



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ ÚROVNĚ PLYNŮ S KAPILÁROU VYROBENOU 3-D TISKEM

THE GAS LEVEL MEASURING DEVICE WITH A CAPILLARY MADE BY 3-D PRINTING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Halva

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Adámek, Ph.D.

BRNO 2023

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Mikroelektronika**

Ústav mikroelektroniky

Student: Bc. Ondřej Halva

ID: 186513

Ročník: 2

Akademický rok: 2022/23

NÁZEV TÉMATU:

Zařízení pro měření úrovně plynů s kapilárou vyrobenou 3-D tiskem

POKyny PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou 3-D tisku se zaměřením na vytváření kapilár a separačních kolon. Stručně se seznamte s elektrochemickými senzory se zaměřením na jednoduché chemorezistivní senzory. Dále se seznamte s mikrokontrolerem Atmel Atmega2560 a možnostmi v senzorové technice.

Navrhněte, realizujte a otestujte jednoduché zařízení pro měření obsahu plynů s planární kapilárou vyrobenou 3-D tiskem pro předzpracování vzorku s výstupem na elektrochemický senzor (typ určený vedoucím práce). Pro řízení použijte mikrokontrolér Atmel Atmega2560. Realizujte a otestujte planární kapiláru pro předzpracování vzorku vyrobenou 3-D tiskem a zhodnoťte možnosti jejího použití. Zařízení musí umožňovat přenos dat do počítače třídy PC.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2023

Termín odevzdání: 23.5.2023

Vedoucí práce: Ing. Martin Adámek, Ph.D.

doc. Ing. Lukáš Fucík, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá experimentálním návrhem, realizací a testováním prototypu kapiláry vyrobenou 3D tiskem. Má za úkol seznámit čtenáře s problematikou 3D tisku týkající se výroby kapilár a zaměřit se na chemorezistivní senzory. Dále také dojde popisu s vlastnostmi mikrokontroleru Atmel Atmega2560 a jeho možnostmi v sensorové technice.

V druhé části práce je pak navržena a realizována kapilára pro předzpracování vzorků s výstupem na zařízení na měření obsahů plynů s elektrochemickým senzorem, zařízení má přitom pro řízení používat mikrokontroler Atmel Atmega2560 a musí umožňovat přenos dat na PC. U kapiláry mají být zhodnoceny možnosti jejího použití.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kapilární kolona, Separační kolona, 3D tisk, Atmega2560, MICS-6814, senzor plynů, amoniak, ethanol

ABSTRACT

This thesis is concerned with the experimental design, manufacture, and testing of a 3D printed prototype of a capillary. The aim is to introduce the reader to the issue of 3D printing related to the manufacture of capillaries and focus on chemiresist sensors. Furthermore, the features of microcontroller Atmel Atmega2560 and its applications in sensory technology will be described.

In the second part of the thesis, the capillary for sample pre-processing with an output to a gas measuring device with an electrochemical sensor is designed and produced. For the control of the device, the Atmel Atmega 2560 microcontroller is to be used and the device must enable data transfer to PC. The possible applications of the capillary are to be evaluated.

KEYWORDS

Capillary column, Separation column, 3D printing, Atmega2560, MICS-6814, gas sensor, ammonia, ethanol

HALVA, Ondřej. *Zařízení pro měření úrovně plynů s kapilárou vyrobenou 3-D tiskem* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/152490>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce Martin Adámek. Martin Adámek.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Ondřej Halva*

VUT ID studenta: *186513*

Typ práce: *Diplomová práce*

Akademický rok: *2022/23*

Téma závěrečné práce: *Zařízení pro měření úrovně plynů s kapilárou vyrobenou 3-D tiskem*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 23.5.2023

.....
Podpis autora

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Martinu Adámkovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc, osobní přístup, trpělivost a další cenné rady při zpracování závěrečné práce. Zároveň chci poděkovat panu Ing. Skácelovi za odborné rady a poskytnutí jeho 3D tiskárny, která posloužila účelům této práce. V poslední řadě chci poděkovat své rodině a přátelům za povzbuzení a slova podpory.

V Brně dne 23.5.2023

.....
podpis autora

Obsah

ÚVOD	12
1. PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE	13
1.1 SEPARAČNÍ KOLONA.....	13
1.2 PARAMETRY KAPILÁRY	15
1.2.1 Stacionární fáze	16
1.2.2 Vnitřní průměr	18
1.2.3 Délka.....	19
1.3 METODY DÁVKOVÁNÍ VZORKU	19
1.3.1 Metoda dávkování s děličem toku (Split)	20
1.3.2 Metoda dávkování bez děliče toku (splitless)	21
1.3.3 Přímá metoda dávkování (Direct).....	21
1.3.4 Metoda dávkování do kapilární kolony (On-column)	21
1.3.5 Metoda dávkování s programově zvyšovanou teplotou vypařování vzorku (PTV injection)	21
21	
2. TECHNOLOGIE 3D TISKU	22
2.1 FUSED DEPOSITION MODELING (FDM)	22
2.2 STEREOLITOGRAFIE (SLA).....	23
2.3 SELECTIVE LASER SINTERING (SLS).....	23
2.4 MULTI JET MODELLING (MJM)	24
2.5 MATERIÁLY PRO 3D TISK	25
2.5.1 Polymery	25
2.5.2 Resiny.....	26
2.5.3 Kovy	27
2.6 VÝROBA KAPILÁR 3D TISKEM.....	27
3. CHEMICKÉ SENZORY	29
3.1 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY	30
3.1.1 Vodivostní senzory (chemorezistory)	30
3.1.2 Polarografické senzory	31
3.1.3 Voltametrické senzory.....	32
3.1.4 Amperometrické senzory.....	33
3.1.5 Potenciometrické senzory	33
4. POUŽITÉ KOMPONENTY	35
4.1 MIKROKONTROLER ATMEL ATMEGA2560	35
4.1.1 UART	36
4.1.2 I ² C.....	36
4.1.3 SPI.....	37
4.1.4 Vývojová deska Arduino MEGA2560.....	37
4.2 DOTYKOVÝ DISPLEJ 2.4INCH TFT LCD SHIELD	38
4.3 SENZOR PLYNŮ MICS-6814	39
5. PROTOTYP PLANÁRNÍ KAPILÁRY	40

5.1	NÁVRH KAPILÁRY	40
5.2	KOMORA PRO UMÍSTĚNÍ SENZORU	42
5.3	REALIZACE KAPILÁRY	44
6.	ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ PLYNŮ	47
6.1	NÁVRH HARDWARU	47
6.2	NÁVRH SOFTWARE	49
6.2.1	<i>Návrh ovládacího programu</i>	50
6.2.2	<i>Návrh jednoduchého GUI</i>	52
6.3	OTESTOVÁNÍ FUNKČNOSTI ZAŘÍZENÍ	53
7.	EXPERIMENTÁLNÍ DÁVKOVAČ	57
8.	TESTOVACÍ MĚŘENÍ	61
8.1	METODIKA MĚŘENÍ	61
8.2	SLEDOVÁNÍ PRŮBĚHU MĚŘENÝCH HODNOT	63
8.3	VÝSLEDKY	65
9.	DISKUZE	68
	ZÁVĚR	69
	SEZNAM LITERATURY	70
	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	75

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	GC systém. Převzato [4].....	14
1.2	Princip separační kolony. Převzato [4].....	14
1.3	Příklad chromatografu. Převzato [4]	15
1.4	Parametry kolony [5].....	16
1.5	Injektory používané pro dávkování kapalných (vlevo) a plyných (vpravo) vzorků. Převzato [9]...	19
1.6	Metoda s děličem toku. Převzato z [9]	20
2.1	Součásti FDM tiskárny. Převzato [11]	22
2.2	Součásti SLA tiskárny. Převzato [11]	23
2.3	Součásti SLS tiskárny, Převzato [12]	24
2.4	Součásti MJM tiskárny. Převzato [16]	25
2.5	Kovová kapilára pro kapalinovou chromatografii. Převzato [27].....	28
2.6	Kapilára vyrobená technologií SLA. Převzato [28]	28
3.1	Blokové schéma chemického senzoru. Převzato z [31].....	29
3.2	Struktura TVL vodivostního senzoru. Převzato z [33].....	31
3.3	Běžná sestava pro voltametrický senzor s použitím TVL senzoru. Převzato z [31].....	32
3.4	Tříelektroodový převodník. Převzato z [31].....	33
3.5	Schéma ISFET tranzistoru. Převzato z [31]	34
4.1	Rozložení pinů u Atmegi 2560. Převzato z [37]	35
4.2	Vývojová deska Arduino MEGA 2560. Převzato z [47].....	38
4.3	Dotykový displej 2.4inch TFT LCD Shield s tužkou	39
4.4	Senzor MICS-6814. Převzato [49]	39
5.1	Základní model kapiláry	41
5.2	Průřez kapilárou	41
5.3	a) Výtisk s danými rozměry trubice b) Detail na ucpanou trubici s \varnothing 0,9 mm a průchozí trubice s \varnothing 1,0–1,2mm.....	42
5.4	Jednopatrová kapilára s přistavěnou plynovou komorou a poklopem.....	43
5.5	Test pružných hran – návrh.....	43
5.6	Test pružných hran – výsledek.....	44
5.7	Průřez komory s vypouklou úložnou hranou.....	44
5.8	Flashforge Dreamer	45
5.9	Výplň typu včelí plástve.....	45
5.10	a) Komora s trubicí b) Jednopatrová kapilára c) Dvoupatrová kapilára d) Třípatrová kapilára	46
6.1	Schéma zapojení senzoru	48
6.2	Negativní předlohy DPS pro horní vrstvu (vlevo) a spodní vrstvu (vpravo).....	48
6.3	Hotová DPS.....	49
6.4	DPS připevněná k poklopu komory	49
6.5	Vývojový diagram ovládacího programu	50
6.6	Zpráva pro vyzvání uživatele k vložení microSD karty	51
6.7	Nabídka pro zahájení měření.....	52
6.8	GUI zařízení	52
6.9	Hodnoty na zařízení za klidného stavu.....	54
6.10	Hodnoty na zařízení potom, co přijde senzor do styku amoniakem ve sklenici	54
6.11	Zařízení po vytažení senzoru ze sklenice	55
6.12	Test odezvy zařízení na amoniak	55
7.1	Uložení pro injekční stříkačky	58
7.2	Hotové dávkovače.....	58

7.3	Vývojová deska Arduino Uno (vlevo) a komponenta pro řízení krokových motorků (vpravo). Převzato [55][56]	59
8.1	Zapojení systému pro měření plynů s kapilárou	61
8.2	Použité dávkovací vybavení	62
8.3	Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro testovací komoru	63
8.4	Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro jednopatrovou kapiláru.....	64
8.5	Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro dvoupatrovou kapiláru	64
8.6	Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru.....	65
8.7	Průběh zprůměrovaných hodnot pro NH ₃ v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru...66	
8.8	Přírůstky signálů pro čidlo NH ₃ v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru	66
8.9	Průběh zprůměrovaných hodnot, pro CO v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru ...67	
8.10	Přírůstky signálů pro čidlo, CO v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru.....	67

SEZNAM TABULEK

1.1	Tabulka stacionárních fází. Převzato [7]	17
1.2	Vlastnosti stacionární fáze podle tloušťky vrstvy. Převzato [5]	18
1.3	Výčet vlastností a využití podle ID. Převzato [4]	18
1.4	Vlastnosti a doporučené aplikace podle délky kapiláry. Převzato [4]	19
1.5	Hodnoty pro množství vzorku a rozměry kolony podle jednotlivých metod. Převzato z [9]	20
2.1	Typy resinu a jejich vlastnosti. Převzato z [21]	26
5.1	Parametry výtisků	46
8.1	Parametry dávkování	63

ÚVOD

Plynová chromatografie je jedna z analytických metod využívaných při rozboru plynů, jejíž důležitou součástí jsou separační kolony. Neustále vyvíjená snaha tyto kolony zlepšovat vede k dalšímu výzkumu, který pomáhá objevovat nové způsoby jejich výroby. Jedna z nabízených a v současné době probíraných možností je právě aditivní výroba neboli 3D tisk, která má potenciál nejen výrobu složitějších a sofistikovanějších kapilár usnadnit, ale i snížit jejich náklady na výrobu, které jsou v případě běžných kapilár vyráběných z křemenného skla vysoké. [1][2]

Tato závěrečná práce se zaměřuje na problematiku výroby funkční kapiláry za pomoci technologie 3D tisku. Výběr takových technologií je široký, z toho ze současných komerčně nejdostupnějších 3D tiskových technologií se nejvíc nabízí tisk extrudovanou plastovou strunou z polymeru, tzv. filament. Tato technologie aditivní výroby právě díky svojí rozšířenosti může poskytnout určité výhody, jako jsou právě tolik požadované nízké náklady na výrobu. Nicméně výroba kapilár čistě touto technologií je stále ve fázi myšlenek a nápadů. Z toho důvodu jí je v rámci této práce věnována zvýšená pozornost, která jako pilotní experiment zjišťovala možnosti, jenž tato technologie při realizaci kapilární kolony může nabízet. [3]

Práce je rozdělena do několika částí. Následující kapitoly jsou v první řadě zaměřeny na plynovou chromatografii, přesněji řečeno popisuje jednotlivé blokové části, které dohromady vytváří systém plynového chromatografu. Součástí kapitoly je hlavně vysvětlení principu separace složek zkoumané směsi v koloně společně se seznámením základních parametrů kapiláry, jejichž správné nastavení je základním předpokladem zajištění její požadované funkce. Jsou zde popsány i záležitosti od různých metod aplikace vzorku v chemickém stádiu do kolony, způsob jeho přenášení kolonou, a nakonec detekce a zpracování do dat v elektrické podobě. Další kapitoly jsou zaměřeny na technologie 3D tisku a na dosažený výzkum pojednávajícím o výrobě kapilár 3D tiskem a uvádí výsledky a pokroky, kterých bylo v dané oblasti dosaženo využitím různých technologií aditivní výroby. V neposlední řadě jsou také popsány chemické senzory, které ve funkci čidla, zachytávají směs na výstupu kapiláry a vzorek zaznamenávají jako signál a umožňují jeho další rozbor. Posledně dojde k seznámení jednotlivých použitých komponent. Neopomenuty jsou hlavně kapitoly, které se zaměřují na samotný návrh a realizaci kolony, kde jsou popisovány kroky při navrhování kolony, a měřicího zařízení, v nichž je uveden postup použitých při jeho sestavování, postup nastavení, a nakonec otestování jeho funkčnosti. V poslední části práce je popsán postup měření, zaznamenání výsledků a jejich validace v rámci diskuze.

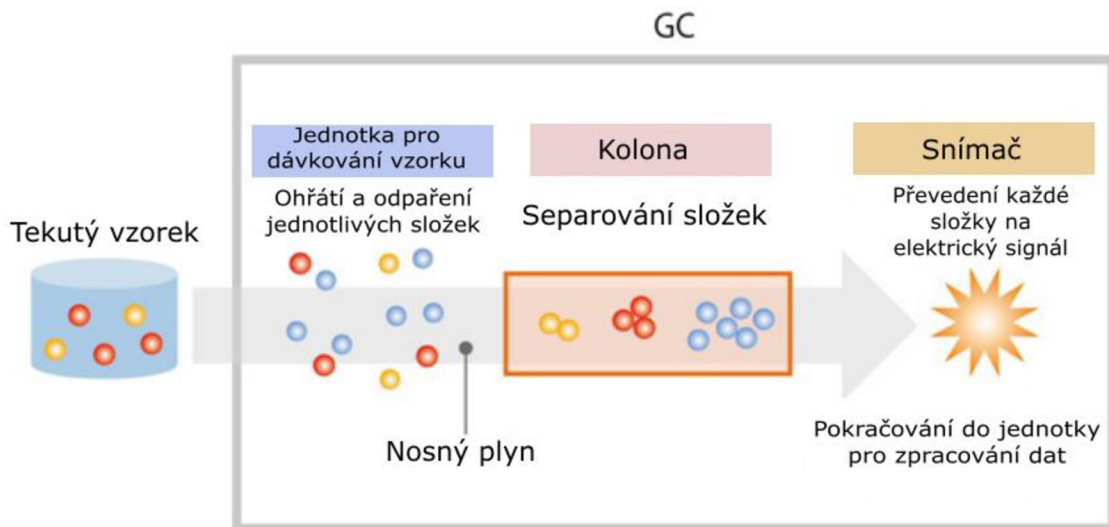
1. PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE

Plynová chromatografie (GC – gas chromatography) je jedna z analytických metod pro zjištění a rozbor plynů a jejich koncentrací. Využívá dvě heterogenní fáze – mobilní, kterou bývá inertní nosný plyn (a podle ní je taky tak označována) a funguje jako nosič tlačící analyt napříč kolonou, a stacionární, která je buď častěji tvořena vrstvou kapaliny zakotvené na inertním nosiči, anebo v méně častých případech aktivním absorbentem aplikovaným na povrchu kolony. Tuto metodou pak lze analyzovat látky, které mají dostatečný tlak syté páry, relativní molekulovou hmotnost nižší než 1000 a jsou tepelně stálé. [1]

1.1 Separační kolona

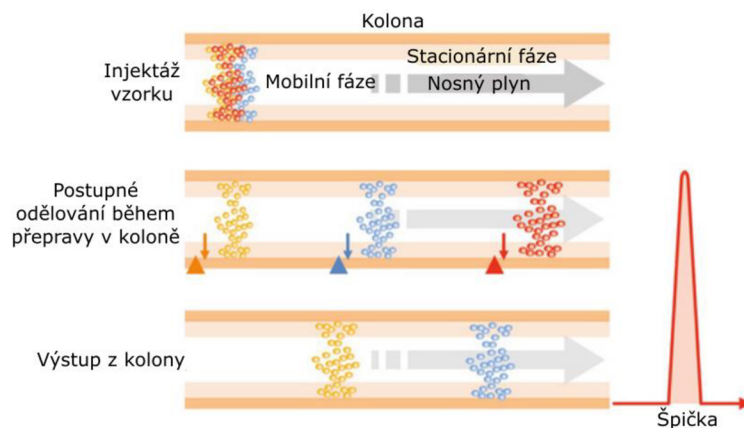
Nedílnou součástí v plynové chromatografii jsou separační kolony mající své opodstatnění coby aparát zpracovávající vzorek v analytické metodě, kterou lze použít pro analýzu vzorků plynů, kapalin a pevných látek. Existují dva typy kolon – náplňové a kapilární. Novější a víc využívané jsou kolony kapilární běžně vyráběné z křemenného skla, z počátku však bývaly náplňové dělané ze skla, nerezové oceli, mědi a hliníku. Pro účely analýzy směsi sloučenin daným GC systémem je nutné jednotlivé složky ve sloučenině separovat a kvantifikovat. Když je vzorek se směsí injektován do jednotky pro dávkování vzorku, jsou sloučeniny obsažené ve vzorku (obzvláště pokud jsou v kapalném a pevném skupenství), včetně složky rozpouštědla, ohřáty a přeměněny na výpary. K přepravě vzorku uvnitř GC systému pak napomáhá nosný plyn, který vždy proudí postupně ve směru od místa pro dávkování vzorku do separační kolony, kterou zpravidla bývá zavínutá a podlouhlá dutá trubice, a nakonec k sensoru. Zkoumané složky, které byly odpařeny v jednotce pro dávkování vzorku, jsou nosným plynem přeneseny do kolony a jakmile je směs v koloně, tak je zde separována na jednotlivé složky stacionární fází, která, coby nepohyblivý materiál uvnitř kolony, má schopnost interagovat se vzorkovými analyty a působit na ně jako brzdídlo, čímž napomáhá k jejich oddělování v koloně. Množství každé sloučeniny je poté měřeno na výstupu jednotkou zpracovávající data, tj. senzorem, jejíž účelem je převedení zaznamenaného množství sloučeniny na elektrický signál. Tyto signály jsou poté zpracovány jako data, která umožňují stanovit, z čeho se dané sloučeniny obsažené ve vzorku skládají a v jaké jsou kvantitě. [1][2]

Jak již bylo zmíněno, k separaci složek zkoumaných vzorků dochází uvnitř separační kolony, viz obrázek 1.2. Vzorek obsahující více sloučenin se dávkuje do kolony společně s nosným plynem. K separaci mezi každou složkou v koloně zde probíhá následovně – jak vzorek, tak i nosný plyn procházejí kolonou, ale rychlost pohybu jednotlivých složek uvnitř kolony se odlišuje právě v závislosti na dané látce ve sloučenině, tj. její hmotnosti, bodu varu apod.



Obrázek 1.1 GC systém. Převzato [4]

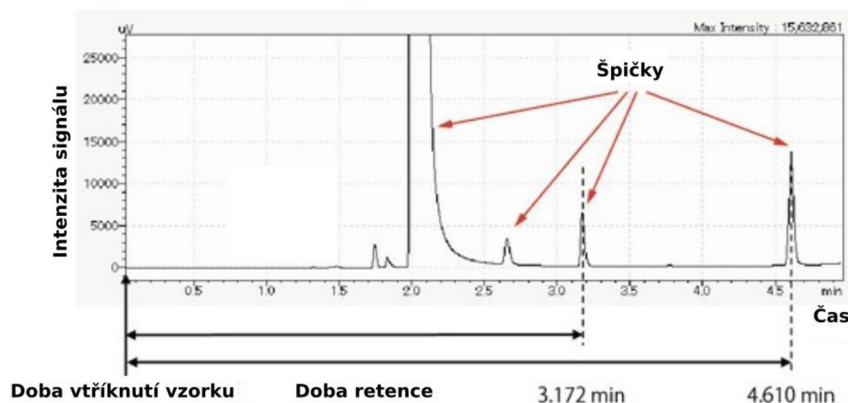
V souladu s tím i vznikají rozdíly v časech, kdy příslušné sloučeniny dostávají na výstup z kolony, kde jsou zaznamenány senzorem a převedeny na elektrický signál. Získané data ze signálů jsou potom vyneseny do grafu, kde na svislé ose jsou zobrazeny koncentrace zachycených plynů, vykresleny jako řada špiček, a na vodorovné ose uplynulý čas po nástřiku vzorku. Takto zobrazený graf s hodnotami se nazývá chromatogram. [4]



Obrázek 1.2 Princip separační kolony. Převzato [4]

Příklad výstupních dat chromatogramu je k vidění na obrázku 1.3. Na vodorovné ose máme zobrazeny doby mezi tím, kdy byly vzorky vstříknuty do systému a kdy dosáhly

sensoru. Na svislé ose se ukazuje množství zaznamenaného vzorku coby intenzitu signálu, který se na grafu zobrazují jako špičky. Doba od vstříknutí vzorku do systému do zobrazení špiček se nazývá retenční doba, která se pro každou složku může lišit a tím pádem oddělit a určit, o kterou látku se jedná.

