

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA TROPICKÉHO ZEMĚDĚLSTVÍ

Katedra udržitelných technologií



STANOVENÍ A OVĚŘENÍ VHODNÝCH ZPŮSOBŮ DETEKCE

AMONIAKU A VYBRANÝCH SKLENÍKOVÝCH PLYNŮ

Disertační práce

Vypracovala: Ing. Petra Zabloudilová

Vedoucí práce: Doc. Ing. Josef Pecen, CSc.

Praha 2015

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že disertační práce, sepsaná za účelem naplnění požadavků pro udělení akademického titulu Ph.D., na Fakultě tropického zemědělství České zemědělské univerzity v Praze, je celá mým vlastním dílem, pokud není jinak uvedeno či citováno.

26. listopadu 2015

Ing. Petra Zabloudilová

PODĚKOVÁNÍ

Nejprve bych velmi ráda poděkovala vedoucímu disertační práce doc. Ing. Josefu Pecenovi za nápad na zpracování zajímavého tématu, za trpělivé vedení, konzultace, podporu a čas, který mi věnoval v nesčetných diskuzích nad tématem práce.

Poděkování patří také mému kolegovi Ing. Miroslavu Čěšpivovi za vývoj elektronických snímačů, které jsem využila v práci a za konstruktivní polemiky.

Dále bych ráda poděkovala Mgr. Josefu Zemanovi, Ph.D. za jeho podnětné, i když třeba zdánlivě s tématem nesouvisející nápady, a také všem, kteří mi během zpracování této práce jakkoliv vyjadřovali podporu.

ANOTACE

Práce se zabývá využitím vybraných, komerčně dostupných plynových senzorů s pořizovacími a provozními náklady v řádu několika málo desítek tisíc Kč při detekci především amoniaku v koncentracích obvyklých ve stájových objektech pro chov hospodářských zvířat. Měření probíhala v laboratorních i provozních podmínkách. Bylo zjištěno, že zvolený polovodičový senzor dokáže s chybou do 20 % reagovat na změny koncentrace amoniaku v průběhu 24hodinového měření v stáji. Výsledné koncentrace amoniaku budou zřejmě ovlivněny mj. vlhkostí vzduchu, ačkoliv byl její vliv na naměřené hodnoty kompenzován na základě údajů dodaných výrobcem senzoru. Obdobných výsledků bylo dosaženo při detekci metanu pomocí polovodičového senzoru především v chovu dojníc. Pro zajištění co nejmenší chyby je nutné uvedené senzory pravidelně a pečlivě kalibrovat, ideálně před každým 24hodinovým měřením v provozních podmínkách. V laboratorních podmínkách bylo zjištěno, že při dlouhodobých měřeních koncentrací amoniaku elektrochemickým senzorem v koncentracích obvyklých zejména ve stájích s nucenou ventilací, dochází zřejmě vlivem vlhkosti vzduchu a přítomnosti dalších plynných látek v analyzované vzdušině k výraznému zkrácení jeho životnosti ve srovnání s dobou udávanou výrobcem senzoru.

Klíčová slova: polovodičový senzor, kontinuální měření, stájové objekty, metan, fotoakustický analyzátor plynů

ANNOTATION

The thesis is focused on exploitation of selected gas sensors (commercially available; having purchase and operation expenditures about level of 10thousands CZK) during detection mainly of ammonia in usual concentrations in stable buildings intended for livestock farming. The measurements had been done under both laboratory and in-situ conditions. It was founded that the chosen semiconductor sensor is able to respond on changes of concentrations of ammonia during twenty-four hours measurement in stable (with deviation up to 20%). Final concentrations of ammonia will apparently be influenced besides air humidity although its influence on measured values was compensated on basis of data supplied by the sensor's manufacturer. The similar results were achieved during detection of methane using semiconductor sensor in the stable building intended for breeding of dairy cows. In order to minimalise an measurement deviations, it is necessary to perform careful calibration of the sensor, ideally before every twenty-four hours measurement under operational conditions. It was founded in laboratory conditions that during longterm measurement of concentrations of ammonia by electrochemical sensor in concentrations usual especially in stables with forced ventilation, there was apparently by influence of air humidity and presence of others gas substances in analysed air mass observed significant shortening of sensors life-time compared to value indicated by the sensor's manufacturer.

Keywords: semiconductor sensor, continuous measurement, stable buildings, methane, photoacoustic multigas monitor

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 LITERÁRNÍ REŠERŠE	10
2.1 Amoniak	10
2.1.1 Základní vlastnosti amoniaku	10
2.1.2 Vliv amoniaku na životní prostředí.....	11
2.1.3 Vliv amoniaku na hospodářská zvířata.....	12
2.1.4 Vymezení zdrojů emisí amoniaku v zemědělství a jejich kvantifikace	12
2.2 Skleníkové plyny	14
2.2.1 Metan	16
2.2.2 Oxid dusný	17
2.3 Senzory pro detekci plynů	18
2.3.1 Základní statické a dynamické parametry senzorů	18
2.3.2 Metody zmenšení chyb senzorů.....	21
2.3.3 Vybrané typy chemických senzorů	22
3 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZY.....	36
4 MATERIÁL A METODIKA.....	37
4.1 Postup řešení	37
4.2 Stanovení vybraných parametrů	39
4.2.1 Detekce a měření NH ₃ a CH ₄	39
4.2.2 Kalibrace polovodičových senzorů SP-53	39
4.2.3 Stanovení vlhkosti materiálu	40
4.2.4 Stanovení teploty vzduchu, vlhkosti vzduchu a tlaku vzduchu.....	40
4.2.5 Stanovení rychlosti proudění vzduchu	40
4.3 Použité zařízení	41
4.3.1 Elektronický snímač pro měření koncentrace amoniaku osazený polovodičovým senzorem SP-53	41
4.3.2 Analyzátor plynů Photoacoustic Multi-Gas Monitor	43
4.3.3 Snímač koncentrace NH ₃ s elektrochemickým senzorem.....	45

4.3.4 Snímač koncentrace CH ₄ s polovodičovým senzorem	46
4.3.5 Digitální teploměr - vlhkoměr COMMETER D3121	46
4.3.6 Digitální termohygrobarometr COMMETER D4141	47
4.3.7 Přístroj pro měření proudění TESTO 445.....	47
4.3.8 Experimentální reakční nádoba	48
4.3.9 Kalibrační nádoba	49
4.4 Zdroj koncentrací sledovaných plynů při laboratorním měření.....	49
4.4 Provozní ověření vybraných chemických senzorů	50
4.4.1 Provozní ověřování polovodičového senzorů při měření NH ₃	50
4.4.2 Provozní ověřování polovodičových senzorů při měření CH ₄	51
4.5 Zpracování naměřených dat	51
5 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	54
5.1 Detekce a měření koncentrace NH₃ chemickými senzory	54
5.1.1 Kalibrace polovodičového senzoru SP-53	54
5.1.2 Laboratorní měření koncentrace NH ₃ chemickými senzory	59
5.1.3 Ověřování polovodičového senzoru SP-53 v provozních podmínkách	67
5.2 Detekce a měření koncentrace CH₄ polovodičových senzorem	78
5.2.1 Laboratorní měření CH ₄ polovodičovým senzorem	78
5.2.2 Ověřování polovodičového senzoru CH ₄ v provozních podmínkách	80
6 ZÁVĚR	90
7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	94
SEZNAM OBRÁZKŮ	101
SEZNAM TABULEK	103
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	104
PŘÍLOHY	106

1 Úvod

Zvyšování životní úrovně a s tím související rozvoj průmyslu a zemědělství mnohdy významně ovlivňuje naši planetu. V důsledku antropogenní činnosti je do ovzduší uvolňováno velké množství tepla, zvyšují se koncentrace oxidu uhličitého, metanu, oxidů dusíku a síry a také látek, které se v atmosféře dříve nevyskytovaly jako např. halogenové uhlovodíky, dochází k acidifikaci a eutrofizaci vody a půdy a dalším negativním vlivům na životní prostředí.

Zemědělská činnost ovlivňuje životní prostředí svými vedlejšími produkty, mezi které patří i plynné emise amoniaku, metanu, oxidu uhličitého a dalších látek. Jednou z možností jak zmírnit negativní vliv zemědělství na životní prostředí je tedy omezování produkce těchto plynů. Zjišťování příčin vzniku emisí škodlivých plynů, návrh vhodných opatření pro jejich snižování a kontrola efektivity těchto opatření jsou do značné míry závislé na spolehlivosti metod detekce a stanovování koncentrací těchto plynů ve vzduchu. Existuje celá řada způsobů jejich detekce a kvantifikace, od jednodušších a levnějších metod s různou přesností (např. detekční trubičky, přenosné detektory osazené různými typy senzorů), až po složitější a zpravidla i nákladnější metody (chromatografie, infračervená spektroskopie, chemiluminiscence a další), které zajišťují poměrně vysokou přesnost naměřených hodnot. V současné době je kladen důraz zejména na metody kontinuálního (a zpravidla i dlouhodobějšího) měření koncentrací škodlivých plynů přímo v místě jejich zdroje, protože proces uvolňování škodlivých plynů se v čase zpravidla mění a jednorázová stanovení koncentrací tak mohou být zatížena poměrně velkou chybou. Těmito požadavky je výběr z dostupných metod zjišťování koncentrací škodlivých plynů ve vzduchu do jisté míry omezen. Pro monitoring emisí škodlivých plynů pocházejících ze zemědělské činnosti je proto nejvhodnější využít různé typy analyzátorů plynů, především z důvodu jejich přesnosti a umožnění kontinuálního měření ve specifických podmínkách zemědělské výroby. Důležitou výhodou těchto analyzátorů je mnohdy možnost současného měření koncentrace více plynů z jednoho analyzovaného vzorku on-line. To proto, že poměrně často časové změny koncentrací některých plynů obsažených v analyzovaném vzorku vzdušiny spolu souvisí. Hlavní nevýhodou využití této metody jsou ovšem vysoké náklady spojené s pořízením analyzátoru (několik set tisíc až milionů Kč) a jeho provozem. Je proto snaha najít takové technické prostředky, které by spolehlivě detekovaly a monitorovaly koncentrace škodlivých plynů vznikajících v zemědělství, respektovaly by provozní podmínky v zemědělské

výrobě (vysoká vlhkost, prašnost, atd.), a to vše při co nejnižších nákladech spojených s detekcí a kvantifikací těchto plynů.

Jednou z možností detekce a kontinuálního sledování škodlivých plynů v zemědělství by mohlo být využití vhodných typů senzorů plynů. V současné době vývoj v oblasti technologie návrhů a výroby senzorů pokračuje poměrně rychle. Jsou zkoumány a využívány stále nové materiály a inovovány pracovní principy senzorů s cílem neustále zlepšovat především jejich citlivost, stabilitu, selektivitu a také životnost senzorů. Dostupné jsou tedy nejen typy senzorů, jejichž první verze byly relativně běžně používány už v 50. a 60. letech 20. století (elektrochemické a polovodičové senzory), ale i mnohé další, pokročilejší principy a konstrukce - termokatalytické, rezonanční piezoelektrické, senzory založené na optickém principu, nanosenzory, biosenzory, atd. Tyto novější senzory vykazují různou citlivost, selektivitu, životnost, stabilitu a vyžadují různé pracovní podmínky. Zároveň se liší i pořizovací cenou a náklady spojenými s jejich provozem. Praktické využití senzorů plynů je velmi široké. Všeobecně známé je používání senzorů plynů v různých odvětvích průmyslové výroby. Typickým příkladem je např. využití pelistorů v prostorách s nebezpečím výbuchu (monitoring metanu) nebo při kontrole koncentrace par rozpouštědel používaných při výrobě nátěrových hmot, využití polovodičových senzorů jako detektorů hořlavých par (protipožární senzory) nebo při kontrole úniku amoniaku v chladírenství, využití NDIR senzorů při řízení ventilace (monitoring CO₂), atd. Lze tedy předpokládat, že vhodně zvolené typy senzorů plynů je možné využít i pro detekci a kontinuální monitoring amoniaku a detekci vybraných skleníkových plynů (např. metanu a oxidu dusného) ve specifických podmínkách zemědělské výroby. Zemědělská výroba je charakterizovaná poměrně agresivním prostředím vůči většině používaných technických prostředků a vybavení. Při některých technologických operacích v zemědělské výrobě působí nepříznivě vedle vysoké vlhkosti vzduchu i kombinace s koncentracemi různých, i agresivních, plynů. To má za následek vyšší náchylnost kovových dílů ke korozi. Zvýšená prašnost prostředí zase vede k ulpívání prachových částic na přístrojové technice a poškození její funkčnosti, atd. Zároveň je třeba v zemědělství velmi často detekovat a měřit koncentrace škodlivých plynů v hodnotách mnohem nižších než je tomu při jiných aplikacích, při kterých se běžně dostupné senzory plynů používají.

Tato práce by měla být věnovaná využití vybraných typů plynových senzorů pro detekci amoniaku a vybraných skleníkových plynů v koncentracích obvyklých pro zemědělství, a to při zohlednění pořizovacích a provozních

nákladů. Důraz bude kladen především na detekci a měření koncentrací amoniaku. K tomu vede hned několik důvodů. Detekce a především kontinuální měření koncentrací amoniaku ve specifických podmínkách zemědělské výroby je obtížnější (s ohledem na dostupné senzory, jejich spolehlivost a přesnost) ve srovnání např. s monitoringem koncentrací oxidu uhličitého, který je propracovanější a zároveň je k dispozici širší výběr dostupných technických prostředků (snímačů) pro jeho měření. Dalším důvodem je, skutečnost, že zemědělství produkuje kolem 80 % emisí amoniaku. Amoniak má nejen negativní vliv na životní prostředí především prostřednictvím kyselých dešťů, ale nepříznivě působí také v místě svého vzniku, tedy především přímo ve stájích pro hospodářská zvířata. Mnoho českých i zahraničních výzkumů prokázalo negativní vliv zvýšených koncentrací amoniaku na zdravotní stav a pohodu chovaných zvířat a tím i na jejich užitkovost. Vzhledem k ekonomické náročnosti chovu hospodářských zvířat tak mohou především dlouhodobě zvýšené koncentrace amoniaku nepříznivě ovlivňovat celkovou rentabilitu chovu. Vytypované senzory plynů budou ověřeny také pro detekci metanu a oxidu dusného. Oba uvedené plyny jsou obdobně jako v případě amoniaku obtížněji detekovatelné dostupnými senzory s nižšími pořizovacími a provozními náklady.

2 LITERÁRNÍ REŠERŠE

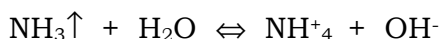
2.1 Amoniak

2.1.1 Základní vlastnosti amoniaku

Amoniak (NH_3) je bezbarvý plyn charakteristického štiplavého zápachu, který silně dráždí sliznice. Po chemické stránce byl poprvé pozorován v 17. století. V roce 1774 se Josephu Priestleyovi, jednomu z objevitelů kyslíku, podařilo amoniak zachytit v nádobě nad rtutí a mohl jej tak studovat v poměrně čistém stavu. Jeho chemické složení určil v roce 1785 francouzský chemik Marcellin Bertholet.

Amoniak je lehčí než vzduch, 1 litr má hmotnost 0,7709 g. Jeho směs se vzduchem, obsahující 16 - 27 % amoniaku, je výbušná. Bod tání amoniaku je $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$, bod varu $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$ a molární hmotnost $17,031\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Při běžných teplotách je stálý, ale za vysokých teplot a obzvláště při přítomnosti katalyzátorů se rozkládá na dusík a vodík (Heslop & Jones, 1982). Amoniak je možné zkapalnit ochlazením (na $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$), popř. kompresí, proto se snadno převáží v cisternách. Ve větší koncentraci je amoniak jedovatý.

Amoniak patří mezi binární sloučeniny dusíku (N) s vodíkem (H). Jeho molekula má tvar trojboké pyramidy, na jejímž vrcholu je atom dusíku s volným elektronovým párem. Amoniak je dobře rozpustný ve vodě, 1 objem vody při $20\text{ }^\circ\text{C}$ rozpustí 702 objemy amoniaku, rozpustnost je nepřímo úměrná teplotě. Molekuly amoniaku se částečně hydratují (monohydrát $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) a částečně ionizují na amonné kationty (NH_4^+) a hydroxidové anionty (OH^-) (Heslop & Jones, 1982; Klikorka, 1985).



Na ionty disociuje pouze malá část molekul amoniaku, proto je vodný roztok amoniaku (nazýván též nesprávně čpavek) řazen mezi slabé zásady. Koncentrovaný roztok amoniaku obsahuje přibližně 25 % NH_3 a jeho hustota je asi $0,91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

V laboratoři se amoniak připravuje rozkladem amonných solí silnou zásadou (Klikorka, 1985). Průmyslově je vyráběn přímou syntézou dusíku a vodíku za vysokého tlaku (20 – 100 MPa), teploty (asi $500\text{ }^\circ\text{C}$) a přítomnosti katalyzátoru, nejčastěji železného (Heslop & Jones, 1982). V přírodě vzniká především při rozkladu dusíkatých látek organického původu.

2.1.2 Vliv amoniaku na životní prostředí

Přízemní atmosféra (troposféra) v oblasti bez významného lokálního antropogenního znečištění obsahuje $(0,1 - 10) \cdot 10^{-3}$ ppm amoniaku (Herčík, 2002), který zde setrvává přibližně 6 dnů (Drkal, 1997). Z toho vyplývá, že emise amoniaku mají přímý vliv především v bezprostředním okolí místa svého vzniku tzn. působí zejména na hospodářská zvířata (Howard, 1997; Kristensen & Wathes, 2000; Homidan, 2003) a pak v lokalitách nepříliš vzdálených od místa svého vzniku. Podle Vettera (1994) emise (resp. imise) amoniaku negativně působí především na jehličnany v okolí do 50 m od stáje. Jehličnany jsou k emisím citlivější víc než listnaté stromy. U rostlin se vliv plyných imisí projevují snížením růstu, nižší produkcí a tvorbou nekrotických skvrn především na listech (Slavíková, 1986).

Podstatný ekologický význam má nepřímé působení emisí amoniaku, cestou dálkového přenosu prostřednictvím atmosféry (Krupa, 2003). Amoniak je chemicky aktivní plyn, takže se v podobě amonných iontů (NH_4^+) slučuje v ovzduší se sulfátovými (SO_4^{2-}) a nitrátovými (NO_3^-) ionty až do formy jemných kapalných částic s kyselou reakcí (v podstatě dochází k jeho neutralizaci kyselými látkami v ovzduší na relativně stabilní amonné soli) (Dolejšková et al., 2011). Tvorba těchto částic prodlužuje existenci amoniaku v atmosféře a ten se pak v podobě „kyselých dešťových srážek“ dostává do vody a půdy. Kyselé depozice patří k celosvětové problematice znečišťování životního prostředí (Krupa, 2003). Vyšší kyselost půdy vede mj. k rozpouštění toxických látek, např. iontů hliníku, které se dostávají do spodních vod a potravinového řetězce, a tak přispívají k Alzheimerově chorobě. Kyselé depozice také přímo ovlivňují kvalitu vody, kde lze jejich působení přirovnat k titraci ve velkém měřítku. Nízká hodnota pH vody působí na vybrané rybí populace i rostliny, dochází v podstatě k inhibici biochemických procesů, např. při pH 6 hynou měkkýši a koryši (Grünwald, 1999). Souvislosti mezi „zčernalou“ oblohou nad Manchesterem a kyselými dešťovými srážkami sledoval anglický chemik Robert Smith již kolem roku 1852. Poprvé je pak pod pojmem „kyselý déšť“ popsal v roce 1872. (Seinfeld & Pandis, 1998)

Amoniak, jako sloučenina dusíku, se také podílí na geobiochemických cyklech dusíku ve vodě a půdě. Dusík rostliny a živočichové přijímají v anorganických (amoniak, dusitany, dusičnany) a organických sloučeninách (močovina, proteiny, ...). Při metabolických procesech se část dusíku ve formě exkrementů a odumřelých těl rostlin a živočichů vrací do koloběhu, prostřednictvím mikroorganismů (bakterie, plísně, ...) dochází k mineralizaci organicky vázaného dusíku do formy amoniaku, tzn. k amonifikaci. Amoniak je pak

nitrifikačními bakteriemi oxidován na dusitany (nitrity), v dalším stupni na dusičnany (nitráty). Dusitany mj. přispívají k nadměrnému obohacování vody a půdy živinami (eutrofizaci). Při nedostatku kyslíku dochází k denitrifikaci, tzn. redukci dusitanů a dusičnanů na plynný dusík (N_2) nebo jeho oxidy, oxid dusný (N_2O) a oxid dusnatý (NO). Plynný dusík se pak dostává do půdy pouze díky fixátorům dusíku (bakterie rodu *Rhizobium*, některé sinice a další), a to z důvodu pevné trojné vazby jeho molekuly, kterou většina organismů není schopna rozbít. (Grünwald, 1999; Rajchard, 2002)

2.1.3 Vliv amoniaku na hospodářská zvířata

Vyšší koncentrace amoniaku ve stájích působí nejen na zdravotní stav hospodářských zvířat, ale také na jejich užitkovost (Homidan, 2003). Howard (2000) uvádí, že již při koncentracích amoniaku 6 až 20 ppm a vyšších dochází k podráždění sliznic a k respiračním onemocněním. U drůbeže se vyšší koncentrace amoniaku projevují slzotokem, může následovat zduření očních blanek a zánět spojivek. Zároveň dochází ke snížení příjmu krmiva a tím i k útlumu růstu. (Kristensen & Wathes, 2000). Při koncentracích amoniaku přes 100 ppm dochází k nárůstu uhynu (Homidan, 2003).

2.1.4 Vymezení zdrojů emisí amoniaku v zemědělství a jejich kvantifikace

Amoniak se do ovzduší dostává nejen z přírodních zdrojů (rozklad těl uhynulých organismů), ale především ze zdrojů antropogenních jako je zemědělství, průmyslová činnost, automobilová doprava atd. Podíl zemědělské výroby na světových emisích amoniaku je odhadován na víc jak 80 %. Živočišná výroba je v České republice stejně jako ve světě obecně považována za hlavní zdroj emisí amoniaku. Amoniak je produkován prostřednictvím bakteriálních rozkladných procesů probíhajících ve výkalech za aerobních podmínek. Nejdůležitější je hydrolýza moči prostřednictvím enzymu ureázy (Monteny, 2000), která štěpí moč na amoniak a oxid uhličitý. Největší množství amoniaku je vyprodukováno do 1 – 2 hodin po kontaktu moči s výkaly (Jeppsson, 2000). Podíl neionizované (tedy těkavé) části amoniaku (NH_3) na celkovém obsahu amoniaku v kejdě ($NH_3 + NH_4^+$) je funkcí teploty a hodnoty pH. Čím je hodnota pH a teplota vyšší, tím je větší část amoniaku přítomna v těkavé podobě. Z výše uvedeného vyplývá, že mezi hlavní zdroje emisí amoniaku v zemědělství lze zařadit objekty pro chov hospodářských zvířat. Faktorů, které ovlivňují vznik amoniaku a jeho emisi

ze stájových objektů je celá řada (Groot Koerkamp, 1998; Monteny, 2000; Jeppsson, 2000; Nahm, 2003), mezi základní patří :

1. Vliv hospodářského zvířete

- druh hospodářského zvířete (kategorie daného druhu, věk, ...),
- složení krmné dávky (především obsah proteinů),
- technologie a technika krmení,
- zdravotní stav hospodářského zvířete.

2. Faktory působící mimo hospodářské zvíře

- vlastnosti exkrementů/podestýlky (teplota, hodnota pH, poměr C:N, přístupnost kyslíku, obsah dusíku, činnost enzymu ureázy, obsah sušiny, adsorpce),
- vlastnosti přiváděného vzduchu (teplota, relativní vlhkost, rychlost proudění, rychlost výměny vzduchu ve stájovém objektu),
- plocha pokrytá exkrementy,
- způsob odklizu exkrementů/podestýlky.

Ke vzniku amoniaku a jeho emisi dochází např. i při skladování drůbežního trusu, chlévské mrvy, kejdy či při hnojení. (Sommer et al., 2004; Hansen et al., 2006; Martínez-Lagos et al., 2013; Chowdhury et al., 2014]

Důležitým ukazatelem při sledování emisí amoniaku je tzv. emisní faktor pro hospodářská zvířata, který ukazuje produkci amoniaku v kilogramech na kus a rok. Emisní faktor zahrnuje kategorii daného druhu hospodářského zvířete, technologii ustájení, produkci hnoje/podestýlky/kejdy/trusu, zapravení hnoje do půdy a u vybraných kategorií zvířat pobyt na pastvě (skot, koně, kozy a ovce). Emisní faktory pro jednotlivé kategorie zvířat vymezuje příloha č. 2 zákona č. 201/2012 Sb., ve znění pozdějších předpisů.

Emise amoniaku, vznikající při zemědělské výrobě, se v ČR nezpłatňují. V platné legislativě ČR není pro amoniak stanoven ani emisní limit (byl stanoven v už neplatném nařízení vlády č.350/2002 Sb., a to 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro 24 hodinovou koncentraci a 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pro krátkodobou koncentraci). Chovy hospodářských zvířat s celkovou roční emisí amoniaku nad 5 t včetně, podle zákona č. 201/2012, o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů, patří mezi stacionární zdroje, pro které je vyžadován provozní řád jako součást povolení provozu.

2.2 Skleníkové plyny

Přízemní troposféra (zhruba 80 - 100 m nad zemským povrchem) je tvořena 78 % dusíku, 21 % kyslíku. Zbývající procento představují jednak látky jako argon, neon, helium, krypton a xenon, jejichž objemovou koncentraci lze považovat za stálou, a pak látky s proměnlivou koncentrací, které setrvávají v atmosféře několik let a mezi které patří zejména oxid uhličitý (CO_2), metan (CH_4), oxid dusný (N_2O), vodík (H_2), ozón (O_3). V přízemní atmosféře (troposféře) je dále amoniak (NH_3), oxid uhelnatý (CO), oxid dusičitý (NO_2), oxid siřičitý (SO_2) a také voda ve formě vodní páry, jejichž objemová koncentrace je už velmi proměnlivá (setrvávají v atmosféře řádově dny).

Některé plyny, i přes své malé zastoupení, jsou téměř propustné pro sluneční záření, ale silně absorbují dlouhovlnné IR záření ze zemského povrchu a z velké části jej zároveň emitují zpět. Tyto radiačně aktivní plyny jsou označovány jako skleníkové (greenhouse gases - GHG), protože způsobují tzv. skleníkový efekt (v podstatě oteplování planety) (Houghton, 1998). Bez přirozeného skleníkového efektu, způsobeného přírodními zdroji emisí skleníkových plynů, by byla teplota povrchu země zhruba stejná jako je střední hodnota teploty povrchu Měsíce, který nemá žádnou atmosféru a jehož vzdálenost od Slunce a složení se od Země neliší. Tato teplota by představovala přibližně $-18\text{ }^\circ\text{C}$. V důsledku antropogenní činnosti se ovšem koncentrace skleníkových plynů zvyšují, dochází k zesílení skleníkového efektu, tedy ke ztížení vyzařování tepla ze Země.

Radiačně aktivních plynů, tzn. plynů zesilujících skleníkový efekt, vznikajících antropogenní činností, je několik desítek. Z hlediska možného vlivu na změny klimatu jsou za významné považovány zejména oxid uhličitý, metan, oxid dusný, chlorfluorované uhlovodíky a troposférický ozón. (Víden, 2005) Koncentrace CO_2 , CH_4 a N_2O se od období před průmyslovou revolucí zvýšily, CO_2 zhruba o 30 %, CH_4 o 150 %, N_2O o 20 %, chlorfluorované uhlovodíky se dříve nevyskytovaly vůbec.

Tab. 2.1 Přehled významných skleníkových plynů

Plyn	Hlavní zdroje		GWP	Udávaná doba setrvání v atmosféře	Udávaný podíl na zvýšeném sklen. efektu
	přírodní	antropogenní			
Oxid uhličitý (CO ₂)	oceány vulkanická činnost	spalování fosilních paliv odlesňování výroba cementu kvasné procesy	1	4 - 200 let	60%
Metan (CH ₄)	rašeliniště, mokřady termity oceány	pěstování rýže živočišná výroba spalování biomasy spalování fosilních paliv těžba ropy, z plynu, uhlí skládky odpadů	21	10 - 15 let	15%
Oxid dusný (N ₂ O)	oceány deštné pralesy půdní bakterie	spalování biomasy hnojení odlesňování spalování fosilních paliv	310	10 - 150 let	4 - 6 %
Chlorfluorované uhlovodíky (HCFC, CFC)	nejsou	chladicí média plastické pěny aerosoly rozpuštědla	řádově různý	řádově až tisíce let	1,50%
Troposférický ozón (O ₃)	fotochemická reakce za přítomnosti NO _x , CO, CH ₄ transport ze stratosféry - fotochem. reakce s O ₂				značně proměnlivý

Doba setrvání skleníkových plynů v atmosféře a jejich podíl na zvýšeném skleníkovém efektu se v publikaci od publikace liší. Jako skleníkový plyn je označována i vodní pára (H₂O), jejíž objemová koncentrace není přímo závislá na lidské činnosti a její množství v ovzduší je také poměrně stále, mezi 1 – 2 %. (Loon van & Duffy, 2005)

Potenciál globálního oteplování (GWP, Global Warming Potential) je index, který srovnává dopad daného skleníkového plynu s dopadem oxidu uhličitého (působení v časovém horizontu 100 let). Při výpočtu GWP se vychází z účinnosti pohlcování a vyzařování IR záření a délky setrvání daného plynu v atmosféře. Hodnoty GWP (resp. způsob jejich zjišťování) jsou do značné míry závislé na aktuálním vývoji zkoumání klimatických změn.

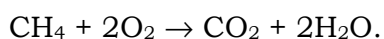
Inventarizace antropogenních emisí skleníkových plynů se řídí metodikou Mezivládního panelu pro klimatickou změnu (IPPC).

2.2.1 Metan

Základní vlastnosti metanu

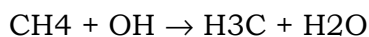
Metan je nejjednodušší alkan neboli uhlovodík. Je to netoxický bezbarvý plyn bez zápachu, o hustotě $0,676 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, s teplotou tání $-182,5 \text{ }^\circ\text{C}$, teplotou varu $-161,6 \text{ }^\circ\text{C}$ a molární hmotností $16,042 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teplota zápalnosti je $49 \text{ }^\circ\text{C}$. Radiační účinnost metanu, tzn. průměrná hodnota zářivého toku na plošnou jednotku, kterým metan přispívá k energetickému zisku zemského povrchu, je odhadována na $0,48 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Molekula metanu je, i přes slabou polaritu vazby H-C, nepolární. Metan, stejně jako většina alkanů, patří mezi nejméně reaktivní organickou sloučeninu. To je způsobeno stabilními jednoduchými kovalentními vazbami. Metan může reagovat explozivně s kyslíkem



Výbušnost metanu je za normálních podmínek udávána v intervalu koncentrací 4,4 -15 % LEL (LEL - dolní mez výbušnosti, UEL - horní mez výbušnosti).

Metan se podílí na odstraňování reaktivních hydroxylových radikálů z atmosféry



Konečným produktem oxidace metanu je pak oxid uhelnatý (CO), který dále reaguje za vzniku oxidu uhličitého. Oxidace metanu bývá považována za hlavní zdroj CO v troposféře. (Viden, 2005)

Vymezení zdrojů emisí metanu v zemědělství

Existuje mnoho významných zdrojů metanu. Ukazuje se, že min. 80 % současných emisí CH_4 je biologického původu. Hlavním biologickým zdrojem emisí metanu je anaerobní fermentace probíhající v přírodě, a to i v souvislosti se zemědělskou činností. Mezi hlavní zdroje lze zařadit následující (Jelínek & Plíva, 2003):

1. Vlastní zdravé živočišné organismy
 - zažívání a trávení v digestivním ústrojí
 - extrakorporální rozklad exkrementů
 - dýchání (exhalace)

2. Nemocné živočišné organismy

patologické trávení a zažívání (kontaminace krmiva)
extrakorporální rozklad chorobou pozměněných výkalů
patologická plicní ventilace (exhalace)

3. Technologie přímo navazující na chov

evaporace CH₄ z krmivových komponent (konzervovaných)
odpar a odvětrávání asanačních médií
dalšími (vedlejšími) technologie živočišné výroby

4. Navazující zdroje CH₄ v živočišné výrobě:

polní a statková hnojiště
močůvkové a kejdové jímky
senážní a silážní jámy a věže
kafilerní boxy a trezory

Emisní faktor pro hospodářská zvířata, který ukazuje produkci metanu v kilogramech na kus a rok lze zjistit obdobně jako při produkci amoniaku, tzn. výpočtem z emisního toku metanu.

