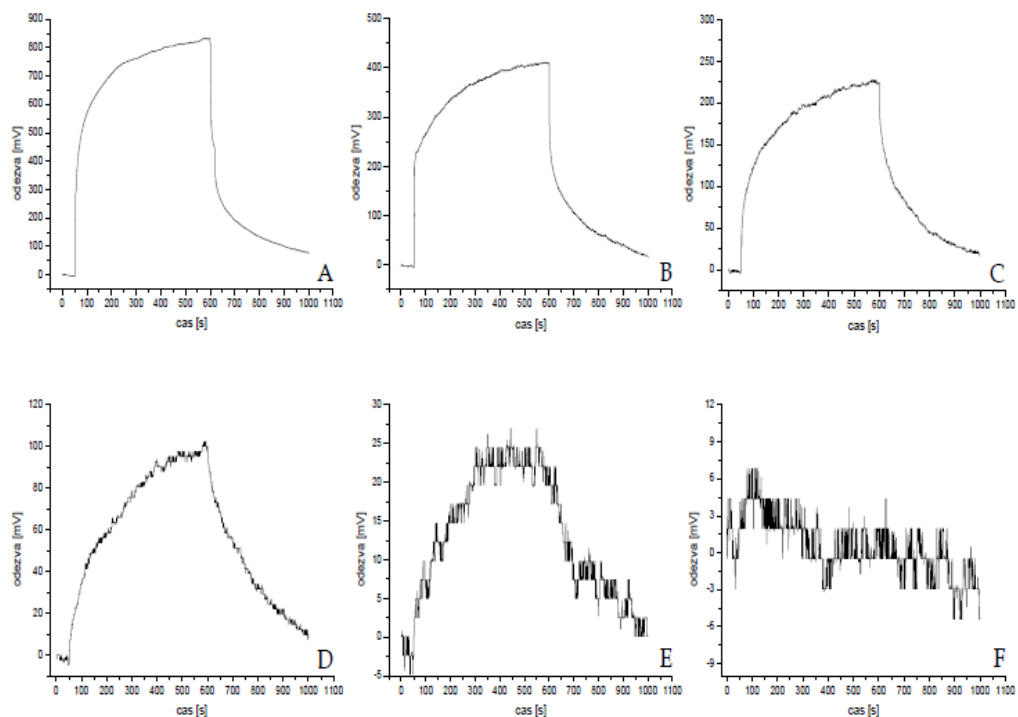
Obr. 3.5. Dvakrát opakovaný záznam závislosti odezvy na čase pro planární detekční celu s Pt elektrodami pokrytými Pt černí.

Při vysátí vody z cely se frekvence nevrací ihned na původní hodnotu. Patrné rozdíly registrovaných křivek jsou dány způsobem dávkování a rychlostí vysychání cely. Pokud je vysychání cely urychleno zapojením na obvod průtoku suchého vzduchu o rychlosti 1 ml s^{-1} dochází k rychlejší stabilizaci na počáteční hodnotu, jak znázorňuje křivka s přerušovanou čarou. Průběh křivek souvisí s relativní permitivitou analyzovaného prostředí, přičemž se zvyšující se relativní permitivitou roste kapacita, frekvence klesá, jak správně znázorňují registrované křivky. Vzhledem k těmto výsledkům nebyly planární cely s lesklými i počerněnými Pt elektrodami dále testovány ani ve vodivostním, ani v kapacitním zapojení.

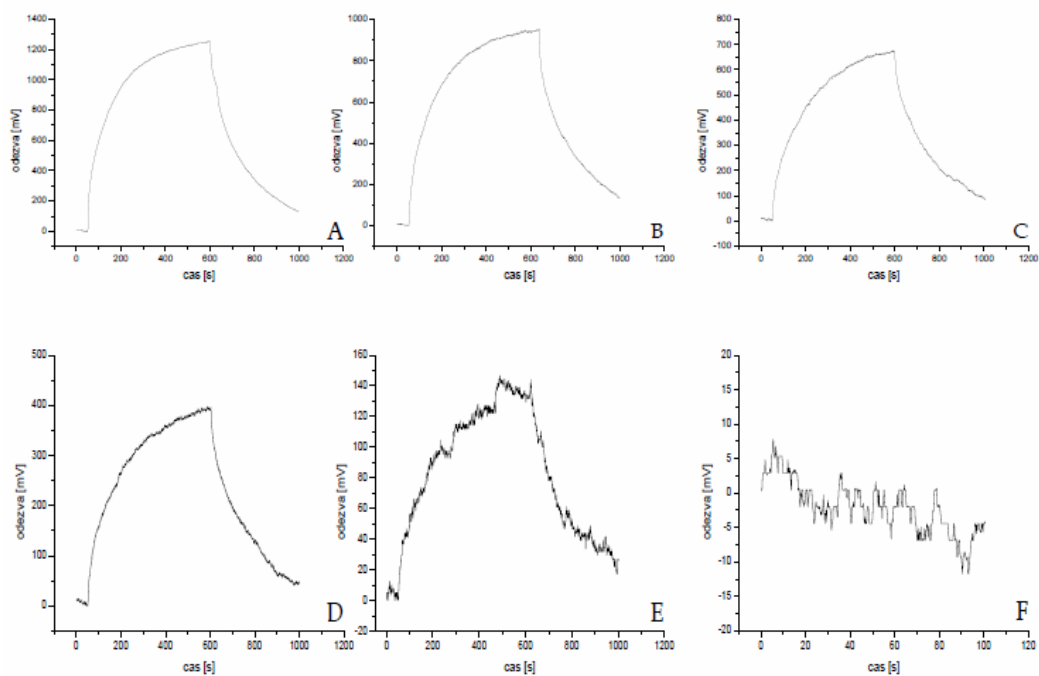
3.1.2 Určení vhodných detekčních cel

Vhodná detekční cely musí splňovat určitá kritéria na dostatečnou citlivost v širokém intervalu vlhkostí, poskytovat rychlou odezvu a její reprodukovatelnost, nezávislost odezvy na složení plynu, jednoduchou konstrukci a odtud i malou pořizovací hodnotu. Cílem bylo najít optimální detekční celu. Studium bylo zaměřeno pouze na cely s drátkovými elektrodami umístěnými v PTFE trubičce podélně, které při předběžných měřeních vykazovaly nejvyšší odezvy.

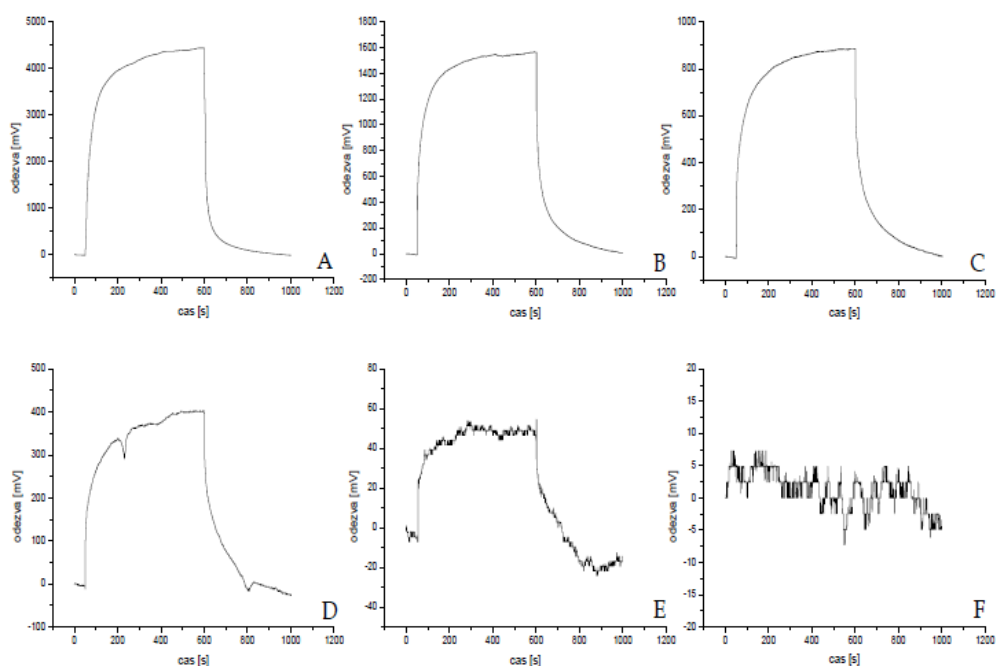
Záznamy odezev jednotlivých detekčních cel na danou RH jsou uvedeny na obr. 3.6 až 3.9. Před opakovaným záznamem křivek bylo nutné každou detekční celu zaplynovat na příslušnou RH. Ve většině měření byla první registrovaná odezva o něco větší, než při následném opakování měření. Je zřejmě nutné vytvořit v systému určitý rovnovážný stav mezi materiály detekční cely a testovaným vzduchem. Teprve poté detekční cely poskytují velice dobře reprodukovatelné odezvy, jak ukazuje obr. 3.10.



