

Zpráva o plnění výzkumného záměru v roce 2006

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. Vrňata, F. Vysloužil, O. Ekrt, D. Kopecký, K. Široký, J. Jirešová

Pokračoval výzkum technologie MAPLE (Impulsní laserová depozice s použitím matrice). Nově byly připraveny vrstvy polypyrolu s různými dopanty - anionty (chloristany, kyselina p-toluensulfonová) za použití dvou matric (voda, dimethylsulphoxid). Byly provedeny pilotní experimenty při deponování vysokomolekulárních látek nepolymerního charakteru (acetylacetonát india z acetonové matrice, ftalocyanin niklu z chloroformové matrice).

Připravené vrstvy byly charakterizovány analýzou chemického složení (FTIR, Ramanova spektroskopie) a analýzou struktury povrchu (AFM). Výsledky analýz ukázaly dobrou shodu chemického složení deponované vrstvy se zdrojovou látkou (u polypyrolu nastaly pouze konformační změny v heterocyklu). Struktury vykazují velký relativní povrch, což je výhodné pro senzorové aplikace.

Detekční vlastnosti připravených vzorků senzorů (s deponovanými vrstvami) byly průběžně testovány (vodík, páry vody a alkoholů, oxid dusičitý, ozon).

Byla zdokonalena instrumentace testování detekčních vlastností senzorů - byly vytvořeny nové aparatury umožňující simultánní měření více senzorů a testování křížové citlivosti.

Kromě vrstev připravených MAPLE byly podobným způsobem zkoumány i vzorky připravené pomocí PLD (Impulsní laserová depozice). Jednalo se především o směsné organicko-anorganické vrstvy (oxid cínčitý + acetylacetonát cínu).

Na základě teoretického rozboru naměřených dat byly vypočteny hodnoty aktivační energie chemických reakcí, které probíhají na povrchu citlivé polovodivé vrstvy vodivostního senzoru.

Výsledky testování citlivosti připravovaných vodivostních senzorů na butan, jako obtížně detekovatelný plyn, byly porovnány s optovláknovými senzory připravenými na spolupracujícím francouzském pracovišti (Institute Fresnel Marseille).

V roce 2006 byly započaty práce na budování nové aparatury pro laserovou depozici. Aparaturu tvoří:

- pevnolátkový Nd-YAG laser s generátorem 4. harmonické frekvence (vlnová délka 266 nm) – kapitálové finanční prostředky poskytl VŠCHT Praha,
- optická deska (STANDA, Litva) – bylo financováno z prostředků výzkumného záměru,
- depoziční komora vybavená turbomolekulární a rotační vývěvou – byla pořízena již dříve z prostředků VŠCHT Praha.

Výsledky výzkumu byly průběžně publikovány renomovaných časopisech [A1, A2] a na mezinárodních konferencích [D1 až D4, F1 až F3].

Pro publikaci byl připraven příspěvek „Gas-sensing properties of neodymium bisphthalocyanine thin films“ který shrnuje výsledky týkající se přípravy ftalocyaninu

neodymu, přípravy tenkých vrstev, identifikace vrstev (IR, Visible spektrum), morfologie vrstev (elektronový mikroskop), elektrické vlastnosti vrstev, vliv vlhkosti, NO₂ a chloru na elektrickou vodivost vrstev. Příspěvek byl zaslán do časopisu Thin Solid Films a v současné době probíhá recenzní řízení.

- Pelistorové senzory

K. Kadlec, M. Karlík, L. Fišer

Pokračovaly výzkumné práce na optimalizaci struktury pelistorového měřicího elementu, byly připraveny nosiče o různém zastoupení jednotlivých zrnitostí oxidu hlinitého, byl ověřován vliv přídavku kaolinu na strukturu nosiče, na jeho mechanickou odolnost a katalytickou aktivitu senzoru.

Byl navržen systém pro řízení teploty senzoru, který bude možno využít nejen pro řízení pracovní teploty u pelistorových senzorů, ale i u chemických vodivostních senzorů. Systém tvoří několik modulů: výkonový a analogový (obsahuje výkonový prvek pro řízení proudu senzorem a obvody snímání napětí a proudu), A/D-převodníky, D/A-převodníky, řídicí jednotku (mikroprocesor s podpůrnými obvody pro ovládání celého systému). Moduly s řídicí jednotkou komunikují rozhraním SPI, s nadřazeným PC komunikuje systém prostřednictvím sběrnice RS 232.

