

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

AUTOMATIZACE SYSTÉMU MĚŘENÍ CHARAKTERISTIK SENZORŮ
PLYNU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

STANISLAV STRÍTESKÝ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIAL CHEMISTRY

**AUTOMATIZACE SYSTÉMU MĚŘENÍ
CHARAKTERISTIK SENZORŮ PLYNU**
AUTOMATED MEASUREMENT SYSTEM FOR GAS SENSORS ANALYSING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

STANISLAV STŘÍTESKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0476/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Stanislav Stříteský	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	
Konzultanti:	doc. Ing. Ota Salyk, CSc.	

Název bakalářské práce:

Automatizace systému měření charakteristik senzorů plynu

Zadání bakalářské práce:

Návrh a realizace systému automatického řízení aparatury pro měření charakteristik senzorů vodíku, ověření funkčnosti na referenčních vzorcích.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Stanislav Stříteský
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem bakalářské práce bylo navrhnout a realizovat systém automatického řízení aparatury pro měření charakteristik senzorů vodíku a následné ověření funkčnosti systému na referenčních vzorcích. Aparatura byla sestavena na FCH VUT v Brně. V práci se podařilo vytvořit program „sensor-tester“ pro ovládání jednotlivých přístrojů aparatury. Dále bylo provedeno měření referenčních vzorků (senzorů) látky dipyridyldiketopyrrolopyrrole (DPPP). Díky těmto vzorkům byla ověřena funkčnost programu a senzorů.

ABSTRACT

Aim of this bachelor thesis was to propose and to realise the system of automatic control of appliance for measurement of hydrogen sensors characteristics and to verify the utility of the system on reference sample. The Appliance was built at FCH VUT in Brno. The program “sensor-tester” for controlling parts of appliance was made within this bachelor thesis. Moreover, reference samples of dipyridyldiketopyrrolopyrrole (DPPP) were analysed, controlling functionality of the program and sensors.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vodíkový senzor, charakteristika senzorů, dipyridyldiketopyrrolopyrrole, DPPP

KEY WORDS

Hydrogen sensor, characterization of sensors, dipyridyldiketopyrrolopyrrole, DPPP

STŘÍTESKÝ, S. *Automatizace systému měření charakteristik senzorů plynu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za odborné vedení a řadu cenných rad. Velké díky patří dále doc. Ing. Otu Salykovi, CSc. za jeho vstřícnost a čas. Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Princip senzoru vodíku	7
2.2	Příprava senzoru.....	8
2.3	Charakterizace senzoru	10
2.3.1	Environmentální testy	11
2.3.2	Testy dynamické odezvy.....	11
2.3.3	Únavové testy.....	11
2.4	Aparatura.....	11
2.5	Digitální komunikace.....	13
2.5.1	Bit.....	13
2.5.2	Byte	13
2.5.3	ASCII	13
2.5.4	Vícebytové kódování	13
2.5.5	RS232.....	14
2.5.6	Komunikační protokol	15
2.6	Virtuální instrumentace.....	17
2.7	LabVIEW	18
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	Použité materiály a přístrojové vybavení.....	18
3.1.1	Vzorky.....	18
3.1.2	Zařízení	18
3.1.3	Software	18
3.2	Digitální komunikace.....	19
3.2.1	Komunikace s regulátory	19
3.2.2	Komunikace s dvoupolohovým ventilem.....	20
3.2.3	Komunikace s multimetrem Metex	21
3.3	LabVIEW	22
3.4	Ukázka měření senzorů.....	27
3.4.1	Vzorek U35C-230210	27
3.4.2	Vzorek U35C-230310	27
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1	Program sensor-tester.....	29
4.2	Naměřená data	30
4.2.1	Vzorek U35C-230210	30
4.2.2	Vzorek U35C-230310	31
5	ZÁVĚR	32
6	POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY	33
7	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	34

1 ÚVOD

Vlivem těžby přírodních a fosilních surovin a jejich zrychlenému ubývání v posledním desetiletí zažívá zájem o alternativní zdroje velkou expanzi. Spolu s alternativními zdroji, jako je využití světla, větru, přílivu a odlivu, je i vodík považován za jeden z možných prostředků pro ukládání energie. Důležitou myšlenkou je využít vodík jako palivo. Z toho vyplývá mnoho problémů, jež je nutno řešit. Počínaje jeho uskladněním, přes použití ve vodíkových člancích, až po jeho detekci. Detekci vodíku zajišťují různé druhy senzorů, již známých, či nově vyvíjených. Každý druh senzoru je založen na různých principech detekce. V důsledku rozdílnosti a specifikace senzorů je nutno tyto senzory charakterizovat a určit jejich vlastnosti. Tato práce se zabývá charakterizací nejen senzorů vodíku, ale i senzorů plynů obecně. Pro charakterizaci senzorů plynů byla na FCH VUT v Brně navržena aparatura. Manuální ovládání uživatelsky nekomfortních systémů aparatury však prakticky znemožňovalo efektivní měření. Z toho důvodu byla tato práce zaměřena na návrh a realizaci systému pro automatizované měření charakteristik senzorů a následné ověření funkčnosti na referenčních vzorcích.

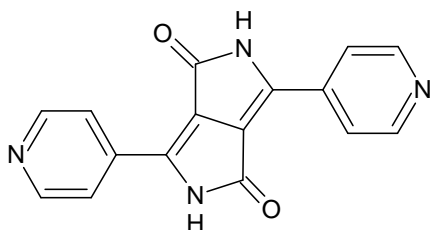
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Princip senzoru vodíku

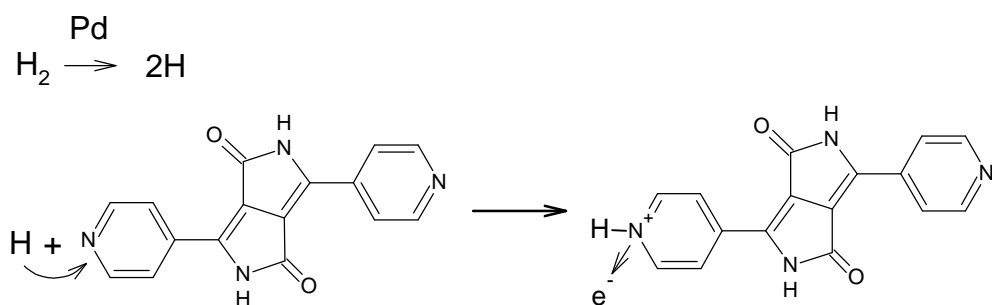
Na počátku dvacátého prvního století je funkce senzorů vodíku založena na několika odlišných principech. Základním rozdělením těchto principů jsou fyzikální, fyzikálně-chemický, optický a optoelektrický jev.¹ Princip senzoru vodíku, který je v této práci popsán, náleží do skupiny fyzikálně-chemické skupiny. Jde tedy o princip, u něž dochází k chemické reakci a při níž se měří jistá fyzikální veličina.

Senzor vodíku vyvíjen na FCH VUT v Brně je založen na látce dipyridyldiketopyrrolopyrrole (dále jen DPPP) viz Obr. 1. Látka je v průmyslu využívána jako červený pigment nebo stejně dobře jako LCD barevný filtr. Vlastnosti, jež tato organická látka vykazuje, jsou zkoumány již delší dobu.² Při tomto výzkumu bylo zjištěno, že dusíkový atom pyridinového kruhu látky DPPP vykazuje vysokou protonovou afinitu³ a vznik vodíkové vazby je reverzibilní. U látky, byly pozorovány vlastnosti afinity vůči protonu v různých modifikacích.⁴ Důsledkem byl výzkum zaměřený na využití tohoto materiálu pro výrobu senzoru vodíku.

Aby vznikla vazba mezi protonem a atomem dusíku na pyridinovém kruhu, je nejprve zapotřebí disociace molekuly na atomy. Tento proces lze uskutečnit na povrchu katalyzátoru z ušlechtilého kovu jako je paladium nebo platina.⁵ Vodík v biatomární molekule je vlivem paladia nebo platiny disociován na atomární vodík, který pak slouží jako protonový donor a atom dusíku na pyridinovém kruhu jako protonový akceptor. Tento atomární vodík protonuje na dusíkovém atomu pyridinového kruhu za současného uvolnění elektronu a vytvoření vazby viz Obr. 2. Elektron se stává volným v rámci molekuly DPPP a může se pohybovat po konjugovaném řetězci. Stejně dobře, jako se vodík váže, je dobře i uvolňován. Při proudění vodíku na látku DPPP se po čase ustanoví rovnováha mezi vázáním protonu vodíku a jeho odštěpením. V závislosti na koncentraci vodíku vzrůstá i koncentrace volných elektronů v látce DPPP³. Vlivem uvolněných elektronů se zvyšuje i elektrická vodivost látky, čímž se snižuje elektrický odpor prostředí. Látku lze označit také za polovodivou, jelikož protonizace může ovlivnit vodivost. Tento efekt vede k vývoji senzoru, u něž lze mezi elektrodami měřit vodivost.



Obr. 1 Schéma DPPP – dipyridyldiketopyrrolopyrrole



Obr. 2 Reakční schéma

Klasické CHEMFET¹ (Chemically Sensitive Field Effect Transistor) senzory jsou založeny na principu tranzistorů se strukturou kov-izolant-izolant-polovodič, kde se příčným elektrickým polem nastavuje vodivost mezi dvěma elektrodami. Pole je určeno rozdílem potenciálů mezi elektrodou a substrátem (polovodič typu n nebo p). Rozdíl potenciálů je dán přivedením napětí na elektrodu. U CHEMFET senzorů se nejčastěji používá paladium, jenž je citlivé na vodík a plyny z nichž lze vodík odštěpit. U klasických CHEMFET senzorů difundují disociované atomy až k rozhraní kov-oxid, kde se vytvoří dipólová vrstva, což má za následek změnu původního potenciálu a dojde i k ovlivnění vodivosti. U našeho senzoru k tomuto ději nedochází. Disociované atomy vodíku se adsorbují a dále difundují v substrátu (DPPP). Disociované atomy vodíku reagují s DPPP Obr. 2, kde volné elektrony zvyšují vodivost substrátu. Disociované atomy přecházejí z paladia do DPPP, kde se vážou na pyridylový dusík výše popsaným způsobem.

2.2 Příprava senzoru

Příprava senzoru jako takového závisí na respektování principu senzoru a na požadavcích, jako jsou například vlastnosti látek. Přípravou senzoru⁴ se v podstatě zkoumají vlastnosti látky DPPP a jejího chování za určitých podmínek. Všechny experimenty jsou navíc uplatňovány v souladu s mezinárodním standardem pro měření a detekci hořlavých plynů.⁶

Základní příprava⁷ senzoru je výroba tenké vrstvy látky DPPP vakuovým napařováním. Jako zdrojový materiál k odpaření je použita vylisovaná tableta z práškového DPPP. DPPP je složena z heterocyklických kruhů bez vázaných alkylových řetězců, má nízkou rozpustnost v organických rozpouštědlech a nemůže být proto deponována z roztoku. Má však dobrou teplotní rezistenci proti tepelnému rozkladu, tudíž může sublimovat (Tabulka 1).