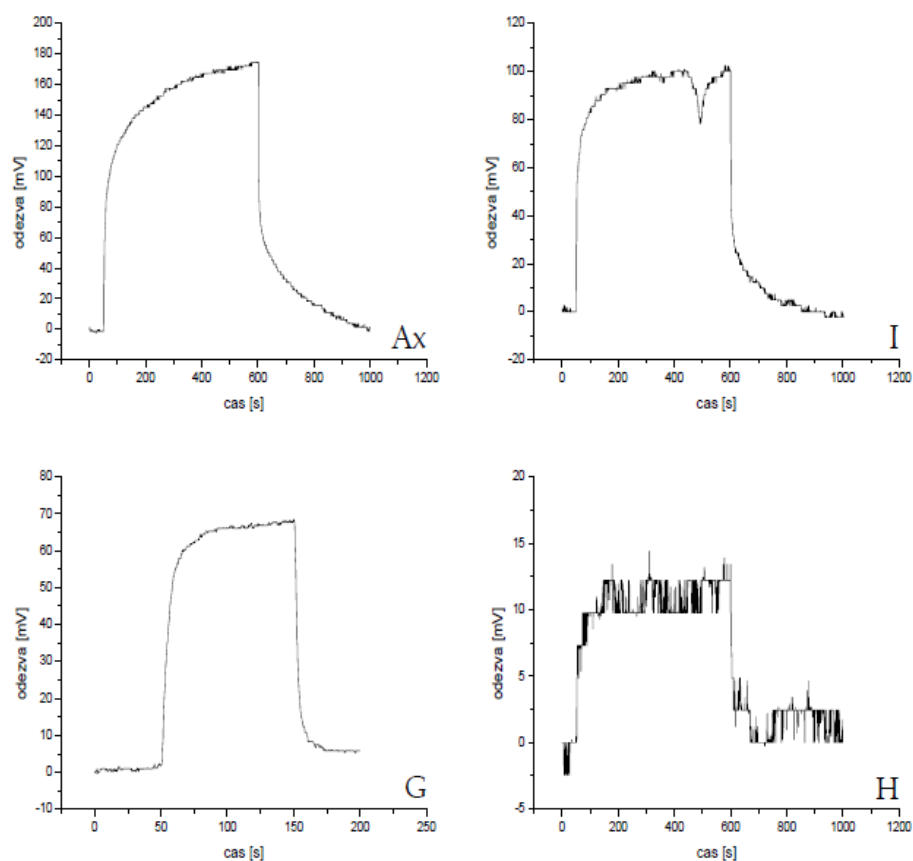
Obr. 3.6. Závislost odezvy na čase pro detekční celu A (délka elektrod 10 mm) při frekvenci 90 kHz v prostředí (A) – 100% RH, (B) – 75% RH, (C) – 54% RH, (D) – 33% RH, (E) – 12% RH a (F) – 0% RH.



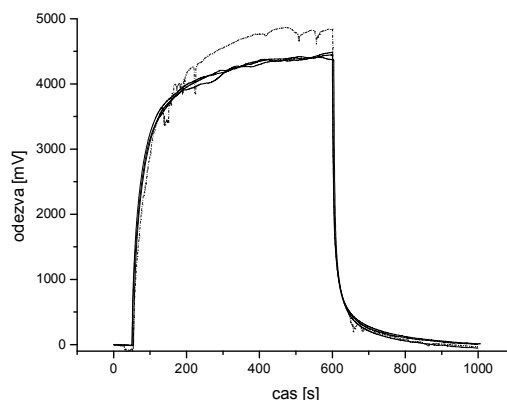
Obr. 3.7. Závislost odezvy na čase pro detekční celu D (délka elektrod 25 mm) při frekvenci 90 kHz v prostředí (A) – 100% RH, (B) – 75% RH, (C) – 54% RH, (D) – 33% RH, (E) – 12% RH a (F) – 0% RH.



Obr. 3.8. Závislost odezvy na čase pro detekční celu F (délka elektrod 14 mm) při frekvenci 90 kHz v prostředí (A) – 100% RH, (B) – 75% RH, (C) – 54% RH, (D) – 33% RH, (E) – 12% RH a (F) – 0% RH.



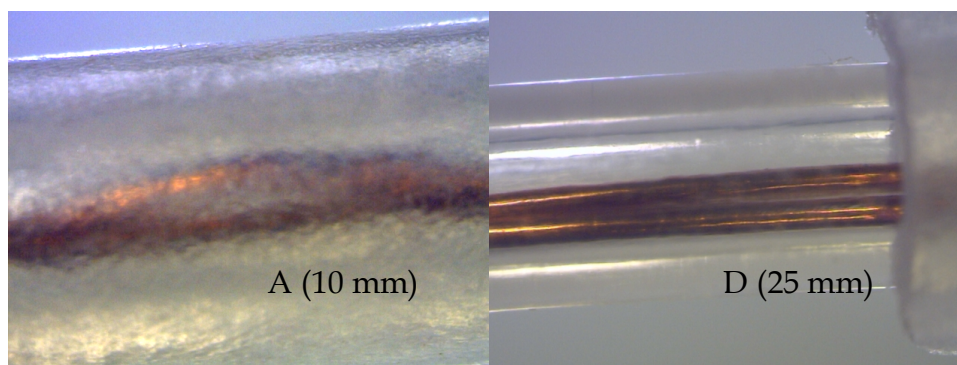
Obr. 3.9. Závislost odezvy na čase pro detekční celu Ax (10 mm - izolace drátku PI lakem), I (délka elektrod 12 mm - Cu drátek neizolovaný), G (délka elektrod 14 mm - Pt holý drátek), H (délka elektrod 12 mm - Pt drátek s filmem PTFE) při frekvenci 90 kHz v prostředí 100% RH.



Obr. 3.10. Záznam odezvy na čase pro detekční celu F (14 mm), při skokové změně z 0 na 100 % RH, při trojím opakování, plná čára. Přerušovaná čára značí zaplynování cely, tj. první registrovanou odezvu.

