

Zpráva o plnění výzkumného záměru v roce 2005

Číslo tématické skupiny: 444 05 0610

Zodpovědný pracovník: Doc. Ing. Karel Kadlec, CSc.

Téma:

2b) Senzory a aplikace senzorů pro monitorování a řízení chemických a biologických procesů.

- Chemické vodivostní senzory a senzory na bázi organických polovodičů

M. Vrnáta, F. Vysloužil, K. Široký

Pokračoval výzkum technologie přípravy a měření signálu chemických vodivostních senzorů. Hlavními okruhy zájmu byla optimalizace depozice aktivních vrstev novou technologií MAPLE, dále pak příprava a studium gradovaných struktur GAL.

Technologií MAPLE se deponovaly organické vrstvy na bázi polypyrolů a jejich vlastnosti se pak zkoumaly při detekci vodíku, vodní páry a par alkoholů. Současně se optimalizovaly následující depoziční parametry: volba vhodného rozpouštědla - matrice, metodika přípravy podchlazených targetů a jejich chlazení v průběhu depozice, řízení průběhu depozice (práh ablace, energie impulsů, tlak pracovní atmosféry apod.). Vrstvy se deponovaly jednak z komerčně dodávaného polypyrolu, dále pak z polypyrolu po iontové výměně (obsahuje anionty chloristanové nebo p-toluensulfonové). Připravené vrstvy vykazovaly selektivní odezvu na páry rozpouštědel (voda, alkoholy) v porovnání se směsí vodíku ve vzduchu.

Metodou PLD byly připraveny GAL struktury zejména dvouvrstvého typu. Spodní vysokohodnotná vrstva byla buď na bázi oxidu titaničitého nebo se skládala ze směšného materiálu o hmotnostním složení SnO₂ (99 %) a NiO (1 %). Pro vrchní neboli funkční vrstvy byl použit po předchozích zkušenostech směšný materiál o hmotnostním složení 90 % oxidu a 10 % acetylacetonátu cíničitého. Struktury byly modifikovány různými tloušťkami podkladových i funkčních vrstev. Připravené vzorky vykazovaly oproti homogenním vrstvám citlivost k detekovaným plynům již při relativně nízkých teplotách senzorů (pod 80 °C). Efekt byl nejlépe pozorovatelný u vzorků jejichž aktivní vrstva byla tvořena podkladovou vrstvou SnO₂/NiO (deponována pomocí celkem 1500 pulsů laserového záření), citlivost dosáhla hodnoty 9 na 1000 ppm vodíku při teplotě 85 °C. Morfologie připravovaných vrstev byla diagnostikována pomocí AFM mikroskopie. Chemické vlastnosti byly zkoumány na základě FTIR spekter. Byla sestavena nová aparatura na měření stejnosměrné citlivosti. Vzorky jsou umístěny v elektricky stíněné cele. Uspořádání umožňuje reprodukovatelně měřit elektrické odpory aktivních vrstev až do 200 MΩ.

Intenzivně byly studovány dynamické vlastnosti senzorů (doba odezvy a doba zotavení). Na základě poznatků z termodynamiky byly spočteny vazebné energie chemisorbovaných molekul na aktivních vrstvách s různým podílem organické fáze. Vstupními veličinami byly teplotní závislosti doby odezvy a doby zotavení.

Všechny výše uvedené výsledky výzkumu byly průběžně publikovány renomovaných časopisech [A1 až A4] a na mezinárodních konferencích [C1, C2, D1, F1, F2].

Byl ukončen výzkum tenkých vrstev bisftalocyaninu neodymu. Charakter napařených vrstev typu P je zřejmě dán demetalizací ftalocyaninu za zvýšené teploty. Potvrzuje to podrobnější studium FTIR spekter, která ukazují na přítomnost nedefinovaného množství ftalocyaninu bez centrálního kovu (PcH₂). Závislosti elektrické vodivosti vrstev na koncentraci NO₂ byly upřesněny. Ukázalo se, že difúzní cely použité k přípravě dané

koncentrace NO₂ v dusíku jsou zatíženy značnou chybou. Kontrola koncentrace připravovaných směsí byla ověřena kolorimetricky tzv. Salzmannovou metodou. Stejnou kontrolu bude třeba ještě provést u difúzních cel použitých k přípravě definovaných koncentrací Cl₂. „Nestabilita“ elektrické vodivosti vrstvy ftalocyaninu se ukázala být důsledkem proměnného obsahu NO₂ v okolní atmosféře, která se pohybuje v mezích 20-40 ppb (zjištěno fotokolorimetricky). Na základě snímků vrstev z elektronového mikroskopu a po podrobnějším prostudování RTG difraktogramů bylo zjištěno, že vrstvy jsou polykrystalické typu α (označení je v souladu s přijatou nomenklaturou pro ftalocyaniny). Na rozdíl od těchto vrstev připravených elektrochemicky, napařené vrstvy jsou „rentgenoamorfni“. V současné době je rozpracovávána publikace s názvem „Gas sensing properties of neodymium bisphthalocyanine thin films“.