Při aplikaci pelistorových senzorů k měření koncentrace hořlavých plynů a par ve vzduchu je důležitá i znalost bezpečnostních charakteristik hořlavých látek. V tomto směru byly výzkumné práce zaměřeny na porovnání dvou verzí příspěvkových metod pro odhad teploty vzplanutí. Metoda Marrero/Gani byla aplikována na 186 organických látek s průměrnou relativní chybou 2,0 %, zatímco Bensonova metoda byla uplatněna pouze na 178 látkách z důvodu odlišného přístupu k hodnocení strukturních příspěvků s průměrnou relativní chybou 2,6 %. Protože teplota vzplanutí je vlastnost spíše jednodušších látek, není v řadě případů velký rozdíl v kvalitě odhadu mezi oběma metodami. Pro některé složitější látky získáme metodou Marrero/Gani lepší odhad, v několika málo případech se kvalita odhadu zhorší. Z jiného úhlu pohledu je možné konstatovat, že se lepší predikční schopnost metody Marrero/Gani pro složité látky neuplatní při korelaci takové vlastnosti, jakou je teplota vzplanutí. Obecně je možno konstatovat, že pro většinu látek je přístup k odhadu teploty vzplanutí v podobě příspěvkových metod, reprezentovaných metodami Marrero/Ganiho vhodnější za cenu složitějšího výpočtu oproti Bensonově metodě. To v případě použití výpočetní techniky nehraje zásadnější roli. Výsledky korelace jsou značně ovlivněny kvalitou experimentálních dat. Vzhledem k řadě měřicích postupů lze některé neobvyklé rozdíly mezi podobnými látkami vysvětlit právě nesouladem v měřicích postupech. Této problematice byl věnován příspěvek [D5, F4].

- Optické detekční metody a senzory

E. Jiráček, A. Korbářová (Husáková), Havlík J.

Pokračoval vývoj automatických metod obrazové analýzy, které využívají snímací CCD senzory při získávání obrazu a programovací prostředí LabVIEW pro vytváření virtuálních měřicích přístrojů, provádějících obrazovou analýzu získaných snímků. Byl zdokonalen systém pro analýzu množství plísně *Penicillium cammemberti* na povrchu potravinářských produktů. Cílem je vývoj a porovnání dvou metod sejmutí a vyhodnocení obrazu plísně na salámu. Metodou vyvíjenou na našem pracovišti byl automatický způsob snímání videozáznamu otáčejícího se salámu a analýza tohoto záznamu v programu vytvořeném v programovacím prostředí LabVIEW. Dynamický

záznam salámu byl převáděn pomocí CCD senzoru digitální videokamery přes rozhraní IEEE1394 do počítače. Otáčení salámu je ovládáno buď pomocí kruhového otočného stolku s nastavitelnou rychlostí otáčení, anebo pomocí krokového motorku, který je řízen speciálně vytvořeným programem. Tento program je schopný nejen otáčet sledovaným objektem požadovanou rychlostí, ale také komunikovat s kamerou, nahrávat videozáznam, rozstříhat jej na jednotlivé snímky a na nich nakonec vyhodnotit plochu plísni a výsledky uložit do souboru a zobrazit do grafu. Tento systém tedy nabízí celistvou a plně automatickou analýzu plochy plísni na salámech s využitím CCD senzoru a speciálně vytvořeného programu. Získané výsledky svědčí o jednoznačné přednosti navržené metody z hlediska rychlosti a přesnosti analýzy oproti druhé užívané metodě neautomatizované analýzy obrazového materiálu získaného fotograficky. Výsledky byly publikovány na mezinárodním kongresu [D6, F5].