Z obr. 3.6 až 3.8 je patrné, že detekční cely A (10 mm), D (25mm) a F (14 mm) jsou dostatečně citlivé k proměření celého spektra o příslušné RH. Při porovnání závislostí získaných pro RH = 100 %, vzrůstá odezva s délkou elektrod v případě detekční cely A a D. Mezi těmito detekčními celami existuje spojitost v uspořádání elektrod v PTFE trubičce, jak ukazuje obr. 3.11, kdy dochází k překrývání elektrod v místech jejich délky. Detekční cela D vykazuje citlivější detekci na nižší hodnoty RH, což je dáno délkou elektrod. U detekční cely F byly drátky v PTFE trubičce upraveny kapilárou, která byla následně odstraněna, umožnila tak jejich rovnoměrné paralelní uspořádání. Ukázalo se, že takové uspořádání drátků je výhodné, poskytovaný signál nabývá vyšších hodnot u vyšších RH, ale odezva se snižující se RH rychle klesá. Detekční cely G, H neposkytují dostatečné odezvy, proto s nimi nebylo měřeno při nižších RH než 100 %.

Detekční cely Ax a I mají přibližně stejnou délku elektrod i geometrické uspořádání v PTFE trubičce a jak ukazuje obr. 3.9, i obdobnou odezvu na RH = 100 %. Jejich odlišnost spočívá v pokryvu nebo absenci izolace v podobě polyimidového filmu na povrchu drátku, jehož vliv je popsán v kap. 3.3.2. Porovnání odezev testovaných detekčních cel pro RH = 100 a 12 % je v tabulce 3.1.



Obr. 3.11. Obdobný překryv drátku uvnitř PTFE trubičky detekčních cel A (10 mm) a D (25 mm). Obrázky pořízeny laboratorním mikroskopem MZK 3701 (Intracomicro s.r.o., ČR) při zvětšení 150x.

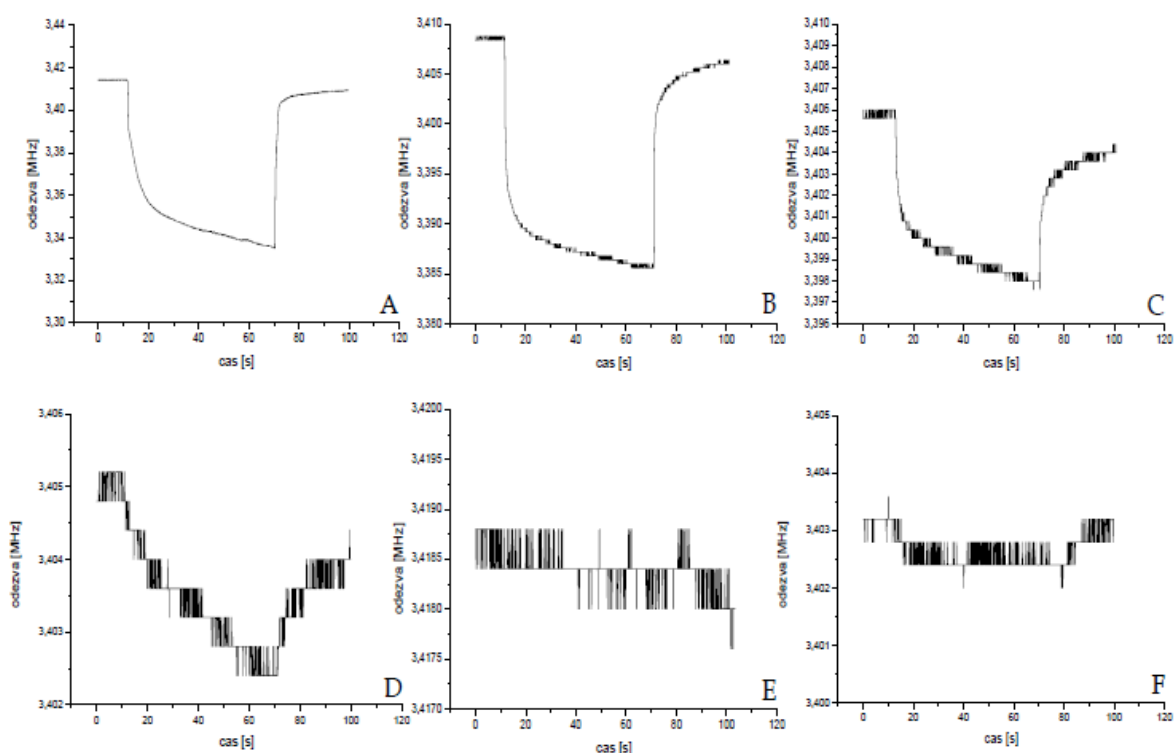
Tabulka 3.1. Porovnání odezev testovaných detekčních cel při vodivostním měření v prostředí o RH = 100 % a 12 %.

Detekční cela, elektrody / izolace	Odezva [mV]	
	RH 100%	RH 12%
A, 10 mm / PI lak	793	23,2
F, 14 mm / PI lak	4336,2	53,5
D, 25 mm / PI lak	1183,6	139
Ax, 10 mm / PI lak	168	*
I, 12 mm / holý Cu drátek	91,1	*
G, 14 mm / holý Pt drátek	66,1	*
H, 12 mm / Pt, PTFE	17,2	*

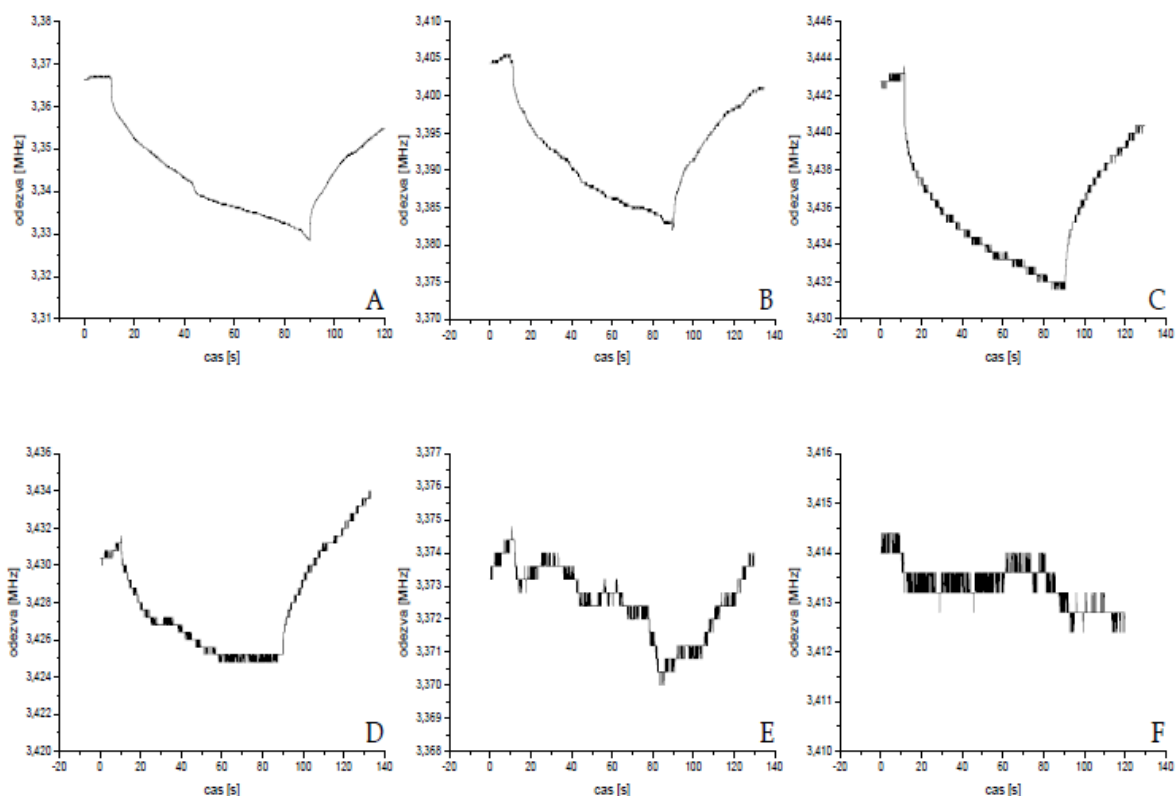
*) V prostředí RH = 12 % nebyly detekční cely testovány.

