

### 3. Optický a optoelektronický princip

## Spektrální fotometrie

### Absorpce záření – E

Přechod systému ze základního stavu do stavu excitovaného

$$h \frac{c}{\lambda} = \Delta E_E + \Delta E_K + \Delta E_R$$

$$\Delta E_E > \Delta E_K > \Delta E_R$$

h...Planckova konst.

E...elektronové energetické přechody

K...kmitání molekul

R...rotace molekul

Závislost na vln.délce

**Ultrafialové** spektrum (200nm – 350 nm)

**Viditelné** spektrum (350 – 800 nm)

Energie elektronového spektra  $E_E$

Analýzy organických kapalin, zjišťování dusičnanů ve vodě

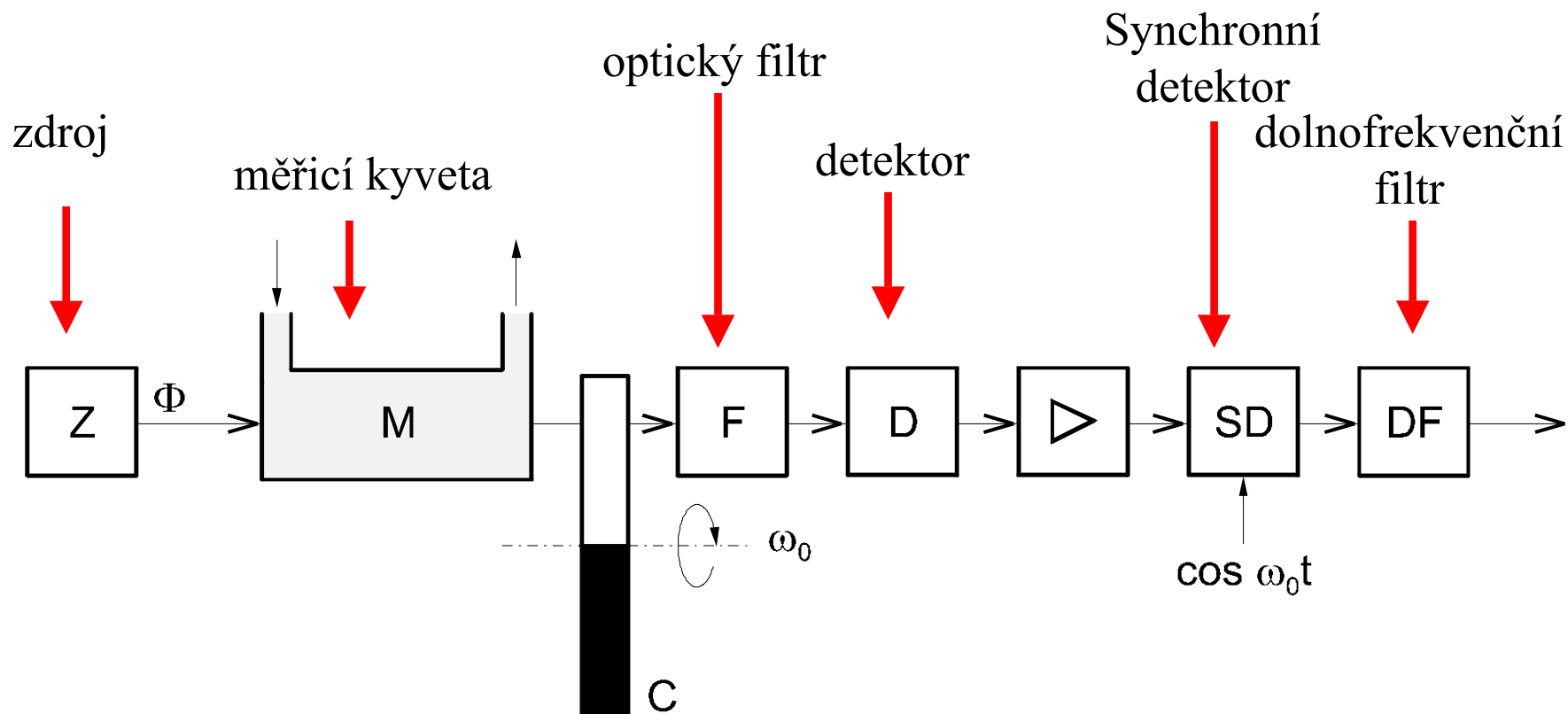
**Infračervené** spektrum (800 nm- 2,5  $\mu$ m)

intermolekulární kmitání mezi atomy

# Metody spektrální fotometrie

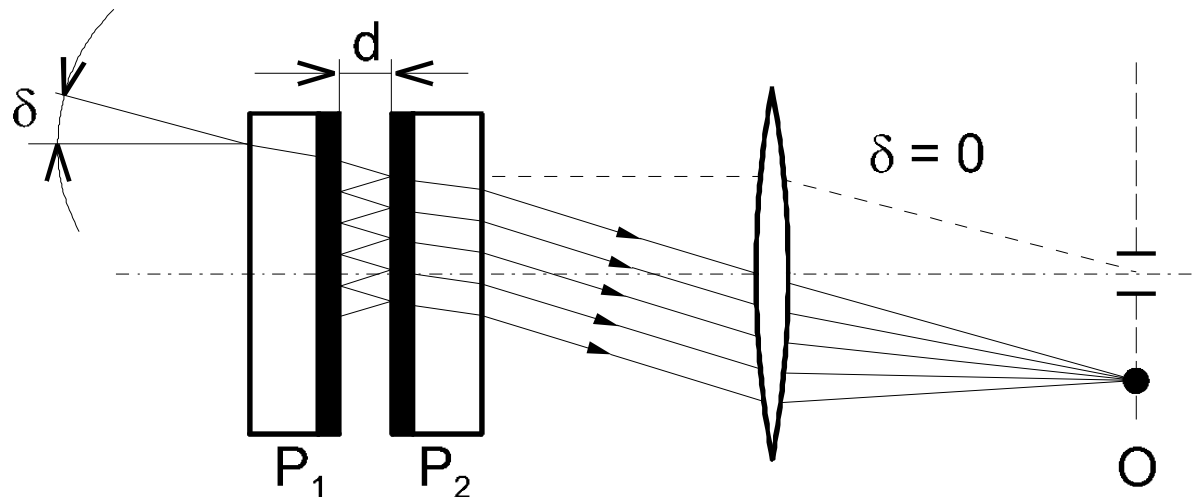
- Zdroje záření
- Modulace
- Filtrace
- Detektory

Uspořádání měřicího řetězce pro spektrální fotometrii

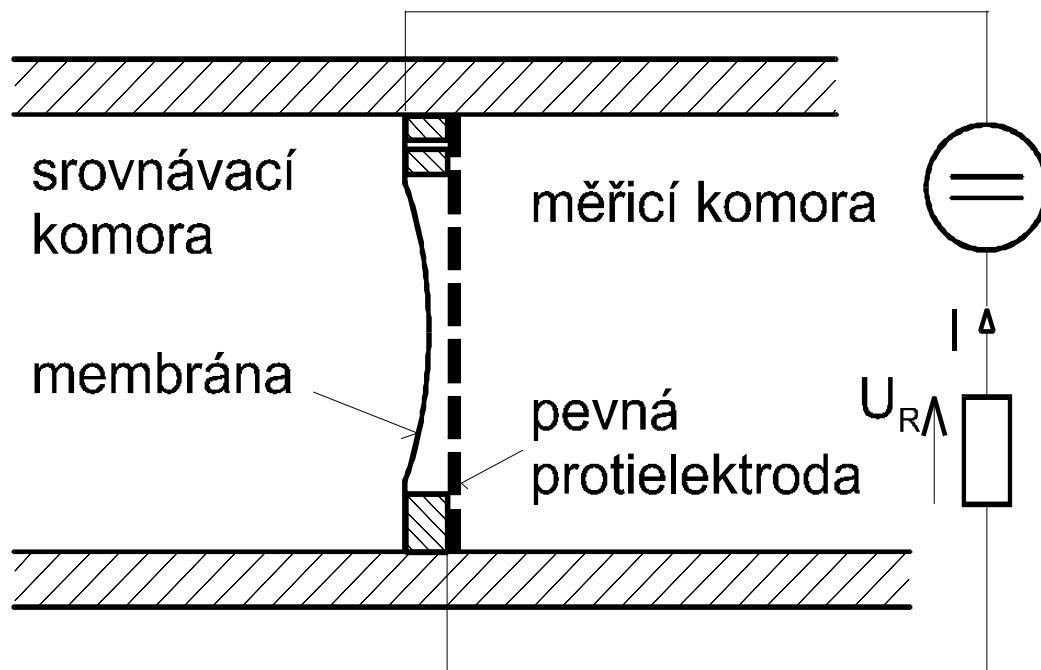


# Metody spektrální fotometrie

Interferenční filtry  
– Fabry –  
Pérotovo uspořádání  
(rezonátor)



