

Analyzátoary plynů a jejich charakteristické vlastnosti

Spolehlivé řízení mnoha technologických procesů se neobejde bez měřicích přístrojů vhodných ke zjišťování informací o složení surovin, meziproductů, finálních výrobků nebo různých provozních médií. Významná je též oblast kontroly složení ovzduší v pracovních prostorech, měření složení spalin, měření a signalizace nebezpečné koncentrace hořlavých plynů a par, detekce úniku plynů nebo zjišťování výskytu toxických látek. K těmto a dalším účelům se používají automaticky pracující přístroje – samočinné analyzátoary plynů.

Problematika měření složení surovin, productů a meziproductů zahrnuje velmi široké spektrum přístrojové techniky od snímačů, které měří přímo koncentraci sledované látky, až po snímače jiných veličin, které jsou s koncentrací velmi těsně spojeny (např. hustota, viskozita, elektrická vodivost, absorpce záření aj.).

Měření koncentračních veličin má v porovnání s měřením ostatních technologických veličin určité zvláštnosti a o nich se zmiňuje tento článek, který doprovází přehled trhu analyzátoary plynů.

Funkční principy analyzátoary plynů

Automatická analytická kontrola zahrnuje rozbor plynů, kapalin i tuhých látek. Tento článek se zaměří zejména na analýzu plyných směsí.

Analyzátoary pracují buď kontinuálně, nebo v krátkých časových intervalech. V odebraném vzorku automaticky zjišťují koncentraci sledované látky a výsledek ukazují či zapisují, popř. signalizují překročení nastavené meze.

Na obr. 1 je znázorněn měřicí řetězec analyzátoary plynů, v němž se transformuje vstupní měřená veličina, kterou je koncentrace plynu, na veličinu výstupní, což je údaj analyzátoary.

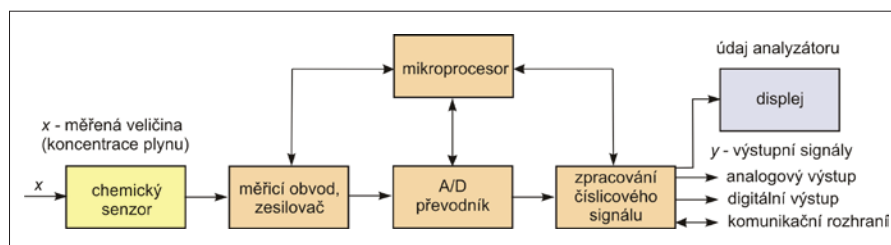
Chemický senzor je vstupním blokem měřicího řetězce, je v přímém styku s měřeným prostředím, snímá měřenou veličinu a převádí ji podle určité zákonitosti na elektrický signál. Jestliže je činnost elektronických obvodů řízena mikroprocesorem, hovoří se o inteligentním převodníku nebo inteligentním snímači (setkat se lze rovněž s označením smart senzor). U těchto moderních měřicích přístrojů je proces měření řízen jedním nebo i několika mikroprocesory.

Pro svou činnost využívají analyzátoary plynů několik funkčních principů [1], [2], [3].

Analyzátoary na fyzikálním principu

Analyzátoary na fyzikálním principu měří některou fyzikální veličinu, jejíž vztah ke složení analyzované látky je přesně definován. Hodnota fyzikální veličiny je pak funkcí chemického složení. Podstatným znakem těchto analyzátoary je zejména to, že nezpůsobí kvantitativní ani kvalitativní změnu analyzované směsi. Z fyzikálních veličin se pro analýzu různých látek běžně využívá měření hustoty,

tepelné vodivosti, magnetické susceptibility, absorpce záření (IČ i UV) a dalších. Funkci chemického senzoru pak zastává vhodný senzor hustoty, tepelné vodivosti, měřicí komora paramagnetického analyzátoary či vhodná sestava optických prvků.



Obr. 1. Měřicí řetězec analyzátoary plynů

Analyzátoary na fyzikálně-chemickém principu

Analyzátoary na fyzikálně-chemickém principu vyhodnocují fyzikální jevy, které provázejí chemickou reakci, při níž se účastní určovaná látka, nebo kterou podstatně ovlivňuje. V některých případech analyzovaná směs obsahuje dostatečné množství jiné látky potřebné k reakci s látkou určenou, jindy je nutné do analyzované směsi přivádět pomocnou látku (plyn nebo kapalinu). K fyzikálně-chemickým analyzátoary patří např. přístroje založené na měření reakčního tepla, chemiluminiscence a elektrochemické analyzátoary. V tomto případě může být chemickým senzorem katalyticky aktivní perličkový senzor (pelistor), chemiluminiscenční komora s fotonásobičem, elektrochemický článek apod.