3.2 Kapacitní zapojení detekčních cel

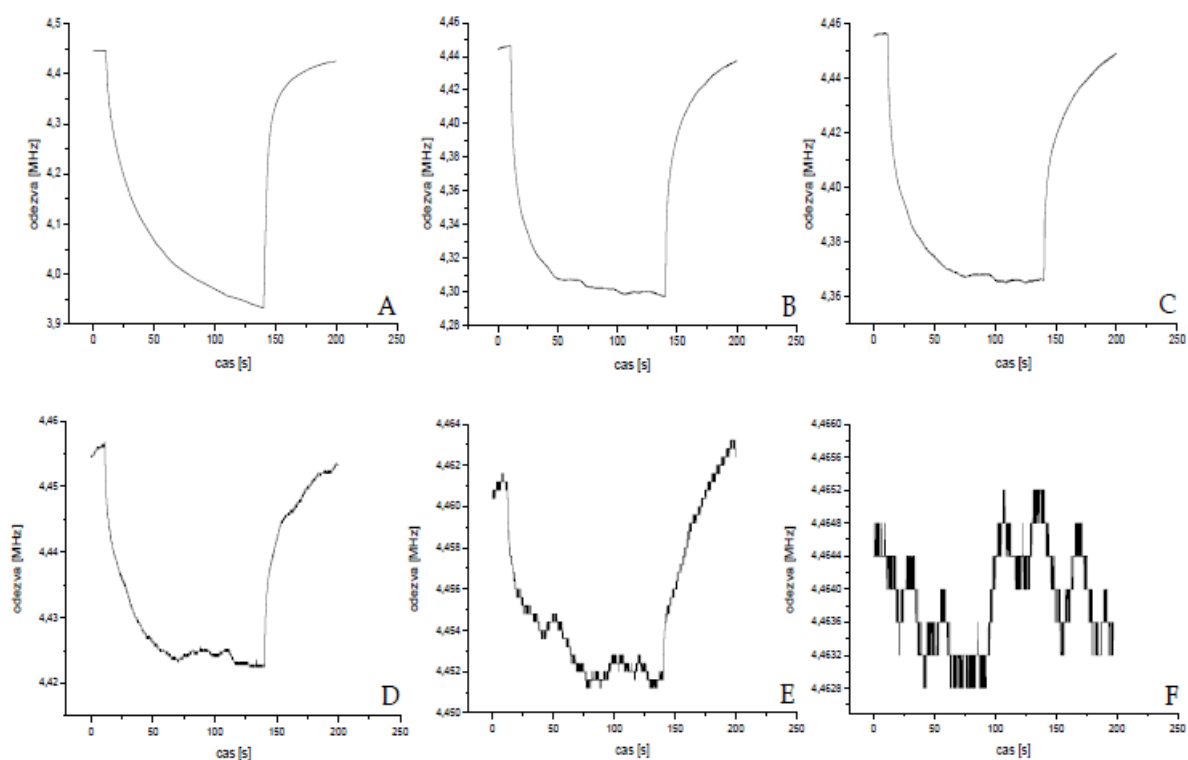
Z výše uvedených poznatků byly zvoleny detekční cely *A*, *D* a *F*, které mají dostatečnou citlivost na testovaná prostředí o definované RH. Tyto detekční cely byly zapojeny do obvodu jako kapacita určující frekvenci multivibrátoru; získané odezvy pro jednotlivá prostředí RH a jednotlivé detekční cely jsou zobrazeny na obr. 3.12 až 3.14. Frekvence multivibrátoru je úměrná hodnotě $1/RC$, takže v prostředí o vyšší RH, tj. o vyšší permitivitě, je kapacita cely větší, a proto frekvence s růstem RH klesá. Porovnání odezev testovaných detekčních cel pro RH = 100 % a 12 % je v tabulce 3.2.



Obr. 3.12. Závislost odezvy na čase při kapacitním zapojení pro detekční cely *A* (délka elektrod 10 mm) v prostředí (A) – 100% RH, (B) – 75% RH, (C) – 54% RH, (D) – 33% RH, (E) – 12% RH a (F) – 0% RH.



Obr. 3.13. Závislost odezvy na čase pro při kapacitním zapojení detekční celu D (délka elektrod 25 mm) v prostředí (A) – 100% RH, (B) – 75% RH, (C) – 54% RH, (D) – 33% RH, (E) – 12% RH a (F) – 0% RH.



Obr. 3.14. Závislost odezvy na čase při kapacitním zapojení pro detekční celu F (délka elektrod 14 mm) v prostředí (A) – 100% RH, (B) – 75% RH, (C) – 54% RH, (D) – 33% RH, (E) – 12% RH a (F) – 0% RH.

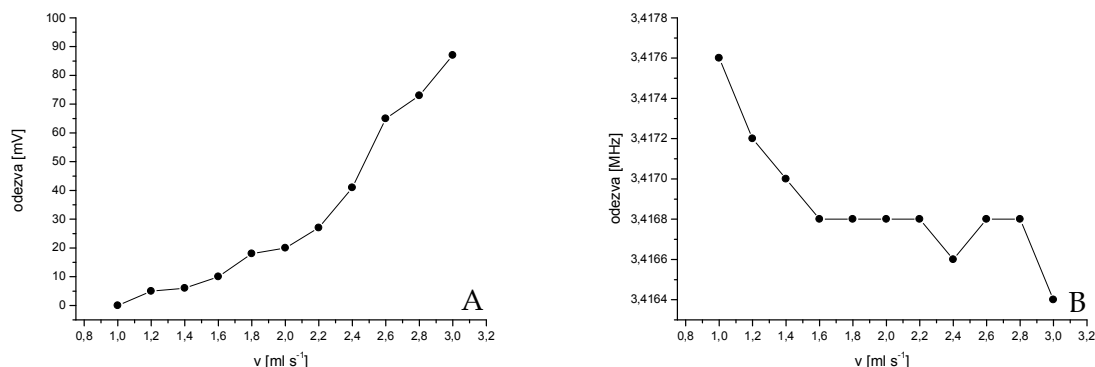
Tabulka 3.2. Porovnání odezev vybraných testovaných detekčních cel v kapacitním zapojení v prostředí o RH = 100 % a 12 %.

<i>Detekční cely, elektrody / izolace</i>	<i>Odezva [MHz]</i>	
	<i>RH 100%</i>	<i>RH 12%</i>
A, 10 mm / PI lak	3,35	3,41
F, 14 mm / PI lak	3,95	4,45
D, 25 mm / PI lak	3,33	3,37

3.3 Vliv experimentálních parametrů na odezvu

3.3.1 Vliv průtokové rychlosti na velikost registrovaného signálu

Vliv průtokové rychlosti na velikost analyzovaného signálu byl testován pro detekční celou A (10 mm), odkud byla odvozena optimální průtoková rychlost používaná v průběhu všech měření. Průběh získaných odezev je demonstrován na obr. 3.15.



Obr. 3.15. Vliv průtokové rychlosti na velikost registrovaného signálu pro detekční celou A (10 mm) na analyzované prostředí RH = 100 %, pro měření (A) – impedanční, (B) – kapacitní.