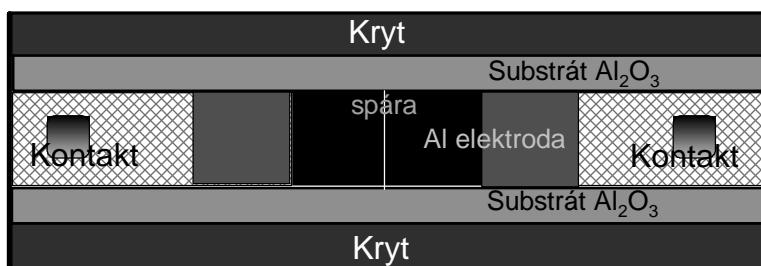
Substráty pro výrobu senzoru byly vybrány následovně:

- vysoká odolnost křemíkové podložky používané pro FTIR spektroskopii
- křemíkové sklo pro optické měření
- glazovaný oxid hlinitý pro elektrické mezerovité uspořádání elektrod

Tabulka 1 Vlastnosti látky DPPP⁸

Vlastnosti látky DPPP			
Mr (g/mol)	290.2762	bod varu (°C) (při 760 mmHg)	719.9
hustota (g/cm ³)	1.51	bod vznícení	389.2 °C
Index lomu	1,736	entalpie vypařování (kJ/mol)	105.18
povrchové napětí (dyne/cm)	81.5	výparný tlak (mmHg) (při 25°C)	1.42E-20

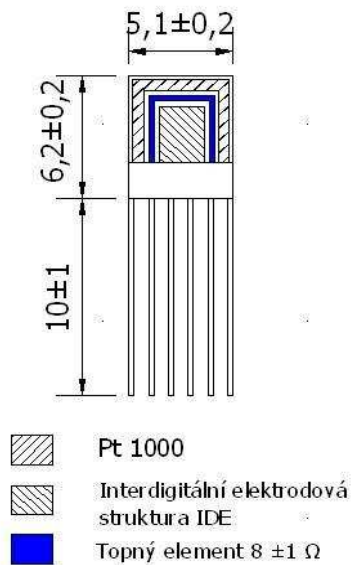
Depozice aktivní vrstvy DPPP je nanese na ve vysokovakuové napařovačce s mezním tlakem 1×10^{-4} Pa. Tloušťka vrstvy je monitorována krystalovým měřičem tloušťky (QMC – quartz crystal measurement). Lodička z molybdenu, na níž je tableta umístěna, umožňuje snížení potřebné teplotní energie. Tato procedura umožňuje stabilní sublimaci a depoziční rychlost. Hliníkové elektrody jsou deponovány napařováním z wolframového drátu. Předem vyrobená podložka z glazovaného oxidu hlinitého je opatřena zlatou kontaktní vrstvou. Takto zhotovený prototyp senzoru (viz. Obr. 3) je možné podrobovat různým testům.



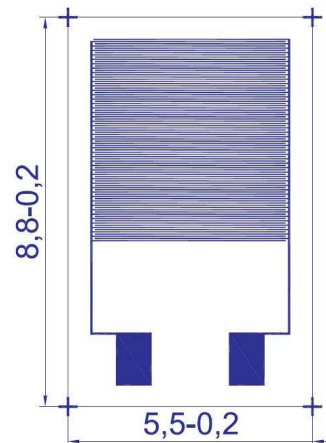
Obr. 3 Schéma prototypu senzoru

Pro další a dlouhodobější analýzy látky DPPP byla vybrána sensorová platforma a kombinovaný senzor (Obr. 4 a Obr. 5), jež je průmyslově vyráběn ve firmě Tesla Blatná a.s.^{9,10} Sensorová platforma a kombinovaný senzor jsou popsány v technologickém listu, jež popisují umístění a počet elektrod na těchto dvou platformách. Sensorová platforma i kombinovaný senzor mají inertní podložku vyrobenou z keramického substrátu. Na substrátu u sensorové platformy jsou nanese zlaté elektrody. Systém těchto elektrod umožňuje použít nejrůznější citlivé vrstvy. Kombinovaný senzor má elektrody z platiny a je v něm integrován teplotní senzor (Pt 1000), topný element a struktura interdigitálních elektrod (IDE). Tato sensorová platforma umožňuje vyhřívání senzoru a možnost měření teplotní závislosti chování látky DPPP a celého senzoru. Topný element a teplotní senzor (Pt 1000) jsou u kombinovaného senzoru kryty skelnou vrstvou.

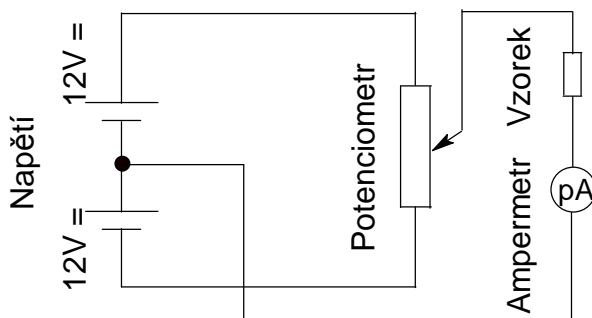
Na sensorovou platformu nebo kombinovaný senzor je vakuovým napařováním⁴ nanese vzorek DPPP. V rámci zkoumání se umísťuje paladium do různých vrstev látky DPPP, tak aby styčná plocha mezi DPPP a paladiem byla co největší. Elektrické zapojení takto sestaveného senzoru lze vidět na Obr. 6.



Obr. 4 Sensorová platforma



Obr. 5 Kombinovaný senzor



Obr. 6 Elektrické schéma

2.3 Charakterizace senzoru

S rozšiřujícím se množstvím senzorů a plynů lze, nebo je nutné, zohledňovat parametry jednotlivých senzorů. Při navrhování a výběru senzoru je nutno přihlížet ke všem aspektům, které by mohly ovlivnit správnou funkci senzoru.¹¹ Pro lepší přehled jejich parametrických vlastností je nutno senzory charakterizovat a přisoudit jim jednotlivé parametry. Mezinárodní normy⁶ stanovují parametry a metody jimiž se tyto parametry stanovují.

Charakterizovat senzory lze dle základních technických parametrů, které se rozdělují na statické a dynamické vlastnosti senzorů.^{1,12} Mezi statické parametry patří citlivost, práh citlivosti, dynamický rozsah, reprodukovatelnost, rozlišitelnost, aditivní a multiplikační chyby a linearita. K dynamickým parametrům patří parametry čas odezvy a obnovení (response and recovery), časová konstanta, šíře frekvenčního pásma, rychlost číslicového přenosu a parametry šumu.

Metody jimiž se tyto parametry stanovují viz Tabulka 2.

Tabulka 2 Metody charakterizace senzorů

– kalibrace a seřízení	– zahřívací čas
– stabilita přístroje	– čas odezvy
– alarm set point	– minimální čas k činnosti přístroje
– teplota	– nejvyšší plynová koncentrace
– tlak	– bateriová kapacita
– vlhkost	– změna zásobovací energie
– průtoková rychlost	– otrava a jiné plyny
– orientace	
– vibrace	
– pádový test	

Přesné podmínky výše zmíněných metod jsou popsány v mezinárodním standardu „elektrické přístroje pro detekci a měření hořlavých plynů“. Z rozsáhlosti podmínek jež je nutno u těchto metod dodržet, byly tyto metody sloučeny do několika základních metod jimiž se sestavený senzor bude podrobovat.⁷

2.3.1 Environmentální testy

Testy spočívají ve vyhodnocování odezvy senzorů v závislosti na teplotě, tlaku, vlhkosti a interferující látky v polostacionárních podmínkách. Různorodost okolních podmínek zahrnují teplotní závislosti, relativní vlhkosti, tlakové výchylky. Dále kontaminací látek zahrnuje přidavek látek (plynů), které by mohly senzor ovlivnit např. CO, CO₂ aj.

2.3.2 Testy dynamické odezvy

Simulují rychlé změny koncentrace plynů, změny teploty, vlhkosti a tlaku jež by mohly simulovat náhlou změnu polohy senzoru umístěnou na vozidlo nebo přenosné zařízení.

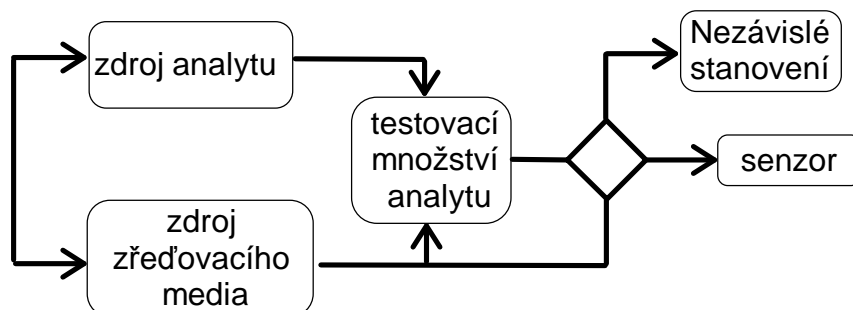
2.3.3 Únavové testy

Zahrnují environmentální zatížení, které by mohlo způsobit změnu signálu způsobené znečištěním, teplotní oscilací, mechanickým zatížením a nebo vibracemi.

2.4 Aparatura

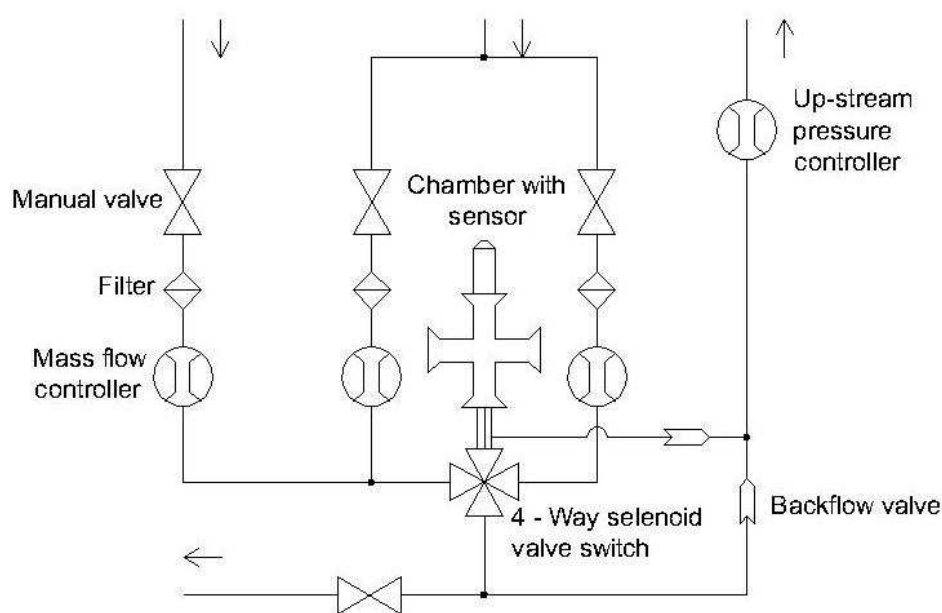
Aparatura pro stanovení charakteristik a parametrů měřeného zařízení¹³ byla navržena tak, aby měření odezvy detektoru či senzoru bylo v širokém množství rozsahu analytu. Z tohoto důvodu byly vybrány rychle programovatelné regulátory průtoku (Mass Flow Controller – MFC) od firmy **Bronkhorst**®. Tyto regulátory průtoku byly zvoleny tak, aby rozsah měřené koncentrace plynu byl možný od velmi malých koncentrací (cca 0,1%) až po koncentraci čistého plynu. Tato metoda kontinuálního přívodu analyzované látky k senzoru (detektoru) v určitém časovém profilu snižuje zkrácení času přívodu plynu k senzoru a omezení chyb opakovaného nástřiku. Metody spojitého toku testovacího analytu lze stanovit s konstantní, skokově se měnící nebo s logaritmicky se měnící hodnotou množství analytu. Pro komplementární stanovení množství analytu v testovací směsi plynu a kontrolu nulového signálu senzoru během jednoho experimentu byla aparatura opatřena dvoucestným přepínacím ventilem firmy **Valco Instruments Co. Inc.**, jež umožňuje okamžitou změnu

koncentrace plynu. Dalším základním kritériem pro charakterizaci senzorů je možnost nezávislého stanovení koncentrace plynu, jež umožňuje porovnávat skutečnou koncentraci plynu a koncentraci plynu, kterou nám dává zkoumaný senzor. Princip pro tyto metody je schematicky znázorněn na Obr. 7.