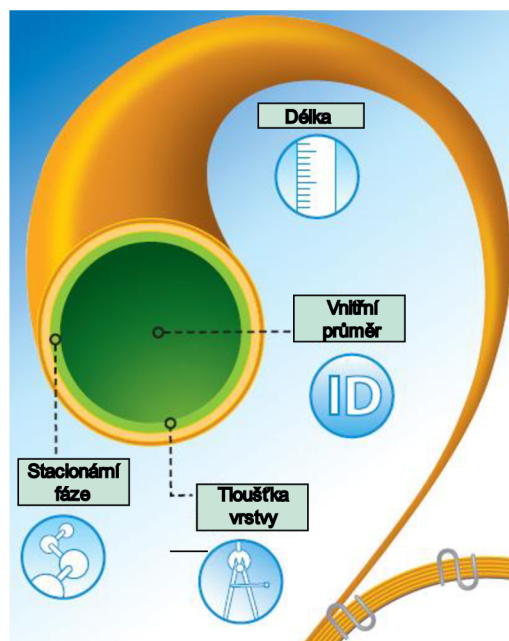


Obrázek 1.3 Příklad chromatografu. Převzato [4]

GC analýzu nelze aplikovat u všeho. Sloučeniny, které jsou vhodné pro analýzu touto metodou, musí mít jednak bod varu do 400 °C [6] a při teplotě odpařování nedochází k jejich rozkladu. Naopak nelze analyzovat sloučeniny, které se nevypařují (anorganické kovy, ionty a soli), vysoce reaktivní sloučeniny a chemicky nestabilní sloučeniny (kyselina fluorovodíková a další silné kyseliny, ozon, NO_x a jiné vysoce reaktivní sloučeniny). Dále jsou sloučeniny, které je obtížné analyzovat, např. vysoce adsorpční sloučeniny (sloučeniny obsahující karboxylovou skupinu, hydroxylovou skupinu, aminoskupinu nebo síru). [4]

1.2 Parametry kapiláry

V předchozí kapitole bylo zmíněno, že kapilára je častěji používaným typem separační kolony a tato podkapitola se bude věnovat popisováním jejich parametrů. Správný výběr parametrů kapiláry je důležitým krokem k optimalizaci separace složek v koloně. V podstatě řečeno, podle toho jak pomalu, či rychle separování složek v koloně trvá ve výsledku určuje tvar a doby špiček na chromatografu a napomáhá k jejich rozeznávání. Jednak je zapotřebí optimalizaci provést tak, aby retenční doba byla dostatečně dlouhá, takže vzdálenost mezi špičkami byla dost velká a vzorky byly mezi sebou snadno odlišit. Zároveň se to však s retencí nesmí přehánět, jelikož by se špičky mohli začít protahovat a stali by se těžko rozeznatelnými. Jde tedy o určitý kompromis, kde doba retence a účinnost separace lze ovlivnit několika způsoby, jednak nastavením rozměrů samotné kapiláry jako je délka či vnitřní průměr kolony, jednak i typem použité stacionární fáze a jejím množstvím (tloušťkou). [5]



Obrázek 1.4 Parametry kolony [5]

1.2.1 Stacionární fáze

Doba retence neboli doba, kterou trvá, než se vzorek protlačí kolonou, závisí jednak na tom, jak dlouho je analyt zpomalován stacionární fází deponovanou na vnitřních stranách kapilární kolony. To je dáno dvěma faktory: prvním je typ použité fáze neboli její polarita. Čím víc se polarita stacionární fáze shoduje s polaritou analytu, tím vyšší má selektivitu. Selektivita tímto přímo souvisí se složením stacionární fáze a je určena jako míra interakce látky stacionární fáze s různými látkami zkoumaných sloučenin v koloně. Tato interakce mezi látkami, které na sebe odlišně působí prostřednictvím intermolekulárních sil, funguje jako hlavní separační mechanismus a přitahují se k sobě tím víc čím shodnější mají polaritu, čímž doba retence se zvyšuje. [6]

Výběr stacionární fáze významně ovlivňuje schopnost kolony separovat složky, je tudíž užitečný ji brát v potaz při návrhu kolony. Důležitými kritérii při výběru kromě vhodné polarity se složkami vzorku jsou dále i termální stabilita, nízká těkavost a nerozpustnost v roztoku. Některé vybrané typy stacionárních fází jsou zobrazeny v tabulce 1.1. V druhém případě, že analyty pochází ze stejné chemické třídy (např. alkoholy), tak jejich pořadí určeno podle jejich bodu varu, což potom činí výběr stacionární fáze méně rozhodující. [7]

Tabulka 1.1 Tabulka stacionárních fází. Převzato [7]

Stacionární fáze	Polarita	Obchodní název	Teplota (°C)	Typické využití
Skvalan	nepolární	Skvalan	150	Alifatický uhlovodíky s nízkým bodem varu
Apezion L	nepolární	Apezion L	300	amidy, metylester řepkového oleje, terpenoidy
Polydimethylsiloxane	lehce polární	SE-30	300–350	alkaloidy, aminokyselinové deriváty, léčiva, pesticidy, fenoly, steroidy
Fenylmethyl polysiloxane (50 % fenyl, 50 % methyl)	mírně polární	OV-17	375	alkaloidy, léčiva, pesticidy, polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly
Trifluoropropylmethyl polysiloxane (50 % trifluoropropyl, 50 % methyl)	mírně polární	OV-210	275	alkaloidy, aminokyselinové deriváty, léčiva, halogenové sloučeniny, ketony
kyanopropylphenylmethyl polysiloxane (50 % kyanopropyl, 50 % phenylmethyl)	polární	OV-225	275	nitrily, pesticidy, steroidy
Polyethyleneglykol	polární	Carbowax 20M	225	aldehydy, estery, ethery, phenoly

Co má dále přímý vliv na retenční dobu je i tloušťka stacionární fáze, která se může lišit v závislosti na tom, jaké analyty budou použity. V tabulce 1.2 jsou vypsány vlastnosti stacionární fáze podle určité tloušťky a také, v kterých případech je vhodnější zvolenou tloušťku aplikovat.

Tabulka 1.2 Vlastnosti stacionární fáze podle tloušťky vrstvy. Převzato [5]

Tloušťka	Vlastnosti	Využití
0,1 – 0,5 μm	kratší doba retence, vyšší maximální teploty, menší vzorková kapacita, vysoké rozlišení pro sloučeniny s vysokou molekulární hmotností	sloučeniny se střední nebo vysokou molekulární hmotností
1–10 μm	delší doba retence, nižší maximální teploty, vyšší vzorková kapacita, vysoké rozlišení pro těkavé látky a sloučeniny s nízkou molekulární hmotností	těkavé látky, sloučeniny s nízkou molekulární hmotností, vzorky s vysokou koncentrací

1.2.2 Vnitřní průměr

U volby vnitřního průměru (ID = Inner diameter) kolony platí, že se zvyšujícím ID kolony se snižuje účinnost kapiláry separovat složky vzorku. Určující je zde opět to, čím je analyt, jelikož s menším průměrem lze analyzovat i komplexnější vzorky. Výčet vlastností a využití pro odlišné meze ID jsou zobrazeny v tabulce 1.3. V současné době jsou široce rozšířené kapiláry s ID = 0,20 – 0,53 mm. [2]

Tabulka 1.3 Výčet vlastností a využití podle ID. Převzato [4]

Vnitřní průměr	Vlastnosti	Využití
0,15 – 0,18 mm	nejvyšší účinnost, kratší doba analýzy, menší vzorková kapacita,	vzorky s vysokou mírou komplexity, rychlá GC, dávkování s děličem toku
0,25 – 0,32 mm	vysoká účinnost, dobrá výkonnost vůči době analýzy a vzorkové kapacitě	komplexní vzorky, široký rozsah koncentrace, dávkování s děličem toku, bez děliče, přímá a do kolony
0,53 mm	dobrá účinnost, delší doba analýzy, vyšší vzorková kapacita	analýza čirosti, dávkování s děličem toku, bez děliče, přímá a do kolony

1.2.3 Délka

Kapiláry pro plynovou chromatografii jsou k dostání v různých délkách, běžně však v rozmezí 10–60 m. Kapiláry s větší délkou zajišťují lepší separaci složek v koloně, avšak na úkor zvýšené době analýzy a jejich ceně. Vlastnosti a doporučené aplikace podle délky kapiláry jsou možné k vidění v tabulce 1.4.[2]

Tabulka 1.4 Vlastnosti a doporučené aplikace podle délky kapiláry. Převzato [4]

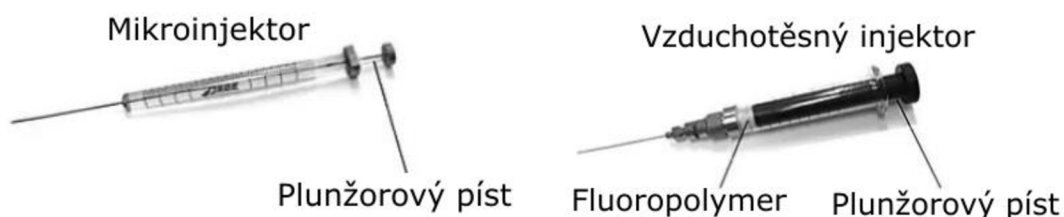
Tloušťka	Vlastnosti	Využití
5–15 m	dobrá účinnost, krátká doba analýzy	vzorky s menším množstvím sloučenin
20–30 m	lepší účinnost, průměrná doba analýzy	vzorky s vyšší mírou komplexity
50–150 m	nejlepší účinnost, dlouhá doba analýzy	vzorky s nejvyšší mírou komplexity

1.3 Metody dávkování vzorku

Metod dávkování vzorku v analýzách s použitím kapilárních kolon je několik. Lze je rozdělit na:

- Dávkování za tepla (s děličem toku, bez děliče toku a přímá);
- Dávkování za studena (dávkování do kapilární kolony a PTV).

Pro dávkování vzorků do GC systému se buď použije mikroinjektor pro tekuté vzorky, anebo vzduchotěsný injektor pro plynné vzorky, které jsou zobrazeny na obrázku 1.5. V tabulce 1.5 jsou vypsány běžné hodnoty pro množství vzorku a rozměry kolony podle jednotlivých metod. [8]



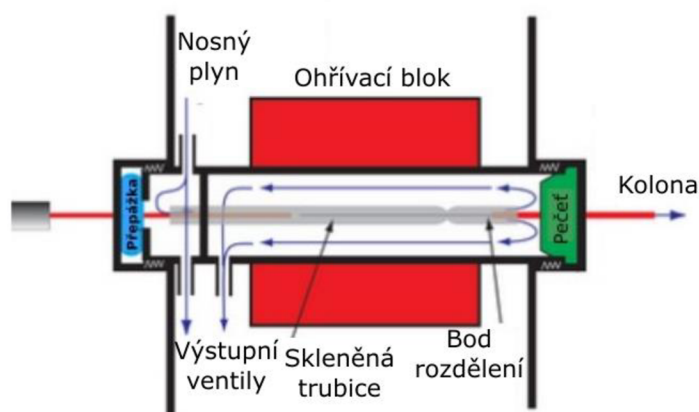
Obrázek 1.5 Injektory používané pro dávkování kapalných (vlevo) a plynných (vpravo) vzorků. Převzato [9]

Tabulka 1.5 Hodnoty pro množství vzorku a rozměry kolony podle jednotlivých metod. Převzato z [9]

Metoda dávkování	Dávkování za tepla			Dávkování za studena	
	S děličem	Bez děliče	Přímá	Do kapilární kolony	PTV
Tekutý vzorek	ano	ano	ano	ano	ano
Plynný vzorek	ano	-	ano	-	-
Množství vzorku	LC: 2 μ l GC: 1ml	2 μ l	LC: 2 μ l GC: 0,5ml	0,5 – 2 μ l	1–8 μ l
Parametry kolony	bez omezení na vnitřní průměr nebo délku	vnitřní průměr 0,25 mm	vnitřní průměr mezi 0,25 a 0,53 mm	vnitřní průměr 0,53 mm a délka 30 m	bez omezení na vnitřní průměr nebo délku

1.3.1 Metoda dávkování s děličem toku (Split)

Jedná z nejrozšířenější dávkovacích metod v analýze kapilárních kolon, která umožňuje analýzu s vysokou separací, jelikož je možné optimálně nastavit průtok kolonou pro separaci. Analýzu lze provádět v širokém rozmezí koncentrací, od střední po vysokou. Vzorek je zde přes gumovou přepážku přemístěn do skleněné tubičky v mikrolitrovém injektoru, do které proudí i nosný plyn. Ve skleněné trubičce jsou potom smíchány, na jejichž konci se rozdělí, takže velmi malá část vzorku namíchaného s plynem, obvykle kolem 0,1 – 10 %, putuje do kolony, zatímco zbytek je vyváděn ventilem ven ze systému. Popis dávkovače lze vidět na obrázku 1.6. [7][8]



Obrázek 1.6 Metoda s děličem toku. Převzato z [9]

1.3.2 Metoda dávkování bez děliče toku (splitless)

Tato metoda se používá pro vzorky s nízkou koncentrací, které vyžadují vyšší citlivost, než jakou může poskytnout metoda bez děliče toku. Jedná se relativně o omezenou metodu analýzy z hlediska použitelných složek, proto se používá především pro stopovou analýzu (několik desítek ppm nebo méně). U této metody se vyváděcí ventil uzavře, takže všechny vzorek i s nosným plynem vstupují dál do kolony. Udržováním teploty kolony zhruba 20–25 °C pod bodem varu rozpouštědla umožňuje rozpouštědlu, aby zkondenzovalo na vstupu do kapilární kolony, čímž vzniká bariéra, která zachycuje rozpuštěné látky. Po nahromadění rozpuštěných látek se teplota kolony opět zvedne a separace tím začíná. Doba od injektáže vzorku do kolony až do opětovného otevření vyváděcího ventilu se nazývá vzorkovací doba. Vzorky, které nejsou v této době injektovány, jsou eliminovány. Tuto metodu není vhodné použít pro analýzu vzorků plynů a vzorků rozpouštědel s nízkým bodem varu. [8][9]

1.3.3 Přímá metoda dávkování (Direct)

U této metody je dávkovací port připojen ke WBC koloně s vnitřním průměrem alespoň 0,45 mm. Stejně jako u předchozí metody je i zde téměř veškerý injektovaný vzorek dávkován do kolony. [8][9]

1.3.4 Metoda dávkování do kapilární kolony (On-column)

Jedná se o metodu GC analýzy s minimální pyrolýzou vzorku, vhodnou pro vzorky s nízkou koncentrací měřených složek (s koncentrací přibližně 200 ppm nebo méně na složku určenou k analýze). Při této metodě se vzorek dávkuje vložením jehly injektoru přímo do kolony za normálních teplot, tj. bez zahřátí a odpařování. Dávkované složky jsou teprve až přímým zahříváním kapilární kolony odpařovány v ní. Přímým dávkováním vzorku přímo do kolony vede k tomu, že se kolona špiní a je proto nutná její pravidelná údržba. [8][9]

1.3.5 Metoda dávkování s programově zvyšovanou teplotou vypařování vzorku (PTV injection)

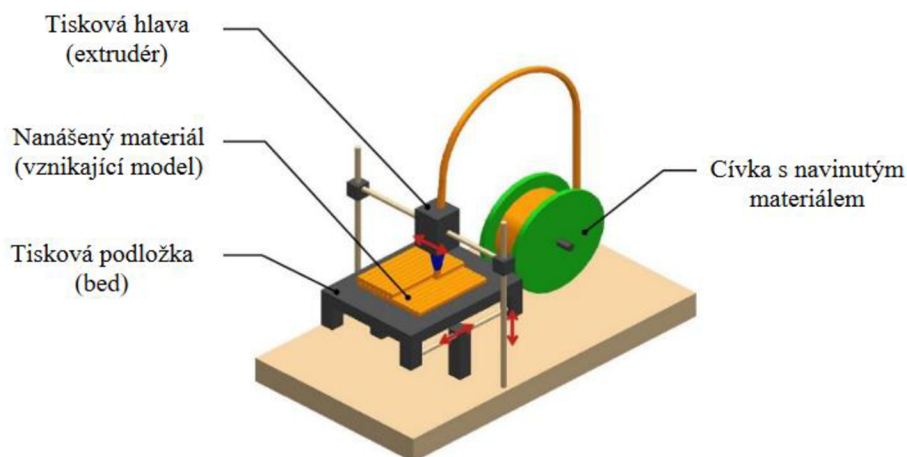
Při této metodě dávkování je teplota dávkovacího portu udržována pod bodem varu rozpouštědla injektovaného vzorku. Teprve po injektáži vzorku se teplota dávkovacího portu rychle zahřeje, což vede odpaření analytu. Změny ve složení v důsledku zahřívání složek, které zbyly v hrotu jehly dávkovače jsou minimální, takže je to vhodné pro analýzu sloučenin, které jsou tepelně nestabilní a náchylné k degradaci. Při této metodě analýzy se kolona příliš neznečistí ani při analýze vzorků obsahujících mnoho relativně netěkavých složek. Velkoobjemové injektáže (LVI) lze provádět pomocí GC systému vybaveným elektronickým regulátorem průtoku pro řízení míry průtoku nosného plynu. [8]

2. TECHNOLOGIE 3D TISKU

Technologie 3D tisku představuje typ výrobní technologie, při kterém požadovaný výrobek vzniká opakovaným přidáváním tiskového materiálu po jednotlivých vrstvách tenké avšak stále tloušťky a které se postupně, ať už tavením, lepením či vytvrzováním, vzájemně spojují. Z toho důvodu se tato technologie taky někdy označuje jako aditivní výroba (AM – Additive manufacturing). Výsledkem je potom hmatatelný objekt, vytvořený na základě 3D digitálního modelu, vyrobený s použitím jedné mnoha technik a materiálu na výrobu. Sortiment metod a typů materiálů používaných pro 3D tisk, co se do počtů týče, nelze již teď nazvat jinak, než že je velice rozsáhlým, byť se jedná o relativně novou technologii a neustále se rozrůstá dál. Následující kapitole práce se budou podrobněji věnovat pouze některým vybraným druhům metod a materiálu. Voleny byly jednak na základě svoji rozšířenosti, ale i na základě své relevantnosti týkající se rámce této práce. V poslední kapitole se pak zaměřuje na dosavadní výzkum zabývající se problematikou výroby kapilár 3D tiskem. [10]

2.1 Fused deposition modeling (FDM)

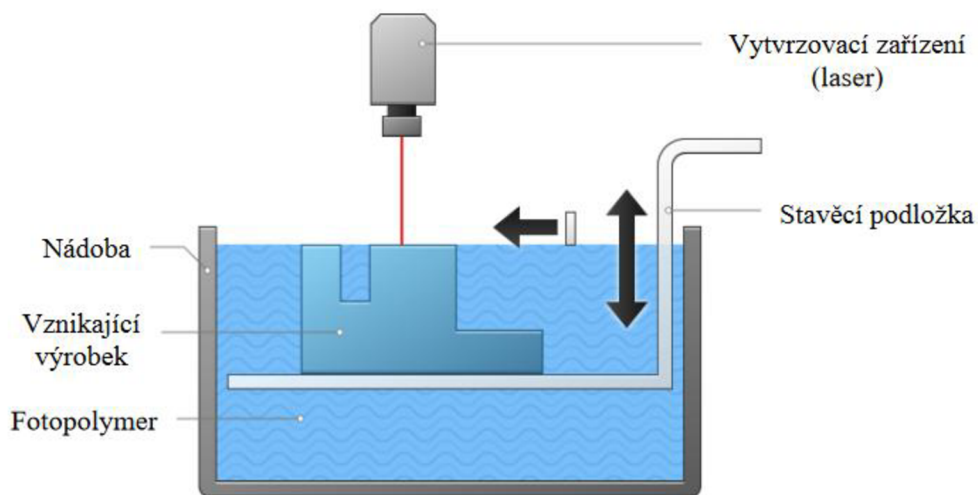
V současné době asi nejznámější typ technologie 3D tisku je technologie FDM, případně i FFF (Fused filament fabrication). Jedná se o technologii, která má prvenství s ohledem na rozšířenost a dostupnost. Hlavním používaným materiálem je zde roztavený plast, který je postupně nanášen vrstva po vrstvě. Tento materiál bývá ve formě struny, tzv. filamentu, namotané na cívce o průměru 1,75 mm. K nanášení jednotlivých tiskových vrstev slouží tisková hlava neboli extruder. Výtisky udělané touto metodou AM mívají na sobě patrné tiskové vrstvy a jejich výška se při běžně používané trysce o průměru 0,4 mm, pohybuje v rozmezí 0,05 – 0,3 mm. Z hlediska kinematiky ve 3D prostoru je lze rozdělit na kartézskou, deltu a polar. [3]



