

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Charakterizace elektrochemických senzorů plynů**

## ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická  
Akademický rok: 2019/2020

### ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin ČÁCHA**  
Osobní číslo: **E18N0003P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Téma práce: **Charakterizace elektrochemických senzorů plynů**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

#### Zásady pro vypracování

1. Prostudujte a popište princip činnosti elektrochemických senzorů plynů.
2. Provedte rešerši v oblasti elektrochemických senzorů se zaměřením na jejich parametry, popište způsoby určení těchto parametrů a diskutujte faktory ovlivňující jejich stanovení.
3. Navrhněte metodiku testování s využitím dostupné měřicí instrumentace.
4. Provedte praktické testování na vybraných elektrochemických senzorech.
5. Zhodnoťte dosažené výsledky.

Rozsah diplomové práce: **40 – 60 stran**  
Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:


1. P. Ripka, S. Dačo, M. Kreidl, J. Novák. Sensory a převodníky. Praha: ČVUT, 2005.
2. Fraden, J.: Handbook of Modern Sensors (Physics, Designs, and Applications)
3. Student si další vhodnou literaturu vyhledá v dostupných pramenech podle doporučení vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Kuberský, Ph.D.**  
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **4. října 2019**  
Termín odevzdání diplomové práce: **28. května 2020**

  
**Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.**  
děkan



  
**Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Plzni dne 4. října 2019

## Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá problematikou elektrochemických senzorů plynů. V první části jsou uvedeny informace o principu fungování elektrochemického senzoru. Dále jsou detailněji popsány dva základní principy fungování, kterými jsou potenciometrie a amperometrie. Důraz je kladen zejména na amperometrické senzory, které jsou pro tuto práci hlavním tématem. V následující části práce jsou popsány parametry těchto senzorů a jsou diskutovány faktory jejich ovlivnění, jako je například vlhkost analytu, objemový průtok analytu měřicí komorou nebo teplota. Na základě poznatků v teoretické části práce je dále popisována navržená metodika měření. Je zde diskutován průběh měření společně s navrženými měřicími profily. Následující část práce se věnuje testování senzorů. V této kapitole jsou obsaženy výsledky měření v podobě tabulek a grafů. V poslední kapitole jsou diskutovány výsledky měření a vlivy okolních podmínek na vybrané parametry senzorů.

## Klíčová slova

Senzory plynů, elektrochemické senzory, parametry senzorů, ampérometrické senzory.

**Abstract**

The master thesis deals with electrochemical gas sensors. The first part provides information about the principle of electrochemical sensor. Two basic principles of operation, namely potentiometry and amperometry, are described in detail. In particular, amperometric sensors function is described, which are the main topic for this work. The following part describes the parameters of these sensors and discusses the influencing factors, such as humidity, flow rate or temperature. Based on the knowledge in the theoretical part of the thesis, the proposed measurement methodology is described. Next the measuring procedure is outlined together with courses of measurement. The following part of the thesis describes testing of sensors. This chapter contains the results of measurements in the form of tables and graphs. The last chapter discusses the measurement results and the effects of environmental conditions on selected sensor parameters.

**Key words**

Gas sensors, electrochemical sensors, sensor parameters, amperometric sensors.

## Prohlášení

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

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

.....  
podpis

V Plzni dne 7.6.2020

Martin Čácha

## Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Petrovi Kuberskému, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

# Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>8</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>10</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PLYNŮ</b> .....	<b>14</b>
1.1 SENZOR, DETEKCE PLYNŮ .....	14
1.2 PRINCIP ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ .....	15
1.3 POTENCIOMETRICKÉ SENZORY .....	16
1.3.1 <i>Lambda sonda</i> .....	18
1.4 AMPÉROMETRICKÉ SENZORY .....	19
1.4.1 <i>Clarkův senzor</i> .....	21
1.4.2 <i>Moderní ampérometrické senzory</i> .....	22
1.5 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY S KAPALNÝM A TUHÝM ELEKTROLYTEM.....	24
<b>2 PARAMETRY SENZORŮ A JEJICH OVLIVNĚNÍ</b> .....	<b>26</b>
2.1 ŽIVOTNOST.....	26
2.2 ROZSAH.....	26
2.3 MAXIMÁLNÍ PŘETÍŽENÍ .....	27
2.4 CITLIVOST .....	27
2.4.1 <i>Vliv geometrie senzoru na citlivost</i> .....	29
2.4.2 <i>Vliv okolní teploty na citlivost</i> .....	30
2.4.3 <i>Vliv relativní vlhkosti na citlivost</i> .....	31
2.4.4 <i>Vliv objemového průtoku na citlivost</i> .....	32
2.5 CITLIVOSTNÍ DRIFT.....	32
2.6 DYNAMICKÉ PARAMETRY.....	33
2.6.1 <i>Vliv objemového průtoku na dobu odezvy</i> .....	34
2.6.2 <i>Vliv okolní teploty na dobu odezvy</i> .....	35
2.7 REPRODUKOVATELNOST .....	36
2.8 HYSTEREZE .....	36
2.9 MEZ DETEKCE, MEZ STANOVITELNOSTI.....	37
<b>3 METODIKA MĚŘENÍ</b> .....	<b>38</b>
3.1 POPIS MĚŘICÍ INSTRUMENTACE .....	38
3.2 KATALOGOVÉ PARAMETRY VYBRANÝCH SENZORŮ PRO TESTOVÁNÍ .....	41
3.3 DEFINICE POZIC SENZORŮ V KONTAKTOVACÍM VÍKU .....	42
3.4 METODIKA MĚŘENÍ CITLIVOSTI SENZORŮ.....	43
3.4.1 <i>Výběr způsobu měření citlivosti</i> .....	43
3.4.2 <i>Určení délky kroku pro zvolenou měřicí metodu</i> .....	45
3.4.3 <i>Měření citlivosti pro různé hodnoty relativní vlhkosti</i> .....	46
3.4.4 <i>Metodika měření citlivosti pro různý objemový průtok</i> .....	47
3.5 METODIKA MĚŘENÍ DYNAMICKÝCH PARAMETRŮ .....	47
3.5.1 <i>Měření dynamických parametrů pro různé hodnoty relativní vlhkosti</i> .....	48
3.5.2 <i>Metodika měření dynamických parametrů pro různý objemový průtoků</i> .....	49
3.5.3 <i>Měření dynamických parametrů v menší měřicí komoře</i> .....	49
3.6 METODIKA MĚŘENÍ HYSTEREZE .....	50
3.7 METODIKA VYHODNOCOVÁNÍ PARAMETRŮ LOD A LOQ.....	50
<b>4 PRAKTICKÉ TESTOVÁNÍ SENZORŮ</b> .....	<b>51</b>
4.1 MĚŘENÍ CITLIVOSTI.....	51
4.1.1 <i>Měření citlivosti pro různé hodnoty relativní vlhkosti</i> .....	53
4.1.2 <i>Měření citlivosti pro různé hodnoty objemového průtoku</i> .....	55
4.2 MĚŘENÍ DOBY ODEZVY A DOBY ZOTAVENÍ.....	56
4.2.1 <i>Měření dynamických parametrů pro různé hodnoty relativní vlhkosti</i> .....	56



---

4.2.2	Měření dynamických parametrů pro různé hodnoty objemového průtoku .....	57
4.2.3	Měření dynamických parametrů v menší měřicí komoře .....	58
4.3	MĚŘENÍ HYSTEREZE .....	59
4.4	MĚŘENÍ LOQ A LOD .....	59
<b>5</b>	<b>DISKUZE DOSAŽENÝCH VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>60</b>
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ.....</b>	<b>69</b>
	<b>PŘÍLOHY .....</b>	<b>1</b>

## Seznam symbolů a zkratk

NKP-P – limit nejvyšší přípustné koncentrace

DPS – deska plošného spoje

WE – pracovní elektroda (working electrode)

CE – pomocná elektroda (counter electrode)

RE – referenční elektroda (reference electrode)

PTFE – polytetrafluorethylen

RH – relativní vlhkost

PVD – fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)

CVD – chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)

WE2, AE – přídatná elektroda (auxiliary electrode)

ppm – 1 ppm vyjadřuje jednu miliontinu celku (parts per milion)

ppb – 1 ppb vyjadřuje jednu miliardtinu celku (parts per bilion)

sccm – termín pro objemový průtok v jednotkách  $\text{cm}^3/\text{min}$  (standard cubic centimeters per minute)

## Úvod

S detekcí plynů se v dnešní době můžeme setkat v řadě oblastí. Využívá se především u bezpečnostních složek, v oblasti průmyslové výroby a monitorování kvality ovzduší. Při včasné detekci úniku jakéhokoliv škodlivého plynu lze zabránit ztrátám lidských životů, poškození majetku či újmám na lidském zdraví. Literatura [1] uvádí, že více lidí zemře na otravu toxickým plynem, než na výbuch způsobený vzplanutím hořlavého plynu. U toxických látek je hlavním problémem kromě environmentálních aspektů také účinek vystavení i velmi nízkým koncentracím, které by mohly být vdechovány, požity nebo absorbovány lidskou kůží.

K detekci se využívá řada senzorů založených na odlišných funkčních principech. Elektrochemické senzory plynů, které jsou předmětem této práce, jsou nedílnou součástí dnešních detekčních systémů díky svým specifickým vlastnostem, kterými jsou: výborná citlivost, široká škála detekovaných plynů, dobrá selektivita a rychlost odezvy, nízká spotřeba a uspokojivá životnost. Nevýhodou těchto senzorů je jejich obtížná miniaturizace, nutnost pravidelných kalibrací, využití výrobních technologií nekompatibilních s hromadnou strojovou výrobou a v některých případech použití toxických materiálů neumožňujících ekologickou likvidaci.

Senzory plynů jsou prostředkem k ochraně zdraví a majetku. Bez ohledu na jejich detekční princip je u každého z nich žádoucí rychlá, opakovatelná, přesná a spolehlivá odezva na požadovaný analyt (plyn). Tyto požadavky kladou důraz nejen na technologie využití při výrobě senzoru, ale i na volbu, způsob stanovení a metodiku testování sensorových parametrů, dle kterých lze výše zmíněné požadavky (rychlost, opakovatelnost, přesnost apod.) kvantifikovat.

S ohledem na výše uvedené skutečnosti je jasné, že hlavní oblastí pro použití elektrochemických senzorů plynů je detekce toxických plynů. Mezi hlavní toxické plyny patří podle literatury [2–5] oxid uhelnatý (CO), oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>), oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>), amoniak (NH<sub>3</sub>) a sirovodík (H<sub>2</sub>S). Tímto tématem se v ČR zabývá nařízení vlády č. 361/2007 Sb.. To stanovuje podmínky ochrany zdraví při práci, ve kterých jsou mimo jiné obsaženy i limitní hodnoty koncentrací chemických látek na pracovišti (viz Tab. 1). V souvislosti s touto prací je důležitý zejména limit nejvyšší přípustné koncentrace. Limit nejvyšší přípustné koncentrace (NKP-P) je taková koncentrace chemické látky, které nesmí být zaměstnanec vystaven v žádném úseku směny.

Tab. 1 Výčet vybraných plynů s limitem nejvyšší přípustné koncentrace z nařízení vlády č. 361/2007 Sb.

Název	Vzorec	NKP-P [ppm]
<b>Oxid uhelnatý</b>	CO	102
<b>Oxid dusičitý</b>	NO <sub>2</sub>	1
<b>Oxid dusnatý</b>	NO	4
<b>Oxid dusný</b>	N <sub>2</sub> O	200
<b>Oxid siřičitý</b>	SO <sub>2</sub>	1
<b>Amoniak</b>	NH <sub>3</sub>	52
<b>Sirovodík</b>	H <sub>2</sub> S	10

CO je bezbarvý plyn bez zápachu s hustotou o něco menší než hustota vzduchu. Váže se v plicích na hemové železo a tím způsobuje nemožnost vázání kyslíku v hemoglobinu, což zabraňuje jeho uvolňování ve tkáních a tím okysličování těla. CO většinou vzniká jako vedlejší produkt při spalování organických sloučenin. NH<sub>3</sub> je bezbarvý plyn se štiplavou vůní. Je toxický už při velmi nízké koncentraci, která je v hodnotách jeho čichového prahu. Hlavním zdrojem tvorby amoniaku je zemědělská činnost, když je půda hnojena amonným iontem. Plyn SO<sub>2</sub> se obvykle uvolňuje při spalování fosilních paliv (uhlí a těžké oleje). Má štiplavý, dráždivý zápach a způsobuje silné podráždění očí s kašlem a sevřením hrudníku. V ovzduší způsobuje tvorbu zimního smogu a kyselé deště. Oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>) jsou také produktem spalování. Vznikají reakcí vzdušného dusíku s kyslíkem. Podobně mobilní a

stacionární zdroje spalování jsou odpovědné za emise NO<sub>x</sub> plynu. NO rychle reaguje s ozonem v atmosféře za vzniku NO<sub>2</sub>, což vede ke globálnímu oteplování. Plyn H<sub>2</sub>S má páchnoucí vůni jako u shnilých vajec. Obvykle se vyskytuje přirozeně nebo se vyrábí prostřednictvím určitých průmyslových činností.

# 1 Elektrochemické senzory plynů

Nejstarší elektrochemické senzory pocházejí podle [6] z 50. let 20. století a byly používány pro monitorování kyslíku. K vylepšení stávající technologie došlo v 80. letech 20. století kvůli zvýšenému tlaku na bezpečnost osob při pohybu v uzavřených prostorech, ve kterých se může vyskytovat toxický a hořlavý plyn. V současné době jsou elektrochemické senzory používány v řadě přenosných nebo stolních měřicích přístrojů. Jak můžeme vidět na Obr. 1, konstrukční provedení většiny senzorů tohoto typu je stejné. Liší se však v detekovaném plynu a parametrech.



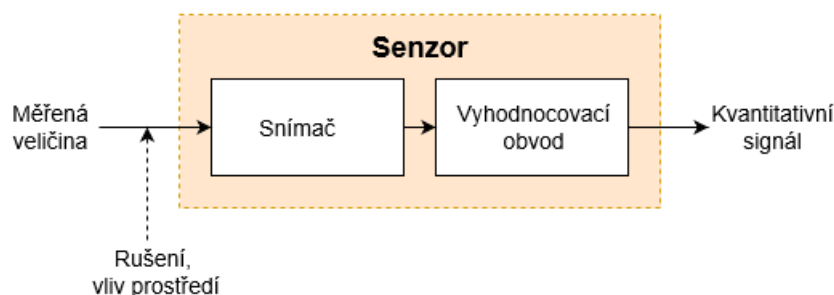
Obr. 1 Moderní elektrochemické senzory odlišných plynů (převzato z [7]).

## 1.1 Senzor, detekce plynů

Pro lepší pochopení dané problematiky je nejprve nutné si definovat základní pojem senzor. Senzor je primární součást pro měření a snímání údajů, dat a informací u řídicích a informačních systémů. Tvoří vstupní blok měřicího řetězce, ve kterém je v přímém kontaktu s měřenou fyzikální, biologickou nebo chemickou veličinou. Tato veličina je dále převáděna na veličinu výstupní.

Vstupní měřená veličina je detekována citlivou částí senzoru, která je označována jako snímač [8]. Ten na měřenou veličinu reaguje změnou svých vlastností, která je dále

zpracovávána vyhodnocovacím obvodem [8]. Z tohoto obvodu vystupuje kvantitativní signál, většinou v podobě signálu elektrického, který je určen k dalšímu zpracování [8, 9]. Obecné schéma senzoru je znázorněno na Obr. 2. Ovšem ne vždy jsou tyto vymezené pojmy striktně dodržovány.



Obr. 2 Blokové schéma obecného senzoru (překresleno podle [8]).

Existuje mnoho různých aplikací pro stolní a přenosné senzory k detekci plynů. Průmyslové procesy stále více zahrnují používání a výrobu vysoce nebezpečných látek, zejména toxických a hořlavých plynů. Nevyhnutelně dochází k občasným únikům plynu, které představují potenciální nebezpečí pro průmyslové závody, jejich zaměstnance a lidi žijící v okolí. K detekci plynů existuje řada senzorů založených na odlišných výrobních technologiích [1]. Příkladem mohou být senzory infračervené, katalytické, fotoionizační nebo elektrochemické, které jsou hlavním tématem této práce [1].

## 1.2 Princip elektrochemických senzorů

Elektrochemické senzory plynů patří do skupiny chemických senzorů [8, 10, 11]. Jedná se tedy o zařízení, které jako výstupní signál poskytuje informaci o koncentraci daného plynu v analyzovaném vzorku (analytu) [12, 13]. Skládají se ze sensorového pouzdra, kapiláry, membrány, pracovní elektrody (indikační, měřicí), referenční elektrody a elektrolytu [6]. Ve složitější konstrukci může být umístěna i elektroda pomocná [12, 14]. Pracovní elektroda bývá v anglické literatuře označována jako „sensing electrode“ [10, 12]. U pomocné

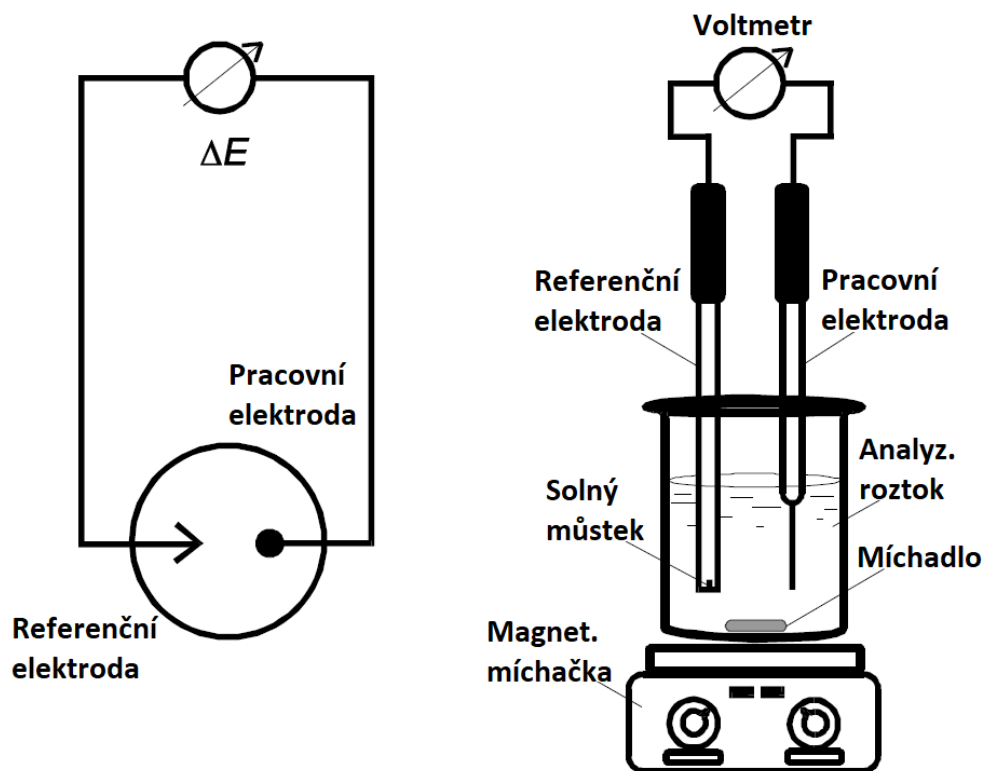
elektrody může být uveden termín „counter electrode“ nebo také „auxilliary electrode“ [10, 12].

Základním principem elektrochemických senzorů je vznik elektrochemických reakcí na určité elektrodě v elektrolytu [12, 14, 15]. K těmto reakcím dochází mezi detekovanou látkou, v tomto případě plynem, pracovní elektrodou a tuhým nebo kapalným elektrolytem [6, 14, 15]. U elektrody dochází buď k anodické oxidaci nebo katodické redukci [8, 15, 16]. U anodické oxidace jsou elektrony přijímány, u katodické redukce jsou odevzdávány. Tuto reakci lze podle literatury [15] ovlivnit volbou elektrody, elektrolytu a případně elektrodovým potenciálem. Je-li elektroda zhotovena z neušlechtilého kovu, kationty z elektrody pronikají do elektrolytu a na elektrodě vzniká kladný potenciál vůči roztoku. Pokud je elektroda z kovu ušlechtilého, tak potenciál vůči roztoku bude záporný [15]. V závislosti na provozním režimu se elektrochemické senzory dělí na potenciometrické a ampérometrické [1, 6, 8, 9, 12–16].

### 1.3 Potenciometrické senzory

Názvem potenciometrie se v praxi podle literatury [17–20] označují metody, které stanovují obsah zkoumané látky pomocí měření elektromotorického napětí elektrochemického článku, který není proudově zatížen. Článek (viz Obr. 3) je složen z pracovní elektrody, která je ponořena do elektrolytu, a elektrody referenční spojené s analyzovaným roztokem solným můstkem [18].





Obr. 3 Základní uspořádání elektrochemické cely pro potenciometrická měření (převzato a upraveno z [15]).

Potenciál referenční elektrody je na koncentraci analyzovaného roztoku nezávislý, naopak potenciál pracovní elektrody je přímo úměrný koncentraci sledované látky [17–20]. Jedná se tedy o metodu přímé potenciometrie [17–20]. Elektrodotový potenciál určuje Nernstova rovnice (1.1) a je dán elektrochemickým dějem probíhajícím na elektrodě [17, 19, 20].

$$E = E_{red/ox}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} \quad (1.1)$$

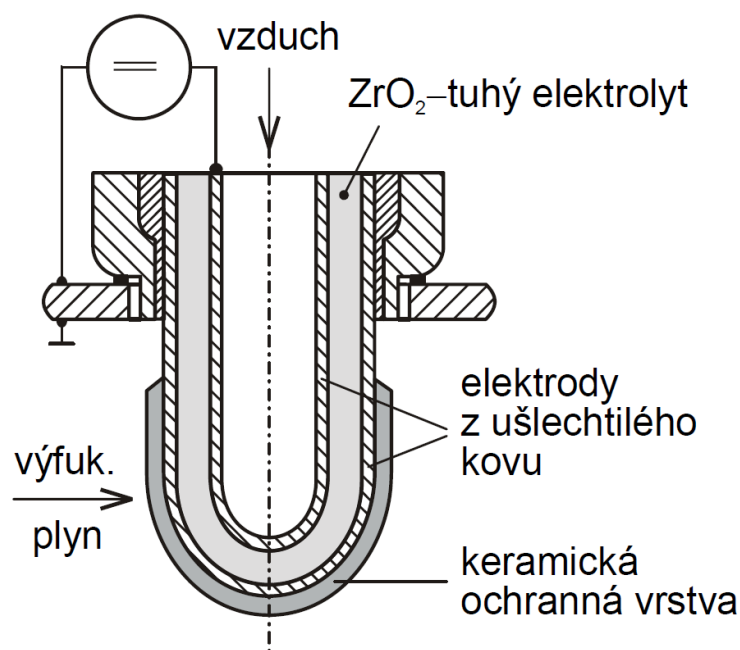
kde  $E_0$  je standardní elektrodotový potenciál,  $R$  - plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  - absolutní teplota (K),  $F$  - Faradayova konstanta ( $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $z$  - počet elektronů vyměněných při reakci,  $a$  - aktivity jednotlivých složek umocněné na odpovídající stechiometrické koeficienty [17–20].

### 1.3.1 Lambda sonda

Lambda sonda získala svůj název díky své funkci, která spočívá v monitorování lambda poměru [15, 16, 21]. Potenciometrické senzory tohoto typu se používají zejména k řízení spalování ve spalovacích motorech automobilů [16, 21].

$$\lambda = \frac{V}{V_t} \quad (1.2)$$

kde  $V$  je objem kyslíku přivedeného do spalovacího procesu a  $V_t$  je teoretický objem pro potřebu spálení směsi [15]. Je-li  $\lambda = 1$ , tak vstupuje do motoru stechiometrická směs [16]. To znamená, že je vzduchu ve směsi přesně tolik, kolik ho je potřeba pro spálení paliva [16]. Je-li  $\lambda > 1$ , tak je směs chudá, což značí přebytek vzduchu [16, 21]. Poměr  $\lambda < 1$  značí přebytek paliva, směs se pak označuje jako bohatá [16, 21].



Obr. 4 Schéma vnitřního uspořádání lambda sondy (převzato z [15]).

Sonda se skládá ze dvou elektrod zhotovených z ušlechtilého kovu, tuhého elektrolytu  $ZrO_2$  dotovaného oxidem yttritým a keramické ochranné vrstvy [15, 21]. Zjednodušené

schéma lambda sondy je znázorněno na Obr. 4. Keramická ochranná vrstva je umístěna na straně výfukových plynů a chrání elektrody před kontaminací a mechanickým poškozením [21].

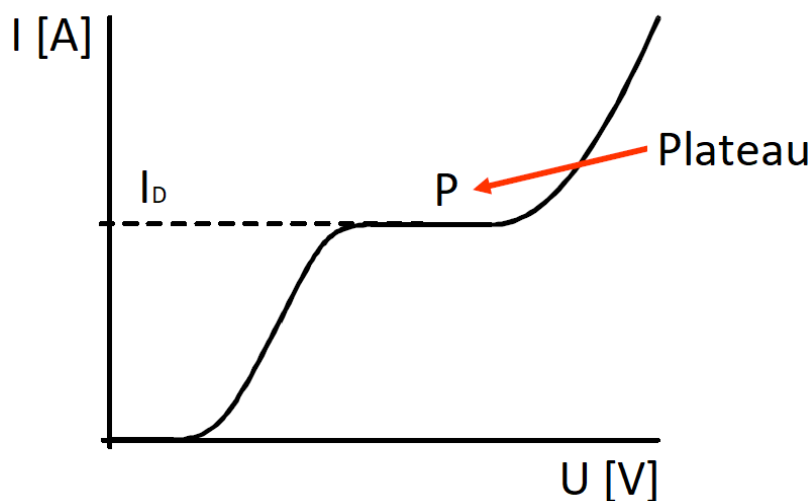
Funkce lambda sondy spočívá podle literatury [15, 21] na principu porovnávání obsahu kyslíku ve výfukových plynech s referenčním plynem (vzduchem) uvnitř sondy. Kontakt vnější elektrody s výfukovým plynem způsobí prostup iontů kyslíku elektrolytem. Výsledkem tohoto děje je změna potenciálů vnější a vnitřní elektrody, dle Nernstovy rovnice (1.1). Elektrolyt se stává vodivým pro ionty kyslíku až od 350 °C. Proto se používá integrovaného vyhřívání sondy, aby byla schopna fungovat i při velmi nízkých teplotách výfukových plynů. Optimální provozní teplota lambda sondy je kolem 600 °C, při které je doba odezvy maximálně 50 ms.