2.2.2 Oxid dusný

Oxid dusný (azooxid) je za laboratorních podmínek bezbarvý, nehořlavý plyn s nevýraznou vůní a nasládlou chutí. Mezi širokou veřejností je znám především jako „rajský plyn“ pro svoje využití v anesteziologii jako narkotizační prostředek. Molární hmotnost oxidu dusného je 44,013 g.mol⁻¹, teplota tání -102,4 °C, teplota varu -88,48 °C a hustota při 0 °C 1,977 8 kg.m⁻³. Ve srovnání s ostatními oxidu dusíku je relativně stabilní, s amoniakem a vodíkem tvoří výbušné směsi. (Heslop, 1992)

Hlavním přírodním zdrojem oxidu dusného je nitrifikace a denitrifikace probíhajícími činnostmi mikroorganismů v půdách a vodách (Rajchard, 2002). Zdroje emisí oxidu dusného v zemědělství (tedy antropogenní) jsou podobné zdrojům metanu. Mezi významné zdroje oxidu dusného patří především aplikace dusíkatých hnojiv - obsažený dusík je zdrojem pro nitrifikaci a denitrifikaci (Cayuela et al.; 2010, Kim et al., 2013; Li et al., 2013).

Emisní faktor pro hospodářská zvířata, který ukazuje produkci oxidu dusného v kilogramech na kus a rok lze opět zjistit výpočtem z emisního toku oxidu dusného.

2.3 Senzory pro detekci plynů

Obecně lze senzor definovat jako funkční element, které převádí určitou vstupní veličinu (fyzikální, biologickou a také chemickou) na signál vhodný k měření a interpretaci, většinou elektrický signál. Citlivá část senzoru bývá označována jako čidlo. Označení snímač je v některých publikacích považováno za ekvivalent senzoru, v některých publikacích jako systém senzor + měřící obvod (vč. zesilovače) + obvod pro zpracování signálu (tedy celý měřící řetězec). Senzor pro detekci plynu v prostředí, se kterým je ve styku, se často nazývá jako chemický senzor (poskytuje informaci o chemickém složení tohoto prostředí). Toto označení bude používáno i v následujícím textu.

Pro vyjádření koncentrace daného plynu ve směsi se zpravidla používá jednotka ppm (parts per million – jedna částice sledovaného plynu na milion částic čistého vzduchu), která vyjadřuje koncentraci podílovým složením: $1 \text{ ppm} = 1/10^{-6} = 10^{-4} \text{ \% obj.}$ Pro přepočítání na mg.m^{-3} se používá následující vztah

$$K = \frac{kM}{22,414} \quad (2.1)$$

kde K je koncentrace měřeného plynu (mg.m^{-3}), k koncentrace měřeného plynu (ppm), M molární hmotnost měřeného plynu (g.mol^{-1}) a $22,414$ je molární objem ideálního plynu v l.mol^{-1} (při $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a 101 kPa)

2.3.1 Základní statické a dynamické parametry senzorů

STATICKÉ	DYNAMICKÉ
citlivost, práh citlivosti	parametry časové odezvy
rozlišitelnost	časová konstanta
offset (aditivní chyba)	šíře frekvenčního pásma
chyba citlivosti (multiplikační chyba)	frekvenční rozsah
dynamický rozsah	rychlost číslicového převodu
reprodukovatelnost	parametry šumu
linearita	
hystereze	

2.3.1.1 Statické parametry senzorů

Statické parametry senzoru popisují jeho chování v časově ustáleném stavu.

Statická převodní charakteristika senzoru (kalibrační křivka) je dána funkční závislostí $y = f(x)$ mezi vstupní a výstupní veličinou v ustáleném stavu, obecně ji lze popsat polynomem

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (2.2)$$

kde $a_0, a_1 \dots a_n$ jsou konstanty.

Ideální (lineární) statická převodní charakteristika senzoru je tedy dána vztahem

$$y = a_0x \quad \text{resp.} \quad y = y_0 + a_0x \quad (2.3)$$

kde y_0 je posuv nuly (offset).

Sklon křivky převodní charakteristiky pak definuje **citlivost senzoru** K (při ideální tvaru charakteristiky $K = a_0$)

$$K = \frac{dx}{dy} \quad (2.4)$$

Práh citlivosti (limit detekce) představuje nejnižší hodnotu snímané veličiny, která může být senzorem detekována. Na výstupu senzoru je signál odpovídající střední kvadratické odchylce šumu senzoru. Pro napěťový signál tedy platí

$$u_y = \sqrt{u_y^2} \quad (2.5)$$

Nejmenší změna měřené hodnoty, tedy rozlišitelnost senzoru odpovídá absolutní nebo relativní chybě senzoru. Relativní chyba je dána vztahem

$$\delta_x = \frac{\Delta x}{x_{max} - x_{min}} \quad (2.6)$$

kde Δx je absolutní chyba.

Offset (chyba nastavení nulové hodnoty, posuv nuly) představuje **aditivní chybu** způsobenou posunem jmenovité lineární charakteristiky. **Chyba citlivosti** je označována jako multiplikační chyba, bývá způsobena např. různými parazitními veličinami (teplota nebo vlhkost). Offset a chyba citlivosti představují systematické chyby senzoru.

Dynamický rozsah senzoru je dán intervalem přípustných hodnot měřené veličiny. Plný rozsah je pak nejvyšší hodnota, kterou může senzor detekovat.

Opakovatelnost (reprodukovatelnost) senzoru je dána změnou naměřené veličiny po návratu do stejného bodu, která je způsobená časovou změnou charakteristiky.

Chyba linearity je dána odchylkou reálné kalibrační křivky od ideální (lineární) charakteristiky a pro analogový signál se udává vztahem

$$\delta_L = \left(\frac{y - y_L}{y_{max} - y_{min}} \right)_{max} \quad (2.7)$$

kde $y - y_L$ je rozdíl mezi křivkou a její lineární aproximací a $y_{max} - y_{min}$ maximální měřený rozsah. Vyjadřuje se v procentech horní hranice měřícího rozsahu a udává maximální odchylku kteréhokoliv bodu kalibrační křivky od odpovídajícího bodu na ideální charakteristice (aplikace nejčastěji lineární regrese nebo metody nejmenších čtverců).

Chyba hystereze je maximální rozdíl ve výstupu při jakékoliv hodnotě měřeného rozsahu, kdy hodnota je měřena nejdříve při zvyšování a pak při snižování měřené veličiny.

$$\delta_H = \left(\frac{y_{\downarrow} - y_{\uparrow}}{y_{max} - y_{min}} \right)_{max} \quad (2.8)$$

Vyjadřuje se v procentech horní hranice měřícího rozsahu.

2.3.1.2 Dynamické parametry senzoru

Dynamické parametry senzoru v podstatě popisují jak rychle se změna na vstupu převede na výstup. Cílem je navrhnout senzor tak, aby výstupní signál $y(t)$ sledoval vstupní signál $x(t)$ s minimálním zkreslením. Dynamické charakteristiky senzorů se zjišťují experimentálně anebo při známém matematickém popisu jeho dynamických vlastností výpočtem. Při popisu

dynamického chování senzoru se vychází z předpokladu, že toto chování je možné popsat lineární diferenciální rovnicí s konstantními koeficienty

$$x = a_0 y + a_1 \dot{y} + a_2 \ddot{y} + \dots + a_n y^{(n)} \quad (2.9)$$

Často je třeba rovnici po dílčích úsecích zlinearizovat a popisovat vždy daný úsek.

Pro přenosovou funkci senzoru platí

$$F(p) = \frac{Y(p)}{X(p)} \quad (2.10)$$

kde $Y(p)$ jsou Laplaceovy obrazy výstupní funkce $y(t)$ a $X(p)$ Laplaceovy obrazy vstupní funkce $x(t)$.

Úpravami se pak zpravidla získává frekvenční přenos

$$F(j\omega) = \frac{y_0 \sin(\omega t + \psi)}{x_0 \sin \omega t} = \frac{y_0 e^{j(\omega t + \psi)}}{x_0 e^{j\omega t}} = A e^{j\psi} \quad (2.11)$$

2.3.2 Metody zmenšení chyb senzorů

Z hlediska chyb je nutné kromě systematických a nahodilých chyb jednotlivých funkčních bloků senzoru uvažovat zapojení senzoru do systému, tzn. musí se uvažovat i vazba senzoru s ostatními částmi systému a parazitní vazby uvnitř senzoru. Mezi rušivé veličiny prostředí patří vlhkost, teplota, tlak, radiace, elektromagnetické pole a další. V praxi se používá řada metod zmenšování chyb senzorů (Ďaďo & Kreidl, 1996), každá je aplikovatelná za různých podmínek:

- metoda linearizace při číslicovém zpracování signálu
- metoda automatické kalibrace
- metoda sériového zapojení linearizačního členu
- metoda kompenzačního senzoru

- metoda diferenčního senzoru
- metoda zpětnovazebního senzoru
- metoda filtrace
- metoda posunu spektra
- metoda korekce dynamických chyb senzoru

2.3.3 Vybrané typy chemických senzorů

Základní technologie výroby chemických senzorů je technologie tenkovrstvá a tlustovrstvá. Při tenkovrstvých technologiích jsou vrstvy o tloušťce 1 nm - 1 μm zpravidla nanášeny napařováním, naprašováním, laserovou depozicí, u tlustovrstvých sítotiskem. K dispozici jsou i další technologie, jako například nanotechnologie.

Dále uvedený přehled typů senzorů plynů je sestaven s ohledem na aplikovatelnost při detekci amoniaku, metanu a oxidu dusného ve vzduchu a širší dostupnost těchto senzorů. V současné době existuje spousta modifikací základních typů chemických senzorů, které jsou stále ve vývoji, tzn. obvykle nejsou běžně dostupné. Uvedený přehled není tedy vyčerpávajícím výčtem všech dostupných chemických senzorů. Větší pozornost je věnována polovodičovým senzorům. Využití těchto senzorů je plánováno pro experimenty s detekcí a monitoringem amoniaku a také detekcí metanu a oxidu dusného.

2.3.3.1 Polovodičové senzory

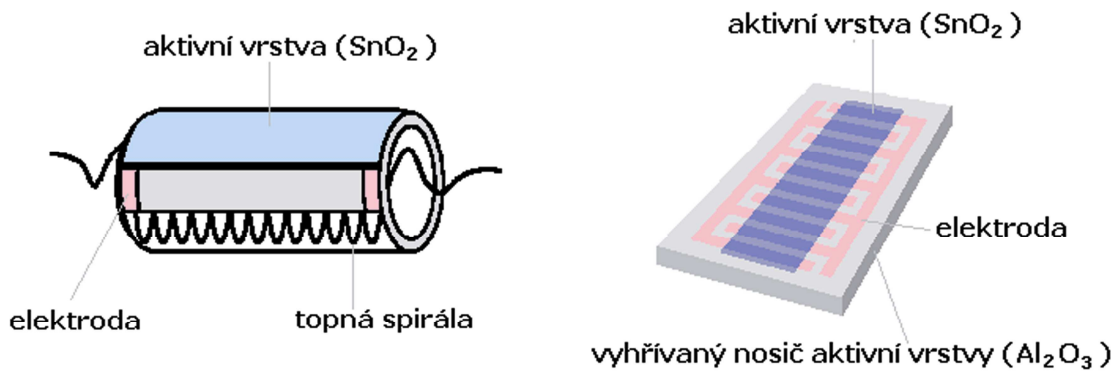
Polovodičové senzory reagují na přítomnost detekovaného plynu ve svém okolí změnou elektrické vodivosti své aktivní – citlivé vrstvy, zpravidla za vyšších pracovních teplot. Závislost výstupního signálu těchto senzorů na koncentraci měřeného plynu je nelineární (Nakata et al. 2001). Aktivní vrstva během detekce nemění chemické složení ani svoji krystalovou strukturu. Aktivní část polovodičového senzoru je nejčastěji založena na bázi oxidů kovů, protože ty jsou i při vyšších teplotách na vzduchu (tzn. za přítomnosti kyslíku) stabilní. Při volbě vhodného oxidu kovu se dbá nejen na skutečnost, že daný oxid kovu, resp. jeho povrch katalyzuje reakci detekovaného plynu a má dobrou adhezi k substrátu (nosiči aktivní vrstvy), ale zároveň je dostatečně stabilní, citlivý a selektivní.

Polovodičový senzor, jehož základem byl oxid zinečnatý (ZnO), vyvinul v roce 1962 Tetsuro Seiyama a Naoyoshi Taguchi jako detektor směsi propan-butanu – zkapalněného uhlovodíkového plynu (LPG) v domácnostech. (Seiyama et al.,

1962). V roce 1968 následovala sériová výroba Taguchiho Figaro senzorů (TGS - Taguchi Gas Sensor) s aktivní vrstvou oxidu cínitého (SnO_2).

Oxid cínitý, vyskytující se v přírodě jako kesserit, bývá i v současné době velice často využíván jako **aktivní vrstva senzoru**, ať v čistém stavu (monokrystal), anebo s příměsí dalších oxidů jako je například platina, palladium, indium a další (Henrich, 1996). Výhodou tohoto oxidu je jeho citlivost při pracovních teplotách již kolem 200 – 300 °C (v čisté formě se při laboratorní teplotě chová jako izolant). Mezi další často využívané anorganické materiály patří ZnO , Fe_2O_3 (Pavelko et al., 2012). V dnešní době se již také používají materiály organické jako např. různé vodivé polymery (Basudam & Sarmishtha, 2004; Fiorido et al., 2011; Diao et al., 2014).

Polovodičové senzory se vyrábí tenkovrstvou i tlustovrstvou technologií (Guidi et al., 2002; Kalaiselvi et al., 2014). Tenká **aktivní vrstva** je zpravidla připravována napařováním, napařováním nebo různými chemickými metodami, při přípravě tlustých vrstev se zpravidla využívá sítotisk anebo anodická oxidace. Obě technologie výroby mají své výhody a nevýhody (Carotta et al., 2007). Tenké vrstvy bývají připravovány při nižších teplotách, jejich stabilita pak není dostačující a bývá potřeba dodatečná tepelná stabilizace. Při oxidaci za vyšších teplot se zhoršuje citlivost senzoru, jelikož roste velikost zrn (Orellana & Moreno-Bondi, 2006). Při přípravě aktivní vrstvy se vždy dbá na zachování dostatečně velké porozity z důvodu zajištění dostatečně rychlého průniku analyzovaného plynu. **Nosičem aktivní vrstvy** bývá zpravidla Al_2O_3 substrát (korund, safír, atd.) v podobě destičky (planární provedení), popř. trubičky (Obr.2.1). Pro zajištění pracovní teploty, která se u polovodičových senzorů s povrchovou adsorpcí obvykle pohybují v rozmezí 250 – 400 °C, je senzor vyhříván **topným tělískem** (Baltes et al., 1996). Při perličkovém provedení je topná spirála navinuta z tenkého drátku ušlechtilého kovu a slouží i jako jedna z **elektrod**. V případě planárního provedení je topný element umístěn buď na stejné straně substrátu jako **měrná elektroda** (dochází ovšem k tepelnému ovlivňování žhavicího a měřícího obvodu), anebo je umístěn na opačné straně než měřící elektroda. V současné době je planární provedení rozšířenější, a to zejména z důvodu nižší energetické náročnosti při ohřevu aktivní vrstvy, snazšího nanášení aktivní vrstvy a tak i snazší hromadné výroby.



Obr. 2.1 Základní typy provedení polovodičového senzoru – válečkový (vlevo),
planární provedení (vpravo)

Princip činnosti polovodičového senzoru

Princip činnosti polovodičových senzorů s povrchovou adsorpcí je založen na výměně elektronů způsobené adsorpcí plynu v aktivní vrstvě oxidu. Obecně se předpokládá, že změny elektrické vodivosti aktivní vrstvy senzoru jsou způsobeny právě změnami koncentrace elektronů a vliv změn jejich pohyblivosti je zanedbatelný. Při popisu činnosti polovodičového senzoru se vychází z pásového modelu polovodiče (Kupriyanov, 1996).

V atmosféře s velkým přebytkem kyslíku se na povrch zrn chemisorbuje kyslík ve formě aniontů O^- , O^{2-} , resp. O^{22-} , tím odčerpá volné elektrony ze základního materiálu (aktivní vrstvy) o přirozené vodivosti typu n, kterým je i SnO_2 a na hranici zrn vznikají vyprázdněné oblasti a potenciálové bariéry. Pokud je v analyzovaném ovzduší redukující plyn, tedy např. NH_3 , dojde k jeho reakci s povrchově sorbovaným kyslíkem a elektrony odčerpané kyslíkem se opět uvolní. Vyprázdněné oblasti mizí, klesá elektrický odpor a vodivost vzroste. Bude-li v analyzovaném ovzduší naopak oxidující plyn, dojde při jeho sorpci k dalšímu odčerpání volných elektronů, elektrický odpor poroste a vodivost poklesne.

Vzhledem k povaze polovodičového materiálu (oxid kovu) a pracovnímu prostředí, které představuje nejčastěji vzduch, hraje významnou roli při činnosti polovodičového senzoru vliv kyslíku a vlhkosti. Kyslíkové vakance působí jako donory a zvyšují povrchovou vodivost aktivní vrstvy (Wang et al., 2010), podobně jako vzdušná vlhkost (Barsan & Weimar, 2003; Hahn et al, 2003).

Z výše uvedeného vyplývá, že i při detekci jednoduchých molekul je celý proces poměrně složitý, a tedy i obtížně jednoznačně popsatelný.

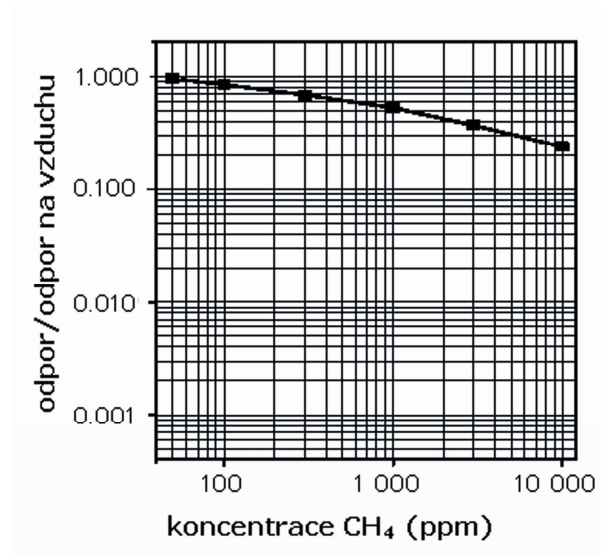
Mezi základní parametry senzorů patří **citlivost**, **selektivita** a **stabilita**. Důležitými vlastnostmi jsou i rychlost odezvy a mez detekce. Vhodně zvolený katalyzátor zvýší rychlost reakce a tím zkrátí dobu odezvy. Z důvodu zkrácení odezvy se také ztenčují aktivní vrstvy a zvyšuje jejich porozita. To vede k omezení vlivu difuzních dějů na rychlost odezvy senzoru a zároveň ke zvětšení aktivního povrchu. Mez detekce je dána citlivostí, šumem a stabilitou senzoru.

Citlivost polovodičových senzorů

Citlivost polovodičových senzorů se zpravidla vyjadřuje jako podíl odporu na vzduchu a odporu při dané koncentraci detekovaného plynu

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (2.12)$$

Typický průběh odezvy polovodičového senzoru na metan je uveden na obrázku 2.2.



Obr. 2.2 Typický průběh odezvy polovodičového senzoru na různé koncentrace metanu ve vzduchu

Pro detekci nízkých koncentrací plynů bývá citlivost aktivní vrstvy pouze z čistého oxidu kovu často nedostačující. Zlepšení citlivosti lze realizovat několika způsoby, např. dotací aktivní vrstvy vybranými prvky, často vzácnými kovy jako je platina nebo palladium, přidáním jiného oxidu k základnímu oxidu kovu, úpravou velikosti zrn či technickým uspořádáním senzoru.

Prvek dopovaný na povrch aktivní vrstvy senzoru v podstatě urychluje katalytickou oxidaci, nedochází tedy k přímému ovlivnění vodivosti senzoru.

Využití tenké vrstvy WO_3 pro zlepšení citlivosti polovodičového senzoru popisuje Srivastava & Jain (2008). Kromě WO_3 je možno k základnímu oxidu přidat další oxidy, anebo využít další materiály $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, Ga_2O_3 , In_2O_3 atd., či materiály zcela nové, resp. pro polovodičové senzory zatím obvykle nevyužívané (Romanovskaya et al., 1999). Využití senzoru s aktivní vrstvou telluria (TeO_2) pro měření koncentrací amoniaku v rozsahu 0 - 100 ppm a s lineárním výstupem v rozmezí 10 -100 ppm popisuje Shashwati et al. (2004). Wöllenstein et al. (2003) popisuje využití senzoru založeném na oxidu kobaltu pro detekci amoniaku a metanu. Pro detekci metanu se používají také senzory na bázi Ga_2O_3 (Baltes et al., 1996).

Na citlivost polovodičového senzoru má vliv také velikost zrn aktivní vrstvy senzoru. Citlivost klesá s rostoucí velikostí zrn. Například sintrace SnO_2 probíhá za teplot kolem 700 – 800 °C, to vede k tvorbě zrn o velikosti zhruba 20 nm. Pro dosažení zrn menších než 10 nm je možné přidat oxidy jako baryum, fosfor a další, které se v podstatě po povrchu krystalů SnO_2 rozptýlí a tak je stabilizují (Yamazoe, 1991).

Citlivost polovodičového senzoru lze také ovlivnit jeho technickým uspořádáním, zejména pak volbou materiálů elektrod a jejich umístěním. Elektrody jsou velice často vyráběny z platiny či zlata díky jejich fyzikálním a chemickým vlastnostem (Ylinampa et al., 1993). Platina je pro své vlastnosti velice často využívána v sensorové technice. Platina má mj. vysoký teplotní součinitel odporu, který je v rozmezí 500 – 1000 °C lineární.

Selektivita polovodičových senzorů

Aktivní vrstva polovodičového senzoru do jisté míry reaguje na většinu hořlavých plynů. Při detekci daného plynu ve směsi je tedy neselektivita polovodičového senzoru komplikací. Selektivita zajištěná volbou pracovní teploty senzoru či rychlostí oxidační reakcí pro různé plyny je zpravidla nedostačující. Bývá proto zvyšována dalšími způsoby.

Selektivitu lze zvyšovat použitím selektivních povrchových membrán na bázi porézních materiálů, které fungují jako molekulová síta s možností „zachytit“ polární nebo nepolární molekuly. Využívají se také katalyticky selektivní membrány. Zlepšením selektivity polovodičového senzoru s využitím katalytické membrány pro detekci metanu při pracovní teplotě senzoru 200 °C se zabývá Ryzhikov et al. (2005). Další možností je využití selektivních dopantů. Guo & Pan (2006) popisuje využití titanu pro zlepšení selektivity senzoru pro detekci amoniaku, jehož základem je In_2O_3 .

Stabilita polovodičových senzorů

Stabilita polovodičových senzorů je do značné míry ovlivněna chemickou a strukturní stálostí aktivní vrstvy (Shin et al., 2013). Aktivní vrstvu je nutné stabilizovat zejména vhodným technologickým zpracováním ve výrobě. Využívá se cyklování teploty a koncentrace, dlouhodobé temperance na provozní teplotu apod. s cílem ukončit chemické, fyzikální a krystalografické přeměny v materiálu ještě před použitím senzoru (Lee & Reed, 1999).

Mezi hlavní výhody polovodičových senzorů patří jejich životnost. Materiál senzorů v průběhu jeho používání není spotřebováván jako je tomu např. u elektrochemických nebo katalytických senzorů. Jako hlavní nevýhody lze označit nepřesnost, horší selektivitu a rozptyl parametrů při výrobě.

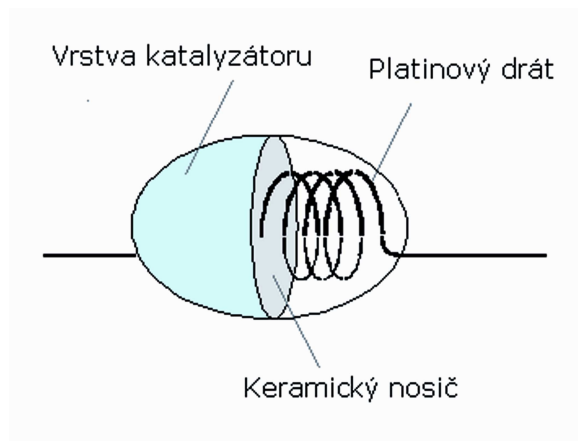
2.3.3.2 Termokatalytické senzory

Existuje řada technologických realizací tohoto senzoru, k nejčastěji používaným typům se řadí pelistor. Pelistor je jedním z nejstarších typů chemických senzorů využívaných pro měření koncentrací hořlavých plynů a par ve vzduchu o koncentracích kolem LEL víc jak 50 let. Tento senzor se prvotně používal pro detekci plynů v dolech a tvořilo jej v podstatě pouze platinové vlákno.

Princip činnosti

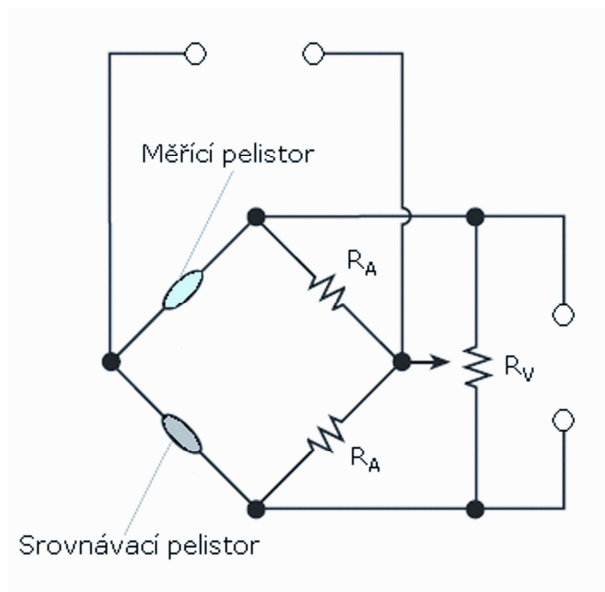
Princip činnosti pelistoru je založen na měření reakčního tepla při katalytickém spalování hořlavých a výbušných složek ve vzduchu. Ke spalovací reakci dochází na elektricky žhavené části senzoru s katalyticky účinným povrchem (katalytické vlastnosti má většina oxidů kovů). Změna teploty způsobená reakčním teplem je pak funkcí koncentrace (resp. parciálního tlaku) analyzovaného plynu, který difunduje přes vrstvu slinutého kovu k citlivé části senzoru. (Kadlec, 1994)

Základní provedení pelistoru je schematicky uvedeno na obrázku 2.3. Pracovní teplotu pelistoru, která se pohybuje kolem 500 °C zajišťuje zpravidla platinový drátek, který zároveň funguje jako odporový senzor teploty. Vinutí z platinového drátku je zapouzdřeno v keramické perličce tvaru koule nebo válce o průměru 1 – 2 mm, vytvořené na bázi Al₂O₃, na jejímž povrchu je nanesen katalyzátor (obvykle platina nebo palladium).



Obr. 2.3 Základní provedení katalytického senzoru

Pro vyhodnocení signálu se používá kompenzační můstkové zapojení (obr. 2.4), ve kterém je kromě pelistoru s aktivním povrchem zapojen druhý srovnávací pelistor vyhříváný stejným způsobem, ale bez katalytické vrstvy, tzn. nedochází na něm k zapálení a uvolnění tepla (jeho odpor je konstantní).

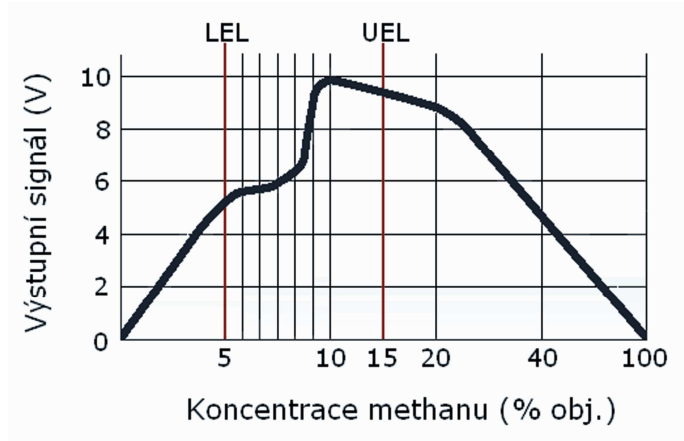
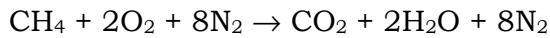


Obr. 2.4 Zjednodušené schéma zapojení pelistoru

Úkolem zapojení pelistorů do Wheatstoneova můstku je potlačení chyb ve výstupním signálu, způsobených např. změnami teploty, vlhkosti, průtoku měřeného vzorku nebo jeho tepelné vodivosti. Srovnávací pelistor bývá pokryt vrstvou skla.

Výstupní signál termokatalytického senzoru je přímo úměrný míře oxidace a je v rozsahu do LEL přibližně lineární (obr. 2.5). Čas odezvy těchto senzorů je

zpravidla 10 –15 s, životnost kolem 3 let a drift asi ± 5 %, obojí v závislosti na využitelnosti senzoru.



Obr. 2.5 Závislost výstupního signálu senzoru na koncentraci metanu

Pelistory mají nízké nároky na obsluhu, relativně dobré dynamické vlastnosti a dlouhou životnost a spolehlivost. Nevýhodou je vliv katalytických jedů (silikony, fosfáty, alkyl-olovnaté sloučeniny) a inhibitorů (halogeny, halogenderiváty, SO_2) na zhoršení aktivity katalyzátoru a tím ztrátu citlivosti pelistoru. Vliv katalytických jedů může být eliminován např. překrytím povrchu pelistoru vrstvou zeolitu.

Katalytické senzory se vyrábí i planární technologií a bývají označovány jako mikropelistory. Výhodou tohoto provedení je menší energetická náročnost, příkon mikropelistoru je zhruba 50 mW, „klasického“ pelistoru asi 400 mW. (Kadlec, 2006).

2.3.3.4 Tepelně vodivostní senzory

Tyto senzory se využívají pro detekci plynů, jejichž tepelná vodivost se liší od referenčního prostředí (zpravidla vzduchu). Lze je tedy aplikovat při analýze směsi CH_4 - vzduch.

Tepelná vodivost je charakteristická vlastnost čistých plynů. Z molekulárně-kinetické teorie plynů vyplývá, že tepelná vodivost plynu roste se zmenšováním se průměru molekuly a růstem teploty a měrného tepla plynu. Tepelná vodivost plynů je nezávislá na tlaku až do oblasti technického vakua.

Množství přivedeného tepla se zjistí podle následujícího vztahu

$$Q = \lambda S t \frac{d\vartheta}{dx} \quad (2.13)$$

kde Q je množství přivedeného tepla (J), λ měrná tepelná vodivost plynu ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), S plocha, kterou teplo prochází (m^2) a $d\vartheta/dx$ teplotní spád ($\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$).

Tepelná vodivost plynů se pak zjistí podle následujícího vztahu

$$\lambda_{\vartheta} = \lambda_0 (1 + A \vartheta) \quad (2.14)$$

kde λ_{ϑ} je měrná tepelná vodivost plynu při teplotě ϑ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), λ_0 měrná tepelná vodivost při teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), A teplotní koeficient pro daný plyn (K^{-1}).

Tepelnou vodivost směsi plynů, které spolu nereagují se pak vypočítá přibližně podle směšovacího pravidla

$$\lambda_s = \sum_{i=1}^n m_i \lambda_i \quad (2.15)$$

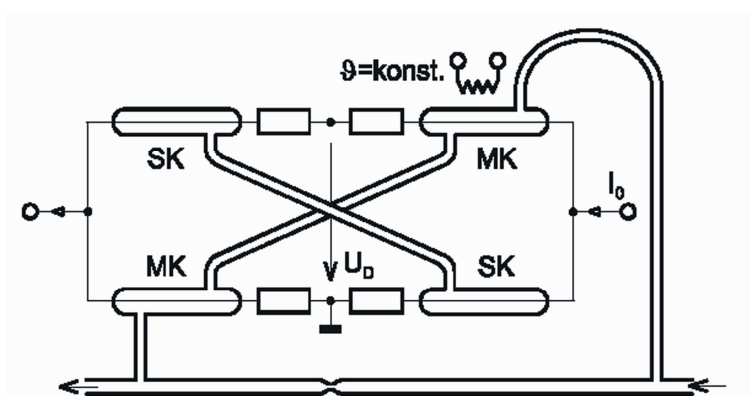
kde λ_s je měrná tepelná vodivost směsi ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), λ_i měrná tepelná vodivost složky ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), m_i molový zlomek.

Tepelná vodivost metanu při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ je $0,0302\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, vzduchu $0,0241\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Z toho vyplývá, že citlivost tepelně vodivostních senzorů pro směs metan - vzduch je přijatelná, ale ne tak vysoká jako např. pro směs hélia ($0,143\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) či vodíku ($0,172\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) se vzduchem. Tepelná vodivost amoniaku je $0,0218\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Princip činnosti

Základem senzoru je komora, v jejíž ose je umístěno kovové vlákno, obvykle z platiny, vyhřívané elektrickým proudem na teplotu kolem $100 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ustálený stav teploty vlákna je definován rovnováhou mezi elektrickým výkonem a tepelným tokem přecházejícím na stěny komory. V důsledku změny tepelné vodivosti plyné směsi se mění odvod tepla z vyhřívání kovového vlákna, mění se jeho teplota a tím i odpor, který se pak vyhodnocuje.