Obrázek 2.1 Součásti FDM tiskárny. Převzato [11]

2.2 Stereolitografie (SLA)

Stereolitografie (SLA) je technologie založená na principu vytvrzování pryskyřice pomocí UV záření z laseru. Tisk probíhá tím způsobem, že se podložka o výšku jedné vrstvy posune ve svislé ose směrem dolů, takže je ponořena do kádinky s fotopolymerem. Polymer je laserem potom následně ozářen ve vodorovné rovině v místě budoucích kontur tisknutého modelu a proběhne tak vytvrzení na požadovaných místech. Stavba výtisku takto potom následně probíhá vrstva po vrstvě, s typickou tloušťkou 0,025 – 0,5 mm, až do plného vytvoření modelu. Na rozdíl od výtisků vyrobené s pomocí FDM jsou výtisky vyrobené technologií SLA hladké, detailní, bez patrných vrstev materiálu a s dobrou přesností 0,05–0,2 mm na 100 mm délky modelu. Díky této přednosti vyrábění výrobků o malých rozměrech lze SLA uplatnit např. pro přesné lití v uměleckém slévárnictví. Nevýhodou však naopak může být menší tisková plocha a toxicita pryskyřice, u které je zapotřebí se během výtisku vyhýbat tak, aby nedošlo kontaktu s pokožkou či ke vdechováním výparů. [3][11][12]



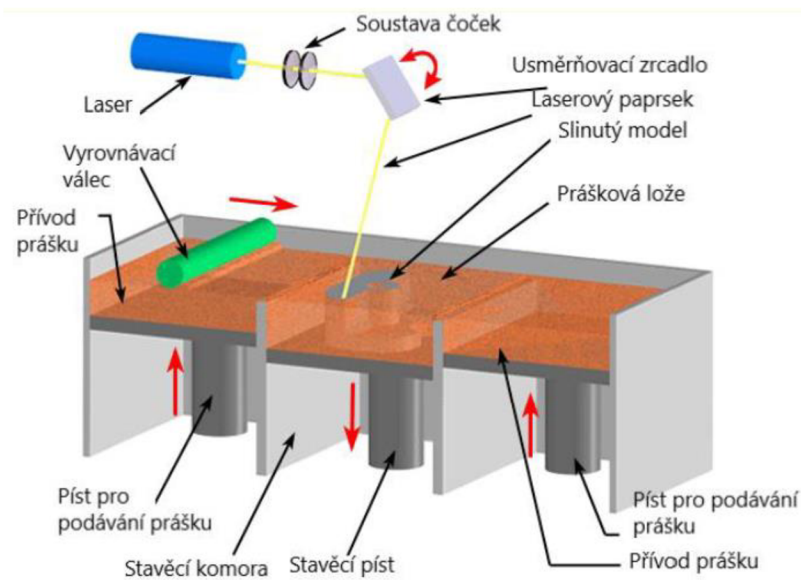
Obrázek 2.2 Součásti SLA tiskárny. Převzato [11]

2.3 Selective laser sintering (SLS)

Selective laser sintering (SLS) technologie je založená na principu sintrování (spékání) práškového materiálu s použitím vysoce výkonného CO₂ laseru v atmosféře inertního plynu (dusíku) kvůli zamezení oxidace. Proces výroby na začátku vypadá tak, že se válečkem nanese ze zásobníku tenká vrstva jemného práškového materiálu s částicemi o velikosti 20 –100 μm na podložku. Následně pak laser prášek zahřeje na teplotu tání v místě budoucích kontur výsledného modelu, čímž dojde k jeho zapečení. Přitom je důležitý dbát na to, aby parametry laseru, jako třeba intenzita, byly adekvátně nastaveny a nedocházelo ke spékání prášku mimo oblast definované geometrie modelu. Při tomto

procesu se nespečený prášek chová jako přirozená podpora pro položení další vrstvy, a tudíž není zapotřebí přidaných podpor navíc. Podložka se potom posouvá dolů o tloušťku jedné vrstvy a proces se opakuje až do dokončení tištěného modelu. Posledním krokem je pak posypání práškem, aby výtisk rovnoměrně ochladil a post-procesingová povrchová úprava. Výhoda této technologie je možnost realizovat velké a komplexní návrhy či možnost opětovného použití přebytečného materiálu. Nevýhodou jsou naopak náklady na pořízení, provoz, údržbu a porovitost povrchu modelu. [11][12]

Podobný způsob a materiály užívá i podobně nazvaná Technologie SLM (Selective laser melting), s tím rozdílem, že tato technologie výhradně pracuje s kovovými materiály a propojování je zde realizováno ohřátím materiálu až do bodu tavení, kde dojde k jeho spojení. [13]



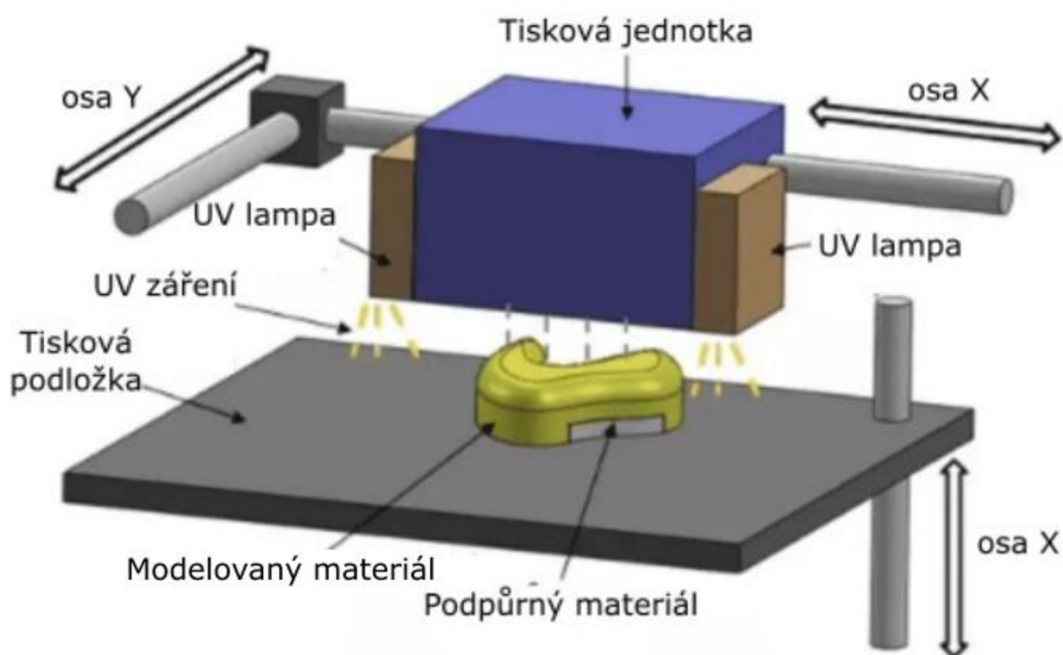
Obrázek 2.3 Součásti SLS tiskárny, Převzato [12]

2.4 Multi jet modelling (MJM)

Podobně jako u SLA, princip MJM (také známé jako Polyjet) spočívá ve využití procesu polymerizace pryskyřice, kdy se vlivem UV záření vytváří pevné vazby mezi řetězci molekul, díky čemuž se tvoří se polymery, které pak vrstvu po vrstvě vytváří 3D výtisk. Tak jako u kancelářských tiskáren, je tiskový materiál zde uložen v kazetách. Při zahájení tisku je materiál roz distribuován do tiskové jednotky, která obsahuje několik tiskových hlav, každou řízenou počítačem. Materiál jen na tiskovou podložku rozstříkovan skrze miniaturní obvody nacházející se v těchto hlavách. Během tohoto procesu zároveň svítí UV rozmístěné po stranách tiskové jednotky. Jelikož se jednotka během tisku neustále pohybuje ze strany na stranu, dochází tak těmito bočními UV lampami k okamžitému osvětlení a vytvrzení vstříknutého materiálu, což přispívá k tomu, materiál není zapotřebí

dodatečně vytvrzovat po dokončení tisku. Tuto technologii lze použít pro rychlé návrhy dílů pro tzv. nevyrobitelné tvary s přesností 0,014 – 0,027 mm na 25 mm délky. Nevýhodou jsou opět vysoké náklady na pořízení a omezený výběr tiskových materiálů.

Velice podobný této technologii je MJF (multi jet fusion), uplatňující podobné procesy a materiály, akorát odlišný tím, že MJF může pouze využít maximálně dvě tiskové hlavy, zatímco u MJM tohle číslo může být vyšší. [14][15][16]



Obrázek 2.4 Součásti MJM tiskárny. Převzato [16]

2.5 Materiály pro 3D tisk

Volba materiálu závisí hlavně na technologii zvolené pro tisk modelu. Materiály pro 3D tisk mohou mít různý složení, ať jako plast, sklo, kov, tekutina apod. Nejrozšířenějšími a nejpoužívanějšími typem tiskového materiálu jsou plasty, které lze sehnat buď ve formě struny (filament), anebo granulátu. Dále jsou pak resiny – fotocitlivé pryskyřice tuhnoucí po ozáření UV zářením. Zajímavosti pak mohou být materiály kovové, které umožňují nahradit práci s kovy 3D tiskem. Většinou bývají k dostání ve formě prášku. [12][17]

2.5.1 Polymery

Polymery neboli plasty jsou látky tvořené makromolekulárními řetězci. Podle jejich chování za zvýšené teploty je lze rozdělit na termoplasty a termosety (reaktoplasty). Pokud u termoplastů dojde k nárůstu teploty, tak se stávají plastickými, což je potom umožňuje tvarovat a opracovávat, dokud po vychladnutí opět neztuhnou. Tyto plasty

mají lineární a rozvětvenou makromolekulární strukturu. V případě termosetů dochází k tvarování při výrobě a po zatuhnutí ztrácí svoji plastičnost na trvalo, takže při opětovném ohřátí jej nelze znovu tvarovat. V těchto plastech jsou makromolekulární řetězce zesíťované. Z toho důvodu nejsou termosety moc vhodné pro použití v FDM technologií, kde užívá se výhradně termoplastových filamentů.[18][19]

Neznámějšími polymery pro 3D tisk jsou například PLA (kyselina polyléčná), ABS (Akrylonitrilbutadienstyren) anebo PET-G (Polyethylentereftalát – glykol) a spousta dalších jiných filamentů. Filament lze použít u kterékoliv FDM tiskárny bez ohledu na výrobce. [17]

2.5.2 Resiny

Resiny jsou používány jako tiskový materiál pro 3D tisk technologie SLA. Jedná se vesměs o fotocitlivý materiál z přírodní pryskyřice spadající pod UV zářením tuhnoucí fotopolymery. Na rozdíl od běžných filamentů, je důležité dbát na to, aby vlnová délka resinu byla kompatibilní s rozsahem vlnových délek tiskárny. Skladbu resinu lze rozdělit do tří hlavních složek. První je jádro pryskyřice, které je tvořeno oligomery a monomery. Další složkou jsou potom fotoiniciátory, což jsou molekuly, které reagují na ozařování UV světlem a způsobují jeho vytvrzení. Proto je třeba dbát na správné skladování, jelikož i u slunečního záření se může stát, že se resin začne nechtěně vytvrzovat. Poslední složkou jsou pak přísady (pigmenty, barvy apod), které mění vzhled tisku. Typů resinů existuje několik, každý má svoje specifické vlastnosti. Výčet těchto vlastností je k vidění v tabulce 2.1. [3][20]

Tabulka 2.1 Typy resinu a jejich vlastnosti. Převzato z [21]

Typ materiálu	Vlastnosti
Standartní resin	hladký povrch, hodně detailů, křehký, nevhodný pro mechanické části
Čirý resin	poloprůhledný, může se stát téměř plně průhledným po následném zpracování
Odlévací resin	hodně detailní, skvělý pro přípravu odlévacích forem, malé až žádné zbytky po vypálení resinu
Tvrdé a odolné resiny	podobné ABS nebo PP materiálům, částečně pružné, vhodné pro mechanické části, nízká odolnost vůči vysokým teplotám
Žárovzdorné resiny	odolné vůči vysokým teplotám, používané pro injekční formy, drahé
Biokompatibilní resiny	Netoxické, vhodné pro výrobu dentálních implantátů, odolné proti otěru, drahé
Flexibilní resiny	podobné gumě (tvrdost 70 A), nižší rozlišení detailů tištěných částí

2.5.3 Kovy

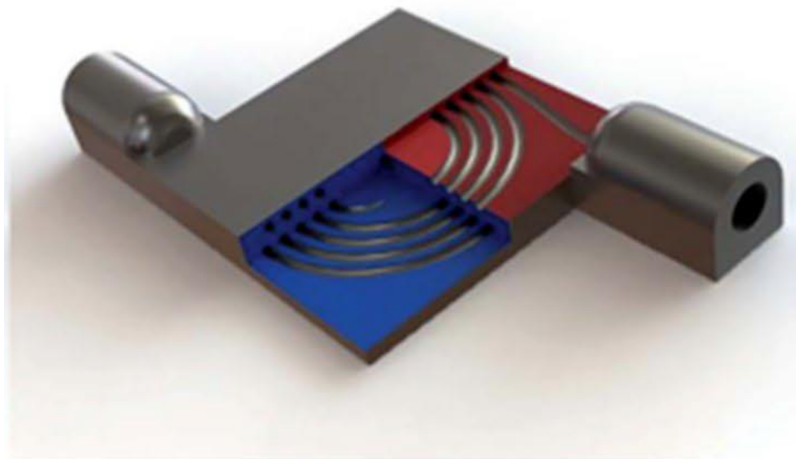
Kovové materiály bývají k dostání buď jako filameny (kombinace polymeru a kovového prášku) anebo jen ve formě prášku. Uplatnit ho lze hlavně při výrobě dílů, kde běžnou techniku obrábění nelze uplatnit, zvláště jedná-li se o úsporu materiálu, zvýšení efektivity výroby a vytváření dílů s vnitřními strukturami. [22]

Nejčastější uplatnění má tento materiál ve formě prášku, např. u technologie SLS, kdy je nanesen na pracovní podložku a následně spečen paprskem laseru v požadovaných konturách tisknutého modelu. Naopak polymerové struny s kovovým práškem nalézají své uplatnění u FDM technologie. Vytisky touto kombinací získávají kovový vzhled a lepší mechanické vlastnosti, avšak zároveň používáním těchto filamentů se zvyšuje opotřebení trysky tiskárny z důvodů zvýšené abrazivnosti způsobené kovovým práškem. Tu lze případně eliminovat použitím trysky z tvrzené oceli. Jako materiál prášku se konkrétně používají slitiny titanu, hliníku, mědi, niklu, nerezových ocelí atd. [23]

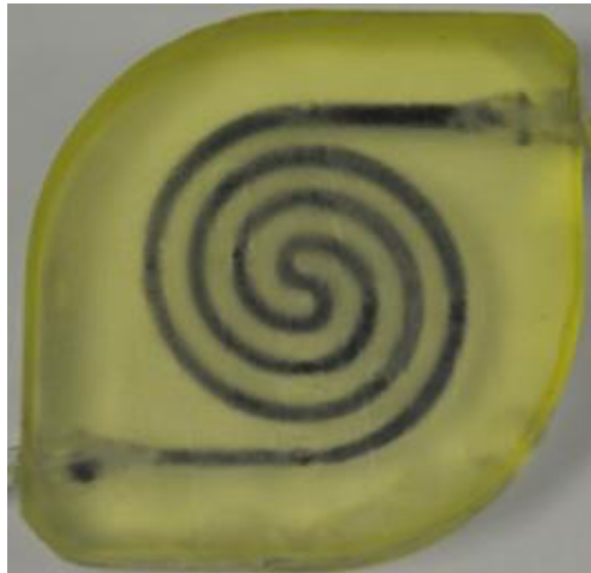
2.6 Výroba kapilár 3D tiskem

Je tendence implementovat AM mnoha oblastech výroby a výroba kapilár pro plynnou či dokonce kapalinovou chromatografii tomu není výjimkou. I když aplikace 3D tisku v oblasti chromatografie jsou stále poněkud omezené kvůli jejich rozlišení a rychlosti, díky výhodám 3D tisku se nabízí možnost vyrábět kapiláry s precizně navrženou strukturou kapilárních tunýlků. Vývoj jde stále dopředu a 3D tiskárny se každým rokem stávají cenově dostupnějšími a jejich rozlišení, rychlost a flexibilita materiálu, i když omezené, jsou neustále zlepšovány. Tím pádem prokáže-li se spolehlivá funkčnost kapilár vyrobených 3D tiskem, mohlo by to potenciálně mít za následek výrazné zlepšení vlastností kapilár s ohledem na poměr cena-výkon a snížit tak nároky na pořizovací cenu, provoz a údržbu kapilár, jelikož, i když se vezme v úvahu pořizovací cena 3D tiskáren, samotné provozní a pořizovací náklady u AM výrobků, zejména u FDM, jako jsou tiskové materiály, tak v porovnání s kapilárami běžně vyráběných z taveného křemenně, které jsou drahé a mají tendenci se lámat a drolit, by mohli být cenově odlišné a výhodnější. [24][25]

Schopnost aditivní výroby obecně realizovat mikroskopické, ale přesné kolony z navržených CAD modelů bylo prokázáno již v roce 2014. Bylo však evidentní, že 3D tisk má potenciál nabídnout mnoho řešení současných problémů v oblasti chromatografie, což se ve výsledku nakonec podařilo demonstrovat vytištěním kovové kapiláry vytvořenou hned s pomocí kombinace několika technologií jako byly FDM, SLA a SLM. Tato kapilára byla vytvořena pro užití ve HPLC (High pressure liquid chromatography) (viz obrázek 2.5). Dalšího úspěchu pak také bylo dosaženo u kolony tentokrát vyrobené přímo samotnou technologií SLA (viz obrázek 2.6). [26][27][28]



Obrázek 2.5 Kovová kapilára pro kapalinovou chromatografii. Převzato [27]

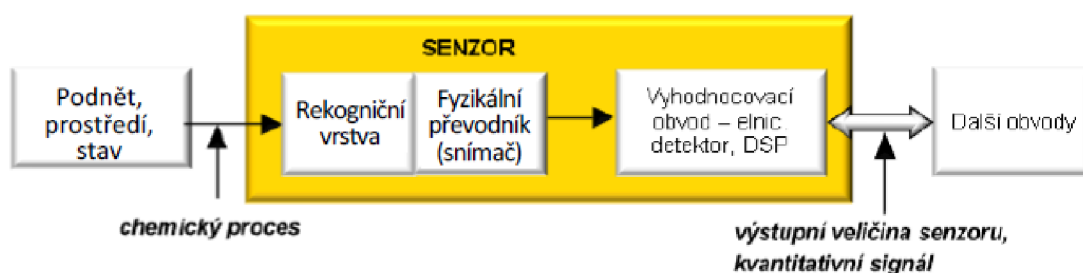


Obrázek 2.6 Kapilára vyrobená technologií SLA. Převzato [28]

Nicméně nabízí se však otázka, zda je možné takovou výrobu kapiláry je možné provést i těmi nejlevnějšími a běžnějšími prostředky, které 3D tisk nabízí. Některý výzkum naznačuje, že kromě technologie SLA (resin) je možné vyrobit komplexní 3D mikrostruktury i jen s pomocí samotných technologií FDM, SLS a MJM. Z toho nejlepší kompromis mezi vlastnostmi povrchu a rozlišením tisku nabízí právě tisk pomocí SLA anebo FDM. Do současné doby však nebyl proveden další výzkum pojednávající o všech výhodách a nevýhodách tisku kapilár pouze technologií FDM, a tak je v rámci této práce pozornost věnována právě návrhu, tisku a ověření vlastností kapiláry tímto komerčně nejrozšířenějším typem 3D technologie.[29]

3. CHEMICKÉ SENZORY

Chemický senzor schopný detekovat plyny je důležitou součástí pro měření a snímání údajů, dat a informací GC systémů. Je tvořen několika funkčními částmi. Vstupním blokem měřicího řetězce zpracovávající data, ve kterém je senzor v přímém kontaktu se vstupní měřenou veličinou, v tomto případě chemickou veličinou, je aktivní vrstva (neboli sensorový element). Ta má za úkol zaznamenat přítomnost analytu v ovzduší a reagovat na něj chemickou či fyzikální změnou. Po této interakci s analytem, kdy tedy dochází ke změně chemického složení aktivní vrstvy, je tato změna detekována zpracována fyzikálním převodníkem, který funguje jako snímač signálu v senzoru, jehož výstupem je nakonec informace ve formě elektrické veličiny. Senzor tedy snímá a reaguje na látku v ovzduší a ten na měřenou veličinu reaguje změnou svých elektrických parametrů a je dále zpracováván vyhodnocovacím obvodem. Z tohoto obvodu potom vystupuje kvantitativní signál, většinou v podobě elektrického proudu, odporu či měkkého napěťového signálu, a ten je pak určen k dalšímu zpracování. Blokové uspořádání chemického senzoru je znázorněno na obrázku 4.1.[30][31]



Obrázek 3.1 Blokové schéma chemického senzoru. Převzato z [31]

Chemické senzory mívají několik parametrů, které je třeba brát v úvahu. Jedním takovým důležitým parametrem selektivity, též uváděn jako koeficient selektivity. Koeficient selektivity poskytuje míru toho, jak moc dochází k rušení měření sledovaného analytu rušivou látkou, jsou-li ve stejný koncentraci. Dalším posuzovaným parametrem je mez detekce – veličina, která udává nejmenší možnou koncentraci analytu ve vzduchu, jenž je možno ve vzorku zaznamenat. Třetím parametrem je koncentrační rozsah, který uvádí rozmezí koncentrací, mezi kterými je koncentrace analytu stanovitelná. Další neopomenutelný parametr je citlivost. Bývá udávána jako změna výstupního signálu na jednotkovou změnu koncentrace a u tohoto vyjádření je lineární odezva senzoru předpokladem. Poslední klíčový parametr, charakterizující dynamické vlastnosti senzoru, je jeho časová konstanta. [30]

