MĚŘENÍ KONCENTRACE

Účel měření koncentrace:

- informace o složení surovin, meziproduktů či finálních výrobků
- informace pro řízení technologického procesu
- zajištění kontroly ovzduší v pracovních prostorech
  - nebezpečné koncentrace výbušných plynů
  - výskyt toxických látek

Měřicí systémy pro zjišťování chemického složení

- **samočinné analyzátory**
  - využívají celé řady principů
  - důležitou součástí analyzátoru je **chemický senzor**
- **analyzátory na principu fyzikálním**
  - měří fyzikální veličinu, která má definovaný vztah k analyzované látce
  - hodnota fyzikální veličiny je pak funkcí chemického složení
- **analyzátory na principu fyzikálně-chemickém**
  - využívají sledování fyzikálních jevů provázejících chemickou reakci, které se účastní určovaná látka

1

Statické a dynamické vlastnosti analyzátorů

- **přesnost analyzátorů plynů**

  přesnost ovlivňují:
  - stavové veličiny (především teploty a tlaku)
  - koncentrace doprovodných složek
  - průtok analyzovaného vzorku
  - napětí či proud napájecí senzor
- **selektivita**
  - schopnost analyzátoru rozlišit měřenou složku od ostatních složek směsi
- **celková chyba analyzátoru**
  - zahrnuje proměnné vlivy okolí, tj. teplotu, tlak, složení nosného plynu, proměnný průtok, základní chybu analyzátoru a chybu připojeného měřicího přístroje
- **dynamické vlastnosti analyzátorů**
  - kromě časové konstanty T_{63} se používá i doby t_{50} a t_{90} (doba, za kterou dosáhne údaj analyzátoru 50 % resp. 90 % odezvy na skokovou změnu koncentrace)
  - je nutno brát v úvahu i dopravní zpoždění vzniklé při transportu vzorku

2

ANALYZÁTORY KAPALIN

MĚŘENÍ HUSTOTY KAPALIN

- hustota je vlastnost aditivní
- pokud nenastává objemová kontrakce a nedochází k chemickým změnám, lze hustotu směsi vypočítat podle směšovacího pravidla
- má-li se měření hustoty využít pro stanovení složení směsi, musí se hustoty složek dostatečně lišit
- poněvadž hustota není vlastnost selektivní, je metoda vhodná pro měření binárních směsí
- automatické hustoměry patří k nejjednodušším a nejlevnějším přístrojům

3

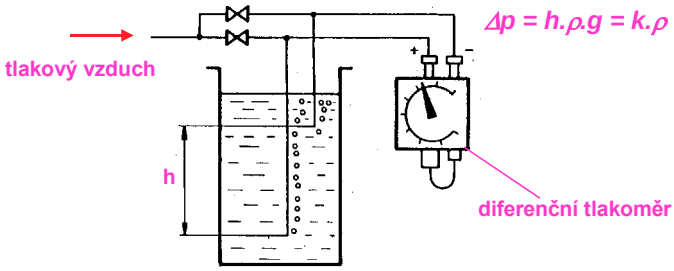
Hustoměry na principu vážení

- vychází z **definice hustoty**
- hlavní součástí je **měřicí trubice tvaru U**, kterou protéká měřená kapalina
- měřicí trubice je připojena pružnými spojkami s přívodem a odvodem a je **otočně zavěšena**
- při vážení se používá **elektromagnetického způsobu kompenzace tíhového působení**

4

Hustoměry hydrostatické

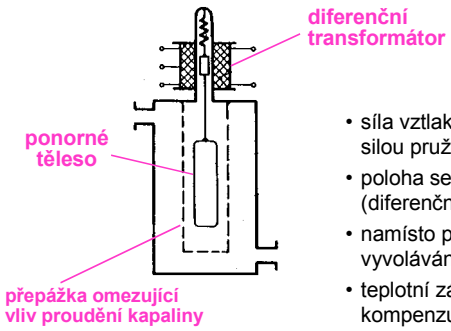
- využívají závislosti hydrostatického tlaku na hustotě: $p = h.\rho.g$
- při zachování konstantní výšky h je hydrostatický tlak přímo úměrný hustotě
- nejčastěji se používá uspořádání s probubláváním měřené kapaliny:



5

Hustoměry vztlakové

- využívají Archimedova zákona
- jednodušší přístroje pracují na principu areometru
  - skleněný plovák se zatavenou železnou tyčinkou
  - poloha plováku se snímá indukčním vysílačem
- provozní přístroje užívají zcela ponořeného ponorného tělesa



- síla vztlaku je v rovnováze s direktivní silou pružiny
- poloha se snímá indukčním snímačem (diferenční transformátor
- namísto pružiny může být direktivní síla vyvolávána elektromagneticky
- teplotní závislost hustoty se kompenzuje elektronicky

6

MĚŘENÍ VISKOZITY

Aplikace, kde se **využívá měření viskozity k řízení procesu**:

- výroba lepidel, barev a laků
- výroba olejů
- výroba farmaceutických a kosmetických přípravků
- výroba potravinářských produktů
- zjišťování konzistence látek

Kontinuálně pracující viskozimetry:

- **průtokové** (kapilární)
- **rotační a vibrační**
- **tělískové**

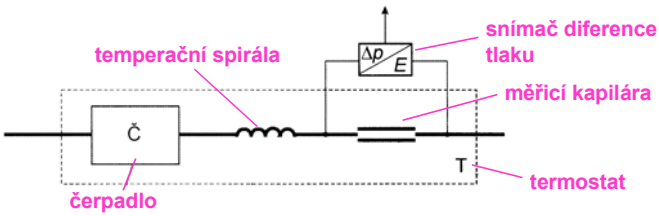
7

Kapilární průtokové viskozimetry

- přístroj pracuje na principu Hagen-Poiseuillova zákona

$$\eta = \frac{\pi . r^4 . g}{8 . l . Q_V} \cdot \Delta p$$

η - dynamická viskozita
r, l - poloměr a délka kapiláry
Q_V - objemový průtok
Δp - rozdíl tlaků



- měří se tlaková ztráta na kapiláře při konstantním průtoku a konstantní teplotě
- vhodný snímač diference tlaku poskytuje elektrický signál

8

Viskozimetry rotační a vibrační

- jsou založeny na měření odporu, který klade měřené prostředí otáčivému či kmitavému pohybu tělesa
- pro moment síly M vyvolávaný třením tělesa v kapalině platí v ustáleném stavu:

$$M = K . \omega . \eta$$

η - dynamická viskozita
K - konstanta
ω - úhlová rychlost

- měření viskozity se převádí buď na měření momentu síly při konstantní úhlové rychlosti nebo na měření otáček při konstantním momentu síly

Viskozimetr s konstantními otáčkami

- rotační těleso vhodného tvaru (válec, kotouč) ponořené do kapaliny
- **těleso je poháněno synchronním motorkem** prostřednictvím spojky tvořené kalibrovanou pružinou
- **deformace pružiny je úměrná viskozitě**
- velikost deformace je převedena na elektrický analogový či digitální výstup

9

Vibrační viskozimetr

- kmitající element
- vyhodnocuje se např. **amplituda vibrující tyčinky** ponořené v měřené kapalině
- moderní přístroje jsou vybaveny automatickou kompenzací vlivu teploty

Tělískové viskozimetry

- **měření času padající kuličky** nebo pístu či stoupající bubliny ve svislé či šikmé trubici
- časový interval pro danou vzdálenost je úměrný viskozitě kapaliny
- proces měření se **periodicky opakuje**

10

REFRAKTOMETRY

- index lomu je obecně funkcí kvalitativního i kvantitativního složení prostředí
- mezi hustotou ρ a indexem lomu n platí vztah:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = r \cdot \rho$$