Z obr. 3.15 je patrné, že průtoková rychlost má určitý vliv na analytický signál. Vliv rychlosti průtoku vzduchu detekční celou se více projeví v měření impedančním než kapacitním. Zvolená průtoková rychlost 1 ml s⁻¹ je považována za optimální, neovlivňuje velikost analyzovaného signálu, rychlost průtoku nasyceného vzduchu detekční celou je dostatečná, aby byl registrován odpovídající signál bez nežádoucího zkreslení.

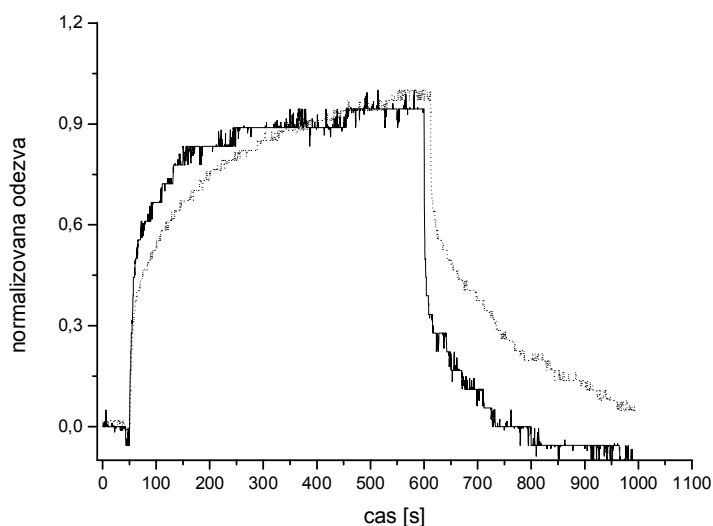
3.3.2 Vliv polyimidového filmu na dynamické vlastnosti detekční cely

Polyimidový film o dané tloušťce má zásadní vliv na rychlost odezvy detekční cely. Čím bude film tenčí, tím rychleji se při změně RH ustanoví rovnováha mezi obsahem vody v analyzovaném plynu a v polyimidu. To může být charakterizováno pomocí časových hodnot t_{50} a t_{90} , které udávají, za jakou dobu je dosaženo požadovaného stavu. Časové hodnoty t_{50} a t_{90} pro detekční cely A, D a F jsou uvedeny v tab. 3.3. Vysvětlení vlivu polyimidového filmu na dynamické chování detekční cely při testování detektoru, zapojeného do obvodu jako impedance, vyplývá z porovnání rychlosti odezvy detekční cely Ax s elektrodami pokrytými filmem polyimidu a detekční cely I z jejichž elektrod byl

polyimid odstraněn. Cely Ax a I mají přibližně stejnou délku elektrod (cca 10 mm), proto je možné jejich porovnání, vše zobrazuje obr. 3.16. Odezvy jsou normalizovány, aby bylo možné získané křivky zobrazit společně v jednom grafu.

Tab. 3.3. Časové hodnoty, t_{50} a t_{90} , pro detekční cely A (10 mm), F (14 mm) a D (25 mm) při skokové změně RH testovaného plynu z 0 % na 100 % a naopak; směr změny indikuje u příslušné časové hodnoty šipka.

Detekční cely	$t_{50\uparrow}[s]$	$t_{50\downarrow}[s]$	$t_{90\uparrow}[s]$	$t_{90\downarrow}[s]$
A (10 mm)	14,3	9,0	510	300
F (14 mm)	18,6	5,2	478	204
D (25 mm)	56,8	92,8	496	396

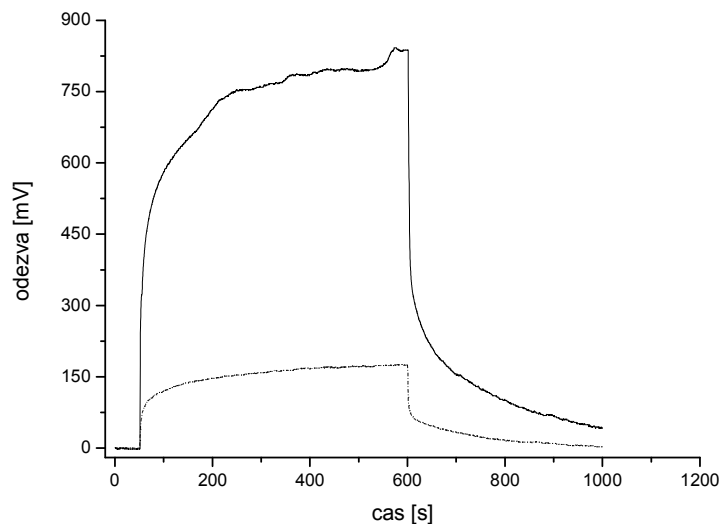


Obr. 3.16. Zobrazuje detekční cely Ax - (přerušovaná čára) s elektrodami pokrytými filmem polyimidu a detekční cely I - (plná čára) s elektrodami, z nichž byl polyimid odstraněn. Uvedená odezva je při skokové změně RH z 0 na 75 % a vstupní frekvenci 90 kHz.

Z obr. 3.16 je vidět, že odezva s odstraněným polyimidovým filmem je rychlejší. Porovnáním podílů časových hodnot t_{50} a t_{90} , které jsou pro testované cely 1,39 a 1,34, lze vyvodit závěr, že rychlost odezvy je pro detekční cely s odizolovanými elektrodami cca 1,4x vyšší.

3.3.3 Vliv uspořádání elektrod v PTFE trubičce

Vliv uspořádání elektrod v PTFE trubičce na získanou odezvu je demonstrován na obr. 3.17 v prostředí $RH = 100\%$, kdy jsou porovnány odezvy detekční cely *A* a její modifikované verze *Ax* s částečně srovnanými drátky o délce 10 mm.



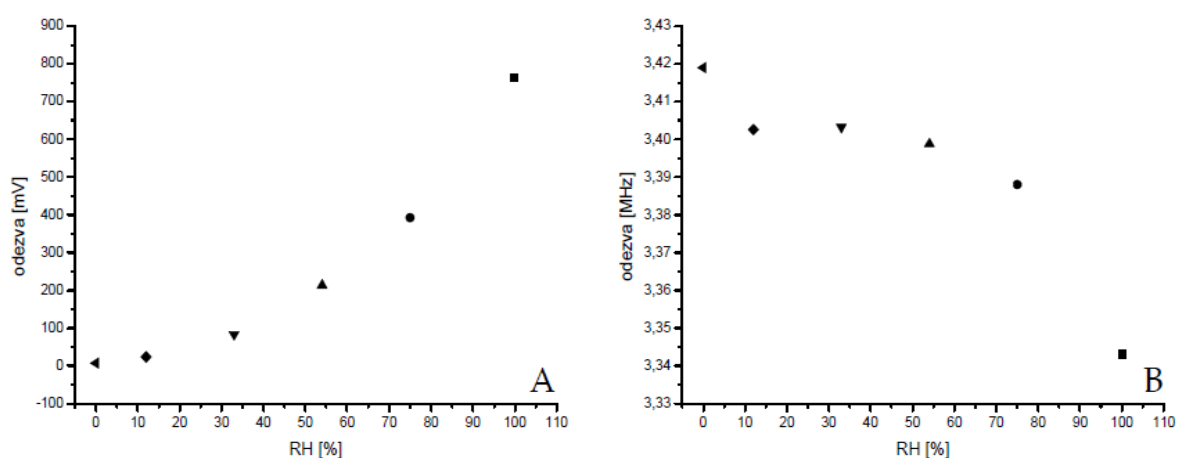
Obr. 3.17. Zobrazuje odezvu detekční cely *A* - (plná čára) a její modifikovaná verze *Ax* - (přerušovaná čára), tj. cely s částečně srovnanými drátky.