Chemické senzory jsou speciální druhy senzorů a existuje jich mnoho druhů, lišící se podle typu převodu chemické veličiny na fyzikální při kontaktu s analytem. V následující podkapitole bude však pozornost hlavně věnována senzorům elektrochemickým. [31]

3.1 Elektrochemické senzory

Tyto senzory pracují na elektrochemickém principu, které jsou založeny na redukci a oxidaci. V rámci této reakce dochází ke změně potenciálu mezi aktivní a referenční elektrodou. Neelektrická veličina je elektrolytem převáděna na veličinu elektrickou a měřením se vyhodnocuje signál z elektrod. Zdrojem proudu, dodávajícím proud mezi aktivní a pomocné elektrody, je na původní hodnotu dorovnávaná změna potenciálů. Tato hodnota je v přímě úměrnosti s hodnotou koncentrace plynu. [32]

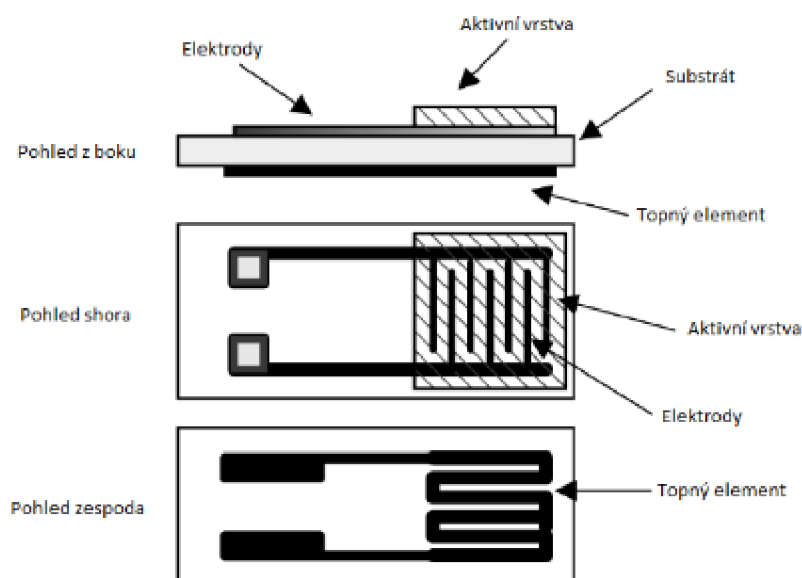
3.1.1 Vodivostní senzory (chemorezistory)

Tyto senzory řadíme mezi elektrochemické senzory s nepřímým převodem. U těchto senzorů princip funkce spočívá v tom, že při působení plynu dochází ke změně elektrické vodivosti chemicky citlivé odporové vrstvy. Vlivem chemisorpce (vznikání pevných chemických vazeb) molekul plynu nebo páry s pevnou látkou aktivní vrstvy dojde k přenosu elektronů a aktivní vrstva mění svoji vodivost, resp. klesá nebo narůstá podle toho, zda snímaný plyn odčerpává či dodává elektrony. Vodivost je závislá na koncentraci měřeného plynu. Tím pádem měřením vodivosti lze koncentraci měřeného plynu určit. [32][33]

Díky nízké pořizovací ceně, dlouhé životnosti, spolehlivosti a jednoduchému vyhodnocování jsou tyto senzory tím nejjednodušším a nejpoužívanějším typem elektrochemického senzoru. Nicméně jsou velmi náchylné vůči interferenci s ostatními plyny a mají tendenci spouštět falešné poplachu, je-li v prostorách detekováno více plynů. [33]

Na výrobu aktivních vrstev se nejčastěji využívají polovodičové oxidy, např. SnO_2 , ZnO apod. Aktivní vrstva musí navzdory vlivu atmosféry zůstat neměnná a chemicky stálá. U polovodičových oxidů nelze například přihodit nežádoucí oxidaci. Zároveň je vhodné dělat materiál pórovitý, aby kontaktní plocha a citlivost senzoru byly zvětšeny. Vrstvy těchto senzorů jsou dělaný buď za pomoci tenkovrstvé technologie, kdy se využívá tenkých vrstev malých krystalků citlivého materiálu, nebo jako tlustovrstvé (TVL), kdy se zase používá silnější porézní vrstva citlivého materiálu. [32][34]

Z těchto dvou technologií jsou levnější a běžněji užívané právě TVL vodivostní senzory (viz obrázek 3.2). Kvůli vysoké a chemické odolnosti je zde jako nosič použita korundová keramika (SiO_2). Nanášení pasty na povrch substrátu probíhá sítotiskem, tím je zajištěna její rovnoměrnost. Potom jsou nejdříve natisknuty elektrody ze zlata (Au) či platiny (Pt) a až na ně se natiskne aktivní vrstva. důležité pak je z druhé strany natisknout topný element, který je běžně realizován formou meandrů z platiny. Pasty bývají často plněny adhezivy pro lepší přilnavost k substrátu, po výpalu se tak stávají víc porézními a hrubými, což na jednu stranu může zvýšit aktivní plochu citlivé vrstvy, ale na druhou stranu zase vznikají nepřesnosti. Díky tomu jsou tyto senzory schopné detekovat vyšší koncentrace plynů. Struktura TVL senzoru je zobrazena na obrázku. [34]



Obrázek 3.2 Struktura TVL vodivostního senzoru. Převzato z [33]

3.1.2 Polarografické senzory

Jedná se o elektroanalytickou metodu měření koncentrace látek v roztoku. Tato metoda vychází z principu, že základní chemickou vlastností molekul a iontů je jejich oxidovatelnost, jinými slovy se jedná o přijímání a odevzdávání elektronu. To se provádí dvěma způsoby – buď klasicky, s pomocí redukčního (oxidačního) činidla, anebo elektrochemicky. Lze to brát tak, že redukce je způsobována elektrodou se záporným potenciálem, která elektrony dodává do molekuly, a oxidace je naopak způsobována tím, že elektroda s kladným potenciálem elektrony odebírá. Tento přenos mezi elektrodou a molekulami je zaznamenávám jako měřitelný proud. Polarografické sensory mají pro tohle svoje užití v kvalitativní a kvantitativní analýze, jako je třeba měření obsahu těžkých kovů ve vodě. [31][35]

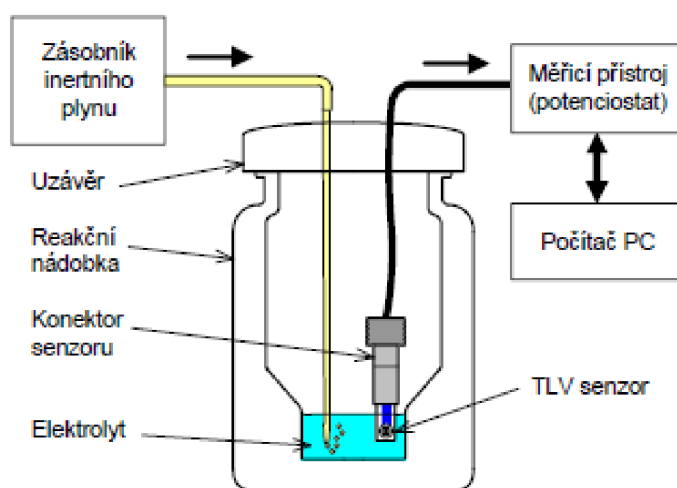
V praxi se pro účely měření používá tříelektrodevého zapojení. Ta má svoji podstatu založenou na zkoumání polarizačních napětí pracovní elektrody, jinak také označována jako indikační, na které se mění napětí a protékající proud je sledován. Potenciál této elektrody je měřen proti elektrodě referentní. Třetí elektrodou je pak ještě elektroda pomocná. [31][35]

Během měření v tomto zapojení se sleduje závislost proudu na lineárně rostoucím potenciálu vkládaném na elektrody. Proud, který je nejdřív v počátku roven či blízko nule, tak v přítomnosti depolarizátorů, což jsou látky, které reagují na povrchu pracovní elektrody po dosažení rozkladného (neboli polarizačního) napětí, začne narůstat. Jakmile se vyčerpá elektroaktivní látka z prostoru elektrody a množství vylučujících iontů a iontů přicházejících z roztoku jsou si v počtu rovný, je tento proud konstantní. Tento proud se nazývá limitní jeho velikost odpovídá koncentraci látky v roztoku, kde je řízen přísunem

depolarizátorů k elektrodě roztoku. Jako pracovní elektrody se zde uplatňují kapající či visící rtuťové kapkové elektrody. U této kapky dochází k ukápnutí a vytvoření nové, čímž pravidelně dochází k obnově povrchu elektrody, čímž si sensor zachovává vysokou citlivost a přesnost. [31][35]

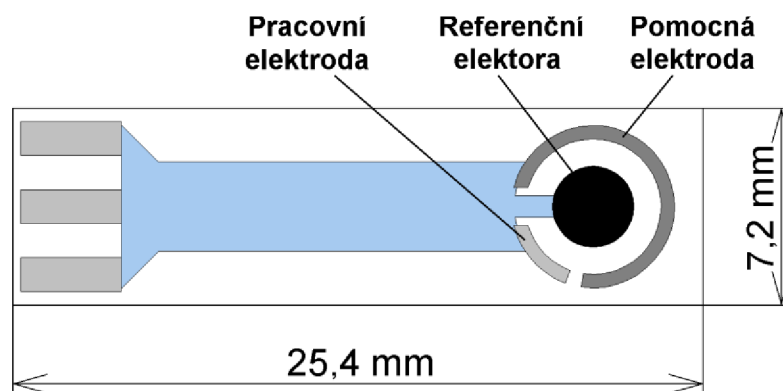
3.1.3 Voltametrické senzory

Další elektroanalytickou metodou měření koncentrace látek v roztoku je voltametrie, kde princip je založen, podobně jako u polarografie, na zjišťování potenciálu fázového rozhraní, avšak u voltametrických senzorů se využívá pevné pracovní elektrody. Způsob odezvy v přítomnosti depolarizátoru je též podobný klasické polarografii. I zde se využívá tříelektrodového zapojení, při kterém se sleduje závislost proudu protékajícího mezi standartní referentní a pracovní polarizovanou elektrodou. Referentní elektroda je v případě elektrochemických senzorů umístěna přímo na něm. Celý proces je ovládán potenciostatem a ten je řízen z počítače. Obzvláště důležité pro potenciometrii jsou potenciály mezi kovem a roztokem. Sestava pro voltametrii je typicky vybavena TVL senzorem (viz obrázek 4.3) a stejně jako v polarografii, lze ve stejnosměrné voltametrii provádět analýzu vícero látek najednou. [31]



Obrázek 3.3 Běžná sestava pro voltametrický senzor s použitím TVL senzoru. Převzato z [31]

Ve stejnosměrné voltametrii se lze setkat s cyklickou voltametrií, která je jednou ze základních stejnosměrných voltametrických technik, při níž je sledována závislost proud na potenciálu ve tvaru pily s výstupní proudovou odezvou ve formě reversibilního systému. Příkladem elektrody používaný v cyklické voltametrii může tříelektrodový převodník kruhového tvaru, který je k vidění na obrázku 4.4. Rozložení bývá obvykle následovné: pracovní elektroda je umístěna uprostřed a ve vnějším kruhu je pomocná elektroda. Referenční elektroda může být pouze malá výseč nebo mezikruží s velkou plochou. Tyto tištěné převodníky mají své užití i u amperometrických senzorů.[31]



Obrázek 3.4 Třielektrodový převodník. Převzato z [31]

3.1.4 Amperometrické senzory

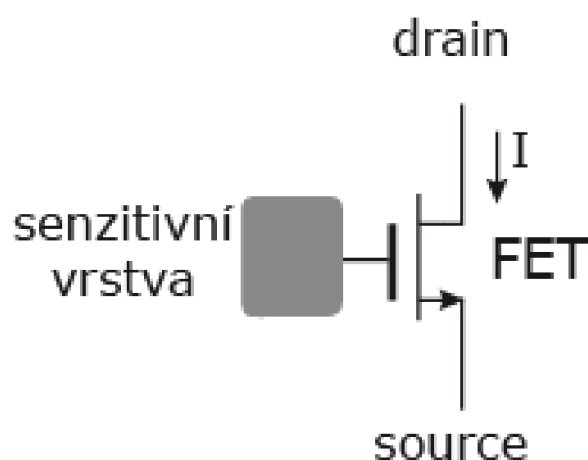
Funkce měření z pomoci amperometrických senzorů je založena na využívání dvou elektrod, z toho jedna, která má malé rozměry a je polarizovatelná, je měřicí a ta druhá pak použita jako elektroda pomocná, s velkou plochou a je nepolarizovatelná. Aby bylo zajištěno, že sledovaný analyt na pracovní elektrodě podle elektrochemické přeměně, tj. oxidaci nebo redukci, tak je na měřicí a pomocnou elektrodu přiloženo velké napětí. Vytvořený proud procházející elektrolytem mezi oběma elektrodami je přímo úměrný v závislosti na koncentraci sledované látky, které podléhá elektrochemické reakci na měřicí elektrodě. Za pomoci referenční elektrody se zajistí, že přítomný potenciál měřicí elektrody zůstává konstantní a nevykloube se proud, který prochází mezi měřicí a pomocnou elektrodou. Velikosti proudu zde zpravidla určuje difúzní transport elektroaktivní látky k elektrodě. [30][31]

Amperometrické senzory mají svoje využití zejména pro měření koncentrace anorganických plynů a jsou přitom schopné pracovat za pokojových teplot. Při udržování konstantního napětí a nastavení senzoru do vymezené proudové oblasti lze měřit proud úměrný koncentraci, tímto jsou potom získávány lineárně proudové iontové-koncentrační charakteristiky. Typickým zástupcem amperometrického membránového senzoru je např. Clarkovo kyslíkové čidlo. [30][31]

3.1.5 Potenciometrické senzory

Princip měření u potenciometrických senzorů spočívá na měření potenciálu mezi dvěma elektrodami. I zde je jedna elektroda pomocná (referenční), jejichž potenciál s ohledem na koncentraci analyzovaných iontů se nemění, a měřicí elektroda, jejichž potenciál se mění koncentrací taky mění. Závislost buď může být s navyšující koncentrací buď rostoucí, jedná-li se o elektrodu citlivou na kationty, nebo naopak je-li citlivá na anionty, tak potenciál klesá zároveň koncentrací. [30]

Potenciometrické senzory používané pro měření plynů mají konstrukci založenou na struktuře MOSFET tranzistoru. Oblastí vstupu neboli senzitivní vrstvou je zde hradlo Gate, které neobsahuje kovovou elektrodu, ale je nahrazen iontovou citlivou membránou, která při reakci vrstvy s analytem mění prahové napětí a řídí tak proud drain – source. Jedná se o tzv. iontově citlivé FET tranzistory, zkráceně ISFET (viz obrázek 3.5). Tato iontovou citlivou vrstva může být vyrobena z PVA, zvláštní kategorií jsou však i elektrody s kapalnou membránou, nejčastěji tvořena základním polymerem (např.: PVC). Další takovou kategorií elektrod jsou ještě tzv. elektrody „coated wire“. Jak lze z názvu odvodit, tyto elektrody jsou tvořeny, drátkem z inertního kovu (Pt, Au atd.), který je pokrytý polymerem obsahující vazební místa pro analyt. [31]



Obrázek 3.5 Schéma ISFET tranzistoru. Převzato z [31]

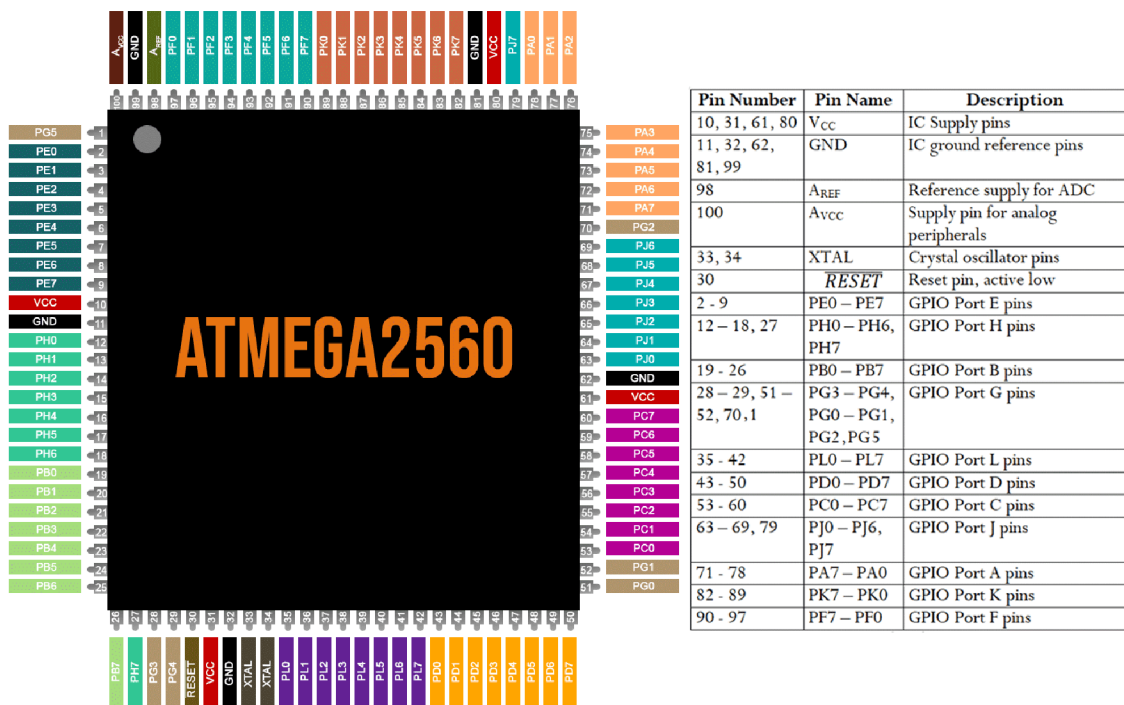
Kromě iontově citlivých FET tranzistorů (ISFET), který využívají klasické MOS struktury se, jsou v současnosti ještě k dispozici i další moderní a sériově vyráběné potenciometrické senzory založené na tranzistorech řízených polem. Ty jsou označovány jako CHEMFET (citlivé na sloučeniny nebo ionty) a ENFET (využívající biokatalyzátorů, enzymů). Tyto polem řízené tranzistory mají aktivní vrstvičku, která selektivně reaguje s analytem, umístěnou na řídicí elektrodě. Využívá se zde v podstatě stejné vrstvy jako u iontově selektivních elektrod s kapalnou membránou, i z podobnými vlastnostmi. Jejich výhodou je, že neobsahují vnitřní elektrolyt, což jim umožňuje i práci v nakloněné poloze. [30]

4. POUŽITÉ KOMPONENTY

Z hardwarového hlediska lze sestavované měřicí zařízení rozdělit na 3 části - mikrokontroler (MCU), dotykový display a senzor plynů. Následující kapitoly budou zvlášť pojednávat o těchto částech a dojde k seznámení jejich funkcí ve výsledném návrhu.