Senzor, snímač, čidlo, detektor

Na tomto místě je vhodné připomenout, že v odborné literatuře se lze vedle pojmu senzor setkat i s pojmy snímač, čidlo a detektor. Pojem snímač by měl označovat určitý konstrukční celek, jehož součástí je senzor (čidlo). Pojmy senzor i detektor se však (nevhodně) používají k označení jak senzoru neboli čidla, tak i celého snímače, popř. i celého přístroje, což může vést k nepřesnostem ve vyjadřování. Je tedy třeba podle souvislosti v daném textu posoudit, zda pojem detektor vyjadřuje součást odpovídající senzoru (čidlu), nebo jde o přístrojový celek (fotodioda jako detektor či senzor záření a detektor úniku plynů jako přenosný analyzátoary plynů).

Inteligentní integrované chemické senzory

Pod označením chemický senzor se rozumí prvek nebo zařízení, které transformují chemickou veličinu (koncentraci měřené látky) na vhodný signál, obvykle elektrickou veličinu (proud, napětí, elektrický odpor, kapacitu apod.). U chemických senzorů se využívá množství principů (změna elektrické vodivosti polovodičů, termoelektrický jev, piezoelektrický jev, fotoelektrický jev, změna elektrochemického potenciálu, uvolněné reakční teplo aj.).

Vývoj chemických senzorů stále intenzivně pokračuje a předností moderních che-

mických senzorů je značná citlivost i na malé změny koncentrace měřené látky. Výhodou jsou i malé rozměry senzoru, díky čemuž je možná integrace vlastního senzoru s elektronickými obvody. Vznikají tak integrované senzory, které zahrnují vedle chemického senzoru i elektronické obvody pro zpracování signálu, nebo inteligentní integrované senzory s mikroprocesorem, které zahrnují i obvody pro řízení procesu měření a jeho analýzu. Inteligentní chemické senzory umožňují obousměrnou komunikaci s okolím, diagnostiku stavu senzoru, popř. korekci chyb, zajištění automatické kalibrace senzoru apod.

Analyzátoary plynů podle typu použití: stabilní a přenosné

Oblast měřicí techniky zabývající se měřením složení plyných směsí je velmi rozsáhlá a lze ji rozdělovat podle různých hledisek, např. podle využívaného funkčního principu nebo podle použití na analyzátoary laboratorní, provozní, analyzátoary v ochraně ovzduší, analyzátoary spalin apod. Přístroje je též možné dělit na stabilní (pro kontinuální měření jedné či několika složek plyné směsi) a přenosné (pro přiležitostná měření – často jsou tyto přístroje označovány jako detektory plynů).

Stabilní, kontinuálně pracující analyzátoary se využívají při analýze plynů, monitorování a řízení technologických procesů a při sledování emisí podle individuálních potřeb uživatelů. V některých případech jde o analyzátoary pro měření i několika různých plynů. Pří-



Obr. 2. Příklady stabilních analyzátorů plynů: a) Ultramat 23 (Siemens) – analyzátor IČ-NDIR, UV fotometr, elektrochemický (H_2S), (O_2), paramagnetický, b) in-situ Zirconia Oxygen Analyzer (Fuji Electric) – sonda ZFK8, vyhodnocovací jednotka ZKM2, c) analyzátor S700 (Sick) – analyzátor NDIR pro kontinuální měření až tří plynů absorbujících IČ záření, d) EasyLine EL3000 (ABB) – analyzátor: IČ-NDIR, UV fotometr, paramagnetický, tepelně vodivostní, ZrO_2 , FID, elektrochemický

klady stabilních analyzátorů, které využívají různé měřicí principy, jsou uvedeny na obr. 2.

Na obr. 3 je ukázka systému k detekování nebezpečných plynů a par v prostředí výroben, kotelen, plynáren, lakoven, mrazíren, skladů, podzemních garáží, komerčních prostor aj., dále příklady přenosných detektorů plynů pro příležitostná měření a analyzátor alkoholu v dechu.