Obr. 7 Schéma zařízení kontinuálního toku testovacího množství analytu

Dle požadavků mezinárodní normy na tlakovou závislost a zkoumáním tlakových závislostí senzoru byla aparatura vybavena regulátorem tlaku firmy **Bronkhorst®**, který zajišťuje přetlak proti atmosférickému tlaku. Tento regulátor tlaku byl umístěn na výstupu plynu z aparatury, aby mohl vytvářet konstantní tlak v celé aparatuře. Toto uspořádání má však nevýhodu, kdy při proudění inertního (nulového) plynu k senzoru a při přepínání dvoupolohového ventilu může dojít k zavlečení testovacího analytu k senzoru. Proto byla větev proudícího plynu od senzoru a druhá větev vedoucí od dvoucestného ventilu opatřena zpětnými ventily, jež zabraňují tomuto efektu. Takto navržený systém byl kvůli nečistotám v průmyslově dodávaných plynech na vstupech opatřen filtry, které zabraňují případnému nežádoucímu znečištění sedla ventilu, senzoru a elektronických zařízení. Dalšími nutnými přidanými zařízeními jsou manuální ventily, jež v případě nouze či ohrožení přístrojů nebo obsluhy umožňují uzavření přístupu plynů. Na základě těchto principů byla sestavena aparatura, jejíž schéma je uvedeno na Obr. 8:



Obr. 8 Schéma sestavené aparatury

U takto sestavené aparatury se analyzovaný plyn přivádí přes manuální ventil a filtr k regulátoru průtoku plynu. Z další větve je inertní (či jiný) plyn přiveden přes manuální ventil a filtr k druhému regulátoru průtoku. Obě tyto větve jsou dále spojeny do jedné. Zde dochází k homogenizaci plynu. Z velikosti průtoku nosného media (inertního plynu) v čase a množství analyzovaného plynu je možné vypočítat koncentraci analytu. Analyt plynu o přesné koncentraci a inertní (nulový) plyn proudící z další větve je přiveden na čtyřcestný dvoupolohový ventil. Zde na základě polohy ventilu je k senzoru přiveden analyt nebo inertní plyn a druhou větví je odveden plyn z druhé větve. Větev, jež nevede k senzoru je opatřena vedlejším výpustem, který umožňuje přívod plynu k nezávislému stanovení. Větev vedoucí k senzoru je opatřena komorou, do níž se zkoumaný senzor umísťuje. Senzor na základě vlastností a podmínek v komoře dává na tyto podmínky odezvy. Plyn vedoucí z komory prochází přes zpětný ventil a je spojen s větví vedoucí od čtyřcestného ventilu, který je také opatřen zpětným ventilem. Směs plynu dále prochází opět přes filtr, který čistí plyn od případných nečistot vzniklých v komoře se senzorem. Na konci této aparatury je průtok plynu vycházejícího z aparatury regulován tak, aby byl udržován konstantní tlak v systému.

2.5 Digitální komunikace

Všechny přístroje zde již zmiňované tj. regulátory průtoku, regulátory tlaku, dvoupolohový ventil mají komunikaci s PC pomocí sériového portu RS232. Důsledkem tohoto faktu bylo nutné se seznámit se základními vlastnostmi portu RS232 a základními pojmy jako jsou bit, byte, baud, ASCII aj.¹⁴

2.5.1 Bit

Slovo bit pochází z anglického označení binary digit. Bit zaujímá základní a zároveň nejmenší jednotkou informace. Jeden bit má dvě logické polohy ano/ne, true/false, či 0/1. Znak pro jednotku bitu je písmeno malé „b“.

2.5.2 Byte

Byte (bajt) se skládá z bitů. Množství bitů v jednom bytu může být různá. V dřívějších dobách se používalo 6 – 9 bitů, případně jiný počet. V dnešní době se převážně používá 8 bitů a jejich násobek, avšak různé přístroje stále pracují i s jinými počty bitů. Každý takto složený byte představuje zpravidla jeden znak z ASCII tabulky. Označením pro jednotku byte je písmeno velké „B“.

2.5.3 ASCII

Počet kombinací, které představují jednotlivé byty je 2^n znaků, kde n je počet bitů v jednom bytu. Tímto pro 8 bitové kódování dostáváme 256 znaků. Těchto 256 znaků bohatě stačí pro základní znaky jako jsou malá i velká písmena abecedy i některá interpunkční znaménka. Takže každému bytu byl přiřazen symbol a toto představuje kódování ASCII.

2.5.4 Vícebytové kódování

Bohužel jen 256 znaků nestačí pro další symboly, jež má například latinka nebo jakýkoliv jiný jazyk. Z tohoto důvodu vzniklo vícebytové kódování, kde jeden znak už neodpovídá jednomu bytu. Příkladem tohoto kódování může být například Unicode.

2.5.5 RS232

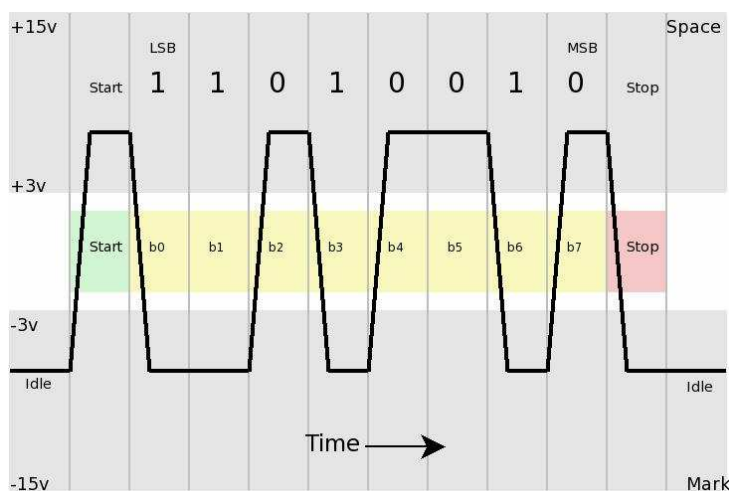
Port RS232 má základní označení „sériový port“, to znamená, že k přenosu dat se využívá jedna linka, po níž se datové bity posílají za sebou jeden za druhým. Tudíž pro oboustrannou komunikaci stačí tři linky. Jedna po níž se vysílají bity od PC k přístroji, druhá od přístroje k PC a třetí pracovní zem. Takže komunikace po jedné lince probíhá zpravidla změnou napětí, které představují dva základní stavy 0 a 1. Nastavení dvou napěťových úrovní je různá. Základními hladinami, které se při napětím řízené regulaci využívají jsou ± 5 , 10, 12 voltů. Zde například +10 voltů představuje logickou 0 a -10 voltů logickou 1. Vysílač, respektive přístroj, který vysílá data může mít nastavené přesné napětí a přijímač na dané úrovni napětí získává. Přijímač může přijímat větší rozsah napětí, takže nedochází k ovlivnění přenosu dat rušivými vlivy. Velikost rozsahu napětí vysílače a přijímače lze vidět v Tabulka 3.

Tabulka 3 Napětí datových signálů

Datové signály		
Úroveň	Vysílač	Přijímač
Logická 0	od +5 V do +15 V	od +3 V do +25 V
Logická 1	od -5 V do -15 V	od -3 V do -25 V
Nedefinovaný		od -3 V do +3 V

Přenos dat tedy spočívá změnou napětí v čase. Takto může probíhat synchronní nebo asynchronní přenos dat. Synchronní přenos dat je takový, kde je na vodiči nebo vodičích nastavena určitá úroveň, která nese informace, a validita se potvrdí impulzem nebo změnou signálu. Asynchronní přenos dat se přenáší v sekvencích. Data se přenášejí přesnou rychlostí a mají startovací a ukončovací sekvenci, na kterou se přijímač synchronizuje. Port RS232 používá asynchronní přenos dat.

Port RS232 má i další linky, které mají další funkce jako zapnutí vysílacího zařízení, připravenost k vysílání dat, připravenost k provozu, úroveň vysílacího signálu, koncové zařízení připraveno a zvonek. Tyto další linky se označují jako řídicí linky. Příkladem takového přenosu dat můžeme vidět na Obr. 9.



Obr. 9 Asynchronní přenos dat¹⁵

Tabulka 4 Nastavení portu RS232 pro regulátory

baud	38400
data bitů	8
parita	none
stopbit	1

Komunikační protokol pro regulátory má tři základní části, komunikační zpráva pro:

- nastavení regulační hodnoty,
- čtení nastavené hodnoty a
- čtení aktuální hodnoty

Tyto zprávy jsou uvedeny níže (Tabulka 5).

Tabulka 5 Komunikační zprávy pro regulátory

Druh zprávy	znaky zprávy
nastavení regulační hodnoty	:06010101213E80\r\n
čtení aktuální hodnoty	:06010401200120\r\n
čtení nastavené hodnoty	:06010401200121\r\n

Každá z těchto tří částí má specifickou kombinaci bytů založenou na kódování ASCII. Po odeslání komunikační zprávy z PC, regulátory zprávu zpracují a odešlou odpověď zpět počítači.

2.5.6.2 Komunikační protokol čtyřcestného dvoupolohového ventilu

Dvoupolohový ventil umožňuje rychlou výměnu plynů a komunikuje s PC pomocí portu RS232. Nastavení portu a komunikační zprávu lze vidět níže (Tabulka 6 a Tabulka 7).¹⁹

Tabulka 6 Nastavení portu dvoupolohového ventilu

baud	9600
data bitů	8
parita	none
stopbit	1

Tabulka 7 Komunikační zpráva dvoupolohového ventilu

Druh zprávy	znaky zprávy
Příkaz pro pozici A	CW\r\n
Příkaz pro pozici B	CC\r\n

2.5.6.3 Komunikační protokol multimetru

Aparatura byla doplněna o multimetr, který odečítá pikoampérmetrem naměřenou elektrickou odezvu senzoru.²⁰ Komunikační protokol multimetru je uveden v následujících tabulkách (Tabulka 8 a Tabulka 9).