Z porovnání křivek vyplývá, že rovnoměrné uspořádání drátků v detekční cele *Ax* je na úkor velikosti získaného signálu, avšak přispívá k lepší reprodukovatelnosti při opakovaném měření, kdy RSD pro oblast $RH = 100\%$ je v případě detekční cely *A* 2,8%, pro detekční celu *Ax* 1,3%.

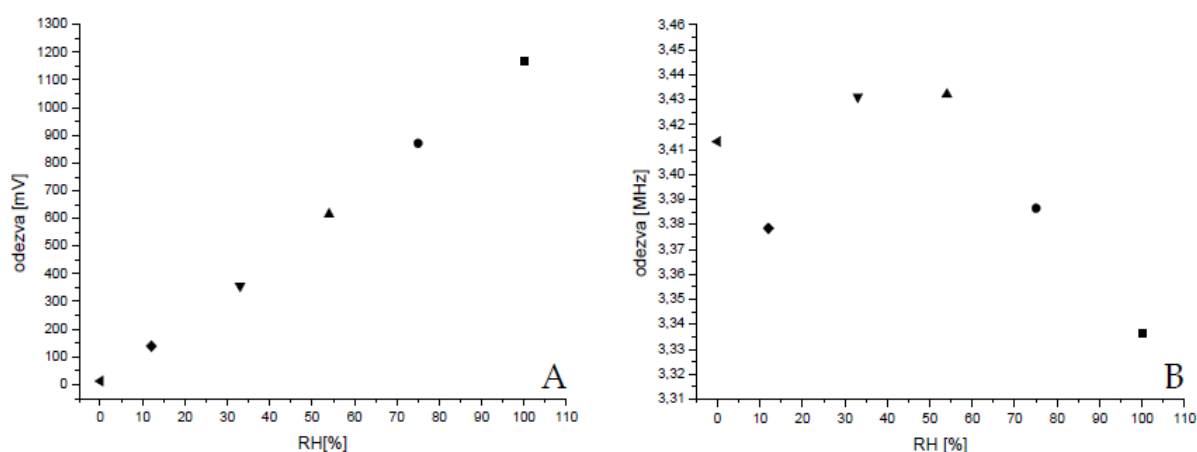
Jak je patrné ze všech doposud prezentovaných výsledků měření s detekčními celami o různé geometrické konfiguraci, nelze jednoznačně říci, jaká konfigurace umožňuje získat detekční celu s lepšími či horšími analytickými parametry. Problém je v tom, že lze s technickými prostředky, které jsou k dispozici, jen velice obtížně uspořádat elektrody uvnitř PTFE trubičky. Jediný parametr, který je možno reprodukovatě určit, je délka elektrod. Nikoliv už jejich uspořádání uvnitř detekčního prostoru. Proto detekční cely s delšími elektrodami může poskytovat odezvu nižší, než detekční cely s elektrodami kratšími. Proto je vhodné testovat více detekčních cel a tu s nejvhodnějšími parametry pak použít.

3.4 Kalibrační závislosti

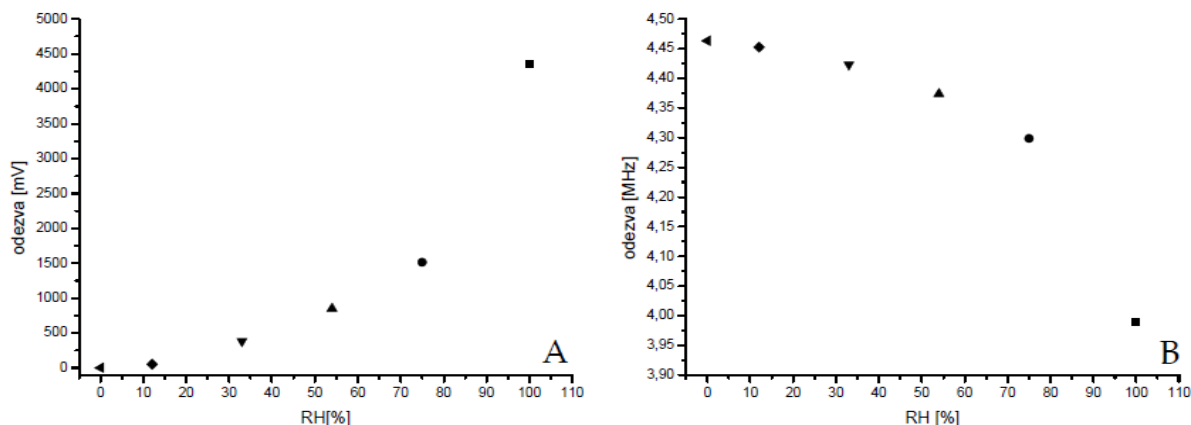
Kalibrační závislosti odezvy na hodnotě RH pro vybrané detekční cely jsou zobrazeny na obr. 3.18 až 3.20. Sestrojené kalibrační závislosti jsou pro detekční cely A (10 mm), F (14 mm) a D (25 mm), (v závorkách je délka drátových elektrod), u nichž bylo zjištěno vhodné analytické chování. Při testování impedančního detektoru byly odezvy odečítány po 400 s od skokové změny RH, při testování detektoru s multivibrátorem po 60 s. Každý bod je mediánem ze tří měření.



Obr. 3.18. Získané kalibrační závislosti odezvy na RH při (A) - impedančním a (B) - kapacitním zapojení, pro detekční celu A v podélném uspořádání elektrod o délce 10 mm. ■ - 100% RH, ● - 75% RH, ▲ - 54% RH, ▼ - 33% RH, ◆ - 12% RH, ◄ - 0% RH.



Obr. 3.19. Získané kalibrační závislosti odezvy na RH při (A) - impedančním a (B) - kapacitním zapojení, pro detekční celu D v podélném uspořádání elektrod o délce 25 mm. ■ - 100% RH, ● - 75% RH, ▲ - 54% RH, ▼ - 33% RH, ◆ - 12% RH, ◄ - 0% RH.



Obr. 3.20. Získané kalibrační závislosti odezvy na RH při (A) - impedančním a (B) - kapacitním zapojení, pro detekční celu F v podélném uspořádání elektrod o délce 14 mm. ■ - 100% RH, ● - 75% RH, ▲ - 54% RH, ▼ - 33% RH, ◆ - 12% RH, ◀ - 0% RH.

Při pohledu na jednotlivé křivky je patrné, že závislosti obecně nemají lineární průběh, což je při bezkontaktní impedanční detekci obvyklé. Nelineární závislost je nepochybně způsobena komplexním charakterem měřené impedance, na níž se podílí řada parametrů detekční cely, především geometrické uspořádání elektrod v detekční cele. Zásadní vliv geometrického uspořádání elektrod v detektoru jasně demonstrují kalibrace pro celu D a F. Získanou křivku pro detekční celu D s elektrodami 25 mm dlouhými je možno považovat za lineární, ale velikost signálu je podstatně menší, než při použití cely F, jejíž elektrody jsou pouze 14 mm dlouhé. Detekční cela D vykazuje při nižších RH a při zapojení s multivibrátorem značné skokové změny, které jsou zřejmě způsobeny tím, že cela je zapojená jako kondenzátor, v němž může při takto dlouhých elektrodách docházet k malým změnám v jejich vzájemné poloze, a tak není zajištěno definované geometrické uspořádání elektrod v PTFE trubičce a tím i definované kapacity.