V praxi se měření analyzované směsi provádí ve čtyřech komorách (obr. 2.6). Přenos tepla tepelnou vodivostí plynu při zanedbání ostatních způsobů přenosu (záření, přímý vlákna s blokem) je zajištěn konstrukcí komor. Kovová vlákna (obvykle z platiny) komor jsou zapojena do Wheatstoneova můstku. Dvě protilehlá vlákna jsou v prostředí analyzované plynu, druhé dvě v prostředí referenčního plynu. Můstek je napájen ze zdroje stejnosměrného proudu, tzn. je-li v měřicích i srovnávacích komorách stejný plyn, můstek je v rovnováze a napětí diagonály je rovno nule. Je-li v měřicích komorách přítomen analyzovaný plyn s dostatečně odlišnou tepelnou vodivostí od referenčního plynu, resp. směsí ve srovnávacích komorách, dochází ke změně teploty kovových vláken v měřicích komorách a k porušení rovnováhy můstku.



Obr. 2.6 Uspořádání tepelněvodivostního modulu (Ďaďo & Kreidl, 1996)

Tepelně vodivostní senzory se vyrábí i v mikroelektronickém provedení na bázi Si technologie. Při tomto provedení není potřeba referenční plyn ani termoregulace. Měřicí odpor a současně zdroj tepla je tvořen tenkovrstvým niklovým odporovým senzorem umístěným na tenkostěnné SiNO_2 membráně s velice malou tepelnou kapacitou. Analyzovaný plyn vniká difúzí štěrbinou mezi membránou a Si krytem. Na Si substrátu (ne na membráně) je umístěn i další tenkovrstvý Ni senzor pro měření teploty, který kompenzuje kolísání teploty substrátu a tím i teplotu plynu. Díky malé teplotní konstantě je možné teplotu modulovat a tepelnou vodivost měřit sekvenčně pro dvě různé teploty. (Ďaďo & Kreidl, 1996). Prostřednictvím modulace teploty lze analyzovat ternární plyny (např. $\text{CO}_2 - \text{CH}_4 - \text{N}_2$).

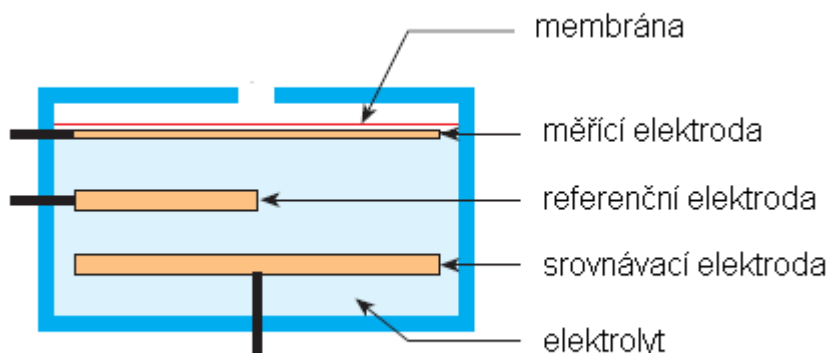
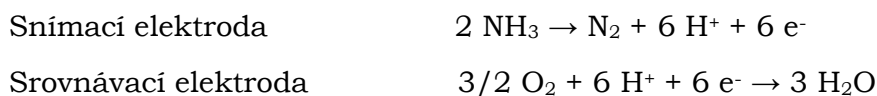
Výhodou tepelně vodivostních senzorů je dlouhá životnosti i v horších provozních podmínkách, nevýhodou pak nepřesnosti při detekci nižších koncentrací metanu (tyto senzory jsou zpravidla využívány při měření vyšších

koncentrací). V praxi se často kombinuje tepelná vodivost s katalytickým spalováním z důvodu dvojznačnosti naměřeného údaje při katalytickém spalování. (Kořínek & Kaňoková, 2006).

2.3.3.5 Elektrochemické senzory

Nejstarší elektrochemické senzory byly využity pro detekci kyslíku v padesátých letech minulého století. V osmdesátých letech pak došlo k jejich miniaturizaci a zároveň širšímu využití při detekci škodlivých plynů. Základním principem elektrochemických senzorů jsou reakce na elektrodě ve vhodném elektrolytu, typické provedení elektrochemického senzoru tedy představuje měřicí a srovnávací elektrodu, často je k dispozici ještě elektroda referenční (obr. 2.7). Jednotlivé elektrody jsou odděleny elektrolytem a zapojeny do elektrického obvodu. Pro detekci amoniaku se zpravidla využívá elektrochemických senzorů založených na amperometrii.

Elektrochemické senzory se chovají v podstatě jako palivové články (snímací elektroda je „spotřebovávána“ analyzovaným plynem).



Obr. 2.7 Typické uspořádání elektrochemického senzoru

Existuje několik technických provedení těchto senzorů (CHEMFET a další) (Ripka & Típek, 2003; Ripka et al., 2005). Výhodou elektrochemických senzorů jsou nízké pořizovací náklady. Nevýhodou pak životnost senzoru a drift. Životnost je udávána zhruba v délce 1-2 let, vliv vlhkosti a teploty jí ale může výrazně zkrátit. Drift je zpravidla 2% za měsíc. Doba odezvy je pod 50 s.

Aplikaci elektrochemických senzorů při monitoringu životního prostředí popisuje např. Brett, (2001) nebo Wang, (2003). Dolejš et al. (2007) využívá elektrochemické senzory např. při monitoringu uvolňování amoniaku z výkalů dojnic na pastvině, při zjišťování produkce amoniaku ve výkrmu býků (Dolejš et al., 2006) nebo měření koncentrací amoniaku ve výkrmu prasat (Dolejš et al., 2008).

2.3.3.6 Senzory založené na optickém principu

Senzory pracující na optickém principu jsou v podstatě ty senzory, které využívají vzájemného působení detekovaného plynu a elektromagnetického záření vlnových délek ultrafialové, viditelné a infračervené oblasti:

- ultrafialové 200 nm – 350 nm (elektronové energetické přechody),
- viditelné 350 nm – 800 nm (elektronové energetické přechody),
- blízké infračervené 800 nm – 2,5 μm (intermolekulární kmitání mezi atomy až rotační kmity molekul),
- infračervené 2,5 μm – 15 μm (rotace lehkých a kmitání těžších molekul plynu).

Mezi senzory založené na optickém principu jsou řazeny i senzory využívající fluorescenci (např. optické světlovodné vlákno s citlivou fluorescenční vrstvou) (Orellana & Moreno-Bondi, 2006). V analyzátoch je pak využíváno chemiluminiscence. Na optickém principu, vzhledem k jeho přesnosti, je založena řada analyzátorů plynů (Bartovský, 1994).

Za „nevýhodu“ těchto senzorů lze označit vyšší pořizovací cenu ve srovnání s výše uvedenými typy senzorů.

Spektrální fotometrie

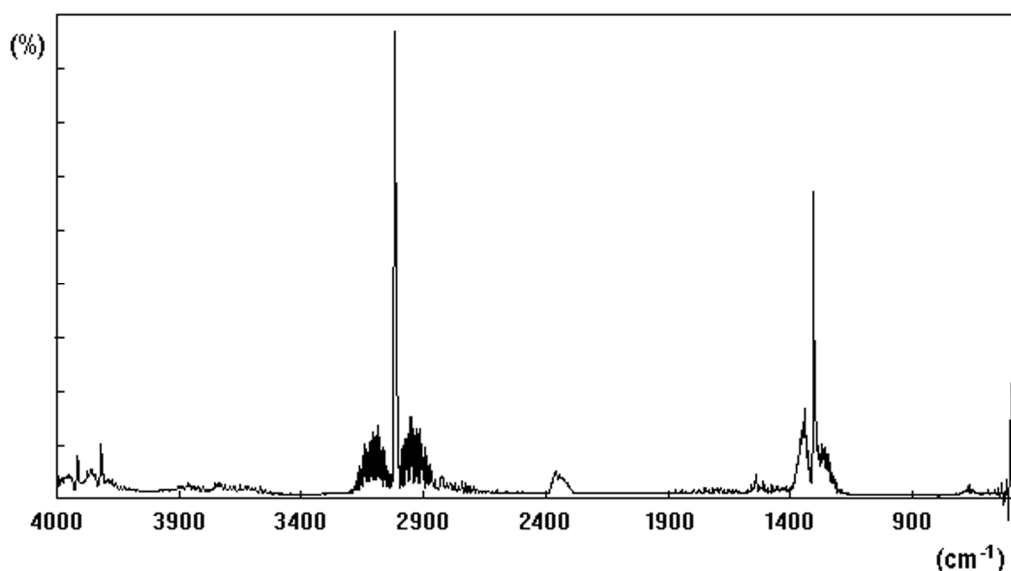
Základem spektrální fotometrie je Lambert-Beerův zákon. Při průchodu rovnoběžného toku monochromatických paprsků o určité energii homogenní vrstvou dojde k určité absorpci tohoto záření a z vrstvy pak vychází paprsek se sníženou energií

$$\phi = \phi_0 e^{-\varepsilon c l} \quad (2.16)$$

kde ϕ je tok vystupující z vrstvy ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$), ϕ_0 tak vstupující do vrstvy ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$), ε molární absorpční koeficient ($\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), c látková koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), l tloušťka absorbující vrstvy (m).

Molární absorpční koeficient ϵ je silně závislý na vlnové délce (může se i v úzké oblasti vlnových délek měnit o několik řádů), nejedná-li se tedy o monochromatické světlo, Lambert-Beerův zákon neplatí.

Velice často se pro detekci plynů, jehož molekuly mají dva a více druhů atomů, tzn. i při detekci amoniaku a metanu, využívá infračervené vlnění.



Obr. 2.8 IR spektrum metanu

Optický senzor metanu s citlivostí 2,9 ppm při vlnové délce IR záření 1,6 μ m a lineární odezvou od 50 ppm popisuje Dong et al. (2007). Silveira et al. (1998) se zabývá využitím interferenčního filtru s nízkými výrobními náklady pro zlepšení detekce metanu při 3,3 μ m.

2.3.3.7 Resonanční piezoelektrické senzory

Resonanční piezoelektrické senzory využívají schopnosti generovat elektrické napětí v důsledku mechanického namáhání (Cambell, 1997). Po vzájemném působení chemicky aktivní vrstvy na povrchu krystalu a detekovaného plynu dojde ke změně hmotnosti krystalu a ta se projeví změnou rezonanční frekvence. Tyto změny frekvence jsou v řádu od desítek Hz do desetitisíců Hz a jsou vyhodnocovány příslušnými elektronickými obvody. Vzhledem k tomu, že měření frekvence je vcelku dobře propracovaný obor, je přesnost těchto senzorů vysoká, stejně jako jejich stabilita a životnost. Za nevýhodu lze opět označit vyšší pořizovací cenu.

Podle uspořádání je možné rozlišit dvě varianty tohoto senzoru (podle místa měření frekvence):

- Bulk Acoustic Wave (BAW) - je zde sledováno kmitání v celém objemu krystalu. Změna frekvence je úměrná změně hmotnosti krystalu, a ta se mění s množstvím nasorbované detekované látky na povrchu krystalu. Tyto senzory jsou označovány jako Quartz Crystal Microbalance (QCM).
- Surface Acoustic Wave (SAW) - je sledováno kmitání na povrchu krystalu. Akustická vlna se šíří na rozhraní mezi pružným materiálem (substrátem) a vakuem nebo jiným podobným prostředím s malou hustotou (např. vzduch). Rychlost šíření vlny je závislá na hustotě prostředí, zatímco velikost útlumu amplitudy vln je závislá na tloušťce substrátu. Selektivity je dosahováno využitím různých adsorpčních vrstev.

Využití senzoru založeném na QCM při měření koncentrací amoniaku na poli v závislosti na vlhkosti vzduchu popisuje Rechenbach et al. (1999). V práci Shena et al. (2004) je popisována citlivost, selektivita a opakovatelnost senzorů založených na SAW.

3 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZY

Cílem práce je ověření možnosti využití některých běžně komerčně dostupných chemických senzorů s pořizovacími a provozními náklady maximálně několika desítek tisíc Kč při detekci zejména amoniaku a dále vybraných skleníkových plynů v zemědělství v podmínkách ČR.

Veškeré experimenty jsem realizovala ve snaze potvrdit následující hypotézy:

1. Vybrané chemické senzory umožní detekovat a kontinuálně monitorovat koncentrace amoniaku zejména ve stájových objektech pro chov hospodářských, i když jsou tyto senzory primárně určeny pro jiné aplikace.
2. Vybrané chemické senzory je možné využít při detekci metanu a oxidu dusného v koncentracích obvyklých ve stájových objektech pro chov hospodářských zvířat, i když jsou tyto senzory primárně určeny pro jiné aplikace.

4 MATERIÁL A METODIKA

4.1 Postup řešení

Nejprve bylo nutné vytipovat chemické senzory pro vlastní experimenty, a to tak, aby splňovaly podmínky vymezené v cílech práce. Zvolila jsem **senzory polovodičové**. Vycházela jsem z provedené rešerše a částečně zkušeností při řešení problematiky detekce a měření koncentrace NH_3 a vybraných skleníkových plynů na České zemědělské univerzitě v Praze a ve Výzkumném ústavu zemědělské techniky v Praze v letech minulých. Při výběru jsem také uvažovala hodnoty koncentrací sledovaných plynů, které by měly zvolené senzory v provozních podmínkách detekovat, resp. měřit (viz tab.2). Hodnoty v tabulce 4.1 jsou uvedené na základě mých zkušeností z 24hodinových měření koncentrací a emisí NH_3 a vybraných skleníkových plynů ve více jak 150 chovech hospodářských zvířat v ČR, které jsem v rámci své práce ve VÚZT, v.v.i. spolurealizovala. V požadavcích na stavby a zařízení pro hospodářská zvířata (MZe ČR, 1996) je pro NH_3 jako max. doporučená koncentrace v objektech pro skot uvedena hodnota 14 mg.m^{-3} , v objektech pro drůbež a prasat 18 mg.m^{-3} . Hodnoty pro CH_4 a N_2O příručka neuvádí.

Tab. 4.1 Hodnoty koncentrace plynů obvykle měřené ve stájích v podmínkách v ČR

NH_3	do 35 mg.m^{-3}	do 0.0050 % obj.
CH_4	do 150 mg.m^{-3}	do 0.0229 % obj.
N_2O	do $1,5 \text{ mg.m}^{-3}$	do 0.00012 % obj.

Činnosti spojené s řešením vybraných bodů problematiky v této práci jsem započala v letech 2008/2009, proto je i výběr chemických senzorů ovlivněn aktuálním technickým poznáním a nabídkou dané doby. **Stěžejní část práce tvoří ověřování možnosti měření koncentrace NH_3** vybranými chemickými senzory, a to především senzorem polovodičovým. Pro tento účel jsem vybrala a v laboratorních podmínkách ověřovala i další senzor, a to elektrochemický, osazený v komerčně dostupném snímači.

Důležitou součástí celé experimentální činnosti byly laboratorní experimenty, měření a kalibrace. Při řešení jsem využila částečně vyzkoušený postup i základní přístrojové vybavení (zejména laboratorní reakční nádoby pro monitoring desorpce plynů z materiálů podestýlek a dalšího materiálů).

Nejprve jsem provedla kalibraci zvolených polovodičových senzorů. Sensory byly osazeny do elektronických snímačů, které navrhl a vyrobil Ing. Miroslav Češpiva. Pro kalibraci a ověřování senzorů jsem využila fotoakustický analyzátor plynů, který vykazuje o řád vyšší přesnost naměřených výsledků ve srovnání se všemi ověřovanými chemickými senzory. Sensory jsem v průběhu jednotlivých etap laboratorních měření průběžně ověřovala kalibračním plynem 50 ppm. Další kalibraci jsem realizovala podle potřeby, na základě výsledků z průběžného ověřování. Sensory jsem kalibrovala také před každým měřením při provozním ověřování.

V **první etapě** laboratorních experimentů jsem měřila desorpci NH_3 ze vzorků připravených v laboratoři s cílem poznat chování zvolených polovodičových senzorů při měření koncentrací NH_3 obvyklých ve stájových objektech. Měření probíhala pro dva intervaly vlhkosti vzduchu, které reflektovaly reálné hodnoty vlhkosti vzduchu ve stájových objektech s nucenou ventilací. Ve **druhé etapě** laboratorních experimentů jsem jako zdroj koncentrace NH_3 využila vedlejší organické produkty zemědělské výroby (především podestýlku). V této fázi laboratorní práce jsem ve vybraných etapách měření využila také komerčně dostupný snímač osazený elektrochemickým senzorem. Důraz v této etapě jsem kladla na poznání chování zvolených senzorů při měření desorpce NH_3 v delším časovém horizontu (min. 24 hodin). Na základě výsledků z laboratorních měření jsem pro provozní ověřování ve stájových objektech v závěru řešení práce zvolila polovodičový senzor.

Poslední, **třetí etapa** laboratorních experimentů byla zaměřena na ověření zvoleného typu senzoru při detekci CH_4 a N_2O v koncentracích obvyklých v objektech pro chov hospodářských zvířat. Pro CH_4 jsem zvolila polovodičový senzor osazený v komerčně dostupném snímači. Při volbě jsem přihlédla k měřicímu rozsahu tohoto senzoru, který více reflektoval hodnoty koncentrace CH_4 obvykle měřené ve stájových objektech ve srovnání s komerčně dostupným katalytickým senzorem. Nejprve jsem otestovala jeho reakci na koncentrace CH_4 desorbované z chlévského hnoje. S ohledem na výsledek jsem senzor vyzkoušela při měření koncentrace metanu i v provozních podmínkách. S ohledem na zdroje metanu ve stájových objektech jsem měření realizovala především v chovu dojnic. Pro detekci N_2O jsem plánovala využít opět polovodičový senzor. A to od společnosti FIS Inc., který byl na přelomu roku 2008/2009 v katalogu výrobce uváděn ve stadiu vývoje a ověřování a měl být do několika měsíců komerčně dostupný. Senzor ovšem do dnešní doby (červenec 2014) k dispozici není. Pro koncentrace, které by měl senzor N_2O detekovat, jsem vhodnou alternativu zároveň splňující cíl

práce, nenašla. Komerčně dostupné snímače N₂O jsou zpravidla osazeny infračerveným senzorem s měřicím rozsahem 0 - 100% obj. a rozlišením 0,1% obj.

4.2 Stanovení vybraných parametrů

4.2.1 Detekce a měření NH₃ a CH₄

Detekce a kontinuální měření koncentrace NH₃ jsem realizovala polovodičovým senzorem SP-53 (FIS Inc.) osazeným v elektronickém snímači, který navrhl a vyrobil Ing. Miroslav Češpiva. Pro detekci CH₄ jsem využila polovodičový senzor osazený v komerčně dostupném snímači. Ve vybraných sériích měření jsem pro sledování koncentrací NH₃ využila také komerčně dostupný snímač osazený elektrochemickým senzorem. Koncentrace NH₃ a CH₄ jsem ve vybraných sériích laboratorních měření monitorovala analyzátozem plynů Photoacoustic Multi-gas Monitor. Při vyhodnocování naměřených hodnot koncentrace jsem jako srovnávací hodnoty uvažovala hodnoty naměřené analyzátozem plynů Photoacoustic Multi-gas Monitor, jelikož tento princip měření vykazuje přesnost o řád vyšší než je přesnost vytypovaných senzorů. Analyzátozem plynů jsem využívala i pro kalibraci a ověřování elektronických snímačů NH₃ osazených senzorem SP-53.

4.2.2 Kalibrace polovodičových senzorů SP-53

Snímače NH₃ osazené senzory SP-53 (FIS Inc) jsem kalibrovala ve skleněné kalibrační nádobě o objemu 30 l. Senzory jsem v nádobě hermeticky uzavřela, kabely od snímačů vyvedla přes speciální průchodku ve víku nádoby a připojila k měřicí ústředně. Objem nádoby jsem propláchla suchým syntetickým vzduchem z tlakové lahve. Vstup analyzátozem plynů jsem hadičkou propojila s nátrubkem na víku nádoby. Výstup z analyzátozem jsem přes další průchodku připojila k hadičce uvnitř nádoby, která končí cca 10 cm nad dnem nádoby. Přes pryžové víčko na víku nádoby jsem do objemu syntetického vzduchu uvnitř nádoby pomocí plynové injekční stříkačky vstříkla plynný NH₃. Jeho množství jsem vypočítala tak, aby v kalibrační nádobě vznikla postupně plynná směs o koncentraci 0, 10, 15, 20, 30, 50 a 90 ppm. Z důvodu homogenizace plynné směsi jsem do nádoby umístila malý axiální ventilátor. Přesnou hodnotu koncentrace kalibračního plynu uvnitř nádoby jsem průběžně měřila analyzátozem plynů. Po ustálení hodnoty koncentrace, naměřené plynovým analyzátozem, jsem odečetla výstupní napětí

u všech snímačů. Plynovou injekční stříkačkou jsem do nádoby vpravila NH_3 , a tak koncentraci NH_3 v nádobě zvýšila na další požadovanou hodnotu. Celý proces jsem opakovala až do dosažení koncentrace 90 ppm.

4.2.3 Stanovení vlhkosti materiálu

Vlhkost materiálu měřených vzorků jsem zjišťovala gravimetricky, podle ČSN 467092, sušením vzorku materiálu při teplotě $103 \pm 2^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti.

Hodnotu vlhkosti jsem určila podle vztahu pro výpočet podílu vlhkosti (nazývaný též relativní vlhkost) a udáváná v procentech:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (4.1)$$

kde w je podíl vlhkostí (%), m_1 hmotnost vzorku před vysušením (g), m_2 hmotnost vzorku po vysušení (g).

Ve vybraných sériích měření jsem vlhkost analyzovaného vzorku pro kontrolu zjišťovala snímačem objemové vlhkosti půdy VIRRIB (fa AMET).

4.2.4 Stanovení teploty vzduchu, vlhkosti vzduchu a tlaku vzduchu

Teplotu vzduchu a vlhkost vzduchu jsem kontinuálně měřila a zaznamenávala registračním přístrojem COMMETER L3120. Hodnoty tlaku vzduchu jsem kontinuálně měřila a zaznamenávala digitálním termohydrobarometrem COMMETER D4141.

Ve vybraných sériích laboratorních měření jsem dále zjišťovala následující parametry:

- obsah vodních par ve vzduchu pomocí analyzátoru plynů,
- vlhkost vzduchu v reakční nádobě (5 cm nad vzorkem) pomocí vlhkoměru THY (Papouch, s. r. o.),
- teplota analyzovaného vzorku pomocí teploměru TQS3 (Papouch, s. r.o.).

4.2.5 Stanovení rychlosti proudění vzduchu

Rychlost proudění vzduchu jsem měřila indukčním anemometrem TESTO 445 se žhavenou kuličkovou sondou pro měření nízkých rychlostí proudění

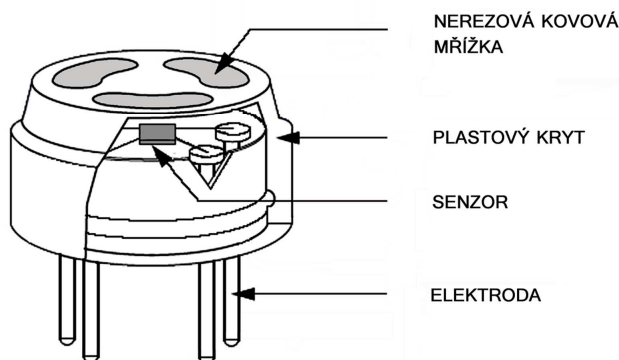
vzduchu. Naměřené hodnoty jsou zobrazovány na LCD displeji a automaticky počítána průměrná rychlost proudění vzduchu za minutu.

Ve vybraných sériích laboratorních měření jsem rychlost vzduchu pro kontrolu zjišťovala pomocí Pitotovy trubice, jejíž součástí byl diferenciální tlakoměr pro měření malých tlaků TMG 331 (CRESSTO, s. r. o.).

4.3 Použité zařízení

4.3.1 Elektronický snímač pro měření koncentrace amoniaku osazený polovodičovým senzorem SP-53

Pro kontinuální měření koncentrací NH_3 jsem využila elektronické snímače vyvinuté Ing. Miroslavem Češpivou. Hlavní součástí snímače je polovodičový senzor SP-53 (FIS Inc.; obr. 3.1). Základem senzoru SP-53 jako aktivní vrstva je slisovaný SnO_2 umístěný na Al_2O_3 substrátu, na jehož druhé straně je vtištěné ploché topné tělísko zajišťující konstantní pracovní teplotu senzoru $300\text{ }^\circ\text{C}$ nezbytnou pro reakci amoniaku s aktivní vrstvou senzoru (SnO_2). Celý senzor je umístěn v plastovém krytu a jeho otevřená část (která je ve styku s testovaným vzorkem vzdušiny) je chráněná nerezovou kovovou mřížkou. Měřicí rozsah senzoru SP-53 je 0 - 300 ppm.

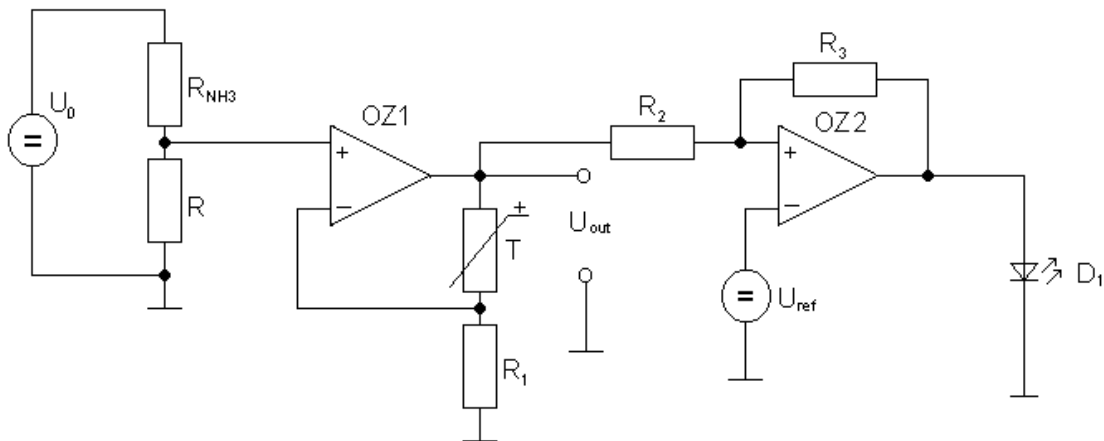


Obr. 3.1 Schematické zobrazení polovodičového senzoru SP-53 (FIS Inc.)

Je-li okolní vzduch bez příměsí NH_3 , aktivní vrstva polovodiče při zahřívání na stálou teplotu vykazuje konstantní hodnotu odporu. Molekuly NH_3 nahromaděné na povrchu aktivní vrstvy senzoru způsobí pokles měrného odporu polovodiče. Pokud je senzor napájen ze zdroje konstantního napětí, projeví se změna měrného odporu polovodiče jako změna napětí. Konstrukce senzoru umožňuje v prostředí bez příměsí molekul NH_3 návrat jeho signálu

na počáteční hodnotu pro čistý vzduch (chemická adsorpce a desorpce plynného NH_3 je reverzibilní děj).

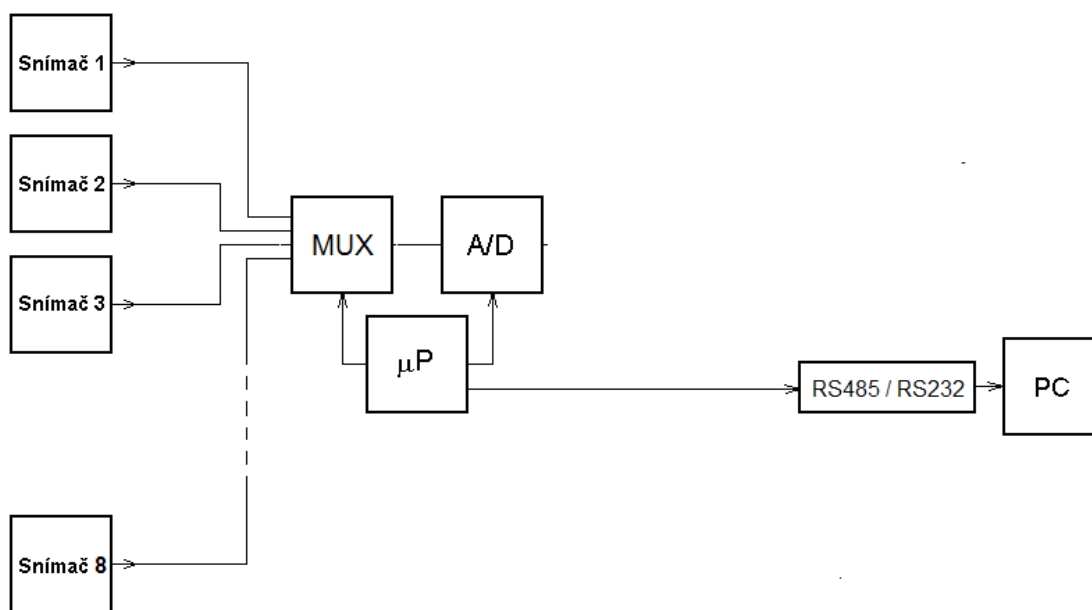
Zjednodušené schéma zapojení snímače je na obrázku 3.2. Senzor je zapojen jako část děliče napětí, který je napájen ze zdroje konstantního napětí 15V. Změní-li se odpor senzoru, změní se i napětí na výstupu děliče. Senzor se chová jako nelineární pasivní prvek, který generuje okamžitý signál úměrný koncentraci NH_3 v atmosféře. Pro napájení senzoru snímač obsahuje stabilizátor, který zajišťuje konstantní napětí 12V. Další stabilizátor zajišťuje konstantní napětí 5V, kterým je napájen žhavicí obvod senzoru. Signál senzoru je přiváděn na neinvertující vstup operačního zesilovače (OZ1), který má ve zpětné vazbě zapojen termistor korigující citlivost senzoru na teplotu. Termistor je polovodičový prvek, jehož měrný odpor je závislý na teplotě. Snímač také obsahuje komparátor, na jehož neinvertující vstup je přiveden signál z výstupu operačního zesilovače. Při překročení povolené koncentrace NH_3 dojde k překlopení komparátoru. Tento stav je signalizován luminiscenční diodou (LED). Pro potřeby měření bylo referenční napětí nastaveno na hodnotu odpovídající minimální koncentraci molekul NH_3 ve vzduchu, které je senzor schopno detekovat, proto byl komparátor (OZ2) v překlopeném stavu vždy po celou dobu měření.



Obr. 3.2 Zjednodušené schéma zapojení snímače

Blokové schéma měřicího řetězce je na obrázku 3.3. Výstupní napětí ze snímače závislé na koncentraci NH_3 , je přiváděno přes analogový multiplexor na vstup A/D převodníku, který přiváděné napětí digitalizuje. Takovýto signál může být zpracován pomocí PC. Kvalita digitalizovaného

signálu a rychlost převodu závisí na daném typu použitého A/D převodníku. A/D převodník a multiplexor je řízen mikropočítačem, který řídí vzorkovací frekvenci A/D převodníku a také zajišťuje komunikaci s hlavním PC pomocí průmyslového sériového rozhraní RS 485, které umožňuje přenášet data na vzdálenost až 1200 m i v prostředí s vyšší úrovní elektromagnetického rušení. Aby bylo možné použít libovolný počítač PC, je sestava doplněna převodníkem rozhraní RS 485/RS 232. Mimo prostor, v kterém se provádí měření, je umístěno PC s programem, který zobrazuje a ukládá naměřené údaje na HDD.



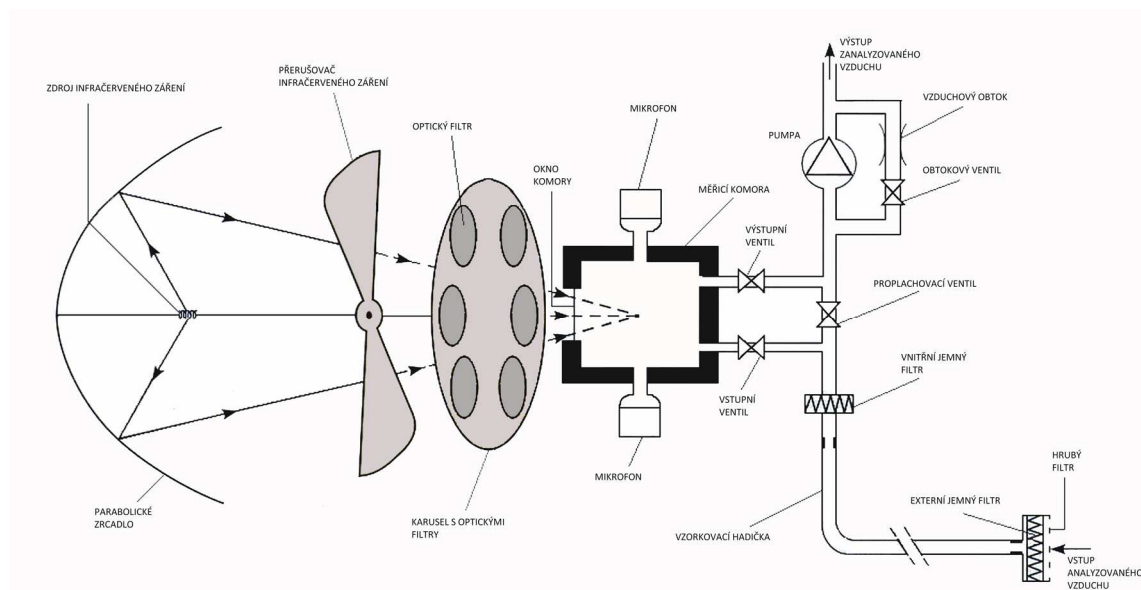
Obr. 3.3 Blokové schéma měřicího řetězce

Naměřené hodnoty naměřeného napětí jsou pomocí makra přepočteny z elektrických veličin na hodnoty koncentrace NH_3 udávané v $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Autorem makra je Ing. Miroslav Češpiva. Při vyhodnocování je zároveň provedena i automatická korekce podle naměřené relativní vlhkosti vzduchu.