Charakteristické vlastnosti analyzátorů plynů

Požadavky, které jsou kladeny na analyzátor plynů, mají vesměs všeobecnou platnost, stejnou jako u ostatních prostředků využívaných pro provozní měření. U analyzátorů plynů se však objevují některé zvláštní vlastnosti, které nejsou příliš obvyklé u jiných typů přístrojů. Funkční vlastnosti musí odpovídat v maximální míře daným požadavkům. Jde zejména o měřicí rozsah, přesnost, nezávislost údaje na vnějších vlivech, selektivitu, požadovaný druh a úroveň signálu a dynamické vlastnosti.

Měřicí rozsah

Měřicí rozsah je jedním z důležitých charakteristických údajů každého analyzátoru plynů. K tomu se vztahují i pojmy maximální a minimální dosažitelný rozsah. Jednodušší je vymezení maximálního rozsahu – u mnohých analyzátorů bývá maximální rozsah ro-

ven 100 % měřené složky. V ostatních případech platí, že horní hranice rozsahu nemůže překročit bod, v němž končí platnost urči-



Obr. 3. Příklady detektorů plynů: a) detekční systém ADS (Aseko) – senzory: elektrochemické, infračervené, katalytické, polovodičové, b) Gas Detector (Testo) – detektor plynu pro metan, propan a vodík s polovodičovým senzorem, c) Dräger X-am 2500 – obsahuje elektrochemické senzory, měří hořlavé plyny i páry a také O_2 , CO , H_2S , NO_2 a SO_2 , d) Dräger Alcotest 3820 – analyzátor alkoholu v dechu s elektrochemickým senzorem

té zákonitosti, nebo za níž závislost, která se pro měření využívá, má nepříznivý průběh (např. snížení citlivosti, výskyt extrému na statické charakteristice apod.). Pro spodní hranici rozsahu zpravidla takové omezení neexistuje a rozsah může téměř vždy začínat nulou. Minimální dosažitelný rozsah závisí nejen na užité měřicí metodě, ale i na konstrukčním uspořádání analyzátoru a souvisí zejména s přesností měření.

Koncentrace měřené složky

Koncentrace měřené složky v plynné směsi může být vyjádřena molárním, hmotnostním anebo objemovým zlomkem, v běžné praxi se často vyjadřuje v objemových procentech nebo hmotností v jednotce objemu (g/m^3) apod. V podstatě je libovolné, kterým způsobem je koncentrace měřené složky ve směsi vyjádřena. V případě plynných směsí je názornější údaj v objemovém zlomku, který není závislý na stavu plynu, na jeho teplotě a tlaku. Údaj vyjádřený hmotností v jednotce objemu je totiž definován jen pro určitý tlak a teplotu. Pro vyjadřování nízkých koncentrací se používají jednotky ppm (parts per million). Jsou to jednak ppm_v (jeden objemový díl na milion objemových dílů) a jednak ppm_g (jeden hmotnostní díl na milion hmotnostních dílů).

Nejistota

Nejistota, často v technickém popisu různých analyzátorů uváděná jako „přesnost“, nemá vždy jednoznačný význam. Může buď platit pro údaj samotného analyzátoru či připojeného elektrického měřicího přístroje, nebo platí pouze pro výstupní signál analyzátoru a konečná nejistota se potom zhoršuje ještě o chybu připojeného ukazovacího přístroje. Ke vzniku chyb u analyzátorů plynů přispívá daleko více faktorů než u jiných přístrojů. Nejistota analyzátorů je ovlivňována změnami stavových veličin (teplota, tlak), změnami koncentrace doprovodných složek v analyzované směsi, kolísáním úrovně pomocné energie, popř. změnami průtoku analyzovaného vzorku. Specifickým zdrojem chyb analyzátorů plynů může být i kalibrace. Zatímco pro kalibraci elektrických měřicích přístrojů jsou k dispozici vždy dostatečně přesné etalony, nebývá pro kalibraci analyzátorů vždy možné připravit či získat směs, jejíž složení je známé s dostatečnou přesností. Týká se to hlavně směsí s nízkými koncentracemi měřené látky.

Celková chyba

Celková chyba analyzátoru zahrnuje proměnné vlivy okolí, tj. teplotu, barometrický tlak, složení nosného plynu, proměnný průtok, základní chybu analyzátoru a chybu připojeného

ho měřicího přístroje. Kolísání síťového napětí a kmitočtu se obvykle neuplatňují, protože se vesměs používají stabilizované zdroje. Z poznatků z praxe vyplývá, že u analyzátorů je třeba počítat s celkovou chybou 1 až 5 % z měřicího rozsahu.