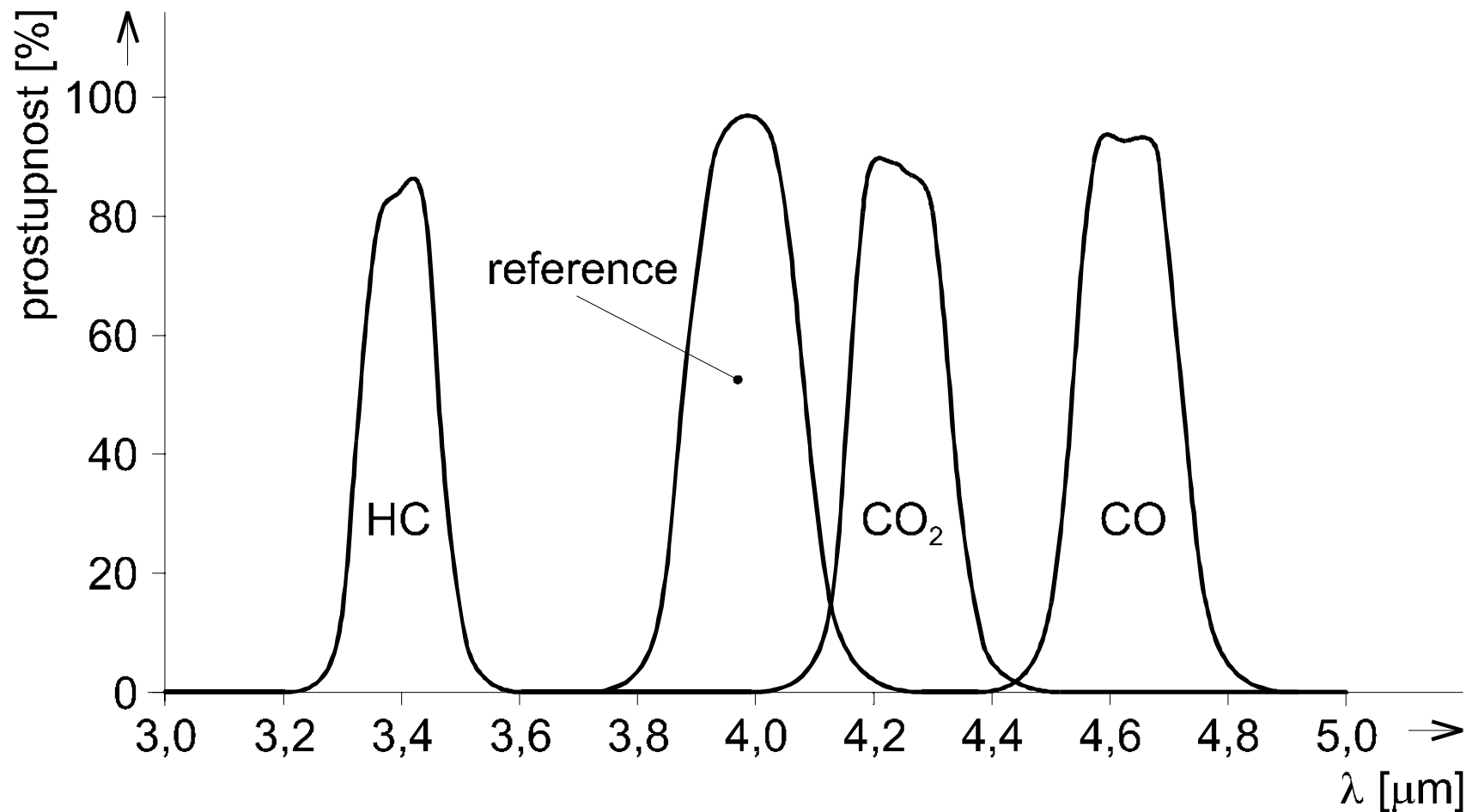
Detektor:  
kondenzátorový  
mikrofon



# Infračervené (IR) analyzátoř plynu

- Bezdisperzní
- Disperzní

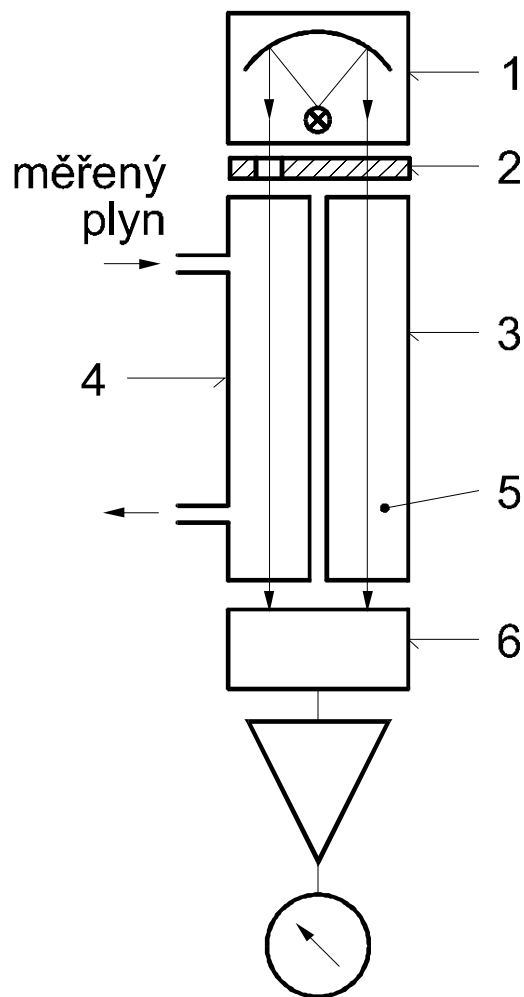
absorbční spektra



# Infračervené (IR) analyzátory plynu

## •Bezdisperzní

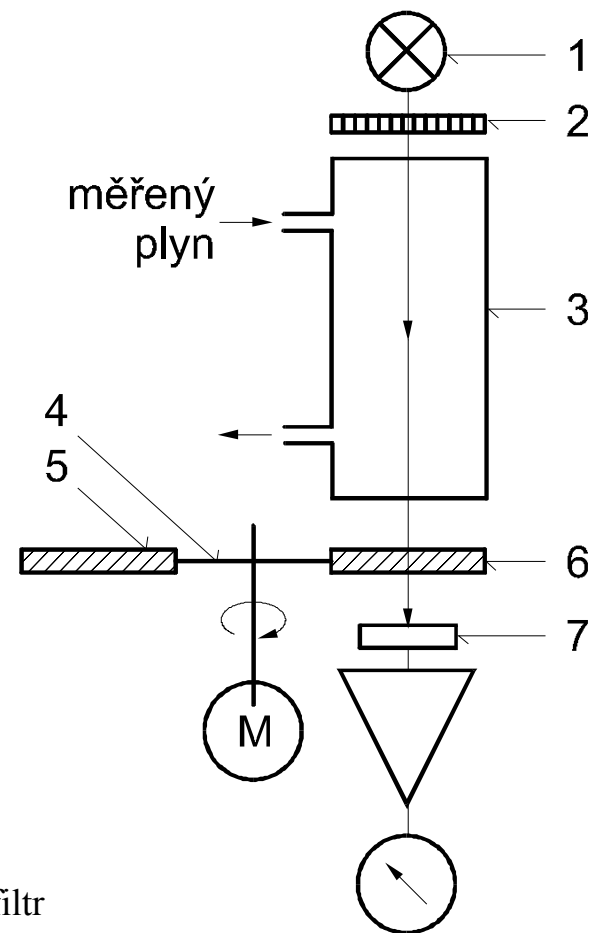
### Klasický IR analyzátor



- 1...IR zdroj
- 2...clonka
- 3...srovnávací kyveta
- 4...měřicí kyveta
- 5...srovnávací plyn
- 6...kondenzátor.mikrofon

## •Disperzní

### Pyrodetektor



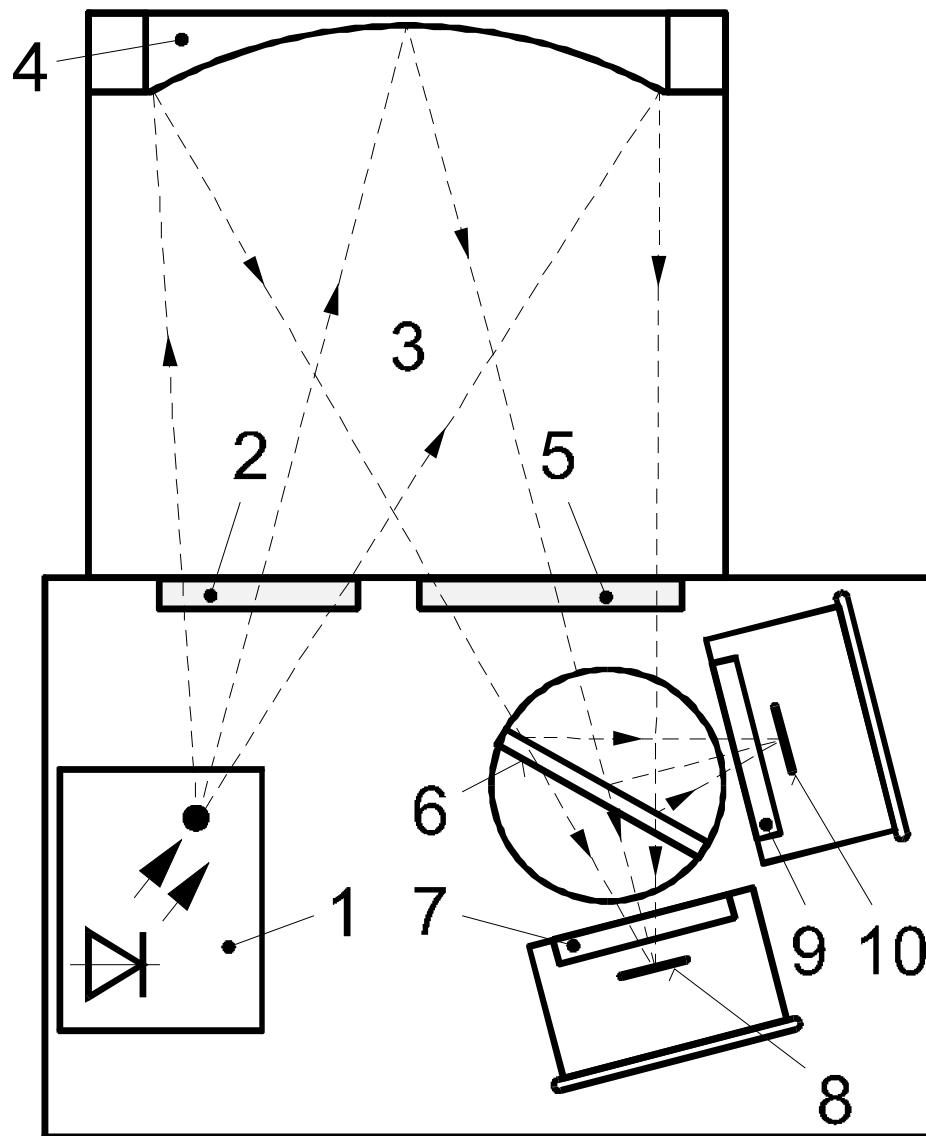
- 1...IR zdroj
- 2...interferenční filtr
- 3...měřicí kyveta
- 4...kotouč s filtry
- 5...filtrační komora s  $N_2$
- 6...filtrační komora s měřeným plynem
- 7...detektor

# Infračervené (IR) analyzátory plynu

## Úzkopásmový IR analyzátor fy Dräger

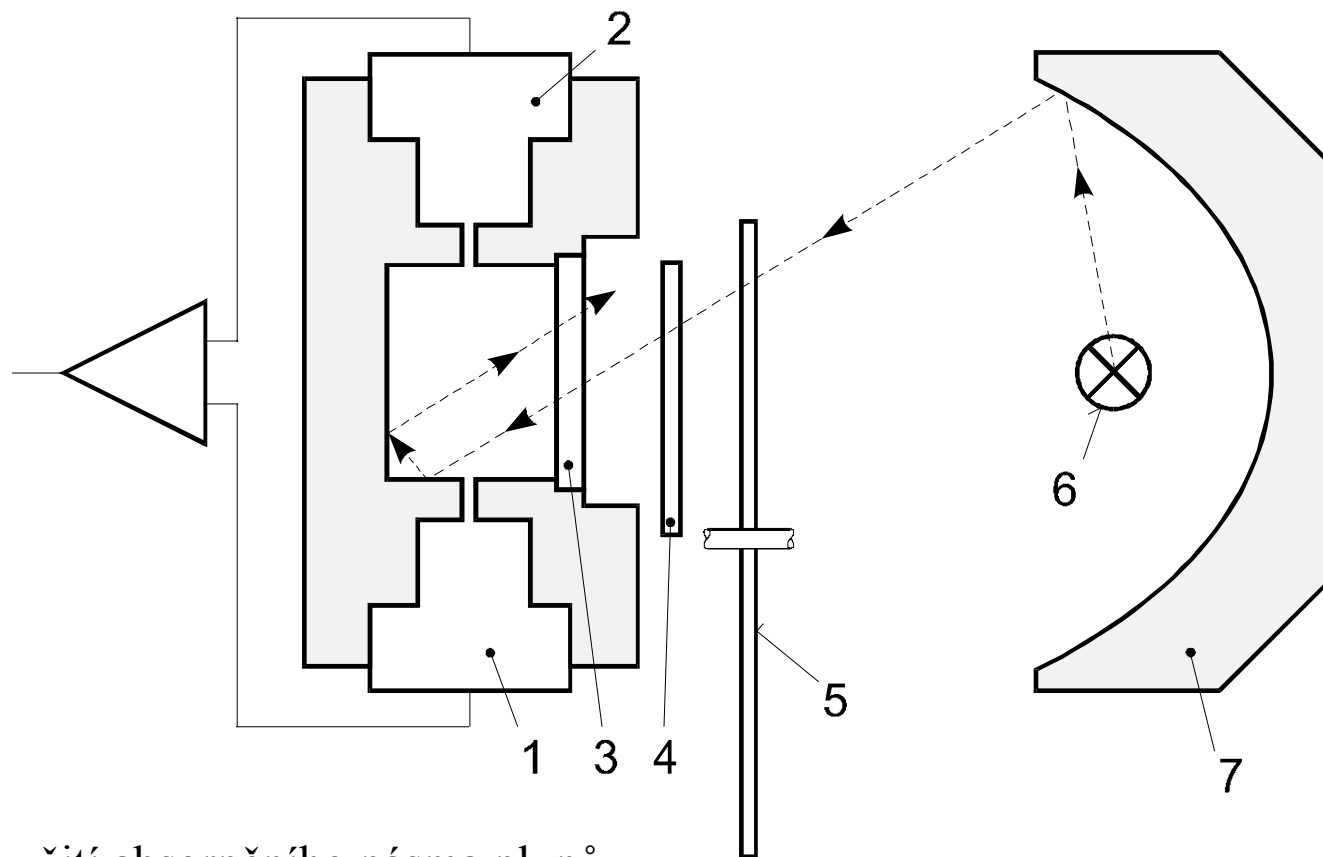
- 1...pulzní IR zdroj
- 2,5...transparentní okno
- 3...měřicí kyveta
- 4...zrcadlo
- 6...polopropustný dělič  
záření
- 7,9...interferenční filtry
- 8,10...pyroelektrické  
detektory