4.3.2 Analyzátor plynů Photoacoustic Multi-Gas Monitor

Analyzátor plynů 1312, resp. 1412 Photoacoustic Multi-gas Monitor (výrobce typu 1312 Innova AirTech Instruments, výrobce typu 1412 LumaSense Technologies, Inc.) je založen na fotoakustické infračervené spektroskopii. Analyzátor tedy dokáže detekovat a měřit v podstatě všechny plyny, které absorbují infračervené záření. Princip činnosti je patrný z obrázku 3.4. Vzorek vzduchu je nasán teflonovou hadičkou přes filtry do měřicí komory velmi

malého objemu, ve které je pomocí ventilů hermeticky uzavřen. Do měřicí komory dopadají ze zdroje infračerveného záření přes optický filtr pulzující paprsky infračerveného záření s příslušnou vlnovou délkou. Molekuly testovaného plynu záření absorbují a podle frekvence pulzujícího IČ záření dochází k opětovnému vzestupu a poklesu jeho teploty uvnitř měřicí komory. Tyto teplotní vlny jsou zaznamenány jako změny tlaku, které jsou následně detekovány v podobě zvukového signálu, přímo úměrného koncentraci měřeného plynu (tzn. čím více molekul měřeného plynu je v komoře, tím je absorbováno větší množství záření). Zesílený signál je zdigitalizován a pak pomocí softwaru převeden na hodnotu koncentrace plynu.



Obr. 3.4 Princip činnosti a vnitřní uspořádání analyzátoru Photoacoustic Multi-gas Monitor (upraveno dle technické dokumentace analyzátoru)

Analyzátořem plynů Photoacoustic Multi-gas Monitor lze z jednoho vzorku selektivně změřit koncentrace pěti plynů a obsah vodní páry. Doba odezvy je řádově desítky sekund, záleží na počtu analyzovaných plynů a na zvoleném režimu měření. Detekční limit přístroje analyzátoru závisí na měřeném plynu, ale typicky se pohybuje v oblasti hodnot 10^{-2} ppm. Detekční limity jsou podle technické dokumentace analyzátoru udávány v jednotkách ppm (parts per million – jednotek v miliónu) při 20 °C a tlaku 101 kPa. Tyto hodnoty se na hodnoty v $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ přepočítají dle vztahu (2.1) uvedeného v kapitole 2.3 této práce.

Vybrané parametry měření

Měřicí rozsah pro NH_3 : 0,2 - 15 000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Detekční limit pro amoniak: 0,3 ppm (0,21 mg.m⁻³)

Detekční limit pro metan: 0,1 ppm (0,07 mg.m⁻³)

Detekční limit pro oxid dusný: 0,03 ppm (0,054 mg.m⁻³)

Kolisání nuly: ± detekční limit/3 měsíce

Vliv teploty: ± 0,5 % detekčního limitu/°C

Vliv tlaku: ± 0,5% detekčního limitu/bar

Přepínač odběrových míst 1309 Multipoint Sampler

Přepínač odběrových míst 1309 Multipoint Sampler (Air Tech Instruments) je určen k zajištění vícekanálového měření. Tento přístroj umožňuje odběr vzorků vzdušiny až z 12 měřících míst pomocí měřících hadiček se sondami a odebrané vzorky posílat do analyzátoru. Každé z 12 možných odběrových míst je spojeno s přepínačem vlastní teflonovou hadičkou. V přístroji se hadičky spojí do jednoho místa a třicestný ventil vzorek vzdušiny pošle přímo do analyzátoru, anebo může být přepnut na výfuk do okolního prostředí, čímž dochází k proplachování vzorkovacího potrubí. Zatímco analyzátor analyzuje měřený vzorek, přepínač proplachuje následující teflonovou hadičku.

4.3.3 Snímač koncentrace NH₃ s elektrochemickým senzorem

Komerčně dostupný snímač - datalogger NH₃ je osazen elektrochemickým senzorem. Senzor se chová jako palivový článek, tzn. molekuly NH₃ jsou na pracovní elektrodě oxidovány a na srovnávací elektrodě dochází k úbytku kyslíku.

Datalogger NH₃ měří a zaznamenává kromě aktuální koncentrace NH₃, také relativní vlhkosti a teplotu okolního vzduchu. Veškeré naměřené hodnoty se průběžně ukládají na vyjímatelnou paměťovou kartu MicroSD, periodu záznamu měření lze nastavit. Zaznamenaná data je pak možné po vyjmutí paměťové karty z dataloggeru pomocí čtečky karet vyčíst a dále s nimi pracovat. Pro práci s naměřenými daty výrobce dodává software. Program umožňuje i přímý export zaznamenaných dat do formátu pro prostředí MS Excel za účelem dalšího zpracování.

Vybrané parametry měření NH₃:

Rozsah měření: 0 – 50 ppm

Opakovatelnost: ± 10 %

Přesnost: ± 2 ppm (z naměřené hodnoty).

4.3.4 Snímač koncentrace CH₄ s polovodičovým senzorem

Základem komerčně dostupného snímače CH₄ je polovodičový senzor na bázi SnO₂. Analogový výstupní signál je v rozsahu 0 – 5 V, vztah mezi koncentrací CH₄ a výstupním napětím je nelineární. Snímač je zkalibrován výrobcem v rozsahu 0 – 200 ppm (měřicí rozsah je 0 – 500 ppm, tzn. 0 – 357 mg.m⁻³).

Závislosti výstupního napětí na koncentraci CH₄ je vyjádřena polynomem třetího stupně. Z průběhu kalibrační křivky dodané výrobcem mj. vyplývá, že přesnost výsledků při měření koncentrace CH₄ v několika málo desítkách ppm je menší. Analyzovaná vzdušina je do snímače nasávána přes vzorkovací hadičku umístěnou na výstupu snímače. Naměřené hodnoty napětí jsou periodicky ukládány do počítače. Přepočtení naměřených hodnot na výsledné koncentrace CH₄ je provedeno pomocí polynomu dodaného výrobcem snímače.

4.3.5 Digitální teploměr - vlhkoměr COMMETER D3121

Digitální teploměr – vlhkoměr COMMETER D3121 (COMET SYSTEM, s.r.o.) s externí sondou na kabelu je určen pro měření a záznam teploty a relativní vlhkosti vzduchu. Naměřené hodnoty jsou zobrazovány na LCD displeji a ve zvoleném časovém intervalu mohou být ukládány do vnitřní paměti přístroje a kdykoliv z paměti vyvolány. Hodnoty lze také přenést do počítače (komunikace s počítačem probíhá přes sériový port RS 232). Po přepnutí je možné zobrazit také teplotu rosného bodu. Teplota je měřena odporovým snímačem.

Vybrané parametry měření

Teplota

Rozsah měření: -30 až +105 °C

Rozlišení: 0,1 °C

Přesnost: ± 0,4 °C

Relativní vlhkost (údaj je teplotně kompenzován v celém teplotním rozsahu)

Rozsah měření: 0 až 100 % RV

Rozlišení: 0,1 % RV

Přesnost: ± 2,5 % RV v rozsahu 5 až 95 % RV při 23 °C

Rosný bod (veličina vypočtená z teploty a vlhkosti)

Rozsah: -50 až +105 °C

Rozlišení: 0,1 °C

Přesnost: ± 0,5 °C v rozsahu 30 až 95 % RV

4.3.6 Digitální termohygrobarometr COMMETER D4141

Digitální záznamový termohygrobarometr COMMETER D4141 (COMET SYSTEM, s.r.o.) je určen pro měření a záznam teploty a relativní vlhkosti vzduchu externí sondou, teploty vzduchu v okolí přístroje, atmosférického tlaku a tlakové tendence za uplynulé 3 hodiny s možností přímého zobrazení přepočtené teploty rosného bodu a přepočtené hodnoty atmosférického tlaku na hladinu moře. Teplota je měřena odporovým snímačem. Snímač vnější teploty a snímač vlhkosti jsou umístěny v připojitelné externí sondě. Naměřené hodnoty jsou zobrazovány na LCD displeji a ve zvoleném časovém intervalu mohou být ukládány do vnitřní paměti přístroje a kdykoliv z paměti vyvolány. Přístroj komunikuje s počítačem přes sériový port RS 232.

Vybrané parametry měření

Atmosférický tlak

Rozsah měření: 800 až 1100 hPa

Rozlišení: 0.1 hPa

Přesnost: ± 2 hPa při teplotě v okolí přístroje 23 °C

Teplota

Rozsah měření: vnitřní -10 až +60 °C, vnější -30 až +105 °C

Rozlišení: 0,1 °C

Přesnost: $\pm 0,4$ °C

Relativní vlhkost (údaj je teplotně kompenzován v celém teplotním rozsahu)

Rozsah měření: 0 až 100 % RV

Rozlišení: 0,1 % RV

Přesnost: $\pm 2,5$ % RV v rozsahu 5 až 95 % RV při 23 °C

4.3.7 Přístroj pro měření proudění TESTO 445

Přístrojem TESTO 445 lze měřit proudění v kanálu, na výústkách nebo odsávacích zařízeních. Dále i teplotu, relativní vlhkost, rosný bod, absolutní vlhkost, suchost, entalpii, objemový průtok, tlak a kvalitu vzduchu. Naměřená data mohou být uložena a analyzována na počítači.

Vybrané parametry měření

Vrtulkový anemometr

Měřicí rozsah (sonda 25 mm): 0,4 – 40 m.s⁻¹

Rozlišení: 0,01 m.s⁻¹

Přesnost: $\pm 0,2$ m.s⁻¹ + 1% z naměřené hodnoty

Termoanemometr

Měřicí rozsah: 0 – 20 m.s⁻¹

Rozlišení: 0,01 m.s⁻¹ (pro hodnoty 0 – 10 m.s⁻¹)

0,1 m.s⁻¹ (pro hodnoty 10 – 20 m.s⁻¹)

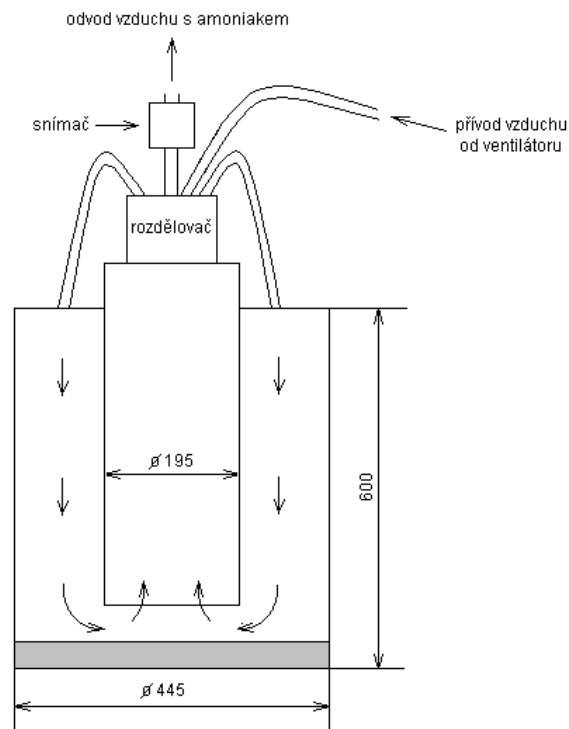
Přesnost: dle použitých čidel

4.3.8 Experimentální reakční nádoba

Vzorky sorpčních materiálů/podestýlky jsem měřila v experimentálních reakčních nádobách. Reakční nádoba byla navržena ve spolupráci VÚZT, v.v.i. a ČZU v Praze a vyrobena Ing. Václavem Vormem na ČZU v Praze již v období před řešením této práce.

Reakční nádoba je schematicky zobrazena na obrázku 3.5. Nádoba se skládá z válcové nádoby o průměru 445 mm a výšce 600 mm a vnitřního válce o průměru 195 mm a výšce 600 mm. Na dno nádoby jsou umístovány v rovnoměrné vrstvě měřené vzorky sorpčních materiálů/podestýlky. Vnitřní válec je možné nad vzorkem vertikálně posouvat. Tak je možné při každém měření zachovat stejnou vzdálenost mezi vnitřním válcem a vrstvou analyzovaného vzorku v případě rozdílné výšky této vrstvy.

Průtok vzduchu reakční nádobou zajišťuje axiální ventilátor prostřednictvím dvou hadic propojených s rozdělovačem reakční nádoby, odkud je přivedený vzduch rozdělen do čtyř hadic vedoucích z rozdělovače do válcové reakční nádoby. Vnitřním válcem je pak vzduch společně s desorbovanými molekulami měřených plynů odváděn kolem snímačů a filtru analyzátoru plynů mimo reakční nádobu.



Obr. 3.5 Schematické zobrazení reakční nádoby

4.3.9 Kalibrační nádoba

Kalibrační nádoba má objem 30 l. Je vyrobena z hladkého průhledného skla. V horní části nádoby, v jejím víku, je speciální průchodka pro vyvedení kabelů od snímačů z důvodu jejich připojení k měřicí ústředně. Ve víku je také umístěno pryžové víčko umožňující do objemu vzduchu v nádobě vpravit kalibrační plyn. Pro zajištění homogenizace plynné směsi je v nádobě umístěn malý axiální ventilátor.

4.4 Zdroj koncentrací sledovaných plynů při laboratorním měření

Zdrojem koncentrací NH_3 byly laboratorně připravené vzorky z materiálu používaného jako podestýlka především v chovech drůbeže (dřevní hobliny) a vedlejší organické produkty zemědělské výroby (především podestýlka). Zdrojem koncentrace CH_4 byl chlévský hnůj.

Laboratorně připravené vzorky pro měření koncentrace NH_3

Jako sorpční materiál jsem použila smrkové hobliny se středním statistickým rozměrem částice 2,7 mm a intervalem jemnosti 1,12 mm. Požadovanou počáteční vlhkost hoblin jsem zajistila nástřikem destilované vody hoblin,

jejich důkladným mechanickým promícháním a ponecháním v uzavřené nádobě, dokud kontrolní odběry vzorků nevykazovaly vlhkost $40 \pm 3\%$, resp. $60 \pm 2\%$. Požadovanou počáteční koncentraci NH_3 jsem zajistila přidáním 24% čpavkové vody. Potřebně množství hoblin jsem odvážíla do plastového pytle, nástřikem aplikovala čpavkovou vodu a materiál důkladně protřepala. Takto připravený materiál jsem nechala při laboratorní teplotě $21 \pm 1.5^\circ\text{C}$ po dobu 48 h. Během této doby jsem materiál pravidelně protřepávala.

Vzorky podestýlky pro měření koncentrace NH_3

Podestýlku jsem odebírala v chovu kuřat na maso, mezi 22. – 28. dnem výkrmu. Vzorky podestýlky byly směsí dřevních hoblin a výkalů kuřat.

Vzorky chlévského hnoje pro detekci CH_4

Vzorky pro detekci CH_4 jsem odebírala v zemědělském družstvu s chovem dojeného skotu, a to na skládce chlévského hnoje. Vzorky byly směsí především slámy obilovin a výkalů ze stájových objektů pro chov dojnic.

4.4 Provozní ověření vybraných chemických senzorů

4.4.1 Provozní ověřování polovodičového senzorů při měření NH_3

Provozní ověření polovodičových senzorů SP-53 jsem realizovala ve stájovém objektu pro výkrm prasat a v hale pro chov kuřat na maso, a to vždy v letním a v zimním období. Při všech měřeních koncentrací NH_3 jsem zároveň použila analyzátor plynů. Teplotu vzdušiny i její relativní vlhkost jsem kontinuálně měřila a zaznamenávala registračním přístrojem COMMETER L3120. Hodnoty tlaku vzduchu jsem kontinuálně měřila a zaznamenávala přístrojem COMMETER D4141. Vzduchotechnické parametry jsem měřila anemometrem - přístrojem TESTO 445. Polovodičové senzory SP-53 a sondu analyzátoru plynů odebírající vzorky vzdušiny jsem umístila do proudu odsávaného vzduchu z daného objektu (před odtahové ventilátory). Vzduchotechnické parametry jsem měřila a stanovovala v souladu s ČSN 12 4070 (eqv ST SEV 5882-87).

4.4.2 Provozní ověřování polovodičových senzorů při měření CH₄

Provozní ověření polovodičových senzorů SP-53 jsem realizovala ve stájovém objektu pro výkrm prasat a ve stájovém objektu pro chov dojníc. Ve všech měřeních koncentrace CH₄ jsem zároveň použila analyzátor plynů 1312 Photoacoustic Multi-Gas Monitor s přepínačem odběrových míst 1309 The Multipoint Sampler. Teplotu vzdušiny i její relativní vlhkost jsem kontinuálně měřila a zaznamenávala registračním přístrojem COMMETER L3120. Hodnoty tlaku vzduchu jsem kontinuálně měřila a zaznamenávala přístrojem COMMETER D4141. Měření vzduchotechnických parametrů ve stáji pro výkrm prasat jsem realizovala anemometrem - přístrojem TESTO 445. V proudu odsávaného vzduchu z objektu pro výkrm prasat jsem umístila polovodičový senzor CH₄ a sondu analyzátoru plynů odebírající vzorky vzdušiny. Měření a stanovení vzduchotechnických parametrů jsem provedla v souladu s ČSN 12 4070 (eqv ST SEV 5882-87). Ve stájích pro chov dojníc jsem senzor CH₄ a sondu analyzátoru umístila v zóně zvířat.

4.5 Zpracování naměřených dat

Naměřená data jsem zpracovala pomocí software Statistica, MS Excel a Matlab do tabulek a grafů. Využila jsem standardní statistické metody. S ohledem na charakter výsledků jsem nejčastěji hodnotila a srovnávala střední hodnoty. Postup zjišťování střední hodnoty jsem volila podle velikosti hodnoceného souboru naměřených dat.

Je třeba zdůraznit, že statistické zpracování slouží především k eliminaci náhodných chyb, vzniklých při opakovaném měření téhož při stejném měřicím postupu a kterými jsou naměřená data zatížena. Neřeší eliminaci systematických chyb měření.

Střední hodnota větších souborů naměřených dat

Střední hodnoty souboru dat s 20 a více opakováními jsem vyjadřovala pomocí aritmetického průměru (AP) a intervalu spolehlivosti (IS) určeného na hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Střední hodnoty jsem počítala podle vztahu

$$AP(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.1)$$

a interval spolehlivosti podle vztahu

$$IS_{(AP)} = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha,f} \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (4.2)$$

kde n je počet měření, x_i naměřená hodnota, S směrodatná odchylka aritmetického průměru souboru naměřených dat, $t_{\alpha,f}$ je z tabulky kritických hodnot Studentova rozdělení pro hladinu významnosti α a f (počet stupňů volnosti) je dán výrazem $f=n-1$, kde n je počet naměřených hodnot v souboru.

Střední hodnota menších souborů naměřených dat

Pro zpracování malých souborů naměřených dat (počet opakovaných měření byl méně jak 10) jsem, vzhledem k velikosti souboru a většímu rozdílu v naměřených hodnotách, použila neparametrickou metodu „ λ transformace“.

Naměřené hodnoty x_i jsem transformovala na X_i podle vztahu

$$X_i = \frac{x_i^\lambda - 1}{\lambda} \quad (4.3)$$

kde λ se určuje zkusmo tak, aby šikmost X_i byla zanedbatelná (např. menší než 0,05). Z transformovaných hodnot X_i jsem vypočítala aritmetický průměr \bar{X}_i a směrodatnou odchylku souboru S .

Po retransformaci jsem získala \bar{x}_λ a jeho interval spolehlivosti $IS(\bar{x}_\lambda)$ z následujících vztahů

$$\bar{x}_\lambda = (\bar{X} \cdot \lambda - 1)^{\lambda^{-1}} \quad (4.4)$$

$$IS(\bar{x}_\lambda) = \frac{(\bar{X}_2 \cdot \lambda + 1)^{\lambda^{-1}}}{(X_1 \cdot \lambda + 1)^{\lambda^{-1}}} \quad (4.5)$$

Interval spolehlivosti $IS(\bar{x}_\lambda)$ metody lambda transformace (jeho horní a dolní mez) koresponduje s hodnotami X_2 a X_1 v předcházejícím výrazu. Ty se vypočtou z intervalu spolehlivosti transformovaného průměru $IS(\bar{X})$ a směrodatné odchylky souboru (výběrového souboru) ze vztahu

$$IS(\bar{X}) = \bar{X} \pm \frac{t_{a,f} \cdot S}{\sqrt{n}} = X_2, X_1 \quad (4.6)$$

kde $t_{a,f}$ je z tabulky kritických hodnot Studentova rozdělení pro hladinu významnosti a a f (počet stupňů volnosti) je dán výrazem $f=n-1$, kde n je počet naměřených hodnot v souboru.

Pro rozřídění v laboratorních experimentech využívaných polovodičových senzorů SP-53 do skupin podle udávaných průměrných koncentrací NH_3 jsem použila analýzu rozptylu.

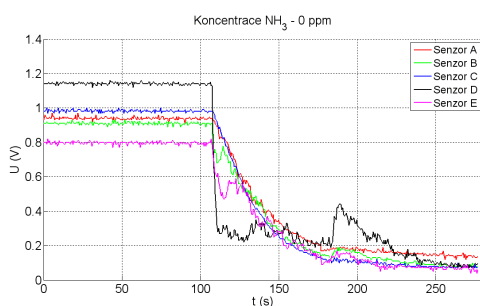
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Detekce a měření koncentrace NH_3 chemickými senzory

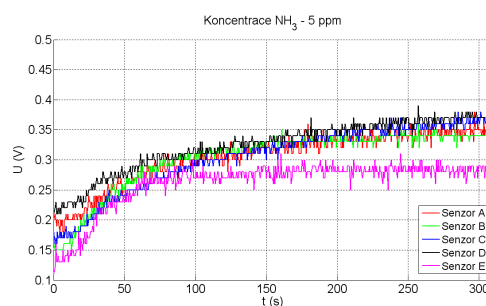
5.1.1 Kalibrace polovodičového senzoru SP-53

Kalibraci všech pěti polovodičových senzorů, které jsem využívala v rámci řešení problematiky uvedené v této práci, jsem realizovala jako první krok před veškerými experimenty. Výsledky této kalibrace jsou uvedeny v následujícím textu. Obdobné výsledky jsem získávala při kalibraci (resp. rekalibraci) senzorů v průběhu realizovaných měření. Polovodičové senzory jsem průběžně ověřovala kalibračním plynem 50 ppm ihned po kalibraci a následně průběžně, v jednotlivých etapách měření. K rekalibraci jsem přistoupila v případě, že chyba v hodnotě napětí odpovídající koncentraci kalibračního plynu 50 ppm ve srovnání s hodnotou ihned po předchozí kalibraci byla větší jak 5 %.

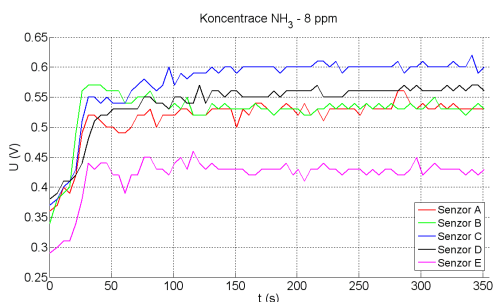
Časové průběhy výstupního napětí polovodičových senzorů SP-53 pro koncentrace 0, 5, 10, 15, 20, 40, 70 a 90 ppm jsou na obrázcích 5.1 – 5.8. Na průběhu při koncentraci 0 ppm na obr. 5.1 je patrný pokles napětí senzoru v průběhu výplachu vzduchu uvnitř kalibrační nádoby syntetickým vzduchem s nulovou vlhkostí. To potvrzuje výrazný vliv vlhkosti vzduchu na citlivost senzoru.



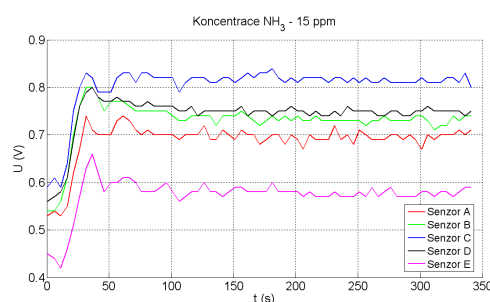
Obr. 5.1 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 0 ppm



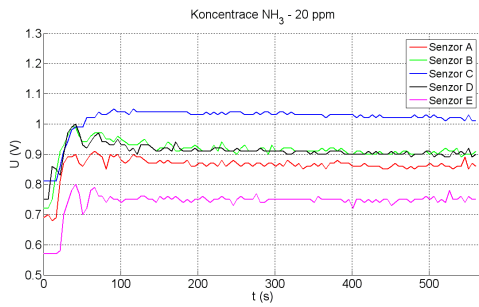
Obr. 5.2 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 5 ppm



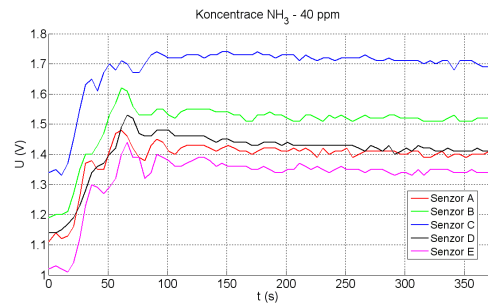
Obr. 5.3 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 8 ppm



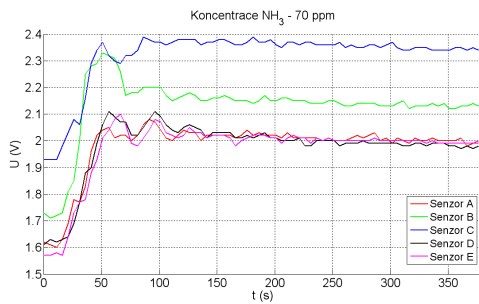
Obr. 5.4 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 15 ppm



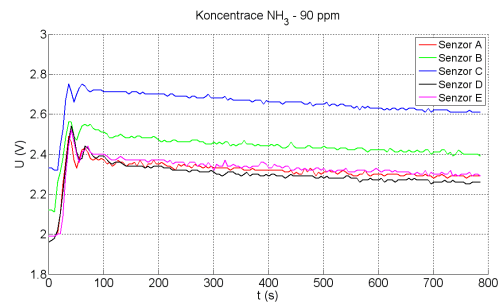
Obr.5.5 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 20 ppm



Obr.5.6 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 40 ppm

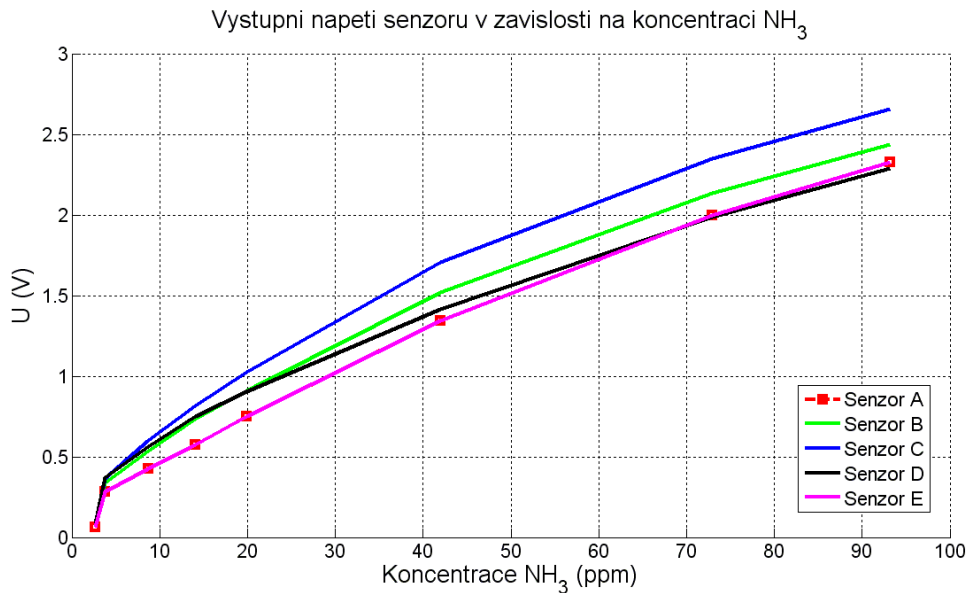


Obr.5.7 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 70 ppm



Obr.5.8 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH_3 90 ppm

Závislosti výstupních napětí všech 5 senzorů na koncentraci NH_3 je patrná z obr. 5.9.



Obr.5.9 Závislosti výstupních napětí polovodičových senzorů SP-53 na koncentraci NH_3

Vzhledem k tomu, že kompenzační křivka pro závislost citlivosti senzoru SP-53 na relativní vlhkosti vzduchu je udávána jako závislost změny odporu senzoru na relativní vlhkosti, je nutné výstupní napětí přepočítat na odpor. Senzor je zapojen jako součást děliče napětí s konstantním vstupním napětím 10,0 V. Pevný odpor děliče napětí v elektronice snímače je nastaven na hodnotu, kterou v technické dokumentaci vždy pro konkrétní kus doporučuje výrobce senzoru na základě výstupní kontroly. Poměr odporů R_x senzoru a odporu R_s zapojeného do elektroniky snímače jsem vypočetla ze vztahu pro dělič napětí

$$u = \frac{U \cdot R_s}{(R_s + R_x)} \quad (5.1)$$

kde u je výstupní napětí děliče (V), U vstupní napětí děliče (V), R_s odpor spodní společné větve děliče (Ω) a R_x odpor horní větve děliče (Ω).

Požadovaný poměr odporů pro každou koncentraci při napájecím napětí děliče 10 V jsem vypočetla ze vztahu

$$\frac{R_x}{R_s} = \frac{10}{u} - 1 \quad (5.2)$$

Takto získané kalibrační křivky závislosti odporu na koncentraci NH_3 jsem s využitím tabulkového procesoru proložila úsečkami pro každý senzor zvlášť. Každý úsek křivky znamenal změnu hodnoty koncentrace v kalibrační nádobě. Z dostupných jednoduchých funkcí pro aproximace naměřených závislostí vykazovalo prokládání jednotlivých úseků křivky úsečkami nejmenší chybu. Vypočetla jsem směrnice k a body posunutí q těchto úseček.

Směrnice k jsem vypočetla ze vztahu

$$k_N = \frac{(a_N - a_{N-1})}{(P_N - P_{N-1})} \quad (5.3)$$

kde k_N je směrnice úsečky, a_N naměřená koncentrace NH_3 a P_N vypočtený poměr odporů R_x/R_s pro danou koncentraci.

Posunutí úsečky q jsem vypočítala ze vztahu

$$q_N = k_N \cdot P_{N-1} + a_{N-1} \quad (5.4)$$

kde q_N je posunutí úsečky, k_N směrnice úsečky, P_N vypočtený poměr odporů R_X/R_S pro danou koncentraci NH_3 a a_N naměřená koncentrace NH_3 .

Naměřené a vypočítané parametry jsou uvedeny v následujících tabulkách Tab. 5.1 – 5.4.