Další výzkum se zabýval analýzou počtu mikrobiálních kolonií na Petriho miskách. Byl řešen problém závěrečného vyhodnocení mikrobiálních analýz, kterým se zabývají mnohé mikrobiologické laboratoře a dosud je řešen buď pomocí velmi drahých komerčních prostředků nebo manuálně. Výsledkem výzkumu je systém, který umožňuje sejmut obraz Petriho misky pomocí CCD senzoru, jeho převedení do počítače a analýzu počtu kolonií s podporou speciálně vytvořeného programu. Tento systém je jednodušší a levnější než komerčně používané prostředky a pro sériové analýzy také rychlejší než manuální hodnocení. Výsledky byly publikovány [E1, E2, G1, G2].

Pokračoval vývoj přístroje pro detekci pevných částic rozptýlených v transparentním prostředí pomocí nefelometrického měření. Jako jedna z možných aplikací tohoto přístroje byla zvolena kontrola spolehlivosti filtru vzduchotechnického zařízení pro tzv. čisté prostory. Z toho vycházelo uspořádání celé aparatury, která sestávala ze vzduchotechnického potrubí, ventilátoru a rámečku s filtrem. Byl sestaven jednoduchý obvod pro zpracování televizního signálu PAL z analogové miniaturní kamery a bylo vyzkoušeno několik metod pro vyhodnocení změny koncentrace částic ve sledovaném místě. Jako referenční metoda pro tato měření byla zvolena obrazová analýza sekvence obrázků z mikrokamery, jejíž signál byl digitalizován a převeden do počítače přes rozhraní IEEE 1394. V řešení této problematiky se bude pokračovat a pro tento účel bylo zakoupeno potřebné vybavení (4 ks miniaturních kamer spolu s kartou, umožňující digitalizaci a ukládání sekvence obrázků do počítače a dále miniaturní digitální přenosný audio/videorekordér, umožňující sejmutí sekvenci snímků ve formátu AVI pro zpracování na počítači pomocí obrazového analyzátoru).

- Aplikace senzorů pro monitorování a řízení procesů

K. Kadlec, J. Hofmann, E. Jiráček, L. Fišer

Elektrochemický senzor běžně používaný k nalezení optimálního poměru paliva a vzduchu v motorech automobilů byl využit pro monitorování nevybušné atmosféry v palivových nádržích letadel. Senzor byl ve spojení se speciálně vyvinutou elektronikou a odběrovou trasou měřeného plynného vzorku testován ve spojení s letadlem v pozemních podmínkách a dle výsledku zkoušek nebyly shledány zábrany pro použití v podmínkách skutečného letu. Je nutno poukázat na aplikovatelnost získaných výsledků a zkušeností i mimo okruh leteckého inženýrství. Předpokládáme, že problematika měření koncentrace kyslíku v těžkých průmyslových provozech za proměnných termodynamických podmínek může být objektem dalšího zájmu. Výsledky byly publikovány v [B1].

Byla zpracována obsáhlá studie o senzorech využitelných pro monitorování průtoku a proteklého množství plynných a kapalných médií. Byly porovnány vlastnosti a aplikační

možnosti senzorů průtoku využívající různých principů, byly zhodnoceny přednosti a nedostatky jednotlivých typů snímačů [B2 až B4].

V laboratorních podmínkách byl ověřen multifunkční systém Armfield PCT 40 pro výuku provozního měření a řízení. Systém, který je řízen počítačem může být jednoduše rekonfigurován na měření a regulaci teploty, tlaku, průtoku nebo stavu hladiny. S přídatným zařízením PCT 41 je možno rozšířit schopnosti základního modulu o měření a řízení chemického složení média [B5].

Další práce byly zaměřeny na pokračování studia fyzikálních a chemických vlastností prachů, které jsou odstraňovány z kouřových plynů průmyslových objektů pomocí elektrostatických 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. Teoretické práce jsou východiskem pro experimentální studium nabíjení částic, které je plánováno na příští období. Byly popsány teoretické modely nabíjení prachových částic v elektrostatickém odlučovači a diskutována jejich věrohodnost porovnáním teoretických a naměřených hodnot mezního náboje částice a časové konstanty nabíjecího procesu. Výsledky byly prezentovány na konferenci ELEN 2006 [E4, G4].

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 a podle sdělení redakce bude zařazena do tisku v únoru 2007 [B6].