#### 1.4 Ampérometrické senzory

Na rozdíl od potenciometrie, kde se měří napětí elektrochemického článku v bezproudovém stavu, je amperometrie založená na měření proudu mezi dvěma elektrodami ponořenými v elektrolytu, z nichž první je pracovní (měřicí) a druhá referenční [15, 16, 22]. Aby bylo zaručeno, že dojde k elektrochemické přeměně (oxidaci nebo redukci) měřené látky, vkládá se mezi pracovní a referenční elektrodu potřebný potenciál [15, 16].

Po přiložení potřebného vnějšího napětí dochází k polarizaci pracovní elektrody a obvodem prakticky neprotéká proud [15, 22, 23]. Tato závislost tekoucího proudu referenční a pracovní elektrodou na přiloženém napětí je znázorněna na Obr. 5 [15, 23]. Při zvětšování napětí se překoná bariéra mezi elektrolytem a elektrodou, což má za následek zvyšování proudu [15, 23]. Při dalším zvyšování je na VA charakteristice vidět, že proud vykazuje skoro konstantní hodnotu i při rostoucím napětí. Tato část grafu se nazývá „plateau“ [15, 24].

V této oblasti probíhá elektrochemická reakce tak rychle, že se všechny částice přivedené na povrch elektrody stačí transformovat na depolarizátoru [15, 23]. Tato veličina se značí  $I_D$  (difúzní proud) a je přímo úměrná zkoumanému prvku v analytu [15, 16, 22, 23].



Obr. 5 VA charakteristika dvouelektrodového ampérometrického senzoru (převzato a upraveno z [25]).

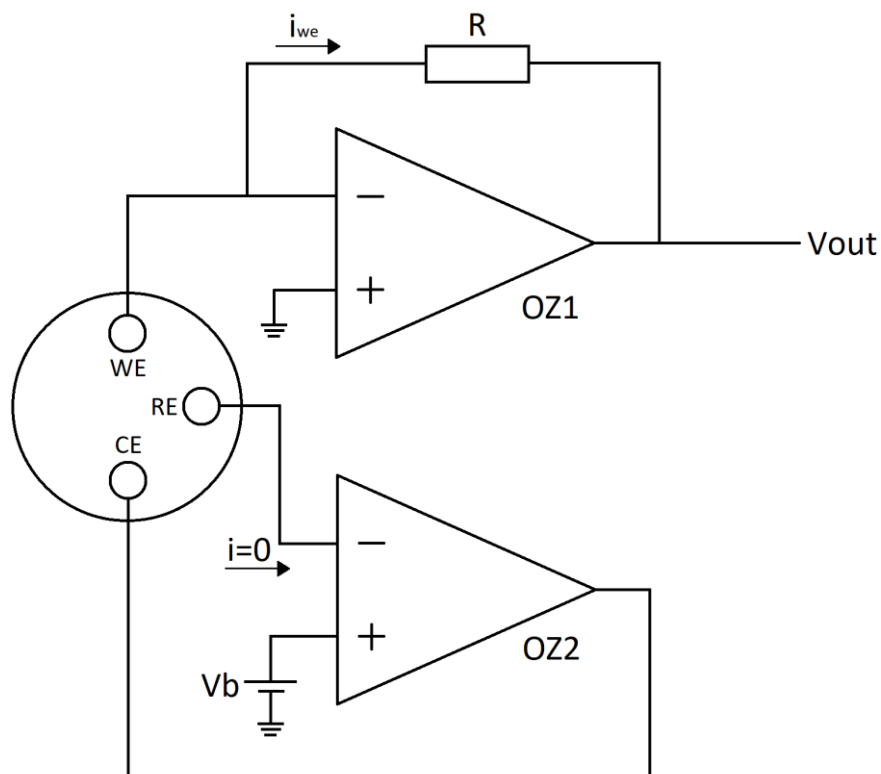
### Potenciostatické zapojení

Potřebné předpětí pro správnou činnost senzoru mezi referenční elektrodou (RE) a pracovní elektrodou (WE) se udržuje pomocí potenciostatického zapojení [15, 23, 26]. K elektrodám senzoru jsou připojeny dva operační zesilovače OZ1 a OZ2, jak je patrné na Obr. 6. OZ1 je zapojen jako proudem řízený zdroj napětí. Proudový výstup z pracovní elektrody WE ovládá napětí na výstupu OZ1 podle rovnice:

$$U_{OUT} = -R \cdot i_{WE} \quad (1.3)$$

Operační zesilovač OZ2 zajišťuje, že přes elektrodu RE neprochází žádný proud. Výhodou tohoto zapojení je také možnost měřit větší proudy než u zapojení

dvoelektrodového, protože velikost napětí na pracovní elektrodě neovlivňuje proud protékající elektrolytem [23].



Obr. 6 Schéma zapojení tříelektrodového ampérometrického senzoru (překresleno podle [27]).

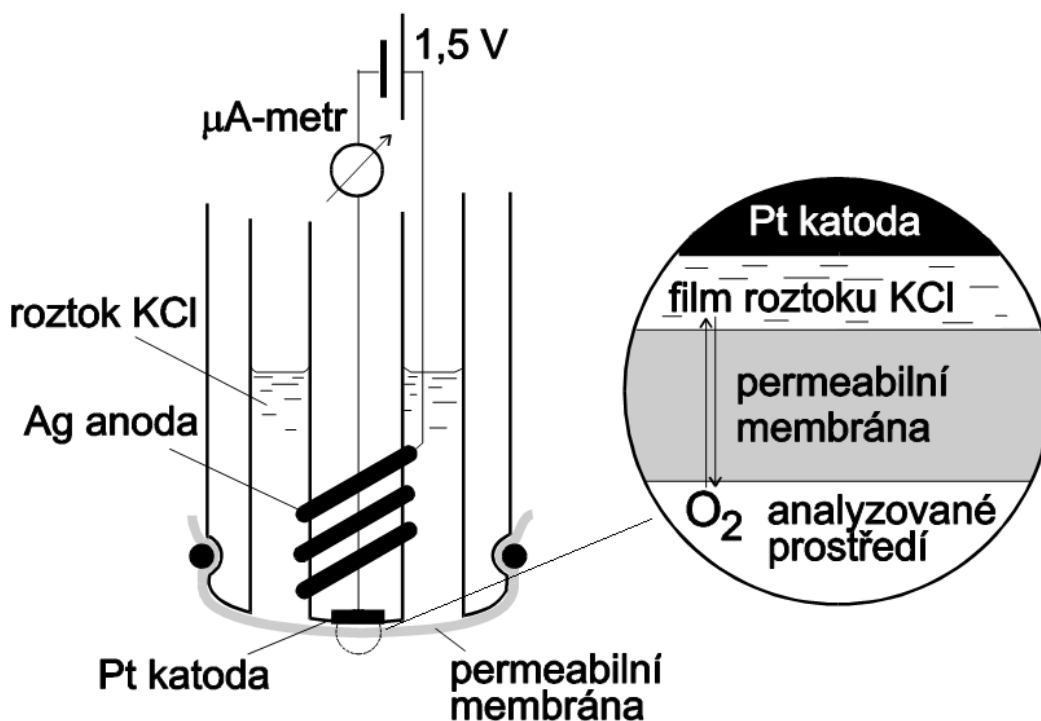
#### 1.4.1 Clarkův senzor

Příkladem ampérometrického membránového senzoru s kapalným elektrolytem je Clarkův senzor [9, 10, 12, 16, 22, 28, 29]. Systém elektrod společně s elektrolytem jsou odděleny od analyzovaného vzorku permeabilní membránou, která zajišťuje, aby se k elektrodě dostaly pouze molekuly plynné látky [9, 28]. Tento typ senzoru byl představen v roce 1956 profesorem Lelandem Clarkem [9, 28]. Clarkovo čidlo je dnes široce využíváno pro sledování koncentrace kyslíku v plynných látkách, vodě nebo vodných roztocích [9, 28]. Nicméně podobné konstrukce je využíváno i u detekce desítek jiných plynů [9].

Schéma typického Clarkova senzoru je uvedeno na Obr. 7. Senzor se skládá z pracovní elektrody (katoda), velkoploché referenční elektrody (anoda), membrány, elektrolytu a

pouzdra [16, 22, 28, 30]. Pro pracovní elektrodu se používá zlato, stříbro nebo platina [16].

Referenční elektroda může být zhotovena z Ag/AgCl [16].



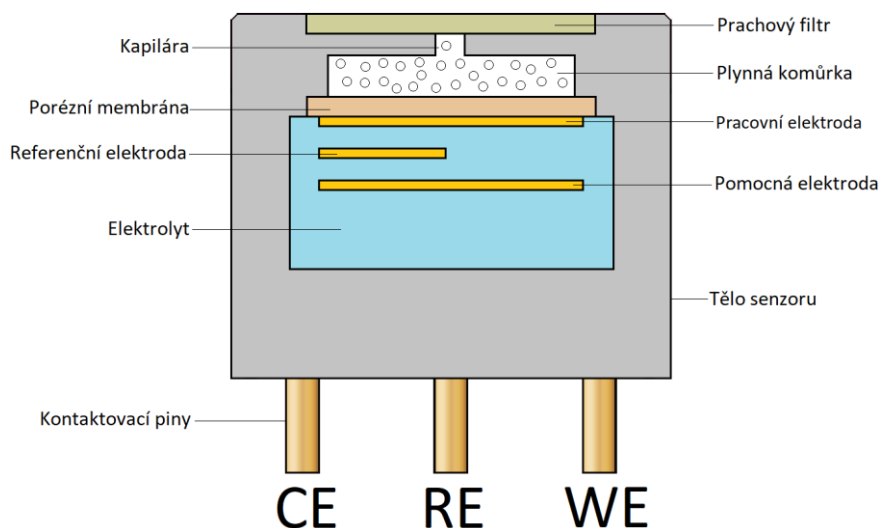
Obr. 7 Clarkův senzor kyslíku (převzato a upraveno z [30]).

Výstupem pro analyt je permeabilní membrána s typickou tloušťkou od 20  $\mu\text{m}$  do 25  $\mu\text{m}$ , která je od pracovní elektrody oddělena tenkou vrstvou elektrolytu (5  $\mu\text{m}$  až 15  $\mu\text{m}$ ) [22, 28]. Mezi elektrody je vloženo napětí, například 0,6 V [16, 31]. Ve vzorku kyslíku dojde k jeho difuzi přes membránu (teflonovou, polyethylenovou nebo polypropylenovou) a na pracovní elektrodě k jeho redukci [16, 28, 31]. Velikost elektrického proudu spotřebovaného na redukci  $\text{O}_2$  je přímo úměrná jeho koncentraci [28, 31].

#### 1.4.2 Moderní ampérometrické senzory

Obecně je konstrukce moderních senzorů obdobná jako v kapitole 1.4.1. Moderní ampérometrický senzor se třemi elektrodami je znázorněn na Obr. 8. Uvnitř těla senzoru je elektrochemický článek s impregnovanými elektrodami v elektrolytu [32, 33]. Elektrody

jsou vyrobeny z drahých kovů nebo uhlíku ve formě nanočástic nebo velmi tenké vrstvy nanesené pomocí technologie PVD nebo CVD [32]. Pracovní elektroda je od porézní membrány oddělena tenkou vrstvou elektrolytu [6, 32]. Elektrolyt je obvykle ve formě minerálních kyselin nebo organických rozpouštědel s přidanou solí [32].



Obr. 8 Rozmístění jednotlivých prvků v moderním ampérometrickém senzoru (překresleno podle [6, 32, 33]).

Princip činnosti senzoru je popisován v literatuře [6, 32–34]. Plyn vstupuje z vnějšího prostředí do těla prachovým filtrem a dále do plynné komůrky skrz kapiláru. Zde může být chemický filtr pro zlepšení selektivity. Následně cílový plyn difunduje skrz porézní membránu k pracovní elektrodě. Tam probíhá elektrochemická reakce. Například u CO senzoru probíhá na pracovní elektrodě oxidace CO a na pomocné elektrodě redukce  $O_2$ . Vytvořeným reakčním plynem je  $CO_2$ .

K eliminaci odezvy na takzvané křížové plyny se podle zdrojů [32, 34] používají 4elektrodové senzory. Čtvrtá elektroda je označována jako druhá pracovní nebo přídavná elektroda. V textu se označuje symboly WE2 nebo také AE. Například senzor CO může reagovat i na  $H_2$ . Při použití čtvrté elektrody však velká část  $H_2$  reaguje na této elektrodě. Pokud je známá proudová odezva na pracovní i přídavné elektrodě, můžeme od výsledného

signálu odečíst odezvu na přídatné elektrodě. Ve výsledku je tedy eliminována odezva CO senzoru na H<sub>2</sub>.

## 1.5 Elektrochemické senzory s kapalným a tuhým elektrolytem

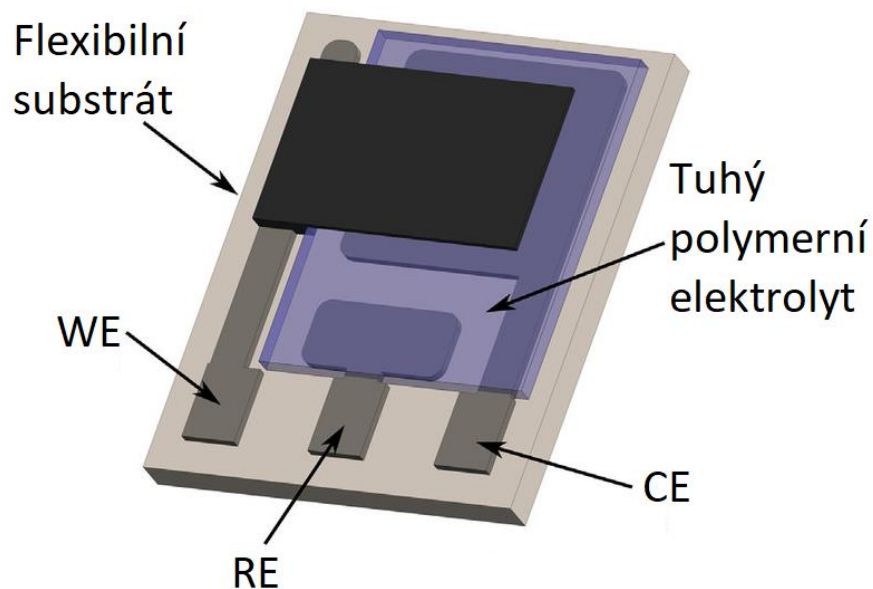
Typickým senzorem s kapalným elektrolytem je Clarkův senzor (viz kapitola 1.4.1). Problémem senzorů tohoto typu je podle literatury [9, 16] vysychání elektrolytu. Rychlost vysychání záleží na typu použité membrány a na tenzi vodní páry vně senzoru a v analyzovaném prostředí. Tomuto problému zabraňuje senzor s pokovenou membránou. Indikační elektroda je napařena přímo na vnitřní straně membrány a je v kontaktu s elektrolytem. Vnější vrstva je v kontaktu s analyzovaným prostředím. Plyn prochází membránou a k elektrochemické reakci dochází na rozhraní kov-plyn-roztok. U tohoto principu je nutné použít porézní membránu, která je dostatečně dlouhá pro správnou činnost senzoru.

### Elektrochemické senzory s tuhým elektrolytem

Tento typ senzorů je v literatuře označován také jako „solid-state senzory“. Jak uvádí literatura [9, 16], tak tento druh senzorů umožňuje eliminovat problémy s vysycháním elektrolytu. Pro výrobu tuhých elektrolytů se používá řada anorganických a organických látek. Ty musí splňovat podmínku iontové vodivosti způsobenou patřičným plynem nebo ionty, které se účastní elektrochemických reakcí v senzoru probíhajících [16]. Mezi anorganické látky patří například Ag<sub>2</sub>S, PbCl<sub>2</sub> nebo ZrO<sub>2</sub>. Těchto sloučenin se využívá i u lambda sondy, zmíněné v kapitole 1.3.1, která se také řadí mezi elektrochemické senzory plynů s tuhým elektrolytem. Mezi organické se řadí především různé gely, hydrogely nebo iontoměnič známý také pod názvem „nafion“ [9].



Tohoto řešení se využívá i u moderních tištěných elektrochemických senzorů (Obr. 9). Například studie [35], která se zabývá testováním funkčnosti flexibilního tištěného senzoru  $\text{NO}_2$ . Ten je zhotoven z tuhého polymerního elektrolytu na bázi iontové kapaliny.



Obr. 9 Elektrochemický tištěný senzor  $\text{NO}_2$  s tuhým elektrolytem (převzato z [35]).

## 2 Parametry senzorů a jejich ovlivnění

V literatuře je možné nalézt mnoho parametrů pro popis obecného chování senzoru nebo senzorů určených ke snímání různých veličin. Nicméně v této práci budou diskutovány pouze ty parametry, které jsou podstatné s ohledem na charakterizaci vlastností elektrochemických senzorů plynů.

### 2.1 Životnost

Očekávaná životnost elektrochemického senzoru závisí podle [6] zejména na typu plynu, který má být detekován a na podmínkách, za kterých se senzor používá. Dále je v literatuře [6] uvedeno, že životnost elektrochemických senzorů se pohybuje v rozmezí od jednoho roku do tří let. Nicméně výrobci, jako je například SPEC sensors, Alphasense a City technology u některých svých senzorů deklarují i vyšší životnost. Ve skutečnosti bývá životnost vyšší v závislosti na celkovém množství analyzovaného plynu, kterému byl senzor za dobu svého používání vystaven, a na provozních podmínkách jako je tlak, teplota a vlhkost. Funkce senzoru by měla být průběžně kontrolována pomocí pravidelných testů nebo kalibrací. Pokud je signál pod poloviční hodnotou své původní citlivosti, je doporučeno ho vyměnit. K ověření funkčnosti senzoru se dle literatury [33] může použít monitorování šumu. Senzor lze připojit například k osciloskopu a dle šumu základní linie určit, zda senzor vysychá, zcela vyschl nebo byl otráven jiným plynem.

### 2.2 Rozsah

Pojmem rozsah je myšleno rozpětí koncentrací analytu, při kterých je dosaženo lineární odezvy senzoru [36]. Také se můžeme setkat s pojmem dynamický rozsah [37]. Vystavování senzoru vyšším koncentracím analytu může způsobit nevratné poškození senzoru [37]. Jak popisuje literatura [38], tak na rozsah senzoru má vliv jeho konstrukce a použité materiály pro jeho jednotlivé prvky. Zejména tedy konstrukce sensorového pouzdra, filtru či kapiláry.

Rozsah senzoru může být ovlivněn i provedením pracovní elektrody. Zejména její porézností a plochou.

### 2.3 Maximální přetížení

Maximální přetížení senzoru je definováno jako nejvyšší hodnota koncentrace analytu, které může být senzor vystaven [36]. Vystavení senzoru vyšším hodnotám může způsobit nelinearitu výstupní veličiny, což je zpravidla způsobeno tím, že snímací elektroda není schopna pojmout všechny molekuly plynu, které k ní difundují [39]. Další literární prameny uvádí, že při překročení této limitní hodnoty může dojít k nevratnému poškození senzoru [36], případně nežádoucí difuzi analyzovaného plynu do pouzdra senzoru, kde může reagovat s referenční elektrodou a tím změnit její potenciál. Tento fakt může způsobit, že senzor není schopen správné funkce i po několik dní [39].

### 2.4 Citlivost

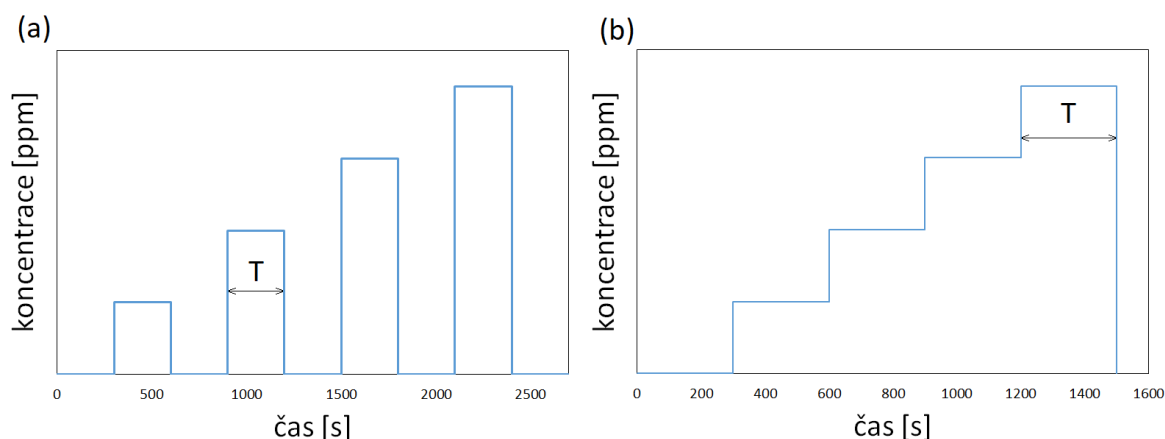
Citlivost udává změnu výstupního signálu na jednotkovou změnu koncentrace analyzovaného vzorku [11, 16, 37]. Předpokladem pro tuto veličinu je lineární odezva senzoru [16]. Literatura [40] citlivost definuje jako poměr mezi proudem tekoucím pracovní elektrodou a koncentrací příslušného analyzovaného plynu. V praxi je většinou závislost tekoucího proudu na koncentraci analyzovaného plynu lineární. Citlivost je pak definována jako směrnice této přímky.

Existují dva základní přístupy k měření citlivosti senzorů. Obě tyto metody vycházejí z poznatků získaných v [41–46].

První metoda je pro lepší orientaci pojmenována jako „vzestupná“ (Obr. 10a). Tento způsob spočívá ve vystavování senzoru postupně se zvyšující koncentraci cílového plynu.

Mezi jednotlivými kroky je senzor vystaven nulové koncentraci analytu. V tomto případě probíhá tzv. „desorpce“.

Druhá metoda je nazvána „schodovitá vzestupná“ (Obr. 10b). Obdobně jako první metoda, i tato je založena na postupné, zvyšující se expozici senzoru cílovým plynem. Hlavním rozdílem mezi měřením schodovitým vzestupným a měřením vzestupným je ten, že u tohoto měření probíhá desorpce až na konci cyklu po vystavení senzoru nejvyšší koncentraci. Senzor je tedy postupně vystavován zvyšující se koncentraci cílového plynu po jednotlivých krocích trvajících dobu  $T$ . Z Obr. 10 je tedy patrná časová úspora při výběru této metody.



Obr. 10 Znáornění dvou odlišných přístupů měření citlivosti senzoru. (a) Vzestupná metoda, popisující postupné zvyšování koncentrace analytu s desorpčí mezi jednotlivými kroky. (b) Schodovitá vzestupná metoda popisující schodovité zvyšování koncentrace analytu.

Doba expozice či doba desorpce je většinou volena minimálně v řádu několika minut až po desítky minut. Záleží zde zejména na tom, aby byla odezva senzoru v ustálených hodnotách. Dle tohoto aspektu lze délku jednoho kroku zvolit. Výsledná citlivost je určována pomocí lineární regrese. Je tedy dána směrnici přímky (kalibrační křivky) prokládající výsledný medián naměřených hodnot pro každou úroveň koncentrace analytu. Obdobně měří citlivost i výrobce SPEC sensors, který používá délku kroku 15 min [47]. Dále také

výrobce uvádí, že oba přístupy (vzestupný i schodovitý vzestupný) by měly vést ke stejným výsledkům, pokud se použije dostatečný čas pro expozici a desorpci.

#### 2.4.1 Vliv geometrie senzoru na citlivost

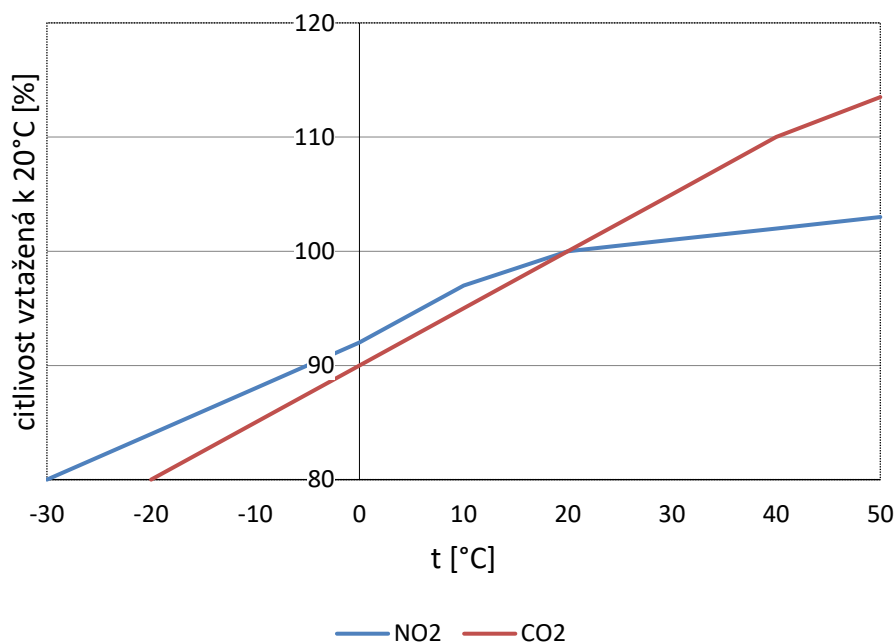
Geometrie senzoru je nezanedbatelným faktorem, který ovlivňuje citlivost senzoru. Touto problematikou se zabývá výzkum [48], kde je tato problematika popsána. Citlivost senzoru se může zvýšit s rostoucím obvodem pracovní elektrody. To platí i pro případ, kdy při zvyšujícím se obvodu elektrody klesá její plocha. Toho lze dosáhnout při použití mřížkovaných elektrod. Z tohoto důvodu se v této studii zavádí bezrozměrný poměr  $P^2/A$ , kde  $P$  je obvod elektrody (perimeter) a  $A$  je plocha elektrody (area). U testovaných senzorů byl tento bezrozměrný poměr pro první senzor 11,6 a pro druhý 1,0. Při 92 ppm NO byl pro první senzor stanoven poměr signál/šum na hodnotu 8,5 a pro druhý senzor na hodnotu 0,73. Poměr těchto dvou čísel je cca 11,6. V tomto poměru se u obou senzorů zvětšil i poměr  $P^2/A$ . Závislost je tedy v tomto případě lineární. Nicméně z důvodu změny struktury pracovní elektrody po 21 dnech tato závislost opětovným testováním potvrzena nebyla. Limitujícím faktorem může být to, že při zvyšujícím se poměru  $P^2/A$  se zvyšuje také šum senzoru.