Tab.5.1 Napětí senzorů pro naměřené koncentrace NH_3

Požadovaná koncentrace	Naměřená koncentrace	Napětí S_A	Napětí S_B	Napětí S_C	napětí S_D	napětí S_E
(ppm)	(ppm)	(V)	(V)	(V)	(V)	(V)
0	1.20	0.061	0.084	0.075	0.085	0.061
5	3.75	0.284	0.340	0.365	0.372	0.284
10	8.74	0.428	0.533	0.602	0.563	0.428
15	14.10	0.576	0.731	0.814	0.748	0.576
20	19.88	0.748	0.908	1.026	0.904	0.748
40	42.02	1.342	1.518	1.705	1.415	1.342
70	72.90	1.997	2.133	2.349	1.985	1.997
90	93.20	2.327	2.435	2.655	2.289	2.327

Tab.5.2 Relativní odpor senzorů pro naměřené koncentrace NH_3

Požadovaná koncentrace	Naměřená koncentrace	Rel. odpor S_A	Rel. odpor S_B	Rel. odpor S_C	Rel. odpor S_D	Rel. odpor S_E
(ppm)	(ppm)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
0	1.20	162.04	118.05	131.74	116.19	162.04
5	3.75	34.25	28.44	26.38	25.87	34.25
10	8.74	22.34	17.76	15.62	16.76	22.34
15	14.10	16.35	12.68	11.28	12.38	16.35
20	19.88	12.36	10.01	8.75	10.06	12.36
40	42.02	6.45	5.59	4.87	6.07	6.45
70	72.90	4.01	3.69	3.26	4.04	4.01
90	93.20	3.30	3.11	2.77	3.37	3.30

Tab.5.3 Vypočtené hodnoty směrnice úsečky k

Požadovaná koncentrace	Naměřená koncentrace	k S _A	k S _B	k S _C	k S _D	k S _E
(ppm)	(ppm)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
0	1.20					
5	3.75	-0.009	-0.012	-0.010	-0.012	-0.009
10	8.74	-0.419	-0.467	-0.464	-0.548	-0.419
15	14.10	-0.895	-1.055	-1.233	-1.223	-0.895
20	19.88	-1.448	-2.164	-2.287	-2.500	-1.448
40	42.02	-3.746	-5.009	-5.700	-5.542	-3.746
70	72.90	-12.631	-16.244	-19.193	-15.191	-12.631
90	93.20	-28.579	-34.904	-41.280	-30.379	-28.579

Tab.5.4 Vypočtené hodnoty posunutí úsečky qN

Požadovaná koncentrace	Naměřená koncentrace	q S _A	q S _B	q S _C	q S _D	q S _E
(ppm)	(ppm)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
0	1.20					
5	3.75	4.045	4.100	4.026	4.066	4.045
10	8.74	18.108	17.035	15.989	17.925	18.108
15	14.10	28.737	27.481	28.006	29.238	28.737
20	19.88	37.776	41.541	39.895	45.037	37.776
40	42.02	66.192	70.013	69.759	75.656	66.192
70	72.90	123.524	132.802	135.423	134.216	123.524
90	93.20	187.442	201.618	207.380	195.527	187.442

Citlivost odporu senzorů a s tím spojeného výstupního napětí elektronických snímačů je závislá na vlhkosti vzduchu. Výrobce tuto citlivost udává v podobě korekční křivky závislosti relativního odporu R_x/R_s na vlhkosti vzduchu. Udanou křivku je možné aproximovat polynomem ve tvaru

$$\left(\frac{R_x}{R_s}\right)_T = \left(\frac{R_x}{R_s}\right)_H \cdot (-0.0000731 \cdot H^2 + 0.0139 \cdot H + 1) \quad (5.5)$$

kde $(R_x/R_s)_T$ je poměr odporů při suchém vzduchu (při kterém jsem realizovala kalibrace senzorů), $(R_x/R_s)_H$ poměr odporů v průběhu měření s reálnou relativní vlhkostí vzduchu, H relativní vlhkost vzduchu (%).

Všechny výše uvedené parametry jsem zadala do funkce „Kalibrace(r)“ ve vyhodnocovacím listu v programu Microsoft Excel, která převádí naměřená napětí na výslednou koncentraci. Pro každý snímač je určena funkce „Kalibrace(r)“ s individuálními parametry.

Ukázka funkce „Kalibrace(r)“ pro jeden konkrétní snímač S_D :

```
Function Kalibrace4(r)
If r > 25.866 Then
    Kalibrace4 = -0.012 * r + 4.066
ElseIf r > 16.757 Then
    Kalibrace4 = -0.548 * r + 17.925
ElseIf r > 12.376 Then
    Kalibrace4 = -1.223 * r + 29.238
ElseIf r > 10.064 Then
    Kalibrace4 = -2.5 * r + 45.037
ElseIf r > 6.069 Then
    Kalibrace4 = -5.542 * r + 75.656
ElseIf r > 4.037 Then
    Kalibrace4 = -15.191 * r + 134.216
Else
    Kalibrace4 = -30.379 * r + 195.527
End If

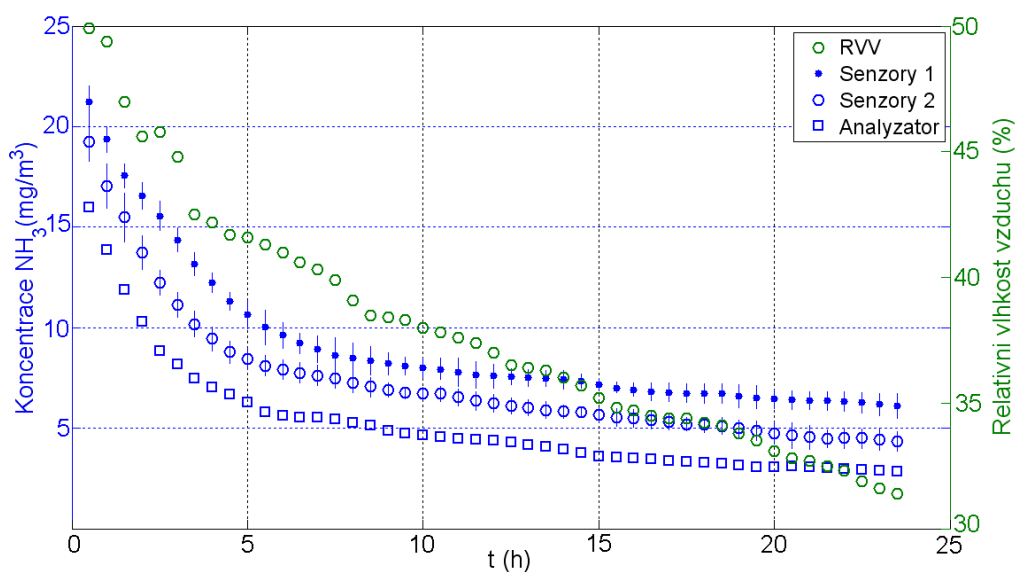
End Function
```

5.1.2 Laboratorní měření koncentrace NH_3 chemickými senzory

Měření v rámci **první etapy** laboratorních experimentů proběhla ve třech fázích. Ve všech fázích jsem pro měření koncentrací NH_3 v proudící vzdušině využila pět polovodičových snímačů (označené S_A , S_B , S_C , S_D a S_E) současně analyzátor plynů jako standard. Zdrojem koncentrace NH_3 pro každé laboratorní měření byl vzorek 800 g smrkových hoblin s 3 g 24% čpavkové vody. Teplota vzduchu v laboratoři byla $21 \pm 1.5^\circ\text{C}$, RVV $34 \pm 2.7\%$. Rychlost proudění vzdušiny kolem polovodičových senzorů byla $0.25 \pm 0.06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Všechna měření byla statisticky vyhodnocena. Výsledky koncentrací NH_3

vypočtené v jednotlivých etapách experimentu jsou prezentovány ve formě aritmetického průměru (AP)

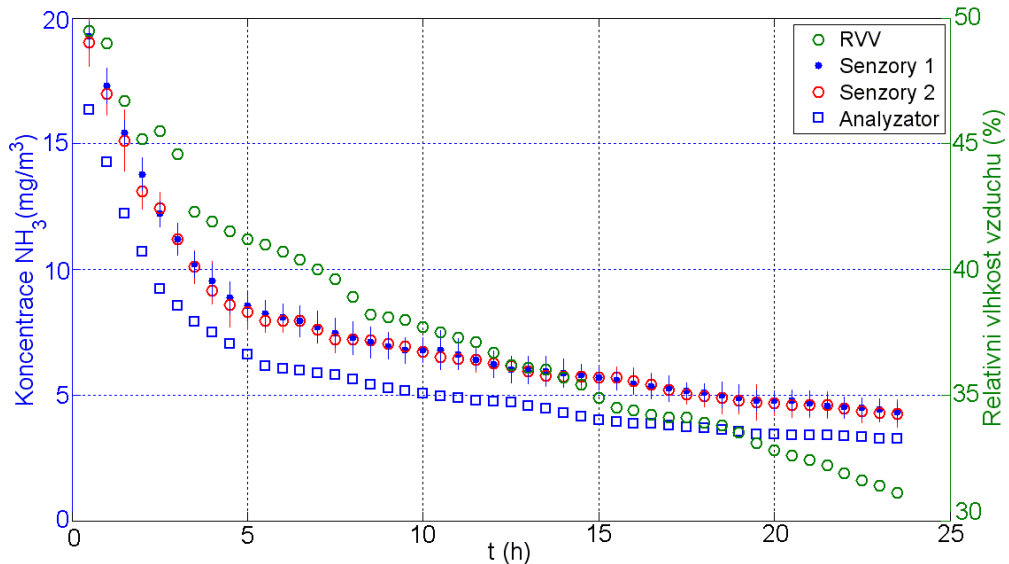
Celkem jsem realizovala 69 měření koncentrací NH_3 . V každé fázi 23 měření, délka každého měření byla min. 24 hodin. V 1. fázi měření byla teplota analyzované vzdušiny $21.2 \pm 1.2^\circ\text{C}$, relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí 51.3 – 30.1% a počáteční vlhkost vzorků hoblin (sorpčního materiálu) v rozmezí 37.4 – 41.2%. V 1. fázi měření jsem zjistila, že senzory S_A a S_D mezi sebou nevykazovaly statisticky významné rozdíly ($P < 0.05$) ve zjišťovaných koncentracích NH_3 , stejně tomu bylo i u senzorů S_B , S_C , a S_E . Průměrné koncentrace NH_3 zjišťované na základě hodnot měřených senzory S_A a S_D ale vykazovaly statisticky významnou odlišnost ($P < 0.05$) od koncentrací NH_3 měřených ostatními senzory. Tento rozdíl se pohyboval mezi 8.5 – 16.6%, větší rozdíly byly na začátku a na konci měření. Na základě těchto výsledků jsem všechny senzory rozdělila do skupiny 1 (S_A , S_D) a skupiny 2 (S_B , S_C , S_E). Výsledky z této fáze laboratorních experimentů jsou patrné z obr.5.10.



Obr.5.10 Průměrné koncentrace NH_3 naměřené v 1.etapě laboratorních experimentů (1. fáze)

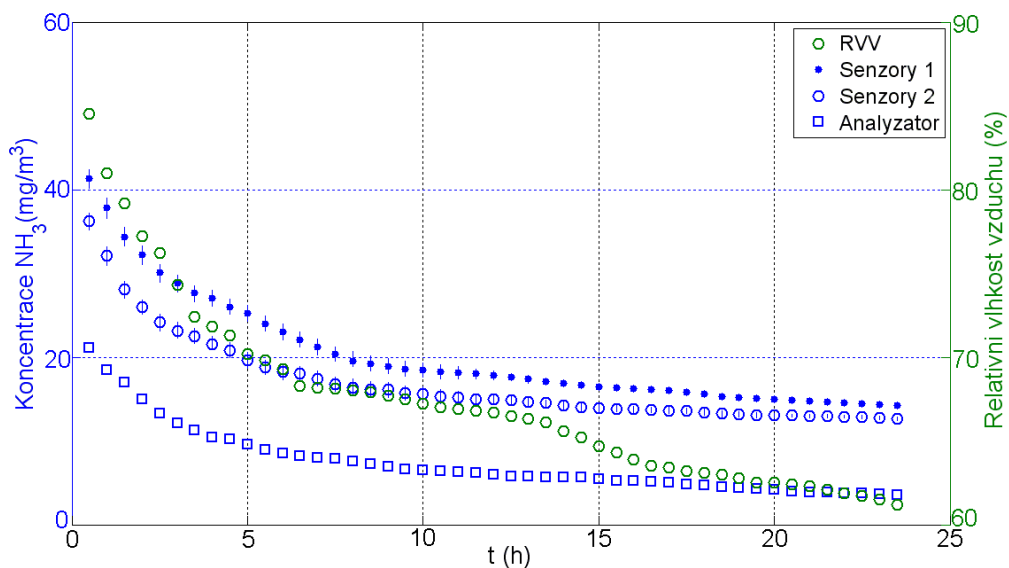
Ke 2. fázi laboratorních měření jsem přistoupila z důvodů výsledků v 1.fázi. Ve 2. fázi měření byla teplota analyzované vzdušiny $21.5 \pm 1.1^\circ\text{C}$, relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí 49.9 – 31.7% a počáteční vlhkost vzorků hoblin (sorpčního materiálu) v rozmezí 39.2 – 43.4%. Ve 2.fázi laboratorních měření průměrné koncentrace NH_3 zjišťované na základě hodnot měřených jednotlivými senzory (S_A – S_E) již vykazovaly statisticky nevýznamné odlišnosti ($P < 0.05$) mezi sebou. Před touto etapou byly u senzorů skupiny 1

experimentálně upraveny hodnoty zatěžovacího rezistoru R_z , a to proto, že hodnoty koncentrací NH_3 měřené senzory skupiny 2 vykazovaly menší chybu při porovnání s hodnotami měřenými analyzátozem plynů (standardem). Výsledky této fáze laboratorních pokusů jsou patrné z obr.5.11.



Obr.5.11 Průměrné koncentrace NH_3 naměřené v 1.etapě laboratorních experimentů (2. fáze)

Ve 3.etapě měření byla teplota analyzované vzdušiny $20.7 \pm 1.5^\circ\text{C}$, relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí 85.1 – 60.7% a počáteční vlhkost vzorků hoblin (sorpčního materiálu) v rozmezí 58.6 – 62.3%. Průměrné koncentrace NH_3 zjišťované na základě hodnot měřených senzory skupiny 1 vykazovaly statisticky významnou odlišnost ($P < 0.01$) od koncentrací NH_3 měřených senzory skupiny 2. Tyto rozdíly se pohybovaly mezi 8 až 23,2%, největší byly na počátku měření, zhruba prvních 6 hodin, a postupně se zmenšovaly. V tomto počátečním časovém intervalu měření jsem zároveň zjistila, že hodnoty naměřené jednotlivými senzory ($S_A - S_E$) mezi sebou vykazovaly statisticky významné rozdíly ($P < 0.05$). Výsledky této fáze laboratorních pokusů jsou patrné z obr.5.12.



Obr.5.12 Průměrné koncentrace NH_3 naměřené v 1.etapě laboratorních experimentů (3. fáze)

Rozdíly v hodnotách koncentrací naměřených senzory skupiny 1 a senzory skupiny 2 jsou ovlivněny několika faktory s různou vahou. Kromě asi nejčastěji diskutovaného vlivu vlhkosti vzduchu (Pavelko et al, 2012) teploty (Tadashi et al., 2001), bude mít významný vliv rozřídění senzorů do skupin podle hodnoty jejich odporu již ve výrobě. Realizaci tohoto rozřídění dokládá katalog výrobce použitých polovodičových senzorů (FIS Inc.). Rozřídění bylo provedeno na základě změření odporu senzoru při teplotě 20 °C a vlhkosti měřeného plynu 60 %, a to pro dvě dané koncentrace měřeného plynu (tedy NH_3), např. 50 a 150 ppm. Rozdíl v poměrech odporů senzoru (R_s) se u takto předvybraných skupin senzorů a při aplikaci dvou koncentrací, například ($R_{150\text{ppm}}/R_{50\text{ppm}}$) pohybuje v rozmezí jedné desetiny. Rozdělení použitých senzorů do skupin 1 a 2 na základě provedených měření v 1. fázi odpovídalo dvěma sousedním kategoriím hodnot odporů senzorů (40 – 53 k Ω , 53 – 70 k Ω). Hodnota R_s má zásadní vliv na určení hodnoty odporu zatěžovacího rezistoru senzoru (R_z), a tedy i na velikost výstupního signálu senzoru (což je napětí odebrané z R_z). Vhodnou volbou R_z vzhledem k R_s tedy lze do jisté míry ovlivňovat výstupní signál senzoru. To jsem uplatnila pro korekci výstupního napětí u skupiny senzorů 1 po 1.fázi měření. Odporů R_z senzorů skupiny 1 jsem upravila tak, aby jejich výstupní průběh v závislosti na koncentraci NH_3 byl téměř totožný (pro stejnou teplotu a vlhkost analyzované vzdušiny obsahující molekuly NH_3) se senzory skupiny 2. S takto upravenými senzory skupiny 1 bylo provedeno opět 23 měření koncentrací NH_3 po dobu min. 24 hodin (2. fáze měření).

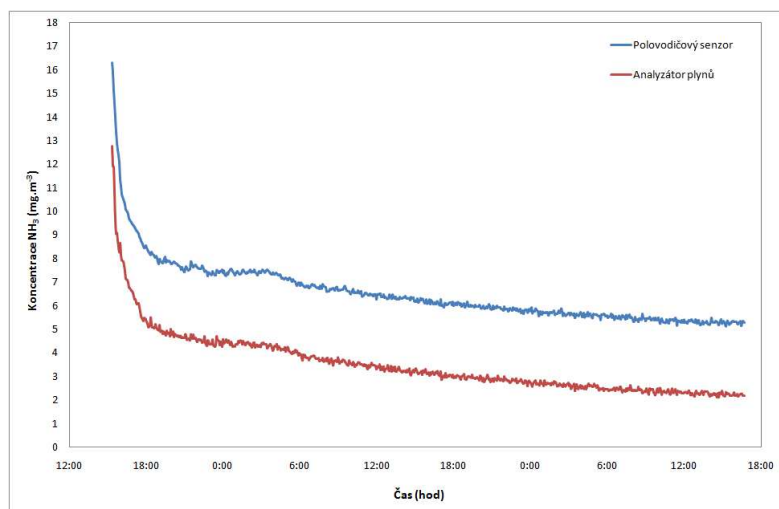
Z výsledků prezentovaných na obr. 5.11 je patrné, že jsem dosáhla v podstatě stejných hodnot naměřených koncentrací všemi pěti polovodičovými senzory ($S_A - S_E$). Pečlivým experimentováním s hodnotou R_Z a při omezení rozsahu teplot a vlhkosti analyzované vzdušiny lze dosáhnout značného omezení vlivu teploty a vlhkosti analyzované vzdušiny na výstupní hodnotu napětí senzoru. Lze tedy říci, že teplotní a vlhkosní korekce senzoru je účinnější se zúžením použitého měřicího rozsahu teploty a vlhkosti měřeného plynu. Problémem nastavení pracovních podmínek polovodičových senzorů plynů, jejich kalibrací, případně rekalibrací se zabývalo mnoho autorů (Tomic et al., 2004; Kamionka et al., 2006; Massson et al., 2015). Příliš velký rozdíl v hodnotách odporu senzoru R_S může být omezujícím prvkem při vytváření například sensorových polí nebo matic. Při těchto aplikacích je nutné používat senzory stejných vlastností. Pokud mají větší rozptyl odporu, je obtížné provést korekci např. na stejnou citlivost, což je problém u elektronických nosů nebo jazyků. Příliš rozdílný odpor senzorů je nejčastěji spojen s rozdílnými vlastnostmi aktivní vrstvy senzorů a jednou z hlavních nevýhod polovodičových senzorů, a to rozptylem jejich parametrů při výrobě.

Vliv vlhkosti vzduchu se zřejmě projevil i na výsledcích z měření ve 3.fázi. A to i přesto, že je kompenzovaná na základě údajů od výrobce senzorů. Zde se relativní vlhkost vzduchu v průběhu 24hodinových měření pohybovala mezi 85.1 – 60.7%. Z výsledků je patrný větší rozdíl v naměřených koncentracích NH_3 mezi skupinami senzoru 1 a 2 než tomu bylo u 1.fáze měření (též bez úprav R_Z). Vyšší vlhkost vzduchu na počátku měření (zhruba prvních 6 hodin) se bude zřejmě významněji podílet nejen na rozdílech v hodnotách koncentrací NH_3 naměřených jednotlivými skupinami senzorů, ale zároveň na rozdílech mezi jednotlivými senzory. Z výsledků uvedených v Tab. 4 je patrný i větší rozdíl v naměřených koncentracích NH_3 senzory ve srovnání s koncentracemi NH_3 naměřenými analyzátozem plynů (standardem), který naměřené údaje mj. kompenzuje na aktuální vlhkost analyzované vzdušiny. U polovodičových senzoru použitého typu vyšší vlhkost vzduchu (tedy větší počet molekul vody v něm) je příčinou zvýšené vodivosti citlivé vrstvy senzoru a senzor poskytuje vyšší hodnotu koncentrace NH_3 (Hanh et al., 2003; Pavelko et al., 2012). Vliv na výstupní hodnotu senzoru má také druh materiálu použitého na citlivou (detekční) vrstvu senzoru a velikost jeho částic, což jsou ovšem technologické záležitosti (Korotcenkov & Cho, 2009).

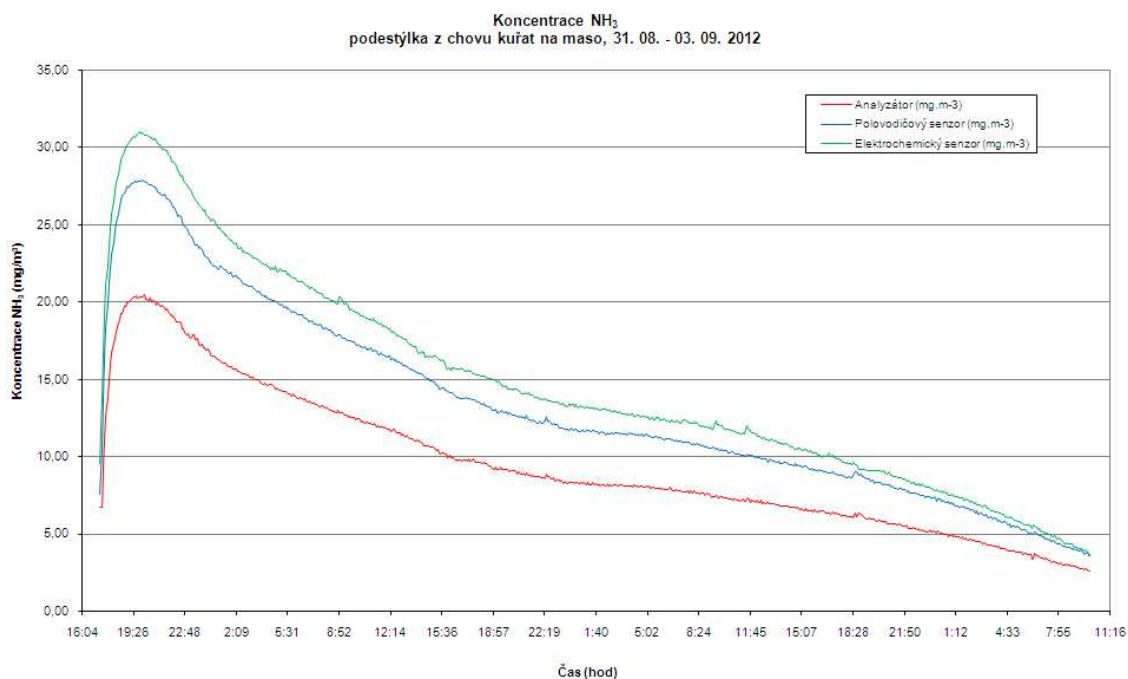
Ve **druhé etapě** laboratorních experimentů jsem přistoupila k ověřování polovodičového senzoru SP-53 společně se senzorem elektrochemickým osazeným v komerčně dostupném snímači při měření desorpce NH_3

z materiálu podestýlky odebrané v chovu drůbeže. Koncentrace naměřené analyzátořem plynů jsem opět uvažovala jako standard.

Ve snaze získat průběhy desorpce při opakovaných měření vždy v přibližně podobném intervalu hodnot koncentrace NH_3 jsem vzorky podestýlky odbírala stále ve stejném chovu kuřat na maso. Ne vždy ale bylo možné zachovat minimální rozdíly v době odběru v dané fázi výkrmu.



Obr.5.13 Typický průběh desorpce NH_3 z materiálu podestýlky (počáteční vlhkost materiálu 44.1 %, vlhkost vzduchu v laboratoři $39.2 \pm 2,8$ %)



Obr.5.14 Desorpce NH_3 z materiálu podestýlky (počáteční vlhkost materiálu 48.4 %, vlhkost vzduchu v laboratoři 44.2 ± 3.8 %)

Na obrázku 5.13 je zobrazen typický průběh desorpce NH_3 . Z obrázku je patrné, že rozdíl mezi koncentrací naměřenou polovodičovým senzorem SP-53 se v průběhu měření nelineárně mění. Na obrázku 5.14 je příklad průběhu desorpce NH_3 v delším časovém horizontu. Vzorky pro tato měření (celkem 14 měření, každé v délce 64 hodin) jsem vždy před každým měřením nejdříve nechala v uzavřené nádobě po dobu 32 hodin od jejich odběru, tím jsem dosáhla vyšší počáteční koncentrace NH_3 a zajistila tak pokles desorpce na celou dobu měření. Tento postup jsem stanovila experimentálně, před vlastní sérií měření. Polovodičových senzor SP-53 byl před tímto měřením recalibrován. Snímač NH_3 s elektrochemickým senzorem byl osazen novým citlivým prvkem (senzorem). Z příkladu průběhu koncentrací NH_3 je patrné, že oba senzory poměrně dobře kopírují hodnoty naměřené analyzátozem plynů. Elektrochemický senzor vykazuje o málo větší rozdíly ve srovnání s analyzátozem a polovodičových senzorem. To by mohlo být zapříčiněno předpokládanou přítomností dalších plynných složek v analyzované vzdušnině. Elektrochemický senzor NH_3 je obecně znám svoji křížovou citlivostí pro NO_x a další plyny. Zhoršující citlivost u tohoto senzoru byla zaznamenána zhruba posledních 10 hodin měření. Obdobně tomu bylo i pro polovodičový senzor, ale změna v rozdílu koncentrace ve srovnání s analyzátozem plynů nebyla tak výrazná.

Po ukončení každého jednotlivého měření jsem vždy provedla ověření obou senzorů pomocí kalibračního plynu. Výsledky této etapy laboratorních měření jsou shrnuty v Tab.5.5. V případě polovodičového senzoru byla průměrná odchylka od hodnot koncentrace zjištěné ihned po jeho kalibraci $2,9 \text{ mg.m}^{-3}$, u elektrochemického senzoru byla průměrná odchylka od naměřené hodnoty koncentrace před začátkem měření $4,1 \text{ mg.m}^{-3}$. S ohledem na koncentrace měření v počátku tohoto ověřování považuji tento výsledek za uspokojivý.

Tab.5.5 Odchylky od hodnot koncentrací zjištěných před počátkem měření

Senzor	Průměrná odchylka od naměřené hodnoty koncentrace		
SP-53	2.9 mg.m^{-3}	S = 0.57	IS = 2.53 – 3.15
Elektrochemický	4.1 mg.m^{-3}	S = 0.85	IS = 3.67 – 4.56

Výsledky dosažené v laboratorních experimentech lze shrnout do následujících bodů:

- Rozdíly mezi koncentracemi NH_3 naměřenými polovodičovými senzory a analyzátozem plynů se v čase nelineárně mění a jsou

závislé mj. na počáteční vlhkosti analyzovaného vzorku a počáteční koncentraci amoniaku v tomto vzorku.

- V podstatě při všech provedených laboratorních měřeních byly polovodičovými senzory naměřeny vyšší koncentrace ve srovnání s hodnotami naměřenými analyzátozem plynů (ovšem při zachování trendu průběhu koncentrací naměřenými analyzátozem plynů).
- Přesnost měření senzory SP-53 je menší zejména při měření nižších koncentrací amoniaku v kombinaci s vyšší vlhkostí analyzované vzdušiny (při porovnávání s hodnotami naměřenými analyzátozem plynů).
- Při měření nízkých koncentracích NH_3 (zhruba do $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) byly zjištěny větší rozdíly i mezi hodnotami naměřenými jednotlivými senzory SP-53.
- Dlouhodobá stabilita polovodičových senzorů může být ovlivněna parametry pracovního prostředí.
- Pro dosažení co největší přesnosti a reprodukovatelnosti je třeba pravidelná kalibrace elektronických snímačů osazených polovodičovým senzorem SP-53.
- Průběh koncentrace NH_3 naměřené elektrochemickými senzory ne vždy svým trendem odpovídal trendu koncentrace naměřené analyzátozem plynů,
- Hodnoty naměřené zejména elektrochemickými senzory mohou být ovlivněny i dalšími plynnými složkami přítomnými v ovzduší – křížová interference je v případě elektrochemického senzoru např. pro sirovodík.
- U snímače s elektrochemickým senzorem je mj. nutné dbát na častou výměnu tohoto senzoru. Při dlouhodobém vystavení vyšší koncentraci NH_3 a vyšší vlhkosti vzduchu (tedy pro senzor agresivnější prostředí) bude zřejmě měsíční drift senzoru větší než standardně udávají výrobci (zhruba 2 % za měsíc).
- Kalibraci polovodičových i elektrochemických senzorů by bylo vhodné provádět před každým měřením, popř. alespoň senzory průběžně ověřovat například kalibračním plynem.

5.1.3 Ověřování polovodičového senzoru SP-53 v provozních podmínkách

V období 2014/2015 jsem realizovala celkem 4 kontrolní měření koncentrace amoniaku v objektech pro chov hospodářských zvířat, dvě ve výkrmu prasat a dvě v hale chovu kuřat na maso. Vždy jedno měření v letním a jedno v zimním období v každém objektu. Cílem těchto měření bylo ověřit možnost využití polovodičových senzorů SP-53 při měření koncentrace NH_3 v provozních podmínkách. Doba každého měření byla 24 hodin. Koncentrace NH_3 se během dne mění především vlivem prováděných technologických operací a v souvislosti s životními projevy ustájených zvířat. Proto bylo nutné kontinuálně zachytit průběh koncentrace NH_3 během celé této doby, abych mohla zhodnotit reakci polovodičových senzorů na tyto změny.

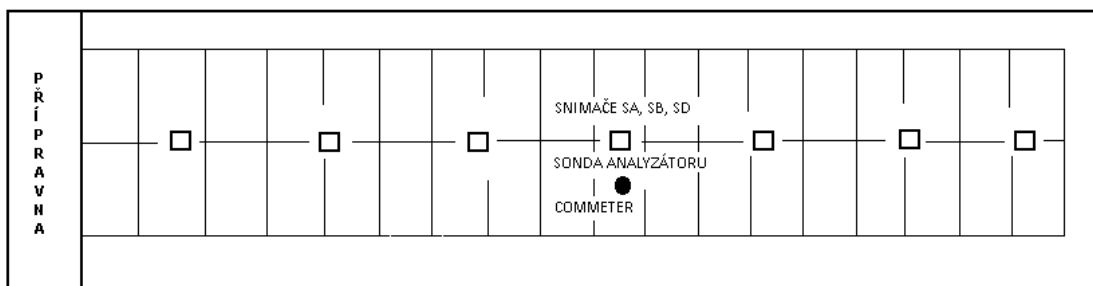
Maximální vzorkovací rychlost analyzátoru je cca 80 sekund. Proto jsem nastavila vzorkovací rychlost i interval ukládání naměřených napětí ze snímačů na 120 sekund. To s rezervou umožnilo, aby všechny hodnoty byly ukládány ve stejném intervalu a bylo možné je následně porovnat a vyhodnotit. Hodnoty naměřené analyzátozem plynů jsem uvažovala jako standard.

Měření koncentrace NH_3 ve výkrmu prasat

Prasata byla ustájena v zděné hale o rozměru 48 x 15 x 2,3 m. Kotce měly částečně roštovou podlahu a betonové lože. V hale byl instalován automatický systém mokrého krmení. Klimatizační systém v hale byl řešen jako podtlakový. Ve stropu haly bylo 7 odtahových ventilátorů v kruhových šachtách o průměru 70 cm. Nad střechou byly odtahové šachty rozšířeny na průměr 90 cm. Venkovní vzduch byl nasáván klapkami v podélných stěnách haly.

Měření č. 1, 10. – 11. 02. 2015

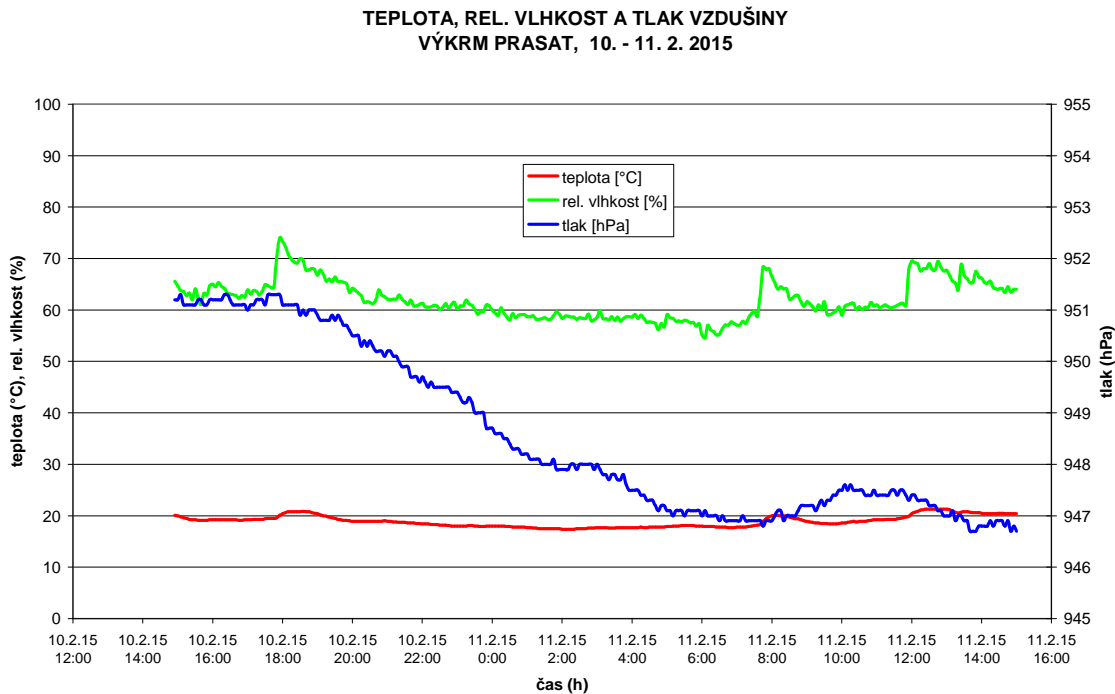
Snímače S_A , S_B a S_D a odběrovou sondu analyzátoru jsem umístila v jedné z odtahových šachet ve stropu haly před odtahovým ventilátorem (obr. 5.15). Tím jsem zajistila, aby snímače i analyzátor měřily stejný vzorek vzdušiny. V proudu odsávaného vzduchu jsem umístila i snímače teploty, relativní vlhkosti a tlaku vzduchu. Měření jsem zahájila v 14:57 a ukončila v 15:03 následujícího dne. V době měření bylo v hale ustájeno 770 prasat ve výkrmu o průměrné hmotnosti 70 kg a stáří 120 dnů.