- Metrologická problematika

J. Macháč

Publikované příspěvky se zabývají otázkami etalonáže, způsoby zajištění správnosti měření, tj. kalibrací, ověřováním, kontrolním měřením, metrologickou konfirmací, mezilaboratorním porovnáváním a řízením procesů měření, dále interpretací a vyjadřováním výsledků měření. Značná pozornost je věnována některým otázkám konfúze v používání jednotek mimo mezinárodní soustavu SI při vyjadřování kvantitativních údajů [B7, C1, F6].

Presentace výsledků: A – 2, B – 7, C – 1, D – 6, E – 3, F – 6, G – 3

Presentace výsledků

A) Články v recenzovaných mezinárodních časopisech a periodikách

1. Komenda V., Myslík V., Vrňata M., Vysloužil F., Fitl P., Fryček R., Jelínek M.: *Compound tin dioxide-tin acetylacetonate thin layers for sensor applications*, Sensors and Actuators B, **119**, 239-244, (2006), ISSN 0925-4005/\$
2. Jelínek M., Kocourek T., Flory F., Escoubas L., Mazingue T., Myslík V., Vrňata M., Fryček R., Vysloužil F.: *Laser-Deposited Thin Films for Butane Detection*, Laser Physics, **16**, 2, 217-222, (2006), ISSN 1054-660X

B) Články v recenzovaných tuzemských časopisech

1. Jiráček E., Fišer L., Karabel J.: *Měření koncentrace kyslíku – netradiční použití tradičního senzoru*. AUTOMA **12**, 4, 12-15, (2006), ISSN 1210-9592
2. Kadlec K.: *Snímače průtoku – principy, vlastnosti a použití (část 1)*. AUTOMA **12**, 10, 5-9, (2006), ISSN 1210-9592
3. Kadlec K.: *Snímače průtoku – principy, vlastnosti a použití (část 2)*. AUTOMA **12**, 11, 24-29, (2006), ISSN 1210-9592
4. Kadlec K.: *Snímače průtoku – principy, vlastnosti a použití (část 3)*. AUTOMA **12**, 12, 30-34, (2006), ISSN 1210-9592
5. Kadlec K.: *Multifunkční stanice pro výuku provozního měření a řízení*. AUTOMA **12**, 7, 68-70, (2006), ISSN 1210-9592
6. Maryška M., Hofmann J.: *Fyzikální a chemické vlastnosti prachů odlučovaných pomocí elektrických odlučovačů*. Chemické listy, přijatý příspěvek do tisku pod číslem 110/05. Podle sdělení redakce bude uveřejněn pravděpodobně v únoru 2007.
7. Macháč J., Jakeš B.: *Otázky správnosti měření v praxi I: Úvod, etalonáž*. AUTOMA **12**, 12, 53-54, (2006), ISSN 1210-9592

C) Přednáška na mezinárodní konferenci

1. Macháč J., Jakeš B.: *Questions of Measurement Trueness and Application Problems*. The 7th International Scientific-Technical Conference Process Control 2006, Kouty nad Desnou, June 13.-16., 2006

D) Poster na mezinárodní konferenci

1. Myslík V., Jelínek M., Vrňata M., Fitl P., Fryček R., Kocourek T., Vysloužil F., Vymětalová V.: *Preparation of Thin Layers from Organic Metal Complexes by MAPLE*, poster č. 2601, World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering 2006 („Imaging the Future Medicina“), Soul (Jižní Korea), 27.8-1.9 2006
2. Ekrť O., Vysloužil F., Kopecký D., Vrňata M., Myslík V., Fitl P., Jelínek M., Kocourek T.: *Thin organic layers prepared by MAPLE for gas sensor application*, poster, Commad 2006, Perth (Austrálie), 6-8.12. 2006.