- Pelistorové senzory

K. Kadlec, M. Karlík, L. Fišer

Pokračovaly výzkumné práce na optimalizaci struktury pelistorového měřicího elementu. Byly studovány metody zpracování signálu katalytických senzorů. Byly porovnávány vlastností jednotlivých typů obvodů čidel katalytického spalování z hlediska velikosti výstupního signálu a jeho linearitu a byly studovány vlastnosti vyhodnocovacích obvodů s pasivními i aktivními prvky - operačními zesilovači. Vlastnosti těchto obvodů jsou konfrontovány s navrženým zapojením, které zvyšuje dosažené výstupní napětí a je principiálně lineární ve vztahu změna odporu prvku - změna výstupního napětí. Byl zpracován příspěvek shrnující přehled způsobů získávání signálu z čidel katalytického spalování [E1, G1].

- Optické detekční metody a senzory

E. Jiráček, A. Husáková

Nově pořízená barevná digitální kamera Basler A601fc-2 umožňuje získávání digitálního obrazu pomocí CCD detektoru přes rozhraní IEEE 1394 a je možné ji ovládat pomocí dříve zakoupených softwarových prostředků firmy National Instruments (NI-IMAQ for IEEE 1394 a LabVIEW). Systém zahrnující tuto kameru, software a programovací prostředí LabVIEW nám umožní plnou automatizaci procesu získávání obrazu z kamery, jeho převedení do počítače a následné vyhodnocení speciálně naprogramovanými virtuálními měřicími přístroji. Bylo upuštěno od původně plánovaného upgrade programu LabVIEW s ohledem na nutnost zakoupit výkonnější počítačovou stanici pro tvorbu virtuálních měřicích přístrojů ve spojení s detektorem obrazové informace.

Výzkumné práce byly věnovány vývoji metod, využívajících dvoudimenzionální Fourierovu transformaci při zkoumání vlastností objektů, jejichž struktura vykazuje jisté prvky pravidelnosti. Tato problematika byla prezentována na konferenci CHISA 2005 [E2, G2]. Prvním experimentálním úkolem této práce bylo ověření možnosti filtrace šumu v obraze s využitím obrazu transformovaného do frekvenční roviny. Zde jsme vycházeli z uspořádání bodů ve frekvenčním obraze a z předpokladu, že šum má většinou vyšší obrazovou frekvenci než sledované objekty a lze ho tedy odstranit filtrací příslušné skupiny bodů, které odpovídají nežádoucím frekvencím. Druhým příkladem použití Fourierovy transformace byla korekce natočení tvarově nehomogenních malých objektů uspořádaných v obraze do určitého obrazce (například písmen uspořádaných do souvislého textu, který je vytištěn šikmo pod libovolným úhlem). Ve frekvenční oblasti obrazu je totiž rušivá orientace dílčích složek obrazu potlačena a naopak je zvýrazněna celková orientace obrazu, kterou je tedy možné snadno zkorrigovat. Druhá

část projektu ukázala, že je možné s využitím frekvenčního obrazu relativně snadno zjistit dominantní rozměr pravidelné struktury, ať už se jedná o síto, mřížku a nebo jiný pravidelný objekt. Objekty lze analyzovat na základě jednoho snímku získaného pomocí vhodného optického senzoru, případně je možné větší objekty postupně naskenovat a automaticky vyhodnotit po jednotlivých snímcích. Výsledná střední hodnota hledaného rozměru má samozřejmě tím vyšší statistickou průkaznost, čím vyšší je počet použitých snímků.