Obr.5.15 Umístění snímačích sond a elektronických snímačů v interiéru měřené haly pro výkrm prasat

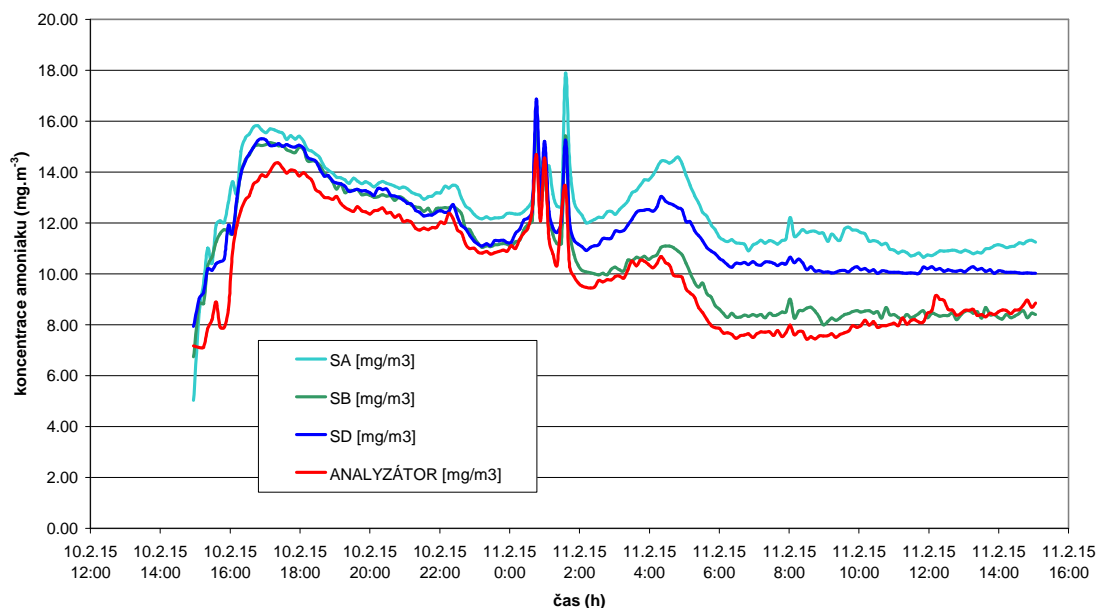
Klimatické podmínky byly ustálené a umožnily nastavení vzduchotechniky po celou dobu měření do ručního režimu. Teplota vzdušiny se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **17,4 až 20,9 °C**, průměrná hodnota teploty byla **18,5 °C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **55 až 74 % RV**, průměrná relativní vlhkost byla **61,2 % RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **947 až 951 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **949,1 hPa**.

Na obr. 5.16 je graf klimatických parametrů v hale a na obr. 5.17 průběh naměřených koncentrací NH₃ v závislosti na čase.



Obr.5.16 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření ve výkrmu prasat v období 10. – 11. 02. 2015

**KONCENTRACE AMONIAKU
VÝKRM PRASAT, 10. - 11. 2. 2015**



Obr.5.17 Koncentrace NH₃ ve výkrmu prasat v období 10. – 11. 02. 2015

Z naměřených hodnot koncentrací NH₃ je patrné, že všechny snímače poměrně přesně kopírovaly hodnoty naměřené analyzátozem plynů. V druhé polovině měření snímače S_A a S_D měřily s výraznější kladnou odchylkou cca 2 mg.m⁻³. Snímač S_B měřil se stejnou, relativně malou odchylkou po celou dobu měření. Výsledky měření jsou shrnuty v tab.5.6

Tab.5.6 Odchylky v koncentracích NH₃ naměřených snímači s polovodičovými senzory

	S _A	S _B	S _D	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota (mg.m ⁻³)	12.52	10.68	11.66	10.08
Průměrná odchylka (mg.m ⁻³)	2.45	0.61	1.58	
Průměrná relativní odchylka (%)	24.3	6.0	15.7	
Maximální odchylka (mg.m ⁻³)	4.69	3.85	3.28	
Maximální relativní odchylka (%)	46.5	38.2	32.6	

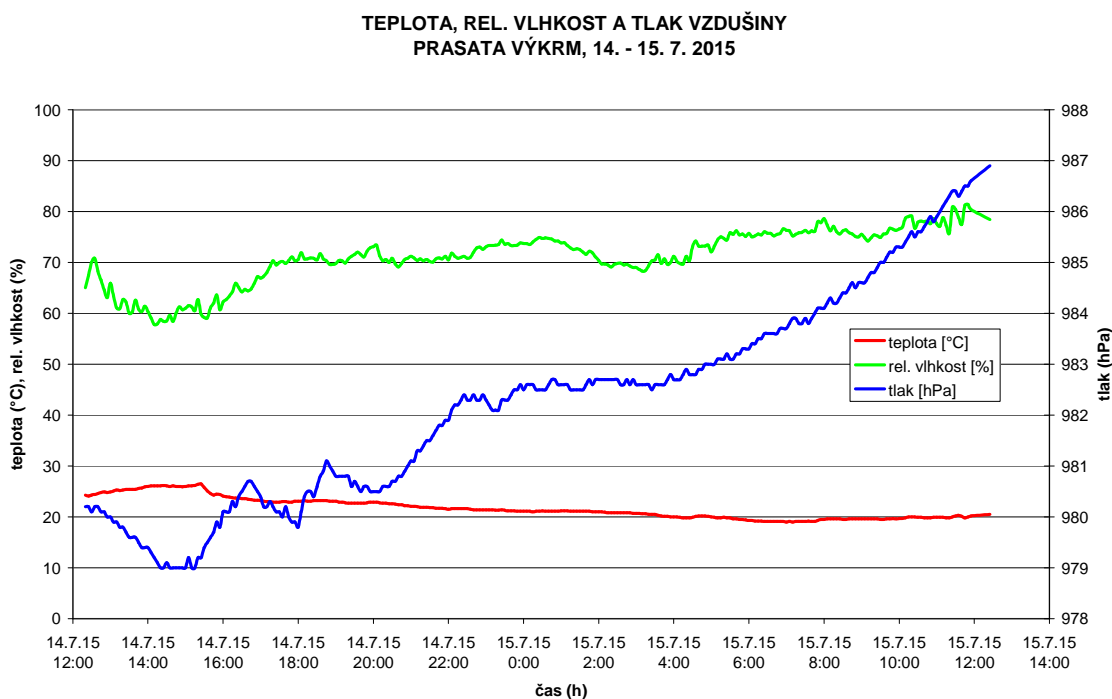
Nejlépších výsledků dosáhl snímač S_B, průměrná odchylka za celou dobu měření byla pouze 0,61 mg.m⁻³ a průměrná relativní odchylka byla pouze 6 %.

Měření č. 2, 14. – 15. 7. 2015

Stejně jako v předchozím měření jsem odběrovou sondu a snímače S_A , S_B a S_D umístila v jedné z odtahových šachet ve stropu haly před odtahovým ventilátorem společně s přístroji pro záznam klimatických parametrů v hale (obr.5.15). Měření jsem zahájila v 12:23 a ukončila v 12:27 následujícího dne. Vzhledem k tomu, že v letním období byla ventilace nastavena téměř na plný výkon, očekávala jsem výrazně nižší naměřené koncentrace NH_3 a z toho plynoucí vyšší relativní chybu při měření snímači. V době měření bylo v hale ustájeno 765 prasat ve výkrmu o průměrné hmotnosti 78 kg a stáří 124 dnů.

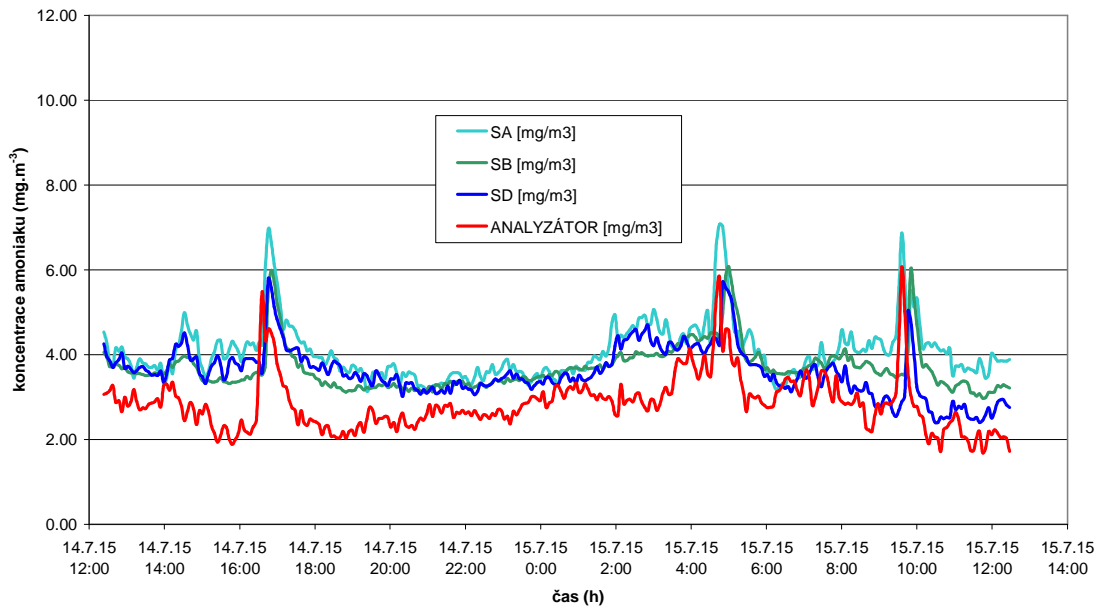
Klimatické podmínky byly ustálené a umožnily nastavení vzduchotechniky po celou dobu měření do ručního režimu. Teplota vzdušiny se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **19,0 až 26,5°C**, průměrná hodnota teploty byla **21,7°C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **58 až 81% RV**, průměrná relativní vlhkost byla **71,1% RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **979 až 987 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **982,2 hPa**.

Na obr.5.18 je graf klimatických parametrů v hale a na obr.5.19 průběh naměřených koncentrací NH_3 v závislosti na čase.



Obr.5.18 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření ve výkrmu prasat v období 14. – 15.07. 2015

**KONCENTRACE AMONIAKU
PRASATA VÝKRM, 14. - 15. 7. 2015**



Obr.5.19 Koncentrace NH₃ ve výkrmu prasat v období 14. – 15.07. 2015

Z grafu naměřených hodnot koncentrací NH₃ je patrné, že všechny snímače opět poměrně přesně kopírovaly hodnoty naměřené analyzátozem plynů. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 5.7.

Tab.5.7 Odchytky v koncentracích NH₃ naměřených snímači s polovodičovými senzory

	S _A	S _B	S _D	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota (mg.m ⁻³)	3.99	3.63	3.73	2.81
Průměrná odchylka (mg.m ⁻³)	1.21	0.83	0.74	
Průměrná relativní odchylka (%)	42.9	29.4	26.2	
Maximální odchylka (mg.m ⁻³)	2.91	2.97	2.07	
Maximální relativní odchylka (%)	103.4	105.6	73.6	

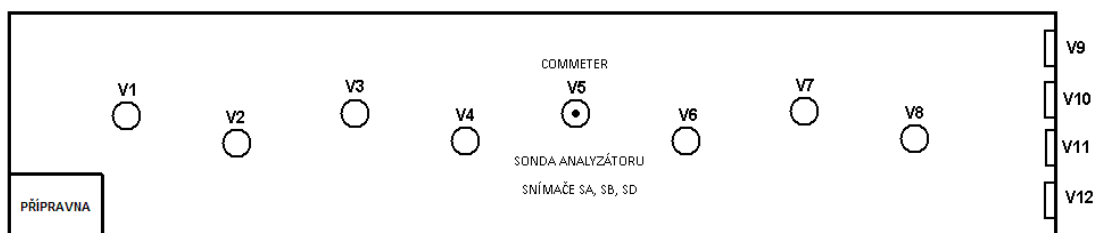
Průměrná odchylka se pohybovala v rozmezí 0,74 až 1,21 mg.m⁻³. Tyto hodnoty jsou podobné jako v předchozím měření. Průměrná relativní odchylka však již dosahovala výrazně vyšších hodnot oproti měření v zimním období, kdy koncentrace amoniaku byly více než trojnásobné.

Měření koncentrace NH₃ při chovu kuřat na maso

Kuřata chovaná na maso byla ustájena ve zděné hale na slamnaté podestýlce na celé ploše haly o rozměrech 100m x 20m x 4,5m. Přívod krmiva a napájení byl automatický, centrálně řízený. Podestýlka byla jednorázově odklizená po ukončení výkrmového turnusu. Klimatizační systém v hale byl řešen jako podtlakový. Ve stropních šachtách haly bylo umístěno 8 odtahových ventilátorů Ø 80 cm, v čele haly byly umístěny 4 odtahové ventilátory Ø 130 cm. Venkovní vzduch do haly vstupoval bočními nasávacími klapkami.

Měření č. 1, 18. – 19. 2. 2015

Snímače S_A, S_B a S_D, odběrovou sondu analyzátoru a přístroje pro záznam klimatických parametrů jsem umístila v jedné z odtahových šachet ve stropu haly před odtahovým ventilátorem (obr. 5.20). V době měření bylo v hale 14 950 kuřat chovaných na maso o průměrné hmotnosti 1,60 kg a stáří 32 dnů.

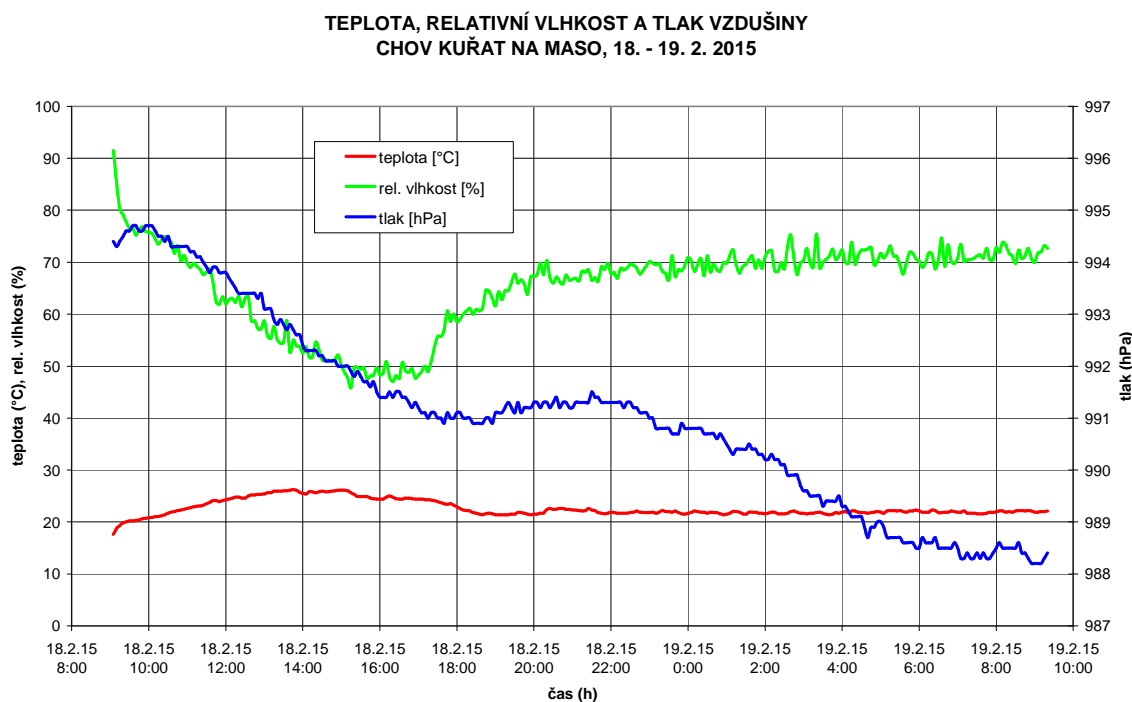


Obr.5.20 Umístění snímacích sond a elektronických snímačů v interiéru měřené haly pro chov kuřat na maso

Měření jsem zahájila v 9:15 a ukončila v 9:15 následujícího dne. Před započítáním měření byla automatika řízení ventilace přepnuta z automatického režimu do ručního ovládání, aby byla zajištěna konstantní rychlost proudění vzduchu v hale z důvodu zajištění konstantní rychlosti proudění vzduchu odtahovou šachtou se měřicími přístroji. Při výměně ošetřovatelů v 18:00 si pracovníci nepředali informace o nastavených parametrech řízení vzduchotechniky a druhý ošetřovatel nastavil řízení ventilace opět do automatického režimu. Z průběhu teploty a relativní vlhkosti na obr. 5.22 je patrný zejména prudký nárůst relativní vlhkosti vzduchu vlivem snížení rychlosti proudění vzduchu v hale.

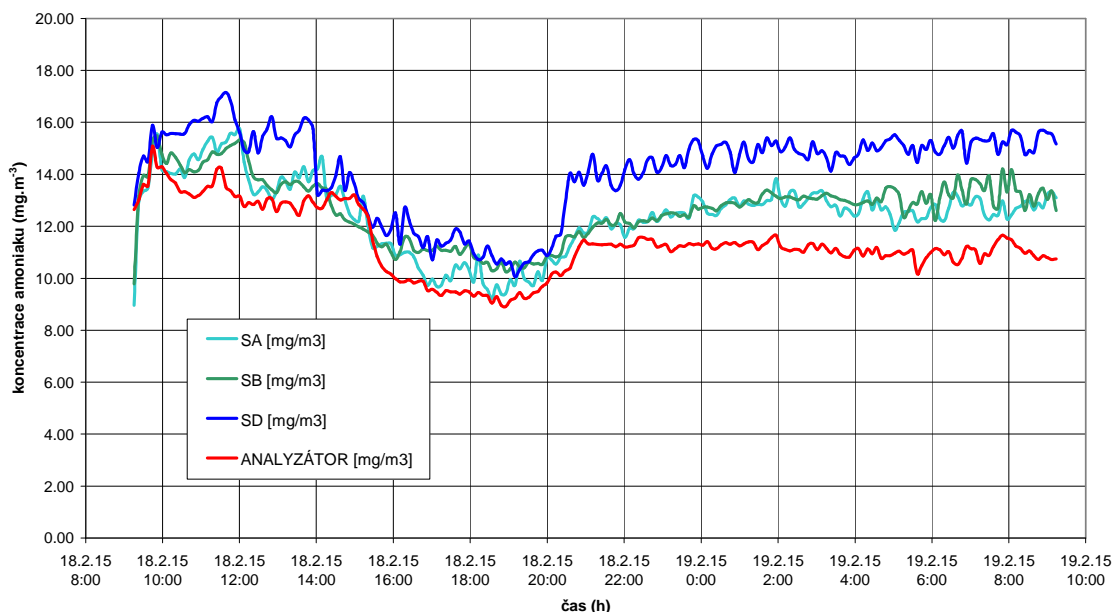
Teplota vzdušiny se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **21,4 až 22,3 °C**, průměrná hodnota teploty byla **21,9 °C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **67 až 75% RV**, průměrná relativní vlhkost byla **70,5% RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **988 až 991 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **989,5 hPa**.

Na obr. 5.22 průběh naměřených koncentrací v závislosti na čase.



Obr.5.21 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu kuřat na maso v období 18. – 19.02. 2015

**KONCENTRACE AMONIAKU
CHOV KUŘAT NA MASO, 18. - 19. 2. 2015**



Obr.5.22 Koncentrace NH_3 v hale chovu kuřat na maso v období 18. – 19.02. 2015

Z grafu na obrázku 5.22 je patrný rychlý nárůst koncentrace amoniaku po snížení rychlosti proudění vzduchu v hale a zejména nárůst výstupního napětí snímače S_D , což je mnohem důležitější. Předpokládám, že tento nárůst bude mít souvislost s výrazným zvýšením relativní vlhkosti vzduchu. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 5.8.

Tab.5.8 Odchytky v koncentracích NH_3 naměřených snímači s polovodičovými senzory

	S_A	S_B	S_D	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota ($mg.m^{-3}$)	12.46	12.68	14.16	11.35
Průměrná odchylka ($mg.m^{-3}$)	1.11	1.33	2.81	
Průměrná relativní odchylka (%)	9.8	11.7	24.7	
Maximální odchylka ($mg.m^{-3}$)	2.67	3.44	4.96	
Maximální relativní odchylka (%)	23.6	30.3	43.7	

Průměrné odchytky dosahovaly vyšších hodnot než u měření ve výkrmu prasat. Jedním z důvodů může být přítomnost jiných plynů ve stájovém prostředí, které mohly i přes relativně dobrou selektivitu polovodičových senzorů ve srovnání s elektrochemickým senzorem a ve spojitosti s vyšší

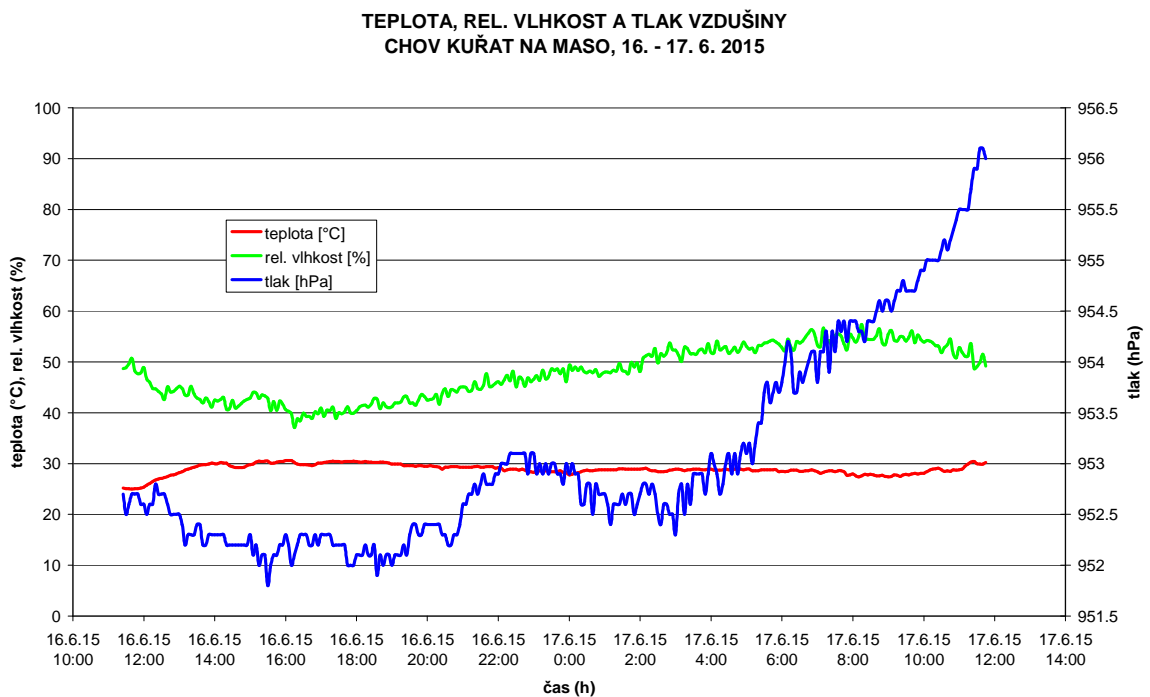
relativní vlhkostí negativně ovlivnit výsledné výstupní napětí snímačů. Opět se u snímače S_D projevila tendence vyšší citlivosti proti snímačům S_A a S_B.

Měření č. 2, 16. – 17. 06. 2015

Odběrovou sondu analyzátoru a snímače S_A, S_B a S_D jsem opět umístila v jedné z odtahových šachet ve stropu haly před odtahovým ventilátorem společně s přístroji pro záznam klimatických parametrů (obr. 5.21). V době měření bylo v hale 14 940 kuřat chovaných na maso o průměrné hmotnosti 1,42 kg a stáří 30 dnů.

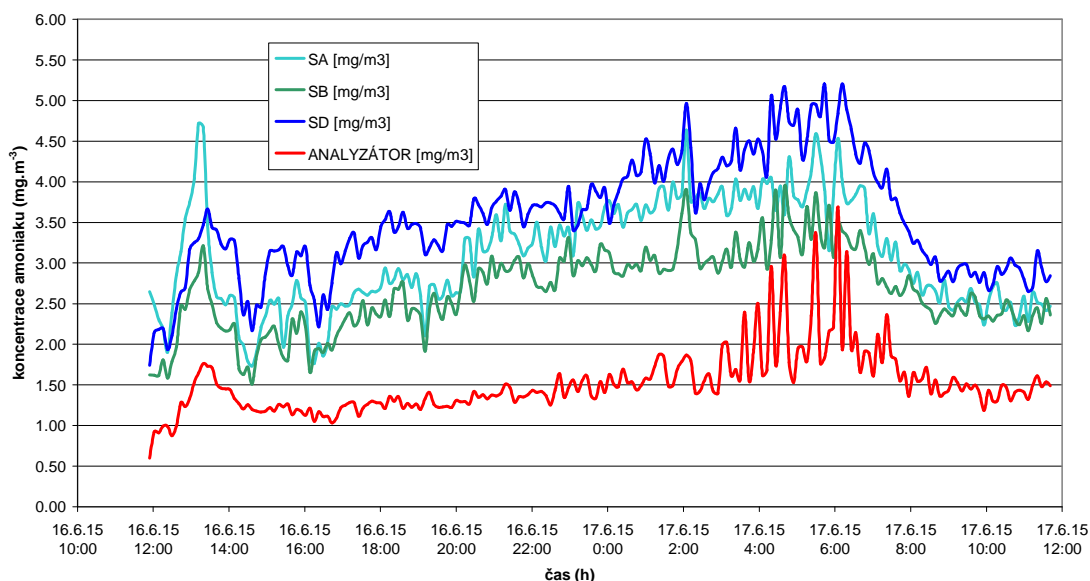
Měření jsem zahájila v 11:40 a ukončila v 11:41 následujícího dne. Před započítáním měření byla automatika řízení ventilace přepnuta z automatického režimu do ručního ovládání. Teplota vzdušiny se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **25,0 až 30,6 °C**, průměrná hodnota teploty byla **28,9 °C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **37 až 54% RV**, průměrná relativní vlhkost byla **47,8% RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **952 až 953 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **953,1 hPa**.

Na obr. 5.23 je graf klimatických parametrů v hale a na obr. 5.24 průběh naměřených koncentrací v závislosti na čase.



Obr.5.23 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu kuřat na maso v období 16. – 17.06. 2015

**KONCENTRACE AMONIAKU
CHOV KUŘAT NA MASO, 16. - 17. 6. 2015**



Obr.5.24 Koncentrace NH_3 v hale chovu kuřat na maso v období 16. – 17.06. 2015

Z grafu průběhu naměřených koncentrací NH_3 je patrné, že hodnoty, naměřené polovodičovými snímači vykazují vyšší hodnoty než hodnoty naměřené plynovým analyzátozem. Rozdíly v absolutní hodnotě se pohybují v hodnotách srovnatelných s předchozími třemi měřeními. Relativní vlhkost vzduchu byla poměrně nízká a současně odklon hodnot ze snímače S_D tentokrát nevykazoval výrazný nárůst od hodnot ze snímačů S_A a S_B . To posílilo mou domněnku zvýšené citlivosti senzoru ve snímači S_D na relativní vlhkost vzduchu. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 5.9.

Tab.5.9 Odchytky v koncentracích NH_3 naměřených snímači s polovodičovými senzory

	S_A	S_B	S_D	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota ($mg.m^{-3}$)	3.09	2.67	3.54	1.52
Průměrná odchylka ($mg.m^{-3}$)	1.56	1.14	2.01	
Průměrná relativní odchylka (%)	103	75	133	
Maximální odchylka ($mg.m^{-3}$)	3.07	2.16	3.36	
Maximální relativní odchylka (%)	203	142	222	

V letním období byla ventilace obdobně jako v hale pro chov prasat nastavena na vysoký výkon. Z tohoto důvodu byly naměřené hodnoty koncentrací relativně nízké. Proto byly relativní odchylky hodnoty koncentrací poměrně

vysoké i když průměrné odchylky se nijak významně nelišily od odchylek při ostatních měřeních.

Z hodnot získaných v průběhu provozních ověřování jsem vyvodila následující závěry:

- Všechny snímače (S_A , S_B , S_D) vykazovaly při všech měřeních systematickou chybu – hodnoty byly vyšší než hodnoty naměřené plynovým analyzátozem s řádově vyšší přesností. To může být zapříčiněno přítomností dalších plynů ve vzdušnině, na které snímače mohou být citlivé. Dle dostupné literatury se v ovzduší ve stáji může vyskytovat až několik set sloučenin různých plynů. Já se však domnívám, že hlavní roli může mít vlhkost vzduchu. Výrobce senzorů SP-53 dodává v technické dokumentaci graf závislosti citlivosti senzoru na vlhkosti vzduchu. Tato závislost je zahrnuta ve vyhodnocovacím softwaru pro zpracování výstupních napětí snímačů. Lze předpokládat, že tato udávaná závislost plně nekoresponduje s reálnými závislostmi konkrétních kusů senzorů. To už částečně vyplynulo z výsledků z laboratorních měření. Tuto domněnku posiluje pravděpodobná závislost výstupního napětí na vlhkosti vzduchu u snímače S_D (viz měření v hale pro chov kuřat na maso ve dnech 18. – 19. 2. 2015). Pokud by pro praktická měření bylo nutné dosáhnout menší chyby měření, museli bychom stanovit závislosti citlivosti na vlhkosti vzduchu pro každý snímač individuálně. Na rozdíl od stanovení citlivosti senzoru na koncentraci amoniaku by tento postup byl poměrně komplikovaný. Lze prohlásit, že pro praktická měření se polovodičové snímače jeví jako vyhovující, protože koncentrace ve většině provozů, ve kterých jsem měla možnost během své praxe provádět měření koncentrací a emisí amoniaku, dosahovaly většinou hodnot v rozmezí přibližně 8 – 30 mg.m⁻³. Je třeba zdůraznit, že základní podmínkou pro použití polovodičových snímačů je jejich precizní kalibrace (Ionescu et al., 2000).
- Snímače, se kterými jsem pracovala, byly propojeny s převodníkem napětí a se zdrojem napětí propojovacími vodiči o délce několika desítek metrů. To kladlo velké nároky na instalaci snímačů. Hrozilo poškození kabelů zejména od ustájených zvířat a instalace byla velice zdlouhavá. Nabízí se možnost využití záznamníku napětí s integrovaným záznamníkem teploty

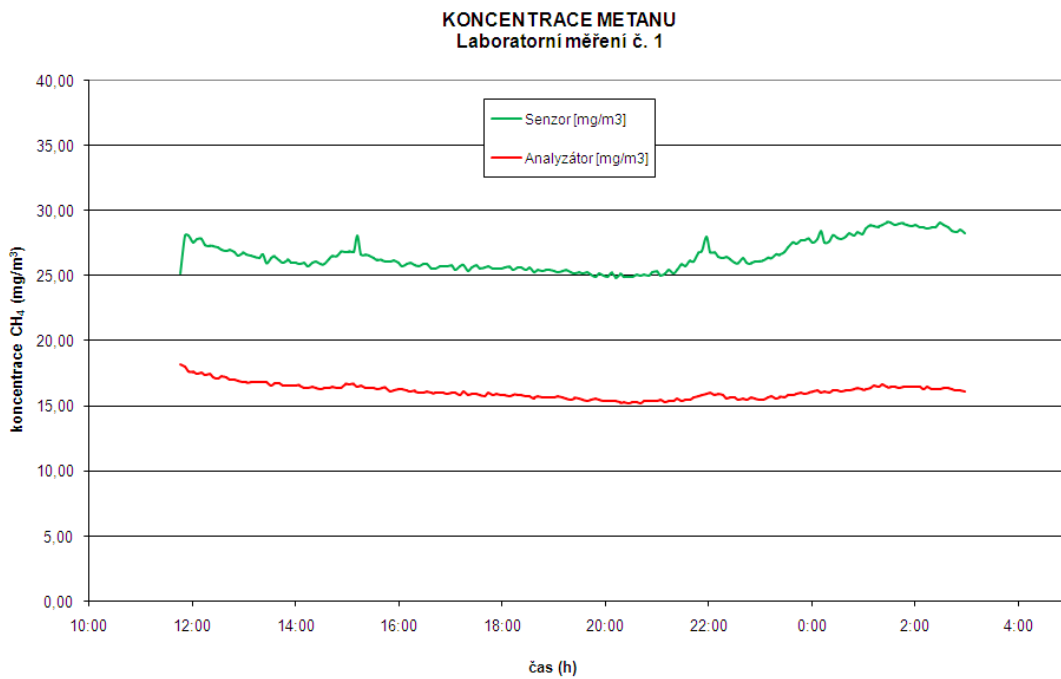
a relativní vlhkosti vzduchu. Takovéto logery pod označením S3541 vyrábí například firma COMET SYSTEM, s.r.o. z Rožnova pod Radhoštěm. Pokud by byl snímač napájen například z gelového Pb akumulátoru a jeho výstup připojen k takovému kombinovanému loggeru, bylo by možné tuto autonomní sestavu jednoduše umístit do odběrového místa bez komplikované instalace propojovacích kabelů.