4.1 Mikrokontroler Atmel Atmega2560

Jádrum celého měřicího systému je mikrokontroler ATmega2560. Jedná se o vysokovýkonný 8bitový jednočipový počítač náležící do rodiny AVR mikrokontrolerů s pokročilou architekturou typu RISC (Reduced instruction set computer). [36]



Obrázek 4.1 Rozložení pinů u Atmegi 2560. Převzato z [37]

Výčet jeho parametrů je následovný:

- Napájecí napětí 1.8-5.5V
- 16Mz vnitřní oscilátor
- 8KB SRAM
- 256 KB paměti FLASH
- 4KB EEROM
- 86 programovatelných I/O vedení
- 12 PWM kanálů s programovatelným rozlišením 2–16 bitů

- 16 analogových kanálů 10bitovým ADC převodníkem
- SPI rozhraní
- I²C rozhraní
- 4 rozhraní UART
- Programovatelný watchdog s vlastním oscilátorem
- 2 8bitové čítače
- 4 16bitové rozšířené čítače. [36]

Jelikož je architektura AVR velice oblíbená, tak je mnoho typů vývojových prostředí a překladačů, se kterými lze toto MCU naprogramovat. Obecně je možné psát a překládat programy v jazyce C a C++ za využití softwaru jako je třeba Atmel studio. Alternativní možností je pak použití jazyka symbolických adres neboli Assembler, který sice není uživatelsky přívětivý, ale je výhodný ve využití menší paměti. [38]

Co se aplikací týče, tento mikrokontroler je vhodný a vcelku jednoduchý na naprogramování a vyhodnocení výsledku měření jako jednoduché měřicí zařízení, což je v rámci této práce požadováno. Právě díky svoji jednoduchosti v naprogramování na prostý měřič a popularitě, kde na různých internetových fórech jsou k dispozici návody, instrukce a různé rady, ho činí skvělým kandidátem na použití v nespočet aplikací coby nejen měřidlo obsahu plynů, ale případně i ostatních veličin jako teplota, vlhkost apod. Pro komunikaci s periferiemi používá různých sběrnic. [36]

4.1.1 UART

Jednou takovou komunikací je UART, zkráceně Universal Asynchronous Receiver-Transmitter a těch má čip rovnou 4. Jedná se o fyzický obvod, který čipu umožňuje sériovou komunikaci mezi zařízeními v rámci vestavěných systémů. Jeho hlavní funkce většinou spočívá v přijímání či vysílání sériových dat. V případě 2 zařízení, kde každé z nich je vybaveno UARTem, probíhá komunikace přímo mezi nimi a to tak, že jedno zařízení – sender – přijme paralelní data z mikrokontroleru a překonvertuje je na sériové data. Ty pak pošle na druhé zařízení – receiver – který si data opět zpětně převede pošle na svůj MCU. Tento typ přenosu je považován za univerzální, jelikož parametry jako rychlost přenosu dat jsou nastavitelné vývojářem, a podporuje i obousměrný přenos dat, který vyžaduje pouze 2 dráty pro připojení mezi vodiči Rx a Tx mezi oběma zařízeními. [39][40]

4.1.2 I²C

Další komunikací je I²C protokol, který je využíván pro komunikaci s přídatnými zařízeními. Tato komunikace taky vyžaduje drátové propojení pouze dvou vodičů – datový (SDA) a hodinový (SCK). U datového přenosu probíhá obousměrný přenos dat a hodinový zase pomáhá se synchronizací časování tak, aby komunikace mohla probíhat správně. V základní verzi jsou obvody adresovány 7 bitově, v rozšířený pak až 10 bitově, což jednotlivě umožňuje připojení 128 a 1024 čipů, respektive periferií, na jednu

společnou sběrnici. Veškerou komunikaci na této sběrnici kontroluje jeden MCU, tzv. master, případně i více, tzv. multi-master, zatímco ostatní ovládané obvody jsou nazývané slave, Těch opět může být jeden či více. Může se jednat o jiné IC, senzory atd. [39][41]

4.1.3 SPI

Poslední druh komunikace je SPI, neboli Serial Peripheral Interface, který je nejznámější a je dnes takřka nedílnou součástí mnoha digitálních zařízení. Funkce tohoto protokolu probíhá buď jako komunikace mezi dvěma a více MCU, anebo jako komunikace mezi MCU a jinými vstupními zařízeními. Podobně jako u I²C, i zde je použit master-slave model, který zahrnuje využití čtyř vodičů – SCLK (serial clock), kdy je jeden řídicí obvod, který generuje hodinový signál, MOSI, MISO (master output slave input, master input slave output) jako dva vodiče slouží pro obousměrnou komunikaci a SS, případně CS (slave select/chip select), což je pin pro určení řízeného zařízení. [39][42]

4.1.4 Vývojová deska Arduino MEGA2560

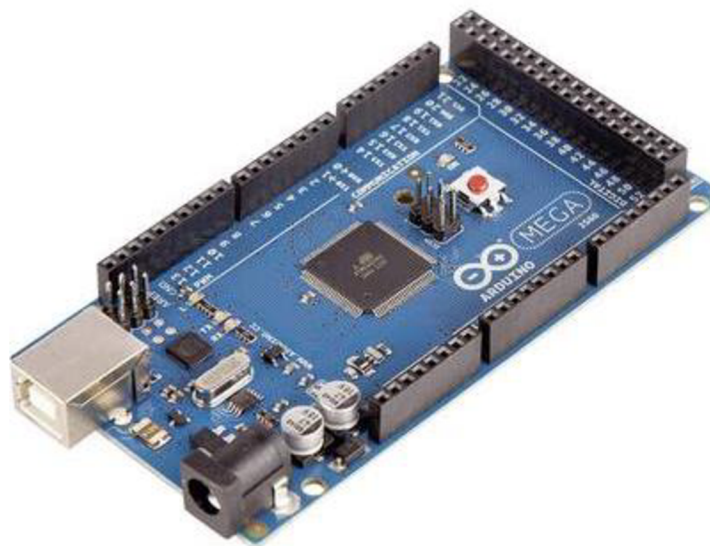
Z důvodu zachování jednoduchosti návrhu, byla v této práci použita vývojová deska Arduino MEGA2560. Tato deska má probíraný MCU v sobě již zabudovaný a není tudíž zapotřebí žádných větších úprav ohledně hardwaru. Po připojení do napájení je tedy možné ji rovnou začít programovat. Výčet ostatních parametrů desky je následující:

- napájení napětí (doporučené) 7 – 12V
- napájecí napětí (limit) 6 – 20V
- 53 I/O pinů
- pracovní napětí I/O pinů 5V
- DC proud na každý I/O pin 20mA
- DC proud pro 3,3V pin 50mA

Deska pak dále ještě disponuje portem pro USB kabel, tlačítkem pro reset, jack konektorem pro připojení externího zdroje a ICSP hlavici. Díky USB portu je možné desku s MCU snadno připojit k počítači a naprogramovat ho. Součástí tohoto je i komunikace a vypisování zpráv na monitor počítače, čímž lze získat přehled nad tím, co MCU zrovna vyhodnocuje, nebo v jaké části programu zrovna pracuje. Deska navíc umožňuje komunikaci i s jinými připojitelnými periferiemi, např. dotykovým displejem (viz kapitola níže). [43]

Vzhledem k tomu, že Arduino je open-source platforma, tak existuje nepřeberné množství softwarových nástrojů, u kterých je též možno docílit nastavení mikrokontroleru ATmega2560 k tomu, aby plnil funkci měřidla. Mezi nejzákladnější a nejrozšířenější patří vývojové prostředí Arduino IDE, které také bylo použito v rámci této práce. IDE je zkratkou pro Integrated Development Environment a tohle prostředí také podporuje jazyky C a C++ a je vhodné pro použití na operačních systémech jako

Windows, Mac OS a Linux. Dalšími oficiálními nástroji, které lze taky využít, jsou Arduino CLI a Web Editor. Neoficiálními, avšak užitečnými alternativami jsou pak VPL prostředí jako Processing, Visuino, TinkerCad atd. V těchto prostředí může kódování probíhat za pomoci grafických bloků, místo psaní kódu v textové formě, i když možnosti mohou podporovat obě. Možnost používat VPL pro programování MCU může zejména být užitečná pro uživatele, kteří s programováním začínají či s ním mají málo zkušeností. [44][45][46]



Obrázek 4.2 Vývojová deska Arduino MEGA 2560. Převzato z [47]

4.2 Dotykový displej 2.4inch TFT LCD Shield

Další součástí zařízení se z praktických důvodů stal 2,4palcový dotykový barevný LCD displej, který uživateli poskytne možnost nejen ovládat zařízení, tj. spustit a ukončit proces měření kteroukoliv chvíli, ale poskytne i možnost přehledně zobrazovat informace o stavu měření jako jsou aktuální hodnoty naměřené daným senzorem, doba měření, zapisování poznámek a další. Pro propojení s deskou MEGA 2560 byl konkrétně použit TFT displej s následujícími parametry:

- pracovní napětí 5V/3,3V
- rozlišení 320*240 pixelů
- 8bitová paralelní sběrnice
- 16bitový RGB 65K barevný displej.

Další užitečným a důležitým prvkem zařízení je vestavěná čtečka na paměťovou microSD kartu. Tohle zařízení na měření plynů poskytuje možnost zaznamenávat data ze senzoru i bez nutnosti být pevně připojený k počítači. V takovém případě je dostačující, když k napájení zařízení je zajištěno externím zdrojem přes jack konektor. Po doměření lze microSD kartu potom z displeje vysunout a zní přes počítač vyčíst data. [48]

Součástí vybavení displeje je i dotyková tužka, která uživateli umožňuje přesně na displej klikat a předcházet tam překliknutí či jakékoli jiné nadbytečné manipulaci s deskou MEGA2560 během měření, což by mohlo mít vliv na kvalitu měřených dat.



Obrázek 4.3 Dotykový displej 2.4inch TFT LCD Shield s tužkou

4.3 Senzor plynů MiCS-6814

Pro účely měření plynů byl vedoucím práce zvolen integrovaný trojsenzor MiCS-6814. Jedná se o robustní sensor založený na MOS technologii, který má v sobě zintegrovány tři na sobě nezávislé snímače plynů s membránami vyrobenými mikroobráběním, s vestavěnými topnými rezistory a citlivou vrstvou na každém z nich. Kromě tří hlavních plynů – NH_3 (amoniak), NO_2 (oxid dusičitý) a CO (oxid uhelnatý) – dokáže tento senzor zaznamenat i další plyny jako etanol, vodík, metan, propan, iso-butan. V případě, že senzor zaznamenává redukční plyny, jako CO a NH_3 , tak odpor jeho citlivých vrstev klesá. Naopak jsou-li zachyceny plyny oxidační povahy, tak odpor citlivých vrstev potom roste. Tento senzor spadá do typu inteligentních SMART senzorů, někdy nesprávně označovaných jako MEMS. [31][49]



Obrázek 4.4 Senzor MICS-6814. Převzato [49]

5. PROTOTYP PLANÁRNÍ KAPILÁRY

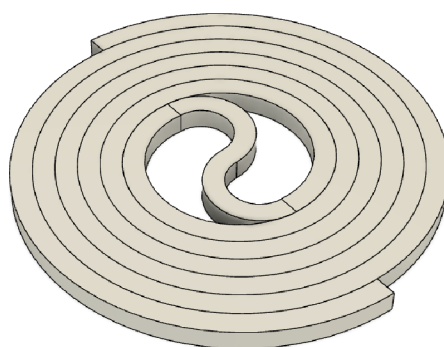
Návrh a realizace planární kapiláry pomocí 3D tisku v rámci této práce chronologicky probíhala ve dvou etapách. První etapa byla předvýrobním procesem zabývající se tvorbou samotného digitálního modelu. Pro tento účel existují různé softwarové návrhářské prostředí pro vytváření trojrozměrných modelů. Autorem práce zde byl konkrétně zvolen program Fusion 360 od firmy Autodesk, se kterou byl autor již obeznámen a umožňuje tvorbu spirálovitých 3D objektu s možností je proložit trubcovým otvorem kruhového profilu, což bylo pro splnění požadavků práce zásadní. Po vymodelování objektu a jeho exportování do adekvátního formátu pak následovala etapa druhá. Ta nejdřív spočívala v použití programu, který je kompatibilní s konkrétní tiskárnou zvolenou pro 3D tisk. Takovéto programy jsou určeny pro přípravu 3D tisku, kde byly nastaveny parametry určující kvalitu tisku jako tloušťka vrstev, typ výplně, rychlost tisku, volba podpor atd., a potom nakonec proběhlo vytištění kapiláry 3D tiskárnou.

Celkový proces vytváření nebyl zcela snadný a při tvorbě kapiláry, ať už samotném návrhu nebo realizaci, bylo nutné řešit některá úskalí. Následujících kapitoly popisují postupy, volby parametrů a nevydařené koncepty, které problematiku výroby kapiláry technologií FDM provázely od digitálního modelu až po samotné vytištění finálního prototypu použitého při měření.

5.1 Návrh kapiláry

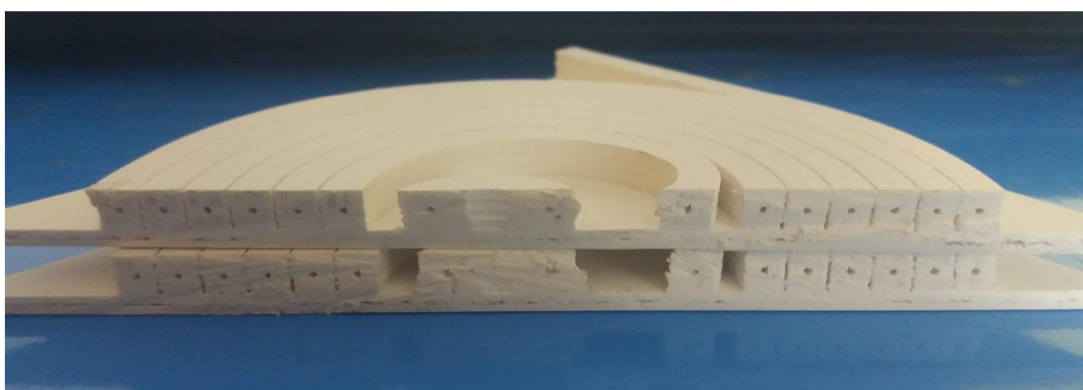
Prvním a zásadním krokem z hlediska návrhu bylo si určit, jakým způsobem má kapilára vypadat. Jako inspirace k tomu posloužily již realizované kapiláry, které byly zmíněny v kapitole 3. Kvůli omezeným rozměrům tiskových plošin u 3D tiskáren byl tvar spirály vhodným kompaktním designem, jelikož stále umožňoval výrobu kapiláry požadovaných délkách při zachování malých rozměrů modelu kapiláry. [27][28]

Návrhářském programu byly vytvořeny 2 cívky o čtvercovém průřezu 5×5 mm v rovném spirálovitému rozložení s průměrem vnitřního závitového kruhu nastaveným na 40 mm. Počet závitů byl zvolen 3 s rozkolem 10 mm od jedné hrany závitu k druhému. Mezi zavity tak byly vytvořeny 5 mm mezery. Díky volbě těchto rozměrů mohli být obě cívky vsunuty mezi sebe. Vnitřní konce cívek byly poté propojeny sekcí ve tvaru „s“ o stejném průřezu jako cívky. Tímto způsobem byl vytvořen objekt, který v pozdějších fázích návrhu tvořil základ modelu kapiláry o rozměrech zhruba 105×100 mm (viz obrázek 5.1). K tomuto návrhu byly poté dodělané sekce o délce 50 mm na každý konec modelu, sloužící jako budoucí vstupní a výstupní větve do trubice kapiláry a podpurná deska s cílem výsledný model zpevnit a předejít rozmotání či rozpadnutí cívek, v případě by se vytvořily praskliny a mezery mezi nimi.



Obrázek 5.1 Základní model kapiláry.

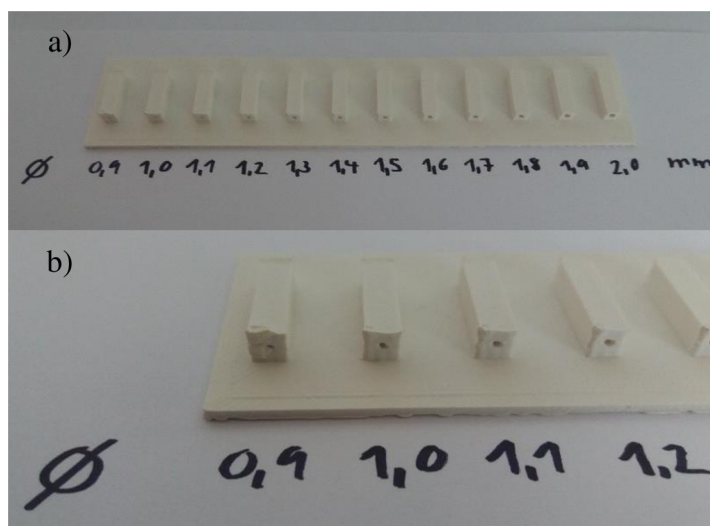
Následoval krok pro vytvoření trubice a její protažení napříč celou délkou modelu. Vzhledem k limitům technologie FDM nebylo možné zcela spolehlivě zajistit, že se trubice s vnitřním průměrem podobným jako u běžných komerčně dostupných kapilár vytiskne zcela bez závad. I s největším vnitřním průměrem, se kterým lze kapiláry z taveného křemene pořídit, tj. 0,53 mm, by u kapiláry vyrobenou FDM technologií stále hrozilo riziko propadání trubice. Prvním řešením bylo opět volit podle kapilár již vyrobených 3D tiskem, resp. zpočátku byl ID zvolen 0,9 mm. Tohle řešení však nebylo ideálním, jelikož u kapiláry vytisknutou i s tímto ID nakonec došlo k ucpání během tisku. Tato nevydařená kapilára byla pro účely rozboru rozříznuta napříč a je zobrazena na obrázku 5.2. Bylo u ní zjištěno, že kromě propadnutí trubice, došlo i k popraskání některých sekcí mezi trubicí a povrchem kapiláry. Tyto defekty mohli být zapříčiněny špatnou přilnavostí mezi materiály či tepelným smršťováním materiálu během tisku a lze jim předejít přenastavením rychlosti tisku nebo snížením rychlosti ventilátoru pro chlazení tisku. Bylo možné jim tak předejít u dalších tisků. [27][50][51]



Obrázek 5.2 Průřez kapilárou

V druhém řešení bylo tedy pro spolehlivější zjištění průchodnosti trubice vytvořeno 12 vzorků sekcí o délce 20 mm a průměrech 0,9 až 2 mm (viz obrázek 5.3). Cílem bylo zde odzkoušet a zjistit v jakém rozlišení používaná FDM tiskárna funguje a při kterém

rozsahu průměrů se trubice začnou propadat. Zatímco u trubice s průměrem 0,9 mm opět došlo k ucpaní cesty, tak naopak bylo zjištěno, že od 1 mm a větších rozměrech už k propadání nedochází. Výtiskem bylo navíc umožněno si vyzkoušet, do které z trubiček s nejmenším průměrem bylo možné vsunout jehlu od dávkovacího injektoru bez potřeby ji provrtávat. Tímto způsobem byl ID zvolen na 1,2 mm.



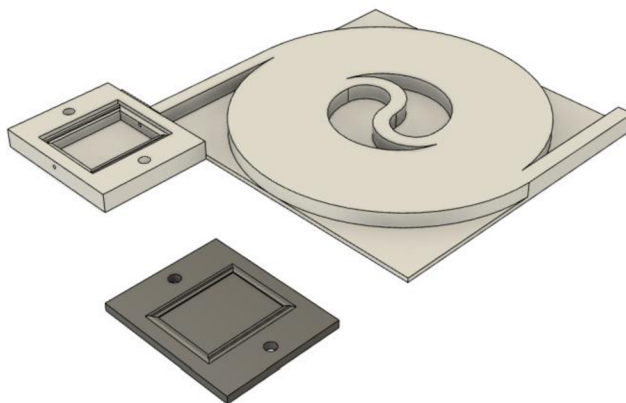
Obrázek 5.3 a) Výtisk s danými rozměry trubiček b) Detail na ucpanou trubici s \varnothing 0,9 mm a průchozí trubice s \varnothing 1,0–1,2mm

Tímto postupem byla tím pádem již navržena kapilára s jedním patrem, následovali návrhy kapilár s dvěma a třemi patry. To byly jednoduše provedeny vytvořením kopií základního modelu a následným naskládáním kopií na prvotní základní model. Tento krok byl opakován s tolika kapilárami, kolik pater bylo zapotřebí. Modely kapilár pak zbývalo jen propojit, Nyní bylo potřeba vyřešit rozměry posledního prvku a tím byly mezipatrové větve. Ty byly vytvořeny z poloviční cívky o průměru 99,987 mm, počet závitů byl nastaven na 0,5 a stoupání na 5 mm. Na základě doporučení od vedoucího, úhel náklonu mezipatrových větví neměl přesahovat 5° . Jelikož při nastavení rozměrů sekcí na 5×5 mm byly osy trubic jednotlivých pater od sebe na vzdálenost 1 mm, byl náklon mezi větvemi pouze 2.9° , což bylo dostačující, a nebyly vyžadovány žádné zpětné úpravy v již existujícím základním modelu.

5.2 Komora pro umístění senzoru

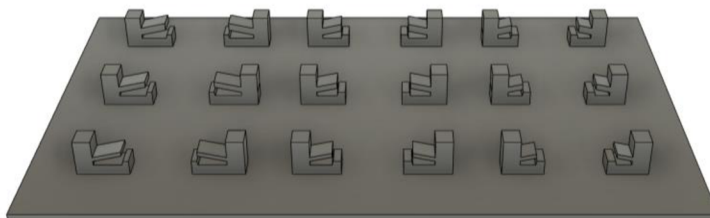
Dalším důležitou částí návrhu byla otázka uložení plynového senzoru na výstupu kapiláry. Kritéria takového uložení jednak spočívala v tom, aby potenciálně separované složky analytu po výstupu z kapiláry byly v okamžitým kontaktu se senzorem, senzor byl přitom pevně přichycený ke kapiláře a aby nedocházelo k rušení jinými plyny z okolní atmosféry. Pro tento účel byla k modelu kapiláry zintegrována plynová komora, do které by byla deska plošných spojů se senzorem položena a poté zakryta poklopem

(viz obrázek 5.4). Součástí této komory je díra na zadní stěně komory o stejném průměru jako trubice kapiláry, která zajišťuje, aby skrze uzamčení komory nedošlo k zacpaní kolony a mobilní fáze s analytem mohla volně kolovat z výstupu kapiláry kolem senzoru z komory ven. Větší díry jsou určeny pro šrouby závitu M3 k pevnému uzamčení komory poklopem.



Obrázek 5.4 Jednopatrová kapilára s přistavěnou plynovou komorou a poklopem

Velká pozornost byla zde věnována způsobu úložné hrany komory, na kterou by deska se senzorem byla pokládána. Pokusem bylo třeba vytvořit pružnou hranu, která by se při pokládce desky a následném uzavření komory dostatečně prohýbala. Jednalo se o pokus se snahou vyzkoušet možnosti 3D tisku, u kterého byly vytvořeny modely pružných hran, zobrazených na obrázku 5.5, o různých délkách a tloušťkách. Pokus se ale nakonec nevydařil, jelikož tiskový materiál se během tisku roztekl (viz obrázek 5.6). Důvodem byly dlouhé délky hran a nízký úhel jejich vztyčení, kdy některé části hran se jako by tiskly ve vzduchu, což bez podpor nelze realizovat, avšak použití podpor a jejich následné odstranění v hotové komoře by bylo zase zbytečnou komplikací. Možnou nápravou proto by bylo navrhnout hrany s úhlem alespoň 45°, avšak tím by se celkové rozměry komory zvětšily, což bylo zbytečně nežádoucí. Koncept pružné hrany proto nebyl zvolen jako proveditelný.