moderní verze  
disperzního analyzátoru



# Infračervené (IR) analyzátory plynu

## Fotoakustický senzor IR záření

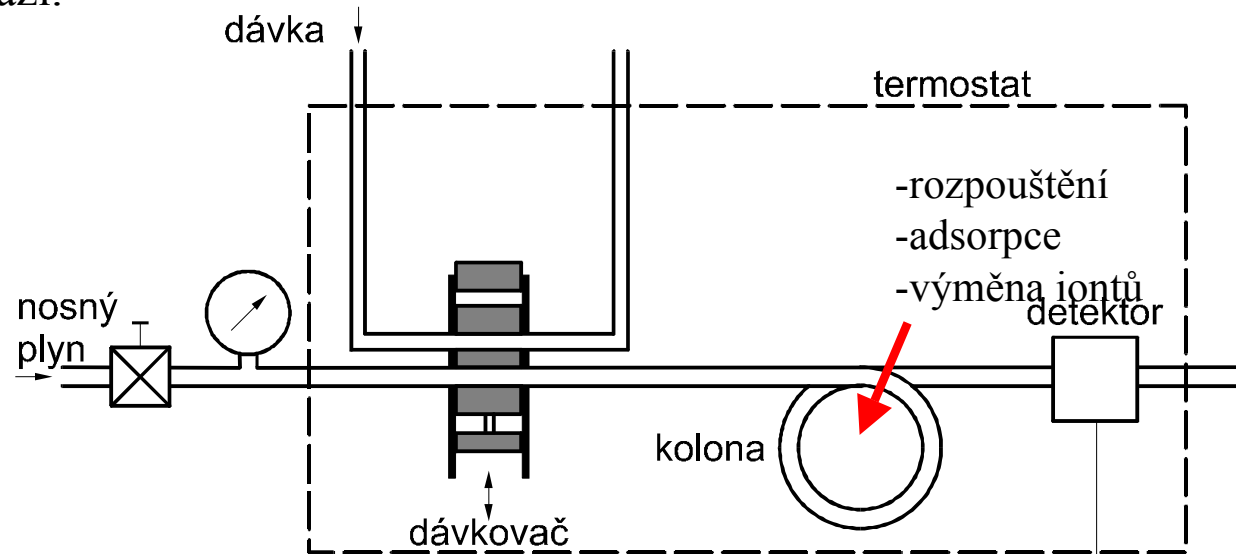


Princip: využití absorpčního pásma plynů

Vln.délka dopad. záření = absorpční pás plynu  $\Rightarrow$  absorpce záření **úměrně koncentraci plynu**  
 $\Rightarrow$  kmitání atomů  $\Rightarrow$  nárůst teploty  $\Rightarrow$  tlak v komůrce senzoru

# Senzory pro chromatografickou analýzu

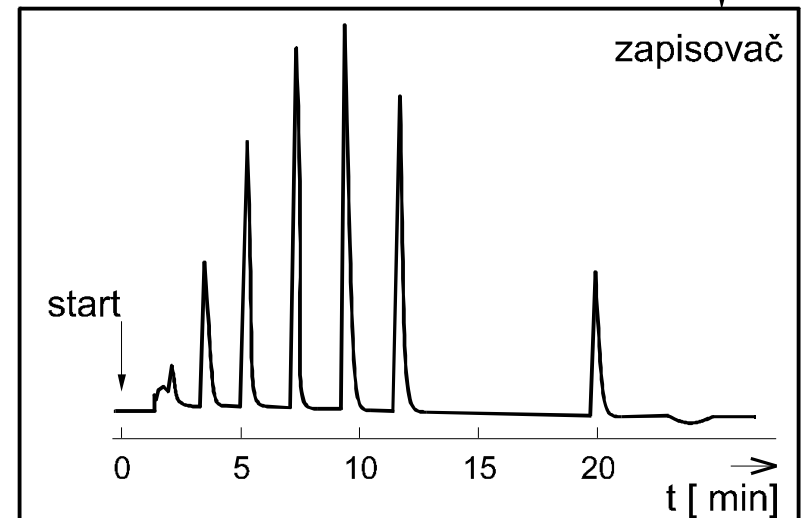
Detektory na principu postupného vytváření rovnovážných stavů dělených látek mezi pohyblivou a nepohyblivou fází.



**Nepohyblivá fáze** = kolona - látka se schopností zadržovat jednotlivé složky dávky

- nerezový kov nebo sklo
- 1 až několik metrů

**Pohyblivá fáze** = plyn nebo kapalina, která z kolony smývá jedn. složky => transport k detektoru => stanovení koncentrace složky





# Senzory pro chromatografickou analýzu

## Rozdělení:

### **1. Pro plynovou chromatografii**

- Tepelně-vodivostní senzory
- Plamenově ionizační senzory(FID)
- Fotoionizační senzory (PID)
- Radioaktivní senzory(ECD)
- ...

### **2. Pro kapalnou chromatografii**

- UV fotometrické senzory
- Fluorescenční detektory
- Detektory na principu měření indexu lomu
- Detektory na principu optické mřížky
- ...

### **3. Pro iontovou chromatografii**

- Amperometrické senzory
- Senzory konduktivity
- ...

# Senzory pro chromatografickou analýzu

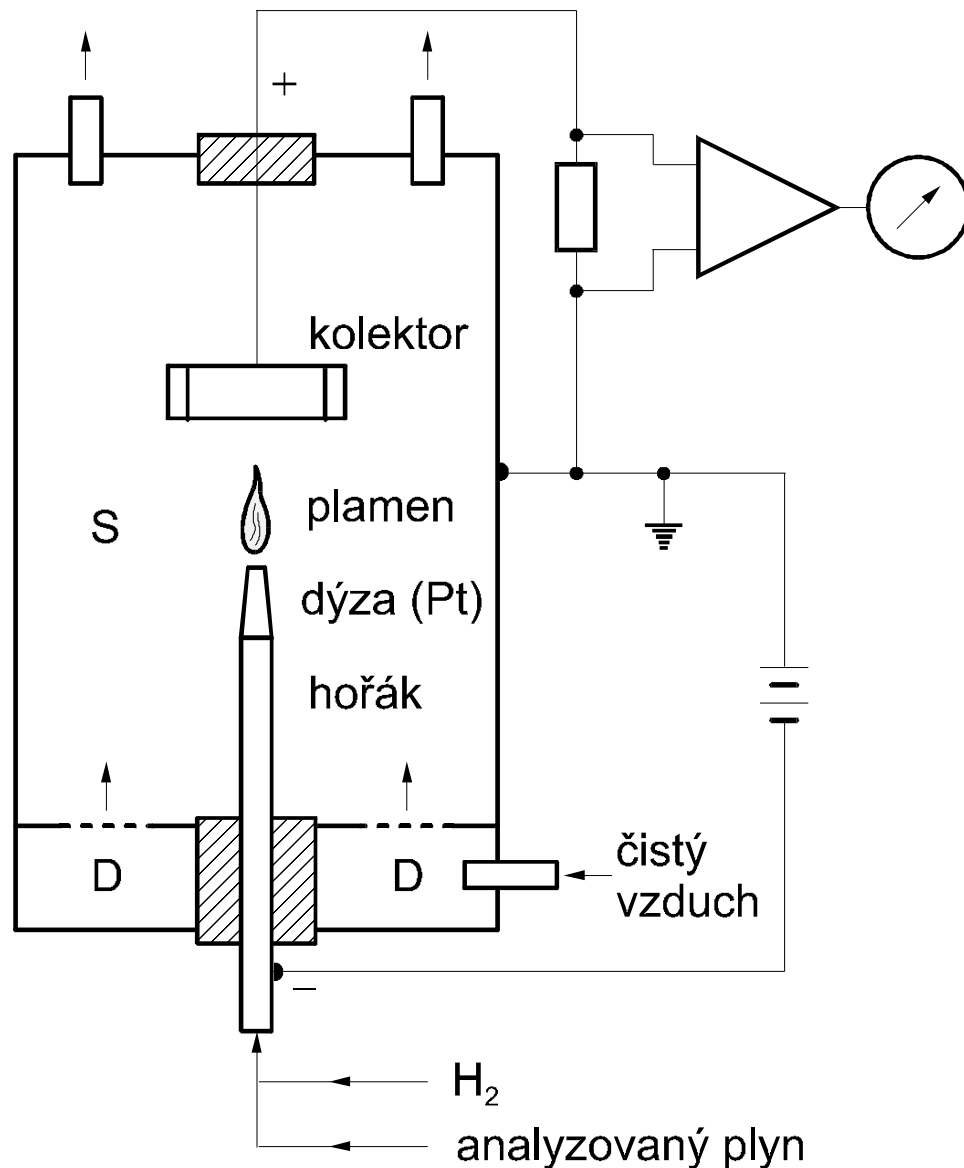
## Plamenový ionizační senzor FID

Využití ionizace hořícího plynu

Ionizované molekuly plynu jsou v prostoru silného el. pole (300 – 750 V) urychlovány k elektrodám => vznik el. proudu