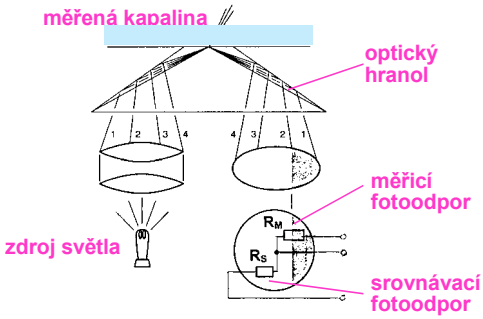
r - specifická refrakce

- specifická refrakce je charakteristickou veličinou pro danou látku
- refraktometrie se využívá pro kontinuální měření koncentrace látek v řadě chemických a potravinářských výrob (petrochemie, výroba lihu, výroba cukru apod.)
- hodnoty indexu lomu lze změřit na základě změny úhlu lomu při průchodu paprsku rozhraním dvou prostředí na základě úplného vnitřního odrazu a měření mezního úhlu

11

Refraktometr na principu mezního úhlu

- poloha rozhraní světla a stínu je funkcí indexu lomu a tedy i složení měřeného média

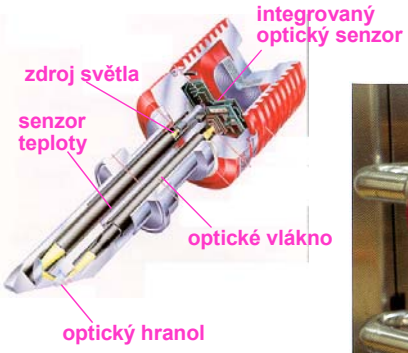


- poloha rozhraní je detekována speciálním senzorem
- při pohybu světelného rozhraní se mění hodnota odporu měřicího fotoodporu
- moderní systémy používají jako senzoru řady fotodiod integrovaných na měřicím čipu
- měřený signál je zpracován elektronickými obvody přístroje

12

Provedení provozního refraktometru

- procesní refraktometr firmy K-PATENTS
- umožňuje měření přímo na technologické aparatuře
- je vybaven inteligentním převodníkem signálu



Instalace provozního refraktometru:

12

TURBIDIMETRY A NEFELOMETRY

- využívá se rozptylu světla při průchodu světelných paprsků kapalinou, která obsahuje jemné rozptýlené nerozpuštěné částice (suspenze, koloidní disperze)
- k rozptylu světla dochází do všech směrů
- intenzita procházejícího světla se zmenšuje v závislosti na koncentraci suspendovaných částic
- přístroje vyžadují individuální kalibraci
  (Lambert-Beerův zákon má u těchto aplikací omezenou platnost)

Koncentraci suspendovaných částic lze zjišťovat:

TURBIDIMETREM

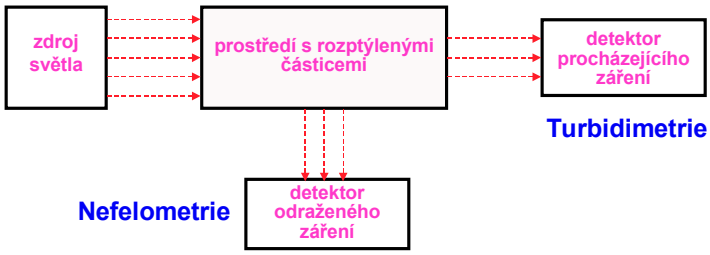
- měřením **světelného toku po průchodu prostředím** ve směru dopadajícího světelného toku ze zdroje

NEFELOMETREM

- měřením **světelného toku, který je částicemi odražen** kolmo nebo pod určitým úhlem na směr dopadajícího paprsku

14

Schéma turbidimetru a nefelometru



Aplikační možnosti:

- měření zákalu při výrobě nápojů (pivo, víno, ovocné šťávy)
- kontrola funkce filtrů v úpravnách vody
- sledování kvality zdrojů pitné vody
- měření sedimentujících látek v odpadních vodách
- měření koncentrace suspenzí
  (např. koncentrace biomasy ve fermentačním médiu)

15

ELEKTROLYTICKÁ VODIVOST

- konduktometrické senzory jsou založené na měření elektrolytické vodivosti roztoků
- senzory jsou velmi citlivé, umožňují měření v širokém koncentračním rozmezí
- v klasickém uspořádání se skládá senzor ze dvou elektrod ponořených do roztoku

$$G = \gamma \cdot \frac{S}{l}$$

G - elektrická vodivost
S, l - plocha a vzdálenost elektrod
γ - měrná elektrická vodivost