Obdobným problémem se zabývala i studie [49], která testovala senzory NO<sub>2</sub> s různou plochou zlaté mřížkované elektrody. Zde byla zjištěna lineární závislost mezi plochou pracovní elektrody a citlivostí senzoru. Zajímavým zjištěním této studie bylo také to, že senzory s menší plochou pracovní elektrody mohou být vhodnější pro prostředí s proměnlivou vlhkostí. Studie udává, že závislost citlivosti na relativní vlhkosti je pro menší elektrody lineární. U senzorů s větší plochou pracovní elektrody je tato závislost exponenciální. Ovšem zjistit skutečnou plochu pracovní elektrody může být komplikované, jelikož bývají porézní.

Je dobré také zmínit, že citlivost senzoru může do značné míry ovlivňovat i konstrukce a design sensorového pouzdra. K tomu dochází například pokud je omezen přístup molekul analytu do aktivního rozhraní. V tomto aktivním rozhraní může za jednotku času zreagovat pouze omezený počet molekul analytu. Pokud je tedy přísun molekul omezen, citlivost senzoru klesá.

#### 2.4.2 Vliv okolní teploty na citlivost

Citlivost (vyjadřována v nA/ppm) se podle literatury [50, 51] obvykle mění 0,1 %/°C až 0,6 %/°C při teplotách pod 20 °C. Při teplotách 20 °C – 40 °C je změna 0 %/°C až 0,3 %/°C. Obr. 11 ukazuje závislost citlivosti na okolní teplotě u několika senzorů toxických plynů od společnosti Alphasense, nicméně stejné informace poskytuje i firma SPEC Sensors.



Obr. 11 Graf závislosti citlivosti senzoru na okolní teplotě (překresleno podle [50, 51]).

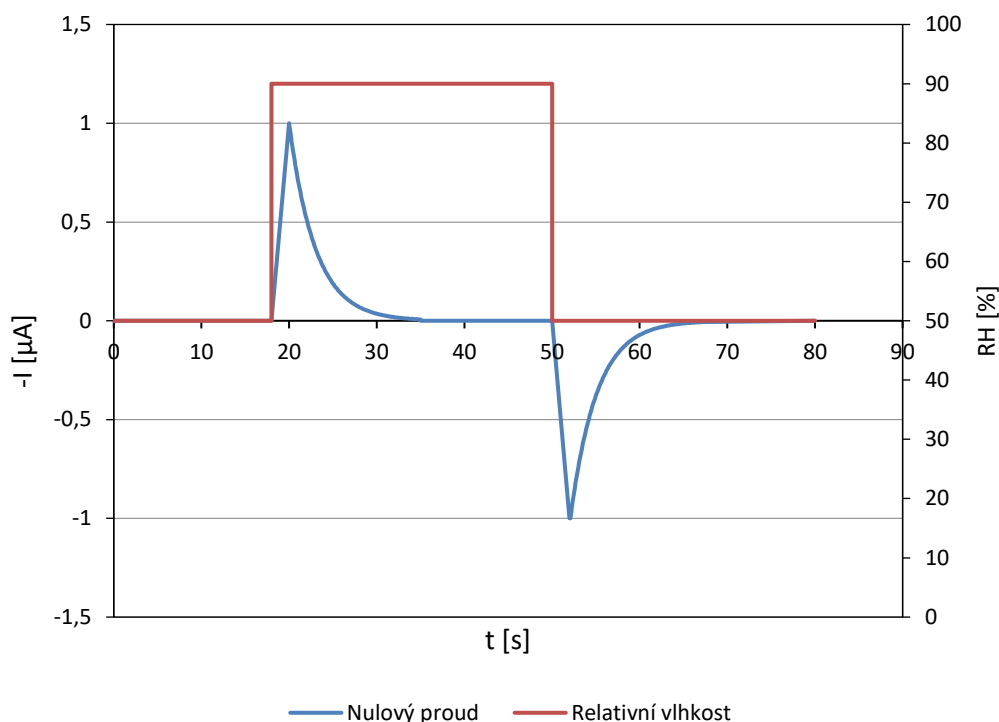
Vlivem teploty na odezvu senzoru se zabývá také článek [52], který pojednává o vlivu teploty na citlivost senzoru etylenu. Senzor je vystaven koncentraci 10 ppm etylenu při

průtoku 100 sccm. Je sledována proudová odezva pro teploty od 0 °C do 35 °C, proudová odezva se zvětšila o 1 %/°C.

### 2.4.3 Vliv relativní vlhkosti na citlivost

Vlivem vlhkosti na citlivost elektrochemických senzorů plynů se částečně zabývá studie [43], která zkoumá vliv vnějších faktorů na parametry elektrochemického senzoru ozonu. Pro senzor byla měřena kalibrační křivka pro 15 % RH, 45 % RH, 60 % RH, 75 % RH a 85 % RH. Kalibrační křivka byla měřena od 0 ppb do 1000 ppb. Největší odchylky bylo dosaženo mezi 60 % RH a 75 % RH a to 4,6 %. Obdobných výsledků dosáhl i výzkum [53], který zkoumal vliv okolních podmínek na parametry komerčně dostupných elektrochemických senzorů. Výsledky jsou pro tuto práci relevantnější, protože se v praktické části zabývá měřením komerčně dostupných senzorů.

Skoková změna relativní vlhkosti také způsobí špičkovou změnu nulového proudu, jak ukazuje Obr. 12 a zdroj [50] [51]. Hodnoty proudové špičky jsou vždy kladné při zvýšení relativní vlhkosti a záporné při jejím poklesu. Doba špičky nulového proudu a její proudová hodnota se liší dle detekovaného plynu. Hodnoty na Obr. 12 jsou pouze ilustrativní.



Obr. 12 Příklad dočasné změny nulového proudu při skokové změně relativní vlhkosti (překresleno podle [50])

#### 2.4.4 Vliv objemového průtoku na citlivost

Vliv objemového průtoku okolo čela senzoru je testován ve článku [53]. Je zde testováno šest komerčně dostupných senzorů CO. Jsou vystavovány koncentraci 1 ppm s objemovým průtokem 20 sccm, 40 sccm, 80 sccm a 160 sccm. Na některé senzory tato změna vliv neměla. Naopak u senzoru od společnosti MEMBRAPOR byla změna proudové odezvy cca 36 % mezi průtokem 20 sccm a 160 sccm. Délka jednoho kroku vystavení analytu byla v řádu hodin.

#### 2.5 Citlivostní drift

Drift je nežádoucí jev, který vyjadřuje změnu citlivosti senzoru v čase [8, 37]. Citlivost obvykle s časem klesá, ale může i přechodně vzrůst [8]. Považuje se za systematickou chybu, kterou lze přičíst mechanické nestabilitě senzoru a kontaminaci nebo degradaci materiálů snímače [37]. Z tohoto důvodu je nutné před měřením provést kontrolu citlivosti a v případě

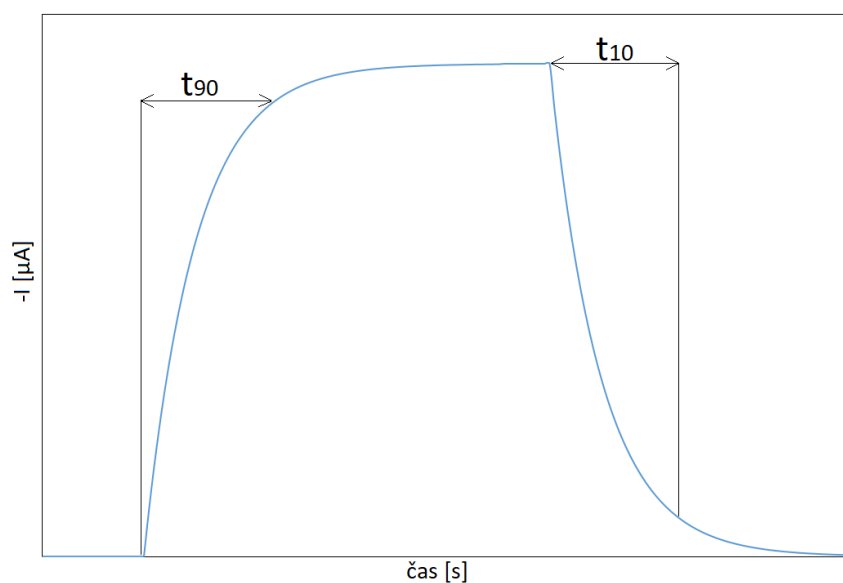


odchylky provést kalibraci senzoru [8]. Prostudovaná literatura nepojednává o vlivech okolního prostředí na tento parametr.

## 2.6 Dynamické parametry

Senzor po skokovém vystavení analyzovanému vzorku nereaguje okamžitě, ale obvykle dosáhne ustálené hodnoty po určitém čase  $t$  [36]. Z tohoto důvodu je tento parametr nazýván doba odezvy a je v [37] definován jako čas potřebný k dosažení stabilní hodnoty výstupu, pokud je senzor vystaven měřené veličině. Obecně se vyjadřuje jako čas, ve kterém výstupní signál dosáhne určitého procenta (viz Obr. 13) své konečné hodnoty v reakci na skokovou změnu na vstupu. Například tedy  $t_{90}$  pro dosažení 90% odezvy na výstupu [16].

Podrobný popis určování dynamických parametrů většinou v podpůrných materiálech od jednotlivých výrobců není uveden. Proto byla pro získání těchto informací použita emailová komunikace. Diskuze vlivu relativní vlhkosti na dobu odezvy senzoru v prostudované literatuře nebyla uvedena.



Obr. 13 Způsob určování dynamických parametrů.

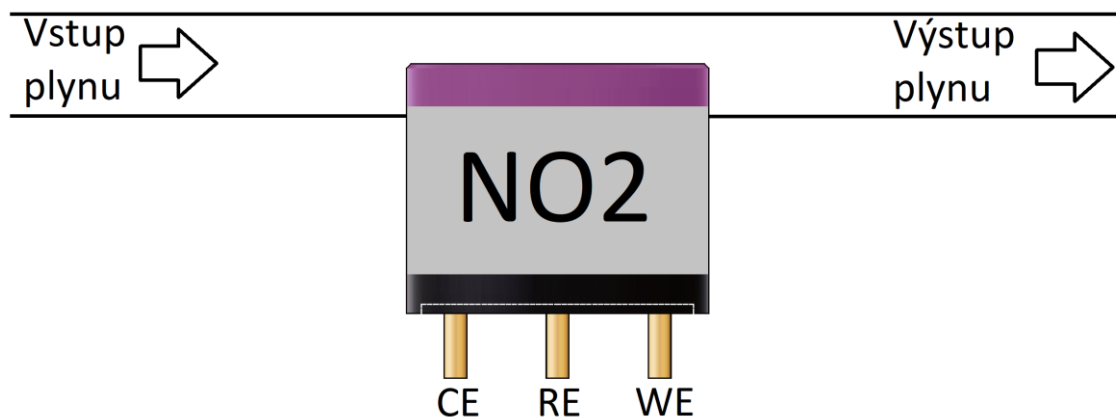
### 2.6.1 Vliv objemového průtoku na dobu odezvy

Podle zdrojů [47, 54] je nutná dostatečná hodnota objemového průtoku kolem čela senzoru, aby došlo k velmi rychlé výměně vnitřního objemu testovací komory cílovým analytem. Proto je nutné zajistit co nejmenší objem měřicí komory nebo naopak co nejvyšší průtok. Jinak může dojít k takovému stavu, že není měřena doba odezvy senzoru, ale doba potřebná k výměně vnitřního objemu testovací komory plynem. Pro měření doby odezvy je doporučeno vystavovat senzor skokové koncentraci a tento cyklus několikrát opakovat. Také je dobré použít několik různých koncentrací v příslušném měřicím rozsahu senzoru.

Firma Alphasense pro měření doby odezvy u svých senzorů volí délku kroku 10 min a firma SPEC sensors 15 min. Nicméně obě připouští, že je možné volit i menší délku kroku, pokud je odezva senzoru v ustálených hodnotách.

V [45] je popisováno měření doby odezvy pro senzory NO<sub>2</sub>. Měření probíhalo při průtoku 1000 sccm a koncentraci 10 ppm. I zde je uvedeno, že se doba odezvy může lišit pro různé hodnoty objemového průtoku a velikost měřicí komory. Výzkum [55] se zabývá měřeními doby odezvy ampérometrických tištěných senzorů. Měření probíhalo při průtoku 430 sccm a 600 sccm s vystavením senzoru skokové koncentraci 200 ppb NO. Je zde uvedeno, že na dobu odezvy senzorů objemový průtok NO vliv nemá. Nicméně výsledky nejsou příliš relevantní, jelikož změna objemového průtoku byla pouze o 170 sccm.

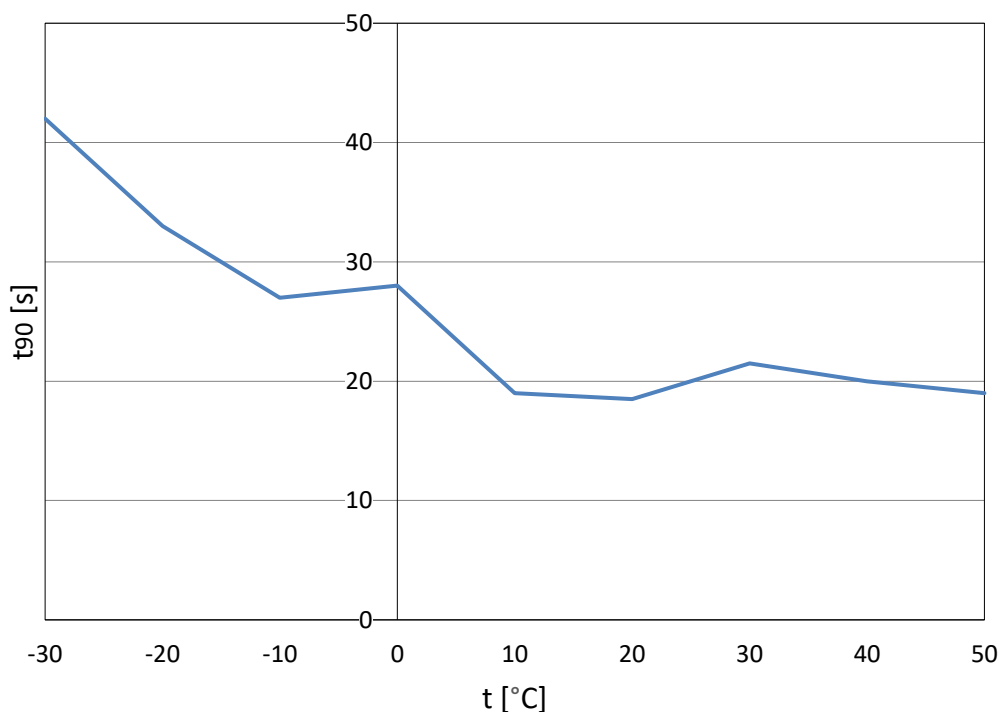
Alphasense a SPEC Sensors ve [50, 56] uvádí, že správný smysl proudění plynu v měřicí komoře má být rovnoběžný s čelem senzoru. Plyn by nikdy neměl proudit přímo do sensorové membrány, tedy rovnoběžně s osou symetrie senzoru. Správné umístění senzoru vně měřicí komory je znázorněno na Obr. 14.



Obr. 14 Správný smysl proudění okolo čela senzoru.

## 2.6.2 Vliv okolní teploty na dobu odezvy

Alphasense také svým měřením v [51] dokazuje, že doba odezvy, označovaná jako  $t_{90}$ , je závislá na teplotě prostředí okolo senzoru (Obr. 15). Jak je ukázáno, tak doba odezvy je nezávislá pro teploty od 10 do 50 °C. Ale pro teploty nižší než 10 °C je viditelné, že doba odezvy roste.



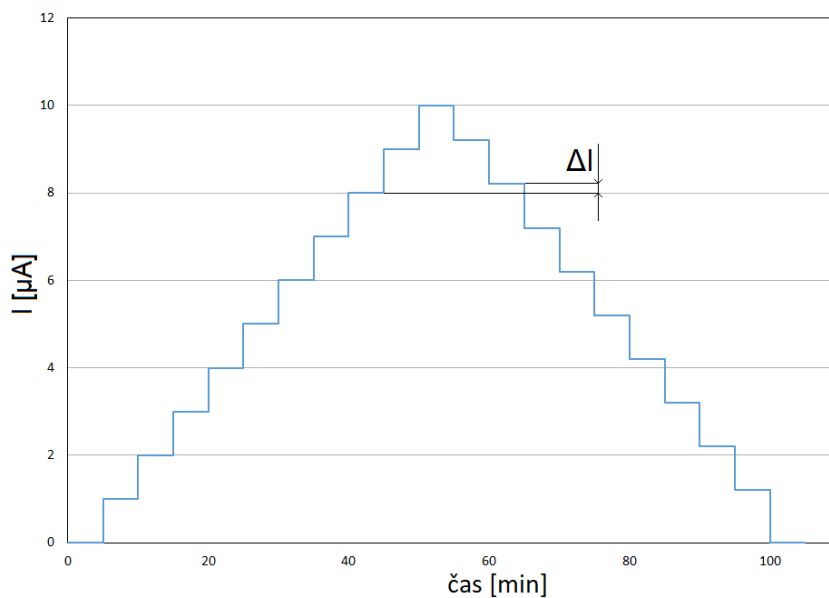
Obr. 15 Graf závislosti doby odezvy  $t_{90}$  na okolní teplotě (překresleno podle [51]).

## 2.7 Reprodukovatelnost

Tento parametr vyjadřuje schopnost senzoru dosáhnout stejného výstupního signálu při opakovaném vystavení konkrétní měřené veličině [11, 37]. Je tedy dán odchylkou naměřených hodnot po opakovaném měření v krátkém časovém sledu za konstantních měřicích podmínek [8]. Někdy také bývá označována jako opakovatelnost měření [8]. Vliv okolních podmínek na tento parametr v žádném z dostupných zdrojů diskutován nebyl.

## 2.8 Hystereze

Senzor by měl být schopen sledovat změny koncentrace cílového plynu bez ohledu na to, jestli byla změna rostoucí nebo klesající [57]. Hystereze je tedy ukazatelem této vlastnosti senzoru. Stanovuje se jako rozdíl proudů naměřených při odezvě na stejnou koncentraci plynu při jejím zvyšování a snižování (viz Obr. 16) [41].



Obr. 16 Znáznornění hystereze ampérometrického senzoru plynu.

Tato hodnota je následně vztažena k vyšší hodnotě měřeného proudu. Hystereze může být vyjádřena i v procentech. Vliv okolních podmínek na tento parametr v žádné literatuře diskutován nebyl. Nicméně měřením tohoto parametru se zabývají články [41, 58].

## 2.9 Mez detekce, mez stanovitelnosti

Mez detekce, také nazývána jako LOD – limit of detection, je podle zdrojů [59, 60] ukazatelem hodnoty koncentrace, pro kterou je signál statisticky významně odlišný od šumu.

Vypočte se jako

$$LOD = \frac{3 \cdot h_n}{m} \quad (2.1)$$

kde  $h_n$  je šum základní linie a  $m$  směrnice kalibrační křivky.

Mez stanovitelnosti, také nazývána jako LOQ – limit of quantification, je podle literatury [59, 60] ukazatelem hodnoty koncentrace, pro kterou je přesnost stanovená tak, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení. Vypočte se jako

$$LOQ = \frac{10 \cdot h_n}{m} \quad (2.2)$$

kde  $h_n$  je šum základní linie a  $m$  směrnice kalibrační křivky. V podpůrné literatuře od jednotlivých výrobců ani v odborné publikaci se nediskutuje vliv okolních podmínek na tyto dva parametry. Ovšem oba parametry se počítají z poměru šumu základní linie a směrnice kalibrační křivky. To znamená, že faktory, které ovlivňují citlivost senzoru a šum základní linie, nepřímo ovlivňují i LOQ a LOD. Pokud se tedy vlivem nějakého faktoru zvětší citlivost, tyto parametry se zmenší. Ovšem za předpokladu, že tento faktor negativně neovlivňuje i šum základní linie.

### 3 Metodika měření

V této kapitole je popsána metodika měření, která byla použita při testování elektrochemických senzorů plynů. Zvolená metodika měření vychází z předešlých poznatků o environmentálních vlivech na parametry senzorů, které jsou popsány v kapitole 2. Měření byla zaměřena především na změnu vlhkosti vstupujícího analytu a na změnu jeho objemového průtoku. Tyto dvě veličiny lze použitou měřicí aparaturou poměrně snadno regulovat, jak je popsáno v kapitole 3.1.

#### 3.1 Popis měřicí instrumentace

K prováděným testům byla použita měřicí instrumentace, která se skládá z následujících částí:

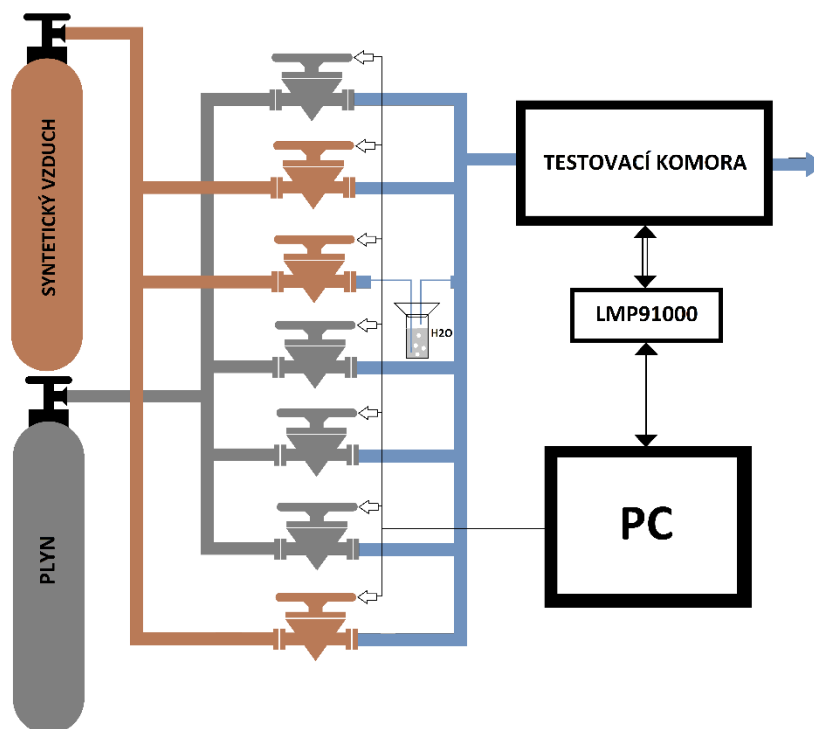
- tlakové lahve s kalibračními plyny,
- hmotnostní regulátory průtoku,
- propojovací potrubí,
- systém probublávání deionizované vody,
- vyhodnocovací obvod,
- dvě testovací komory.

K měřicí soustavě bylo připojeno několik tlakových lahví s různými kalibračními plyny. Pro účely tohoto měření byly použity pouze syntetický vzduch a kalibrační směs 100 ppm NO<sub>2</sub> (oxidu dusičitého) v dusíku. Dle požadavků měření lze tyto koncentrace regulovat v rozsahu od stovek ppb do desítek ppm. Kalibrační plyny byly propojeny s hmotnostními regulátory průtoku od společnosti Sierra Instruments pomocí potrubí o průměru ¼ palce. Regulátorů průtoku je v soustavě celkem sedm a jsou různé svými maximálními průtoky, které jsou

- 1. regulátor: 0-500 ml/min,
- 2. regulátor: 0-100 ml/min,

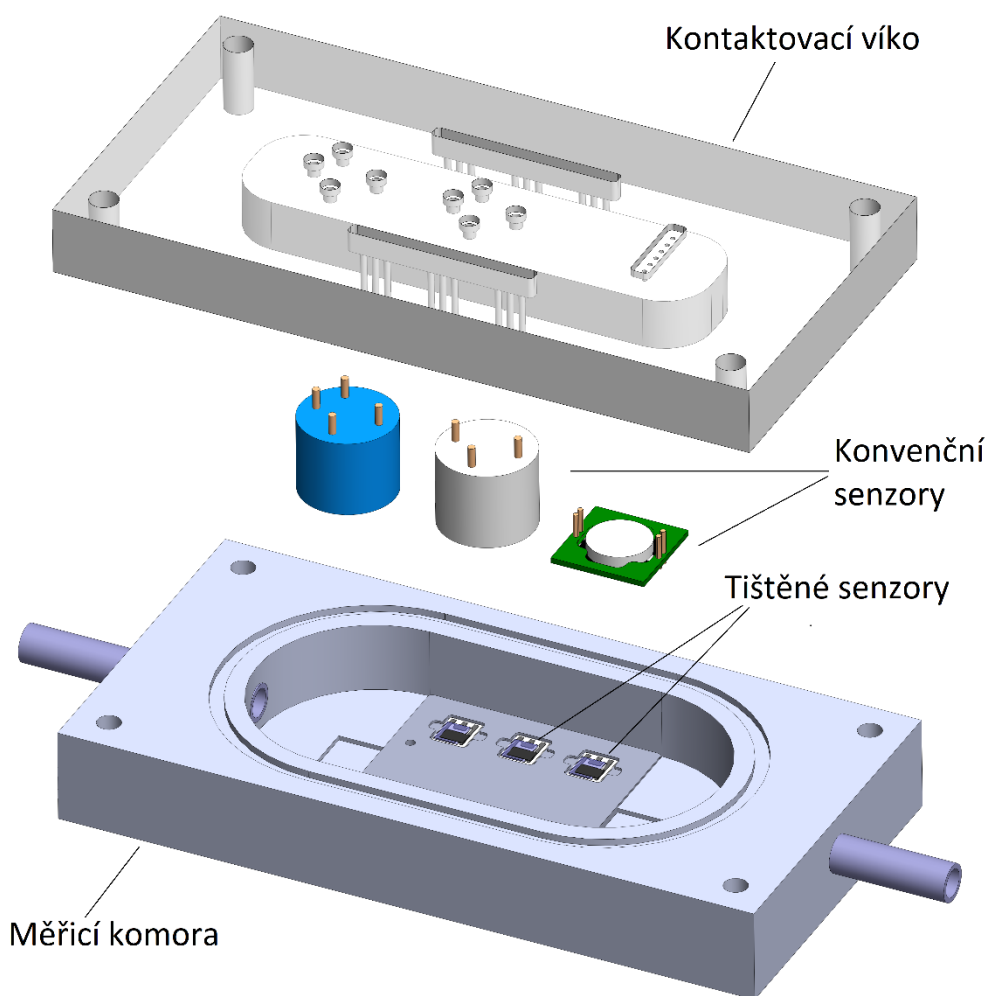
- 3. regulátor: 0-10 ml/min,
- 4. regulátor: 0-100 ml/min,
- 5. regulátor: 0-500 ml/min,
- 6. regulátor: 0-5000 ml/min,
- 7. regulátor: 0-10 ml/min.