Dalším výzkumným záměrem bylo vytvoření systému pro optické vyhodnocení souvislých ploch. Konkrétní prověřovanou aplikací byla detekce množství plísňe *Penicillium cammemberti* na povrchu potravinářských produktů. Projekt vznikl ve spolupráci s ÚKPTM a byl publikován na sympoziu o nových směrech výroby a hodnocení potravin [E3, G3]. Cílem bylo porovnání dvou metod sejmутí obrazu salámu s využitím dvou různých snímacích principů a také dvou způsobů vyhodnocení získaných obrazů. Prvním způsobem získání snímku bylo sejmутí statických obrazů pomocí CCD senzoru a jejich uložení na paměťové médium. Obrazy byly následně vyhodnoceny komerčním obrazovým analyzátozem LUCIA 3.52b. Tato metoda se osvědčila pro jednorázové analýzy, neboť nevyžaduje programování, opakované měření je ovšem značně zdlouhavé. Druhým způsobem bylo přímé převedení dynamického záznamu plynule se otáčejícího salámu s využitím CCD senzoru digitální videokamery přes rozhraní IEEE 1394 do řídicího počítače. Speciálně naprogramovaný virtuální měřicí přístroj poté automaticky vyhodnotí plochu plísňe na celém povrchu salámu. Tato metoda je vhodnější pro opakovaná měření. Přestože je nutné nejprve naprogramovat virtuální měřicí přístroj, opakované analýzy proběhnou automaticky během několika minut [E5, G5].

Dalším společným projektem ÚFMT a ÚKPTM byla práce zkoumající málo známou bakterii *Assaia bogorensis*, její chování a především citlivost k vybraným sanitačním prostředkům. Na pracovišti ÚFMT byla pomocí mikroskopické techniky ve spojení se snímačem obrazu a software pro obrazovou analýzu stanovována přítomnost bakterie v ošetřeném sanitačním potrubí. Výsledky projektu byly prezentovány [E4, G4].

V oblasti optických senzorů však nebyla pozornost věnována pouze možností využití CCD prvků při analýze nejrůznějších materiálů, ale také výzkumu funkce vícevidových optických vláken a vývoji metod umožňujících jejich využití při detekci pohybu nebo určitých změn podmínek v jejich bezprostředním okolí. Projekt vycházel z poznatku, že se změnou polohy kterékoli části vlákna se změní i interferenční obrazec, který je tvořen interakcí paprsků, prostupujících vláknem různými cestami. Tento obrazec byl snímán pomocí černobílé analogové kamery, převáděn pomocí D/A převodníku a rozhraní IEEE1394 do počítače a získaný obraz byl vyhodnocován pomocí programu vytvořeném v prostředí MATLAB. Dílčí závěry projektu ukazují, že je možné využít optické vlákno jako detektor pohybu, změny teploty a pokud by byla na jeho povrch nanášena citlivá vrstva, tak také jako chemický detektor.

Kromě těchto hlavních projektů byla i nadále řešena problematika automatizace v oblasti snímání a vyhodnocení obrazů heterogenních sypkých směsí. Souhrnný článek, popisující několik vytvořených systémů, byl publikován na konferenci Process Control'05 [D2, F4].

- Aplikace senzorů pro monitorování a řízení procesů

K. Kadlec, J. Hofmann

Byla zpracována studie o senzorech využitelných pro monitorování polohy hladiny kapalných a sypkých látek. Byly porovnány vlastnosti a aplikační možnosti snímačů

využívající principů mechanických, hydrostatických, elektrických a fyzikálních a zhodnoceny přednosti a nedostatky jednotlivých typů [B1, B2]. K ověřování vlastností senzorů je možno využívat multifunkční stanice pro měření a řízení [C3, F3]

Další práce byly zaměřeny na studium fyzikálních a chemických vlastností prachů, které jsou odstraňovány z kouřových plynů průmyslových objektů pomocí elektrostatických odlučovačů. Uvedené vlastnosti prachů ovlivňují účinnost elektrického odlučování a jejich studium je důležité nejen pro návrh nových odlučovačů, ale i pro nastavení provozních podmínek stávajících odlučovačů. Výzkum byl prováděn ve spolupráci s pracovníky Laboratoře velmi vysokého napětí ČVUT FEL Praha, pracovníky Ústavu skla a keramiky VŠCHT Praha a s vývojovými pracovníky výrobce odlučovačů ZVVZ Milevsko. S rostoucími požadavky na kvalitu odlučovacího procesu je v případě elektrického způsobu odlučování nutné posoudit možnosti nabíjení ultrajemných částic. Výzkumné práce byly proto soustředěny na posouzení teoretických modelů nabíjení dielektrických částic v elektrickém poli korónového výboje a na porovnání vypočtených hodnot elektrického náboje částic s odpovídajícími hodnotami v běžných odlučovačích. Výsledky práce byly publikovány na konferenci CHISA 2005 [E6, G6]. Obecná studie o současných experimentálních možnostech stanovení fyzikálních a chemických vlastností prachů doplněná naměřenými hodnotami vlastností prachů z tepláren a spaloven průmyslového odpadu byla přijata k publikaci v časopise Chemické listy.