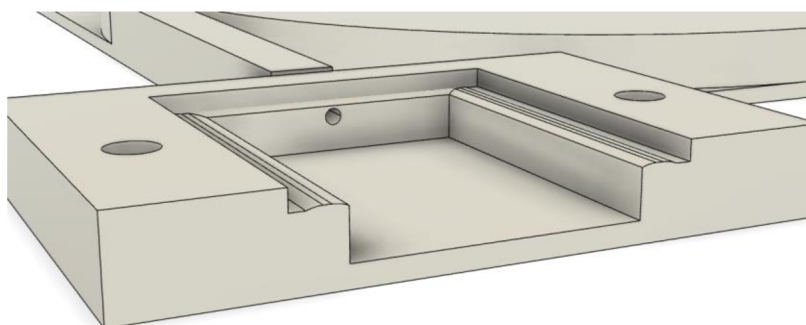


Obrázek 5.5 Test pružných hran – návrh



Obrázek 5.6 Test pružných hran – výsledek

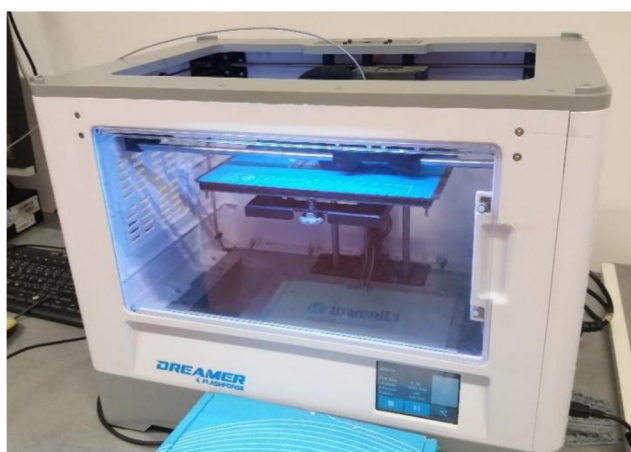
Místo toho byla tedy zvolena jednoduchá pevná hrana s vypouklým zaobleným povrchem o výšce zhruba 0,3 mm, vyobrazená na obrázku 5.7, která byla vytvořena jak na úložných hranách komory, tak i na poklopu. Tato povrchová vypouklina byla zvolena proto, aby sloužila k přitisknutí hran desky se senzorem mezi úložnou hranu komory a poklop. Tím bylo zajištěno pevné uchycení desky v komoře, jehož přínosem byla i vzduchotěsná konstrukce.



Obrázek 5.7 Průřez komory s vypouklou úložnou hranou

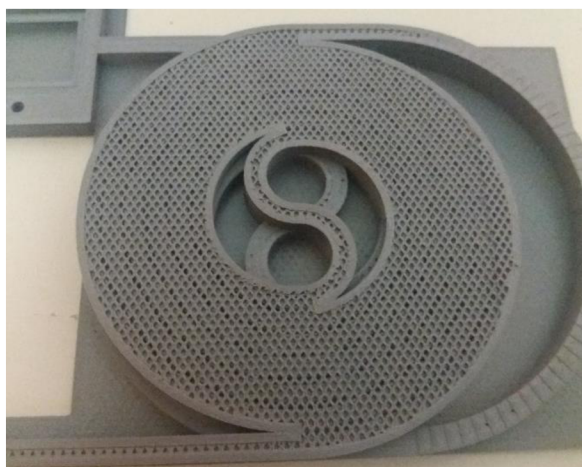
5.3 Realizace kapiláry

Po navržení kapilár i se sensorovými komorami byly jejich digitální modely exportovány do souborů formátu STL (.stl) a poté otevřeny v programu Flashprint, což je software pro přípravu tisk 3D návrhu na FDM tiskárně Flashforge Dreamer (viz obrázek 5.8). Velikost tiskové plošiny u této tiskárny je 230×150×140 mm a při návrhu kapilár bylo její zohlednění nutností. [52]



Obrázek 5.8 Flashforge Dreamer

V programu Flashprint byly nastavené potřebné parametry, včetně tloušťky vrstev 0,1 mm pro 1patrovou a 2kapiláru a 0,2 mm pro 3patrovou, kvůli ušetření materiálu. Kapiláry nebyly nastaveny pro tisk v plné míře, místo toho byly u nich zvolen tisk s výplní, opět aby se ušetřil materiál na tisk. Nicméně kvůli zachování pevnosti byl zvolen typ výplně včelí plástve (viz obrázek 5.9).



Obrázek 5.9 Výplň typu včelí plástve

Po nastavení všech parametrů následoval už potom samotný tisk. Jako tiskový materiál byl použit bioplast z kyseliny polymléčné, neboli PLA, značky FilamentPM. Jedná se o snadno tisknutelný, nízkonákladový materiál. Výhodami tohoto materiálu jsou nízká tendence se deformovat během tisku, tvrdost a tuhost. Ovšem nevýhodami jsou nízká teplotní odolnost, takže se těžko opracovává, a nízká chemická odolnost vůči chemickým tekutinám. Použití kapiláry vyrobenou tímto materiálem kapalinové chromatografii by proto mohlo být nevyhovující, nicméně pro kontakt s plyny v rámci GC by použití PLA být dostačující. [53][54]

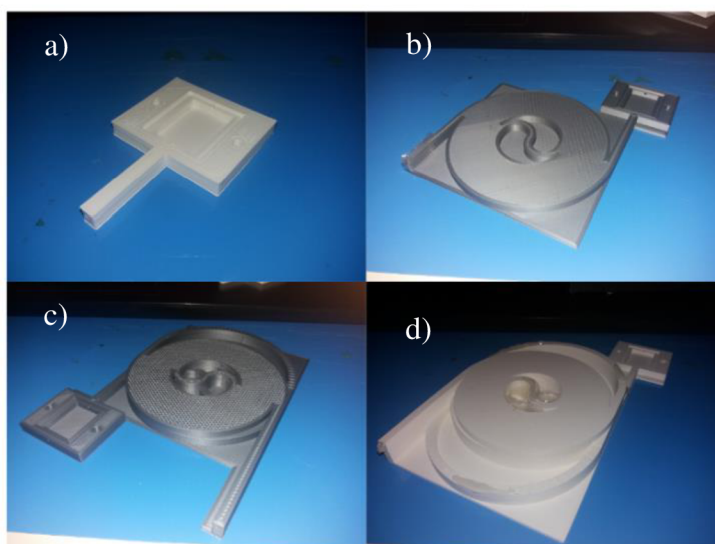
Celkově byly pro potřeby měření v této práci vytvořeny 4 výtisky – kapilára s 1, 2 a 3 patry. Čtvrtým výtiskem pak sensorová byla komora s krátkou 3 cm trubičkou, vytvořenou pro porovnání výsledku měření s kapilárami (viz obrázek 5.10). Všechny byly vytisknuty bez větších prasklin, vyjma prostřední sekce u 3patrové kapiláry, kde k došlo popraskání svrchních vrstev, ale k popraskání trubice nedošlo. Pro jistotu byly praskliny opatrně zalepeny tavnou pistolí, aby případně nedošlo k potenciálnímu popraskání a úniku analytu během měření vlivem zvýšeného tlaku uvnitř trubice v průběhu etapy dávkování mobilní fáze. Aby bylo možné určit množství vzorku, které by při dávkování do kapiláry nepřesáhlo její délku, bylo třeba zjistit jejich objem. Ten byl spočítán jako objem válce definovaný vztahem

$$V = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot h}{4}, \quad (5.1)$$

kde d je průměr kapilární trubice a h je délka kapiláry, která byla u každé kapiláry zjištěna ve Fusionu 360 změřením délky obou hran u kapilární trubice a jejich zprůměrováním. Objem plynové komory byl naopak jednoduše spočítán z její rozměrů $25 \times 19 \times 3,3$ mm. Délky a objemy kapilár jsou vypsány v tabulce 5.1.

Tabulka 5.1 Parametry výtisků

Výtisk	Délka trubice [mm]	Objem trubice [ml]	Hmotnost[g]	Délka materiálu [m]
1patrová	1489,39	1,68	58	19
2patrová	3112,41	3,52	120	37
3patrová	4692,43	5,31	170	56



Obrázek 5.10 a) Komora s trubicí b) Jednopatrová kapilára c) Dvoupatrová kapilára d) Třípatrová kapilára

6. ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ PLYNŮ

Tato kapitola se bude zabývat popisem, realizací a otestováním zařízení, jehož je účelem je měřit předzpracované plynné vzorky na výstupu planární kapiláry vyrobené 3D tiskem. Toto použité zařízení bude jednak umožňovat, aby měřené vzorky byly zpracovány do dat v elektrické podobě a dále aby tyto data pak mohly být přeneseny do počítače k dalšímu zpracování.

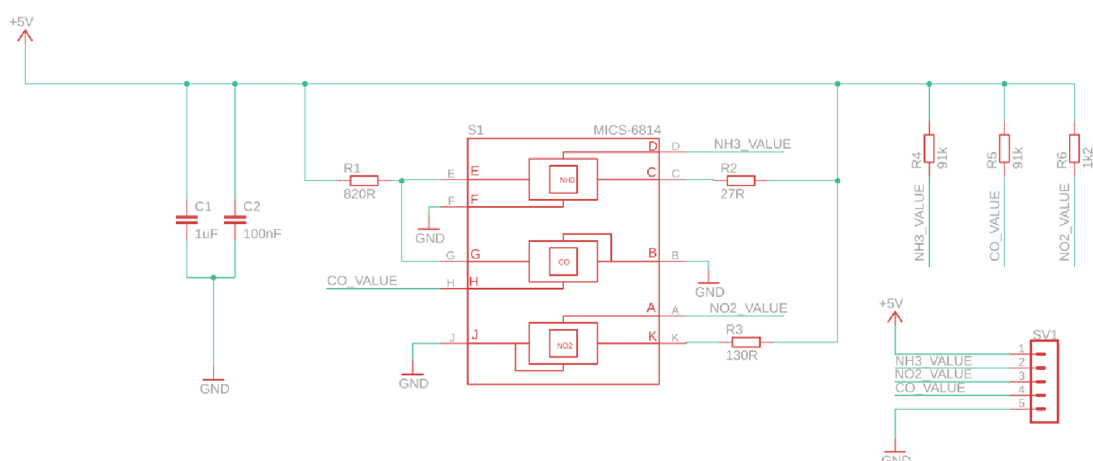
6.1 Návrh hardwaru

Z hlediska hardwaru nebylo zařízení složité na realizaci, dotykový displej byl jednoduše připojen k desce, pak ji jen stačilo nastavit programem. Nicméně delším procesem v rámci této práce byl návrh a výroba DPS pro sensor. Tu lze obecně rozdělit na 2 části. Tou první je doporučené zapojení s rezistory pro nastavení proudu topnými tělesy při napájení 5 V. Hodnoty rezistorů zde byly určeny dle dostupné oficiální dokumentace, která je běžně k dispozici na internetu. Těmito rezistory se vrstvy jednotlivých senzorů za pomoci korektně nastavených proudů zahřejí na správné pracovní teploty, což garantuje jejich správný provoz. Druhou nutnou součástí obvodu pak byly výstupy napěťových děličů pro signálovou linku, které byly naddimenzovány pro napájení taktéž 5 V. S ohledem na maximální hodnoty odporů konkrétních citlivých vrstev, které se mění na základě koncentrace snímaného plynu, byly hodnoty rezistorů nastaveny tak, aby napětí signálu dosahovalo nanejvýš 4,71 V, když je senzor na čistém vzduchu, tj. když odpory citlivých vrstev jsou rovny 1,5 M Ω pro NH₃, 20 k Ω pro NO₂ a 1,5M Ω pro CO. Počítalo se podle vztahu

$$R = \frac{U_{out} \times R_s}{U_{in} - U_{out}}, \quad (6.1)$$

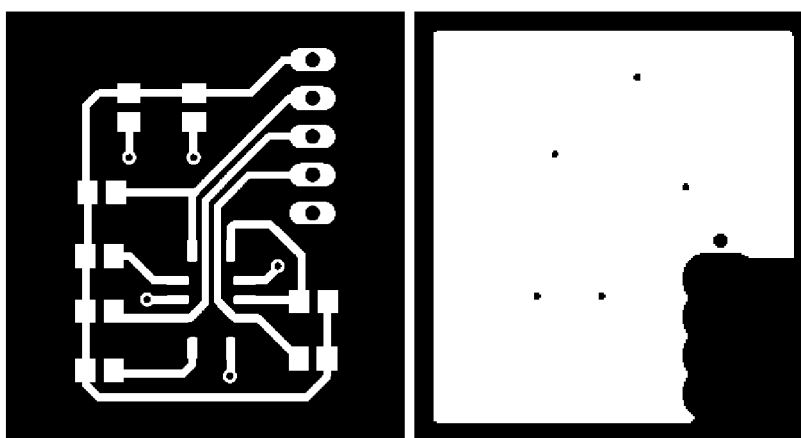
kde U_{out} je zbylý úbytek napětí na odporu R vůči napětí na výstupu děliče, tj. $U_{out} = 5 - 4,71 = 0,29$ V, R_s je odpor citlivé vrstvy na čistém vzduchu a U_{in} je napětí na vstupu děliče.

Hodnoty odporů nakonec vyšly 1,2 k Ω pro NO₂ senzor a 91k Ω pro NH₃ a CO senzory a v zapojení byly označeny jako R₄, R₅ a R₆. Schéma zapojení senzoru je potom zobrazeno na obrázku 6.1.

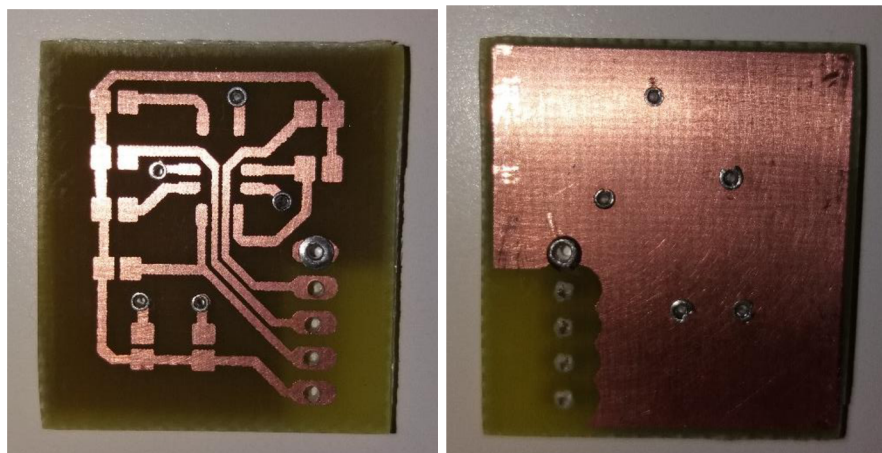


Obrázek 6.1 Schéma zapojení senzoru

Následoval samotný návrh desky, včetně předloh. Kvůli usnadnění návrhu a zachování co nejmenších rozměrů byla deska navržena ve dvouvrstevném provedení, kde na vrchní straně se nachází všechny součástky a živé spoje a spodní strana je zalitá zemí. V návrhu desky se počítá s osazením SMT součástkami a THT kolíkovou lištou. Jelikož z tohoto návrhu vycházela skutečná podoba DPS, tak její rozměry bylo potřeba sladit s rozměry plynové komory. Protože se deska bude pokládat do komory a nechá přichytnout přitisknutím mezi hranami komory a hranami poklopu, tak její okraje byly po bočních stranách rozšířeny, tím byla vytvořena zhruba 4 mm mezera mezi součástkami a hranou desky, aby nedocházelo ke kolizi součástek s hranou komory. Finální rozměry DPS na motivech tak byly 28×26 mm. Posledním krokem pak byla už samotná realizace desek, včetně vyvolání a vyleptání plošných spojů a zanýtování propojí, která byla provedena v laboratořích plošných spojů na fakultě elektrotechniky a informačních technologií VUT. Použité předlohy i samotná deska jsou k vidění na obrázku 6.2 a 6.3.

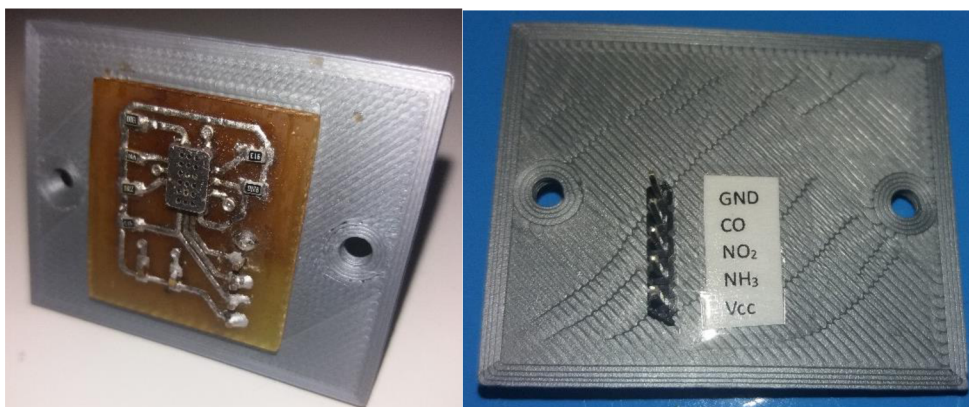


Obrázek 6.2 Negativní předlohy DPS pro horní vrstvu (vlevo) a spodní vrstvu (vpravo)



Obrázek 6.3 Hotová DPS

Posledním z kroků zbývalo jen zapájení součástek a přimontování desky k poklopu komory. Zde se v návrhu počítalo s provrtáním poklopu dírkami pro jednotlivé kontakty kolíkové lišty. Po vyvrtání dírek se kolíky lišty protáhly dírkami směrem od horní části poklopu. Z druhé spodní strany poklopu se potom na kolíky vsunula DPS a lišta byla k desce připájena. Tímto způsobem bylo zajištěno pevné spojení mezi DPS a poklopem od plynové komory (viz obrázek 6.4).

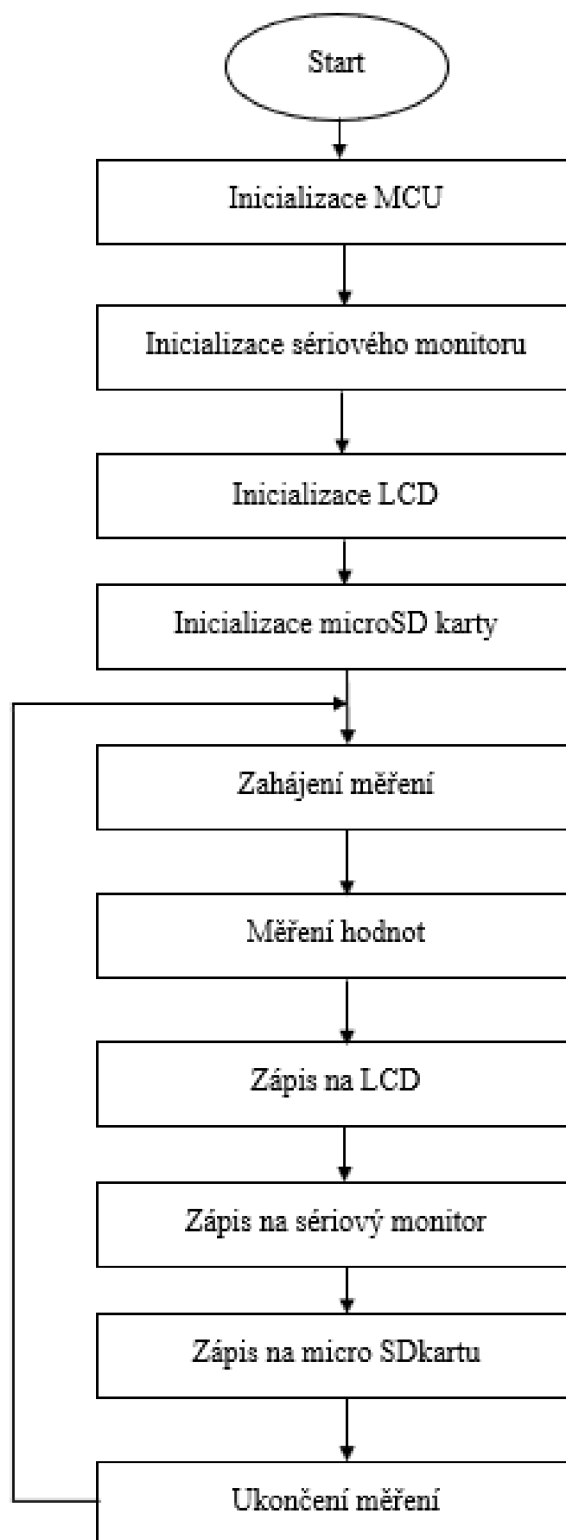


Obrázek 6.4 DPS připevňená k poklopu komory

6.2 Návrh softwaru

V této kapitole je popsán návrh vytvořeného ovládacího programu jednoduchého zařízení pro měření obsahu plynů, jeho procesy a pak ještě rozvržení grafického uživatelského rozhraní (GUI) na dotykovém displeji.

6.2.1 Návrh ovládacího programu



Obrázek 6.5 Vývojový diagram ovládacího programu

Pro oživení desky s mikrokontrolerem a nastavení její funkcí pro práci s periferiemi byl v prostředí Arduino IDE vytvořen kód a cílem této kapitoly je se s jednotlivými procesy daného kódu stručně seznámit. Na obrázku je 6.5 je znázorněn vývojový diagram ovládacího programu.