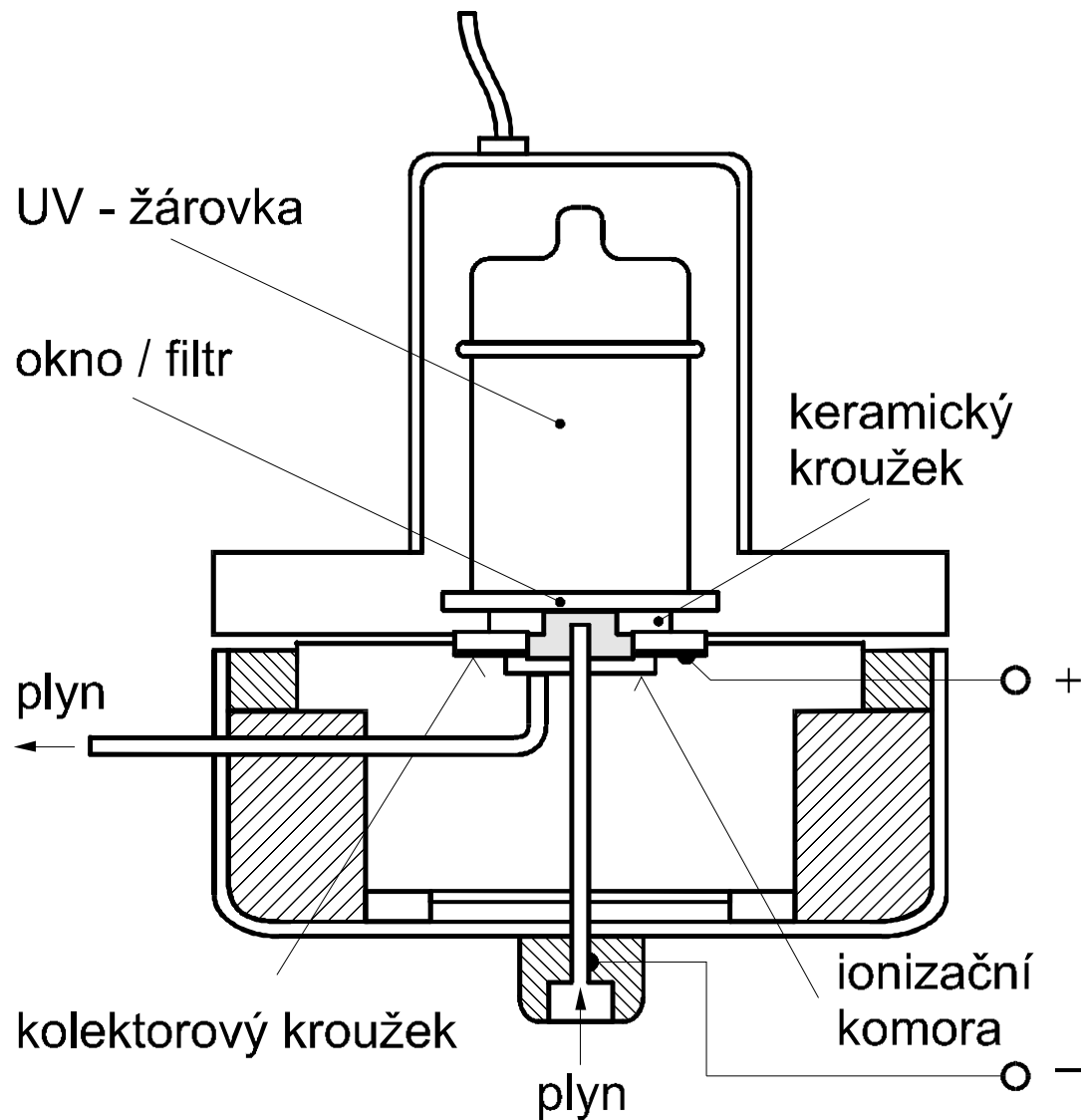
Předpoklad: zanedbatelný ionizační proud v nosném plynu

(vodík –  $10^{-14}$  A    x    analýza –  $10^{-8}$  A)



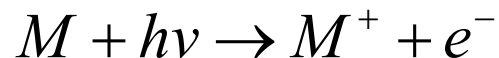
# Senzory pro chromatografickou analýzu

## Fotoionizační senzor PID



Využití UV záření

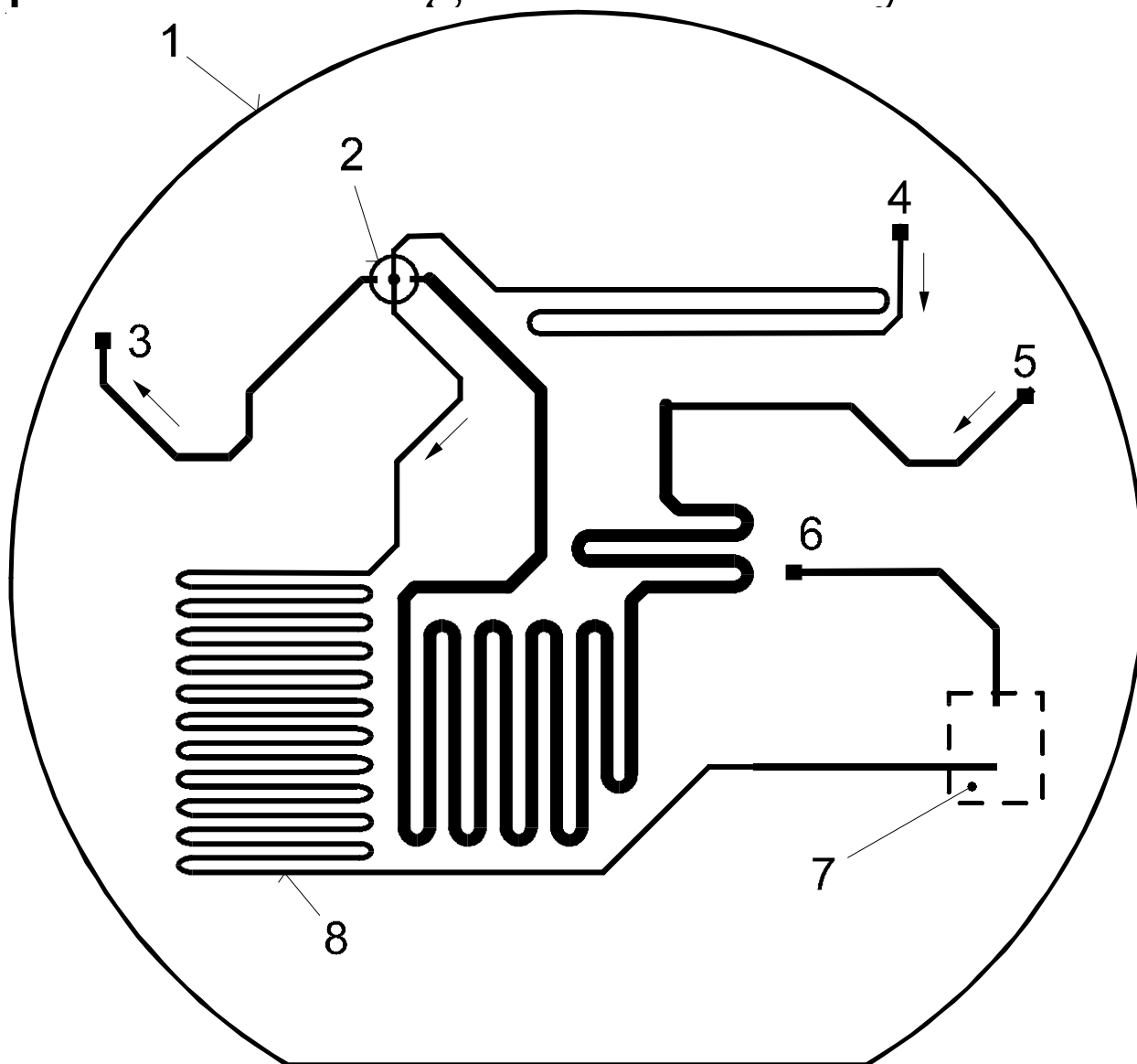
Ionizační proces:



# Senzory pro chromatografickou analýzu

## Integrovaný plynový chromatograf

- 1...Si substrát
- 2...ventil
- 3...out
- 4...nosný plyn
- 5...analyzovaný plyn
- 6...out
- 7...čip tepelně-vodivostního senzoru
- 8...kolona



Využití technologie  
mikromechanického  
leptání na křemíkovém  
substrátu

# ESR spektrometry

Elektronová spinová rezonance (ESR) /elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

→ absorpce energie v elmagetického pole

Dva možné stavy energetických hladin

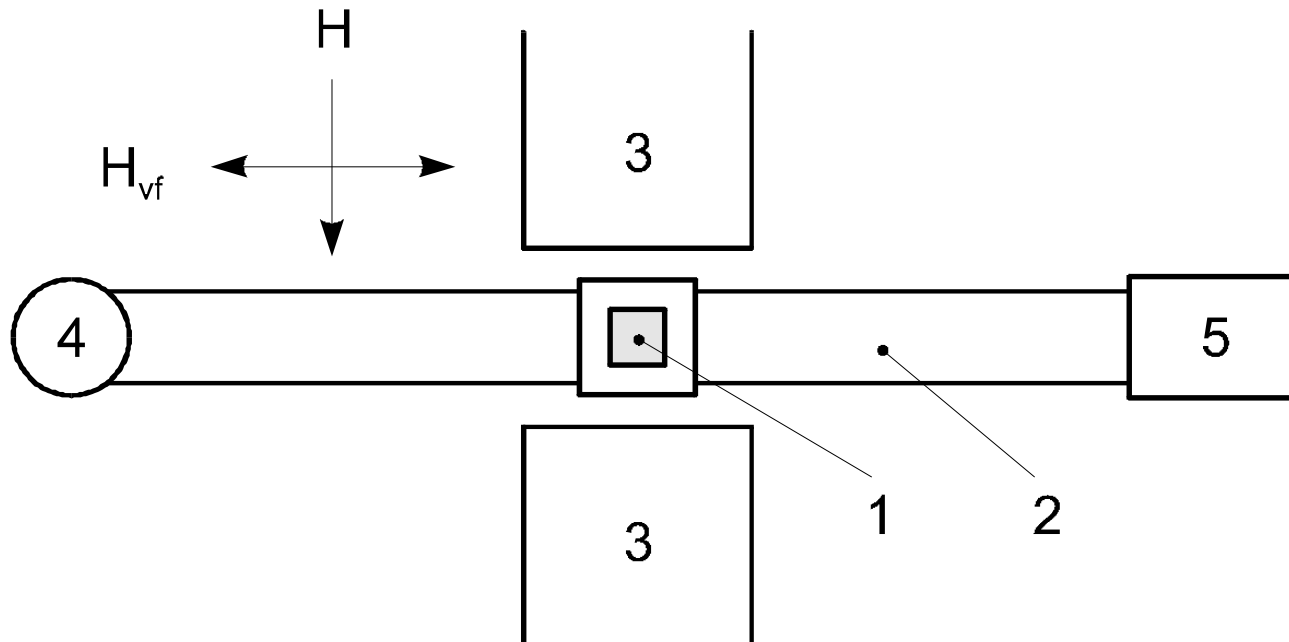
$$\Delta E = g_L \mu_B H$$

$g_L$  ... faktor spektrometrického štěpení

$\mu_B$  ... Bohrov magneton ( $\mu_B = 9,273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^{-2}$ )