- Metrologická problematika

J. Macháč, F. Vysloužil

Dva publikované příspěvky se týkaly metrologické problematiky [B3, E7, G7]. Článek zachycuje současný vývoj při zabezpečování metrologické návaznosti v chemickým měřeních a příspěvek prezentovaný na konferenci CHISA 2005 se zabývá mimo jiné rozšířením a používáním metrického systému ve vědě a praktickém životě v různých aplikačních oblastech.

Presentace výsledků: A – 4, B – 3, C – 3, D – 2, E – 7, F – 4, G – 7

Presentace výsledků

A) Články v recenzovaných mezinárodních časopisech a periodikách

1. Fryček R., Jelínek M., Kocourek T., Fitl P., Vrňata M., Myslík V., Vrbová M.: *Thin organic layers prepared by MAPLE for gas sensors application*. Thin Solid Films, 2005, ISSN 0040-6090, (v tisku)
2. Thang Le M., Kovanda M., Myslík V., Vrňata M., Van Drissche I., Hoste S.: *Pulsed laser deposition and dip coating techniques in the fabrication of bismuth molybdate gas sensors*. Thin Solid Films, 2005, ISSN 0040-6090 (přijato k publikaci 9.11.2005)
3. Fryček R., Jelínek M., Kocourek T., Fitl P., Vrňata M., Myslík V., Vrbová M.: *Thin organic layers prepared by MAPLE and gas sensors application*. Acta Mechanica Slovaca, **9**, pp. 87-92, (2005), ISSN 1335-2393
4. Myslík V., Fryček R., Vrňata M., Vysloužil F., Fitl P., Jelínek M.: *Organic active layers for chemical sensors prepared by MAPLD*. Journal of Physics D, Applied Physics, ISSN 0022-3727, (v tisku)

B) Články v recenzovaných tuzemských časopisech

1. Kadlec K.: *Snímače polohy hladiny – principy, vlastnosti a použití (část 1)*. AUTOMA **11**, 5, 5-10, (2005), ISSN 1210-9592
2. Kadlec K.: *Snímače polohy hladiny – principy, vlastnosti a použití (část 2)*. AUTOMA **11**, 6, 28-32, (2005), ISSN 1210-9592
3. Tichý J., Vysloužil F., Vospělová A.: *Certifikované referenční materiály - významné no-, vinky*. Metrologie **14**, 3, 13 (2005)

C) Přednáška na mezinárodní konferenci

1. Fryček R., Jelínek M., Kocourek T., Fitl P., Vrňata M., Myslík V., Vrbová M.: *Thin organic layers prepared by MAPLE and gas sensors application*, Young Biomedical Engineers and Researchers Conference 2005, 13.-15.7.2005, Košice, Slovak Rep.
2. Komenda V., Myslík V., Vrňata M., Vysloužil F., Fitl P.: *Thin Film Sensor Layers and Kinetic Properties*. EDS 05 IMAPS CS International Conference, Brno, 15.-16.9. 2005
3. Kadlec K.: *Multifunction process measurement and control teaching system*. 15th International Conference on PROCESS CONTROL 05, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovak Republic, June 7-10, 2005

D) Poster na mezinárodní konferenci

1. Myslík V., Fryček R., Vrňata M., Vysloužil F., Fitl P., Jelínek M.: *Organic active layers for chemical sensors prepared by MAPLD*. 8th International Conference on Laser Ablation COLA '05, Banff, Canada, 11. - 16. 9 2005
2. Husáková A., Jiráček E.: *Automation of image analysis by virtual instruments*. 15th International Conference on Process Control '05, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovak Republic, June 7-10, 2005