- měrná elektrická vodivost je funkcí teploty a pro roztoky o nižších koncentracích je možno závislost vyjádřit vztahem:

$$\gamma_t = \gamma_0 \left[1 + \beta_1 (t - t_0) + \beta_2 (t - t_0)^2 \right]$$

β_1, β_2 - teplotní koeficienty vodivosti
γ_τ, γ_0 - vodivost při teplotě t a t_0

16

Provozní vodivostní snímače

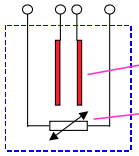
- **kontaktní snímače**
- **bezelektrodové snímače**

- měřicí obvod je napájen střídavým proudem o kmitočtu (50 až 5000) Hz
- snímač obsahuje i odporový teploměr pro kompenzaci teplotní závislosti

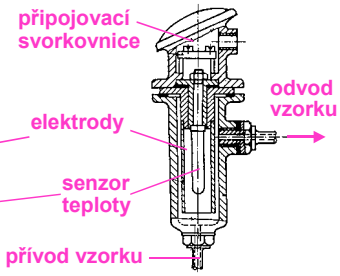
Kontaktní snímače:

- ponorného typu
- průtočného typu

Schéma vodivostního snímače:



Průtočný vodivostní snímač:



- plocha elektrod a jejich vzdálenost určuje elektrodovou konstantu snímače
- souvisí s volbou měřicího rozsahu

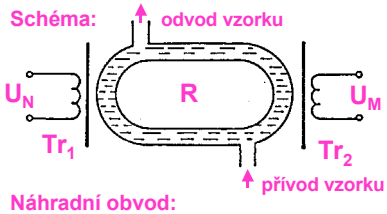
Nevýhody kontaktních snímačů:
- znečišťování elektrod
- nutnost přizpůsobení snímače pro daný měřený roztok

17

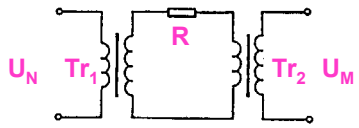
Bezelektrodové vodivostní snímače

Princip bezelektrodového měření vodivosti

Schéma:



Náhradní obvod:



- proud závitem nakrátko:

$$I = \frac{E_1}{R} \qquad E_1 = k_1 \cdot U_N$$

- výstupní napětí je úměrné protékajícímu proudu:

$$U_M = k_2 \cdot I = k_2 \cdot \frac{E_1}{R}$$

- výstupní napětí je úměrné i vodivosti měřené kapaliny:

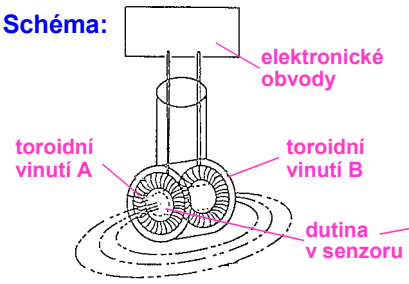
$$U_M = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{U_N}{R} = K \cdot \frac{1}{R}$$

- měření je nezávislé na kmitočtu
- provozní snímač vyžaduje obvod pro teplotní kompenzaci
- nevadí přítomnost látek znečišťujících elektrody

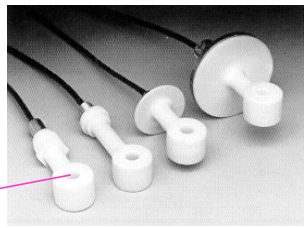
18

Bezelektrodový vodivostní senzor

Schéma:



Provedení:



- toroidní vinutí A je napájeno střídavým napětím
- v měřeném roztoku je indukován střídavý proud, který prochází dutinou senzoru a indukuje výstupní napětí v toroidním vinutí B
- velikost indukovaného proudu je funkcí vodivosti roztoku

Aplikační možnosti:
- kontrola čistoty vod (napájení kotlů, kondenzát, odpadní vody)
- měření koncentrace solí a dalších rozpuštěných látek
- kontrola výroby kyselin, čpavku apod.
- v potravinářském průmyslu k řízení rafinačních procesů