$$E_h = hf = \Delta E$$

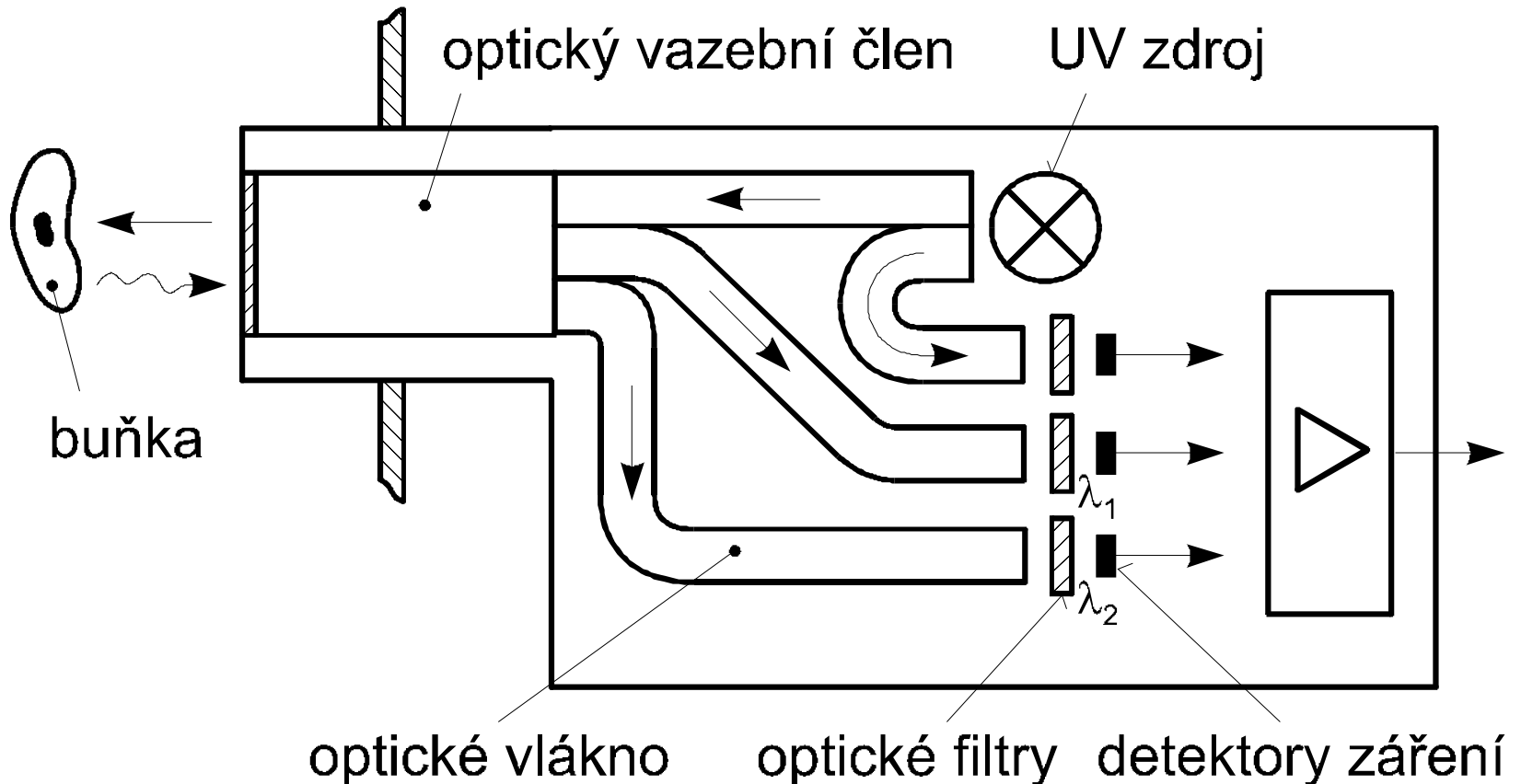
$$f = \frac{\Delta E}{h}$$



# Biosenzory

- Biochemické reakce receptoru (enzymy, bakterie...)
- Vyhodnocení: potenciometrické a amperometrické elektrody, optoel. fluorescenční senzory, ENFET

Fluorescenční biosenzor:



# Senzory vlhkosti plynu

## Veličiny:

Směšovací poměr

$$r = m_v / m_a$$

Měrná vlhkost

$$q = m_v / (m_v + m_a)$$

abs. vlhkost (hustota vodní páry)

$$d_v = m_v / V = \Phi'$$

abs. vlhkost sytého plynu ...  $\Phi''$

Relativní vlhkost

$$\varphi = \Phi' / \Phi''$$

jiná definice (z molárních zlomků)

$$U_w = \frac{x_v}{x_{vw}} * 100\% = \frac{\frac{n_v}{n_v + n_a}}{\frac{n_{vw}}{n_{vw} + n_a}}$$

Parciální tlak vodní páry

$e, p'$

Tlak nasycené vodní páry

$e_w, e_i, p''$

Teplota rosného bodu

$T_d, (r)_{p,T} = (r_w)_{p,T_d}$

Stavová rovnice  $\rightarrow$  
$$pV = nRTZ_v(T,p) = \frac{m_v}{M_v} RTZ_v(T,p)$$

pro id. plyn: 
$$p' = (e) = \frac{m_v}{M_v} \frac{RT}{V} = \frac{RT}{M_v} d_v = \frac{RT}{M_v} \Phi'$$

$M_v$  ... molární hm. vodní páry (0,018052 kg.mol<sup>-1</sup>)

$R$  ... molární plynová konst. (8,314510 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$T[K]$  ... termodynamická teplota

$Z_v$  ... kompresibilní faktor

$d_v = \Phi'$  ... absolutní vlhkost

$$\frac{p'}{p} = \frac{p'}{p' + p_s} = \frac{n_v}{n_v + n_a}$$

$p'$  ... parciální tlak vodní páry

$p_s$  ... parciální tlak suchého vzduchu

$p$  ... atmosferický tlak  $p = p' + p_s$

$$\varphi = \frac{\Phi'}{\Phi''} = U_w = \frac{x_v}{x_{vw}} = \frac{\frac{n_v}{n_v + n_a}}{\frac{n_{vw}}{n_{vw} + n_a}} = \frac{p'}{p''}$$



Tab. 1,3-9 Nasycený vlhký vzduch

( $p^*$  parciální tlak syté vodní páry,  $\rho^*$  hustota syté vodní páry při tlaku  $p^*$ ,  $x^*$  vodní obsah nasyceného vzduchu  $i_{1+x}$  entalpie (1 +  $x^*$ ) kg nasyceného vlhkého vzduchu

$t$ °C	$10^{-5} p^*$ Pa	$10^3 \rho^*$ kg m <sup>-3</sup>	$x^*$ kg kg <sup>-1</sup>	$i''_{1+x}$ kJ kg <sup>-1</sup>
0	0,006 1	4,84	0,003 90	9,71
1	0,006 6	5,20	0,004 20	11,47
2	0,007 1	5,57	0,004 51	12,90
3	0,007 6	5,96	0,004 85	15,11
4	0,008 1	6,37	0,005 20	17,00
5	0,008 7	6,80	0,005 58	18,84
6	0,009 3	7,26	0,005 98	20,98
7	0,010 0	7,76	0,006 42	23,11
8	0,010 7	8,28	0,006 88	25,29
9	0,011 5	8,83	0,007 36	27,51
10	0,012 3	9,40	0,007 88	29,85
11	0,013 1	10,03	0,008 44	32,24
12	0,014 0	10,67	0,009 02	34,75
13	0,015 0	11,38	0,009 64	37,30
14	0,016 0	12,05	0,010 30	40,03
15	0,017 1	12,83	0,011 00	42,71
16	0,018 1	13,66	0,011 74	45,64
17	0,019 4	14,49	0,012 54	48,57
18	0,020 6	15,36	0,013 37	51,92
19	0,022 0	16,29	0,014 25	55,27
20	0,023 3	17,3	0,015 19	58,62
21	0,024 9	18,3	0,016 18	61,97
22	0,026 5	19,4	0,017 24	65,73
23	0,028 1	20,6	0,018 33	69,50
24	0,029 8	21,8	0,019 51	73,69
25	0,031 7	23,0	0,020 77	77,88
26	0,033 6	24,4	0,022 09	82,1
27	0,035 7	25,8	0,023 47	86,7
28	0,037 8	27,2	0,024 93	91,7
29	0,040 0	28,7	0,026 49	96,7

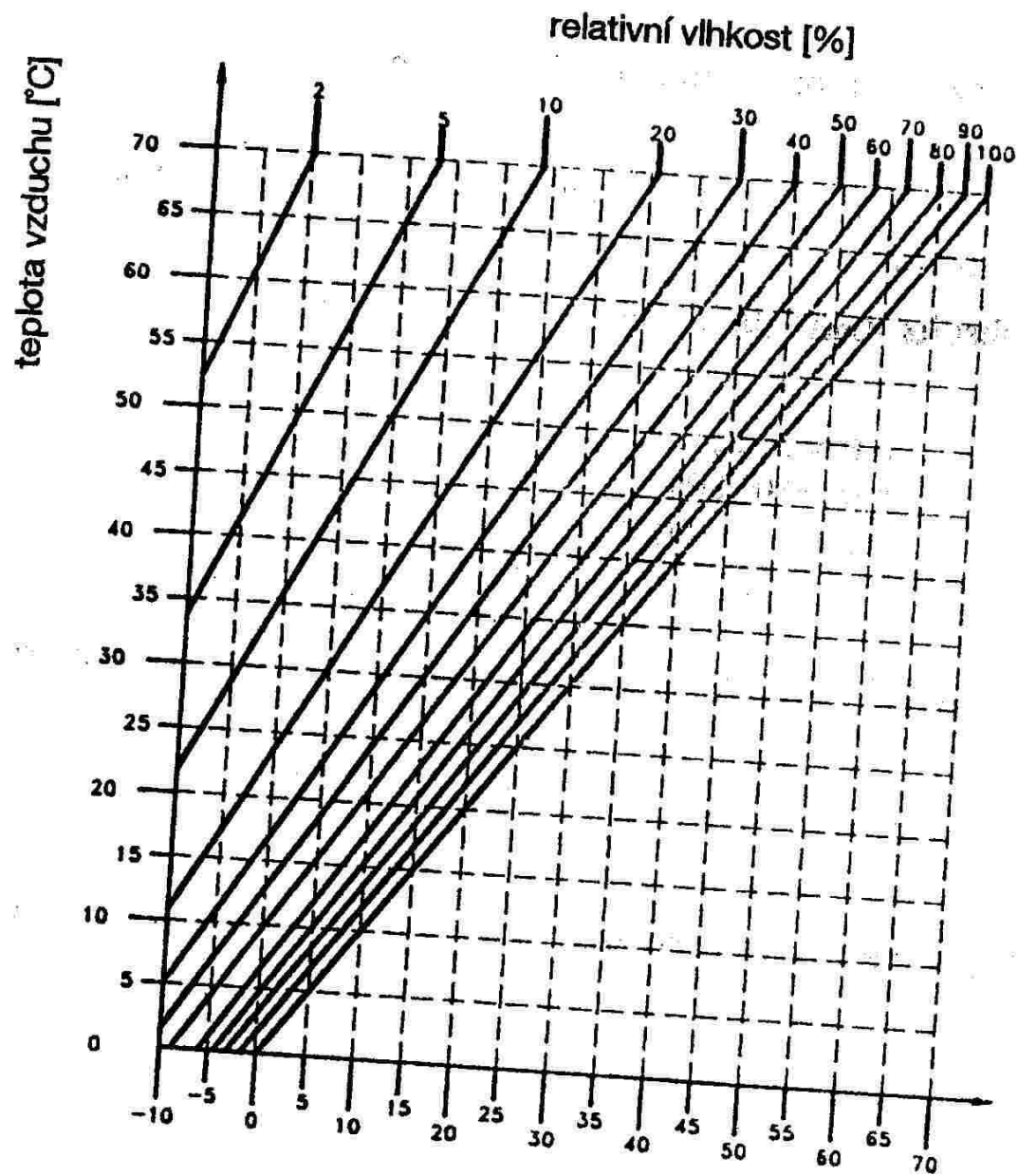
$t$ °C	$10^{-5} p^*$ Pa	$10^3 \rho^*$ kg m <sup>-3</sup>	$x^*$ kg kg <sup>-1</sup>	$i''_{1+x}$ kJ kg <sup>-1</sup>
30	0,042 5	30,4	0,028 14	101,7
31	0,044 9	32,0	0,029 88	107,2
32	0,047 6	33,8	0,031 69	113,0
33	0,050 3	35,7	0,033 64	118,9
34	0,053 2	37,6	0,035 69	125,2
35	0,056 2	39,6	0,037 9	131,9
36	0,059 4	41,8	0,040 1	139,0
37	0,062 8	44,0	0,042 5	146,1
38	0,066 3	46,3	0,045 1	153,7
39	0,069 9	48,8	0,047 8	161,6
40	0,073 8	51,2	0,050 6	170,0
41	0,077 8	53,8	0,053 6	178,8
42	0,082 0	56,5	0,056 8	188,4
43	0,086 4	59,5	0,060 1	198,0
44	0,091 0	62,5	0,063 7	208,5
45	0,095 8	65,5	0,067 4	218,6
46	0,100 9	68,5	0,071 4	230,3
47	0,106 1	71,9	0,075 5	242,4
48	0,111 6	75,8	0,079 9	254,6
49	0,117 4	79,4	0,084 6	268,0
50	0,123 4	83,0	0,089 5	281,8
51	0,129 7	86,7	0,094 7	296,4
52	0,136 2	91,0	0,100 3	312,3
53	0,143 0	95,3	0,106 1	328,2
54	0,150 1	99,7	0,112 3	345,8
55	0,155 5	104,3	0,118 9	364,3
56	0,165 1	108,9	0,125 9	384,8
57	0,173 1	113,8	0,133 3	404,0
58	0,181 5	118,9	0,141 2	425,8
59	0,190 2	124,4	0,149 5	448,8
60	0,199 2	130,1	0,158 5	473,1