Potrubí společně s dalšími komponenty z nerezové oceli použitými v měřicí soustavě jsou od firmy Swagelok. Pro nastavení vlhkosti plynu vstupujícího do testovací komory se používá systém probublávání deionizované vody. Relativní vlhkost lze měnit v rozmezí 0 %RH až 80 %RH. Zjednodušené schéma této měřicí soustavy je vyobrazeno na Obr. 17 (Fotky měřicí aparatury a kontaktovacího víka viz Příloha A). Schéma je pouze ilustrativní. Nádobu s deionizovanou vodou je možné libovolně připojovat i na jiné potrubí (kanály). Stejně tak pro jednotlivá měření lze použít jen určité množství regulátorů tím, že nepotřebné pomocí PC odstavíme. Tímto způsobem lze syntetický vzduch a směs  $\text{NO}_2$  mísit a vytvářet tak různé objemy průtoků nebo měnit vlhkost vstupující směsi.



Obr. 17 Zjednodušené schéma použité měřicí soustavy.

Pro vyhodnocení senzorové odezvy se využívá obvod LMP91000 osazený na DPS. Obvod komunikuje s PC, do kterého se ukládají naměřená data pomocí USB. Těchto vyhodnocovacích obvodů je na DPS umístěno celkem osm, proto lze měřit až osm senzorů najednou. Na konci celé měřicí soustavy je umístěna měřicí komora. Jedna z použitých měřicích komor disponuje objemem 90 ml a je vyrobena z PTFE.



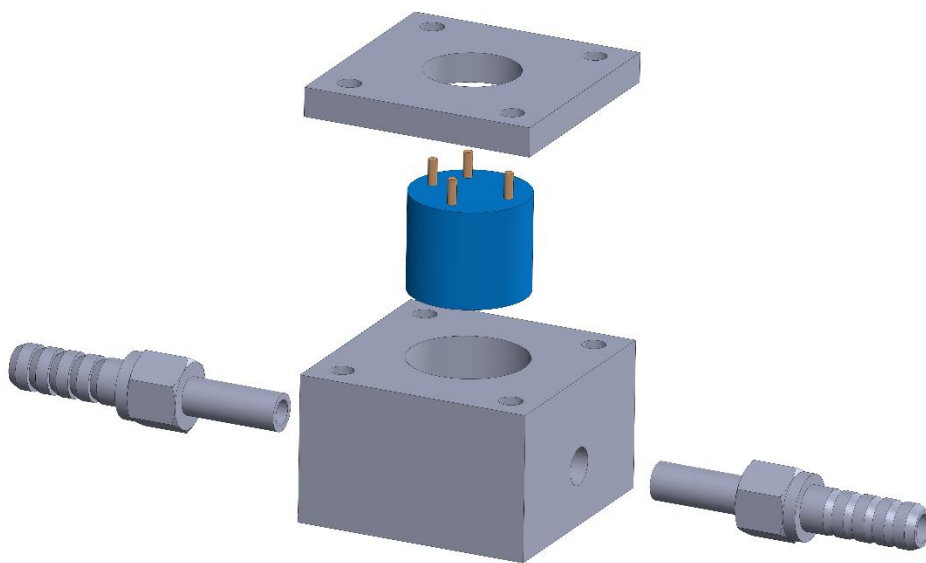
Obr. 18 Vizualizace větší měřicí komory s objemem 90 ml, která byla použita pro většinu měření. Do komory lze umístit celkem tři konvenční senzory a šest tištěných senzorů.

Pro potřeby měření bylo zhotoveno kontaktovací víko. Do tohoto víka lze umístit tři senzory. Dva mohou být v klasickém konvenčním válcovém pouzdru s třemi nebo čtyřmi výstupními piny. Jedno místo v kontaktovacím víku je navrženo pro senzor od společnosti SPEC sensors, který je sice komerčně dostupný, ale má planární uspořádání elektrod. Zbylé



pozice jsou konstruovány pro tištěné senzory, které jsou kontaktovány přítlačnými jehlami. Ty jsou použity z toho důvodu, aby byl zajištěn správný kontakt mezi jehlou a plochou elektrod tištěných senzorů. Všechny kontaktovací dutinky pro konvenční senzory a přítlačné jehly jsou vyvedeny vně víka. Přenos proudového signálu ze senzorů je realizován pomocí krátkých (cca 25 cm) kabelů. Ty jsou na jedné straně galvanicky spojeny s vnější částí přítlačných jehel nebo kontaktovacích dutinek a na druhé straně osazeny konektorem pro připojení na měřicí desku LMP91000.

Druhá komora má objem cca 2 ml. Je zobrazena na Obr. 19. Dle potřeby měření lze regulovat rychlost průtoku testovací komorou v rozmezí od 0,2 l/min do 1,5 l/min.



*Obr. 19 Vizualizace menší měřicí komory s objemem 2 ml. Vlevo a vpravo jsou vidět vstupující/vystupující konektory určené k připojení hadičky pro průtok plynu. Do komory lze umístit pouze jeden senzor určitého průměru.*

### 3.2 Katalogové parametry vybraných senzorů pro testování

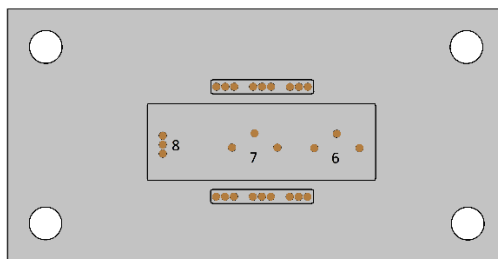
Pro testování byl vzhledem k charakteru měřicí aparatury a dostupným senzorům na KET ZČU zvolen plyn oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ). Byly vybrány tři komerční senzory od firem Alphasense, City Technology a SPEC sensors, jejichž parametry jsou vypsány v Tab. 2.

Tab. 2 Katalogové parametry vybraných komerčních senzorů pro testování [61–63].

Označení senzoru	NO2-A1		4ND CiTiceL		3SP_NO2_5F C		
Výrobce	Alphasense		City Technology		SPEC sensors		
Citlivost	-250 až -650 nA/ppm		-450 až -750 nA/ppm		-20 až -40 nA/ppm		
Doba odezvy	< 50 s		< 25 s		< 15 s		
Rozsah	20 ppm		20 ppm		5 ppm		
Dynamický rozsah	100 ppm		150 ppm		-		
Teplotní rozsah	-20 až 50 °C		-20 až 50 °C		-40 až 50 °C		
Rozlišení	20 ppb		100 ppb		20 ppb		
Křížové plyny	Plyn	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka	Množství	Odchylka
	H2S	20 ppm	< -7 ppm	15 ppm	- 1,2 ppm	5 ppm	20 ppb
	Cl2	10 ppm	< 8 ppm	1 ppm	-1 ppm	10 ppm	< 500 ppb
	NO	50 ppm	< 2,5 ppm	35 ppm	0 ppm	5 ppm	< 100 ppb
	SO2	20 ppm	< -3 ppm	5 ppm	0 ppm	5 ppm	< 20 ppb
	CO	400 ppm	< 400 ppb	300 ppm	0 ppm	100 ppm	< 20 ppb
	H2	400 ppm	< 400 ppb	-	-	-	-
	C2H4	50 ppm	< 50 ppb	-	-	-	-
	NH3	20 ppm	< 20 ppb	-	-	-	-
	O3	200 ppb	< 240 ppb	-	-	1 ppm	< 100 ppb

### 3.3 Definice pozic senzorů v kontaktovacím víku

Pro dodržení správné metodiky měření je vhodné si před započítím testování definovat pozice jednotlivých senzorů v kontaktovacím víku. Víko dovoluje testovat celkem devět senzorů najednou, z toho šest tištěných. K vyhodnocovacím obvodům lze připojit ovšem pouze osm vstupů.



Obr. 20 Rozmístění senzorů v kontaktovacím víku.

Výchozí polohy v kontaktovacím víku byly následující:

- 6. poloha – NO2-A1 (ALPHASENSE),
- 7. poloha – 4ND CiTiceL (City Technology),
- 8- poloha - 3SP\_NO2\_5F C (SPEC sensors).

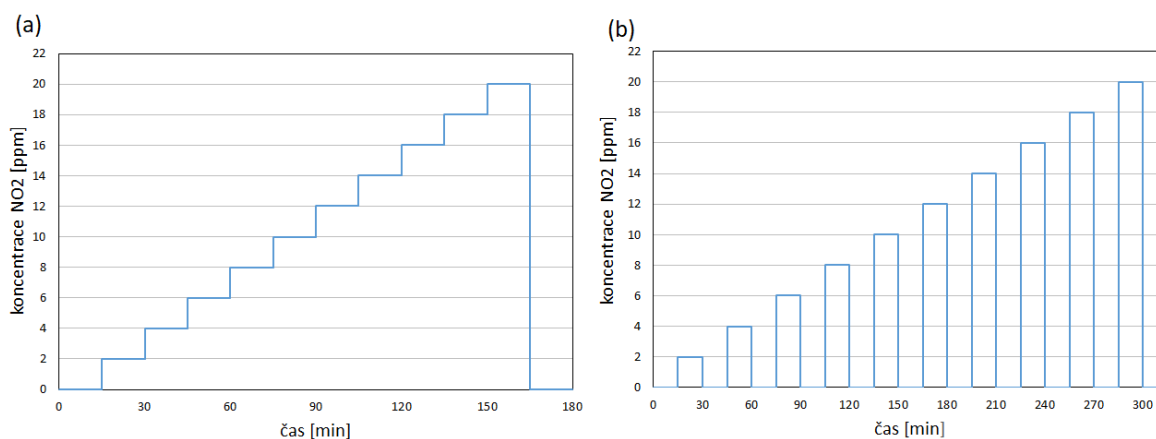
### 3.4 Metodika měření citlivosti senzorů

Jako první probíhalo měření citlivosti vybraných senzorů. Prvním krokem bylo potřeba určit, jaký způsob pro měření vybrat. Tyto dva odlišné způsoby jsou popsány v kapitole 2.4. Po definování měřicí metody byly testovány vlivy okolních podmínek na citlivost senzoru. Všechna měření citlivosti probíhala při objemovém průtoku 1 l/min a 40 %RH, pokud není řečeno jinak.

#### 3.4.1 Výběr způsobu měření citlivosti

Jak již bylo řečeno v kapitole 2.4, je možné k měření citlivosti přistupovat podle dvou různých metod. Je nutné zjistit, zda při jejich použití je možné dojít k odlišným hodnotám citlivosti senzoru (proudové odezvy). Cílem je tedy porovnat metodu schodovitou vzestupnou s metodou vzestupnou s postupnou desorpcí.

Měření probíhalo pro obě metody s délkou kroku 15 min při 40 %RH a celkovém průtoku 1 l/min. Za tuto dobu by měla již být odezva senzoru ustálena. Měřená proudová odezva byla zapisována do souboru každé 2 s. Koncentrace NO<sub>2</sub> byla zvyšována od 0 ppm do 20 ppm s krokem 2 ppm (viz Obr. 21).

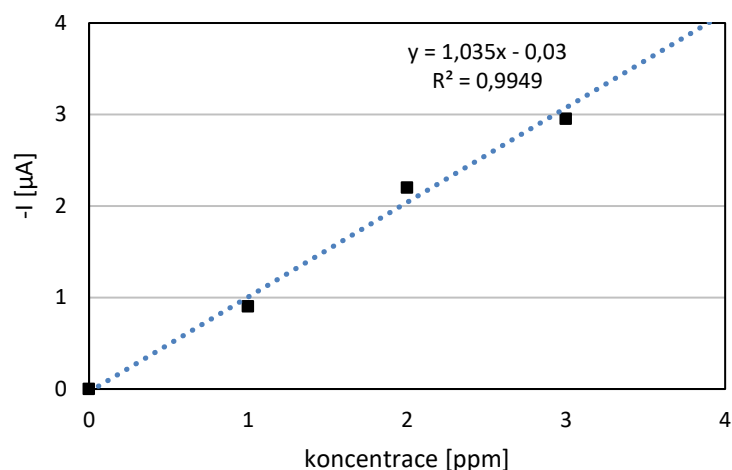


Obr. 21 Navržený měřicí profil pro porovnání dvou přístupů k měření citlivosti. (a) Schodovitý vzestupný se schodovitou expozicí analytem. (b) Vzestupný s postupnou expozicí a desorpcí.

Horní mezní hodnota je zvolena s ohledem na dva měřené senzory, které měly rozsah do 20 ppm. Třetí měřený senzor měl rozsah do 5 ppm, nicméně i do 20 ppm by měl bez problémů fungovat, což bylo i měřením ověřeno.

### Průběh vyhodnocování dat pro měření citlivosti

Proudová odezva každého jednotlivého kroku byla vyhodnocována jako medián hodnot z posledních 100 sekund ustálené hodnoty. To znamená, že medián byl určován pokaždé z posledních padesáti naměřených hodnot pro daný krok. Tento vzorek hodnot se dá prohlásit jako statisticky dostačující. Medián je použit z toho důvodu, že lépe eliminuje případné náhodné chyby měření. Citlivost senzoru je dána směrnicí přímky v grafu závislosti výstupního proudu na koncentraci  $\text{NO}_2$ . Z toho důvodu byl výsledný medián hodnot pro jednotlivé koncentrace proložen lineární regresí. Díky tomu byla zjištěna směrnice přímky, která odpovídá citlivosti senzoru (viz Obr. 22).



Obr. 22 Příklad vyhodnocení citlivosti senzoru pomocí lineární regrese a korelačního koeficientu.

### 3.4.2 Určení délky kroku pro zvolenou měřicí metodu

Po definování metody měření citlivosti bylo nutné zvolit vhodnou dobu  $T$ , po kterou bude senzor vystaven určité koncentraci  $\text{NO}_2$  (případně desorpci). Měření proběhlo pro několik různých časů  $T$ . Délka kroku byla zvolena na následující hodnoty:

- 5 min,
- 10 min,
- 15 min.

Tímto bylo následně možné stanovit optimální čas pro expozici či desorpci senzoru pro další měření. Cílem bylo stanovit dobu  $T$  tak, aby byla co nejkratší, ale zároveň by se za tuto dobu měla stihnout ustálit proudová odezva senzoru. Doba  $T$  by měla být co nejkratší také z toho důvodu, aby měření probíhalo efektivně. Také by měla být dodržována jednotná metodika měření. Proto by měla být stanovena délka kroku  $T$  na konstantní hodnotu a tu využívat pro všechna budoucí měření citlivosti. Měřicí profil pro toto měření byl obdobný jako na Obr. 21 (1 l/min, 40 %RH). Jediná odlišnost byla v délce kroku.

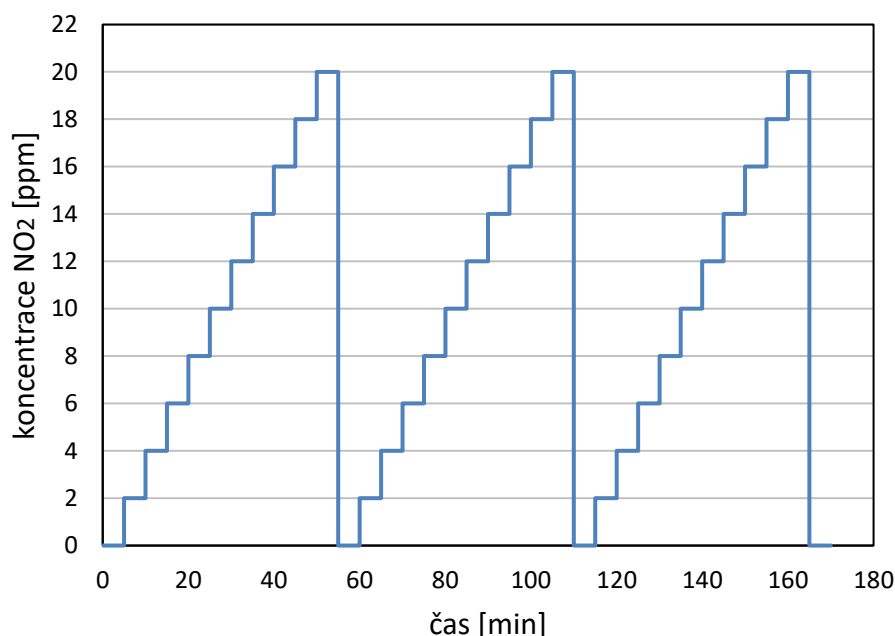
Druhým aspektem, ke kterému je třeba přihlédnout, je dostatečné ustálení proudové odezvy. Všechny komerční senzory, které byly testovány, mají dobu  $t_{90}$  menší než 100 s. Vzhledem k tomu je nejnižší doba kroku zvolena na délku 5 min. Za tuto dobu by již senzor měl překonat náběhovou hranu a dostat se nad hranici 90 % své maximální proudové odezvy pro danou koncentraci. Doba 5 min je volena jako minimální i z toho důvodu, že není předem zřejmé, jak se bude senzor chovat pro nižší hodnoty objemového průtoku měřicí komorou. Lze předpokládat, že při nižších objemových průtocích testovaného plynu by se mohla doba odezvy prodloužit, a proto nebyla testována doba kroku kratší než 5 minut. Smysl těchto měření je tedy založen na tom, stanovit vhodnou a pokud možno jednotnou metodu a délku kroku pro budoucí testování vlivů okolních podmínek na citlivost senzorů.

### 3.4.3 Měření citlivosti pro různé hodnoty relativní vlhkosti

Vliv relativní vlhkosti na citlivost senzoru byl diskutován v kapitole 2.4.3. Byl zde dokázán vliv této okolní podmínky na tento parametr. Proto bude vliv relativní vlhkosti na citlivost senzoru testován i v této práci. Kalibrační křivky byly měřeny pro relativní vlhkosti o následujících hodnotách:

- 0 %RH,
- 20 %RH,
- 40 %RH,
- 60 %RH,
- 80 %RH.

Jak je patrné z Obr. 23, tak pro každou hodnotu relativní vlhkosti proběhly 3 cykly měření. Z naměřených hodnot citlivosti pro jednotlivé cykly byl následně vzat průměr. Pro vyhodnocení je pak vždy brána v potaz tato hodnota.



Obr. 23 Měřicí profil pro měření vlivu relativní vlhkosti na citlivost senzoru (při průtoku 1 l/min).

### 3.4.4 Metodika měření citlivosti pro různý objemový průtok

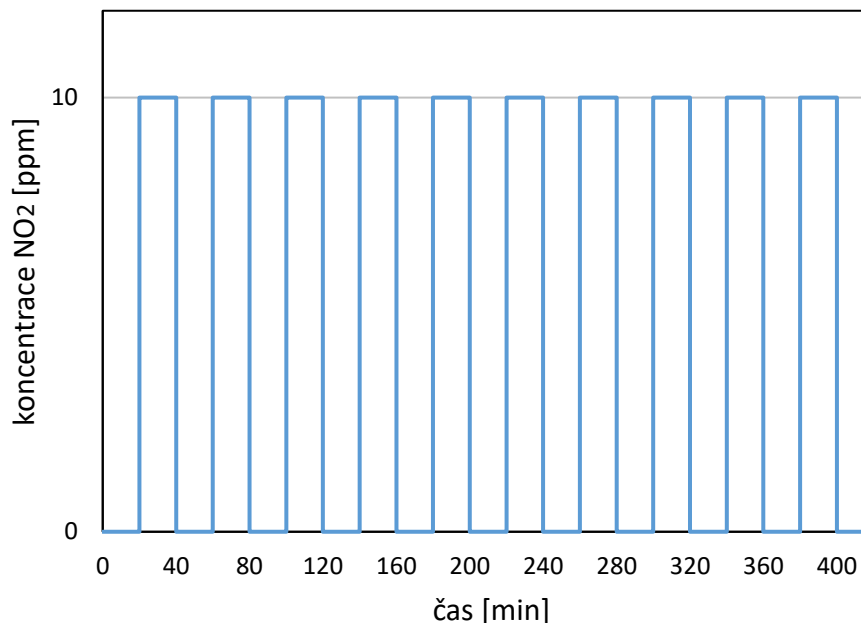
Je třeba ověřit, zda na citlivost má vliv i změna objemového průtoku měřicí komorou. Vzhledem k velkému objemu měřicí komory probíhaly i experimenty, při kterých byla pozice dvou válcových komerčních senzorů prohozena. Bylo tím testováno, zda to bude mít nějaký vliv na výslednou citlivost oproti předchozí poloze. Citlivost byla měřena pro následující hodnoty objemového průtoku:

- 0,2 l/min,
- 0,5 l/min,
- 1 l/min,
- 1,5 l/min.

Měřicí profil byl stejný jako v přechodí kapitole. Lišil se pouze hodnotou objemového průtoku měřicí komorou. Relativní vlhkost samozřejmě byla konstantní a to 40 %RH. Opět byla ze tří cyklů vždy počítána průměrná hodnota citlivosti pro daný průtok.

### 3.5 Metodika měření dynamických parametrů

Do dynamických měření spadá zejména měření zaměřené na parametr  $t_{90}$  ( $t_{10}$ ). Cílem tohoto měření tedy bude zjistit, které vnější vlivy mohou způsobit jeho změnu. Opět je nutné detailně analyzovat měřicí proces. Aby bylo měření co nejvíce věrohodné, byly měřicí profily pro všechna následující měření navrženy pro 10 cyklů. To znamená, že budou k dispozici data z deseti dob náběhu a deseti dob zotavení senzoru. Na Obr. 24 je obecný měřicí profil, podle kterého byla provedena všechna měření dynamických parametrů. Pro zachování přehlednosti práce už další měřicí profily vyobrazovány nebudou, jelikož jsou téměř stejné jako profil obecný. Bude vždy zmíněna změna oproti obecnému měřicímu profilu, která bude spočívat zejména ve změně relativní vlhkosti a objemového průtoku.



Obr. 24 Obecný měřicí profil pro měření dynamických parametrů.

Pro všechna měření, která se zabývala vlivem okolních podmínek na dynamické parametry, byl zvolen skok z koncentrace 0 ppm na 10 ppm. Horní mezní hodnota (10 ppm) je zvolena takto, protože je zde poměrně velký poměr signál/šum. Z toho důvodu se data dají spolehlivě vyhodnotit. Pro velmi malé koncentrace (stovky ppb) toto garantovat nelze, což bylo i měřením ověřeno. Opět je zde nutné takto experiment obecně definovat a řídit se těmito podmínkami i při měření, které je zaměřeno na změnu okolních podmínek senzoru. Takto zvolené hodnoty by měly být tedy dostačující například i pro měření s nižším objemovým průtokem. Měřicí profily pro doplňkové měření jsou v Příloze C.

### 3.5.1 Měření dynamických parametrů pro různé hodnoty relativní vlhkosti

V kapitole 2.6 je popsáno, že žádná prostudovaná odborná literatura se vlivem vlhkosti na dobu odezvy senzoru nezabývala. Přesto vliv této veličiny může mít důsledek na dynamické parametry, jako je doba odezvy a doba zotavení senzoru. Jedná se o měření, při kterém bude měněna vlhkost analytu pro skokovou změnu koncentrace NO<sub>2</sub>. U tohoto



měření byla relativní byly dynamické parametry měřeny pro následující hodnoty relativní vlhkosti:

- 0 %RH,
- 20 %RH,
- 40 %RH,
- 60 %RH,
- 80 %RH.

Při testování vlivu okolních podmínek byla vždy měněna pouze příslušná veličina. Z těchto důvodů nebude u každého experimentu znovu vyobrazován měřicí profil, ale bude pouze popsána jeho změna oproti obecnému měřicímu profilu (Obr. 24). Toto měření proběhlo pro objemový průtok 1 l/min.

### 3.5.2 Metodika měření dynamických parametrů pro různý objemový průtoků

Jak již bylo zmíněno v teoretickém úvodu (kapitola 2.6.1), tak vliv objemového průtoku na dynamické parametry senzoru diskutován a měřen byl. V některých zdrojích je ovlivnění dynamických parametrů dokázáno. Jiné prameny naopak uvádějí, že tato okolní podmínka na ně vliv nemá. Měření proběhlo pro následující hodnoty objemového průtoku:

- 0,2 l/min,
- 0,5 l/min,
- 1 l/min,
- 1,5 l/min.

Relativní vlhkost analytu pro toto měření byla 40 %RH.

### 3.5.3 Měření dynamických parametrů v menší měřicí komoře

Pro ověření toho, že samotný objem měřicí komory neovlivňuje výsledky měření, byly senzory NO<sub>2</sub>-A1 a 4ND CiTiceL otestovány i v komoře se menším objemem. Objem této menší měřicí komory je 2 ml na rozdíl od větší komory s objemem 90 ml. Pro senzor

3SP\_NO2\_5F C měření provedeno nebylo, jelikož pro něj nebyla menší měřicí komora dostupná. Pro testování je samozřejmě menší objem měřicí komory pozitivní vlastnost. V menší komoře se lépe proplachuje plyn i pro menší hodnoty objemového průtoku. U větší měřicí komory by při měření dynamických parametrů mohlo dojít k tomu, že k výměně analytu dochází pomaleji, než je hodnota doby odezvy  $t_{90}$ . Potom může dojít k tomu, že je měřena doba výměny analytu v měřicí komoře, nikoliv doba odezvy senzoru jako taková. Ovšem pro hromadné testování více senzorů najednou nelze těmto požadavkům vždy vyhovět a musí dojít k určitým kompromisům. Smysl tohoto měření je tedy v tom ověřit, zda už samotný objem měřicí komory neovlivňuje výsledky měření dynamických parametrů. Měřicí profil byl stejný jako ten, který se použil pro testování ve větší měřicí komoře. To znamená, že měření proběhlo při 40 %RH.