Tabulka 8 Nastavení portu pro multimetr

baud	1200
data bitů	7
parita	none
stopbit	2

Tabulka 9 Komunikační zpráva multimetru

Druh zprávy	znaky zprávy
aktuální hodnota	D\r

2.6 Virtuální instrumentace

Zakladatelem této moderní oblasti je James Truchard, který spolu s kolegy pracovali na vývoji aplikací sonaru pro americké námořnictvo. Při tomto projektu s kolegy řešil vhodné připojení testovacího zařízení k počítači DEC PDP-11 a výsledkem této činnosti byla myšlenka „virtuální instrumentace“.²¹ Virtuální instrumentace nebo také virtuální měřicí systém je kombinace hardwaru a softwaru. Na základě jakéhokoliv univerzálního hardwaru a odpovídajícího softwaru lze vytvářet přístroje a měřicí systémy s definovanými vlastnostmi uživatele. Takto uživatel není omezen na funkce implementované výrobcem do přístrojů. Za podmínek, že nároky na hardware se nezmění, je změna funkcí na úrovni software, tzn. snadnou změnu vlastností a funkcí přístroje a minimální dodatečné náklady. Samozřejmě, že nejen software by měl být flexibilní, ale i hardware. Různé aplikace si vyžadují i rozdílný přístup. Pomocí virtuálního přístroje lze lépe využít hardware, než ekvivalentu přístroje průmyslově dodávaným výrobcem. Hlavním cílem virtuální instrumentace je dočasně, nebo i trvale nahradit prostorově, finančně a časově náročné využití technických prostředků. Srovnání vlastností virtuálního přístroje a klasického přístroje lze vidět v Tabulka 10.

Tabulka 10 Srovnání vlastností přístrojů

Klasický přístroj	Virtuální přístroj
Funkce definuje výrobce	Funkce definuje uživatel
Specificky zaměřený systém, omezené možnosti digitální komunikace	Flexibilní systém s možností různých druhů digitální komunikace
Často jednoúčelový hardware	Univerzální hardware, roli hraje software
Vyšší náklady	Nízká cena za předpokladu změny softwaru a vícenásobného použití hardwaru

V jakékoliv oblasti využití osobního počítače, stejně tak v oblasti virtuální instrumentace platí heslo „software je klíč“. Pro návrhy a realizaci jednoduché řízení experimentu a sběru dat existují programy jako EFLAB, ControlWEB nebo LabVIEW.

2.7 LabVIEW

Programovací a vývojové prostředí LabVIEW je z anglického spojení *Laboratory Virtual Instruments Engineering Workbench* neboli laboratorní pracoviště virtuálních přístrojů. Za zakladatele LabVIEW je považován Jeffrey Kodosky a je produktem americké firmy National Instruments. Na počátku LabVIEW byla představa, aby jakýkoliv technik, který dokáže své poznatky a požadavky zapsat do blokového diagramu mohl podobně intuitivně vytvořit program. Vzniklo tak prostředí, které místo textového programování umožňuje snadno a rychle tvořit programy v grafické podobě. Program LabVIEW obsahuje různé funkce, které jsou reprezentovány ikonami. Tyto ikony lze vzájemně spojovat virtuálními vodiči a výsledek ukládat do souborů nebo vykreslovat do grafu. Labview je v podstatě blokový grafický programovací jazyk, který je založen na toku dat tzn. nejprve dělá úkon jedna ikona, poté další ikona. Toto umožňuje vícevláknovou (virtuální vodiče) architekturu. Další výhodou tohoto prostředí je vytváření vlastních ikoněk neboli podprogramů nazývané SubVI. Toto programovací prostředí se neustále vyvíjí a s nadsázkou lze říct, že využití je neomezené.²¹

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a přístrojové vybavení

3.1.1 Vzorky

Pro testování tenkovrstvých vlastností DPPP byly vybrány vzorky připravených senzorů dle 2.2 s využitím senzorových platforem. Tyto vzorky (Tabulka 11) byly označeny a následně podrobovány testům.

Tabulka 11 Souhrn vzorků

Označení vzorku	Typ platformy
U35-230210	Kombinovaný
U35C-230210-1	Kombinovaný
U35C-220310-2	Kombinovaný

3.1.2 Zařízení

- regulátor průtoku Bronkhorst High-Tech, rozsah 100 ml/min Mix (5% H₂ v N₂)
- regulátor průtoku Bronkhorst High-Tech, rozsah 3 l/min N₂
- regulátor tlaku Bronkhorst High-Tech, 1 Bar N₂
- multimetr Metex M-3850D
- dvoupolohový ventil Valco Instruments Co. Inc.

3.1.3 Software

- National Instruments LabVIEW 2009
- Microsoft® Office Excel

3.2 Digitální komunikace

Vytvořenou aparaturu, jejíž schéma lze vidět na Obr. 8, je možné ovládat zcela manuálně. Avšak manuální ovládání aparatury je zcela nekomfortní a zajištění změny průtoků, tlaku a polohy dvoupolohového ventilu s časovou funkcí byla téměř nemožná. Navíc odezva senzoru je měřena pomocí analogového pikoampérmetru. Takže bylo rozhodnuto pro automatizaci této aparatury a digitalizaci analogového signálu z pikoampérmetru. Pro digitalizaci signálu byl použit multimetr METEX.

Digitální komunikace, jak již byla zmíněna v teoretické části, je zprostředkována pomocí portu RS232. Propojení osobního počítače s přístroji bylo první částí, jež musela být zrealizována. Protože měl řídicí osobní počítač nedostačující počet portů RS232, byl počet rozšířen použitím redukčního kabelu USB na RS232. Datové spojení s regulátorem tlaku a regulátory průtoků bylo realizováno pomocí klasického 9-ti pinového konektoru RS232. Dvoupolohový ventil má pro datovou komunikaci 3-linkový port. Tento 3-linkový port není klasickým způsobem připojení sériového portu k PC. Proto byl zhotoven speciální kabel s patřičnými konektory. Multimetr byl k portu RS232 připojen datovým kabelem, který dodává výrobce. Takto připravené spojení přístrojů bylo nutné otestovat s ohledem na funkčnost datové komunikace a správnost nastavení portů RS232.

Testování komunikace s přístroji bylo uskutečněno pomocí softwaru TestComString, který umožňuje snadné a rychlé nastavení portů a datovou komunikaci mezi jednotlivými přístroji. Tento software byl získán modifikací volně dostupného balíku komponent pro software Delphi7. Úpravu provedl vedoucí této bakalářské práce.

Pro testování komunikace bylo nejprve zapotřebí nalézt specifikaci komunikačního protokolu a nastavení portu pro jednotlivé přístroje. Tyto informace byly nalezeny v manuálech jednotlivých přístrojů.

3.2.1 Komunikace s regulátory

Pro komunikaci s regulátory byly nastaveny hodnoty portu tj. rychlost přenosu byla nastavena na 38400 baudů, délka bytu byla nastavena na 8 datových bitů. Paritní bit byl nastaven na „none“ a stopbit byl nastaven na 1.

Do pole pro znak k odeslání byly postupně napsány a odeslány všechny tři druhy zpráv pro nastavení hodnoty, čtení aktuální hodnoty a čtení nastavené hodnoty.

Tabulka 12 Komunikační zpráva „nastavení regulační hodnoty“

Zpráva pro nastavení regulační hodnoty						
:06010101213E80\r\n						
:06	01	01	01	21	3E80	\r\n
úvodní znak a délka zprávy	číslo přístroje	příkaz psát s odpovědí	potvrdit proces	druh odpovědi	hodnota v hexakódu	konec zprávy
Odpověď regulátoru						
:0401000005\r\n						
:0401	00	00	05		\r\n	
úvodní znak, délka zprávy, číslo přístroje	status příkazu	status v pořádku	status v pořádku, bod hodnoty na konci poslané zprávy		konec zprávy	

Tabulka 13 Komunikační zpráva „čtení nastavené hodnoty“

Zpráva pro čtení nastavené hodnoty						
:06010401200121\r\n						
:06	01	04	01	20	0121	\r\n
úvodní znak a délka zprávy	číslo přístroje	příkaz číst	potvrdit proces	druh odpovědi	odpovědět nastavenou hodnotu	konec zprávy
odpověď regulátoru						
:06010201203E80\r\n						
:0601	02	0120	3E80		\r\n	
úvodní znak, délka zprávy, číslo přístroje	příkaz psát	potvrzení a druh procesu	hodnota v hexakódu			konec zprávy

Tabulka 14 Komunikační zpráva „čtení aktuální hodnoty“

Zpráva pro čtení aktuální hodnoty					
:06010401200120\r\n					
:0601	04	01	20	0120	\r\n
úvodní znak, délka zprávy, číslo přístroje	příkaz číst	potvrdit proces	druh odpovědi	odpovědět aktuální hodnotu	konec zprávy
Odpověď regulátoru					
:06010201213E80\r\n					
:0601	02	0121		3E80	\r\n
úvodní znak, délka zprávy, číslo přístroje	příkaz psát	odpověď aktuální hodnoty		aktuální hodnota v hexakódu	konec zprávy

Po odeslání každé této zprávy regulátory průtoku poslaly korektní odpověď (viz Tabulka 12, Tabulka 13 a Tabulka 14). Na základě odpovědí regulátorů a jejich ověřením s manuálem byly zprávy rozděleny na základní informace, které popisují znaky zprávy. Z těchto informací a informací získaných z manuálů bylo zjištěno, že nastavování a odpovědi regulátorů mají rozsah od 0 do 32000. Tento rozsah možností odpovídá měřicímu rozsahu každého regulátoru, z toho vyplývá, že pro rozsah regulátoru 0-100 ml/min hodnota 1 ml/min (1% rozsahu 0-100) odpovídá 1% rozsahu z 0-32000 tj. hodnota 320. Takže poslaná hodnota 3E80 je po převedení z hexadecimálního na dekadické hodnota 16000 tj. 50 % rozsahu regulátoru. Pátým znakem je adresa regulátoru. Tyto poznatky jsou považovány za základ pro komunikaci a nastavování příslušných hodnot.

3.2.2 Komunikace s dvoupolohovým ventilem

Pro otestování komunikace s dvoupolohovým ventilem bylo nastavení portu změněno na rychlost přenosu 9600 baudů. Ostatní nastavení portu zůstalo stejné tj. počet datových bitů 8, parita none a 1 stopbit.

Kolonka pro posílání znaků byla přepsána pro nastavení obou poloh ventilu.

Tabulka 15 Komunikační zpráva dvoupolohového ventilu

Příkaz pro pozici A	
CW\r\n	
CW	\r\n
změnit na pozici A	konec zprávy
Příkaz pro pozici B	
CC\r\n	
CC	\r\n
změnit na pozici B	konec zprávy

Elektronika ventilu neodesílá žádné odpovědi zpět, lze se však příkazem pro zaslání aktuální pozice ujistit, že přepnutí do dané polohy nastalo. Obsluha ventilu je informována o stavu ventilu světelným signálem a o činnosti ventilu zvukem mechaniky ventilu.

3.2.3 Komunikace s multimetrem Metex

Pro nastavení portu ke komunikaci s multimetrem byly použity následující parametry: rychlost komunikace 1200 baudů, počet datových bitů 7, parita „none“ a počet stopbitů 2.

Po odeslání řídicího řetězce D\r multimetr odpověděl korektní zprávou. Při konzultaci s vedoucím bakalářské práce mi bylo doporučeno vyhledat změny v nastavení řídicích linek (konkrétně linky označované jako RTS) v prostředí LabView. Toto totiž inicializuje port v nastavení, které neumožňuje komunikovat s Multimetrem Metex. Správné nastavení linky pro aplikaci v LabView bylo nalezeno na diskusních fórech.

Tabulka 16 Komunikační zpráva multimetru

Zpráva pro aktuální hodnotu			
D\r			
D	\r		
pošli aktuální hodnotu	konec zprávy		
Odpověď multimetru			
DC -00.00 V\r			
DC	-00.00	V	\r
Stejnoseměrné napětí	hodnota napětí	jednotky napětí	konec zprávy

Jelikož multimetr Metex je přenosné měřicí zařízení a mohlo by v budoucnu dojít ke změně tohoto zařízení za jiný, byly prostudovány manuály i k novějšímu typu multimetru. Přenosová rychlost je u nových modelů 9600 baudů. Po změně tohoto nastavení byla otestována komunikace i s novým typem. Tyto poznatky byly zohledněny při tvorbě řídicího softwaru. Nastavení portu pro komunikaci bylo rozšířeno dle Tabulka 17.