5.2 Detekce a měření koncentrace CH₄ polovodičových senzorem

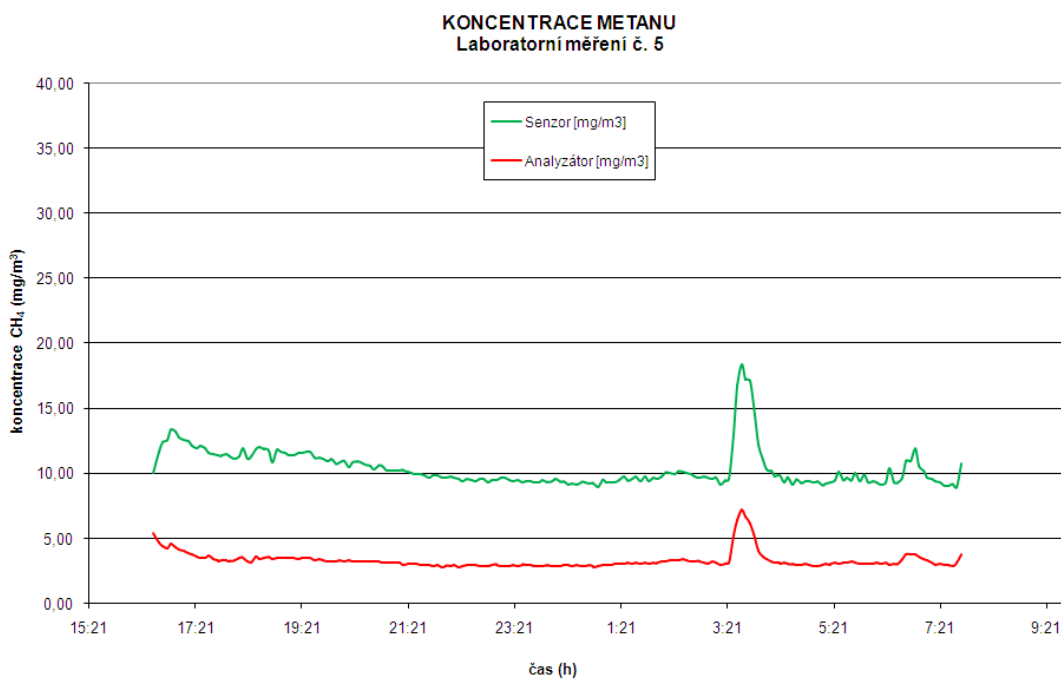
5.2.1 Laboratorní měření CH₄ polovodičovým senzorem

Ve **třetí etapě** laboratorních experimentů jsem měla dle cíle práce v laboratorních podmínkách otestovat zvolený polovodičový senzor pro detekci CH₄ v koncentracích obvyklých ve stájových objektech pro chov hospodářských zvířat. Využila jsem dílčí postupy a zkušenosti z předchozích laboratorních pokusů. S ohledem na výsledek prvotního testování, kdy senzor dokázal dobře reagovat na změny koncentrace CH₄ (porovnávalo s hodnotami koncentrace naměřenými analyzátozem plynů), jsem rovnou zvolila dlouhodobější monitoring koncentrace CH₄ (min. 12 hodin).

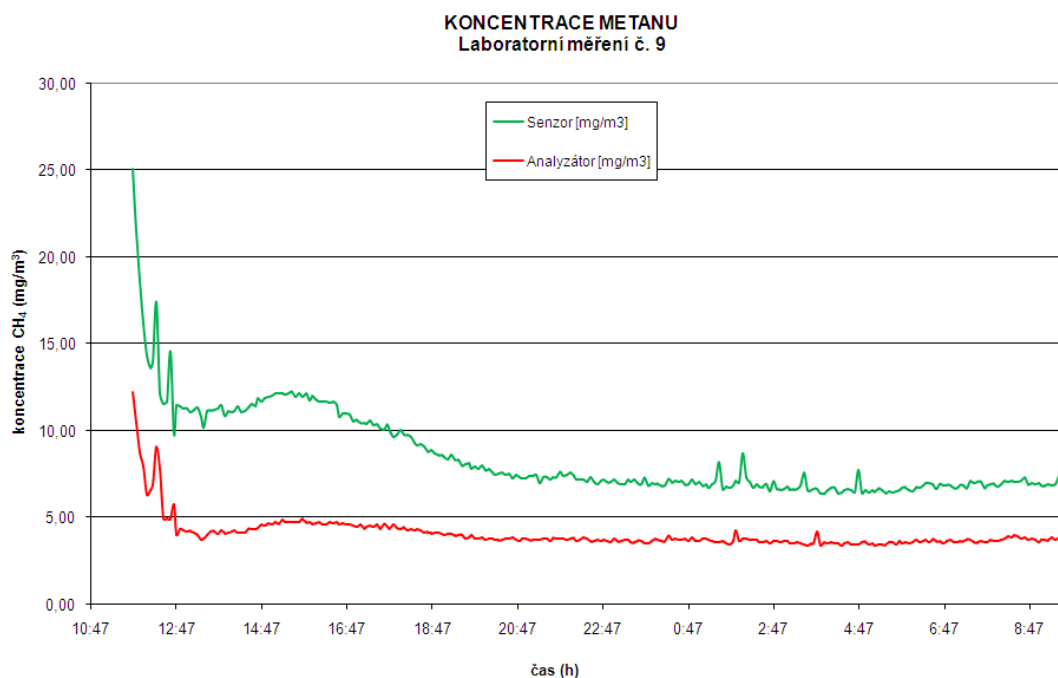
Zdrojem koncentrace CH₄ byl chlévský hnůj odebraný v zemědělském družstvu s chovem dojeného skotu. Celkem jsem realizovala 9 měření koncentrací CH₄. Teplota vzduchu v laboratoři během měření byla 21 ± 1.8 °C, RVV 39 ± 4.3 %. Na obrázcích 5.25 – 5.27 jsou uvedeny příklady typických průběhů CH₄ při měření vzorků chlévského hnoje.



Obr.5.25 Koncentrace CH_4 při laboratorním měření, měření č. 1



Obr.5.26 Koncentrace CH_4 při laboratorním měření, měření č.5



Obr.5.27 Koncentrace CH_4 při laboratorním měření, měření č.9

Z průběhů je patrné, že hodnoty koncentrace CH_4 naměřené polovodičovým senzorem relativně dobře kopírovaly průběh koncentrace naměřený analyzátozem plynů. Zároveň je při porovnání průběhů na obrázků 1 a 9 patrné, že relativní odchylka hodnot naměřených senzorem ve srovnání s hodnotami naměřenými analyzátozem se v čase výrazně nezměnil. To znamená, že za celou dobu měření tímto senzorem, která byla v průběhu devíti provedených měření více jak 150 hodin nedošlo k výraznější změně nebo zhoršení citlivosti použitého polovodičového senzoru.

Na základě svých zkušeností z provozních měření koncentrací a emisí skleníkových plynů vím, že koncentrace CH_4 v průběhu 24hodinového měření v objektech pro chov dojníc a objektech pro chov prasat s podroštovými prostory zpravidla výrazněji kolísají (je větší počet píků na křivce průběhu koncentrace CH_4 během 24 hodin) a interval naměřených hodnot je tak dost široký (mnohdy širší než pro typický průběh koncentrace NH_3 během 24 hodin). Z tohoto důvodu jsem se rozhodla pro otestování zvoleného senzoru při detekci CH_4 přímo v provozních podmínkách.

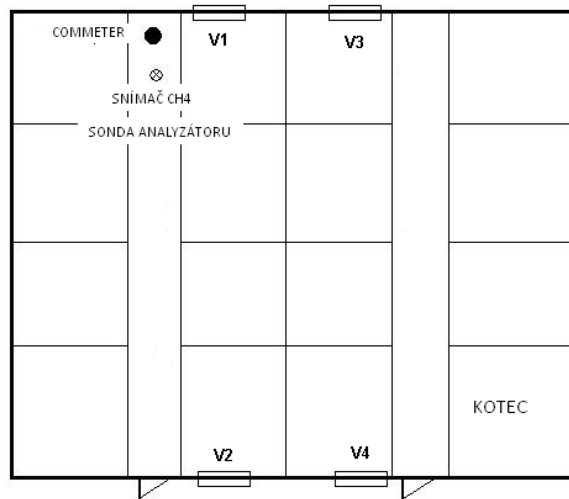
5.2.2 Ověřování polovodičového senzoru CH_4 v provozních podmínkách

V období 2014/2015 jsem realizovala celkem 3 kontrolní měření koncentrace CH_4 v objektech pro chov hospodářských zvířat, jedno ve výkrmu prasat a dvě ve stáji pro chov dojníc. Cílem těchto měření bylo ověřit možnost využití

polovodičového senzoru CH₄ osazeného v komerčně dostupném snímači při detekci CH₄ v provozních podmínkách. Doba každého měření byla 24 hodin. Hodnoty naměřené analyzátozem plynů jsem uvažovala jako standard. Vzhledem k tomu, že se jedná o polovodičový senzor, předpokládala jsem, že většina jeho vlastností a chování bude velmi podobná vlastnostem polovodičovým sensorů SP-53 pro měření NH₃. S tímto předpokladem jsem zároveň plánovala kontrolní měření v provozních podmínkách. Zvolila jsem mimo stájového objektu s nucenou ventilací (výkrm prasat) i objekt přirozeně větraný. V tomto objektu jsem očekávala kromě kolísání hodnot vlhkosti vzduchu i výraznější kolísání teploty. Proto jsem i vybrala období, kdy lze předpokládat větší rozdíl mezi noční a denní teplotou. S ohledem na systém ustájení (rošty) a kategorii ustájených zvířat (dojnice) jsem předpokládala i možnost výraznějšího kolísání koncentrace CH₄ v průběhu 24h. To vše představovalo „zátěžový“ test pro zvolený senzor.

Měření koncentrace CH₄ ve výkrmu prasat, 8. – 9. 10. 2014

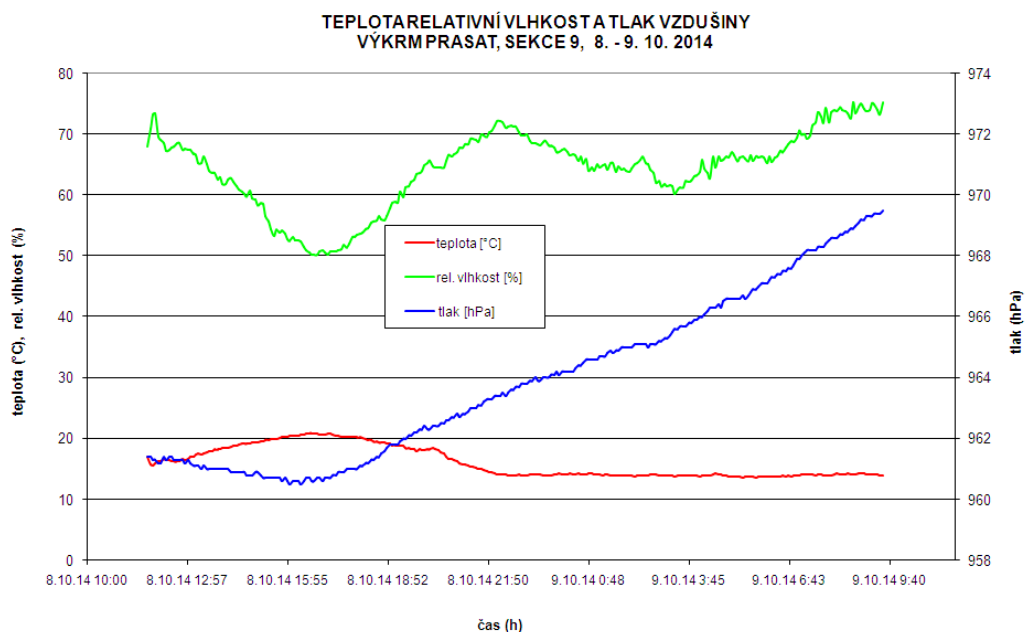
Prasata byla ustájena v zděné hale o rozměru 13,5 x 10,8 x 2,5 m. Měření proběhlo v sekci č. 9. Kotce měly částečně roštovou podlahu a betonové lože. V hale byl instalován automatický systém mokrého krmení. Klimatizační systém v hale byl řešen jako podtlakový. Vzduch do sekce byla přiváděna z centrální chodby otvory pod stropem. Otvory byly osazeny automaticky nastavitelnými regulačními klapkami. Vzduch ze sekce byl odsáván 4 odtahovými ventilátory z podroštových prostorů. V době měření bylo v měřené sekci ustájeno 159 zvířat, stáří 157 dnů a průměrné hmotnosti 110 kg. Snímač CH₄ s polovodičovým senzorem a odběrovou sondou analyzátoru jsem umístila v proudu odsávaného vzduchu pod rošty u jednoho z ventilátoru (obr.5.28). Tím jsem zajistila, aby snímače i analyzátor měřily stejný vzorek vzdušiny. Čidlo pro měření teploty a relativní vlhkosti jsem umístila v blízkosti snímače CH₄ a sondy analyzátoru. Měření jsem zahájila v 11:45 a z technických důvodů ukončila v 9:30 následujícího dne.



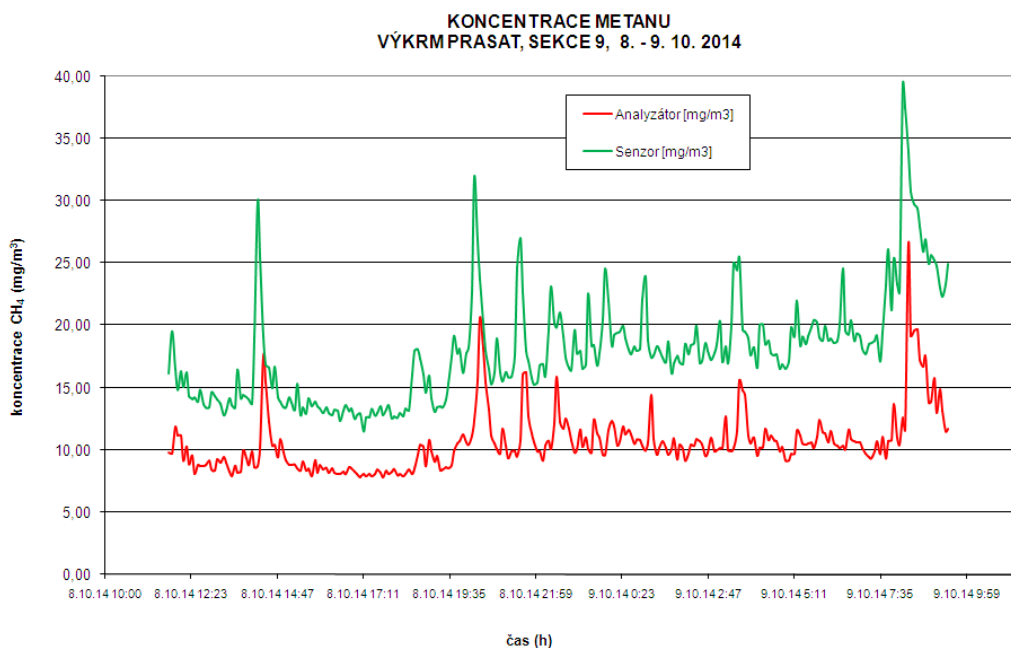
Obr.5.28 Umístění snímače CH₄ a sondy analyzátoru v interiéru měřené sekce haly pro výkrm prasat

Klimatické podmínky byly ustálené a umožnily nastavení vzduchotechniky po celou dobu měření do ručního režimu. Teplota vzdušiny se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **13,6 až 20,9°C**, průměrná hodnota teploty byla **16,1°C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **50 až 78 % RV**, průměrná relativní vlhkost byla **64,4 % RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **961 až 970 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **963,9 hPa**.

Na obr. 5.29 je graf klimatických parametrů v měřené sekci výkrmové haly a na obr. 5.30 průběh naměřených koncentrací CH₄ v závislosti na čase.



Obr.5.29 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření ve výkrmu prasat v období 8. – 9. 10. 2014



Obr.5.30 Koncentrace CH₄ ve výkrmu prasat v období 8. – 9. 10. 2014

Z naměřených hodnot koncentrací CH₄ je patrné, že snímač CH₄ relativně dobře kopíroval hodnoty naměřené analyzátořem plynů. Z průběhu je patrné, že snímač citlivěji reagoval na změny v koncentracích (výraznější píky). Za povšimnutí stojí i pokles průběhu koncentrace CH₄ naměřený ověřovaným senzorem, který je v korelaci se změnou relativní vlhkosti a tlaku vzduchu. Odchyłky v hodnotách koncentrace CH₄ naměřených ověřovaným snímačem se pohybovaly v poměrně širokém intervalu od 1,47 mg.m⁻³ do 26,77 mg.m⁻³. Výraznější zlom v hodnotách koncentrace kolem dvacáté hodiny je měřený jak analyzátořem plynů, tak i ověřovaným polovodičovým senzorem. To svědčí o jeho správné funkci. Výsledky měření jsou shrnuty v tab.5.10.

Tab.5.10 Odchyłky v koncentracích CH₄ naměřených snímačem s polovodičovým senzorem

	Senzor CH ₄	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota (mg.m ⁻³)	17.59	10.58
Průměrná odchyłka (mg.m ⁻³)	7.37	
Průměrná relativní odchyłka (%)	69,4	
Maximální odchyłka (mg.m ⁻³)	26.77	
Maximální relativní odchyłka (%)	253	

Měření koncentrace CH₄ ve stáji pro chov dojnic

Dojnice byly ustájeny v rekonstruovaném stájovém objektu s kapacitou 200 ks dojnic. Obvodové zdi byly zachovány a byly osazeny okny. Střešní konstrukce s podélnou větrací štěrbinou byla zateplená. Stáj byla stelivová s rošty, stelivem byl separovaný digestát. Stáj byla řešená jako čtyřřadá. Průjezdná krmná chodba dělila podélně stáj v jedné třetině, krmiště bylo po obou stranách.

Snímač CH₄ s polovodičovým senzorem a odběrovou sondou analyzátoru jsem umístila na nosný sloup stáje (v polovině stáje), u loží, a to tak, aby nedošlo k jejich poškození ustájenými dojnicemi a zároveň sondy a čidla byly co nejbližší životní zóně zvířat. Čidlo pro měření teploty a relativní vlhkosti jsem umístila na stejném místě.

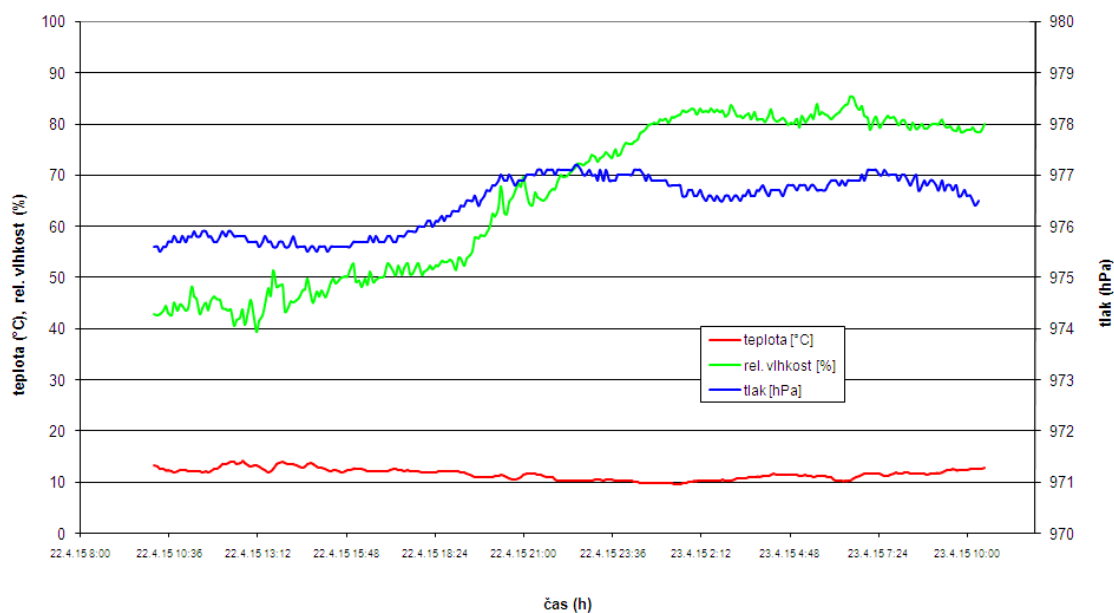
Měření č. 1, 22. – 23. 04. 2015

Měření jsem zahájila v 11:03 a z technických důvodů ukončila v 7:35 následujícího dne.

Teplota vzduchu se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **9,7 až 14,1 °C**, průměrná hodnota teploty byla **11,6 °C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **39,4 až 85,3 % RV**, průměrná relativní vlhkost byla **65,7 % RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **975,5 až 977,2 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **976,4 hPa**.

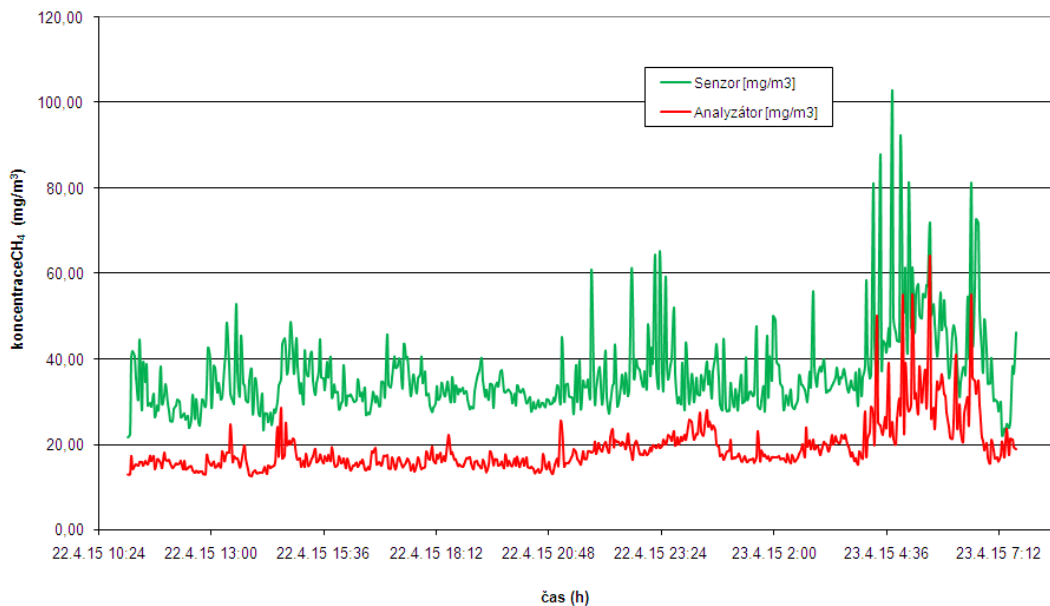
Na obr. 5.31 je graf klimatických parametrů v měřené sekci výkrmové haly a na obr. 5.32 průběh naměřených koncentrací CH₄ v závislosti na čase.

TEPLOTA, RELATIVNÍ VLHKOST A TLAK VZDUŠINY
STÁJ PRO CHOV DOJNIC, 22. - 23. 4. 2015



Obr.5.31 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu dojníc v období 22. - 23. 4. 2015

KONCENTRACE METANU
STÁJ PRO CHOV DOJNIC, 22. - 23. 4. 2015



Obr.5.32 Koncentrace CH₄ v chovu dojníc v období 22. - 23. 4. 2015

Z naměřených hodnot koncentrací CH₄ jsou patrné větší rozdíly mezi hodnotami naměřenými senzorem a analyzátořem zhruba po 20. hodině.

Dochází zde ke zvýšení citlivosti senzoru. Domnívám se, že vzestupem vlhkosti vzduchu v tomto období. Výsledky měření jsou shrnuty v tab.5.11

Tab.5.11 Odchytky v koncentracích CH₄ naměřených snímačem s polovodičových senzorem

	Senzor CH ₄	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota (mg.m ⁻³)	36.19	19.05
Průměrná odchylka (mg.m ⁻³)	17.14	
Průměrná relativní odchylka (%)	89.98	
Maximální odchylka (mg.m ⁻³)	77.71	
Maximální relativní odchylka (%)	407,99	

Z výsledků je patrné, že odchylky jsou výrazně vyšší ve srovnání s měřením ve výkrmu prasat. To může být způsobeno nejen vzestupem vlhkosti vzduchu, ale i jiným složením stájového ovzduší, ve kterém budou jiné plynné složky, a ty pak mohou interferovat s polovodičovým senzorem.

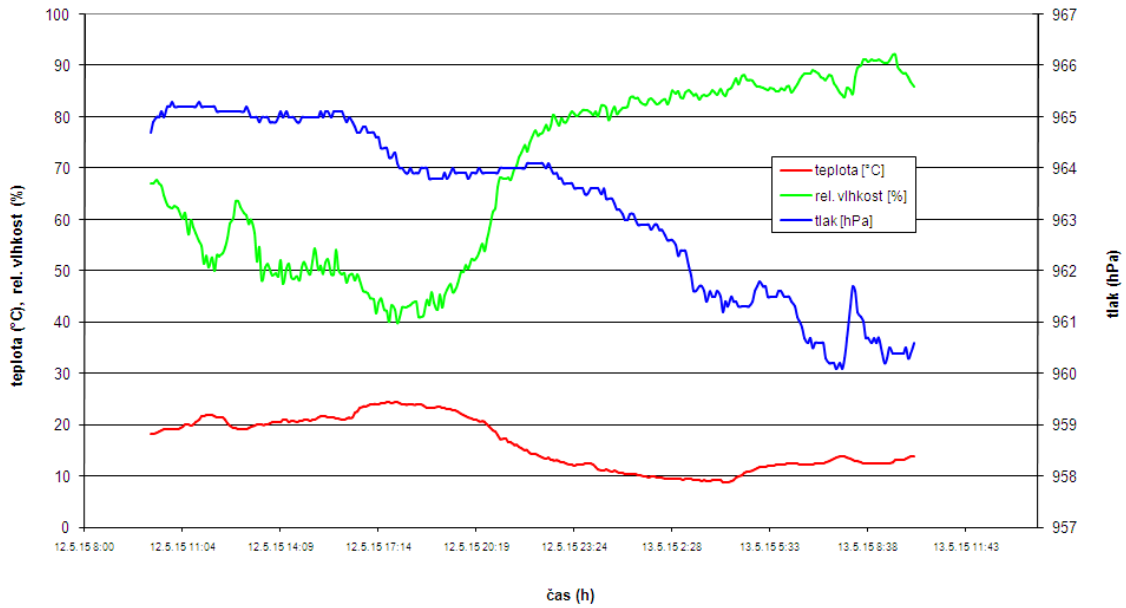
Měření č. 2,12. – 13. 05. 2015

Měření jsem zahájila v 10:05 a ukončila v 10:06 následujícího dne.

Teplota vzduchu se v průběhu měření pohybovala v rozmezí **8,8 až 24,4 °C**, průměrná hodnota teploty byla **16,3 °C**. Relativní vlhkost vzdušiny se pohybovala v rozmezí **39,8 až 92,1 % RV**, průměrná relativní vlhkost byla **69,0 % RV**. Tlak vzduchu se pohyboval v rozmezí **960,1 až 965,3 hPa**, průměrná hodnota tlaku byla **963,9 hPa**.

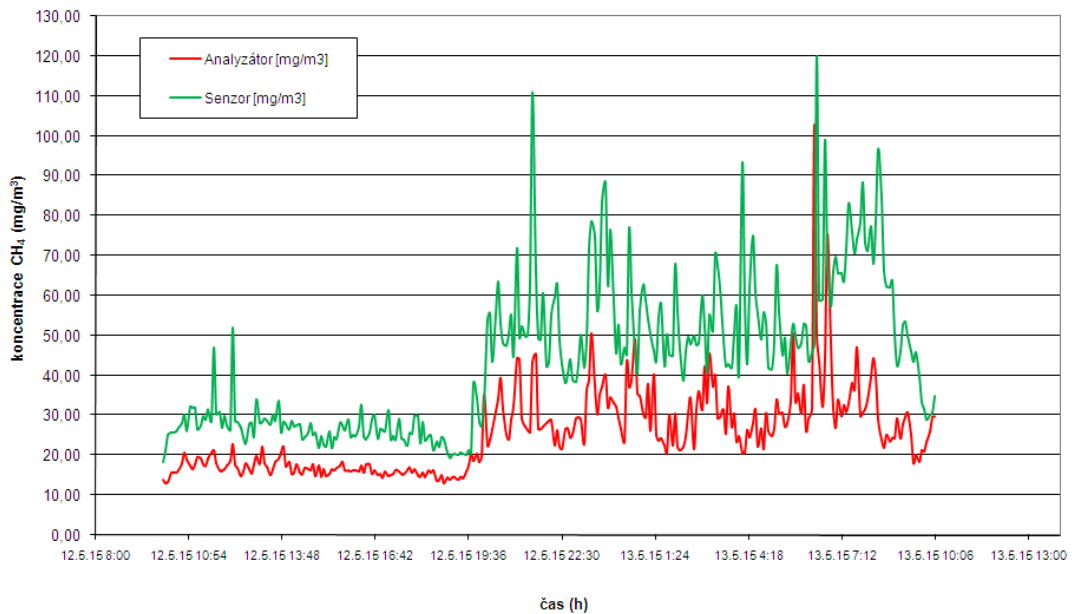
Na obr. 5.33 je graf klimatických parametrů v měřené sekci výkrmové haly a na obr. 5.34 průběh naměřených koncentrací CH₄ v závislosti na čase.

TEPLOTA, RELATIVNÍ VLHKOST A TLAK VZDUŠINY
STÁJ PRO CHOV DOJNIC, 12. - 13. 5. 2015



Obr.5.33 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu dojníc v období 12. – 13. 5. 2015

KONCENTRACE METANU,
STÁJ PRO CHOV DOJNIC, 12. - 13. 5. 2015



Obr.5.34 Koncentrace CH₄ v chovu dojníc v období 12. – 13. 5. 2015

Z naměřených hodnot koncentrací CH₄ je patrné, že snímač metanu zhruba do 20.h dobře kopíroval hodnoty naměřené analyzátozem plynů. Z průběhu koncentrací CH₄ od této doby do konce měření jsou patrné výrazné rozdíly mezi hodnotami naměřenými senzorem a analyzátozem. Domnívám se, že je to

opět způsobeno změnou atmosférických a tak i mikroklimatických podmínek uvnitř stáje, podobně jako v prvním měření. V tento čas došlo k prudkému nárůstu vlhkosti vzduchu, která zřejmě ovlivnila citlivost senzoru. Zároveň se zde mohl projevit i pokles teploty vzduchu a vliv změny teploty na citlivost senzoru. Výsledky měření jsou shrnuty v tab.5.12

Tab.5.12 Odchytky v koncentracích CH₄ naměřených snímačem s polovodičovým senzorem

	Senzor CH ₄	ANALYZÁTOR
Průměrná hodnota (mg.m ⁻³)	47.14	29.27
Průměrná odchylka (mg.m ⁻³)	17.87	
Průměrná relativní odchylka (%)	61.04	
Maximální odchylka (mg.m ⁻³)	72.72	
Maximální relativní odchylka (%)	248	

I přesto, že průměrné odchytky senzoru od analyzátoru byly výrazně vyšší ve srovnání s předchozím měřením v chovu prasat, relativní odchytky se výrazně neměnily.

Z dosažených výsledků je patrné, že komerčně dostupný snímač CH₄ osazený polovodičovým senzorem vykazoval větší odchytky v průběhu naměřených koncentrací ve srovnání s o řád přesnějším analyzátozem plynů. To může být ovlivněno několika faktory. Výsledky budou s největší pravděpodobností ovlivněny vlhkostí vzduchu, resp. její změnou v průběhu měření a změnami v teplotách vzduchu. Vliv může mít i větší kolísání koncentrace CH₄ v průběhu 24 hodin v souvislosti s chemickým a biologickými pochody v podroštových prostorech. Koncentrace NH₃ zpravidla více kolísá v souvislosti se zvýšenou aktivitou ustájených zvířat nebo v souvislosti s vybranými technologickými operacemi (např. při zastýlání relativně čerstvě separovaným digestátem). Určitý vliv může mít i proměnlivost ve složení stájového mikroklimatu s ohledem na přítomnost různých plynných látek a sloučenin. Ty je prakticky velmi obtížně přesněji identifikovat s ohledem na předpokládanou proměnlivost jejich koncentrace během 24 hodin (odběr vzorků pro následnou analýzu v laboratoři např. plynovým chromatografem je zatíženo určitou chybou, stejně jako všechny další analytické metody stanovování koncentrací plynných složek ve stájovém ovzduší).