### 3.6 Metodika měření hystereze

Jak je uvedeno v kapitole 2.8, tak v dostupné literatuře, vlivy okolních podmínek na tento parametr diskutovány ani měřeny nejsou. Proto se u tohoto měření nejedná o testování vlivu okolních podmínek na parametr hystereze. Pro toto měření byly navrženy samostatné měřicí profily. Měřicí profily pro měření hystereze jsou dostupné v Příloze D.

### 3.7 Metodika vyhodnocování parametrů LOD a LOQ

Tyto parametry udávají poměr mezi citlivostí senzoru a šumem základní linie. Z těchto skutečností vyplývá, že pro určení těchto dvou parametrů je možné využít data z měření citlivosti pro různou relativní vlhkost a různý objemový průtok. U těchto měření může být citlivost okolními podmínkami ovlivňována. Tím mohou být nepřímo ovlivňovány i parametry LOD a LOQ.

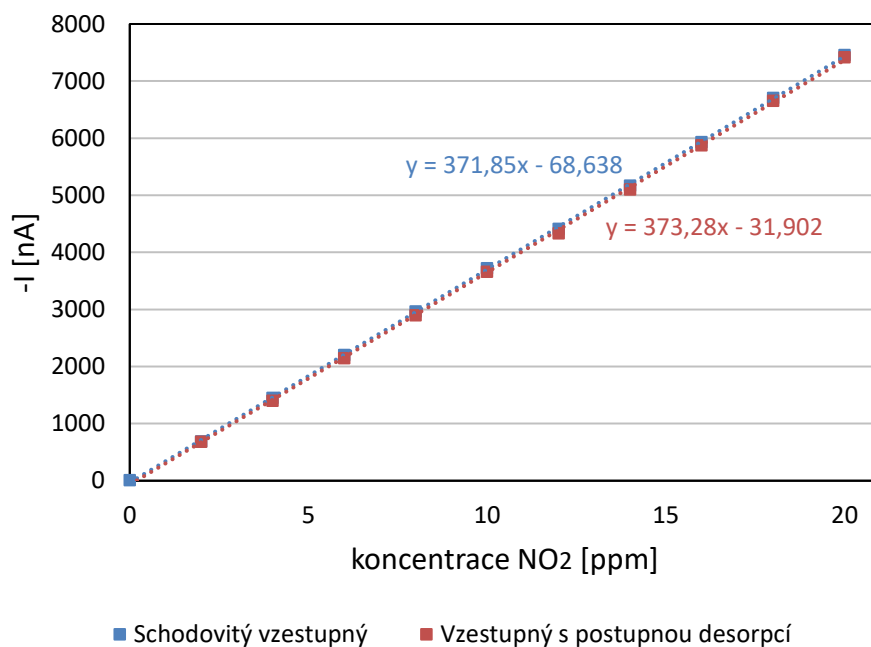
## 4 Praktické testování senzorů

Na základě poznatků v kapitole 2 byly testovány vlivy okolních podmínek na parametry elektrochemických senzorů plynů. Testování bylo zaměřeno zvláště na citlivost a dynamické parametry. Zmíněné parametry jsou pro tuto práci zásadní zejména proto, že jsou v praxi měřeny a v dostupné literatuře jsou hojně diskutovány vlivy okolních podmínek na jejich stanovení. Nicméně určovány byly i ostatní parametry zmíněné v kapitole 2 i přesto, že vlivem okolních podmínek na jejich hodnotu se dostupné literární zdroje nezabývají. Navíc z některých měřicích profilů lze získat data pro výpočet hned několika senzorových parametrů, proto se tento postup nabízí. Vzhledem k zachování přehlednosti celé práce je vždy ke každému měření zobrazen graf s výsledky pro jeden měřený senzor nebo výňatek z výsledných tabulek. Většina ostatních dat je zpracována v souhrnných tabulkách v jednotlivých přílohách.

### 4.1 Měření citlivosti

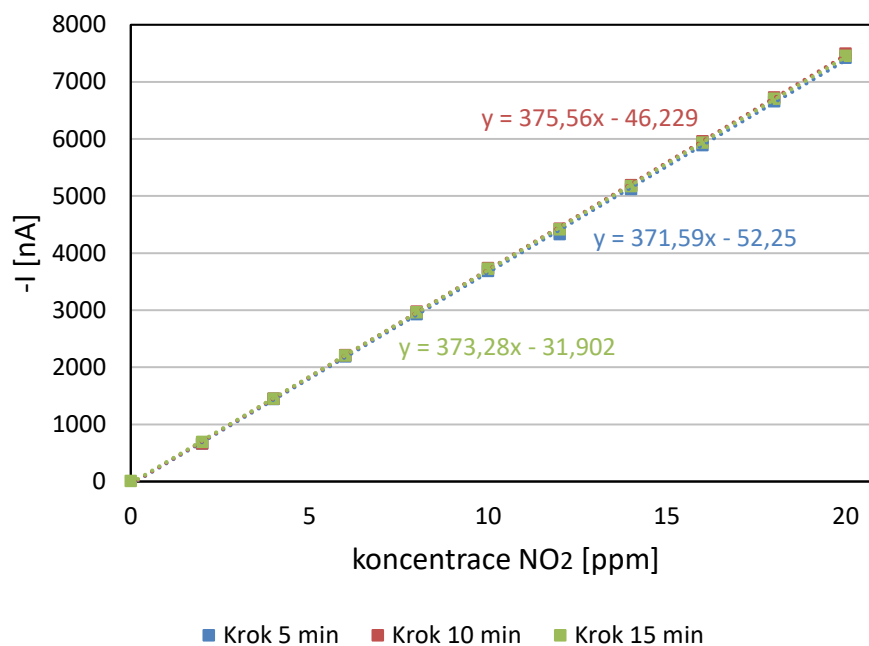
V této podkapitole jsou uvedeny výsledky měření citlivosti vybraných senzorů. Prvním krokem bylo porovnání dvou odlišných přístupů k měření citlivosti. Jednalo se o metodu vzestupnou s postupnou desorpčí a schodovitou vzestupnou. Z tohoto důvodu bylo provedeno odpovídající měření. Na Obr. 25 je znázorněn průběh dvou kalibračních křivek pro senzor NO<sub>2</sub>-A1. Toto měření proběhlo s krokem expozice (desorpce) 15 min, 40 %RH a průtokem 1 l/min. Z obrázku není patrný žádný rozdíl ve směrnici kalibrační křivky. Stejný trend byl pozorován i u ostatních senzorů (viz Příloha E). Díky tomu, že nebyl pozorován mezi těmito metodami žádný rozdíl ve směrnici kalibrační křivky, byla pro další testování zvolena metoda schodovitá vzestupná. Důvodem pro toto rozhodnutí byl fakt, že tato varianta je časově efektivnější. Po výběru metody bylo následně potřeba stanovit vhodnou délku kroku. Z toho důvodu proběhlo měření s využitím zvolené měřicí metody o délkách

kroku 5 min, 10 min a 15 min (viz Obr. 26). Dále byla provedena i měření s odlišnými měřicími profily, při kterých byla změněna délka kroku či měřený rozsah a měření se změnou poloh senzorů v kontaktovacím víku (viz Příloha F).



Obr. 25 Kalibrační křivky pro dvě odlišné metody měření citlivosti. Zobrazená data jsou pro senzor NO<sub>2</sub>-A1 na pozici 6. Měřeno při 40 %RH a průtoku 1 l/min.

Z Obr. 26 je patrné, že délka kroku na citlivost senzoru nemá vliv. Z toho důvodu byla pro další měření zvolena délka kroku 5 min. Bylo by možné volit i vyšší čas, ale vzhledem k faktu, že v délce kroku není ve výsledné citlivost žádný rozdíl, byla zvolena kratší délka kroku. Důvod zvolení času 5 min je tedy zřejmý. Jde opět o časově efektivnější metodu testování.



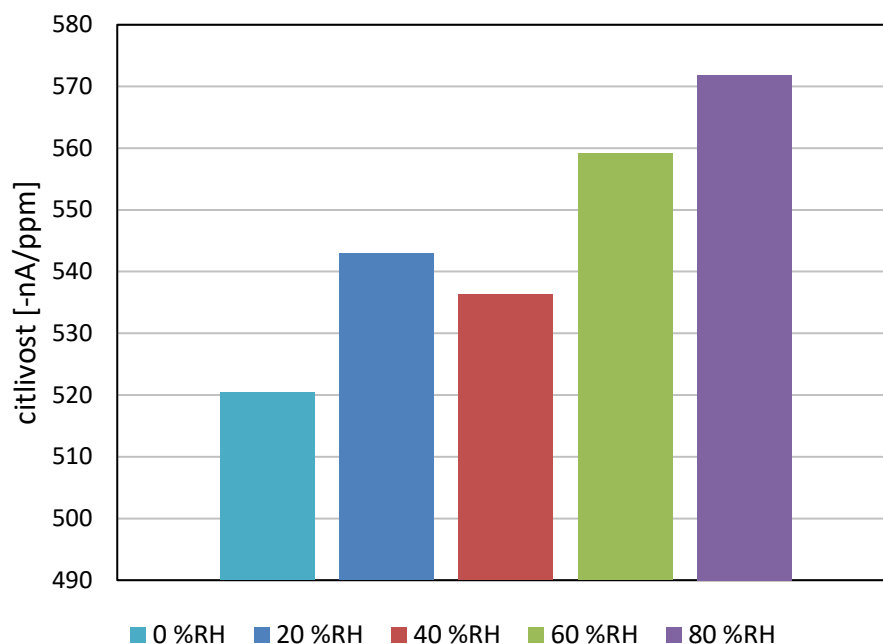
Obr. 26 Kalibrační křivky pro odlišné délky kroku pro měřicí profil schodovitý vzestupný. Zobrazená data jsou pro senzor NO<sub>2</sub>-A1 na pozici 6. Měřeno při 40 %RH a průtoku 1 l/min.

#### 4.1.1 Měření citlivosti pro různé hodnoty relativní vlhkosti

Po úspěšném definování měřicí metody se mohlo přistoupit k měření citlivosti pro různé hodnoty relativní vlhkosti analyzovaného plynu. Vzhledem k omezeným možnostem měřicí aparatury byla kalibrační křivka pro vlhkost 80 %RH měřena pouze do 12 ppm. Na základě předchozích zkušeností je zřejmé, že odezva senzoru v měřeném rozsahu je lineární. Z toho důvodu mohla být křivka pro 80 %RH extrapolována do hodnoty 20 ppm pomocí lineární regrese (viz Obr. 27). Zde je vhodné dodat, že měření proběhlo v následujícím časovém sledu:

- 1. měření pro 60 %RH,
- 2. měření pro 80 %RH,
- 3. měření pro 20 %RH,
- 4. měření pro 0 %RH,
- 5. měření pro 40 %RH.

Na Obr. 27 je graficky zobrazena závislost citlivosti senzoru na relativní vlhkosti analytu.

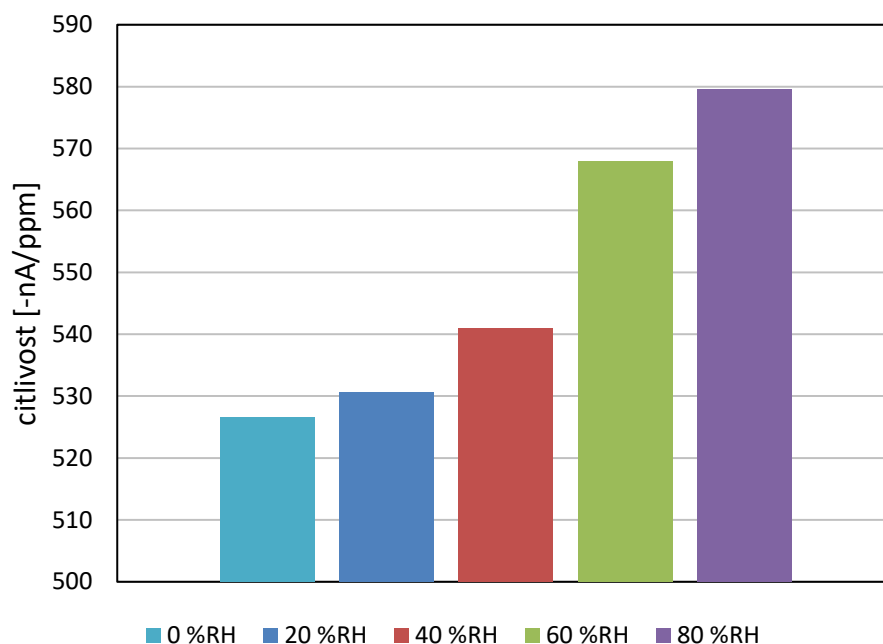


Obr. 27 Závislost citlivosti senzoru na relativní vlhkosti vstupujícího analytu. Zobrazená data jsou z prvního měření pro senzor 4ND CiTiceL na pozici 7 v kontaktovacím víku.

Data pro ostatní senzory jsou dostupná v Příloze G. Měření bylo provedeno dvakrát. Důvod pro toto rozhodnutí byl ten, že první měření proběhlo téměř v náhodném časovém sledu. Druhé měření tedy proběhlo v postupném časovém sledu od nejvyšší hodnoty relativní vlhkosti po nejnižší hodnotu relativní vlhkosti. Měření s 0 %RH již neproběhlo, protože tato vlhkost měla na senzor nepříznivý vliv. Tímto měřením je také zkoumáno, zda již samotný průběh experimentu neovlivňuje dosažené výsledky. Jelikož určitý vliv na citlivost senzoru může mít také dlouhodobé působení analytu s vysokým procentem RH. Data z druhého měření jsou dostupná také v Příloze G. Druhé měření proběhlo v následujícím sledu:

- 1. měření 80 %RH,
- 2. měření 60 %RH,
- 3. měření 40 %RH,
- 4. měření 20 %RH.

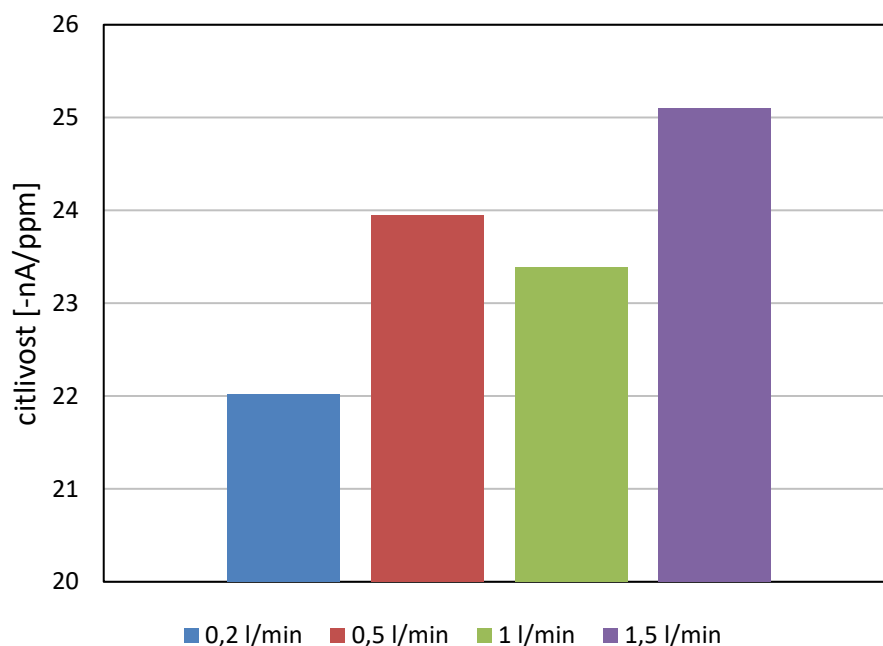
Na Obr. 28 jsou znázorněna data z druhého měření pro senzor 4ND CiTiceL. Opět je zde vidět závislost citlivosti senzoru na relativní vlhkosti analytu.



Obr. 28 Závislost citlivosti senzoru na relativní vlhkosti vstupujícího analytu. Zobrazená data jsou z druhého měření pro senzor 4ND CiTiceL na pozici 7 v kontaktovacím víku.

#### 4.1.2 Měření citlivosti pro různé hodnoty objemového průtoku

Dále následovalo měření citlivosti pro odlišný objemový průtok analytu měřicí komorou. Měření proběhlo při 40 %RH. Na Obr. 29 je zobrazena závislost citlivosti senzoru na relativní vlhkosti analytu pro senzor 3SP\_NO2\_5F C. Data pro ostatní senzory jsou dostupné v Příloze H. Při průtoku 1,5 l/min docházelo u všech senzorů na náběžné hraně proudové odezvy k určitým zákmitům. Vzhledem k tomuto faktu, bylo měření pro průtok 1,5 l/min zopakováno. Nicméně tento jev byl patrný i u druhého měření. Potom tedy můžeme usuzovat, že tento zákmit byl způsoben náběhem regulátoru průtoku z nulové hodnoty. Nicméně ve zpětné vazbě jednotlivých regulátorů průtoku tento jev patrný nebyl, takže nelze s jistotou říci, že jde o nedostatek měřicí aparatury.



Obr. 29 Závislost citlivosti senzoru na objemovém průtoku analytu měřicí komorou. Zobrazená data jsou pro senzor 3SP\_NO2\_5F C na pozici 8 v kontaktovacím víku

## 4.2 Měření doby odezvy a doby zotavení

Tato kapitola se zabývá měřením dynamických parametrů, kterými jsou doba odezvy a doba zotavení. Obdobně jako u předchozích měření citlivosti i zde jsou tyto parametry vyhodnocovány v závislosti na relativní vlhkosti a objemovém průtoku měřicí komorou. Byly měřeny i různé měřicí profily, u kterých se nejednalo o změnu okolních podmínek (viz Příloha I).

### 4.2.1 Měření dynamických parametrů pro různé hodnoty relativní vlhkosti

Toto měření testuje vliv vlhkosti na dynamické parametry senzorů. Byla zde oproti plánovaným experimentům (viz kapitola 3.5.1) vynechána pouze relativní vlhkost 0 %RH, protože bylo zjištěno, že dlouhodobé vystavení této vlhkosti mělo na senzory nepříznivý vliv. Ten se projevil tím, že po vystavení této vlhkosti klesla citlivost senzoru. Měření proběhlo pro deset cyklů při průtoku 1 l/min. V následující tabulce (Tab. 3) jsou výsledky z měření pro senzor 3SP\_NO2\_5F C.



Tab. 3 Výňatek z výsledků měření vlivu vlhkosti na dynamické parametry senzoru 3SP\_NO2\_5F C.

Označení senzoru	Relativní vlhkost	Parametr	Průměr
3SP_NO2_5F C	20 %RH	t <sub>10</sub> [s]	26
		t <sub>90</sub> [s]	44
	40 %RH	t <sub>10</sub> [s]	27
		t <sub>90</sub> [s]	70
	60 %RH	t <sub>10</sub> [s]	39
		t <sub>90</sub> [s]	81
	80 %RH	t <sub>10</sub> [s]	47
		t <sub>90</sub> [s]	88

Tyto hodnoty jsou průměrem pro devět cyklů, první je vždy vynechán. Kompletní tabulka je dostupná v Příloze J.

#### 4.2.2 Měření dynamických parametrů pro různé hodnoty objemového průtoku

Měření probíhalo obdobně jako u testování vlivu vlhkosti na dynamické parametry senzoru. To znamená, že měření proběhlo pro 10 cyklů při 40 %RH. V Tab. 4 je znázorněn výňatek dat pro senzor 4ND CiTiceL. Souhrn dan z tohoto měření je dostupný v Příloze K.

Tab. 4 Výňatek z výsledků měření vlivu objemového průtoku analytu měřicí komorou na dynamické parametry senzoru 4ND CiTiceL.

Označení senzoru	Objemový průtok plynu měřicí komorou	Parametr	Průměr
4ND CiTiceL	0,2 l/min	t <sub>10</sub> [s]	91
		t <sub>90</sub> [s]	81
	0,5 l/min	t <sub>10</sub> [s]	63
		t <sub>90</sub> [s]	84
	1,0 l/min	t <sub>10</sub> [s]	51
		t <sub>90</sub> [s]	83
	1,5 l/min	t <sub>10</sub> [s]	47
		t <sub>90</sub> [s]	84

Pro průtok 1,5 l/min byl u všech senzorů viditelný určitý zákmit (viz Příloha K). Ten byl patrně způsoben náběhem kontroléru pro regulaci průtoku. S jistotou to ovšem říci nelze, jelikož ve zpětné vazbě kontroléru tyto zákmity viditelné nejsou. Bohužel ani u jednoho

senzoru nebyla doba odezvy tak nízká, aby spadala do doby před tímto zákmitem. Všechny vyhodnocená data doby odezvy pro průtok 1,5 l/min jsou tudíž tímto faktorem ovlivněny a nejsou přesné. U doby zotavení tento jev patrný není, jelikož při měření k náběhu regulátorů průtoku nedochází.

#### 4.2.3 Měření dynamických parametrů v menší měřicí komoře

Pro ověření toho, zda samotná měřicí aparatura neovlivňuje výsledky měření dynamických parametrů, bylo provedeno toto měření i v menší měřicí komoře. Toto měření proběhlo pouze pro senzory NO<sub>2</sub>-A1 a 4ND CiTiceL.

Tab. 5 Výňatek z výsledků měření vlivu objemového průtoku analytu menší měřicí komorou na dynamické parametry senzoru NO<sub>2</sub>-A1.

Označení senzoru	Objemový průtok plynu měřicí komorou	Parametr	Průměr
NO <sub>2</sub> -A1	0,2 l/min	t <sub>10</sub> [s]	23
		t <sub>90</sub> [s]	21
	0,5 l/min	t <sub>10</sub> [s]	20
		t <sub>90</sub> [s]	17
	1,0 l/min	t <sub>10</sub> [s]	17
		t <sub>90</sub> [s]	16
	1,5 l/min	t <sub>10</sub> [s]	18
		t <sub>90</sub> [s]	30

I zde docházelo pro průtoky 0,5 l/min, 1 l/min a 1,5 l/min k zákmitu, který byl zmíněn v předchozí kapitole. Zde se nejspíše pozitivně projevil objem měřicí komory, jelikož pro průtok 0,5 l/min a 1 l/min je tento zákmit také viditelný. U senzoru NO<sub>2</sub>-A1 je ovšem pro průtok 0,5 l/min a 1 l/min doba odezvy tak rychlá, že se dostane ještě před čas tohoto zákmitu. Proto lze data pro tento senzor pro průtoky 0,2 l/min, 0,5 l/min a 1 l/min považovat za relevantní. U senzoru 4ND CiTiceL k tomuto jevu doházelo pouze u průtoku 0,5 l/min. Proto jsou pro tento senzor relevantní data pouze z měření při průtoku 0,2 l/min a 0,5 l/min. Všechna data z tohoto měření jsou dostupná v Příloze L.

### 4.3 Měření hystereze

Měření hystereze probíhalo dle metodiky navržené v kapitole 2.8. V Příloze M jsou dostupné výsledky měření. V souhrnné tabulce je vždy uvedena pouze koncentrace NO<sub>2</sub>, u které byla pozorována největší hystereze pro daný měřicí profil. U tohoto měření se tedy nejednalo o testování vlivu okolních podmínek na daný parametr, jelikož ani v odborné literatuře tyto faktory diskutovány nejsou.

### 4.4 Měření LOQ a LOD

Pro výpočet parametrů LOD a LOQ byly použity data z měření citlivosti. Jak již bylo řečeno v kapitole 2.9 na tento parametr mohou mít nepřímo vliv okolní podmínky, které ovlivňují citlivost senzoru nebo šum základní linie. Vliv okolních podmínek na citlivost senzorů byl testován v přechozích kapitolách. Proto byla pro výpočet těchto dvou parametrů vybrána právě data z měření vlivů okolních podmínek na citlivost senzoru. Kompletní tabulka s vypočtenými parametry je dostupná v Příloze N.

## 5 Diskuze dosažených výsledků

Měřením bylo dokázáno, že výběr metody měření citlivosti na výsledky měření neměl vliv. Smyslem tohoto měření bylo zjistit, zda už samotný výběr metodiky měření neovlivňuje dosažené výsledky. Pro obě metody (schodovitá vzestupná, vzestupná s postupnou desorpcí) byla změřena kalibrační křivka pro délku kroku 5 min a 15 min. Při porovnání výsledků měření pro tyto rozdílné délky schodu, nedochází téměř k žádné změně směrnice kalibrační křivky. Rozdíl mezi citlivostí pro obě metody byl pouze v řádech desetin procenta. Z tohoto důvodu byla pro další měření citlivosti zvolena metoda schodovitá vzestupná. Důvodem pro toto rozhodnutí bylo zejména úspora času při jednotlivých měřeních, jelikož žádný další rozdíl mezi těmito dvěma metodami pozorován nebyl. Bylo také důležité určit vhodnou délku kroku pro měření zvolenou metodou. Z toho důvody byly provedeny tři měření s délkou kroku 5 min, 10 min a 15 min. Vzhledem k faktu, že v jednotlivých délkách kroku není ve výsledné citlivosti žádný rozdíl, byla zvolena nejkratší délka kroku. Důvod pro toto rozhodnutí je opět ten, že jde o časově efektivnější metodu testování. Dále bylo provedeno měření citlivosti pro odlišný rozsah měření a délku kroku. Smysl tohoto testu spočíval v ověření, zda i pro nižší hodnoty koncentrace  $\text{NO}_2$  (v řádech stovek ppb) je kalibrační křivka lineární. Tento fakt byl měřením potvrzen. I pro nižší hodnoty koncentrace  $\text{NO}_2$  byla kalibrační křivka téměř lineární. Ani u zjištěné citlivosti nedocházelo k žádným významným změnám oproti měřením s rozsahem 0 ppm až 20 ppm. Další experiment byl zaměřen na změnu poloh dvou z měřených senzorů v měřicí komoře. Sensory 4ND CiTiceL a NO2-A1 lze díky stejným rozměrům osadit do kontaktovacího víka na dvě různé polohy. Před započítáním měření byly tyto polohy definovány, aby nedocházelo k jejich záměnám a byla dodržena jednotná metodika měření. Nicméně u tohoto experimentu byly tyto dvě polohy záměrně prohozeny. Následně byla změřena kalibrační křivka pro oba senzory na odlišné poloze, než je poloha výchozí. Bylo tím sledováno, zda

objem komory nebo poloha senzoru v komoře neovlivňuje výsledky měření. Nicméně závislost citlivosti na poloze v měřicí komoře prokázána nebyla. Citlivost senzorů pro obě polohy nabývala téměř stejných hodnot. Došlo pouze k zanedbatelným odchylkám.