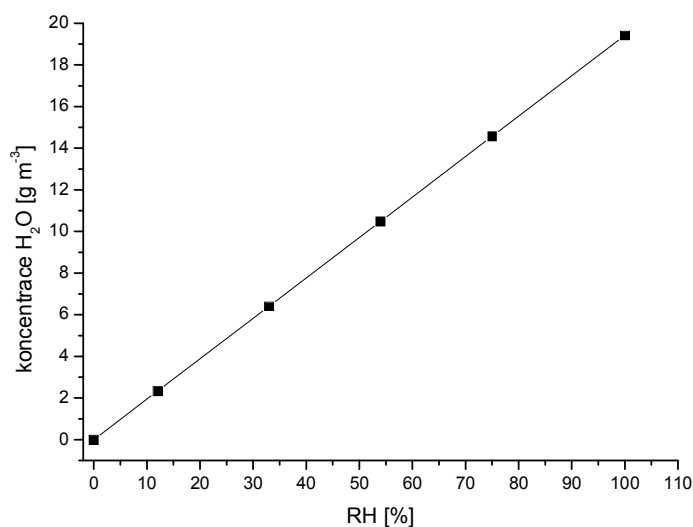
Kalibračními body získané pro detekční celu F (14 mm), byla proložena regresní exponenciální křivka, z jejíž rovnice; $RH[\%] = A \cdot \ln\left[\frac{y-B}{C}\right]$, lze určit RH testovaného vzduchu, kde y je napětí v [mV] na výstupu z měření vodivostního detektoru nebo frekvence v [MHz] na výstupu z kapacitního detektoru. A, B a C jsou parametry rovnic pro vodivostní a kapacitní zapojení uvedené v tabulce 3.4.

Tab. 3.4. Parametry kalibrační rovnice pro detekční celu F s elektrodami v podélném uspořádání o délce 14 mm (r^2 je koeficient determinace).

Parametr	Vodivostní zapojení	Kapacitní zapojení
A	26,107	39,088
B	-34,128	4193,563
C	94,619	-54,146
r^2	0,9965	0,9976

3.4.1. Stanovení limitu detekce

Z průběhu kalibračních závislostí na obr. 3.18 až 3.20 lze usoudit, že $RH = 12\%$ bude mezní vlhkostí, na níž budou jednotlivé detekční cely reagovat měřitelnou změnou odezvy. Při laboratorní teplotě $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ je maximální koncentrace vodní páry ve vzduchu $19,42\text{ g m}^{-3}$ představující $RH = 100\%$; závislost koncentrace vodní páry ve vzduchu o příslušné RH je na obr. 3.21. Pro $RH = 12\%$ je koncentrace vodní páry ve vzduchu $0,12 \times 19,42 = 2,33\text{ g m}^{-3}$.

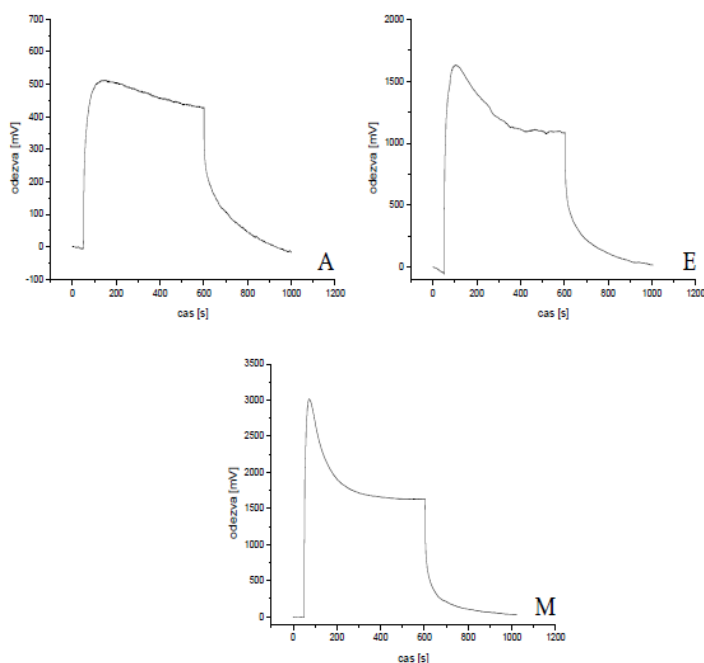


Obr. 3.21. Závislost obsahu vodní páry ve vzduchu na RH .

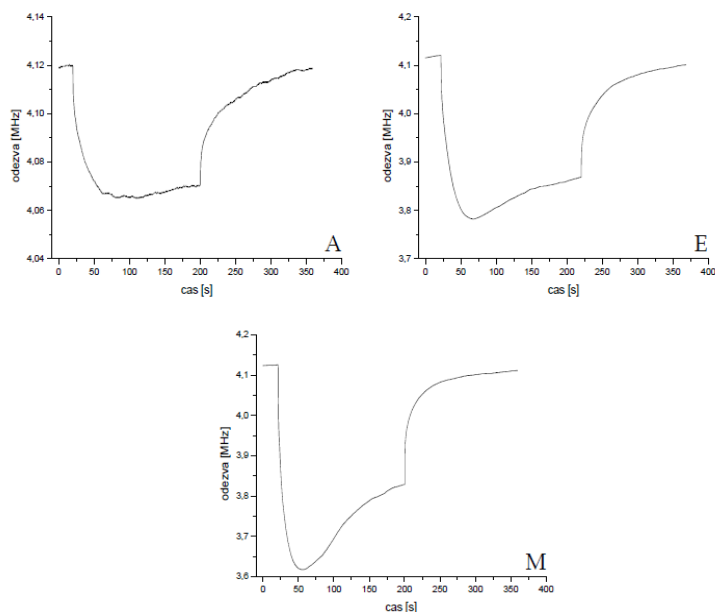
Detekční cely *A* (10 mm), *D* (25 mm) a *F* (14 mm) mají různé geometrické uspořádání uvnitř PTFE trubičky, zejména rozdílná je délka a vzdálenost mezi elektrodami, což se projeví na limitu detekce pro každou celu. Z kalibračních křivek na obr. 3.18 až 3.20 lze odečíst odezvy pro jednotlivé detekční cely v prostředí o RH = 12 %; platí pro detekční cely v pořadí *A*, *F* a *D* - 23,2 mV, 53,5 mV a 139 mV. Tyto hodnoty odpovídají absolutnímu množství vodní páry v jednotlivých detekčních celách o objemu (viz tab. 2.2) 4,8, 6,5 a 11,6 μ l tedy 11, 15, respektive 27 ng.

3.5 Detekce par organických rozpouštědel

Detekční cela *F* (14 mm) byla použita pro testování detekce par vybraných organických rozpouštědel; acetonu, ethanolu a methanolu. Jednotlivé záznamy odezev jsou uvedeny na obr. 3.22 a 3.23.

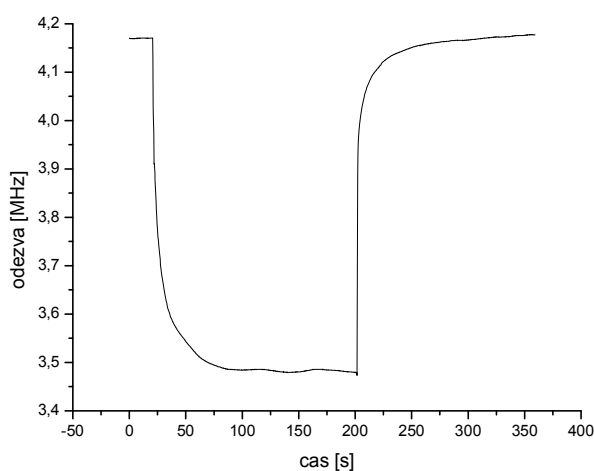


Obr. 3.22. Záznam odezvy na čas pro detekční celu *F* na (A) – aceton, (E) – ethanol, (M) – methanol, při impedančním zapojení, vstupní frekvence 90 kHz.