E) Přednáška nebo poster na národní konferenci

1. Karlík M.: *Přehled způsobů získávání signálu z čidel katalytického spalování*. 52. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005, Srní, Šumava, 17.-20. října 2005
2. Husáková A., Jiráček E.: *Možnosti využití Fourierovy transformace pro analýzu obrazu*. 52. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005, Srní, Šumava, 17.-20. října 2005
3. Husáková A., Šikulová M., Pipek P., Jiráček E.: *Hodnocení nárůstu plísní obrazovou analýzou*. XXXVI. symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr, 23. - 25. 5. 2005
4. Sedláčková, P., Benešová, V., Ulbrich, P., Čerovský, M., Husáková, A., Klodnerová, P.: *Citlivost Asaia bogorensis k sanitačnímu ošetření chemickými činidly*. XXXVI. symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr, 23. - 25. 5. 2005
5. Šikulová M., Husáková A., Pipek P., Jiráček E.: *Hodnocení nárůstu plísní na trvanlivých salámech*. XV. mezinárodní konferencia o analytických metodách v potravinářstve Laboralim, Bánská Bystrica, SR, 22.-23. 3. 2005
6. Veselka P., Hofmann J.: *Nabíjení prachových částic v elektrické odlučovači*. 52. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005, Srní, Šumava, 17.-20. října 2005
7. Jakeš B., Macháč J.: *130 let Metrické konvence*. 52. konference CHISA 2005, Srní, Šumava, 17.-20. října 2005

F) Článek (plný text) ve sborníku mezinárodní konference

1. Myslík V., Fryček R., Vrňata M., Vysloužil F., Fitl P., Jelínek M.: *Organic active layers for chemical sensors prepared by MAPLD*. 8th International Conference on Laser Ablation COLA '05, p. 155. Ed. Institute of Physics, Banff, Canada, 2005.
2. Komenda V., Myslík V., Vrňata M., Vysloužil F., Fitl P.: *Thin Film Sensor Layers and Kinetic Properties*. Proceedings EDS 05 IMAPS CS International Conference - Brno 15.-16.9. 2005, pp. 269-274, ISBN 80-214-2990-9.
3. Kadlec K.: *Multifunction process measurement and control teaching system*. Summaries Volume 15th International Conference on PROCESS CONTROL'05. Full text on CD No. 053, pp. 053_1-053_4. Ed. Slovak University of Technology, Bratislava 2005, ISBN 80-227-2235-9
4. Husáková A., Jiráček E.: *Automation of image analysis by virtual instruments*, Proceedings 15th International Conference on PROCESS CONTROL'05. Full text on CD pdf-file No: 063, pp 063-1, 063-6. Ed. Slovak University of Technology, Bratislava 2005, ISBN 80-227-2235-9

G) Článek (plný text) ve sborníku národní konference

1. Karlík M.: *Přehled způsobů získávání signálu z čidel katalytického spalování*. Sborník 52. konference chemického a procesního inženýrství CHISA, Plný text na CD, 0231, 11 str., Nakladatelství Ing. Jan Novosad Procesní inženýrství, Praha 2005, ISBN 80-86059-42-1
2. Husáková A., Jiráček E.: *Možnosti využití Fourierovy transformace pro analýzu obrazu*. Sborník 52 konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005, Sborník 1 - Program, pp.207, Plný text na CD, 11 str. Nakladatelství Ing. Jan Novosad Procesní inženýrství, Praha 2005, ISBN 80-86059-42-1

3. Husáková A., Šikulová M., Pipek P., Jirák E.: *Hodnocení nárůstu plísní obrazovou analýzou*. XXXVI. symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr 2005. Sborník příspěvků str. 358 – 61. Vydal VÚPP Praha 2005, ISBN 80-86909-01-8
4. Sedláčková P., Benešová V., Ulbrich P., Čeřovský M., Husáková A., Klodnerová P.: *Citlivost Asaia bogorensis k sanitačnímu ošetření chemickými činidly*. XXXVI. symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr 2005. Sborník příspěvků str. 12-15. Vydal VÚPP Praha 2005, ISBN 80-86909-01-8
5. Šikulová M., Husáková A., Pipek P., Jirák E.: *Hodnocení nárůstu plísní na trvanlivých salámech*. Zborník prednášok z XV. Mezinárodnej konferencie o analytických metodách v potravinárstve Laboralim 2005, pp. 93-96, Ed. STU Bratislava 2005, ISBN 80-227-222-27
6. Veselka P., Hofmann J.: *Nabíjení prachových částic v elektrickém odlučovači*. Sborník 52. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2005, vydání první, str. 185. Nakladatelství Ing. Jan Novosad Procesní inženýrství, Praha 2005, ISBN 80-86059-42-1
7. Jakeš B., Macháč J.: *130 let Metrické konvence*. Sborník 52. konference CHISA 2005, Srní, Šumava, 17.-20. října 2005, souhrn str. 33, plný text na CD, soubor 0158.PDF, ISBN: 80-86059-43-X, Nakladatelství Ing. Jan Novosad Procesní inženýrství, Praha 2005