PŘÍLOHA IV

Nasycený vlhký vzduch  
při tlaku  $p = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

*maršal*

Teplota $\vartheta [^{\circ}\text{C}]$	Tlak $p [\text{Pa}]$	Hustota $\rho [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	Měrná vlhkost $\chi [-]$	Teplota $\vartheta [^{\circ}\text{C}]$	Tlak $p [\text{Pa}]$	Hustota $\rho [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	Měrná vlhkost $\chi [-]$
- 5	401,092	1,315	0,00247	25	3166,567	1,171	0,0200
- 4	436,788	1,310	0,00269	26	3359,758	1,166	0,0214
- 3	475,426	1,306	0,00294	27	3563,737	1,161	0,0226
- 2	517,203	1,301	0,00319	28	3778,502	1,156	0,0240
- 1	562,117	1,295	0,00347	29	4004,055	1,151	0,0256
0	610,758	1,290	0,00378	30	4241,376	1,146	0,0272
1	656,457	1,285	0,00407	31	4491,446	1,141	0,0288
2	705,392	1,281	0,00437	32	4753,283	1,136	0,0306
3	757,368	1,275	0,00470	33	5028,850	1,131	0,0325
4	812,873	1,271	0,00503	34	5318,146	1,126	0,0344
5	871,811	1,266	0,00540	35	5622,152	1,121	0,0366
6	934,574	1,261	0,00579	36	5939,888	1,116	0,0388
7	1001,259	1,256	0,00621	37	6274,295	1,111	0,0411
8	1072,063	1,251	0,00665	38	6625,392	1,107	0,0345
9	1147,280	1,247	0,00713	39	6991,161	1,102	0,0460
10	1227,106	1,242	0,00763	40	7374,601	1,097	0,0488
11	1311,738	1,237	0,00805	41	7776,673	1,091	0,0517
12	1401,468	1,232	0,00875	42	8198,359	1,086	0,0548
13	1496,593	1,228	0,00935	43	8638,678	1,081	0,0580
14	1597,405	1,223	0,00997	44	9099,591	1,076	0,0613
15	1704,004	1,218	0,0106	45	9582,078	1,070	0,0650
16	1316,878	1,214	0,0114	46	10085,16	1,065	0,0689
17	1936,323	1,208	0,0121	47	10611,78	1,059	0,0728
18	2012,338	1,204	0,0129	48	11161,93	1,054	0,0770
19	2195,709	1,200	0,0138	49	11735,62	1,048	0,0815
20	2336,925	1,195	0,0147	50	12334,80	1,043	0,0862
21	2485,005	1,190	0,0156				
22	2641,912	1,185	0,0166				
23	2807,644	1,181	0,0177				
24	2982,202	1,176	0,0188				



Obr.11.1

to suší bad

# Sorpční senzory vlhkosti

Změna fyz-chem. vlastností materiálů – rovnovážný stav adsorpce a desorpce molekul vody z vodní páry

- **Odporové (ellytické) senzory**

- závislost elektrolytické vodivosti na adsorbované vodě

- **Mikroelektronické kapacitní resp. odporové senzory**

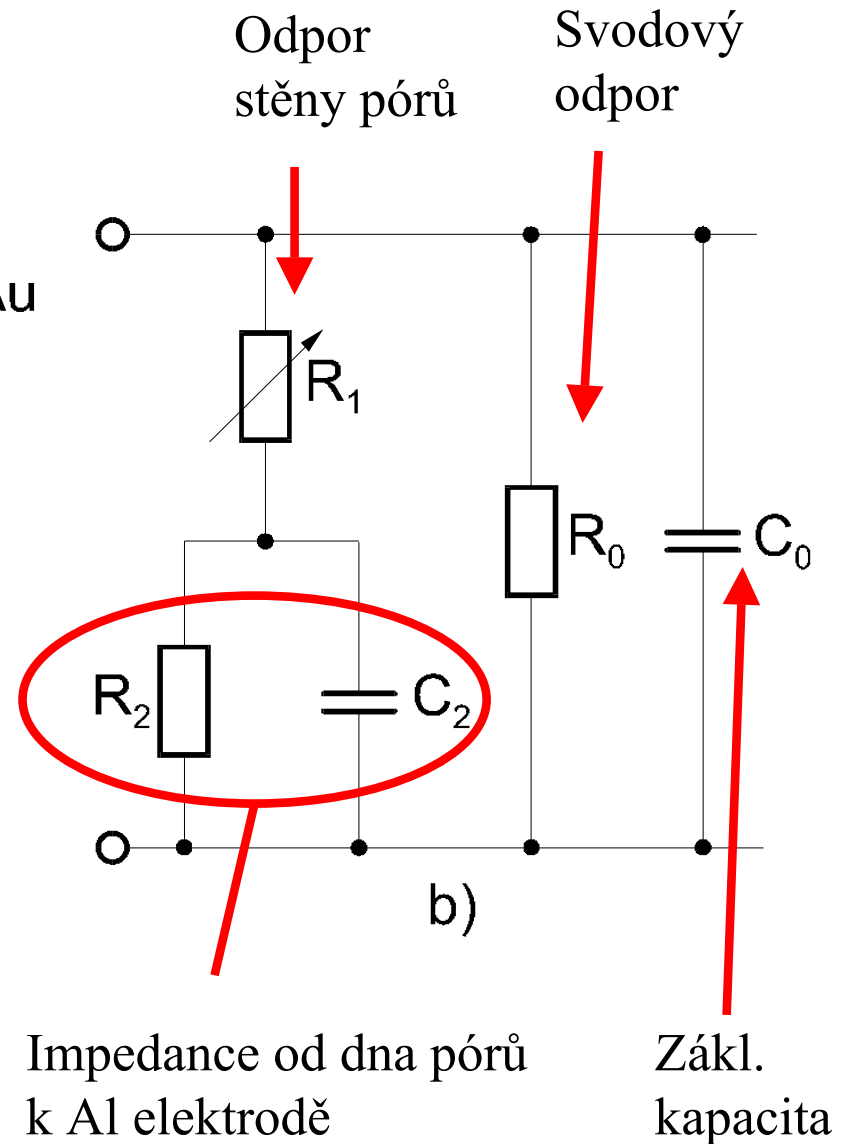
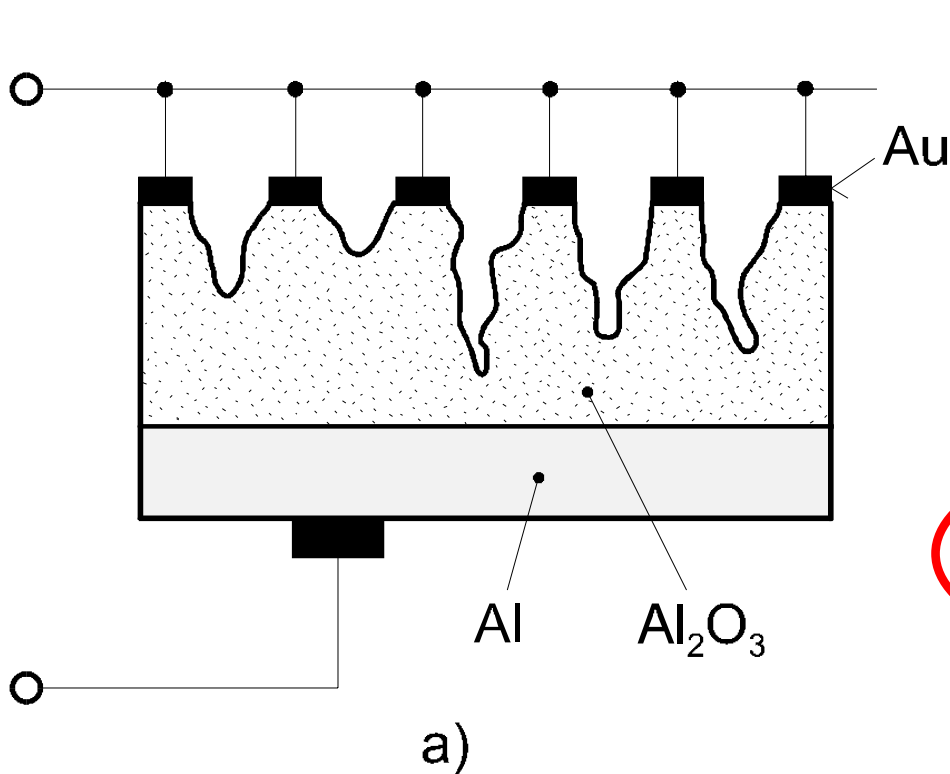
- závislost impedance sorpčního materiálu na relativní nebo absolutní vlhkosti okolního plynu

- **Polovodičový MOS senzor**

- adsorpce v citlivé vrstvě PEO (polyetylenoxid), v níž jsou uloženy dvě hřebenově uspořádané elektrody