Tabulka 17 Nastavení portu pro multimetry Metex

baud	1200/9600
data bitů	7
parita	none
stopbit	2
RTS state	unasserted

3.3 LabVIEW

Po ověření nastavení portu a komunikačních zpráv jsem rozdělil komunikaci s přístroji do několika základních bodů:

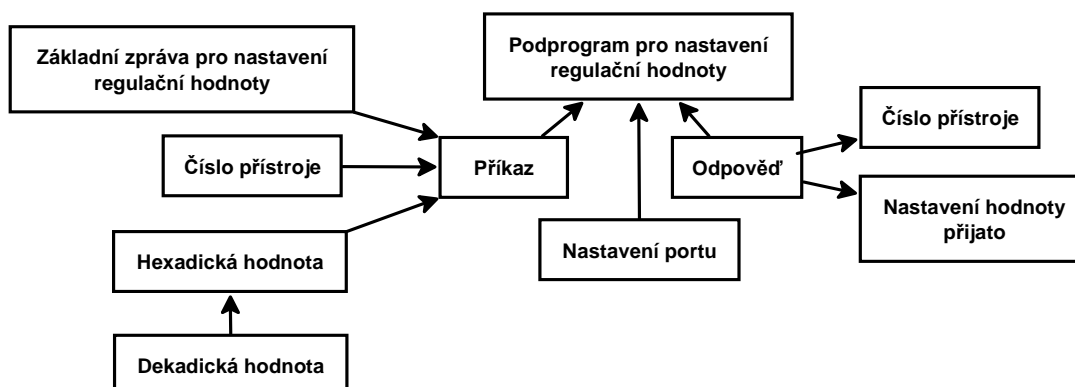
- Nastavení regulační hodnoty regulátorům
- Čtení nastavené hodnoty regulátorů
- Čtení aktuální hodnoty regulátorů
- Přepínání poloh dvoupolohového ventilu
- Odečítání hodnot z multimetru

Po předběžném seznámení s programovacím prostředím LabVIEW jsem na základě podobnosti komunikačních zpráv pro regulátory a shodnosti nastavení portu RS232 vytvořil základní podprogramy (SubVI):

- Nastavit regulační hodnotu
- Číst nastavenou hodnotu
- Číst aktuální hodnotu

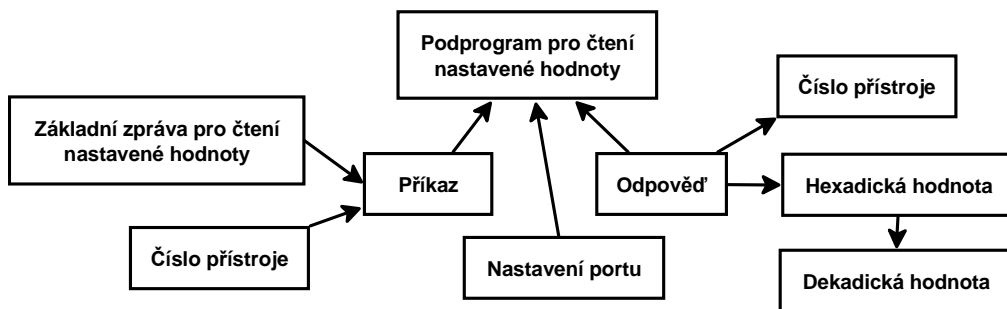
S ohledem na to, že tyto SubVI musí být variabilní pro každý regulátor, implementoval jsem variabilní konstantu pro číslo přístroje a komunikační port, jež je v osobním počítači označen jako COM.

U podprogramu nastavení regulační hodnoty jsem vložil automatické funkce jako převod dekadické hodnoty na hexadecimální hodnotu a z odpovědi regulátoru číslo regulátoru spolu s hexadecimální hodnotou. Schéma tohoto podprogramu je uvedeno na Obr. 11.



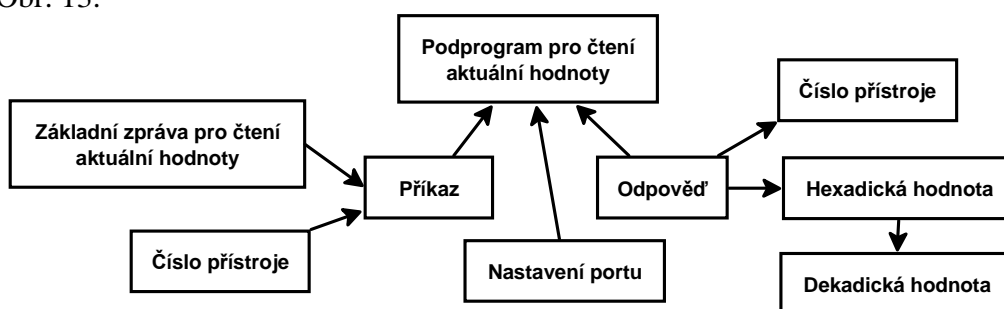
Obr. 11 Schéma podprogramu nastavení regulační hodnoty

Do SubVI pro čtení nastavené hodnoty jsem implementoval funkci pro převod z hexadecimální hodnoty na dekadickou. Schéma tohoto podprogramu lze vidět na Obr. 12.



Obr. 12 Schéma podprogramu pro čtení nastavené hodnoty

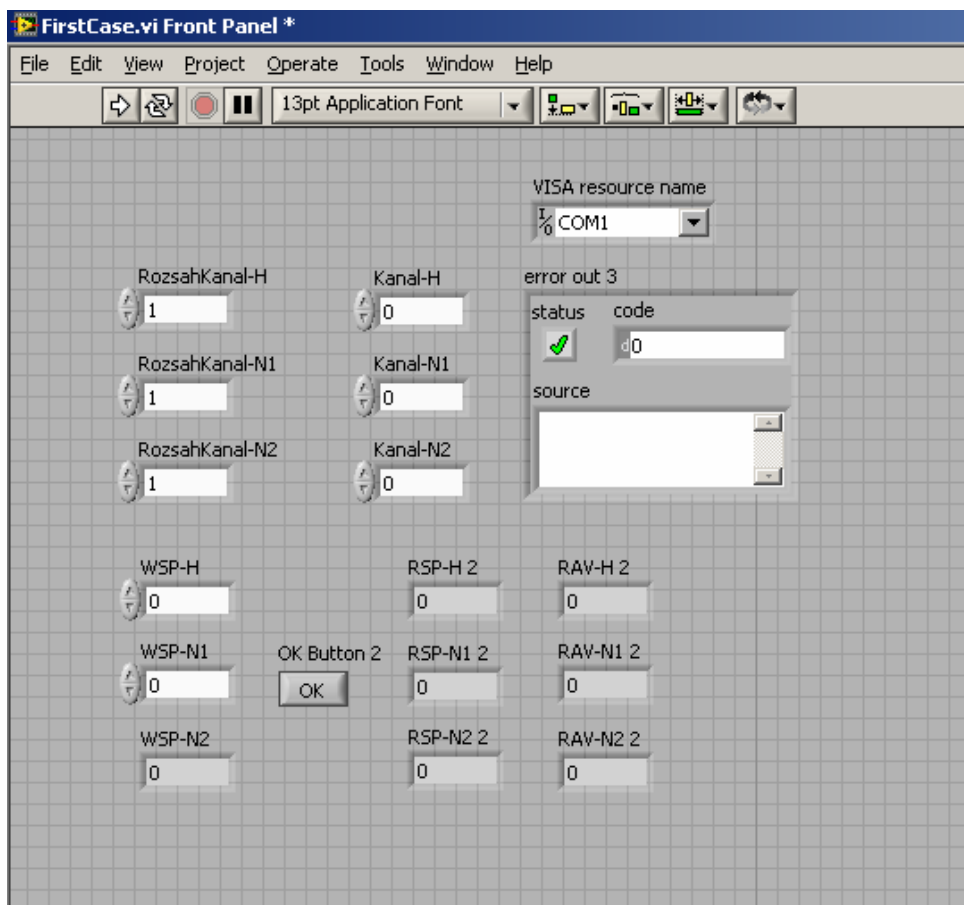
Posledním z nejnižších SubVI byl vytvořen pro čtení aktuální hodnoty. Vlivem podobnosti komunikační zprávy pro čtení aktuální a nastavené hodnoty vznikl program, jež je schématicky shodný s Obr. 12. Schéma podprogramu pro čtení aktuální zprávy je znázorněno v Obr. 13.



Obr. 13 Základní schémata podprogramu pro čtení aktuální hodnoty

Po vytvoření těchto základních SubVI byly vytvořeny programy, které navazují na tyto základní SubVI. V těchto navazujících programech byl řešen problém s rozsahem jednotlivých regulátorů. Každý z těchto regulátorů má rozsah 32000 možných nastavitelných hodnot z rozsahu daného regulátoru, musel být proto implementovat matematický přepočítání hodnoty s využitím hodnoty rozsahu jako volitelné konstanty. Takto byly vytvořeny dva programy. První SubVI pro nastavení regulační hodnoty tří regulátorů zároveň a v druhém SubVI čtení nastavené hodnoty a aktuální hodnoty tří regulátorů.

Dalším postupem bylo vytvoření SubVI, kterým by již bylo možno na základě jednoduchého povelu zapsat hodnotu a zároveň průběžně odečítat nastavené a aktuální hodnoty regulátorů. Vznikl tak první komplexnější program, jímž se velmi snadno daly ovládat regulátory. Tento podprogram byl pojmenován „FirstCase“. Uživatelský panel tohoto podprogramu lze vidět na Obr. 14.



Obr. 14 Uživatelský panel prvního komplexnějšího podprogramu

Na tomto panelu (Obr. 14) lze vidět ikony pro nastavení rozsahu jednotlivých regulátorů, čísla regulátorů označených jako „Kanal“, dále ikonky označené jako WSP (write setpoint) pro nastavení regulační hodnoty, RSP (read setpoint) pro čtení nastavené hodnoty, RAV (read actual value) pro čtení aktuální hodnoty a tlačítko OK, jímž se potvrzuje zaslání nastavených hodnot.