Dále proběhlo měření, které patří mezi hlavní body této práce, jelikož zde již byly měněny okolní podmínky senzoru. Konkrétně se toto měření týkalo změny relativní vlhkosti analytu. Bylo dokázáno, že tato okolní podmínka na citlivost senzoru vliv má. Při prvním měření byly hodnoty relativní vlhkosti měněny pro jednotlivé cykly téměř v náhodném sledu. Toto měření mělo zabránit určitému setrvačnému efektu při změně relativní vlhkosti ve vzestupném nebo sestupném trendu. U tohoto měření byly senzory vystavením analytu s 0 %RH krátkodobě poškozeny. Z toho důvodu při následujícím měření s 40 %RH nevykazovaly očekávanou citlivost. Kvůli těmto skutečnostem bylo měření provedeno ještě jednou. Byl vynechán cyklus s 0 %RH, aby bylo zamezeno dalšímu poškození senzoru. To by mohlo ohrozit další průběh testování senzorů. Pro druhé měření byl sled měření od největší relativní vlhkosti (80 %RH) po nejmenší (20 %RH). Výsledky byly takové, že čím vyšší byla relativní vlhkost analytu, tím vyšších hodnot dosahovala citlivost senzoru. U prvního měření byla tedy pozorována setrvačnost při dlouhodobém působení analytu s 0 %RH, kdy následně senzor nevykazoval očekávanou citlivost. Naopak při změně relativní vlhkosti v sestupném trendu žádná výrazná setrvačnost pozorována nebyla, jelikož šlo data porovnat s předchozím měřením v náhodném sledu. Následující vyhodnocení vychází z dat z druhého měření (sestupný trend relativní vlhkosti analytu). Největšího rozdílu bylo dosaženo pro senzor NO<sub>2</sub>-A1, u kterého byl pozorován nárůst citlivosti o 30,5 % mezi měřeními pro 20 %RH a 80 %RH. U senzoru 4ND CiTiceL byl pozorován pro toto rozmezí nárůst 9,5 %. U senzoru 3SP\_NO<sub>2</sub>\_5F C nedocházelo pro relativní vlhkost 20 %RH, 40 %RH a 60 %RH téměř k žádné odchylce směrnice kalibrační křivky. Byl

pozorován pouze mírný nárůst pro měření s 80 %RH. Nárůst citlivosti pro měření s 40 %RH a 80 %RH byl 7 %.

Další měněnou okolní podmínkou byl objemový průtok plynu měřicí komorou. Zde došlo pro všechny měřené senzory k odlišným závěrům. Pro senzor 4ND CiTiceL nebyl pro průtoky 0,5 l/min, 1 l/min a 1,5 l/min pozorován žádný rozdíl v citlivosti. Pro průtok 0,2 l/min byl pokles citlivosti o 10,9 %. U senzoru 3SP\_NO2\_5F C lze dojít k podobným závěrům. Pro průtoky 0,5 l/min a 1 l/min byla citlivost téměř stejná. Pro 1,5 l/min byla citlivost vyšší a pro 0,2 l/min naopak nižší. Procentuální pokles citlivosti pro průtoky 1,5 l/min a 0,2 l/min byl u toho senzoru téměř 10,7 %. U senzoru NO2-A1 bylo pozorováno zvláštní chování pro průtok 1,5 l/min. Hodnota citlivosti při něm dosahuje nižších hodnot než pro průtoky 0,5 l/min a 1 l/min. Nicméně nejnižší hodnoty citlivosti senzoru je opět dosaženo pro průtok 0,2 l/min. Oproti průtoku 1 l/min je zde zaznamenán pokles citlivosti téměř 20 %.

Následně bylo možné přistoupit k testování vlivů okolních podmínek na dynamické parametry. Ještě před samotným testováním těchto vlivů bylo provedeno doplňkové měření dynamických parametrů. Byla měněna výška kroku a hodnoty, mezi kterými byl krok prováděn. Bylo tedy testováno, jestli na výsledné hodnoty dynamických parametrů budou mít vliv hodnoty, mezi kterými bude skoková změna provedena a výška skoku samotná. Bylo zjištěno, že pro změnu koncentrace NO<sub>2</sub> o 100 ppb je u všech senzorů téměř nemožné dobu odezvy a dobu zotavení vyhodnotit. Zejména pro skok z 0 ppb na 100 ppb je poměr signál/šum velmi malý. S tím souvisí i níže diskutovaný parametr LOD a LOQ. Velmi zajímavé jsou především hodnoty z měření senzoru 3SP\_NO2\_5F C. Zde došlo k zřetelným změnám mezi měřeními s krokem z 0 ppm na 10 ppm a z 5 ppm na 15 ppm. Je patrné, že výška kroku je stejná, tedy 10 ppm. Liší se pouze hodnoty, mezi kterými je skoková změna

provedena. Bylo očekáváno, že hodnoty dynamických parametrů se pro tato měření nebudou výrazně lišit. Nicméně parametr  $t_{90}$  byl pro skokovou změnu z 0 ppm na 10 ppm stanoven na 70 s a pro druhé měření 39 s. Je zde patrný znatelný pokles téměř 45 %. Naopak parametr zotavení senzoru  $t_{10}$  byl pro obě měření téměř stejný. Obdobných výsledků, ač už změna nebyla procentuálně tak výrazná, bylo dosaženo i u ostatních senzorů.

Dále byly provedeny experimenty se změnou okolních podmínek. Nejprve byl testován vliv relativní vlhkosti analytu na dynamické parametry. Z důvodu předchozích zkušeností s působením analytu s 0 %RH na činnost senzorů byla tato hodnota vynechána. U 4ND CiTiceL a NO<sub>2</sub>-A1 nebyl pozorován vliv relativní vlhkosti na parametr  $t_{90}$ . Docházelo zde ke změnám pouze o jednotky procent. Obdobných výsledků bylo dosaženo i pro parametr  $t_{10}$ . Pouze u senzoru NO<sub>2</sub>-A1 byla větší změna pozorována mezi hodnotami relativní vlhkosti 20 %RH a 80 %RH. Doba náběhu se zvýšila z 33 s na 41 s. Jedná se tedy o nárůst cca 24 %. Přímá závislost mezi zvětšující se relativní vlhkostí analytu a dynamickými parametry byla prokázána u senzoru 3SP\_NO<sub>2</sub>\_5F C. Zde docházelo k výrazným změnám, jak pro dobu náběhu, tak pro dobu zotavení. Nárůst parametru  $t_{90}$  pro relativní vlhkosti 20 %RH a 80 %RH byl z 44 s na 88 s. To znamená 100 %. Obdobně parametr  $t_{10}$ , který má pro tyto hodnoty relativní vlhkosti nárůst téměř 81 %.

Následuje vyhodnocení vlivu objemového průtoku analytu měřicí komorou na dynamické parametry. Měření proběhlo jak pro menší, tak pro větší měřicí komoru. Zde se ukázala skutečnost, že zvolená metodika nebyla pro měření doby odezvy příliš vhodná. Na náběžné hraně proudové odezvy senzorů docházelo k určitým zákrmitům. To bylo pravděpodobně způsobeno náběhem regulátorů průtoku z nulového průtoku. Nicméně s jistotou se to říci nedá, jelikož ve zpětné vazbě kontrolerů tento jev pozorován nebyl. Je patrný v menší měřicí komoře pro průtoky 0,5 l/min, 1 l/min, 1,5 l/min. Ve větší měřicí

komoře tento jev patrný téměř není, kromě průtoku 1,5 l/min. Z toho lze usuzovat, že tento zákmit byl utlumen velkým objemem měřicí komory. Jedna z variant zlepšení tohoto měření by spočívala v tom, aby žádný z kontrolerů nenabíhal z nulové hodnoty průtoku. Z toho důvodu se nabízí například zvolit rozsah měření 5 ppm – 15 ppm, který byl v této práci také testován. Druhým zlepšením by mohla být částečná úprava měřicí aparatury. Ta by spočívala v tom, že do měřicí komory bude vstupovat již namíchaná směs analytu. Docházelo by tím k téměř skokové změně koncentrace v měřicí komoře. Toho by šlo docílit například manuálním přepínacím ventilem. Aby tato metoda byla co nejefektivnější, tak by samozřejmě tento ventil měl být umístěn co nejbliže měřicí komoře. Tím by se eliminoval i objem potrubí, které vede od regulátorů průtoku do měřicí komory.

Pro ověření toho, že objem měřicí komory dynamické parametry neovlivňuje, bylo u senzorů NO<sub>2</sub>-A1 a 4ND CiTiceL zopakováno měření při různých hodnotách objemového průtoku v menší měřicí komoře. Tato komora má objem pouze cca 2 ml. Na rozdíl od větší komory, která má objem 90 ml. Mezi naměřenými daty byly pro všechny hodnoty průtoku pozorovány velké rozdíly u obou senzorů. Hodnoty doby zotavení i doby odezvy dosahují v menší měřicí komoře zřetelně nižších hodnot. Například pro senzor NO<sub>2</sub>-A1 dosahuje hodnota doby odezvy pro průtok 0,2 l/min v menší měřicí komoře 21 s a ve větší měřicí komoře 64 s. To je velmi patrný rozdíl. Doba zotavení pro stejný průtok dosahuje v menší měřicí komoře hodnoty 23 s a ve větší měřicí komoře 68 s. Obdobné rozdíly jsou i u senzoru 4ND CiTiceL. Z toho lze usuzovat, že větší měřicí komora není kvůli svému objemu pro hromadné testování dynamických parametrů senzorů vhodná.

Po diskuzi rozdílů mezi menší měřicí komorou a větší měřicí komorou lze přistoupit k samotnému vyhodnocení vlivu objemového průtoku analytu měřicí komorou na dynamické parametry. Jak se ukázalo, tak větší měřicí komora není pro toto testování



vhodná, proto jsou pro vyhodnocení brána v úvahu data z menší měřicí komory. I zde je ovšem problém s výše zmíněnými zákmity v proudové odezvě senzorů. U senzoru NO<sub>2</sub>-A1 pro průtok 0,5 l/min a 1 l/min je doba odezvy tak rychlá, že se dostane ještě před čas tohoto zákmitu. Proto lze pro tento senzor brát v úvahu data pouze pro průtoky 0,2 l/min, 0,5 l/min a 1 l/min. U senzoru 4ND CiTiceL jsou relevantní pouze data pro průtok 0,2 l/min a 0,5 l/min. Z těchto dat lze říci, že objemový průtok měřicí komorou na velikost dynamických parametrů vliv má. U obou senzorů byl při větším průtoku patrný pokles hodnoty dynamických parametrů. U senzoru NO<sub>2</sub>-A1 byla pro průtok 0,2 l/min doba odezvy 23 s a pro průtok 1 l/min 16 s. To značí 30 % pokles. U senzoru 4ND CiTiceL byla doba zotavení pro průtok 0,2 l/min 58 s a pro průtok 1,5 l/min 42 s. Zde se jedná o pokles téměř 28 %. Po zjištění těchto faktů je dobré vrátit se k vyhodnocení měření dynamických parametrů pro krok z 0 ppm na 10 ppm a z 5 ppm na 15 ppm při průtoku 1 l/min a 40 %RH. Mezi těmito měřeními byl patrný v hodnotách doby odezvy velký rozdíl. U měření z 0 ppm na 10 ppm ovšem u senzorů nebyl patrný žádný zákmit v náběžné hraně proudové odezvy senzorů na skokovou změnu koncentrace NO<sub>2</sub>. Ten byl nejspíše utlumen velkým objemem měřicí komory. Ovšem měřicí aparatura zde na výsledky měření patrně vliv měla, i když v grafu žádný zákmit viditelný nebyl. I nepatrná změna v náběžné hraně senzoru způsobená měřicí aparaturou může způsobit změnu doby odezvy například o 20 s. Nicméně pro tento parametr je i takto malý rozdíl velmi nežádoucím faktorem. Na závěr vyhodnocení vlivu objemového průtoku měřicí komorou, je dobré zopakovat fakt, že zvolená metodika měření nebyla vhodná. Při opakovaném měření by bylo dobré měření provést dle doporučení zmíněných výše.

Pro parametr hystereze nebyl testován vliv okolních podmínek na jeho hodnotu. Hystereze byla změřena pro několik odlišných měřicích profilů, které se lišily o délku kroku nebo výšku schodu. Největší hystereze bylo dosaženo u všech senzorů pro velmi nízké

hodnoty koncentrace NO<sub>2</sub> (stovky ppb). Největší hystereze byla pozorována u senzoru 3SP\_NO2\_5F C pro hodnotu 300 ppb a to 80 %.

Pro určení parametrů LOD a LOQ bylo využito dat z měření citlivosti pro různé hodnoty relativní vlhkosti a objemového průtoku. Pro senzory 4ND CiTiceL a NO2-A1 dosahoval parametr LOQ velmi nízkých hodnoty. To znamená, že lze spolehlivě vyhodnotit koncentrace už v řádech desítek ppb. U senzoru 3SP\_NO2\_5F C dosahovala mez stanovení pro všechny měřicí profily téměř 300 ppb. To bylo způsobeno velkým šumem senzoru.

## Závěr

V rámci této diplomové práce byl proveden rozbor problematiky elektrochemických senzorů plynů zaměřený především na jejich parametry. V první části je zpracován teoretický rozbor tématu věnovaný zejména principu funkce obecného elektrochemického senzoru, funkcemi jednotlivých prvků v senzoru a rozdíl mezi dvěma provozními režimy. Dále byly definovány základní parametry těchto senzorů a jsou diskutovány okolní podmínky, které mají vliv na jejich stanovení. Důraz je kladen zejména na nejvýznamnější parametry senzorů plynů, kterými jsou citlivost, doba odezvy či doba zotavení. U vyjmenovaných parametrů je vliv okolních podmínek v odborné literatuře hojně diskutován a také testován. Následující kapitola se věnuje použité metodice měření, která byla navržena na základě teoretických poznatků z odborné literatury. Je zde systematicky popsán průběh testování a vyobrazeny použité měřicí profily.

Experimentální část se zabývá praktickým testováním parametrů na základě poznatků v teoretické části práce. Jako první byl prokázán vliv relativní vlhkosti na citlivost senzoru. Se zvyšující se relativní vlhkostí analytu stoupala i citlivost senzoru. Nicméně výrazné změny bylo dosaženo pouze u senzoru NO<sub>2</sub>-1. Bylo také zjištěno, že je důležité dodržovat určitý sled měření, jelikož analyt s 0 %RH měl nepříznivý vliv na činnost senzorů. Vliv objemového průtoku na citlivost senzorů nelze jednoznačně vyhodnotit, protože každý ze senzorů vykazoval jiné výsledky. Nicméně pro průtok 0,2 l/min byla výsledná citlivost nejnižší u všech měřených senzorů. U ostatních hodnot objemového průtoku nebyla ani u jednoho z nich pozorována výrazná změna.

Dalším zkoumanými parametry byly parametry dynamické. Mezi ně se řadí doba odezvy a doba zotavení senzoru. Relativní vlhkost analytu je jedním z parametrů, které mají prokazatelně vliv na činnost senzoru 3SP\_NO<sub>2</sub>\_5F C. Zde bylo pozorováno výrazné

zvyšování doby odezvy i doby zotavení se zvyšující se relativní vlhkosti analytu. Naopak bylo dokázáno, že pro senzory 4ND CiTiceL a NO2-A1 nebyl vliv relativní vlhkosti na dynamické parametry téměř žádný nebo pouze minimální. Z výsledků pro měření závislosti dynamických parametrů na objemovém průtoku jsou patrná zjištění, že je zde nutné dodržet podmínku velmi nízkého objemu měřicí komory. U měření dynamických parametrů nelze s měřicí komorou s velkým objemem nikdy dosáhnout prokazatelných výsledků. Pro přesné měření dynamických parametrů by bylo zapotřebí mít speciálně navrženou měřicí aparaturu a současně i měřicí komoru. To může být velmi problematické, jelikož rozměry senzorů od jednotlivých výrobců se mohou lišit. Už při objemu měřicí komory 90 ml byla data nejspíše tímto objemem ovlivněna. Při měření v menší měřicí komoře (2 ml) dosahovaly dynamické parametry výrazně nižších hodnot. Z dat měření v menší měřicí komoře můžeme říci, že objemový průtok analytu měřicí komorou na dynamické parametry vliv má. Byl pozorován znatelný pokles hodnoty dynamických parametrů se zvyšujícím se objemovým průtokem měřicí komorou.

Výše zmíněné skutečnosti dokazují, že vlivy okolních podmínek jsou nezanedbatelným faktorem při určování parametrů senzorů. Toto tvrzení ostatně dokazuje praktická část práce, kde jsou tyto vlivy testovány. Závěrem je třeba říci, že na správnou funkci senzorů mohou mít okolní podmínky zásadní vliv a je třeba je brát v potaz zejména proto, že cílová aplikace použití senzorů bývá ochrana osob či majetku.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] *Honeywell Gas Detection* [online]. 2016 [vid. 2019-07-26]. Dostupné z: [https://www.honeywellanalytics.com/~media/honeywell-analytics/documents/english/11296\\_gas-book\\_v5\\_0413\\_lr\\_en.pdf?la=en](https://www.honeywellanalytics.com/~media/honeywell-analytics/documents/english/11296_gas-book_v5_0413_lr_en.pdf?la=en)
- [2] AHMAD KHAN, Muzamil. Recent Trends in Electrochemical Detection of NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and NO<sub>x</sub> Gases. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2017 [vid. 2020-04-04]. ISSN 14523981. Dostupné z: doi:10.20964/2017.03.76
- [3] HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. *ÚVOD DO TOXIKOLOGIE A EKOLOGIE PRO CHEMIKY*. Praha: VŠCHT Praha, 2004. ISBN 80-7080-548-X.
- [4] LANDIS, Wayne. *Introduction to Environmental Toxicology: Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems*. 2003. ISBN 978-1566706605.
- [5] JOHN, Timbrell. *Introduction to Toxicology*. 2001. ISBN 978-0415247634.
- [6] Electrochemical sensors. *Hazardous Gas Monitors* [online]. [vid. 2019-08-26]. Dostupné z: <http://www.intlsensor.com/pdf/electrochemical.pdf>
- [7] B4(Low PPB level air quality detection). *Apollo electronics* [online]. [vid. 2019-08-26]. Dostupné z: [http://www.apollounion.com/en/p-B4\(Low-PPB-level-air-quality-detection\)-481.html](http://www.apollounion.com/en/p-B4(Low-PPB-level-air-quality-detection)-481.html)
- [8] HUBÁLEK, Jaromír, Jana DRBOHLAVOVÁ, Jan PRÁŠEK, Petra BUŠINOVÁ a Mária BENDOVIÁ. *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy* [online]. 2012 [vid. 2019-08-26]. Dostupné z: [http://www.umel.feec.vutbr.cz/absn/filesp/skripta\\_mikrosenzory\\_hubalek.pdf](http://www.umel.feec.vutbr.cz/absn/filesp/skripta_mikrosenzory_hubalek.pdf)
- [9] BAREK, Jiří a Eva JULÁKOVÁ. *MOŽNOSTI INOVACÍ V ELEKTROANALYTICKÉ CHEMII* [online]. 2006 [vid. 2019-07-26]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/elektroanalytika.pdf>
- [10] JANATA, Jiří. *Principles of Chemical Sensors*. Second Edi. Atlanta: Springer US, 2009. ISBN 9780387699301.
- [11] VETELINO, John a Aravind REGHU. *Introduction to Sensors*. New York: CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4398-0852-8.
- [12] FRADEN, Jacob a J. G. KING. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*. Fifth Edit. San Diego: Springer, 2015. ISBN 978-3-319-19302-1.
- [13] SBERVEGLIERI, Giorgio. *Gas Sensors Principles, Operation and Developments*. Brescia: John Wiley & Sons, Inc., 1992. ISBN 978-94-010-5214-6.
- [14] WHITE, Logan T. *Hazardous Gas Monitoring Sensors*. Fifth Edit. Tuscon, Arizona: William Andrew Publishing, 2000. ISBN 0-8155-1469-7.
- [15] RIPKA, Pavel, Stanislav ĎAĎO, Marcel KREIDL a Jiří NOVÁK. *Senzory a převodníky*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2005. ISBN 9788001046968.

- [16] ŠTULÍK, Karel, Jiří BAREK a Eva HULÁKOVÁ. *SENZORY*. 2007. ISBN 978-80-86238-20-3.
- [17] VINŠOVÁ, Hana, Pavel ZACHAŘ a Karel ZÁRUBA. POTENCIOMETRICKÉ MĚŘENÍ pH. *VŠCHT Praha* [online]. [vid. 2019-09-10]. Dostupné z: [https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~~M44PyC\\_RLFBQ0FUwMjC0AAA.pdf?redirected](https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~~M44PyC_RLFBQ0FUwMjC0AAA.pdf?redirected)
- [18] Potenciometrie. *Univerzita Karlova* [online]. [vid. 2019-09-10]. Dostupné z: [http://vyuka-data.lf3.cuni.cz/CVSE1M0001/potenciometrie\(4f9a89599efa9\).pdf](http://vyuka-data.lf3.cuni.cz/CVSE1M0001/potenciometrie(4f9a89599efa9).pdf)
- [19] VOLKA, K, M TKADLECOVÁ a K ZÁRUBA. Potenciometrie. *Příklady z analytické chemie pro bakaláře VŠCHT Praha* [online]. 2006 [vid. 2019-09-10]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~kaniap/cviceni/potenciometrie.pdf>
- [20] ŠISKANOVÁ, Tereza a G BRONCOVÁ. STANOVENÍ FLUORIDŮ IONTOVĚ-SELEKTIVNÍ ELEKTRODOU. *VŠCHT Praha* [online]. [vid. 2019-09-10]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Stanovení+fluoridů.pdf?redirected>
- [21] REIF, Konrad. *Gasoline Engine Management*. Berlín: Springer Vieweg, 2014. ISBN 978-3658039639.
- [22] GRÜNDLER, Peter. *Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers*. Dresden: Springer Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 9783540457428.
- [23] VOJÁČEK, Antonín. Metody měření obsahu kyslíku v plynech i kapalinách. *automatizace.hw.cz rady a poslední novinky z oboru* [online]. 2017 [vid. 2019-08-27]. Dostupné z: <https://automatizace.hw.cz/mereni-obsahu-kysliku-v-plynech-i-kapalinach.html>
- [24] BANICA, Florinel-Gabriel. *Chemical sensors and biosensors : fundamentals and applications*. Trondheim: John Wiley & Sons Inc, 2012. ISBN 978-1-118-35423-0.
- [25] RIPKA, Pavel. 11. Chemické senzory. *Skripta k předmětu Senzory a měření* [online]. 2017 [vid. 2019-08-29]. Dostupné z: [https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/93177/mod\\_resource/content/2/SME\\_Pr ednaska\\_11\\_Chemicke\\_senzory.pdf](https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/93177/mod_resource/content/2/SME_Pr ednaska_11_Chemicke_senzory.pdf)
- [26] FITZPATRICK, Dennis. Glucose Biosensors. In: *Implantable Electronic Medical Devices*. 1st Editio. London: Elsevier, 2015, s. 37–51. ISBN 9780124165779.
- [27] LMP91000, Applications, Sensor AFE System: Configurable AFE Potentiostat for Low-Power Chemical Sensing. *National Semiconductor Corporation* [online]. 2011 [vid. 2019-11-07]. Dostupné z: <https://datasheet.octopart.com/LMP91000SDE/NOPB-National-Semiconductor-datasheet-10031884.pdf>
- [28] CHANG, STETTER a CHA. AMPEROMETRIC GAS SENSORS. *International Journal of Electrochemical Science*. 1993, 461–477.
- [29] XIONG, Linhongjia a Richard G. COMPTON. Amperometric gas detection: A

- review. *International Journal of Electrochemical Science*. 2014, 7152–7181. ISSN 14523981.
- [30] OPEKAR, František. Elektroanalytické metody- Amperometrie. *Materiály k předmětu Analytická chemie* [online]. [vid. 2019-08-27]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/diapositivy.html>
- [31] ŠTERN, Petr. Stanovení pO<sub>2</sub> v biologických materiálech. *Encyklopedie laboratorní medicíny pro klinickou praxi* [online]. 2008 [vid. 2019-08-27]. Dostupné z: <http://www.demo4.smitka.eu/encyklopedie/A/STAAK.htm>
- [32] BARON, Ronan a John SAFFELL. Amperometric Gas Sensors as a Low Cost Emerging Technology Platform for Air Quality Monitoring Applications: A Review. *ACS Sensors* [online]. 2017 [vid. 2020-03-21]. ISSN 2379-3694. Dostupné z: doi:10.1021/acssensors.7b00620
- [33] MEMBRAPOR, *Application Note, Electrochemical Gas Sensors* [online]. 2019 [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: [http://www.membrapor.ch/sheet/Application\\_Note\\_MEM1.pdf](http://www.membrapor.ch/sheet/Application_Note_MEM1.pdf)
- [34] TOXIC SENSORS [online]. [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: [https://www.citytech.com/en-gb/loader/frame\\_loader.asp?page=https://www.citytech.com/en-gb/technology/toxic-sensors.asp](https://www.citytech.com/en-gb/loader/frame_loader.asp?page=https://www.citytech.com/en-gb/technology/toxic-sensors.asp)
- [35] KUBERSKÝ, P., T. SYROVÝ, A. HAMÁČEK, S. NEŠPŮREK a L. SYROVÁ. Towards a fully printed electrochemical NO<sub>2</sub> sensor on a flexible substrate using ionic liquid based polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. nedatováno [vid. 2020-03-24]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.12.116
- [36] WRENN, Chriss. *Application Note: 109, Getting the Most from Toxic Gas Sensors* [online]. 2014 [vid. 2019-10-03]. Dostupné z: <https://www.envionics.fi/wp-content/uploads/2014/06/ap-109-getting-the-most-from-toxic-gas-sensors-2014-02-05.pdf>
- [37] KALANTAR-ZADEH, Kourosh. *Sensors*. Boston: Springer US, 2013. ISBN 978-1-4614-5051-1.
- [38] STETTER, Joseph R. a Jing LI. *Amperometric gas sensors - A review*. únor 2008
- [39] *City Technology Ltd., FREQUENTLY ASKED QUESTIONS* [online]. [vid. 2019-10-03]. Dostupné z: [https://www.citytech.com/en-gb/loader/frame\\_loader.asp?page=https://www.citytech.com/en-gb/support/faq.aspx](https://www.citytech.com/en-gb/loader/frame_loader.asp?page=https://www.citytech.com/en-gb/support/faq.aspx)
- [40] GATTY, HITHESH KUMAR, KTH Royal Institute of Technology. *MEMS-based electrochemical gas sensors and wafer-level methods* [online]. Stockholm, 2015 [vid. 2019-10-11]. Department of Micro and Nanosystems. Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:851003/FULLTEXT01.pdf>
- [41] KUBERSKÝ, Petr, Jakub ALTŠMÍD, Aleš HAMÁČEK, Stanislav NEŠPŮREK a Oldřich ZMEŠKAL. An Electrochemical NO<sub>2</sub> Sensor Based on Ionic Liquid:

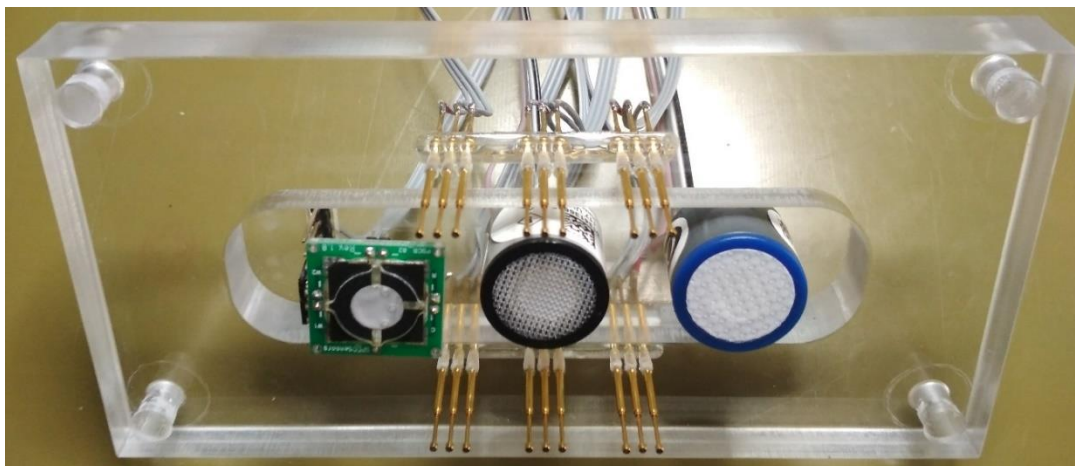
- Influence of the Morphology of the Polymer Electrolyte on Sensor Sensitivity [online]. 2015 [vid. 2020-03-22]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s151128421
- [42] JASINSKI, Grzegorz, Marta DMITRZAK a Piotr JASINSKI. Evaluation of the Commercial Electrochemical Gas Sensors for the Monitoring of CO in Ambient Air [online]. 2018 [vid. 2020-03-22]. Dostupné z: doi:10.1109/COE.2018.8435166
- [43] PANG, Xiaobing, Marvin D. SHAW, Alastair C. LEWIS, Lucy J. CARPENTER a Tanya BATCHELLIER. Electrochemical ozone sensors: A miniaturised alternative for ozone measurements in laboratory experiments and air-quality monitoring [online]. 2017 [vid. 2020-03-22]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2016.09.020
- [44] *SPEC Sensors, Appliacion note, SPEC Sensor Operation Overview* [online]. 2016 [vid. 2020-03-22]. Dostupné z: <http://www.spec-sensors.com/wp-content/uploads/2016/05/SPEC-Sensor-Operation-Overview.pdf>
- [45] HSU, Lun-Chen, Thernpon ATIVANICHAYAPHONG, Hung CAO, Jeongsik SIN, Mason GRAFF, Harry E. STEPHANOU a J.-C. CHIAO. Evaluation of commercial metal-oxide based NO<sub>2</sub> sensors. *Sensor Review* [online]. 2007 [vid. 2020-03-21]. ISSN 0260-2288. Dostupné z: doi:10.1108/02602280710731687
- [46] *MEMBRAPOR, Appliacion Note, Application Note Oxygen Sensors* [online]. 2019 [vid. 2020-03-22]. Dostupné z: [http://www.membrapor.ch/sheet/Application\\_Note\\_MEM2\\_Oxygen\\_Sensor.pdf](http://www.membrapor.ch/sheet/Application_Note_MEM2_Oxygen_Sensor.pdf)
- [47] FINDLAY, Mel. *Emailová komunikace, SPEC Sensors*. 2020
- [48] MACLAY, G.J., W.J. BUTTNER a J.R. STETTER. Microfabricated amperometric gas sensors. *IEEE Transactions on Electron Devices* [online]. 1988, **35**(6), 793–799 [vid. 2020-05-12]. ISSN 00189383. Dostupné z: doi:10.1109/16.2533
- [49] NÁDHERNÁ, Martina, František OPEKAR, Jakub REITER a Karel ŠTULÍK. A planar, solid-state amperometric sensor for nitrogen dioxide, employing an ionic liquid electrolyte contained in a polymeric matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2012, **161**(1), 811–817 [vid. 2020-05-12]. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2011.11.037
- [50] *SPEC Sensors, Application Note AN-104, Short-Term Environment Effects on Performance* [online]. 2016 [vid. 2019-10-17]. Dostupné z: <https://www.spec-sensors.com/wp-content/uploads/2016/06/SPEC-AN-104-Environmental-Effects.pdf>
- [51] *Alphasense, Application Note, AAN 110, ENVIRONMENTAL CHANGES: TEMPERATURE, PRESSURE, HUMIDITY* [online]. [vid. 2019-10-11]. Dostupné z: [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN\\_110.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_110.pdf)
- [52] JORDAN, Larry R., Peter C. HAUSER a George A. DAWSON. Humidity and temperature effects on the response to ethylene of an amperometric sensor utilizing a gold-nafion electrode. *Electroanalysis* [online]. 1997 [vid. 2020-03-23]. ISSN 1040-0397. Dostupné z: doi:10.1002/elan.1140091505



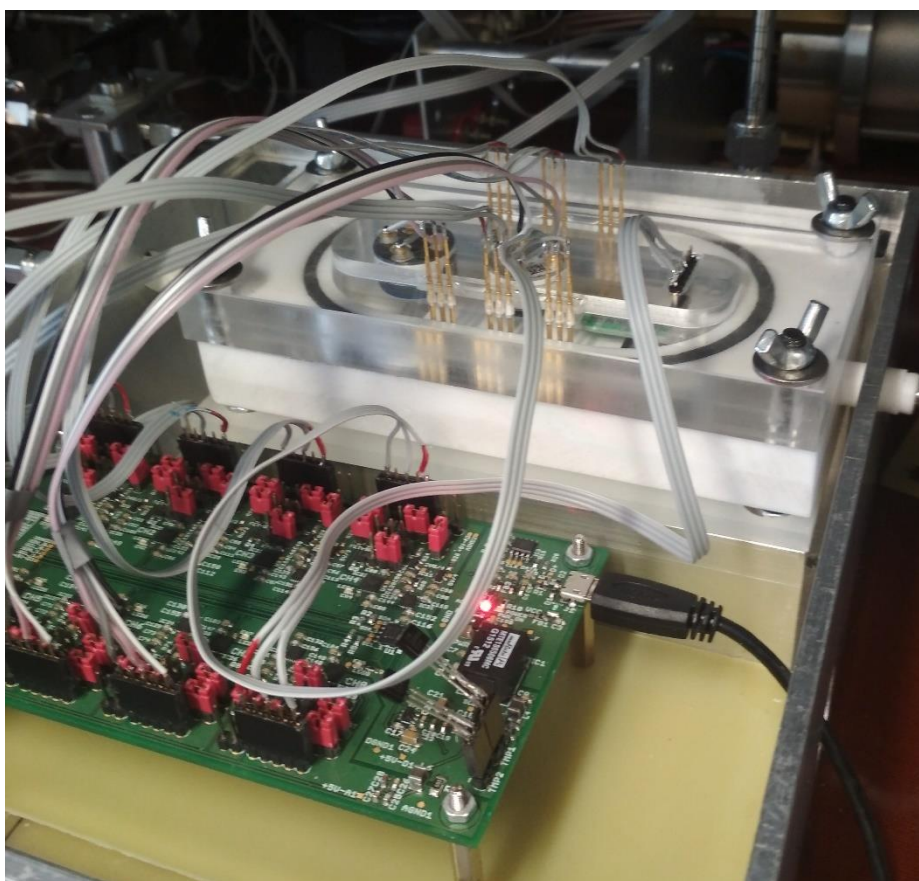
- [53] JASINSKI, Grzegorz, Marta DMITRZAK a Piotr JASINSKI. Evaluation of the Commercial Electrochemical Gas Sensors for the Monitoring of CO in Ambient Air. In: . Gdansk, Poland: IEEE, 2018. ISBN 978-1-5386-4107-1.
- [54] JANIUK, Krzysztof. *Emailová komunikace, Alphasense*. 2020
- [55] GATTY, Hithesh K., Simon LEIJONMARCK, Mikael ANTELIUS, Göran STEMME a Niclas ROXHED. An amperometric nitric oxide sensor with fast response and ppb-level concentration detection relevant to asthma monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015 [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.11.147
- [56] *Alphasense, Application Note, AAN 010 DESIGN CONSIDERATIONS IN GAS DETECTOR SAMPLING* [online]. [vid. 2019-10-17]. Dostupné z: [http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN\\_010.pdf](http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_010.pdf)
- [57] JOSEPH, J. *Sensor Terminology* [online]. 2019 [vid. 2020-03-22]. Dostupné z: <https://www.ni.com/cs-cz/innovations/white-papers/13/sensor-terminology.html>
- [58] WANG, Hairong, Lei CHEN, Jiaxin WANG, Quantao SUN a Yulong ZHAO. A Micro Oxygen Sensor Based on a Nano Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Film. *Sensors* [online]. 2014 [vid. 2020-03-26]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s140916423
- [59] DOUŠA, Michal. *Mez detekce a mez stanovitelnosti* [online]. [vid. 2020-03-22]. Dostupné z: [http://www.hplc.cz/Tip/lod\\_loq.htm#\\_Obr](http://www.hplc.cz/Tip/lod_loq.htm#_Obr)
- [60] SHRIVASTAVA, Alankar a VipinB GUPTA. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists* [online]. 2011, 21 [vid. 2020-03-22]. ISSN 2229-5186. Dostupné z: doi:10.4103/2229-5186.79345
- [61] *Alphasense, NO2-A1 Nitrogen Dioxide Sensor NO2-A1 Nitrogen Dioxide Sensor* [online]. [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2015/09/NO2-A1.pdf>
- [62] *City technology, Nitrogen Dioxide CiTiceL Specification, 4ND CiTiceL* [online]. [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: [http://www.gassensor.ru/data/files/nitric\\_dioxide/4nd.pdf](http://www.gassensor.ru/data/files/nitric_dioxide/4nd.pdf)
- [63] *SPEC sensors, 3SP\_NO2\_5F C Package 110-508* [online]. [vid. 2020-03-21]. Dostupné z: [http://www.spec-sensors.com/wp-content/uploads/2016/10/3SP\\_NO2\\_5F-C-Package-110-508.pdf](http://www.spec-sensors.com/wp-content/uploads/2016/10/3SP_NO2_5F-C-Package-110-508.pdf)

## Přílohy

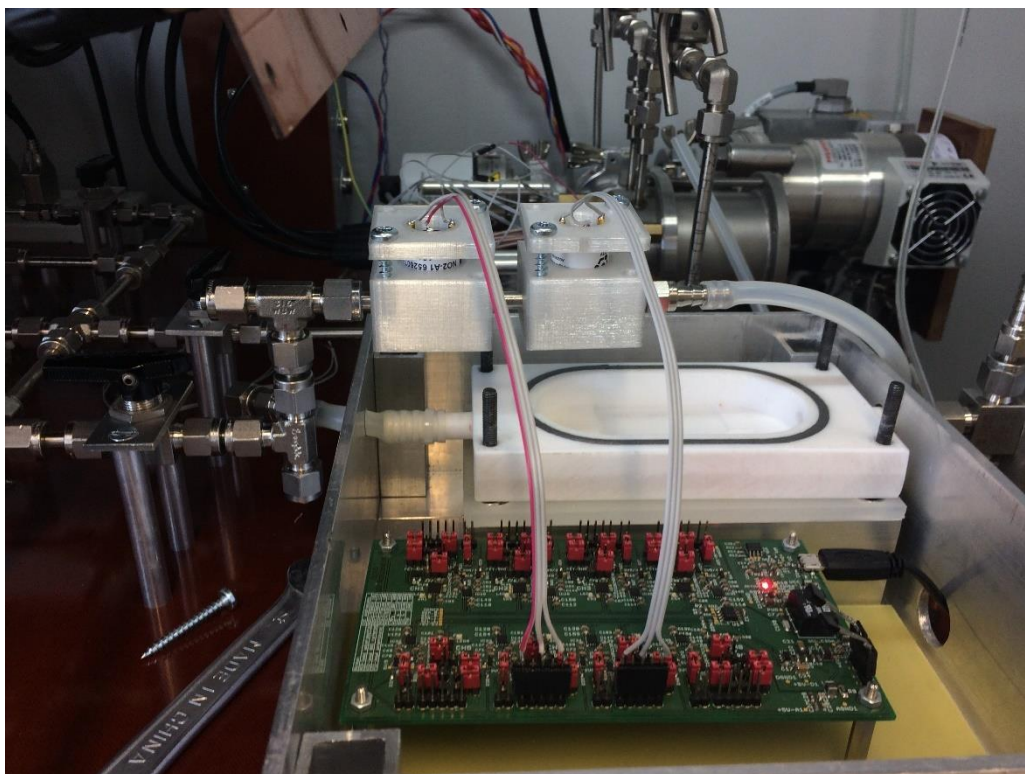
### Příloha A – Fotky měřených senzorů, měřicí aparatury a kontakovacího víka



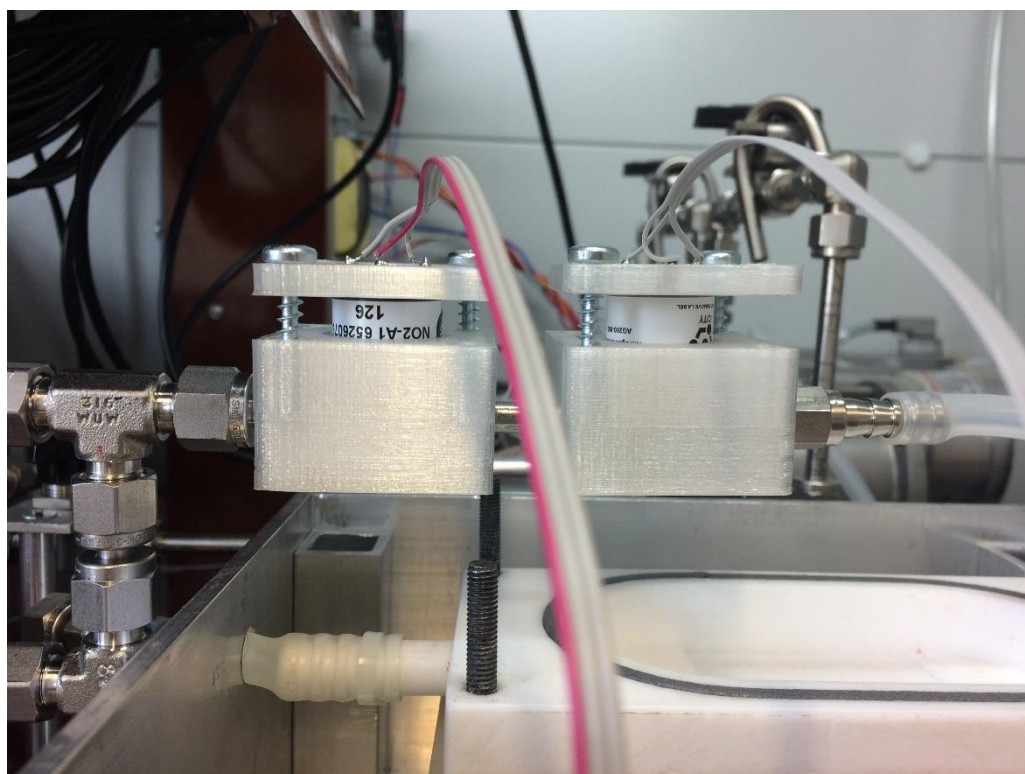
Obr. 30 Kontakovací víko osazené měřenými senzory. Vlevo senzor od společnosti SPEC sensors, uprostřed 4ND CiTiceL, vpravo NO2-A1.



Obr. 31 Měřicí víko osazené na velké měřicí komoře. K vyhodnocovacím obvodům je připojeno osm vstupů.



Obr. 32 Měření dynamických parametrů senzorů NO<sub>2</sub>-A1 a 4ND CiTiceL v menších měřicích komorách.



Obr. 33 Detailní pohled na dvě menší měřicí komory.

## Příloha B – Měřicí profily pro doplňkové měření citlivosti

V této příloze jsou uvedeny měřicí profily pro měření citlivosti, u kterých byla měřena kalibrační křivka zejména pro nižší hodnoty koncentrace. Byla tím ověřována linearita kalibrační křivky i pro tyto nižší hodnoty. Měřicí profily popisuje následující tabulka (Tab. 6). Výsledky jsou uvedeny v Příloze E.

Tab. 6 Měřicí profily pro doplňkové měření citlivosti

Rozsah měření	Krok	Délka kroku [min]
0 - 1 ppm	200 ppb	10
0 - 1 ppm	100 ppb	5
0 - 3 ppm	500 ppb	10

## Příloha C – Měřicí profily pro doplňkové měření dynamických parametrů

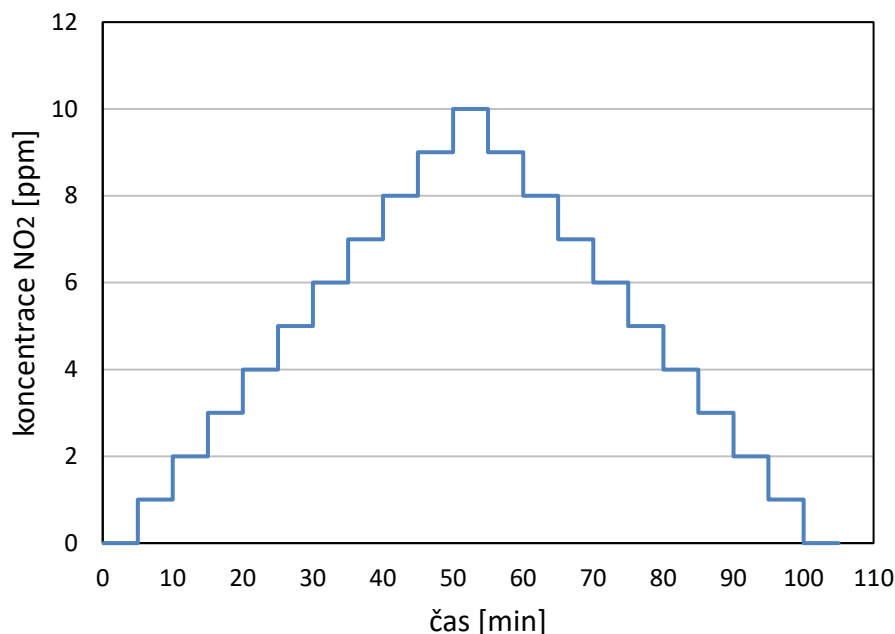
Na výslednou hodnotu dynamických parametrů může mít také vliv, jakou výšku kroku zvolíme. S různým rozpětím výšky kroku se může měnit i doba náběhu (odezvy) senzoru. Z toho důvodu byly zvoleny výšky kroku 100 ppb, 1 ppm a 10 ppm. Je třeba také otestovat, zda bude na parametr  $t_{90}$  mít vliv i to, mezi kterými hodnotami koncentrace bude krok proveden. Rozdíl může být například mezi měřením z 0 ppm na 1 ppm a z 10 ppm na 11 ppm. Změna koncentrace je stejná, ale liší se v horní a spodní mezní hodnotě. Z tohoto důvodu může docházet k odlišným výsledkům měření. Jelikož se zde netestuje vliv okolních podmínek na činnost senzoru, jsou výsledky měření v Příloze I. Toto měření proběhlo pro objemový průtok 1l/min a 40 %RH.

Tab. 7 Měřicí profily pro doplňkové měření dynamických parametrů.

Měření	Délka koroku [min]	Krok mezi hodnotami [ppm]
1	20	0 - 0,1
2	20	0 - 1
3	20	0 - 10
4	20	5 - 5,1
5	20	5 - 6
6	20	5 - 15

## Příloha D – Měřicí profily pro měření hystereze

Příklad jednoho z použitých měřicích profilů je vyobrazen na Obr. 34. Jedná se o profil s měřicím rozsahem 0 ppm až 10 ppm, délkou kroku 5 min a změnou koncentrace jednoho kroku o 1 ppm. Všechna měření proběhla pro objemový průtok 1 l/min a 40 %RH.



Obr. 34 Měřicí profil pro měření hystereze s délkou kroku 5 min, rozsahem měření od 0 ppm do 10 ppm a změnou koncentrace jednoho kroku o 1 ppm.

Pro přehlednost je zobrazen pouze jeden měřicí profil. Ostatní se liší pouze v délce kroku, změně koncentrace NO<sub>2</sub> nebo měřeným rozsahem. Všech pět měřicích profilů je popsáno v Tab. 8.

Tab. 8 Popis měřicích profilů použitých pro měření hystereze.

Měřicí profil	Délka kroku [min]	Změna koncentrace NO <sub>2</sub> [ppm]	Rozsah měření [ppm]
1	5	1	0 - 10
2	10	1	0 - 10
3	5	4	0 - 20
4	5	0,1	0 - 1
5	10	0,1	0 - 1

**Příloha E – Data z měření pro porovnání dvou odlišných přístupů k měření citlivosti***Tab. 9 Tabulka s daty z měření pro porovnání dvou odlišných přístupů pro měření citlivosti. Pro obě metody byl rozsah měření 0 ppm až 20 ppm s výškou schodu 2 ppm.*

Označení senzoru	Délka kroku [min]	Citlivost schodovitý vzestupný [nA/ppm]	Citlivost vzestupný s postupnou desorpčí [nA/ppm]
<b>NO2-A1</b>	5	372	370
	15	373	372
<b>4ND CiTiceL</b>	5	549	554
	15	556	560
<b>3SP_NO2_5F C</b>	5	23	22
	15	22	23

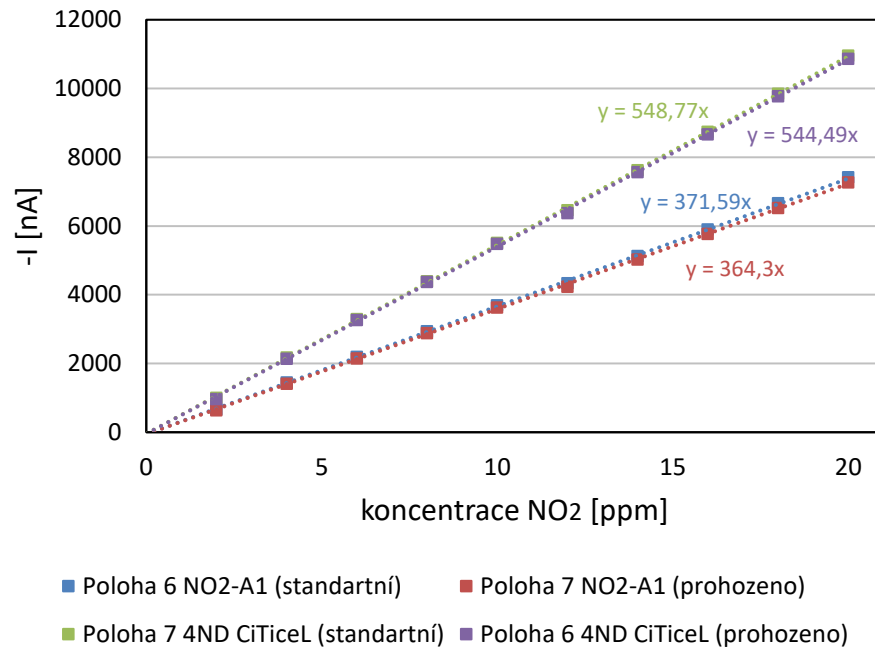
**Příloha F – Data z měření citlivosti pro odlišnou délku kroku a rozsah měření**

V této příloze jsou vyobrazena data z měření pro různé měřicí profily. Toto měření se lišilo délkou kroku, rozsahem měření a hodnotou, o kterou se měnila koncentrace NO<sub>2</sub> (viz Tab. 10). Tato data jsou uvedena v příloze z toho důvodu, že měření nebyla zaměřena na změnu okolních podmínek, ať už změnou relativní vlhkosti nebo objemového průtoku. Tímto měřením bylo pouze ověřováno, že i pro nižší koncentrace NO<sub>2</sub> (v rádech stovek ppb) nedochází k žádným výrazným změnám citlivosti senzoru.

Tab. 10 Data z měření kalibračních křivek pro různé rozsahy měření a délky kroku.

Označení senzoru	Rozsah měření	Krok	Délka kroku [min]	Citlivost [nA/ppm]
<b>NO2-A1</b>	0 - 20 ppm	2 ppm	5	372
	0 - 20 ppm	2 ppm	10	376
	0 - 20 ppm	2 ppm	15	373
	0 - 1 ppm	200 ppb	10	368
	0 - 1 ppm	100 ppb	5	371
	0 - 3 ppm	500 ppb	10	356
<b>4ND CiTiceL</b>	0 - 20 ppm	2 ppm	5	549
	0 - 20 ppm	2 ppm	10	554
	0 - 20 ppm	2 ppm	15	556
	0 - 1 ppm	200 ppb	10	560
	0 - 1 ppm	100 ppb	5	566
	0 - 3 ppm	500 ppb	10	551
<b>3SP_NO2_5F C</b>	0 - 20 ppm	2 ppm	5	23
	0 - 20 ppm	2 ppm	10	23
	0 - 20 ppm	2 ppm	15	23
	0 - 1 ppm	200 ppb	10	26
	0 - 1 ppm	100 ppb	5	26
	0 - 3 ppm	500 ppb	10	25

Pro válcové senzory NO2-A1 a 4ND CiTiceL bylo provedeno i měření citlivosti pro prohození poloh v kontaktovacím víku. U senzoru NO2-A1 došlo k poklesu citlivosti o téměř 2%. U senzoru 4ND CiTiceL došlo také k poklesu citlivosti, ovšem pouze o necelé 1%. Z tohoto důvodu nelze vyvozovat korelaci mezi změnou polohy v kontaktovacím víku a jeho citlivostí.