Obr. 3.23. Záznam odezvy na čas pro detekční celu *F* na (A) – aceton, (E) – ethanol, (M) – methanol, při kapacitním zapojení.

S růstem permitivity prostředí roste velikost registrovaného signálu. Tato růstová posloupnost koresponduje s tabulkovými hodnotami relativní permitivity jednotlivých látek, od acetonu (ϵ_r 20,70) přes ethanol (ϵ_r 24,05) k methanolu (ϵ_r 32,70) [38]. Pokles odezev byl přičítán tomu, že průchodem vzduchu nádobou s příslušným rozpouštědlem byla porušena rovnovážná koncentrace par rozpouštědla nad jeho kapalnou formou. To bylo ověřeno zařazením druhé lahve s organickým rozpouštědlem zapojené do série, průběh získané odezvy je demonstrován na obr. 3.24.



Obr. 3.24. Záznam odezvy na čase pro detekční celu F na methanol, při kapacitním zapojení. Uspořádané zapojení dvou lahví s methanolem do série.

Průběh křivky na obr. 3.24, při zařazení druhé lahve s obsahem methanolu do série je zřejmý. Nedochozí ke vzniku vrcholového zlomu, jak je ukázáno na obr. 3.23 pro methanol. Charakter takové odezvy je možno vysvětlit tím, že za těchto podmínek dochází k dostatečnému nasycení suchého vzduchu parami organického rozpouštědla, které je detektor schopen lépe detekovat, což se projeví na ustálenosti získaného signálu.

4 Závěr

- a) Byly sestaveny jednoduché detekční cely pro použití v bezkontaktní impedanční detekci látek v plynné fázi;
- b) obsah vodní páry lze stanovit s nízkým detekčním limitem;
- c) detekční cely s elektrodami uvnitř trubičky mohou mít velmi malý detekční objem;
- d) izolace drátkových elektrod přispívá ke stabilitě a reprodukovatelnosti analytického signálu;
- e) kvalitativně bylo zjištěno, že lze detekční cely použít k detekci par organických rozpouštědel.

Cíl práce byl splněn. Ze získaných výsledků lze vyvodit závěr, že konstrukčně jednoduchou variantu bezkontaktní impedanční detekce lze využít nejen při detekci v kapalném prostředí, ale i v plynné fázi. Izolace elektrod přispívá ke stabilizaci a reprodukovatelnosti analytického signálu a impedance detekční cely se mění i při poměrně malých změnách ve složení analyzovaného prostředí, proto může být tato změna poměrně citlivě detekována jak sledováním celkové impedance detekční cely, tak i sledováním její kapacitní komponenty. Použitím modifikovaného hydrofobního izolačního laku na povrchu drátkových elektrod, místo standardně používaného polyimidu, může být dosaženo lepšího dynamického chování detektoru. V uspořádání, jaké je předloženo v této práci, mohou být detekční cely využity jako základní prvek pro dlouhodobé monitorování stavu vzduchu, v němž nedochází k náhlým změnám obsahu vodní páry či při kontinuálním monitorování obsahu organických rozpouštědel v průmyslových provozech, nebo v projektech zabývajících se ochranou životního prostředí.

5 Literatura

1. Opekar F., Využití integrovaného obvodu pro středovlnné radiové přijímače v bezkontaktním vodivostním detektoru pro detekci látek v roztoku, Chem. Listy 103, 839-842 (2009)
2. Opekar F., Štulík K., Elektrochemická detekce s elektrodami mimo roztok – znovuzrození bezkontaktních impedančních metod, Chem. Listy 104, 1148-1154 (2010)
3. Christopher M. A. Brett, Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press Inc., New York, 1993
4. Opekar F., Konduktometrická měření v průtokových systémech - Možnosti inovací v elektroanalytické chemii, Praha, 2006
5. Hejtmánek M., Vodivostní a dielektrická měření, v knize: Analytická příručka (Zýka. J., Ed. 1. díl, kap. 19.) SNTL, Praha, 1988
6. Pavlíček V., Bezkontaktní konduktometrická indikace při titračních metodách analýzy, bakalářská práce, PřF UK v Praze, 2009
7. Opekar F., Štulík K., Electroanalysis 18, 1282-1288 (2006)
8. Yotger Y., Salkindr J. A., Techniques of Electrochemistry 2 (1973)
9. Jeffery H. G., Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis 5th ed., Longmann Scientific and technical, London, 1989
10. Hall L. J., Gibbon A. J., Anal. Chem. 23, 966 (1951)
11. Zemann J., Schnell E., Volgger D., Bonn K. G., Anal. Chem. 70, 563 (1998)
12. Fracassi da Silva A. J., Lago do L. C., Anal. Chem. 70, 4339, (1998)
13. Kubáň P., Hauser C. P., Electroanalysis 16, 2009 (2004)
14. Kašička V., Šolínová V., J. Sep. Sci. 29, 1743 (2006)
15. Gaš B., Vacík J., Chem. Listy 74, 652 (1980)
16. Novotný M., Opekar F., Jelínek I., Štulík K., Anal. Chim. Acta 17, 525 (2004)
17. Tůma P., Opekar F., Jelínek I., Electroanalysis 13, 989 (2003)
18. Novotný M., Opekar F., Jelínek I., Chem. Listy 99, 132 - 136 (2005)
19. Novotný M., Opekar F., Štulík K., Electroanalysis 17, 1181 (2005)
20. Hoherčáková Z., Opekar F., Štulík K., Electroanalysis 17, 1924 (2005)
21. Winefordner D. J., Steinbrechr D., Lear E. W., A Vapor Detector Based on Changes in Dielectric Constant, Anal. Chem. 33, 515 (1961)

22. Winefordner D. J., Steinbrechr D., Lear E. W., A High Sensitivity Dectetor for Gas Analysis, Anal. Chem. 37, 161 (1965)
23. www.britannica.com/EBchecked/topic/162630/dielectric (2.3. 2011)
24. whites.sdsmt.edu/classes/ee322/class_notes/322Lecture24.pdf (3.3. 2011)
25. Tildon H. Glisson, Jr., Introduction to Circuit Analysis and Design, N.C. State University Raleigh, Springer 2011
26. Wiederhold Pieter R.; Water Vapor Measurement: Methods and Instrumentation Summary, CRC Press, 1997
27. Fexa J., Šíroky K., Měření vlhkosti, SNTL, Praha, 1983
28. Váňa J., Analyzátory plynů a kapalin, SNTL, Praha, 1984
29. Hrnčířová P., Opekar F., Senzory s tuhými polymery pro měření vlhkosti plynů, Chem. Listy 94, 338 – 346 (2000)
30. Roveti Denes K., Choosing a Humidity Sensor: A Review of Three Technologies, July 1, 2001 - www.sensorsmag.com (1.2. 2011)
31. www.sensirion.com/en/01_humidity_sensors/00_humidity_sensors.htm (1.2. 2011)
32. www.natmus.dk/cons/tp/datalog/datlog4.htm (1.2. 2011)
33. Hubálek J., Adámek M., Mikrosenzory a mikroeletromechanické systémy, VUT Brno, 2007
34. tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/TVVM/TVVM6.pdf (1.2.2011)
35. Kožnarová V., Klabzuba J., Aplikovaná meteorologie a klimatologie, ČZU Praha, 2007
36. Opekar F., Chem. Listy 78, 855-858 (1984)
37. pdf1.alldatasheet.com/datasheetpdf/view/17716/PHILLIPS/HEF4047BD.html (20.2. 2011).
38. Vohlídal J., Julák A., Štulík K., Chemické a analytické tabulky, GRADA, Praha, 1999