Dalším programem, který byl vytvořen je na ovládání dvoupolohového ventilu. Po vytvoření tohoto programu bylo třeba integrovat podprogramy do uceleného měřicího systému. Po promyšlení a konzultování možných funkcí tohoto virtuálního přístroje bylo stanoveno, že systém by měl mít funkce:

- manuálního nastavování hodnot
- ukládání dat
- automatické nastavování hodnot v čase
- vykreslování dat do grafu

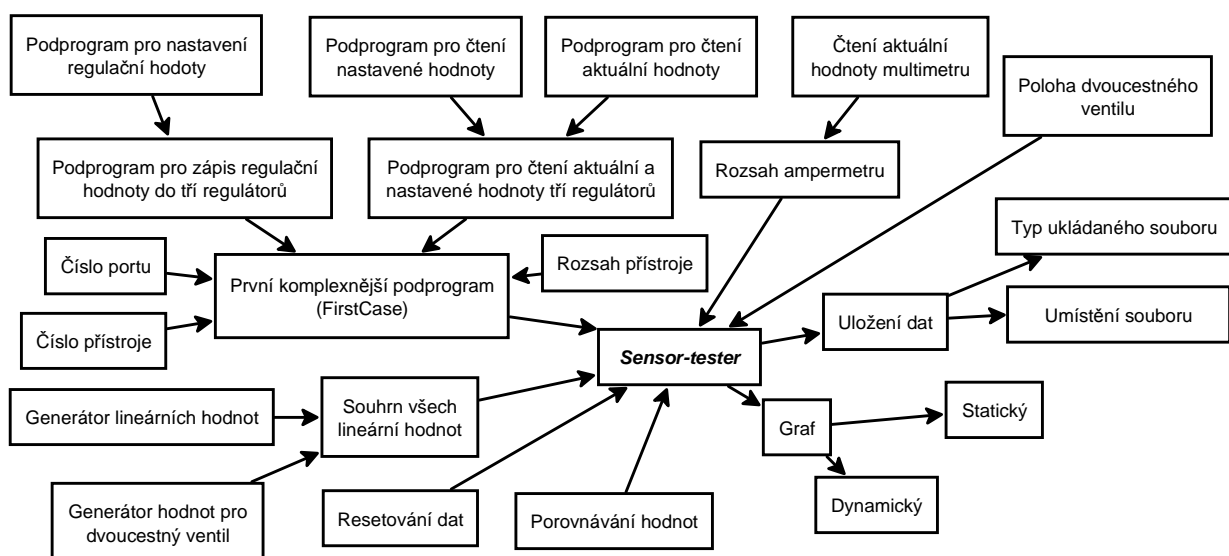
U manuálního nastavování hodnot jsem stanovil, že se v určitém časovém intervalu se budou odečítat aktuální hodnoty regulátoru a uživatel bude měnit na základě potřeb nastavení aparatury. Z toho vyplývají i další vlastnosti, jako vykreslování těchto dat do grafů a možnost kdykoliv tato data uložit. U bodu automatického nastavování hodnot v čase jsem stanovil, že uživatel nastaví hodnoty regulátorů a pozici dvoupolohového ventilu s časovou známkou do tabulky. Z této tabulky jsou data mezi jednotlivými hodnotami linearizována v intervalu, který je předem nastaven uživatelem. Na základě těchto podmínek byly vytvořeny další podprogramy, jež jsou součástí měřicího systému.

Příkladem těchto podprogramů jsou:

- generátor lineárních hodnot
- ukládání dat
- časová známka

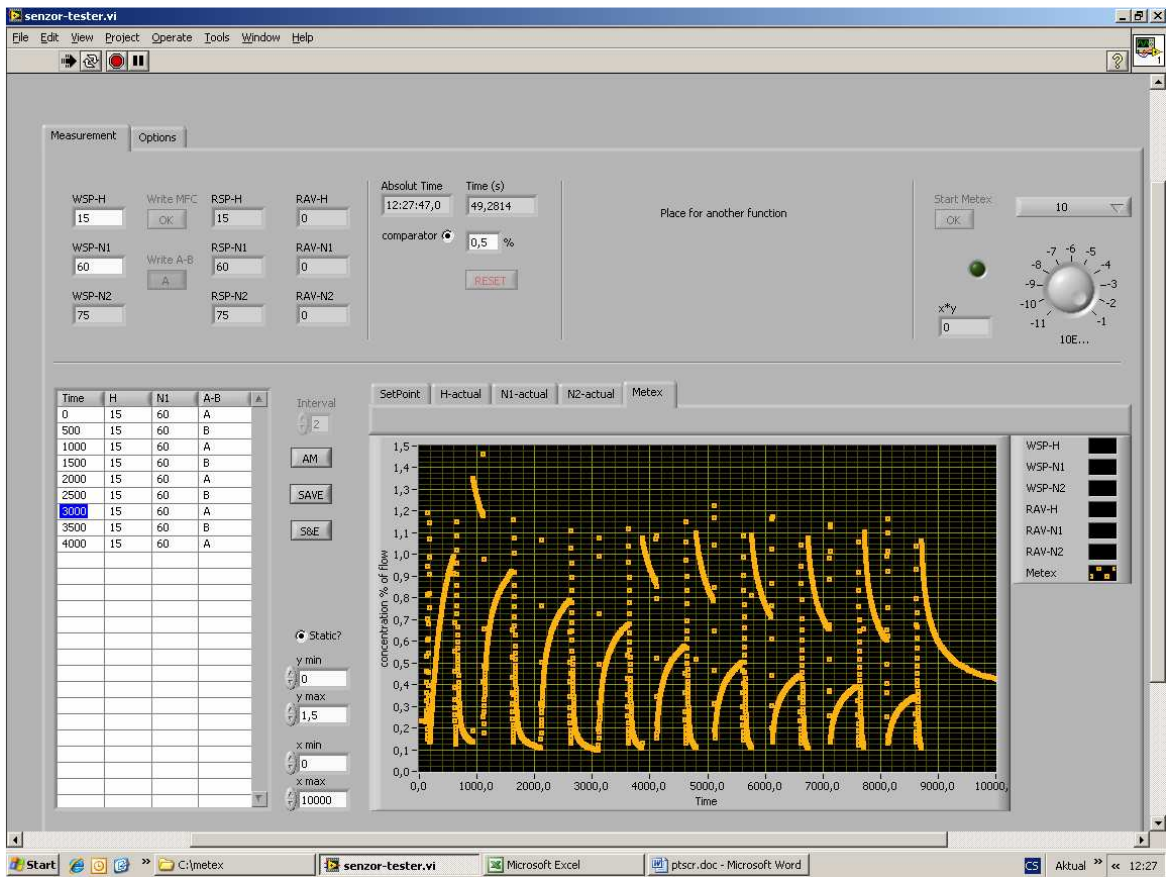
Další podprogramy byly vytvořeny již na základě potřeb pro charakteristiku senzoru vodíku, který se na této aparatuře provádí. Těmito SubVI je například možnost změny rozsahu měřeného elektrického proudu na uživatelském panelu nebo porovnávání změny hodnot a jejich zaznamenávání. Na základě rozsahu ampérmetru, který se ovládá zcela ručně byl do čelního panelu implementován regulátor rozsahu hodnot, pomocí kterého je možné nastavit shodný rozsah jako zmíněného ampérmetru. Důležitou součástí programu je komponenta digitalizace signálu z ampérmetru. Jak již bylo zmíněno, tato digitalizace spočívá v připojení multimetru na výstupní svorky ampérmetru. Jelikož možnost poruchovosti komunikace s multimetrem je značná, musel jsem k tomuto problému přistupovat zcela individuálně. Výsledkem řešení byla implementace komunikace s multimetrem přímo do hlavního algoritmu měřicího systému.

Všechny tyto podprogramy a podmínky, jimiž je tato aparatura řízena a ovládána, ukazuje konečné schéma měřicího systému sensor-tester na Obr. 15.

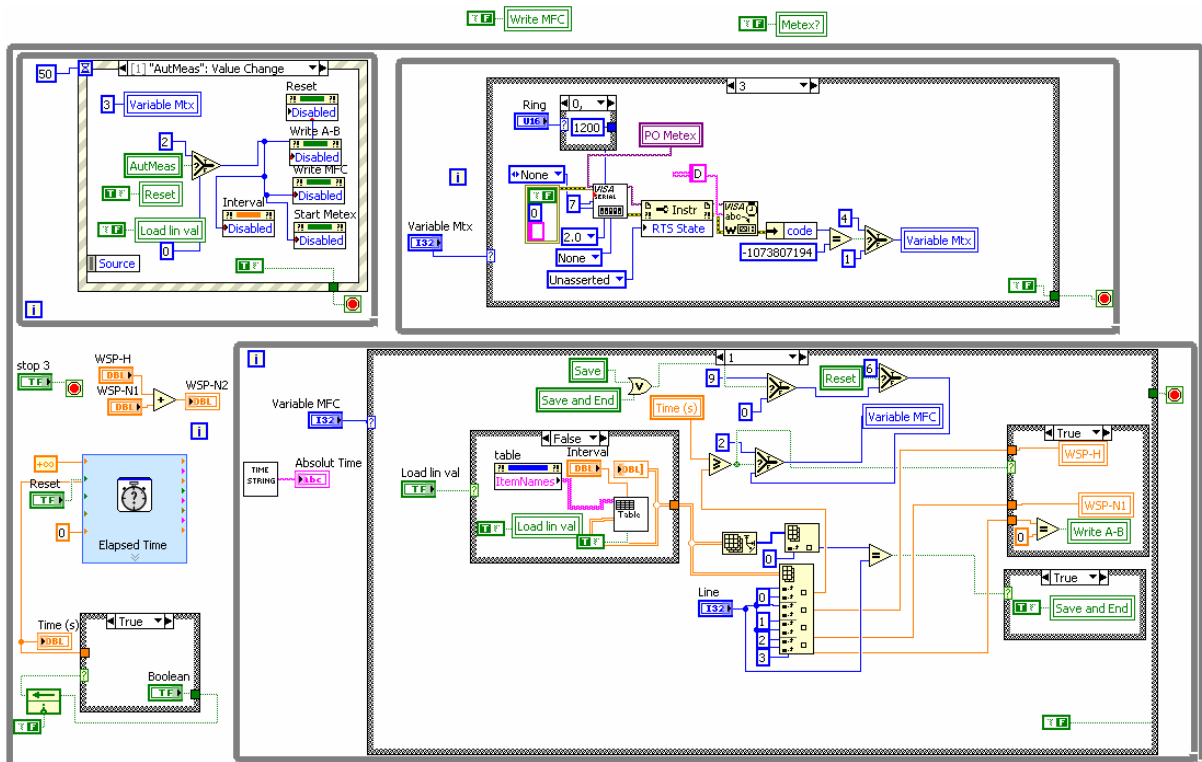


Obr. 15 Schéma měřicího prostředí sensor-tester

Tento program je vytvořen tak, aby na základě požadavků uživatele ho bylo možno kdykoliv přizpůsobit. Vytváření tohoto programu usnadňovalo možnost průběžného testování na aparatuře. Možnost ověřování funkčnosti programu a testování na referenčních vzorcích umožnilo doladování malých chyb, jež se v průběhu vyskytly. Ukázka uživatelského rozhraní je na Obr. 16. Programovací prostředí tohoto programu je znázorněno na Obr. 17.



Obr. 16 Uživatelské rozhraní programu senzor-tester



Obr. 17 Programovací prostředí LabView a soubor senzor-tester

3.4 Ukázka měření senzorů

Po dokončení měřicího prostředí bylo započato proměřování referenčních vzorků senzoru vodíku. U těchto senzorů vodíku se zkoumají tenké vrstvy látky DPPP v různých závislostech. Připravené senzory vodíku dle kapitoly příprava senzoru v teoretické části bakalářské práce byly postupně umístěny do komory aparatury a připojeny k elektrickému obvodu dle Obr. 6. Po umístění senzoru byla komora vzduchotěsně uzavřena a před spuštěním každého měření bylo zapnuto stejnosměrné napájení senzoru. Před každým měřením bylo potřeba zapnout multimetr a napájení ampérmetru. Dále byly senzory podrobovány dle 3.4.1 a 3.4.2. Pro přehlednost těchto testů jsou podmínky testování zapsány do Tabulka 18.

3.4.1 Vzorek U35C-230210

Tento vzorek byl vystaven průtoku 10 ml/min čistého vodíku bez nosného plynu. V puštění čistého vodíku do komory se senzorem došlo v čase 88 sekund od začátku spuštění měření. Po dosažení limitního nasycení byl přepnut dvoucestný ventil. Vzorek tím byl vystaven průtoku 10 ml/min čistého vzduchu. Po dosažení počáteční hodnoty elektrického proud bylo měření ukončeno.