Po připojení desky k počítači, nebo ke zdroji napájení dojde k inicializaci mikrokontroleru. Při této etapě spuštění jsou podmínky vždy stejné a není zde umožněna žádná interakce se zařízením. Následuje spuštění sériového monitoru, v případě, že si ho uživatel otevřel na počítači a spustí se LCD displej, nejdřív na bílo a poté obrazovka zčerná. Dalším krokem je inicializace microSD karty. V případě, že karta v zařízení chybí, tak je na LCD vypsána zpráva, která uživatele vyzývá ke jejímu vložení (viz obrázek 6.6), poté spuštění zařízení třeba provést znovu, buď stisknutím tlačítka reset nebo odpojením a opětovným připojením k napájení.



Obrázek 6.6 Zpráva pro vyzvání uživatele k vložení microSD karty

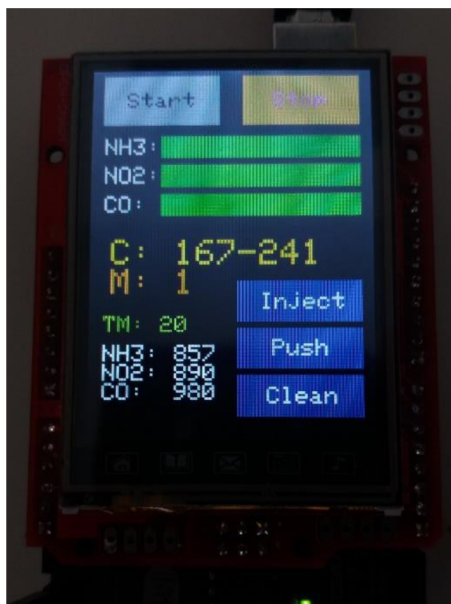
Proběhnou-li všechny procesy inicializace bez potíží, zobrazí se nabídka pro zahájení měření (viz obrázek 6.7), kde po stisknutí tlačítka Start, je zahájeno měření. Během tohoto procesu dochází k měření a zápisu hodnot ze senzoru a odměrování doby měření na LCD, microSD kartu a sériový monitor (pokud ho má uživatel otevřený, pokud ne, tak případně otevření monitoru je proces měření přerušen a zařízení se resetuje). Chce-li uživatel současné měření ukončit, tak je možné stisknout tlačítka Stop. Měření hodnot a doba měření jsou tím pádem přerušena a celý proces se vrací na začátek do etapy zahájení měření. Pokud uživatel v tuhle chvíli stiskne tlačítka Start znovu, doba měření se vynuluje a zápis hodnot probíhá nanovo.



Obrázek 6.7 Nabídka pro zahájení měření

6.2.2 Návrh jednoduchého GUI

V poslední kapitole týkající softwaru jsou poskytnuty informace ohledně rozvržení grafického uživatelského rozhraní a jejich funkcí během měření, tak jak je zobrazeno na obrázku 6.8.



Obrázek 6.8 GUI zařízení

Rozhraní jednak obsahuje, jak již bylo v předchozí kapitole uvedeno, tlačítka Start a Stop – jejich funkcí je spustit a poté ukončit měření. V závislosti na tom, zdali měření probíhá nebo ne, je v jednu chvíli použitelné pouze jedno z nich.

Součástí rozhraní jsou také různé ukazatele, včetně ukazatele hodnot získávaných ze senzorů. Ty jsou uváděny ve formě surových hodnot získaných z 10bitového ADC převodníku. Jelikož z naměřených dat je podstatné hlavně určit, jak se hodnoty získané ze senzorů mění v závislosti na čase při interakci s plynem, tak je toto zobrazení dostačující a není nutné ho upravovat. Hodnoty je pak možné případně upravovat na počítači.

Dále jsou k vidění ukazatele C (code) a M (measurement), která mají za úkol odlišit jednotlivá měření od sebe. Konkrétně C přiřadí danému měření náhodně číslo pro identifikaci a M uvádí o jaké v pořadí po sobě jdoucí měření se jedná. Vždy když je zahájeno nové měření, tak se hodnota M přičte o jedno a v případě resetování zařízení se vynuluje.

TM (time of measurement) je ukazatel doby, po kterou bylo měření prováděno. Při každém novém měření se odpočítává vždy od hodnoty 1 s jednotkovými inkrementem zhruba každou jednu sekundu.

Užitečnou součástí jsou pak tlačítka Inject, Push a Clean. Stisknutím jednoho z těchto tlačítek se bude během měření k hodnotám zapisovat poznámka podle názvu tlačítka, a to jak na SD kartu, tak i při zobrazení se sériovým monitorem. Tímto způsobem lze hodnoty z měření snadněji rozsegmentovat do jednotlivých etap, konkrétně etap dávkování vzorku do kapiláry, tlačení vzorku vzduchem napříč kapilárou a profouknutí kapiláry čistým vzduchem. Není tudíž od uživatele vyžadováno, aby byl během měření nucen si psát poznámky a zároveň se tím usnadní rozbor naměřených dat.

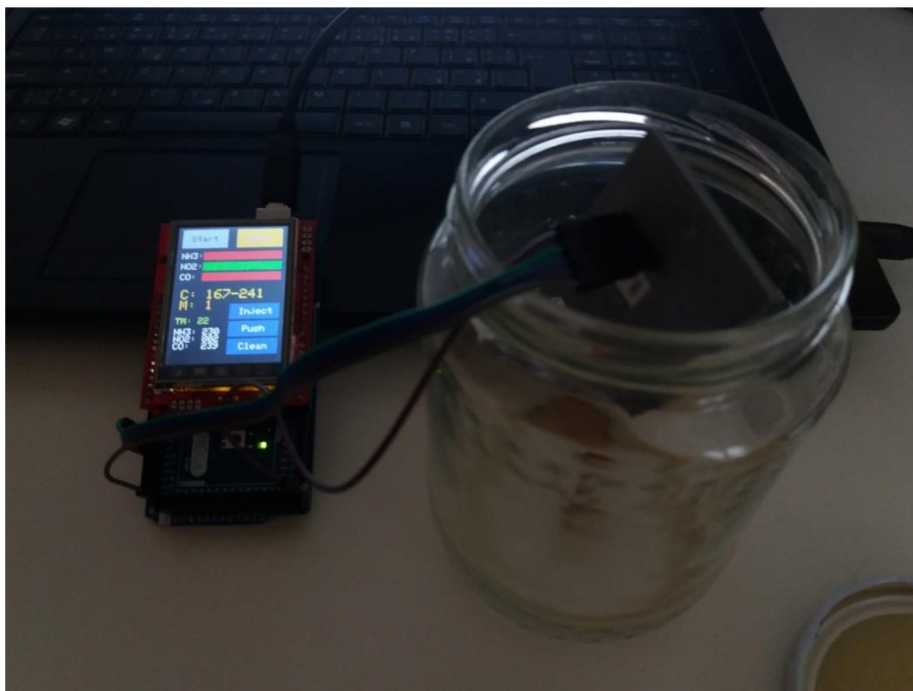
Posledním ukazatelem jsou pak tři barevné indikátory pro přehledné grafické znázornění koncentrací snímaných plynů na každém senzoru. Jelikož se v rámci testovacích měření počítá s použitím redukčních plynů, tak bude u měřených hodnot docházet poklesu a indikátory budou postupně měnit barvu ze zelené (nízká koncentrace) na oranžovou (střední koncentrace) až nakonec na červenou (vysoká koncentrace) barvu.

6.3 Otestování funkčnosti zařízení

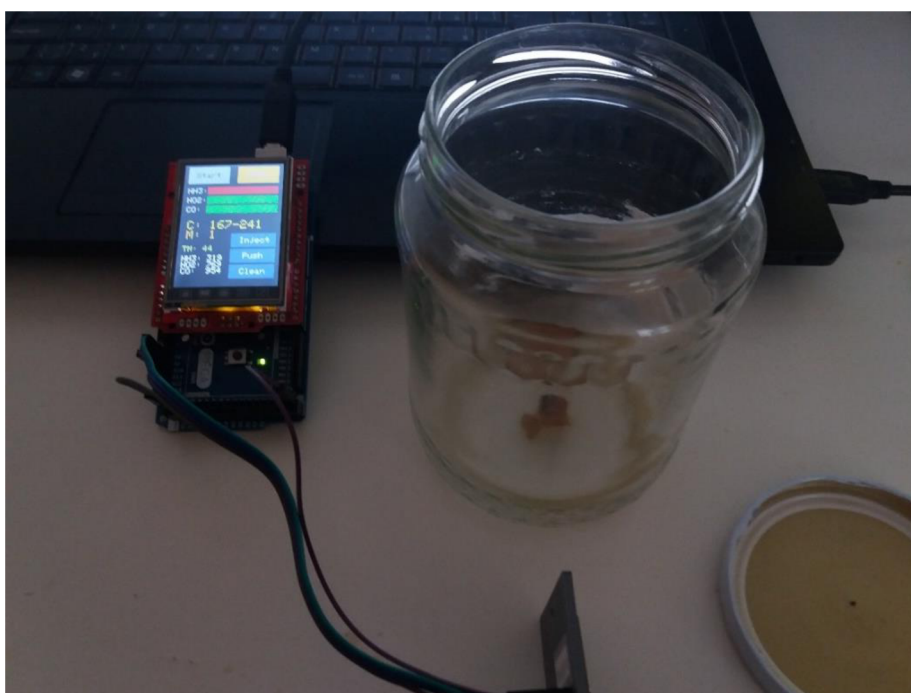
Posledním krokem v rámci celého je otestování a ověření toho, zda zařízení plní svou funkci, tj. zda jsou měřeny obsahy plynů a hodnoty zapisovány do počítače. K propojení desky se senzorem je použito celkem pěti kolíkových vodičů. Tři z nich jsou použity jako signálové vedení pro spojení výstupů napěťových děličů u senzoru s deskou přes analogové piny A8, A9 a A10. Zbývající dva jsou pak pro zajištění napájení a uzemnění. K tomu poslouží dodatečné piny 5V a GND. K ověření měřidla byl proveden rychlý test vložením senzoru do sklenice s plynem, který chceme snímat. Jako testovací vzorek pro měření je použito zkažené maso, snímán je tedy amoniak.



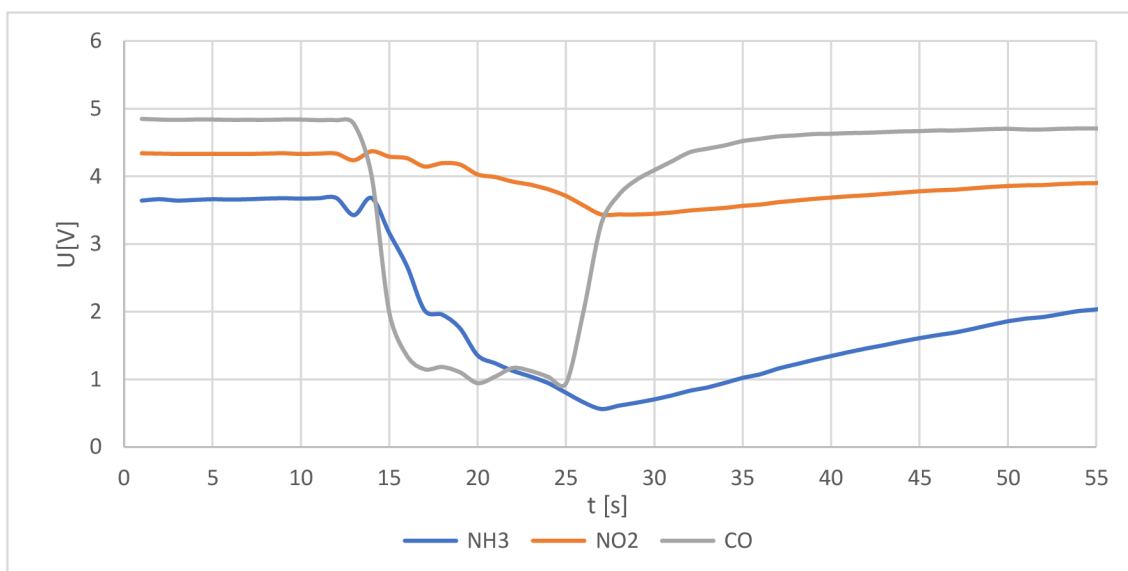
Obrázek 6.9 Hodnoty na zařízení za klidného stavu



Obrázek 6.10 Hodnoty na zařízení potom, co přijde senzor do styku amoniakem ve sklenici



Obrázek 6.11 Zařízení po vytažení senzoru ze sklenice



Obrázek 6.12 Test odezvy zařízení na amoniak

Na obrázcích 6.9, 6.10 a 6.11 je zobrazen krátký průběh testu měření. Testování bylo provedeno tak, že měřidlo bylo spuštěno a nechalo zhruba 10 s běžet. V tomto časovém rozmezí senzor ve vzduchu nezaznamenává žádné chemikálie. Zhruba po 10 s od spuštění měření byl potom senzor vložen do sklenice se zkaženým masem, který ze sebe vydávalo

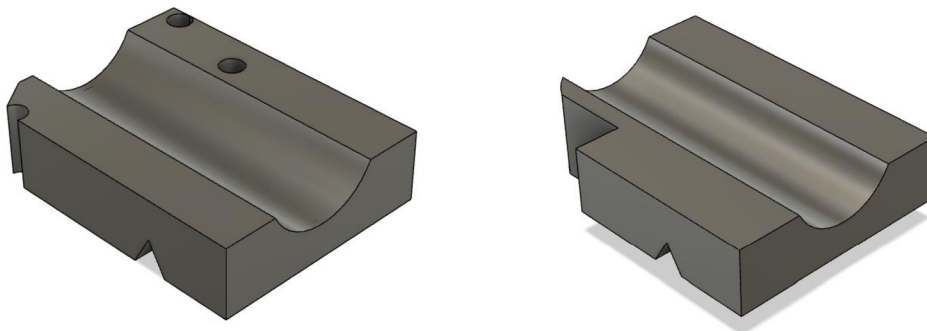
amoniak. V okamžiku vložení byla hned zaznamenána změna na CO senzoru, krátkým zpožděním následovala i odezva NH₃ senzoru. Po zhruba 10 s byl senzor ze sklenice vyndán, čímž hodnoty na CO senzoru byly okamžitě navráceny do stavu před měřením, opět se zpožděním následoval s pomalejším zvyšováním hodnot i NH₃ senzor a měření bylo nakonec ukončeno. Během testování byl spuštěn sériový monitor, na který byly ze zařízení zapisovány hodnoty z měření. Ty byly poté převedeny na hodnoty napětí a vyneseny do grafu v závislosti na době měření (viz obrázek 5.12).

V rámci tohoto rychlého testu bylo zjišťováno, zda zařízení na měření obsahů plynů bylo schopno reagovat na amoniak. Podle informací z dokumentace senzoru jsou na amoniak hlavně citlivé senzory CO a NH₃. Ty na vysokou koncentraci amoniaku, jelikož se jedná o redukční plyn, reagovaly prudkým snížením svých odporů citlivých vrstev, zatímco odezva senzoru NO₂ byla mnohoznačně menší. Tímto bylo ověřeno, že zařízení je schopno měřit a zaznamenávat obsahy plynů a umožňuje přenos dat ze senzoru do počítače. Bylo tedy možné postoupit k dalšího kroku – k měření plynů na výstupu kapiláry. [49]

7. EXPERIMENTÁLNÍ DÁVKOVAČ

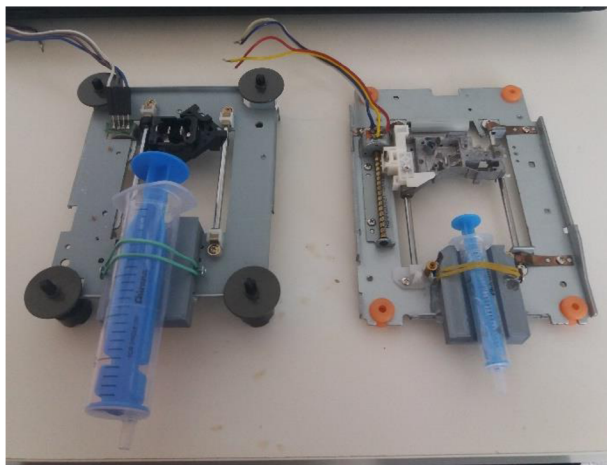
Součástí této práce, i když nad její rámeček, byl návrh a realizace jednoduchého dávkovače. Jeho vznik vycházel z nutnosti provádět větší počty měření s časovou konzistentností. Pokud by totiž analyt byl do kapiláry dávkován a poté napříč kapilárou tlačěn vzduchem pokaždé s jinou rychlostí, k čemuž v alternativním případě u dávkování rukou velice pravděpodobně může docházet, byly by tak zkreslovány výsledky měření či by se ztížilo jejich zpracovávání. Úmyslem bylo tedy tomuto předejít a ulehčit si komplikace s měřením použitím přístroje, který by každé měření dávkoval stejnou stálou rychlostí.

Návrh vycházel z myšlenky, že by dávka analytu byla nejdříve pomalu fouknuta do vstupní kapilární sekce injektorem – k tomu by byla použita jednorázová injekční stříkačka o objemu 3,3 ml. Poté by došlo k přehození menší stříkačky za větší 24ml stříkačku, která by do kapiláry vpouštěla mobilní fázi opět pomalým, ale stálým tempem. K tomuto návrhu se přistoupilo s použitím dvou 12V krokových motorků získaných ze dvou CD-ROM mechanik pro optické disky. Rozebráním mechaniky se získal nejen motorek, ale samotná základní konstrukce dávkovače, která obsahovala i jednotku s optickou čtečkou disků. Tato jednotka je přes kluznou matici v kontaktu s motorkem skrze integrovaný trapézový šroub. Když se šroub za chodu motorku otáčí, kluzná matice se po něm posouvá, čímž se jednotka s optickou čtečkou pohybuje v jedné ose tam a zpátky. Toto zařízení bylo možné využít pro stlačování pístu injekčních stříkaček. Kluzná matice měla v sobě zabudovaný prokluzovací mechanismus, který spočíval v tom, že když by se optická jednotka při posouvání otáčejícím motorkem o něco zastavila, došlo by k ohýbání kluzné matice a tím pádem přeskokování závitů kluzné matice mezi drážkami trapézového šroubu. Tímto mechanismem by se předešlo nucenému zaseknutí krokového motorku za chodu, které by ho mohlo zbytečně zatěžovat či poškodit. Nicméně vzhledem k tomu, že od tohoto zařízení bylo vyžadováno tlačít do stříkačky i se zvýšeným namáháním, bylo třeba kluznou matici zalepit lepidlem z tavné pistole, aby se tedy neprohýbala a nedocházelo k přeskokování jejích závitů matice přes drážky šroubu během stlačování. Co bylo zapotřebí k základní konstrukci ještě přidat bylo uložení injekčních stříkaček (viz obrázek 7.1).



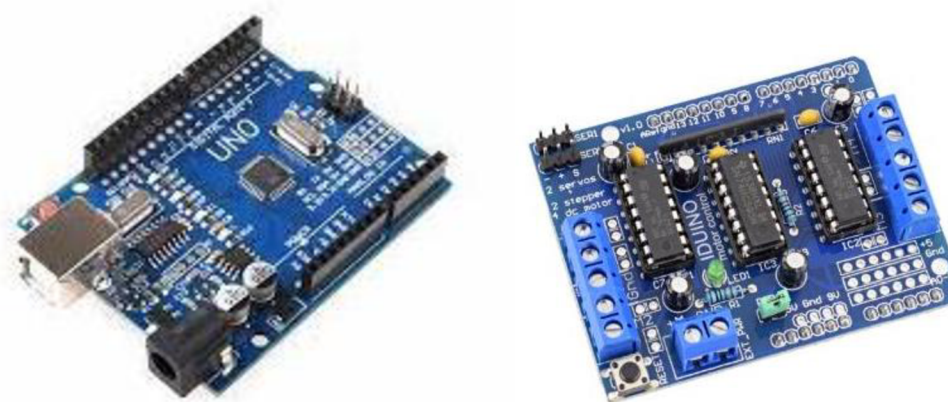
Obrázek 7.1 Uložení pro injekční stříkačky

Zde se postupovalo cestou aditivní výroby. V programu Fusion 360 byly navrženy dvě uložení se stejně velkou válcovou prohlubní, takže jednotlivě dávkovače by byly zaměnitelné pro použití se stříkačkami obou objemů. Rozměry uložení vycházela se samotných konstrukcí dávkovačů, takže se lišily svými tvary a velikostmi, a při jejich návrhu bylo nutné dbát na to, aby uložení nebyla moc veliká či vysoká, jelikož posuvná jednotka byla už tak dost nízko položená vůči plošině, na kterou se mělo umístit uložení injektoru. S dalším navýšením by potom tudíž mohlo dojít k tomu, že jednotka, která má píst stříkačky tlačit, by se s pístem minula úplně a ke stlačování, ať už vzorku nebo nosného plynu ze stříkaček, by nedocházelo vůbec. Pro případné nedokonalosti v návrhu uložení by po jejich vytištění došlo úpravě rozměrů obráběním. Uložení byla poté vytisknuta a upravena, došlo provrtání příliš malých děr na větší průměr, vyvrtání děr z obou stran uložení na šrouby, za které by se zahákly gumičky pro přichycení stříkaček k uložení, zabroušení rohů apod. K pevnému přichycení k základní konstrukci dávkovače byla opět použita tavná pistole. Základní konstrukce obou dávkovačů byla tím pádem hotová (viz obrázek 7.2).