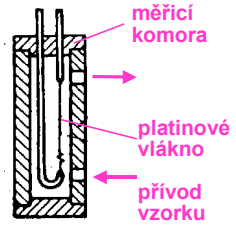
19

ANALYZÁTORY PLYNŮ

TEPELNĚ-VODIVOSTNÍ SENZORY

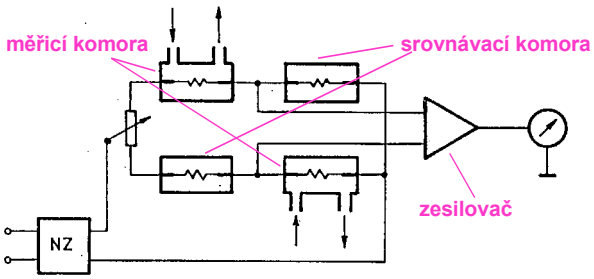
- tepelná vodivost patří k vlastnostem, které charakterizují čisté plyny
- z molekulárně-kinetické teorie plyne, že tepelná vodivost plynu je tím větší, čím menší je průměr molekuly a čím vyšší je teplota a měrné teplo plynu
- tepelnou vodivost směsi plynů, které spolu navzájem nereagují, lze vypočítat přibližně podle směšovacího pravidla (existuje řada odchylek a v některých případech závislost vykazuje extrém)

Měřicí zařízení:
- komora válcového tvaru
- v ose komory je platinové vlákno elektricky vyhřívané na teplotu (100 až 150) °C
- 2 měřicí a srovnávací komory jsou zapojeny do Whetstoneova můstku
- při změně tepelné vodivosti směsi dochází ke změně v odvodu tepla z měřicího vlákna
- vyhodnocuje se změna elektrického odporu



20

Měřicí můstek tepelně-vodivostního senzoru



Měřicí a srovnávací elementy:
- **kovová vlákna** z Pt či W
- **vyhřívané termistory**

Aplikační možnosti:
- analýza dvousložkových či pseudobinárních směsí (vodík-dusík, vodík-kyslík, methan-vzduch, oxid siřičitý-vzduch)
- minimální měřicí rozsahy pro objemové koncentrace v desetinách %
- jako detektor v plynových chromatografech (nosný plyn vodík či helium)

21

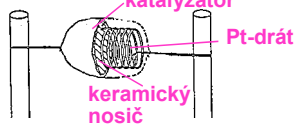
SENZORY NA PRINCIPU KATALYTICKÉHO SPALOVÁNÍ

Princip: měření tepelného zabarvení při spalovací reakci na katalyzátoru

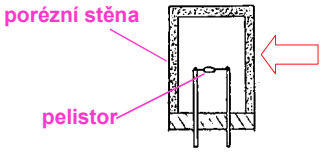
Nejčastěji používaný senzor: **pelistor**

- kalorimetrický senzor
- koncentrace plynu je měřena na základě množství tepla uvolněného při řízené spalovací reakci

Pelistor:



Měřicí komora s pelistorem:



spalitelná látka
⇩
difúze do měřicí komory
⇩
katalytická spalovací reakce
⇩
uvolněné teplo
⇩
zvýšení teploty měřicího elementu
⇩
zvýšení elektrického odporu
⇩
zpracování elektrického signálu

2

Charakteristické vlastnosti pelistorových senzorů

aplikace:

- měření koncentrace hořlavých plynů a par ve vzduchu
- zabezpečovací analyzátory (signalizace nebezpečí výbuchu)
- měřicí rozsah 0 až 100 % dolní meze výbušnosti

výhody:

- jednoduchost provedení při dostatečné citlivosti
- selektivita k hořlavým látkám jako celku
- příznivé dynamické vlastnosti
- vysoká životnost senzoru (5 let i více)
- provozní spolehlivost při trvalém provozu
- nízké nároky na obsluhu a údržbu

nevýhody:

- negativní působení katalytických jedů na aktivitu katalyzátoru
- retardační (tlumicí) účinek organických halogenderivátů na spalovací reakci