Vzorek byl cyklicky vystaven průtoku 1% H₂ v N₂ o průtoku 75 ml/min (5% H₂ o průtoku 15 ml/min a N₂ o průtoku 60 ml/min) a čistému vzduchu o průtoku 75 ml/min s periodou 500 sekund. Po 100 sekundách od začátku měření byl vzorek vystaven průtoku 1% H₂. V čase 600 sekund byl přepnut dvoucestný ventil a vzorek byl tím vystaven průtoku 75 ml/min čistého vzduchu po dobu dalších 500 sekund. Takto byl vzorek vystaven celkem devětkrát 1% vodíku a čistému vzduchu. Po dosažení doby posledního vystavení 1% vodíku byl vzorek vystaven průtoku vzduchu do doby 79 484 sekund (asi 22 hodin) od začátku měření.

3.4.2 Vzorek U35C-230310

Tento vzorek byl cyklicky vystaven 1% H₂ v N₂ o průtoku 75 ml/min (5% H₂ o průtoku 15 ml/min a N₂ o průtoku 60 ml/min) s periodou 500 sekund. Přívod průtoku 1% vodíku k senzoru byl v čase 500 sekund od začátku měření. Po sedmém vystavení vzorku průtoku 1% vodíku byl nulový plyn dusíku vyměněn za čistý vzduch a při dovršení doby vystavení vzorku vodíkem byl vystaven průtoku 75 ml/min čistého vzduchu.

Při dalším měření byl tento vzorek vystaven 1% H₂ v čistém vzduchu o průtoku 75 ml/min (5% H₂ o průtoku 15 ml/min a čistý vzduch o průtoku 60 ml/min) s periodou 500 sekund. Takto bylo provedeno 11 měření a po posledním vystavení vzorku 1% vodíku byl vzorek opět vystaven nulovému plynu do dosažení počáteční odezvy.

Tabulka 18 Koncentrace testovaných plynů

Vzorek	Analyzovaný plyn	Nosný plyn	Směs plynu	Nulový plyn	Poznámky
U35C-230210	100% Vodík 10 ml/min	Dusík 0 ml/min	100% Vodík 10 ml/min	Čistý vzduch 10 ml/min	
U35C-230210	5% Vodík 15 ml/min	Dusík 60 ml/min	1% Vodík 75 ml/min v dusíku	Čistý vzduch 75 ml/min	perioda 500 sekund
U35C-230310	5% Vodík 15 ml/min	Dusík 60 ml/min	1% Vodík 75 ml/min v dusíku	Dusík 75 ml/min	perioda 500 sekund
U35C-230310	5% Vodík 15 ml/min	Čistý vzduch 60 ml/min	1% Vodík 75 ml/min v čistém vzduchu	Čistý vzduch 75 ml/min	perioda 500 sekund

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

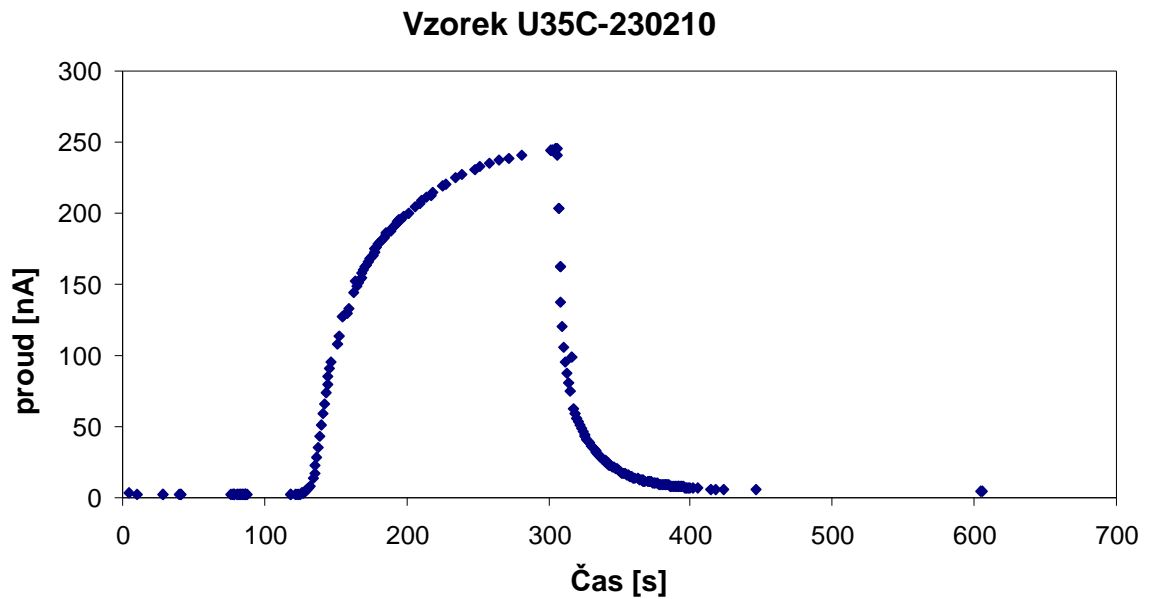
4.1 Program sensor-tester

Na základě požadavků měření bylo vytvořeno několik základních funkcí programu „sensor-tester“. Mezi nejzákladnější funkce patří manuální ovládání aparatury pomocí PC. Toto manuální ovládání umožňuje nastavování a měření průtoků jednotlivých regulátorů. Z hlediska možnosti změny regulátoru byl program opatřen variabilními konstantami, které umožňují změnu rozsahu jednotlivých regulátorů. Dále byl program opatřen přepínačem dvupolohového ventilu. Pro měření elektrické odezvy byl program vybaven odečítáním elektrických hodnot pomocí multimetru. Tato část pro odečítání elektrické odezvy byla doplněna o možnost změny měřeného rozsahu. Program byl uzpůsoben tak, aby se při selhání komunikace s multimetrem ozvala zvuková signalizace. Program jako takový snímá aktuální hodnoty regulátorů a multimetru v závislosti na možném nastavení snímací frekvence. Tyto hodnoty jsou snímány vždy. Na základě snížení počtu sobě rovnajících se dat, byla implementována funkce, která může porovnávat předchozí a aktuální hodnotu. Tato funkce porovnává na základě změny hodnoty v % rozsahu aktuální hodnoty. Tuto funkci a rozsah může uživatel kdykoliv změnit. Hodnoty, jež jsou vyčteny a případně porovnány jsou vloženy do paměti a vyneseny do grafů v závislosti na čase. Funkcí „reset“ jsou hodnoty ze sběrnice a grafu vynulovány. Graf je uzpůsoben tak, aby při dlouhodobém měření vykresloval posledních 10 minut – dynamický rozsah. Avšak funkcí statický rozsah může uživatel měnit rozsahy jednotlivých grafů. Další funkcí programu je možnost průběžného ukládání dat do tří typů souborů (txt, doc, xls) pomocí tlačítka „save“. Prozatím nejvyšším stupněm programu je automatické měření. Uživatel navolí do tabulky hodnoty, jež mají být v daném čase od počátku měření nastaveny. Tyto hodnoty jsou linearizovány podle nastavené frekvence snímání. Automatické měření lze započít stiskem tlačítka „AM“ (automatic measurement). V průběhu měření lze kdykoliv pomocí tlačítka „save“ hodnoty uložit. Po dokončení automatického měření jsou hodnoty zapsány do složky a v daném formátu, jež si uživatel zvolí a data jsou následně vynulována. Na uživatelském panelu bylo ponecháno místo pro případné další funkce.

K dalším možným funkcím, které by mohly být realizovány, bylo přiřazeno například možnost nekonečné smyčky, díky níž by mohlo dle nastavených parametrů provádět měření. Případnou další funkcí může být změna uživatelského panelu do interaktivních oken, které by měly vzhled aparatury.

4.2 Naměřená data

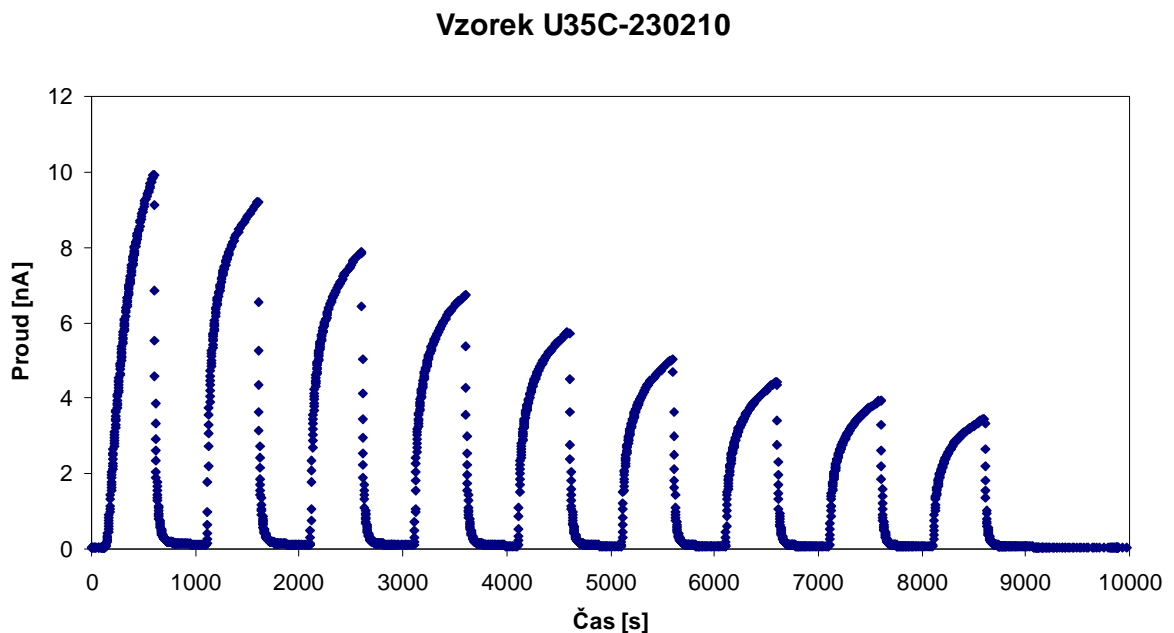
4.2.1 Vzorek U35C-230210



Obr. 18 Vystavení čistému vodíku a vzduchu

Na Obr. 18 je vidět průběh vystavení čistému vodíku. Po vystavení senzoru směsi s vodíkem se měřený proud změnil na 250 nA. Znárodný průběh vykazuje shodnost s průběhem odezvy jakéhokoliv senzoru. Z grafu lze vidět, že byla použita i funkce programu na porovnávání hodnot (viz místa bez bodů na Obr. 18).

Průběh dalšího vystavení vzorku periodicky se měnícím plynu je zobrazeno na Obr. 19. Na tomto grafu lze vidět, že při opětovném zatížení se odezva vzorku zmenšuje.