Obr. 35 Kalibrační křivky senzorů pro měření při změně poloh v kontaktovacím víku. Data jsou pro senzory NO<sub>2</sub>-A1 a 4ND CiTiceL.



## Příloha G – Data z měření citlivosti pro různé relativní vlhkosti analytu

Tab. 11 Data z prvního měření. Byly změřeny celkem tři cykly při objemovém průtoku 1 l/min.

Označení senzoru	Relativní vlhkost	Cyklus			Průměr
		1	2	3	
		Citlivost [nA/ppm]			
NO2-A1	0% RH	277	266	257	<b>267</b>
	20% RH	318	308	299	<b>308</b>
	40% RH	271	273	274	<b>273</b>
	60% RH	310	309	314	<b>311</b>
	80% RH	324	326	330	<b>327</b>
4ND CiTiceL	0% RH	527	522	519	<b>523</b>
	20% RH	551	544	542	<b>546</b>
	40% RH	538	536	537	<b>537</b>
	60% RH	571	557	561	<b>563</b>
	80% RH	576	571	573	<b>573</b>
3SP_NO2_5F C	0% RH	23	23	23	<b>23</b>
	20% RH	23	23	23	<b>23</b>
	40% RH	23	23	23	<b>23</b>
	60% RH	23	23	23	<b>23</b>
	80% RH	23	23	23	<b>23</b>

Tab. 12 Data z druhého měření. Byly změřeny celkem tři cykly při objemovém průtoku 1 l/min.

Označení senzoru	Relativní vlhkost	Cyklus			Průměr
		1	2	3	
		Citlivost [nA/ppm]			
NO2-A1	20% RH	233	230	237	<b>233</b>
	40% RH	238	236	236	<b>237</b>
	60% RH	300	298	298	<b>299</b>
	80% RH	304	304	306	<b>305</b>
4ND CiTiceL	20% RH	532	530	529	<b>530</b>
	40% RH	543	540	540	<b>541</b>
	60% RH	569	567	568	<b>568</b>
	80% RH	584	580	580	<b>581</b>
3SP_NO2_5F C	20% RH	24	24	24	<b>24</b>
	40% RH	24	23	23	<b>23</b>
	60% RH	24	24	24	<b>24</b>
	80% RH	25	25	25	<b>25</b>

**Příloha H – Data z měření citlivosti pro různý objemový průtok měřicí komorou**

Tab. 13 Data z měření citlivosti pro různé objemové průtoky. Byly změřeny celkem tři cykly při 40 %RH.

Označení senzoru	Objemový průtok plynu měřicí komorou	Cyklus			Průměr
		1	2	3	
		Citlivost [nA/ppm]			
<b>NO2-A1</b>	0,2 l/min	202	198	198	<b>199</b>
	0,5 l/min	218	216	215	<b>216</b>
	1,0 l/min	238	236	236	<b>237</b>
	1,5 l/min	201	200	201	<b>201</b>
<b>4ND CiTiceL</b>	0,2 l/min	488	476	478	<b>481</b>
	0,5 l/min	543	535	534	<b>537</b>
	1,0 l/min	543	540	540	<b>541</b>
	1,5 l/min	540	537	539	<b>539</b>
<b>3SP_NO2_5F C</b>	0,2 l/min	23	22	22	<b>22</b>
	0,5 l/min	24	24	24	<b>24</b>
	1,0 l/min	24	23	23	<b>23</b>
	1,5 l/min	25	25	25	<b>25</b>

## Příloha I – Měření dynamických parametrů pro různé měřicí profily

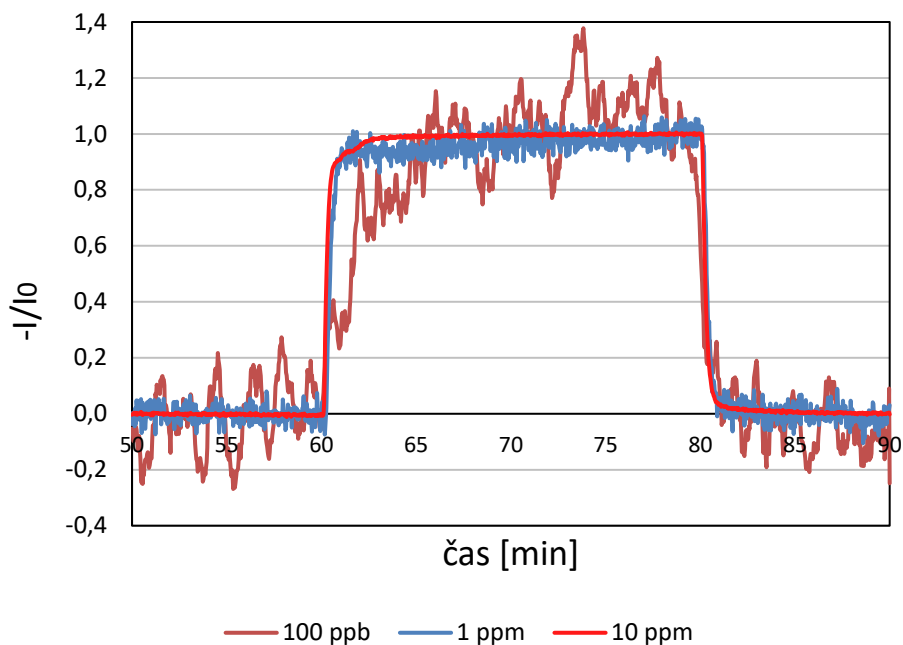
V následující tabulce (Tab. 14) jsou shrnuta data z měření dynamických parametrů pro různé měřicí profily. Pro přehlednost v této tabulce nejsou uvedena data z jednotlivých cyklů, ale pouze průměrná hodnota jednotlivých parametrů. Data pro krok 100 ppb v tabulce nejsou uvedena, protože kvůli šumu je nelze vyhodnotit. Kolonka rozsah měření vyjadřuje to, mezi kterými koncentracemi NO<sub>2</sub> je proveden jednotkový skok.

Tab. 14 Data z měření dynamických parametrů pro různé měřicí profily

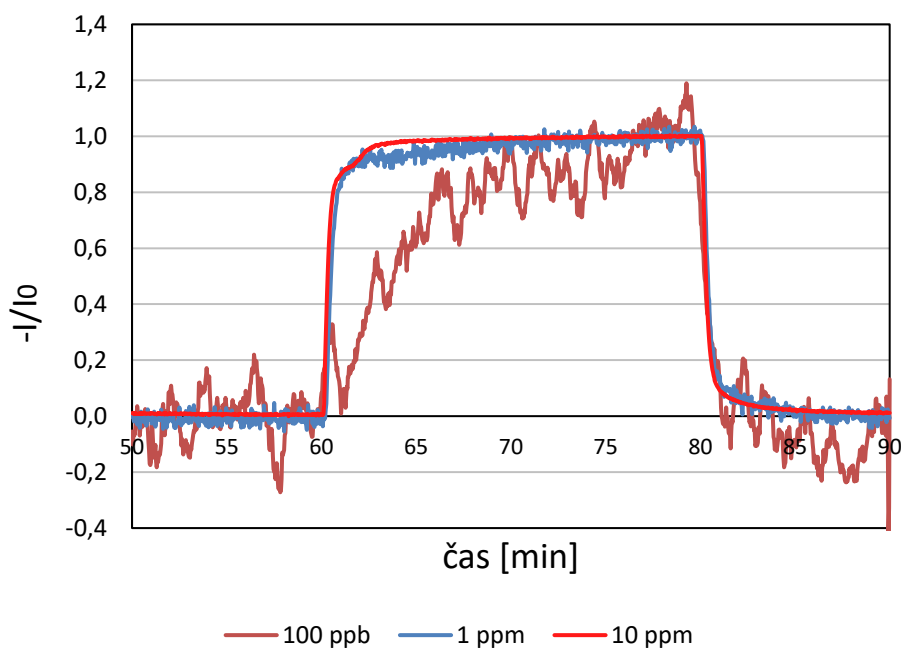
Označení senzoru	Rozsah měření	Parametr	Průměr
<b>NO2-A1</b>	0 - 1 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>33</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>36</b>
	0 - 10 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>30</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>41</b>
	5 - 6 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>25</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>28</b>
	5 - 15 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>30</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>31</b>
<b>4ND CiTiceL</b>	0 - 1 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>61</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>62</b>
	0 - 10 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>51</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>83</b>
	5 - 6 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>33</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>36</b>
	5 - 15 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>39</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>42</b>
<b>3SP_NO2_5F C</b>	0 - 1 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>20</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>26</b>
	0 - 10 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>27</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>70</b>
	5 - 6 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>16</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>14</b>
	5 - 15 ppm	t <sub>10</sub> [s]	<b>30</b>
		t <sub>90</sub> [s]	<b>39</b>

Na následujících obrázcích (Obr. 36, Obr. 37, Obr. 38) je vždy zobrazen jeden cyklus (z deseti změřených) pro různé měřicí profily. Tyto profily se liší změnou koncentrace NO<sub>2</sub>. U prvního je změna z 0 na 100 ppb u druhého z 0 na 1 ppm a u třetího z 0 na 10 ppm. Jsou zde vyobrazeny z toho důvodu, aby bylo viditelné, jak šum ovlivňuje určení dynamických

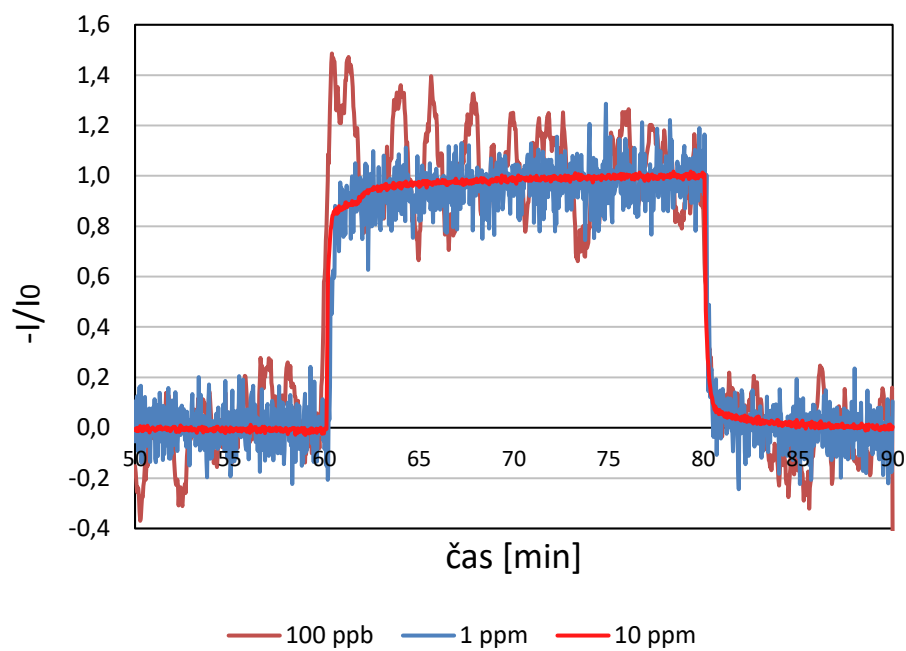
parametrů. Například pro krok z 0 na 100 ppb je téměř nemožné dynamické parametry vyhodnotit. S tím samozřejmě souvisí i parametr LOQ a LOD u jednotlivých senzorů. Pro krok 100 ppb je použit klouzavý průměr z dvaceti hodnot, jinak by data byla nečitelná.



Obr. 36 Normovaný graf z měření dynamických parametrů pro senzor NO2-A1.



Obr. 37 Normovaný graf z měření dynamických parametrů pro senzor 4ND CiTiceL.



Obr. 38 Normovaný graf z měření dynamických parametrů pro senzor 3SP\_NO2\_5F C

## Příloha J - Data z měření dynamických parametrů pro různé relativní vlhkosti analytu

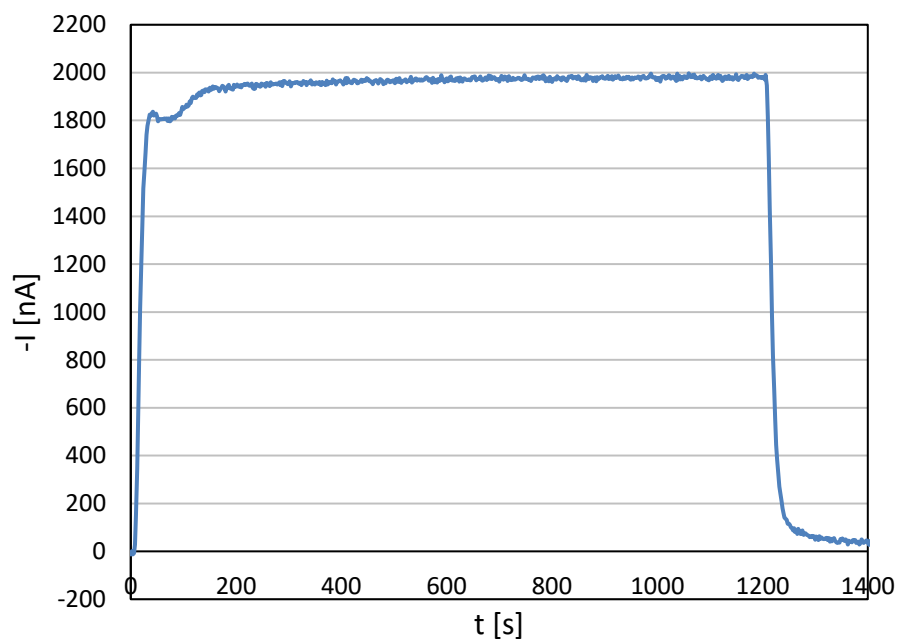
Tab. 15 Souhrnná tabulka pro všechny senzory z měření dynamických parametrů pro různé hodnoty relativní vlhkosti analytu. Pro 20 %RH nebyly změřeny všechny cykly z důvodu chyby měřící aparatury.

Označení senzoru	Relativní vlhkost	Parametr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Průměr	
NO2-A1	20%RH	t10 [s]	31	32	32	31	31	32	32	-	-	-	32	
		t90 [s]	43	33	32	33	33	33	35	33	-	-	-	33
		t10 [s]	30	29	29	30	29	30	30	30	30	30	29	30
	40%RH	t90 [s]	45	41	36	45	43	40	40	42	43	41	40	41
		t10 [s]	30	31	30	31	31	30	30	31	29	31	32	31
		t90 [s]	70	36	35	35	35	34	35	35	36	38	34	35
	60%RH	t10 [s]	29	29	29	29	30	30	30	29	29	29	30	29
		t90 [s]	67	41	40	38	41	41	41	39	45	39	47	41
		t10 [s]	54	54	53	54	54	54	54	54	-	-	-	54
	20%RH	t90 [s]	86	80	68	69	72	73	70	70	-	-	-	72
		t10 [s]	50	50	51	53	49	49	52	52	51	50	51	51
		t90 [s]	94	83	82	80	83	82	83	83	85	86	82	83
40%RH	t10 [s]	51	53	52	51	52	49	52	52	51	52	50	51	
	t90 [s]	107	83	83	82	82	86	86	79	84	81	80	82	
	t10 [s]	51	51	51	51	49	51	51	50	50	50	51	50	
60%RH	t90 [s]	101	82	83	79	84	84	81	81	83	84	83	83	
	t10 [s]	27	27	26	25	24	25	27	27	-	-	-	26	
	t90 [s]	57	45	41	44	43	41	50	50	-	-	-	44	
20%RH	t10 [s]	27	27	26	29	27	29	28	27	27	27	27	27	
	t90 [s]	63	68	64	60	75	64	82	82	67	71	75	70	
	t10 [s]	31	42	39	35	35	39	39	39	43	37	39	39	
40%RH	t90 [s]	105	75	88	75	79	91	94	94	76	80	73	81	
	t10 [s]	47	46	49	46	41	44	46	46	51	53	51	47	
	t90 [s]	104	95	81	85	92	94	86	86	83	91	86	88	
60%RH	t10 [s]	27	27	26	25	24	25	27	27	-	-	-	26	
	t90 [s]	57	45	41	44	43	41	50	50	-	-	-	44	
	t10 [s]	27	27	26	29	27	29	28	27	27	27	27	27	
80%RH	t90 [s]	63	68	64	60	75	64	82	82	67	71	75	70	
	t10 [s]	31	42	39	35	35	39	39	39	43	37	39	39	
	t90 [s]	105	75	88	75	79	91	94	94	76	80	73	81	
3SP_NO2_5F C	80%RH	t10 [s]	47	46	49	46	41	44	46	46	51	53	51	47
		t90 [s]	104	95	81	85	92	94	86	86	83	91	86	88
		t90 [s]	104	95	81	85	92	94	86	86	83	91	86	88

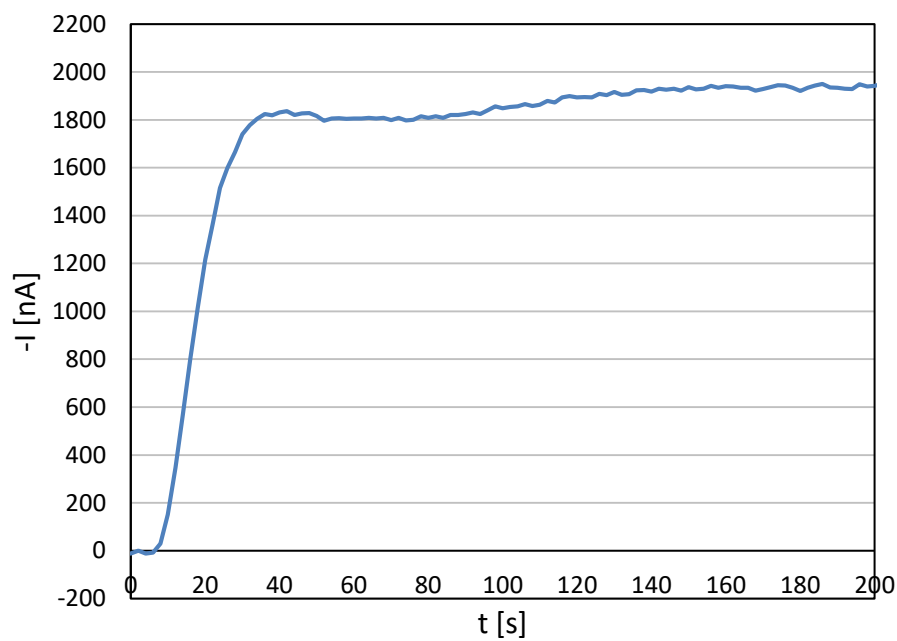
## Příloha K - Data z měření dynamických parametrů pro různý objemový průtok ve větší měřicí komoře

Tab. 16 Souhrnná tabulka pro všechny senzory z měření dynamických parametrů pro různé hodnoty objemového průtoku. Data jsou z měření ve větší měřicí komoře při 40 %RH.

Označení senzoru	Objemový průtok plynu měřicí komorou	Parametr	1										Průměr	
			2	3	4	5	6	7	8	9	10			
NO2-A1	0,2 l/min	t10 [s]	69	67	67	68	65	68	69	71	70	67	68	
		t90 [s]	215	61	64	64	64	64	63	66	62	62	66	
		t10 [s]	47	47	48	49	48	47	48	48	48	47	48	48
	0,5 l/min	t90 [s]	63	49	47	49	47	47	48	48	47	49	48	48
		t10 [s]	30	29	29	30	29	30	30	30	30	30	29	30
		t90 [s]	45	41	36	45	43	40	42	42	43	41	40	41
	1,0 l/min	t10 [s]	29	29	28	28	29	29	29	31	30	30	30	29
		t90 [s]	126	127	126	126	125	125	124	124	124	121	121	124
		t10 [s]	92	89	91	91	91	91	91	90	92	91	89	91
	0,2 l/min	t90 [s]	234	81	82	83	80	80	83	83	80	80	84	81
		t10 [s]	65	63	63	65	62	65	64	64	63	62	63	63
		t90 [s]	116	91	90	87	86	85	81	81	81	78	78	84
1,0 l/min	t10 [s]	50	50	51	53	49	49	52	51	51	50	51	51	
	t90 [s]	94	83	82	80	83	82	83	85	85	86	82	83	
	t10 [s]	48	48	47	48	47	46	47	46	46	45	48	47	
1,5 l/min	t90 [s]	100	85	83	85	83	83	83	84	84	84	84	84	
	t10 [s]	74	78	77	68	75	74	81	71	71	86	72	76	
	t90 [s]	268	67	71	69	71	72	67	71	71	73	73	70	
3SP_NO2_5F C	0,5 l/min	t10 [s]	46	47	48	45	45	41	47	46	48	43	46	
		t90 [s]	112	67	63	55	56	52	51	48	41	41	53	
		t10 [s]	27	27	26	29	27	29	28	27	27	27	27	
	1,0 l/min	t90 [s]	63	68	64	60	75	64	82	67	67	71	75	70
		t10 [s]	22	20	22	24	20	25	25	20	20	23	20	22
		t90 [s]	99	14	15	15	14	15	15	16	14	14	15	15



Obr. 39 Zákmit v proudové odezvě senzoru NO2-A1 při průtoku 1,5 l/min ve větší měřicí komoře.



Obr. 40 Detail zákmitu v proudové odezvě senzoru NO2-A1 při průtoku 1,5 l/min ve větší měřicí komoře.



## Příloha L – Data z měření dynamických parametrů pro různý objemový průtok v menší měřicí komoře

Tab. 17 Souhrnná tabulka pro senzory NO2-A1 a 4ND CiTiceL z měření dynamických parametrů pro různé hodnoty objemového průtoku. Data jsou z měření v menší měřicí komoře.

Označení senzoru	Objemový průtok plynu měřicí komořou	Cyklus										Průměr						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
NO2-A1	0,2 l/min	t10 [s]	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23		
		t90 [s]	31	21	21	20	21	21	21	21	21	21	22	24	24	24	21	
	0,5 l/min	t10 [s]	20	20	20	20	21	19	19	20	21	19	20	22	22	18	19	20
		t90 [s]	19	19	17	18	18	17	17	17	18	17	17	17	17	17	16	17
	1,0 l/min	t10 [s]	16	17	16	16	17	16	16	16	17	16	17	17	17	17	17	17
		t90 [s]	20	16	16	15	16	15	16	16	16	15	16	16	16	17	15	16
	1,5 l/min	t10 [s]	18	19	18	19	18	17	18	18	17	17	18	18	18	18	18	18
		t90 [s]	71	58	34	26	27	24	25	24	24	24	24	24	25	26	26	30
	4ND CiTiceL	0,2 l/min	t10 [s]	61	59	57	60	58	58	58	58	57	61	61	58	59	58	58
			t90 [s]	98	52	50	52	51	50	50	50	50	50	51	51	51	49	51
		0,5 l/min	t10 [s]	50	49	49	49	48	48	49	49	48	49	49	49	50	48	49
			t90 [s]	73	41	42	40	40	38	41	38	41	38	38	38	41	39	40
1,0 l/min		t10 [s]	44	44	44	43	44	45	43	45	44	45	43	45	43	43	44	
		t90 [s]	79	44	46	106	103	106	107	43	43	107	43	43	107	44	78	
1,5 l/min		t10 [s]	44	42	42	43	42	41	43	44	44	44	44	44	42	40	42	
		t90 [s]	102	94	79	75	79	76	79	76	76	79	76	76	81	76	79	

**Příloha M – Data z měření hystereze**

Tab. 18 Data z měření hystereze pro všechny měřené senzory. V tabulce vždy pouze hodnota, kdy byla hystereze největší pro daný měřicí profil.

Označení senzoru	Délka kroku [min]	Změna koncentrace NO2 [ppm]	Rozsah měření	Koncentrace NO2 [ppm]	Hystereze [%]
<b>NO2-A1</b>	5	1	0 - 10 ppm	<b>1</b>	<b>5</b>
	10	1	0 - 10 ppm	<b>1</b>	<b>6</b>
	5	4	0 - 20 ppm	<b>4</b>	<b>4</b>
	5	0,1	0 - 1 ppm	<b>0,1</b>	<b>16</b>
	10	0,1	0 - 1 ppm	<b>0,1</b>	<b>7</b>
<b>4ND CiTiceL</b>	5	1	0 - 10 ppm	<b>1</b>	<b>7</b>
	10	1	0 - 10 ppm	<b>1</b>	<b>7</b>
	5	4	0 - 20 ppm	<b>4</b>	<b>4</b>
	5	0,1	0 - 1 ppm	<b>0,2</b>	<b>10</b>
	10	0,1	0 - 1 ppm	<b>0,1</b>	<b>18</b>
<b>3SP_NO2_5F C</b>	5	1	0 - 10 ppm	<b>1</b>	<b>9</b>
	10	1	0 - 10 ppm	<b>1</b>	<b>6</b>
	5	4	0 - 20 ppm	<b>4</b>	<b>6</b>
	5	0,1	0 - 1 ppm	<b>0,3</b>	<b>19</b>
	10	0,1	0 - 1 ppm	<b>0,3</b>	<b>83</b>

## Příloha N – Data z měření LOD a LOQ

Tab. 19 Vypočtené parametry LOD a LOQ. Tyto parametry byly vypočteny z dat získaných z měření citlivosti pro různou relativní vlhkost analytu a pro různý objemový průtok analytu.

Označení senzoru	Relativní vlhkost	Objemový průtok plynu měřicí komorou	LOD [ppb]	LOQ [ppb]
NO2-A1	0 %RH	1 l/min	15	50
	20 %RH	1 l/min	21	70
	40 %RH	1 l/min	16	54
	60 %RH	1 l/min	18	60
	80 %RH	1 l/min	18	60
	40 %RH	0,2 l/min	20	68
	40 %RH	0,5 l/min	20	67
	40 %RH	1,5 l/min	32	107
4ND CiTiceL	0 %RH	1 l/min	8	26
	20 %RH	1 l/min	9	29
	40 %RH	1 l/min	6	22
	60 %RH	1 l/min	7	23
	80 %RH	1 l/min	8	26
	40 %RH	0,2 l/min	13	42
	40 %RH	0,5 l/min	8	28
	40 %RH	1,5 l/min	12	39
3SP_NO2_5F C	0 %RH	1 l/min	83	277
	20 %RH	1 l/min	70	233
	40 %RH	1 l/min	67	225
	60 %RH	1 l/min	70	234
	80 %RH	1 l/min	67	223
	40 %RH	0,2 l/min	83	276
	40 %RH	0,5 l/min	70	234
	40 %RH	1,5 l/min	68	226