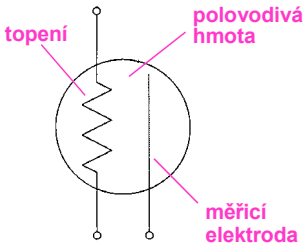
2

POLOVODIČOVÉ SENZORY OXIDOVÉHO TYPU

- některé kovové oxidy (SnO_2, ZnO, Fe_2O_3) jsou schopny sorbovat kyslík a za vyšší teploty (100 až 500) °C jej ionizovat

povrch kovového oxidu
⇩
sorbce kyslíku
⇩
reakce aktivovaného kyslíku s molekulami oxidovatelných plynů
⇩
vznik nestabilních radikálů
⇩
změny elektrické vodivosti oxidové vrstvy
⇩
zpracování elektrického signálu

Schéma senzoru:



Aplikace:

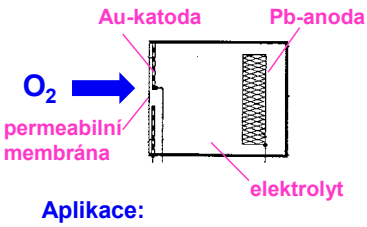
- měření hořlavých plynů a par
- detekce toxických plynů
- citlivější než pelistory

2

ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY

- využívají se membránové elektrochemické senzory
- elektrodový systém je oddělen od analyzovaného média permeabilní membránou
- membrána např. z teflonu, polypropylenu či silikonového kaučuku je propustná pouze pro plyny, nikoli pro vodu a ionty

Schéma kyslíkovéhosenzoru:



Aplikace:
- měření koncentrace kyslíku
- měření toxických plynů
- užití v přenosných detektorech

Princip funkce:
- princip galvanického článku
- reakce na Au-katodě:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

- reakce na Pb-anodě:

$$2Pb \rightarrow 2Pb^{2+} + 4e^-$$

- proud procházející článkem je úměrný parciálnímu tlaku kyslíku v měřeném vzorku

25

Aplikace chemických senzorů

- pelistory, polovodičové senzory a elektrochemické senzory se využívají v přenosných i stabilních analyzátorech
- multifunkční přístroje osazené několika typy senzorů
- monitorovací zabezpečovací systémy
- měření:
  - koncentrace hořlavých plynů a par
  - koncentrace kyslíku
  - koncentrace toxických plynů

Multifunkční přenosný přístroj:
- 4 senzory
- simultánní měření
- až 4 složky ve vzorku

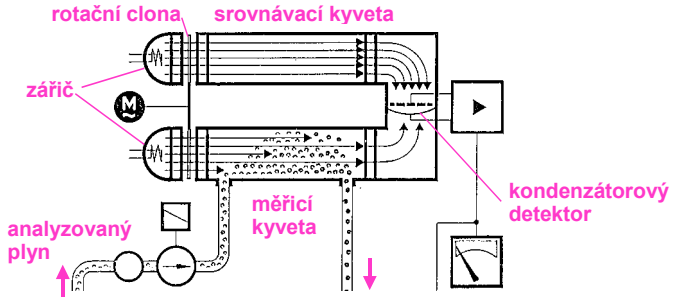
26

INFRAČERVENÉ ANALYZÁTORY

- jako provozních přístrojů se využívá převážně analyzátorů **bezdisperzních**
- pracují **bez rozkladu světla** a využívají absorbce v široké oblasti spektra
- využívá se vlnových délek od 0,7μm do 10 μm
- bezdisperzní analyzátory jsou mnohem **jednodušší, levnější** a mechanicky odolnější
- v IČ oblasti absorbují molekuly, které vykazují trvalý dipólmoment, tj. plyny složené nejméně ze dvou druhů atomů
- souměrné molekuly (H_2, O_2, N_2) IČ záření neabsorbují
- u bezdisperzních analyzátorů se dosahuje nejčastěji selektivity použitím **selektivního detektoru** (tzv. pozitivní filtrace)