# Sorpční senzory vlhkosti

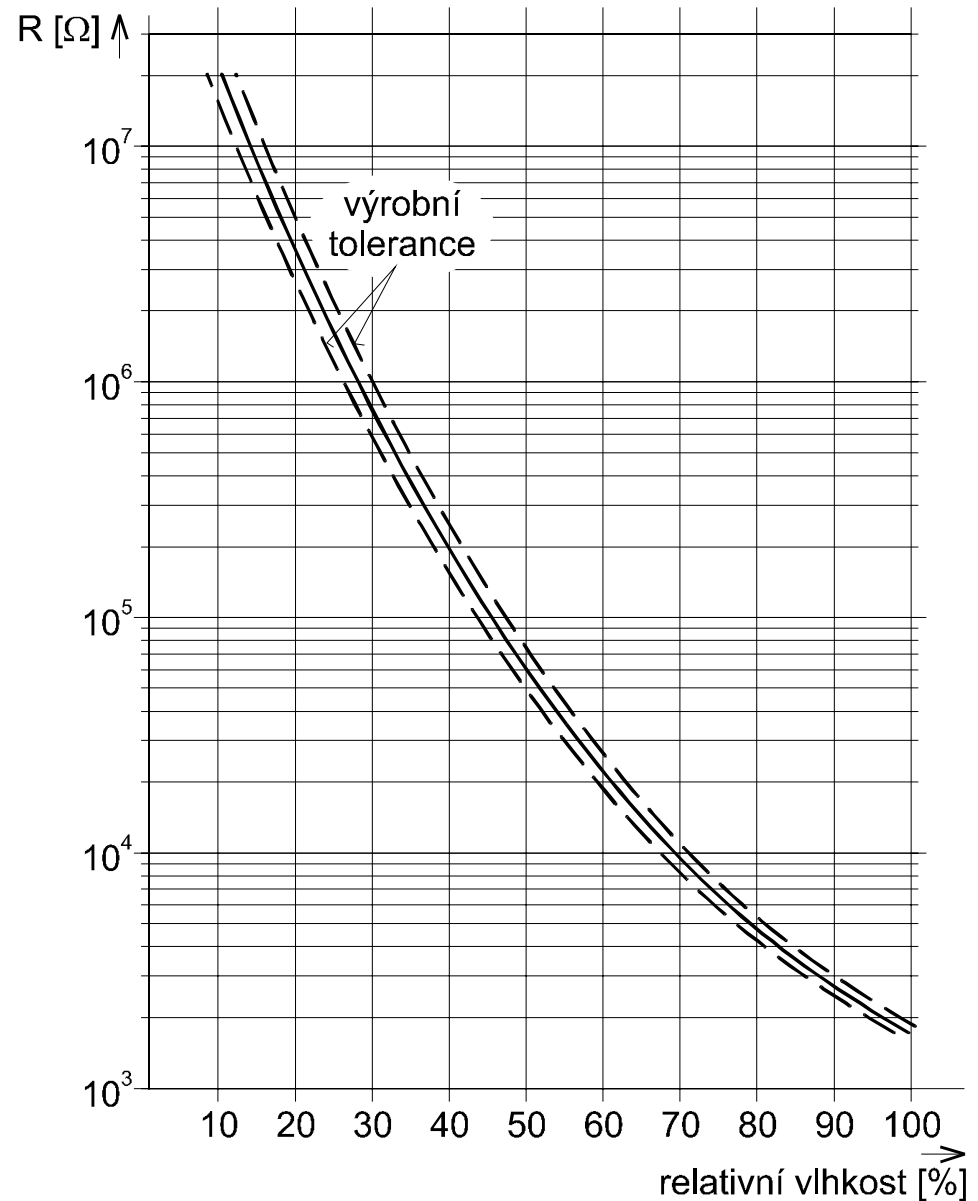
## Odporový senzor vlhkosti



# Sorpční senzory vlhkosti

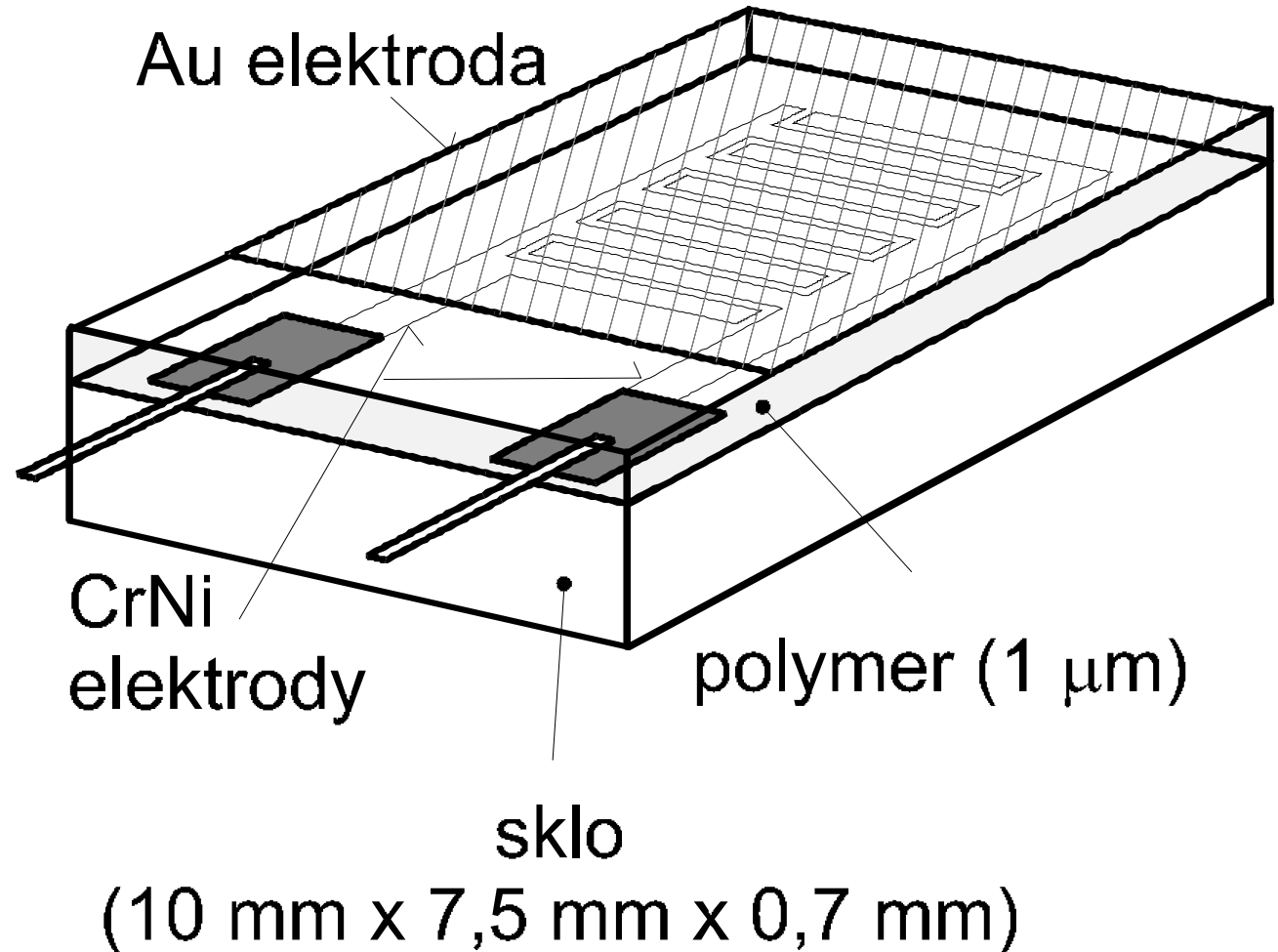
## Odporový senzor vlhkosti

BULK SENZOR  
(odporový senzor  
vyrobený z polymeru,  
k adsorpci dochází  
v celém objemu -  
- tzv. bulk effect.



# Sorpční senzory vlhkosti

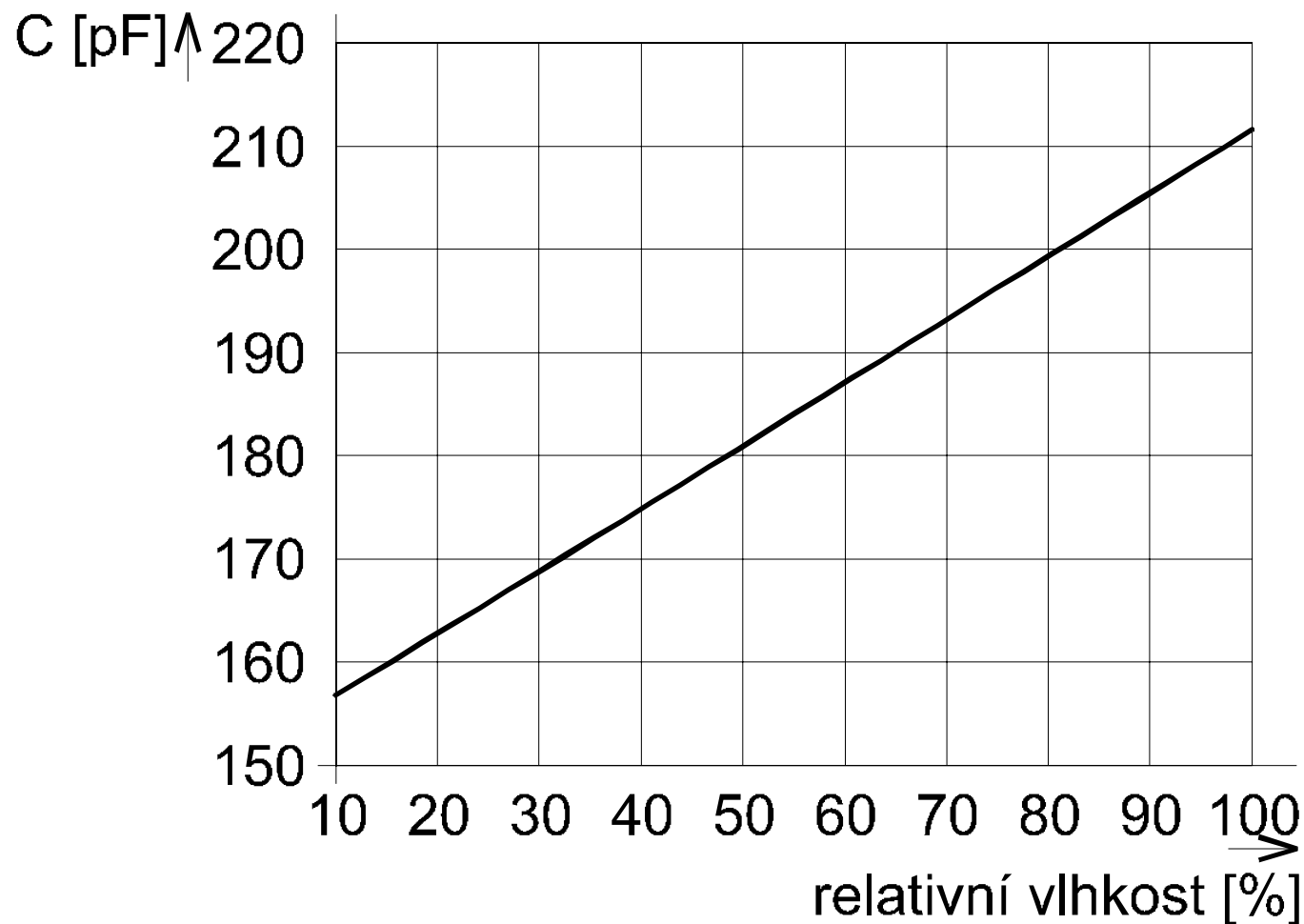
## Kapacitní senzor vlhkosti



Senzor je tvořen kondenzátorem, jehož dielektrikum je z hydroskopického materiálu. Kapacita senzoru je funkcí relativní vlhkosti.

# Sorpční senzory vlhkosti

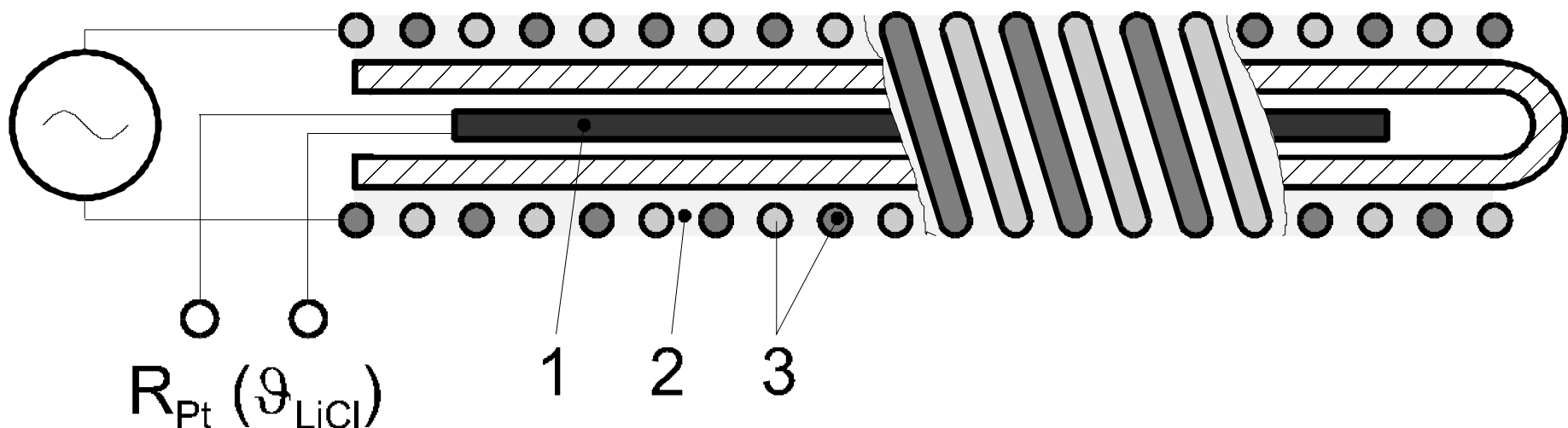
## Kapacitní senzor vlhkosti





# Absorpční LiCl senzory vlhkosti

Termodynamický jev – parc.  $p$  vodní páry nad roztokem solí  $< p$  nad čistou vodou