I přesto ale zvolený senzor i v provozních podmínkách relativně dobře reagoval na změny v koncentracích CH_4 . Precizní kalibrací bychom opět mohli dosáhnout menších rozdílů v naměřených hodnotách ve srovnání s hodnotami naměřenými o řád přesnějším analyzátozem plynů.

6 ZÁVĚR

Cílem práce bylo ověření možnosti využití některých běžně komerčně dostupných chemických senzorů s pořizovacími a provozními náklady maximálně v několika desetitisících Kč při detekci zejména amoniaku a dále pak vybraných skleníkových plynů v zemědělství.

Pro detekci a měření koncentrace NH_3 jsem zvolila polovodičových senzor SP-53, který byl osazen do snímače vyvinutého Ing. Miroslavem Češpivou, a dále elektrochemický senzor osazený v komerčně dostupném snímači. Pro detekci metanu jsem vybrala polovodičový senzor osazený v komerčně dostupném snímači. Využití polovodičového senzoru jsem plánovala i pro detekci N_2O . Ovšem ke komerčnímu rozšíření tohoto senzoru, které bylo výrobcem uvedeno na období roku 2010 – 2011, dosud nedošlo. Komerčně dostupné snímače N_2O splňující podmínky uvedené v cíli práce, jsou zpravidla osazeny infračerveným senzorem s měřicím rozsahem 0 – 100 % obj. a rozlišením 0,1 % obj. S ohledem na cílové koncentrace, které jsem chtěla zvoleným senzorem detekovat (kolem 0,00012% obj.), nebylo možné tyto infračervené senzory pro experimenty realizované v této práci využít.

Práci jsem rozdělila na laboratorní experimenty a provozní ověřování, tedy měření ve stájových objektech pro chov hospodářských zvířat. Cílem laboratorních měření bylo ověření chování zvolených chemických senzorů při detekci a kontinuálním monitoringu koncentrací NH_3 v hodnotách obvyklých ve stájových objektech v podmínkách ČR. Na základě výsledků z laboratorních experimentů jsem pro provozní ověřování ve stájích zvolila polovodičové senzory, a to nejen pro NH_3 , ale i pro CH_4 . Při měřeních jsem jako standard uvažovala hodnoty koncentrace sledovaných plynů naměřené fotoakustickým analyzátozem plynů, který vykazuje o řád vyšší přesnost naměřených výsledků ve srovnání s použitými chemickými senzory. Nedílnou součástí veškerých experimentů byla kalibrace polovodičových senzorů SP-53 s využitím fotoakustického analyzátoru plynů.

Zjistila jsem, a v provozních podmínkách v chovu kuřat na maso a ve výkrmu prasat ověřila, že polovodičový senzor SP-53 dokáže s chybou do 20 % reagovat na změny koncentrace NH_3 v průběhu 24hodin. Všechny ověřované senzory osazené v elektronických snímačích vykazovaly při měření různě velkou systematickou chybu (rozdíl v údajích o koncentraci poskytovaných ověřovanými senzory ve srovnání s údajem o koncentraci z analyzátoru plynů). To může být způsobeno nejen přítomností dalších plynů ve stájovém ovzduší, na které mohou polovodičové senzory do určité míry reagovat, ale i vlhkostí

vzduchu. Závislost citlivosti senzoru na vlhkosti vzduchu jsem podle pokynů výrobce senzoru sice zahrnula do vyhodnocování naměřených hodnot napětí polovodičovými senzory, nicméně lze předpokládat, že tato deklarovaná závislost nebude plně v souladu s reálnou závislostí jednotlivých sensorů. To jsem měření v laboratoři i v provozních podmínkách (stájové objekty) potvrdila. Výrobce deklarovaná vlhkostní závislost je průměrná korekce, která nepostihuje úplně rozptýl vlastností jednotlivých sensorů.

Podobná situace byla i v případě detekce a monitoringu CH_4 polovodičovým senzorem osazeným v komerčně dostupném snímači. Chování tohoto senzoru při laboratorním testování bylo obdobné využitému senzoru SP-53. Proto jsem oproti původnímu plánu, kdy jsem měla senzor CH_4 pouze otestovat v laboratorních podmínkách při detekci CH_4 v koncentracích obvyklých pro stájového objekty, zvolila ověření možnosti jeho využití při měření v provozních podmínkách. Rozdíly mezi hodnotami naměřenými senzorem CH_4 a analyzátozem plynů byly poněkud větší ve srovnání s rozdíly mezi analyzátozem plynů a senzory SP-53. To mohlo být mj. způsobeno i možným rozdílným přístupem výrobce ke kalibraci senzoru osazeného v komerčně dostupném snímači CH_4 .

S ohledem na výše uvedené se domnívám, že polovodičové senzory lze pro praktické měření koncentrace NH_3 a CH_4 ve stáji využít, i když zpravidla nejsou pro tyto účely primárně určeny. Nezbytností pro dosažení co nejmenší chyby naměřených hodnot je ovšem nutná častá a precizní kalibrace určená přímo každý jednotlivý senzor.

V laboratorních podmínkách, při dlouhodobých měřeních desorpce NH_3 elektrochemickým senzorem v koncentracích obvyklých zejména ve stájích s nucenou ventilací jsem zjistila předpokládanou zhoršující citlivost senzoru s narůstající délkou měření. K tomu mohlo přispět využití vzorků podestýlek odebraných v chovu kuřat na maso jako zdroje koncentrace NH_3 . Analyzovaná vzdušina pak obsahovala kromě NH_3 i další plynné látky, které mohly ovlivnit citlivost elektrochemického senzoru. Při využití elektrochemického senzoru v provozních podmínkách je pak nutné počítat i s dalšími vlivy stájového prostředí (vlhkosti, prašnost, atd.). S ohledem na výsledky měření realizovaná v rámci této práce a s ohledem na moje zkušenosti s elektrochemickými senzory mimo řešení této práce se domnívám, že tyto podmínky výrazněji zkracují životnost elektrochemického senzoru ve srovnání s údaji, které obvykle uvádí výrobce. Nicméně i přesto si myslím, že i tento senzor je možné v provozních podmínkách využít. Je ale třeba dbát na jeho častou výměnu, a to zejména při využití snímače s elektrochemickým senzorem

při dlouhodobějších měřeních. Důležitá je samozřejmě i častá kalibrace tohoto typu senzoru. Vhodné je i ověřování senzoru na začátku i na konci každého zejména déle trvajícího měření (řadově v hodinách), protože tak lze včas odhalit zvyšující se systematickou chybu senzoru a předejít zkreslení naměřených výsledků.

Vývoj v oblasti sensorové technologie postupuje vcelku rychle. V současné době jsou používány inovované výrobní postupy i nové materiály senzorů. Jsou k dispozici (resp. jsou dokončovány) i další modifikovaná provedení polovodičových senzorů. Tyto senzory mají lepší parametry jako je citlivost a stabilita, jsou u nich lépe korigovány vlivy vnějšího prostředí. Lze předpokládat, že některé z těchto senzorů budou v blízké době běžně komerčně dostupné. Jejich využitím při podobných aplikacích v zemědělství, které jsou prezentovány v této práci, by mohlo být dosaženo přesnějších výsledků s menší chybou ve srovnání s o řád přesnějšími a zároveň i mnohonásobně dražšími analyzátory.

Doporučení

S ohledem na zkušenosti, které jsem získala při experimentální činnosti v souvislosti s řešením cíle této práce a studiu odborné literatury se domnívám, že by bylo možné lépe korigovat vliv vnějších parametrů na výsledné hodnoty měřené senzory SP-53, a to preciznější kalibrací. Pro takovou kalibraci by bylo nutné zajistit, aby koncentrace NH_3 v kalibrační nádobě byla po celou dobu konstantní. Tzn. bylo by nutné zajistit zpětnou vazbu, která by nezávisle zjišťovala aktuální hladinu koncentrace plynu v nádobě a automaticky vzniklé rozdíly korigovala. Konstantní hodnotu vlhkosti vzduchu a teploty lze při kalibraci zajistit už jednoduše. Tímto způsobem odpadá proměnná čas a závislost je 3D. Na ose x pak bude vynesena koncentrace NH_3 , na ose y relativní vlhkost vzduchu a na ose z teplota. Pro danou teplotu vzduchu (např. 21°C) pak získáme řez 3D objektu, kde daná plocha představuje všechny možné výstupní napětí senzoru pro teoreticky nekonečně mnoho kombinací dané vlhkosti vzduchu a koncentrace NH_3 . V reálných podmínkách je nutné se omezit na konečný počet kombinací. Tedy provést kalibraci pro hodnoty vlhkosti, teploty a koncentrace, ve kterých budeme se senzory měřit a zvolit rozumný krok pro jednotlivé parametry, a to v závislosti na parametrech daného kalibrovaného senzoru.

Výše uvedený postup by bylo nutné velmi pečlivě v laboratorních podmínkách zrealizovat a následně opět provést kontrolní provozní měření v stájích. Tato provozní měření jsou velmi důležitá. I když je v laboratorních podmínkách zdrojem koncentrace podestýlka nebo kejda ze stájových objektů, nelze dobře nasimulovat stájové prostředí, které je reálně ovlivněno mnoha vnějšími faktory s proměnlivou a mnohdy obtížně definovatelnou vahou ve srovnání např. s průmyslovými provozy, pro které jsou podobné senzory primárně určeny.

Snímače osazené polovodičovými senzory SP-53, se kterými jsem pracovala, byly propojeny s převodníkem napětí a se zdrojem napětí propojovacími vodiči o délce několika desítek metrů. Měření pomocí takovéto sestavy by mohlo být pro praktické využití např. chovateli hospodářských zvířat uživatelsky méně příjemné. Jako alternativní řešení se nabízí propojení snímače NH_3 s komerčně dostupným záznamníkem napětí s integrovaným záznamníkem teploty a relativní vlhkosti vzduchu a napájeného pomocí gelového Pb akumulátoru. Takovou měřicí sestavu by bylo možné bez větších technických problémů a poměrně rychle umístit do příslušného měřicího místa.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Andrew PL, Brian JR. 1999. Temperature modulation in semiconductor gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* 60(1): p35-42.

Baltes H, Gopel W, Hesse J. 1996. *Sensors update*, volume 2. Weinheim: VCH. 236p. ISBN 3-527-29432-5.

Barsan N, Weimar U. 2003. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors: the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(20): p813-839.

Bartovský T. 1994. *Analyzátory emisí: přehled metod pro kontinuální měření plynných znečišťujících látek*. Praha: VUSTE servis. 160p.

Basudam A, Sarmishtha M. 2004. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science* 29(7): p699-766.

Bína J, et al. 1976. *Malá encyklopedie chemie*. Praha: SNTL. 800p.

Brett C. 2001. Electrochemical sensors for environmental monitoring: Strategy and examples. *Pure and applied chemistry* 73(12): p1969-1977.

Campbell M. 1997. *Sensor Systems for Environmental Monitoring: Volume One: Environmental Monitoring*. London: Blackie Academic & Professional. 384p. ISBN 0-7514-0418-7.

Carotta MC, Benetti M, Ferrari E, Giberti A, Malagù C, Nagliati M, Vendemiati B, Martinelli G. 2007. Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application. *Sensors and Actuators B: Chemical* 126(2): p672-677.

Cayuela ML, Velthof GL, Mondini C, Sinicco T, Van Groenigen JW. 2010. Nitrous oxide and carbon dioxide emissions during initial decomposition of animal by-products applied as fertilisers to soils. *Geoderma* 157(3): p235-242.

ČSN 124070. 1999. *Metody zkoušení krmiv - Část 8: Stanovení čísla kyselosti tuku*. Praha: ÚNMZ. 8p.

ČSN 467092-8. 1999. *Metody zkoušení krmiv - Část 8: Stanovení čísla kyselosti tuku*. Praha: ÚNMZ. 8p.

Ďaďo S, Kreidl M. 1996. *Senzory a měřicí obvody*. Praha: Vydavatelství ČVUT. 315p. ISBN 80-01-01500-9.

- Diao Y, Shaw L, Bao Z, Stefan CBM. 2014. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energy Environmental Science* 7: p2145–2159.
- Dolejš J, Toufar O, Knížek J. 2006. Celoroční měření produkce amoniaku u výkrmu býků. Šottník J editor. *Vnútorná klíma poľnohospodárskych objektov*. Bratislava: Slovenská spoločnosť pre techniku prostredia, p26-31.
- Dolejš J, Toufar O, Knížek J, Adamec T. 2007. Uvolňování plynů z výkalů dojnic na pastvině. Střelcová, K., Škvarenina, J. & Blaženec, M. editors. *Bioclimatology and natural hazards*. Zvolen: Slovenská bioklimatologická spoločnosť. p17-20.
- Dolejš J, Toufar O, Adamec T, Knížek J. 2008. The effect of pig activity on the emission of ammonia. *Research in Pig Breeding* 2(2): p63-70.
- Dolejšková J, Marek Z, Hejtmánková A, Mader P. 2010. *Chemie I - vybrané kapitoly z obecné, anorganické a analytické chemie*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze. 212p. ISBN: 978-80-213-1684-3
- Dong L, Yin W, Ma W, Zhang L, Jia S. 2007. High-sensitivity, large dynamic range, auto-calibration methane optical sensor using a short confocal Fabry–Perot cavity. *Sensors and Actuators B: Chemical* 127(2): p350-357.
- Dongwon S, Theodore MB, Beth LA. 2013. Phase stability of noble metal loaded WO₃ for SO₂ sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* 176: p75-80.
- Drkal F. 1997. *Ekologie a ochrana životního prostředí*. Praha: Vydavatelství ČVUT. 120p. ISBN 80-01-01579-3.
- Groot Koerkamp PWG. 1998. *Ammonia Emission from Aviary Housing Systems for Laying Hens: Inventory, Characteristics and Solutions*. [Ph.D.]. Wageningen: University, 161p.
- Fiorido T, Bernardini S, Bendahan M, Aguir K, Brisset H, Videlot-Ackermann C, Ackermann J. 2011. A New Active Organic Component for Flexible Ammonia Gas Sensors. *Procedia Engineering* 25: p1069-1072.
- Grünwald A. 1999. *Voda a ovzduší 20*. Praha: Vydavatelství ČVUT. 203p. ISBN 8001012417
- Guidi V, Butturi MA, Carotta MC, Cavicchi B, Ferroni M, Malagù C, Martinelli G, Vincenzi D, Sacerdoti M, Zen M. 2002. Gas sensing through thick film technology. *Sensors and Actuators B: Chemical* 84(1): p72-77.

- Guo P, Pan H. 2006. Selectivity of Ti-doped In₂O₃ ceramics as an ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*: 114(2), p762-767.
- Hahn SH, Báršan N, Weimar U, Ejakov SG, Visser JH, Soltis RE. 2003. CO sensing with SnO₂ thick film sensors: Role of oxygen and water vapour. *Thin Solid Films*, 436(1): p17–24.
- Hansen MN, Henriksen K, Sommer SG. 2006. Observations of production and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: Effects of covering. *Atmospheric Environment* 40(22): p4172-4181.
- Hawkins D. 2005. *Biomeasurement: Understanding, Analysing, and Communicating Data in the Biosciences*. New York: Oxford University Press. 300p. ISBN 13: 9780199265152
- Henrich VE, Cox PA. 1996. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge: Cambridge University Press. 480p. ISBN: 9780521566872
- Herčík M. 2002. *Životní prostředí – úvod do studia*. Ostrava: VŠB-TUO. 134p. ISBN 80-7078-340-0.
- Heslop RB, Jones K. 1982. *Anorganická chemie*. Praha: SNTL. 836p.
- Homidan A, Robertson JF, Petchey AM. 2003. Review of the effect of ammonia and dust concentrations on broiler performance. *World's Poultry Science Journal* 59(03): p340-349.
- Howard JD, Howard LP, William M. 2002. NASD – National AG Safety Database – Beware of manure pit hazards. Available at <http://nasdonline.org/document/1298/d001097/beware-of-manure-pit-hazards.html>. Accessed 2013-09-27.
- Houghton J. 1998. *Globální oteplování*. Praha: Academia Praha. 228p. ISBN: 80-200-0636-2
- Chowdhury MA, De Neergaard A, Jensen LS. 2014. Composting of solids separated from anaerobically digested animal manure: Effect of different bulking agents and mixing ratios on emissions of greenhouse gases and ammonia. *Biosystems Engineering* 124: p63-77.
- Ionescu R, Vancu A, Tomescu A. 2000. Time-dependent humidity calibration for drift corections in electronic noses equipped with SnO₂ gas sensor. *Senzore and Actuators B: Chemical* 69: p283-286.

- Jelínek A, Plíva P. 2014. Biom.cz – Emise metanu ze zemědělské činnosti. Available at <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/emise-metanu-ze-zemedelske-cinnosti>. Accessed 2003-08-04. ISSN: 1801-2655.
- Jeppsson KH. 2000. Aerial environment in uninsulated livestock buildings. Release of ammonia, carbon dioxide and water vapour from deep litter and effect of solar heat load on the interior thermal environment. [Ph.D.]. Alnarp: Swedish University of Agricultural Sciences. 146p.
- Kadlec K. 1994. Zařízení pro detekci plynů - principy a využití. Sborník XXII. konference pracovníků plynového hospodářství. Hradec Králové: Vědeckotechnické sdružení IBP. p287-303.
- Kalaiselvi S, Sunil K, Rajendran L. 2014. Analytical expression for concentration and sensitivity of a thin film semiconductor gas sensor. *Ain Shams Engineering Journal* 5(3): p885-893.
- Kamionka M, Breuil P, Pijolat C. 2006. Calibration of a multivariate gas sensing device for atmospheric pollution measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical* 118(1-2): p323-327.
- Kim DG, Hernandez-Ramirez G, Giltrap D. 2013. Linear and nonlinear dependency of direct nitrous oxide emissions on fertilizer nitrogen input: A meta-analysis. *Agriculture, ecosystems & environment* 168: p53-65.
- Klikorka J, Hájek B, Votínský J. 1985. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL/Alfa. 592p.
- Korotcenkov G, Cho BK. 2009. Thin film SnO₂ – based gas sensors: film thickness influence. *Sensors and Actuators B: Chemical* 142: p321-330.
- Kořínek K, Kaňoková Z. 2006. *Ochrana před výbuchy plynů, par a prachů, analyzátory plynů, detekční přístroje*. Praha: GAS, s. r. o. 296p. ISBN 80-7328-096-5.
- Kristensen HH, Wathes CM. 2000. Ammonia and poultry welfare: a review. *World's Poultry Science Journal* 56(03): p235-245.
- Krupa SV. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental pollution* 124(2): p179-221.
- Elsevier science. 1996. *Handbook of Sensors and Actuators (Book 4) – Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies*. Kupriyanov LY editor. Amsterdam: Elsevier science. 412p. ISBN: 978-0-444-82261-1.

- Li LJ, Han XZ, You MY, Horwath WR. 2013. Nitrous oxide emissions from Mollisols as affected by long-term applications of organic amendments and chemical fertilizers. *Science of the total environment* 452: p302-308.
- Loon Van GW, Duffy SJ. 2005. *Environmental Chemistry: A Global Perspective*. Oxford: Oxford University Press. 515p.
- Martínez-Lagos J, Salazar F, Alfaro M, Misselbrook T. 2013. Ammonia volatilization following dairy slurry application to a permanent grassland on a volcanic soil. *Atmospheric Environment* 80: p226-231.
- Masson N, Piedrahita R, Hannigan M. 2015. Approach for quantification of metal oxide type semiconductor gas sensors used for ambient air quality monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical* 208(1): p339-345.
- Monteny GJ. 2000. Modelling of ammonia emissions from dairy cow houses. [Ph.D.]. Wageningen: Wageningen University. 156p.
- Moore WJ. 1981. *Fyzikální chemie*. Praha: SPN. 976p.
- Nahm KH. 2003. Evaluation of the nitrogen content in poultry manure. *World's Poultry Science Journal* 59(01): p77-88.
- Nakata S, Neya K, Takemura KK. 2001. Non-linear dynamic responses of a semiconductor gas sensor – Competition effect on the sensor responses to gaseous mixtures. *Thin Solid Films* 391(2): p293–298.
- Pavelko RG, Vasiliev AA, Llobet E, Sevastyanov VG, Kuznetsov NT. 2012. Selectivity problem of SnO₂ based materials in the presence of water vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 170: p51-59.
- Praktická příručka 11/1996 – požadavky na stavby a zařízení pro hospodářská zvířata, Praha: MZe ČR, 1996
- Springer-Verlag. 2005. *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors vol. 3: Frontiers in chemical sensors: novel principles and techniques* Orellana G, Moreno-Bondi MC editors. Berlin: Springer Science & Business Media. 372p. ISBN 978-3-540-27756-9.
- Rajchard J, Balounová Z, Květ J, Šantrůčková H, Vysloužil D. 2002. *Ekologie III*. České Budějovice: KOPP 198p.
- Rechenbach T, Schramm U, Boeker P, Horner G, Roesky CEO, Trepte J, Lammers PS. 1999. A humidity-independent ammonia sensor based on a quartz microbalance: a test under agricultural conditions. *Sensors and Actuators B: Chemical* 57(1): p255-260.

- Renard JJ, Calidonna SE, Henley MV. 2004. Fate of ammonia in the atmosphere – a review for applicability to hazardous releases. *Journal of hazardous materials* 108(1): p29-60.
- Ripka P, Típek A. 2003. *Master Book on Sensors*. Prague: Czech Technical University in Prague. 1p. ISBN – 80-7300-129-2
- Ripka P, Ďaďo S, Kreidl M, Novák J. 2005. *Senzory a převodníky*. Praha: Vydavatelství ČVUT. 135p. ISBN 80-01-03123-3
- Romanovskaya V, Ivanovskaya M, Bogdanov P. 1999. A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In₂O₃ ceramics. *Sensors and Actuators B: Chemical* 56(1): p31-36.
- Ryzhikov A, Labeau M, Gaskov A. 2005. Al₂O₃(M = Pt, Ru) catalytic membranes for selective semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 109(1): p91-96.
- Seinfeld JH, Pandis S N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: J. Wiley 1232p. ISBN: 978-0-471-72018-8
- Seiyama T, Kato A, Fujiishi K, Nagatani M. 1962. A New Detector for Gaseous Components using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry* 34: p1502-1503.
- Shashwati S, Muthe KP, Niraj J, Gadkari SC, Gupta SK, Jagannath, Roy M, Deshpande SK, Yakhmi JV. 2004. Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 98(2): p154-159.
- Shen Ch, Huang Ch, Huang W. 2004. Gas-detecting properties of surface acoustic wave ammonia sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 101(1): p1-7.
- Silveira JP, Anguita J, Briones F, Grasdepot F, Bazin A. 1998. Micromachined methane sensor based on low resolution spectral modulation of IR absorption radiation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 48(1): p305-307.
- Slavíková J. 1986. *Ekologie rostlin*. Praha: SPN. 368p.
- Sommer SG, Schjoerring JK, Denmead OT. 2004. Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. *Advances in agronomy* 82: p557-622.

- Tadashi T, Toru M, Naganori D. 2001 A temperature drop on exposure to reducing gases for various metal oxide thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 77(1-2): p307–311.
- Tomic O, Eklöv T, Kvaal K, Haugen JE. 2004. Recalibration of a gas-sensor array system related to sensor replacement. *Analytica Chimica Acta* 512: p199–206.
- Vetter H. 1994. Einfluss der Ammoniak-Immissionen auf die Walder. *DGS* 48: p9-14
- Víden I. 2005 *Chemie ovzduší*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. 98p. ISBN 80-7080-571
- Vláda České Republiky. 2002. Nařízení vlády č. 350/2002 Sb., o ochraně ovzduší a související předpisy, ve znění pozdějších předpisů. Česká republika: Sbírka zákonů České republiky, 2002, částka 191. p 8064-8108.
- Vláda České Republiky. 2006. Nařízení vlády č. 615/2006 Sb., o stanovení emisních limitů a dalších podmínek provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, ve znění pozdějších předpisů. Česká republika: Sbírka zákonů České republiky, 2006, částka 191. p 8064-8108.
- Wang J. 2003. *Electrochemical sensors for environmental monitoring: a review of recent technology*. New Mexico: New Mexico State University. 21p.
- Wang C, Yin L, Zhang L, Xiang D, Gao R. 2010. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors* 10(3): p2088-2106.
- Wöllenstein J, Burgmair M, Plescher G, Sulima T, Hildenbrand J, Böttner H, Eisele I. 2003. Cobalt oxide based gas sensors on silicon substrate for operation at low temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical* 93(1): p442-448.
- Yamazoe N. 1991. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 5(1): p7-19.
- Ylinampa A, Lantto V, Leppävuori S. 1993. Some differences between Au and Pt electrodes in SnO₂ thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 14(1): p602-604.
- ČESKO. Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů. Česká republika: Sbírka zákonů České republiky, 2012, částka 69. P 2786-2828.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Základní typy provedení polovodičového senzoru	str.24
Obr. 2.2 Typický průběh odezvy polovodičového senzoru na různé koncentrace metanu ve vzduchu	str.25
Obr. 2.3 Základní provedení katalytického senzoru	str.28
Obr. 2.4 Zjednodušené schéma zapojení pelistoru	str.28
Obr. 2.5 Závislost výstupního signálu senzoru na koncentraci metanu.....	str.29
Obr. 2.6 Uspořádání tepelněvodivostního modulu	str.31
Obr. 2.7 Typické uspořádání elektrochemického senzoru	str.32
Obr. 2.8 IR spektrum metanu	str.34
Obr. 3.1 Schematické zobrazení polovodičového senzoru SP-53	str.41
Obr. 3.2 Zjednodušené schéma zapojení snímače	str.42
Obr. 3.3 Blokové schéma měřícího řetězce	str.43
Obr. 3.4 Princip činnosti a vnitřní uspořádání analyzátoru Photoacoustic Multi-gas Monitor	str.44
Obr. 3.5 Schematické zobrazení reakční nádoby	str.49
Obr. 5.1 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 0 ppm	str.54
Obr. 5.2 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 5 ppm	str.54
Obr. 5.3 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 8 ppm	str.54
Obr. 5.4 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 15 ppm	str.54
Obr. 5.5 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 20 ppm	str.55
Obr. 5.6 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 40 ppm	str.55
Obr. 5.7 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 70 ppm	str.55
Obr. 5.8 Výstupní napětí senzorů pro koncentraci NH ₃ 90 ppm	str.55
Obr. 5.9 Závislosti výstupních napětí polovodičových senzorů SP-53 na koncentraci NH ₃	str.55
Obr. 5.10 Průměrné koncentrace NH ₃ naměřené v 1.etapě laboratorních experimentů (1. fáze)	str.60
Obr. 5.11 Průměrné koncentrace NH ₃ naměřené v 1.etapě laboratorních experimentů (2. fáze).....	str.61
Obr. 5.12 Průměrné koncentrace NH ₃ naměřené v 1.etapě laboratorních experimentů (3. fáze)	str.62
Obr. 5.13 Typických průběh desorpce NH ₃ z materiálu podestýlky (počáteční vlhkost materiálu 44.1 %, vlhkost vzduchu v laboratoři 39.2 ± 2,8 %)	str.64
Obr. 5.14 Desorpce NH ₃ z materiálu podestýlky(počáteční vlhkost materiálu 48.4 %, vlhkost vzduchu v laboratoři 44.2 ± 3.8 %)	str.64
Obr. 5.15 Umístění snímacích sond a elektronických snímačů v interiéru měřené haly pro výkrm prasat	str.68
Obr. 5.16 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření ve výkrmu prasat v období 10. – 11. 02. 2015	str.68
Obr. 5.17 Koncentrace NH ₃ ve výkrmu prasat v období 10. -11. 02. 2015	str.69

Obr. 5.18 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření ve výkrmu prasat v období 14. – 15. 07. 2015	str.70
Obr. 5.19 Koncentrace NH ₃ ve výkrmu prasat v období 14. – 15. 07. 2015	str.71
Obr. 5.20 Umístění snímacích sond a elektronických snímačů v interiéru měřené haly pro chov kuřat na maso	str.72
Obr. 5.21 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu kuřat na maso v období 18. – 19. 02. 2015	str.73
Obr. 5.22 Koncentrace NH ₃ v hale chovu kuřat na maso v období 18. – 19. 02. 2015	str.74
Obr. 5.23 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu kuřat na maso v období 16. – 17. 06. 2015	str.75
Obr. 5.24 Koncentrace NH ₃ v hale chovu kuřat na maso v období 16. – 17. 06. 2015	str.76
Obr. 5.25 Koncentrace CH ₄ při laboratorním měření, měření č.1	str.79
Obr. 5.26 Koncentrace CH ₄ při laboratorním měření, měření č.5	str.79
Obr. 5.27 Koncentrace CH ₄ při laboratorním měření, měření č.9	str.80
Obr. 5.28 Umístění snímače CH ₄ a sondy analyzátoru v interiéru měřené sekce haly pro výkrm prasat	str.82
Obr. 5.29 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření ve výkrmu prasat v období 8. – 9. 10. 2014	str.82
Obr. 5.30 Koncentrace CH ₄ ve výkrmu prasat v období 8. – 9. 10. 2014	str.83
Obr. 5.31 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu dojnic v období 22. – 23. 4. 2015	str.85
Obr. 5.32 Koncentrace CH ₄ v chovu dojnic v období 22. – 23. 4. 2015	str.85
Obr. 5.33 Relativní vlhkost, teplota a tlak vzdušiny při měření v chovu dojnic v období 12. – 13. 5. 2015	str.87
Obr. 5.34 Koncentrace CH ₄ v chovu dojnic v období 12. – 13. 5. 2015	str.87

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1 Přehled významných skleníkových plynů	str.15
Tab. 4.1 Hodnoty koncentrace plynů obvykle měřené ve stájích v podmínkách v ČR	str.37
Tab. 5.1 Napětí senzorů pro naměřené koncentrace NH ₃	str.57
Tab. 5.2 Relativní odpor senzorů pro naměřené koncentrace NH ₃	str.57
Tab. 5.3 Vypočtené hodnoty směrnice úsečky k	str.58
Tab. 5.4 Vypočtené hodnoty posunutí úsečky q_N	str.58
Tab. 5.5 Odchytky od hodnot koncentrací zjištěných před počátkem měření.....	str.65
Tab. 5.6 Odchytky v koncentracích NH ₃ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.69
Tab. 5.7 Odchytky v koncentracích NH ₃ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.71
Tab. 5.8 Odchytky v koncentracích NH ₃ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.74
Tab. 5.9 Odchytky v koncentracích NH ₃ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.76
Tab. 5.10 Odchytky v koncentracích CH ₄ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.83
Tab. 5.11 Odchytky v koncentracích CH ₄ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.86
Tab. 5.12 Odchytky v koncentracích CH ₄ naměřených snímači s polovodičovými senzory	str.88

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

°C	stupeň celsia
%	procento
atd.	a tak dále
A/D	převodník
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
AP	aritmetický průměr
bar	vedlejší jednotka tlaku
cm	centimetr
CH ₄	metan
CO	oxid uhelnatý
C/N	poměr uhlíku k dusíku
CO ₂	oxid uhličitý
ČSN	Čekoslovenská státní norma
ČZU	Česká zemědělská univerzita
eqv.	ekvivalent
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
g	gram
g.mol ⁻¹	molární hmotnost
Ga ₂ O ₃	oxid gallitý
GHG	greenhouses gases
GWP	Global Warning Potential
H ₂	vodík
H ₂ O	vodní pára
HCFC	chlorfluorované uhlovodíky
HDD	pevný disk
hPa	hekto Pascal
Hz	herz
IPPC	Mezinárodní panel pro klimatickou změnu
IR	infračervené záření
IS	interval spolehlivosti
Kč	koruna česká
kg	kilogram
ks	kus
kPa	kilo Pascal
kg.m ⁻³	hustota

LCD	Liquid Crystal Display
m	metr
m.s ⁻¹	rychlost
mg.m ⁻³	koncentrace
mm	milimetr
MPa	mega pascal
mW	miliWatt
nm	nanometr
N ₂	plynný dusík
N ₂ O	oxid dusný
NH ₃	amoniak
NH ₄ ⁺	amonný kationt
NO	oxid dusnatý
NO ₂	oxid dusičitý
NO ₃ ⁻	nitratové ionty
NO _x	oxidy dusíku
O ₃	ozón
obj.	objem
obr.	obrázek
OH	hydroxid
OZ	operační zesilovač
PC	počítač
ppm	koncentrace měřeného plynu
R	odpor
RV	relativní vlhkost
RVV	relativní vlhkost vzduchu
S	síra
SnO ₂	oxid ciničitý
SO ₂	oxid siřičitý
SO ₄ ²⁻	sulfátové ionty
tab.	tabulka
V	volt
VÚZT, v.v.i.	Výzkumný ústav zemědělské techniky, veřejná výzkumná instituce
WO ₃	oxid wolframu
ZnO	oxid zinečnatý

PŘÍLOHY



A1. Elektronický snímač osazený polovodičovým senzorem SP-53; externí sonda se senzorem je umístěna v pouzdru pro měření v laboratorních podmínkách



A2. Příprava ověřování polovodičových senzorů SP-53



A3. Reakční nádoba se vzorkem



A4. Umístění sond elektronického snímače osazeného polovodičových senzorem SP-53 a sondy analyzátoru Photoacoustic Multi-gas Monitor na výstupu z reakční nádoby