Citlivost

Citlivost je obecně definována poměrem změny hodnoty výstupního signálu Δy ke změně měřené veličiny Δx , tedy pro analyzátor plynu bude Δy změna výstupního elektrického signálu a Δx bude změna koncentrace měřeného plynu:

$$c = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} \quad (1)$$

Poněvadž v praxi nelze splnit požadavek $\Delta x \rightarrow 0$, vyjadřuje se citlivost přibližným výrazem, který je dán podílem změny údaje odpovídající zpravidla nejmenšímu dílku čárkové stupnice Δy_0 u přístrojů s analogovým výstupem k příslušné změně hodnoty koncentrace Δx_0 . Citlivost přístrojů s číslicovým výstupem je dána změnou údaje o jeden digit (změna o jednotku u poslední platné číslice) vyvolanou příslušnou změnou koncentrace plynu. Takto lze stanovit citlivost experimentálně:

$$c = \frac{\Delta y_0}{\Delta x_0} \quad (2)$$

U přístrojů s lineární statickou charakteristikou je citlivost konstantní v celém rozsahu měření. V případě nelineární charakteristiky se citlivost mění.

Selektivita

Selektivita vyjadřuje schopnost analyzátoru rozlišit měřenou složku od ostatních složek směsi. Údaj ideálního analyzátoru by měl být funkcí pouze koncentrace dané měřené látky. Ve skutečnosti je údaj každého přístroje více či méně ovlivňován i přítomností dalších složek směsi. Selektivitu je možné vyjádřit i kvantitativně. V této souvislosti se lze setkat s označením „příčná citlivost“ nebo „křížová citlivost“, což jsou doslovné překlady německých či anglických termínů. V češtině není toto označení příliš vžitě (spíše se považuje za chybu překladu). Někdy se užívá (ne právě vhodně) označení „rušivý vliv“.

Selektivitu je možné vyjádřit jako bezrozměrnou veličinu Q vztahem:

$$Q = \frac{N_2 c_2}{N_1 c_1} \quad (3)$$

kde:

N_1 je údaj vyvolaný určenou složkou o koncentraci c_1 ,

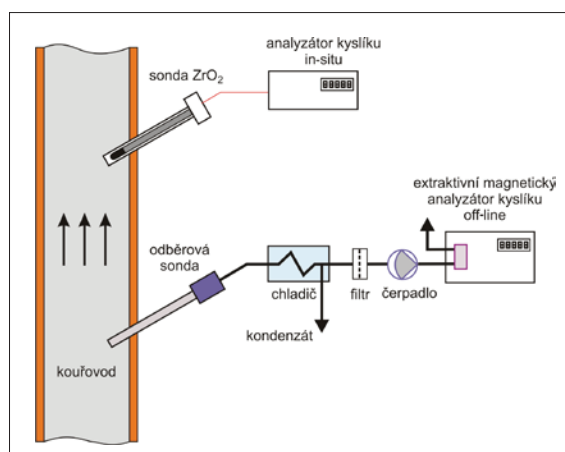
N_2 údaj vyvolaný rušivou složkou o koncentraci c_2 .

Vyvolává-li rušivá složka stejnou výchylku jako složka měřená o téže koncentraci, je $Q = 1$ a znamená to, že analyzátor je stejně citlivý k doprovázející rušivé složce jako k měřené složce. Je-li např. $Q < 10^{-2}$, způsobuje rušivá složka, jejíž koncentrace není vět-

ší než měřicí rozsah analyzátoru, změnu údaje menší, než je obvyklá přesnost analyzátoru.

Dynamické vlastnosti – doba odezvy, dopravní zpoždění

Dynamické vlastnosti charakterizují způsob ovlivnění údaje analyzátoru při měnění se koncentraci měřené složky v místě odběru vzorku. V této souvislosti se často hovoří o „zpoždění“ údaje. Toto tzv. zpoždění není však jenom prostý časový posun mezi změnou měřené koncentrace a změnou výstupního údaje analyzátoru. Dynamické vlastnosti analyzátorů se obvykle vyhodnocují z naměřené přechodové charakteristiky, a to nejčas-



Obr. 4. Uspořádání měření s analyzátelem of-line a in-situ

těji jako doba odezvy T_{90} , tj. doba, za kterou údaj analyzátoru dosáhne 90 % ustálené hodnoty po skokové změně koncentrace.