3. Kopecký D., Vršata M., Fitl P., Myslík V., Jelínek M., Kocourek T., Vysloužil F.: *AC and Dc electrical properties of gas sensors based on polypyrrole*, poster č. 20/G269, European Conference Junior Euromat 2006, Lausanne (Švýcarsko), 4.-8.9. 2006.
4. Fitl P., Myslík V., Jelínek M., Kopecký D., Vršata M., Šipula R., Kocourek T., Fryček R.: *Deposition of thin films from organic semiconductors by MAPLE technology*, poster č. 278/G269, European Conference Junior Euromat 2006, Lausanne (Švýcarsko), 4.-8.9. 2006.
5. Karlík M., Kolská Z.: *Comparison of Benson's and Marrero's/Gani's group contribution methods for safety characteristics estimations of organic substances*. Poster on the 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August 2006, Prague - Czech Republic
6. Husáková A., Jiráček E.: *Automated image analysis of moulds area on the surface of salami*. Poster on the 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August 2006, Prague - Czech Republic

E) Přednáška nebo poster na národní konferenci

1. Husáková A., Jiráček E.: *Obrazový analyzátor pro kvantifikaci kolonií mikroorganismů*. Seminář Komise potravinářské mikrobiologie Česko-Slovenské společnosti mikrobiologické, Třešť, - 24. 5. 2006
2. Pipek P., Smékal O., Husáková A., Lojková A.: *Ovlivnění růstu plísní na povrchu trvanlivých salámů*. Poster na XXXVII. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr u Bystřice nad Pernštejnem, 29. - 31. 5. 2006
3. Veselka P., Hofmann J.: *Modely nabíjení prachových částic v elektrostatickém odlučovači*. Odborná konference Elektroenergetika 2006 (ELEN 2006), ČVUT v Praze. 18.-19.9. 2006

F) Článek (plný text) ve sborníku mezinárodní konference

1. Fryček R., Jelínek M., Kocourek T., Fitl P., Vršata M., Myslík M., Vrbová M., Král V.: *Matrix Assisted Pulse Laser Evaporation of Large Molecules and Gas Sensors Application*, The 3th European Medical and Biological Engineering Conference EMBEC'05, vol. 11(1), 11/2005, ISSN 1727-1983.
2. Ekrť O., Vysloužil F., Kopecký D., Vršata M., Myslík V., Fitl P., Jelínek M., Kocourek T.: *Thin organic layers prepared by MAPLE for gas sensor application*, Comrad 2006, Perth (Austrálie), 6-8.12. 2006. Proceedings in press.
3. Kopecký D., Vršata M., Fitl P., Myslík V., Jelínek M., Kocourek T., Vysloužil F.: *AC and Dc electrical properties of gas sensors based on polypyrrole*, European Conference Junior Euromat 2006, Lausanne (Švýcarsko), 4-8.9. 2006, Proceedings in press.
4. Karlík M., Kolská Z.: *Comparison of Benson's and Marrero's/Gani's group contribution methods for safety characteristics estimations of organic substances*. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Summaries 5: Systems and Technology, p. 1741-1742, Process Engineering Publisher, Prague 2006, full text No. P1.192 on CD (9 pgs.), ISBN 80-86059-45-6,

5. Husáková A., Jiráček E.: *Automated image analysis of moulds area on the surface of salami*. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Summaries 4: System Engineering, p. 1288, Process Engineering Publisher, Prague 2006, full text No. P5.48 on CD (6 pgs.), ISBN 80-86059-45-6
6. Macháček J., Jakeš B.: *Questions of Measurement Trueness and Application Problems*. Proceedings the 7th International Scientific-Technical Conference Process Control 2006, p. 218, Univerzita Pardubice, Pardubice 2006, full text on CD No. R055, 14 pages, ISBN 80-7194-860-8

G) Článek (plný text) ve sborníku národní konference

1. Husáková A., Jiráček E.: *Obrazový analyzátor pro kvantifikaci kolonií mikroorganismů*. Seminář Komise potravinářské mikrobiologie Česko-Slovenské společnosti mikrobiologické, Třešť, 22. - 24. 5. 2006. Sborník v tisku.
2. Pipek P., Smékal O., Husáková A., Lojková A.: *Ovlivnění růstu plísní na povrchu trvanlivých salámů*. Sborník XXXVII. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, str. 385-388, VÚPP, Praha 2006, ISSN 1802-1433
3. Veselka P., Hofmann J.: *Modely nabíjení prachových částic v elektrostatickém odlučovači*. Elektronický sborník konference ELEN 2006, příspěvek č. 4.10, počet stran 4, ČVUT v Praze, Fakulta elektrotechnická, Praha 2006, ISBN 80-239-7650-8