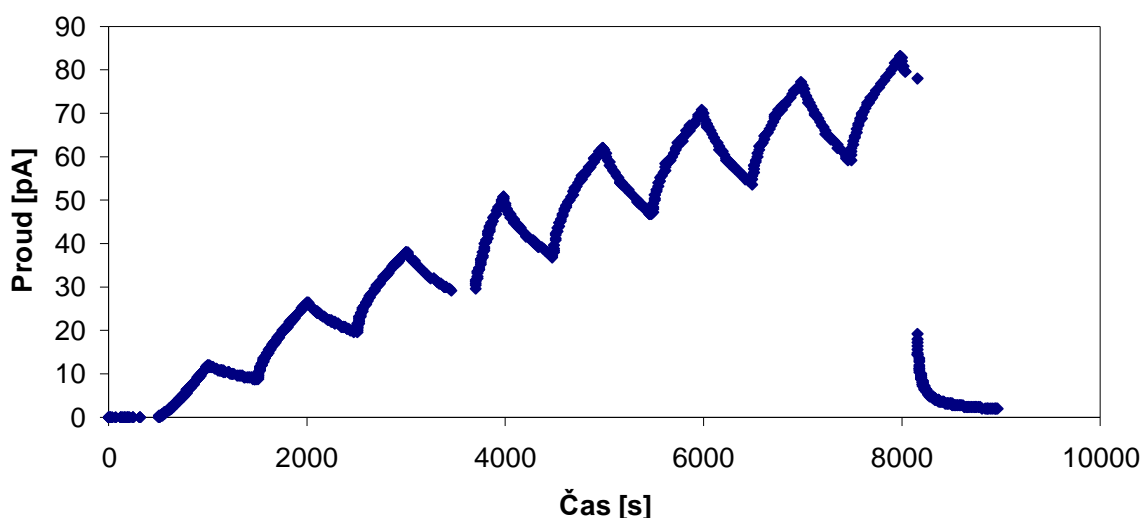
Obr. 19 Vystavení vzorku 1% vodíku a čistému vzduchu

4.2.2 Vzorek U35C-230310

Vzorek byl vystaven směsi vodíku a dusíku a byl vymýván nulovým plynem dusíkem. Z grafu (Obr. 20) je zřejmé, že schopnost dusíku jako nulového plynu je zanedbatelná, odezva vzorku průběžně stoupala a po změně dusíku za vzduch (poslední pík grafu) byla odezva vzorku téměř na počáteční hodnotě.

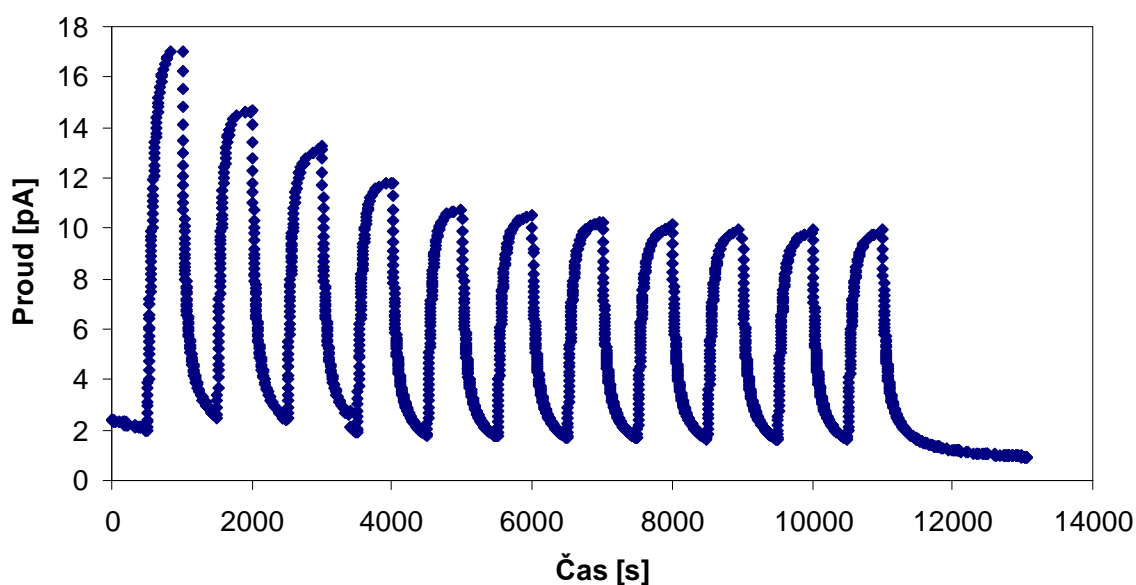
Na Obr. 21 je vidět vystavení téhož vzorku se stejnou koncentrací vodíku nulovému plynu – vzduchu. Vzorek vykazoval stejné vlastnosti jako Vzorek U35C-230210 na Obr. 19 tzn. že při opakovaném zatížení vzorku se odezva zmenšuje, ale odezva vzorku se po čase ustálila.

Vzorek U35 220310



Obr. 20 Vystavení vzorku 1% vodíku v N_2 s nulovým plynem dusíkem, vzduch použit k propláchnutí v čase 8000s.

Vzorek U35C-220310



Obr. 21 Vystavení vzorku cyklování 1% vodíku s nulovým plynem vzduchem.

5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci je popsána příprava senzoru vodíku založeného na principu látky dipyridyldiketopyrrolopyrrole (DPPP), sestavená aparatura pro měření statických i dynamických parametrů senzorů, vznik programu „sensor-tester“ a měření připravených senzorů. Před vznikem programu sensor-tester byly jednotlivé přístroje aparatury datově připojeny pomocí portu RS232 k osobnímu počítači. Před samotným vznikem programu byla zkontrolována komunikace s přístroji. Vývoj programu byl uskutečněn pomocí blokového grafického jazyku LabVIEW. Vznikl tak program, pomocí něhož lze manuálně i poloautomaticky ovládat jednotlivé komponenty aparatury a sbírat data z odezvy senzoru. Program byl vytvořen na základě uživatelských potřeb, díky čemuž je možné zkoumat senzory na základě koncentrace, průtoku a teploty s přesným časovým průběhem.

Vzorky senzorů U35C-230210 a U35C-230310 byly připraveny na sensorových platformách, které jsou vyráběny v Tesle Blatná a.s. Tyto sensorové platformy umožňují snímat teplotu a zároveň vyhřívat senzor. Tyto senzory byly podrobeny měření s různou koncentrací vodíku. Vzorky byly zkoumány z hlediska změn koncentrací plynu vodíku s různými ředícími (nosnými) plyny. Jako ředící (nosné) plyny byly použity dusík a čistý vzduch. K promývání vzorku, tj. použití nulového plynu, byly použity plyny dusík a čistý vzduch. Měřeními byla potvrzena funkčnost vzniklého programu „sensor-tester“, a také se potvrdila afinita látky DPPP vůči protonu vodíku. Rovněž bylo zjištěno, že připravené senzory časem degradují. Dalším poznatkem je zjištění vlivu nulového plynu, kde je výhodnější promývání prostředí vzorku čistým vzduchem než dusíkem.

6 POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

DPPP	dipyridyldiketopyrrolopyrrole
CHEMFET	Chemically Sensitive Field Effect Tranzistor
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
Pa	jednotka tlaku pascal
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
Al	hliník
pA	pikoAmpérmetr
SubVI	podprogram v rozhraní LabVIEW
IDE	struktura interdigitálních elektrod
CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhličitý
Pt 1000	Platinový teplotní senzor s odporem 1000 ohm
FLOW-BUS	datová sběrnice navržená Bronkhorst High-Tech BV
mln/min	objemový průtok ml/min při normálních podmínkách
ln/min	objemový průtok l/min při normálních podmínkách
RTS	request to send, pomocná linka portu RS232
H ₂	vodík v plynném stavu
N ₂	dusík v plynném stavu

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ¹DAŘO, Stanislav. *Senzory a měřicí obvody*. Praha : Vydavatelství ČVUT , 1999. 315 s. ISBN 80-01-02057-6.
- ²MIZUGUCHI J., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 97 (1993), 684.
- ³TAKAHASHI, H.; MIZUGUCHI, J. Carrier generation and carrier determination in dipyrildiketopyrrolopyrrole-based H₂ gas sensors. *Journal of Applied Physics*. 2006, 100, s. 1-6.
- ⁴SALYK, Ota. *Sensoric properties of aromatic and heterocyclic compounds with conjugated bonds* [online], 2008. 10 s. Referát. Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, Brno. Dostupné z WWW: http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol27no3/articles/ms_05saly.pdf
- ⁵MIZUGUCHI, J., et al. Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4-dipirydil)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H₂ gas sensor. *Dyes and Pigments*. 2006, 68, s. 47-52. Dostupný také z WWW: <http://kamome.lib.ynu.ac.jp/dspace/bitstream/10131/919/1/ISI-000232169400007-01.pdf>
- ⁶IEC 61779-1. *Electrical apparatus for the detection and measurement of flammable gases*. Geneva, Switzerland : [12] International Electrotechnical commission , 1998. 54 s
- ⁷A facility for characterization and testing of hydrogen sensors. *Measurement Science and Technology* [online]. 2006, 17, [cit. 2010-05-07]. Dostupný z WWW: http://iopscience.iop.org/0957-0233/17/11/024/pdf/mst6_11_024.pdf
- ⁸*ChemSpider* [online]. 2007 [cit. 2010-05-07]. InChI=1/C16H10N4O2/c21-15-11-12(14(20-15)10-3-7-18-8-4-10)16(22)1 9-13(11)9-1-5-17-6-2-9/h1-8H,(H,19,22)(H,20,21). Dostupné z WWW: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.19722495.html>
- ⁹*Katalog_KBI2_ctverce_IDE*. Blatná : TESLA Blatná, a.s., 1 s.
- ¹⁰*Katalogový list BI2_ctverce_IDE*. Blatná : TESLA Blatná, a.s., 1 s.
- ¹¹VÁŇA, Jaroslav. *Analyzátory plynů a kapalin*. Praha : SNTL, 1967. 413 s.
- ¹²ŠŤASTNÝ, František. *15 Senzory* [online]. 1997 [cit. 2010-05-06]. 15 Senzory. Dostupné z WWW: http://amper.ped.muni.cz/jenik/nejistoty/html_tree/node16.html
- ¹³*Metodologie měření v analytické chemii*. Praha : Karolinum, 1999. 144 s.
- ¹⁴*HW.cz* [online]. 1997 [cit. 2010-05-07]. HW server představuje - Sériová linka RS-232. Dostupné z WWW: <http://hw.cz/rs-232>
- ¹⁵Diagram of RS232 signalling as seen when probed by an Oscilloscope for an uppercase ASCII "K" character (0x4b) with 1 start bit, 8 data bits, 1 stop bit. In *Soubor:Rs232_oscilloscope_trace.jpg*, 4. prosince 2007 [cit. 2010-05-14]. Dostupné z WWW: http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Rs232_oscilloscope_trace.jpg.

16 *Bronkhorst Mass flow meter* [online]. [cit. 2010-05-07]. Controller as FLOW-BUS slave .
Dostupné z WWW:

<http://www.bronkhorst.com/en/products/multibus_communication/flow-bus/>.

17 http://www.bronkhorst.com/images/other/flowbus_system_example1

18 *Instruction manual RS232 interface With FLOW-BUS protocol for digital Mass Flow / Pressure instruments.* : BRONKHORST HIGH-TECH B.V., 2009. 40 s. Dostupné z
WWW:

http://www.bronkhorst.com/files/downloads/manuals_english/917027manual_rs232_interface.pdf

19 *Product Support, Detector selection from two columns – two position valve application – 4 port valve.* : Valco Instruments Co. Inc., . s.

20 *Owner's manual : Dual display digital multimeter with pc interface.* : METEX CORPORATION, 54 s.

21 VLACH, Jaroslav; HAVLÍČEK, Josef; VLACH, Martin. *Začínáme s LabVIEW*. Praha : BEN, 2008. 248 s.