Při popisu dynamických vlastností analyzátorů je třeba brát v úvahu také dopravní zpoždění vzniklé při dopravě analyzovaného vzorku do analyzátoru. Dopravní zpoždění je vyjádřeno dobou potřebnou k dopravě analyzovaného vzorku z místa odběru až na vstup do analyzátoru a je přímo úměrné objemu vzorkovacího potrubí a nepřimo úměrné průtoku vzorku. Zmenšení dopravního zpoždění lze dosáhnout umístěním analyzátoru co nejbližší k místu odběru anebo volbou hodnoty průtoku větší, než je potřebná pro optimální funkci, a zařazením analyzátoru do obtoku.

Výstupní signály analyzátorů plynu

Výstupní údaj analyzátoru je obvykle zobrazen na displeji mnohdy spolu s dalšími informačními údaji. Bývají to:

- analogové výstupy: 0/4 až 20 mA (i několik výstupů), někdy i 0 až 20 V (galvanicky odděleno),
 - digitální výstupy: relé, až čtyři beznapětové přepínací kontakty, bývají i volitelně nastavitelné,
 - sériový výstup: RS-485, RS-232, USB,
 - komunikační rozhraní: CAN, Ethernet, Modbus, Profibus PA, Profibus-DP a další.
- K dispozici rovněž bývá přímá indikace údaje na LCD.

Odběr a úprava vzorku

Jednou z důležitých otázek spojených s instalací analyzátoru je výběr místa pro odběr vzorku a úprava vzorku před vstupem do analyzátoru. V tomto ohledu je možné rozlišovat analyzátoři extraktivní (*off-line*) a neextraktivní (*in-situ*), viz obr. 4 [4].

Extraktivní analyzátoři *off-line* odebírají vzorek plynu z technologického zařízení a po případné úpravě se vzorek přivádí do vlastního analyzátoru. Při projektování instalace analyzátoru je důležitý výběr místa, z něhož má být vzorek plynu odebírán. Pro umístění odběru jsou dvě možnosti:

- při odběru vzorků z provozních nádob a potrubí se požaduje, aby odebíraný plyn svým složením odpovídal průměru v daném objemu,
- pro zabezpečovací přístroje se vzorek naopak odebírá z míst, na nichž se předpokládá nejvyšší koncentrace sledované složky, tzn. z míst nejvíce ohrožených.

V odběrové trase pro plyný vzorek obvykle bývají zařazena tato zařízení: odběrová sonda, prachový filtr, potrubí (popř. vyhřívané), chladič s odlučovačem kondenzátu, čerpadlo, popř. průtokoměr, v některých případech sušička plynu.

Neextraktivní analyzátoři *in-situ* měří přímo v provozní aparatuře za daných provozních podmínek. Při měření *in-situ* není zapotřebí žádné zařízení pro odběr, dopravu a úpravu vzorku plynu. Měření *in-situ* zrychluje reakci na změnu koncentrace, a tedy zkracuje dobu odezvy analyzátoru. Ovšem ne všechny typy analyzátorů lze ve formě *in-situ* realizovat.

Literatura:

- [1] LIPTAK, Bela G. *Instrument Engineers' Handbook: Fourth Edition: Process Measurement and Analysis*. One. 4th new edition. Bosa Roca, USA [2003], Taylor & Francis. ISBN 0849310830.
- [2] MCMILLAN, Gregory K. a P. Hunter VEGAS. *Process-industrial instruments and controls handbook*. Sixth edition. New York: McGraw-Hill, [2019]. ISBN 978-126-0117-974.
- [3] KADLEC, Karel, Miloš KMÍNEK a Pavel KADLEC. *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. Ostrava: Key Publishing, 2017. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-283-9.
- [4] BARTOVSKÝ, Tomáš. Analyzátoři kouřových plynů: (část 3). *Automa* [online]. Děčín: Automa – ČAT, 2012, (4), 42–45 [cit. 2020-12-01]. ISSN 1210-9592. Dostupné z: https://automa.cz/Aton/FileRepository/pdf_articles/9545.pdf

doc. Ing. Karel Kadlec, CSc.,
Ústav fyziky a měřicí techniky
VŠCHT Praha