- 1...Pt senzor
- 2...tkanina
- 3...elektrody (bifilárně vinuté)

☹ Provozní nevýhody (stále zapnutý, nutnost doplňování roztoku)

# Psychrometr

mokrý + suchý senzor  $\rightarrow$  parciální tlak páry  $\rightarrow$  relativní vlhkost

$$e(\vartheta) = e_w(\vartheta_m) - A \cdot p(\vartheta - \vartheta_m)$$

$e(\vartheta)$  ... parc. tlak páry při teplotě  $\vartheta$

$e_w$  ... tlak syté vodní páry při teplotě  $\vartheta_m$

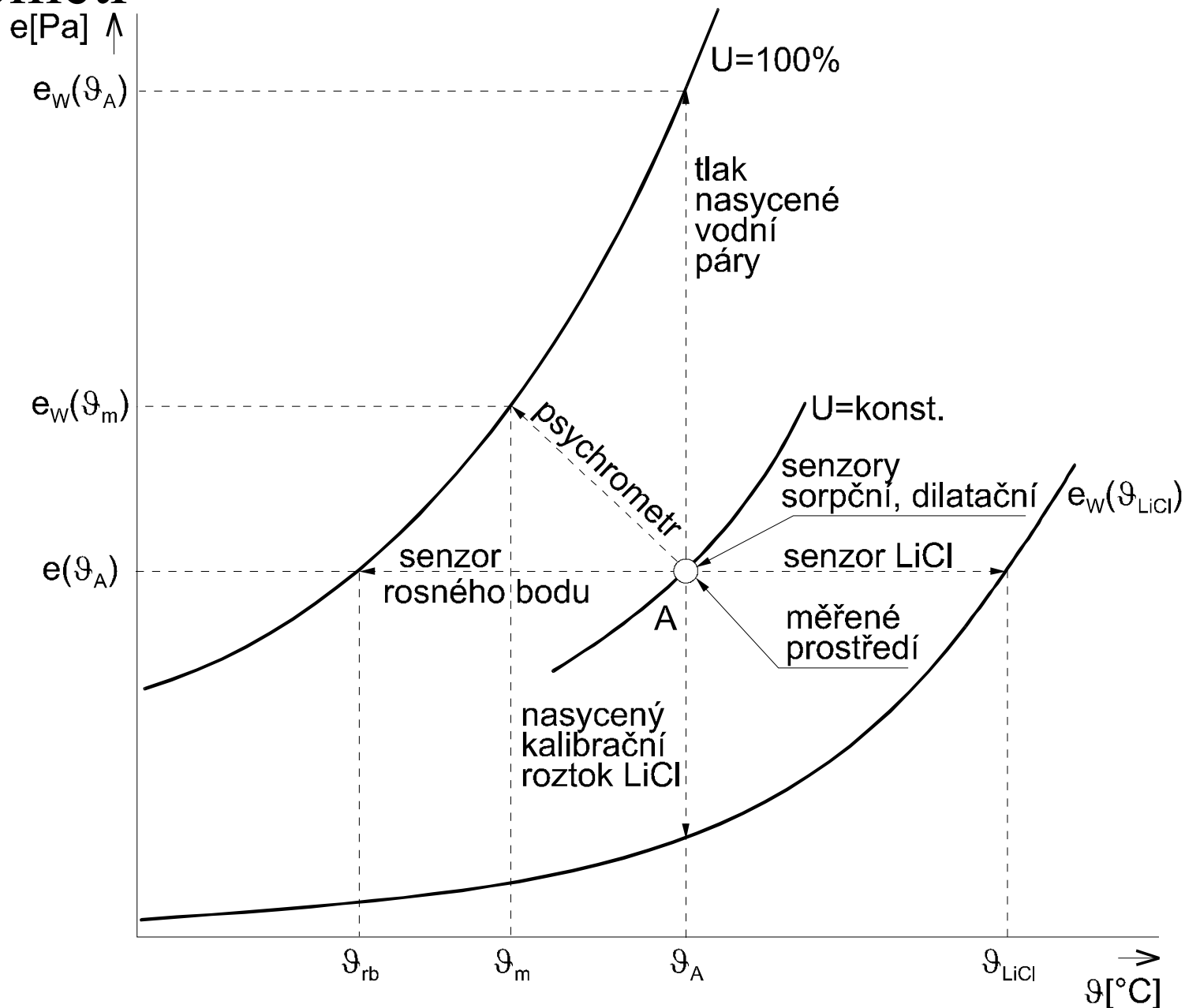
$A$  ... psychrometrický součinitel

$6,56 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  pro  $v > 2 \text{ m/s}$

$(\vartheta - \vartheta_m)$  ... psychrometrický rozdíl teplot

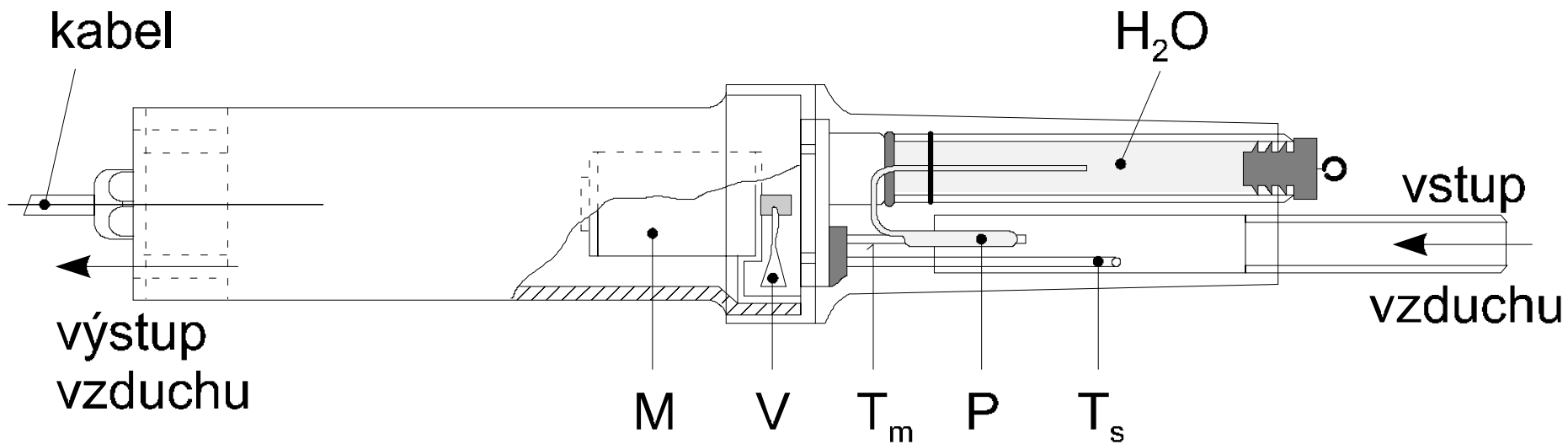
# Psychrometr

Diagram  
vlhkého  
vzduchu

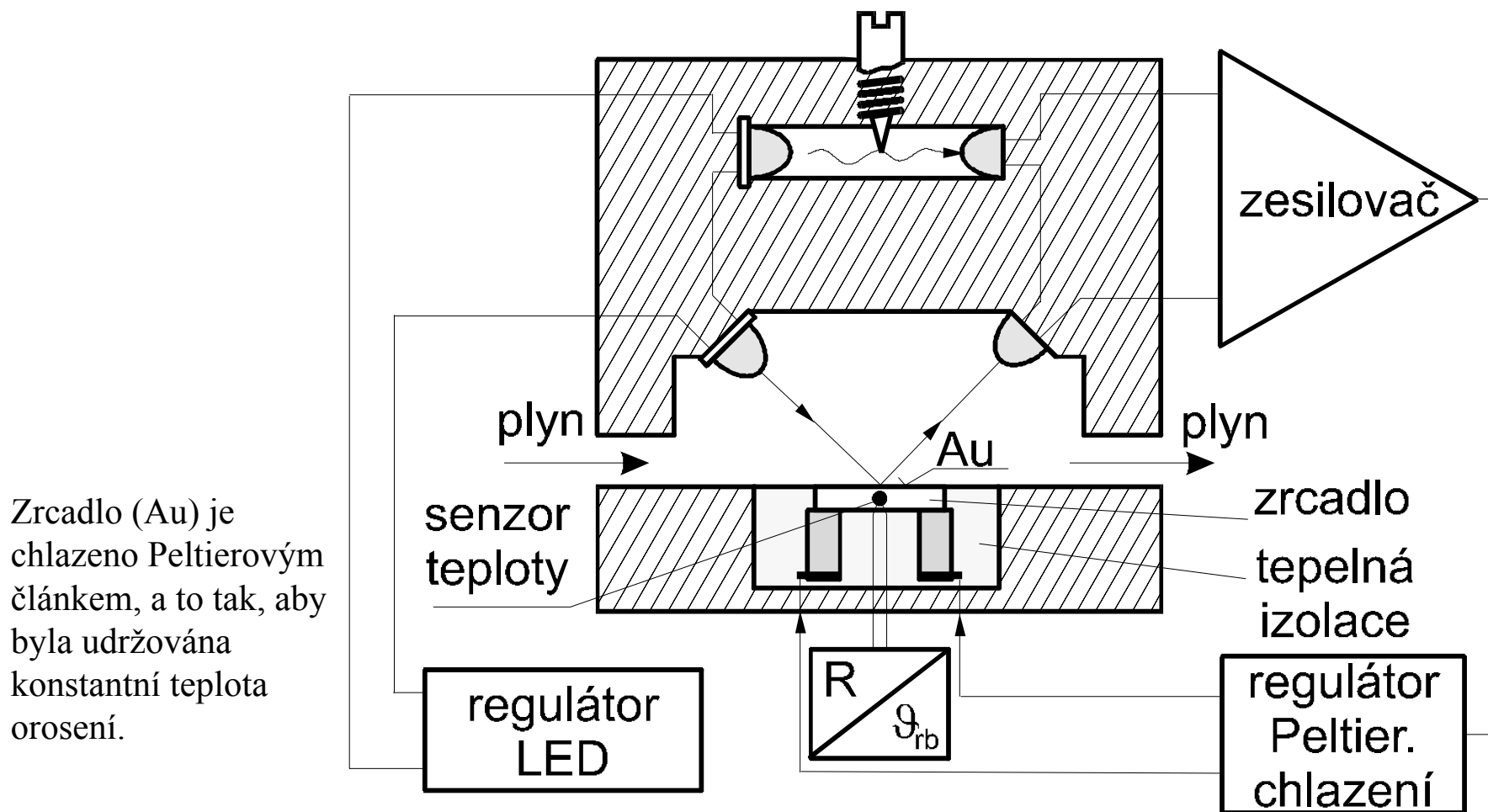


# Psychrometr

## Psychrometrický senzor



# Zrcadlové senzory teploty rosného bodu



# **6" Circular Chart Temperature, Humidity, Dewpoint Recorder**

**Relative humidity range: 0-100%**  
**Relative humidity accuracy:  $\pm 3\%$**   
**Dewpoint range: 0 to 50°C**  
**Dewpoint accuracy:  $\pm 1^\circ\text{C}$**



# Vlhkoměr TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy)

Beerův zákon:  $I_0/I = k \cdot l \cdot N$

$I$ , ( $I_0$ ).. intenzita na (mimo) frekvenci absorpční čáry vody,  $k$ .. konstanta,  
 $l$ .. dráha paprsku,  $N$  ..počet molekul vody

výhody:

jen jeden paprsek

jeden zdroj

jeden detektor

-> bez kalibrace

rozlišení ppb