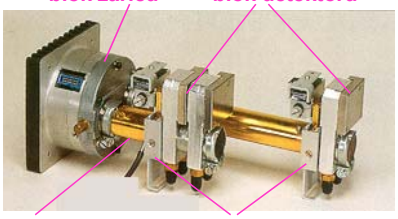
27

Schéma bezdisperzního IČ-analyzátoru



- komory detektoru jsou naplněny měřeným plynem (selektivní detektor)
- komory jsou odděleny membránou, která tvoří jednu elektrodu kapacitního snímače tlaku
- při absorbci IČ záření se ohřívá náplň komory detektoru a tím dochází také ke změně tlaku, které jsou měřeny kapacitním snímačem
- oba svazky paprsků jsou periodicky přerušovány rotační clonou, měřený výstupní signál je střídavý, amplituda závisí na koncentraci měřené složky

Provozní IČ-analyzátor



kalibrační kyvety:

Vlastnosti a aplikace bezdisperzních IČ-analyzátorů

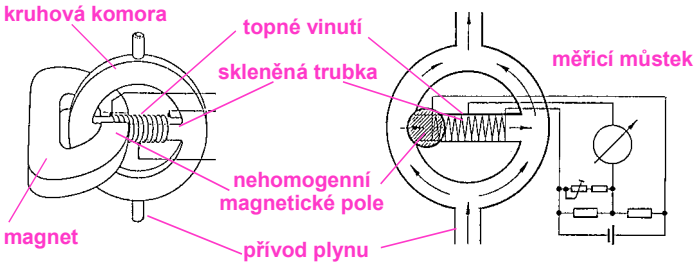
- u přístrojů s automatickou kalibrací se v pravidelných intervalech kontroluje a nastavuje nulový bod a zesílení
- IČ-analyzátory mají široké rozmezí měřicích rozsahů (řádově od desítek ppm až po 100 % obj.)
- vyznačují se vysokou selektivitou
- měření škodlivých a toxických látek v atmosféře (např. CO ve vzduchu)
- měření složení plynných směsí (např. CO_2 u fermentačních procesů)

MAGNETICKÉ ANALYZÁTORY

- podle chování v magnetickém poli rozlišujeme plyny:
  - **paramagnetické** (magnetická suceptibilita $\kappa > 0$)
  - **diamagnetické** ($\kappa < 0$)
- magnetická susceptibilita paramagnetických látek je závislá na teplotě ($\kappa = C/T$, kde **C** je tzv. Curieova konstanta)
- téměř všechny plyny jsou slabě diamagnetické
- z technicky důležitých plynů je **paramagnetický jen kyslík** (paramagnetické vlastnosti vykazují ještě některé oxidy dusíku a chloru)
- látka s větší suceptibilitou je přitahována do míst s větší intenzitou magnetického pole, zatímco látka s menší suceptibilitou je odtud vypuzována
- na tomto poznatku jsou založeny metody využívané v automatických analyzátorech
- magnetické analyzátory využívají výjimečného postavení **kyslíku k jeho selektivnímu stanovení** v plynných směsích

Přístroje s kruhovou komorou

- přístroje využívají dynamické metody, při níž se měří proudění vznikající tzv. **termomagnetickou konvekcí**



- kyslík obsažený v měřeném plynu je vtahován do magnetického pole
- v trubce je plyn ohříván, jeho magnetická suceptibilita klesá, teplejší plyn je vypuzován chladnějším plynem o vyšší suceptibilitě
- rychlost proudění, a tím i teplota a odpor vinutí jsou úměrné koncentraci kyslíku v analyzovaném vzorku
- analyzátory umožňují měření v rozsazích od (0-1) % až do (0-100) % O_2

SOUHRN A ZÁVĚR

- v přednáškách z oblasti měřicí techniky byly probrány **základní a typické měřicí metody a principy** používané pro měření základních technologických veličin
- rychlý rozvoj elektroniky a výpočetní techniky má významný vliv na způsoby zpracování signálu senzorů i na aplikaci nových měřicích principů
- detailnější popis funkce měřicích zařízení, jejich teoretických principů a způsobů zpracování signálu je náplní navazujících volitelných a oborových předmětů