Obrázek 7.2 Hotové dávkovače

Řízení a napájení krokových motorku bylo zajištěno komponentem Motor driver shield L293D. Tato komponenta obsahuje 4 H-můstky, které zvládnou špičkový proud až 1,2A, pro běžný chod motorků při 12 V však stačí proud 0,7 A, rozdělených do dvou portu pro obě vinutí krokových motorků, takže oba dávkovače lze provozovat zároveň. Naprogramování této komponenty bylo provedeno s pomocí vývojové desky Arduino Uno přes prostředí Arduino IDE. V něm bylo krokování motorků nastaveno na velice nízkou rychlost, aby stlačování stříkaček probíhalo co nejpomaleji. Proto, aby byl čas na přehození dávkovací stříkačky s analytem se stříkačkou na foukání mobilní fáze, byla nastavena časová odlika o délce 10 sekund mezi ukončením činnosti jednoho motorku a zahájení činnosti motorku druhého. Deska i komponenta jsou zobrazeny na obrázku 7.3. [55]



Obrázek 7.3 Vývojová deska Arduino Uno (vlevo) a komponenta pro řízení krokových motorků (vpravo). Převzato [55][56]

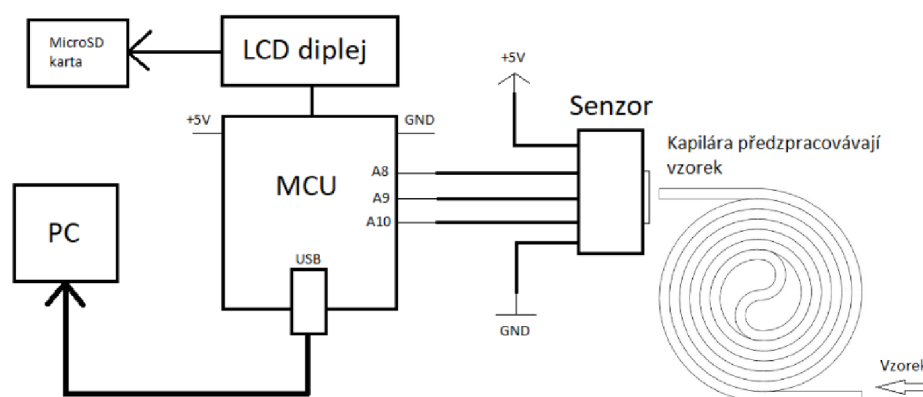
Po realizaci experimentálního dávkovače proběhlo jeho otestování a byly zjištěny určité nedostatky v návrhu. Tím prvním a nejvýraznějším byla nedostačující síla motorku při stlačování 24 ml stříkačky, při kterém se motorem zasekl a nebyl plnit funkci dávkování. V takovém případě ani nepomohlo zvýšení proudu, bylo by tedy zapotřebí silnějšího posuvu. Dalším viditelným nedostatkem byla rozměrová omezenost základní konstrukce, která neumožňovala využití stříkaček v plné jejich kapacitě. Pro 3,3 ml snížení funkční kapacity na 2 ml objemu stříkačky, což by šlo maximálně využít pro dávkování analytem 1patrovou kapiláru, avšak pro dávkování na jeden zátah nosným plynem je to málo. Stříkačku by tím pádem bylo zapotřebí během měření několikrát natahovat by bylo pracné vzhledem k přichycení stříkaček k dávkovači za pomoci gumiček. Pro 24 ml stříkačku bylo snížení ještě výraznější, bylo možné využít pouze 7 ml. V případě, že by motor byl dost silný na stlačení pístu, tak by bylo možné jej aplikovat pro dávkování 1patrové kapiláry nosným plynem a nanejvýš využít pro dávkování 2patrové a třípatrové kapiláry analytem. U 3patrové kapiláry se však zařízení

ukázalo být nedostačující nejen výkonově, ale i rozměrově, jelikož během testovacích zkoušek 3patrové kapiláry bylo zjištěno, že pro dávkování nosným plynem v adekvátním a dostatečném měřítku pro získání dat bylo zapotřebí až 100 ml stříkačky. Posledním nedostatkem bylo zahřívání motorku spolu s přílehlou konstrukce na vysokou teplotu při častých opakovaných měření. To by mohlo vést, a nakonec a částečně i vedlo, k roztavení lepidla na kluzné matice. Což mělo za příčinu opětovnému přeskokování závitů matice přes drážky trapézového šroubu, takže dávkovač tím pádem nebyl schopen stlačovat i 3,3 ml stříkačku. Pro zvýšení spolehlivosti dávkovače by tedy bylo zapotřebí silnějšího a pevnějšího posuvu.

8. TESTOVACÍ MĚŘENÍ

8.1 Metodika měření

Cílem metodiky měření popisované v této kapitole je otestovat a prověřit funkčnost realizovaných kapilár, které by mohli představovat další milník ve výzkumu a vývoji separačních kolon vyrobených za pomoci aditivní výroby. V následujících odstavcích jsou popsány zvolené postupy při volbě vzorků a způsoby jejich dávkování, které byly aplikovány při měření. Schematické zapojení celé sestavy se zařízením pro měření plynů a kapilárou je zobrazeno na obr. 8.1.



Obrázek 8.1 Zapojení systému pro měření plynů s kapilárou

Jako vzorky pro analýzu byly zvoleny:

- Amoniak – získaný jako plyn uvolňovaný z kuřecího masa během procesu degradace
- Ethanol – získaný jako výpary z regeneračního nástřiku na roušky obsahující 70% ethanol (denaturovaný)

V kapitole 1.2 Parametry kapiláry byly vyjmenovány různé typy stacionárních fáze, kterou bývá potřena vnitřní stěna kapiláry a napomáhá tak separaci jednotlivých složek analytu. Nicméně kvůli specifickým nárokům na vybavení, zahrnující zejména zařízení na provedení a použité materiály, byla aplikace stacionární fáze v domácích i fakultních podmínkách neproveditelná, a tudíž nebyla vůbec použita. Tím pádem proces úspěšnosti separace byl závislý čistě na délce a ID testovaných kapilár.

Z popsaných metod dávkování dle kapitoly 1.3 Metody dávkování vzorku byla pro účely měření zvolena metoda dávkování přímo do kolony (on-column), ovšem s tím rozdílem, že nedocházelo k zahřívání kolony během měření. Důvody k tomu byly dva. Zaprvé, vzorky již byly do kapiláry dávkovány již v plynné formě, tudíž nebylo zapotřebí jejich odpaření. Druhým důvodem pak byla skutečnost, že odpařování probíhá za teplot blízkých se teplotám varu, což vzhledem k termoplastické povaze tiskového materiálu by

se mohlo negativně projevit na pevnosti kapiláry během měření, zvláště pak propadáním a ucpáním trubice kapiláry pod vlastní vahou materiálu. Dávkování, ať vzorku nebo mobilní fáze, tak byla prováděna za studena plném rozsahu měření.

Jako injektor pro dávkování byly zpočátku pořízeny jednorázové injekční stříkačky o objemu 3,3 ml a 24 ml a injekční 12 cm jehly, které byly v délce zhruba 2–3 cm vsunuty do trubice. Při prvních testech kapilár byla jejich propustnost úspěšně otestována. Zároveň byly testovány i různé objemy vzorku a mobilní fáze nutné pro tlačení vzorku, konkrétně ethanolu, napříč tubicemi. Úmyslem bylo zjistit, v jaké míře je bylo třeba dávkovat, aby byly výsledné průběhy hodnot získané ze senzoru a po vynesení do grafů dostatečně rozeznatelné pouhým pohledem. Jelikož se jednalo o pilotní experiment, tento postup pravděpodobně nebyl zatím nikde zdokumentován a tato fáze měření proto probíhala ve vícero počtech a vycházelo se vyloženě z empirických poznatků. Například u třípatrové kapiláry byla tímto zjištěna nutnost použít stříkačku o objemu až 100 ml (viz obrázek 8.2), kterou bylo zapotřebí během měření dokonce několikrát nabíjet, aby byly získány prozkoumatelné průběhy. Získané hodnoty pro dávkování byly tímto postupem nakonec určeny a jsou zobrazeny v tabulce 8.1.



Obrázek 8.2 Použité dávkovací vybavení

Uvedené informace uvádí, ke kterému výtisku byla použita stříkačka s konkrétním objemem a v které etapě měření. Etapy měření probíhaly ve třech krocích. Tou první bylo dávkování vzorku do kolony, většinou v menším množství, než byl objem samotné stříkačky a zároveň takovém, aby nebyl přesáhnut objem samotné kapilární trubice, čímž by mohlo docházet ke změně hodnot na senzoru už v této etapě a bylo by nežádoucím zkreslováním výsledků. Druhou etapou bylo tlačení vzorku nosným plynem, kdy byly na displeji zařízení sledovány měnící se hodnoty snímačů NH_3 , NO_2 a CO , který v momentě, kdy vzorky přišli do styku se senzorem, začaly klesat. Poté, co hodnoty pak vzrostly, až

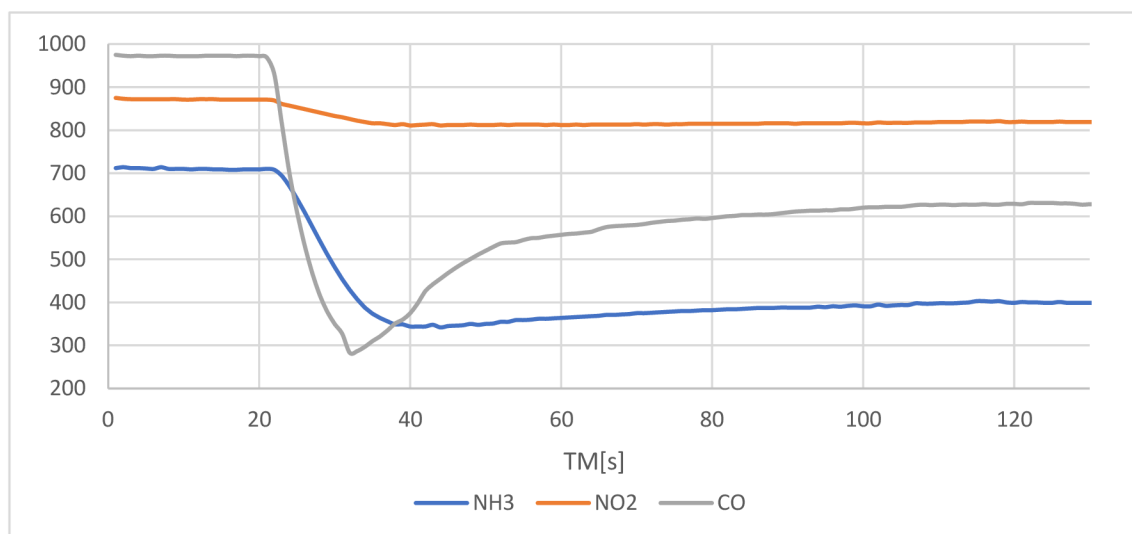
se vrátily do téměř původního stavu jak před měřením, bylo zřejmě, že vzorek kapilárou již procestoval. V třetí etapě pak došlo profouknutí kapiláry čistým vzduchem, aby trubice očištěna mohla být očištěna od zbytků analytu, které případně v trubici zůstaly. Měření pak bylo ukončeno a bylo možné opakovat.

Tabulka 8.1 Parametry dávkování

Výtisk	Etapa dávkování vzorku [ml]	Etapa dávkování mobilní fázi [ml]	Etapa dávkování čistým vzduchem []
1patrová kapilára	0,4	1x24	1x24
2patrová kapilára	0,7	1x24	1x24
3patrová kapilára	5	3x100	1x100

8.2 Sledování průběhu měřených hodnot

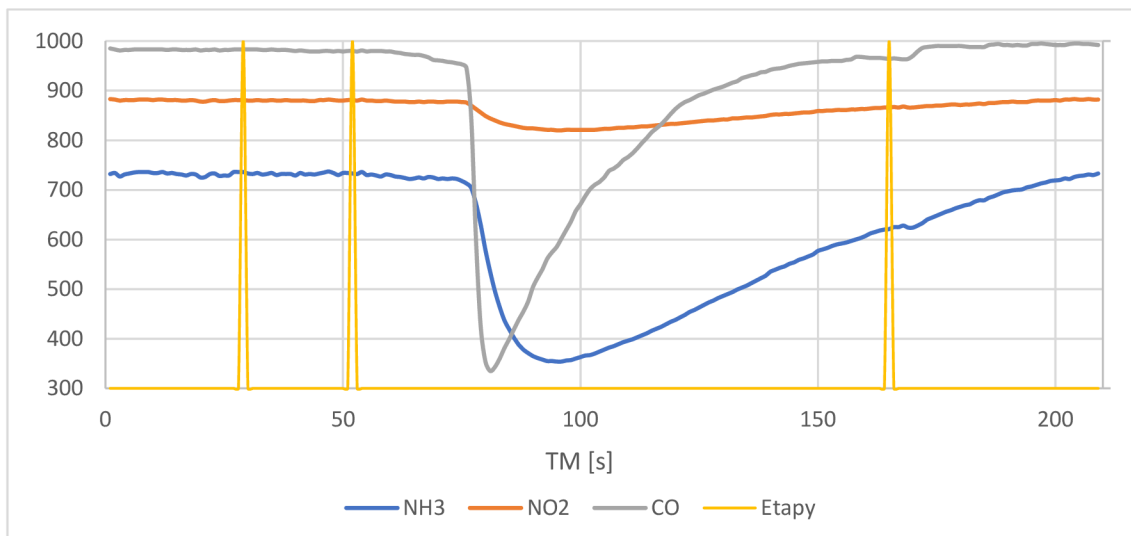
Nyní bylo v tomto kroku zapotřebí zjistit jaké byly průběhy hodnot vzorku v závislosti na čase u jednotlivých kapilár, respektive zda se se nějak lišily v porovnání s průběhem vzorku skrze samotnou senzorovou komoru s 30 mm trubicí (viz obrázek 8.3), u který bylo jisté, že vlivem absence kapilární kolony, nebude projevovat žádné známky separace. Měření zde tudíž nebylo rozděleno na etapy. Jako vzorek byla tenkrát použita směs amoniaku a ethanolu, vytvořenou namočením zkaženého masa do nástřiku na roušky.



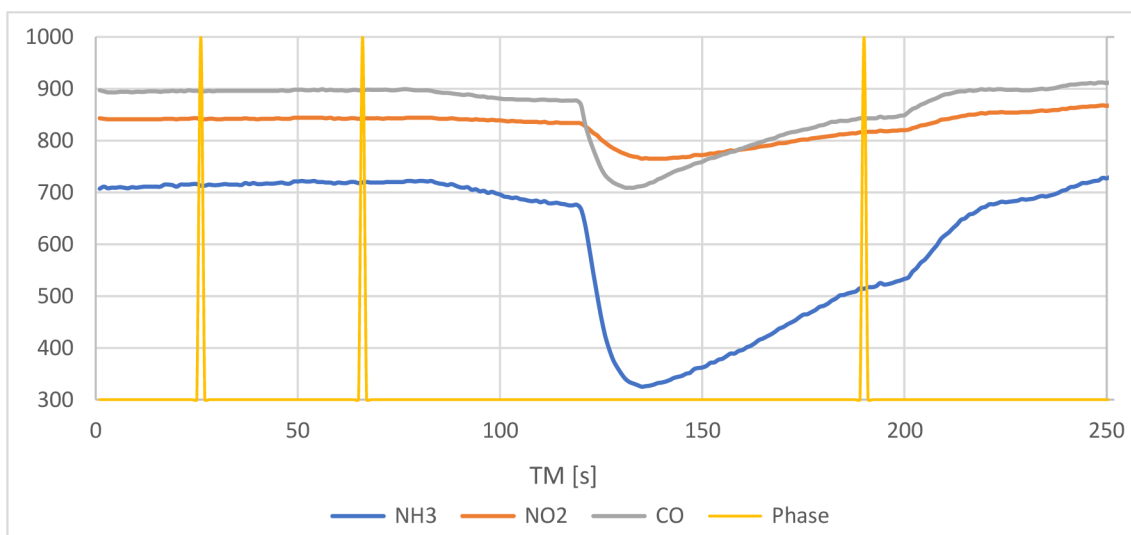
Obrázek 8.3 Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro testovací komoru

V tomto kole testování bylo tedy konkrétně u jednotlivých kapilár sledováno, zda pád hodnot v závislosti na čase neprokazoval odlišný trend v počtu zakřivení v určitých časech. Kvůli reprodukovatelnosti byla měření provedena lichých počtech na třikrát. Avšak jelikož dávkování u měření musela být provedena ručně kvůli absenci vhodného strojového dávkovače, bylo tudíž obtížné zajistit, průběhy hodnot probíhaly zcela ve

stejných časech s přesností menší než 5 s, což by po zprůměrování mělo za následek, že by se potenciální křivky na grafech vyhladily. Kvůli přehlednosti nebylo ani možné průběhy všech měření vynést do jediného grafu. Proto, pro demonstrativní účely této kapitoly, jsou následující grafech zobrazeny průběhy pouze z jednoho měření pro jednotlivé kapiláry, které však ve své podstatě vykazují obecný trend, kterého si bylo možné všimnout napříč všemi třemi měřeními pro danou kapiláru. Všechny série měření jsou k dispozici v příloze. Začátky jednotlivých etap byly vyznačeny a odděleny žlutou čarou.

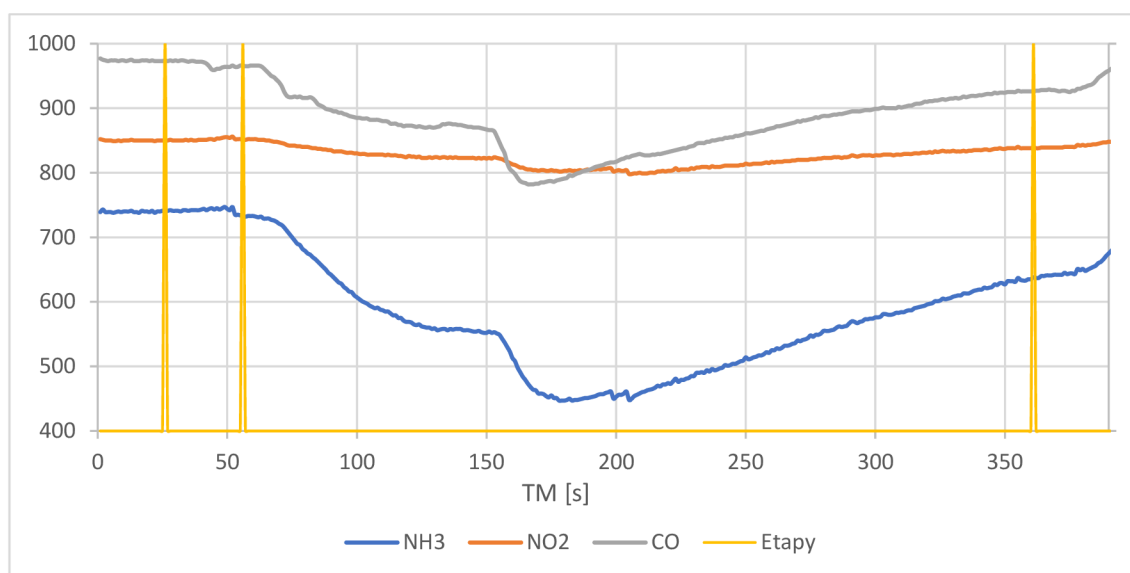


Obrázek 8.4 Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro jednopatrovou kapiláru



Obrázek 8.5 Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro dvoupatrovou kapiláru

Z grafických znázornění na obrázcích 8.4 a 8.5 bylo vidět, že zatím nedocházelo k žádné výrazné změně oproti průběhům u samotné komory. Hodnoty po zahájení dávkování mobilní fázi byly chvíli neměnné, pak následoval strmý pád a opět růst na původní hodnoty. Kapiláry tím pádem neprojevovaly žádné známky separace složek. Nicméně v případě třípatrové kapiláry obecný průběh během všech tří měření vykazoval pozitivnější výsledky. Grafické znázornění jednoho takového průběhu je vyobrazen na obrázku 8.6.

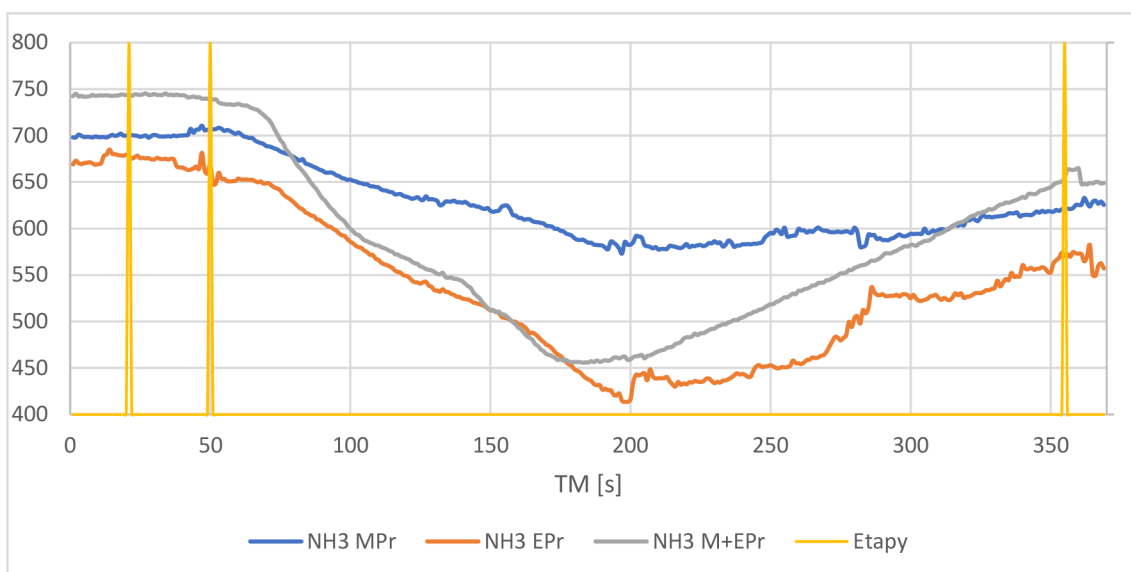


Obrázek 8.6 Průběh hodnot ze senzoru v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru

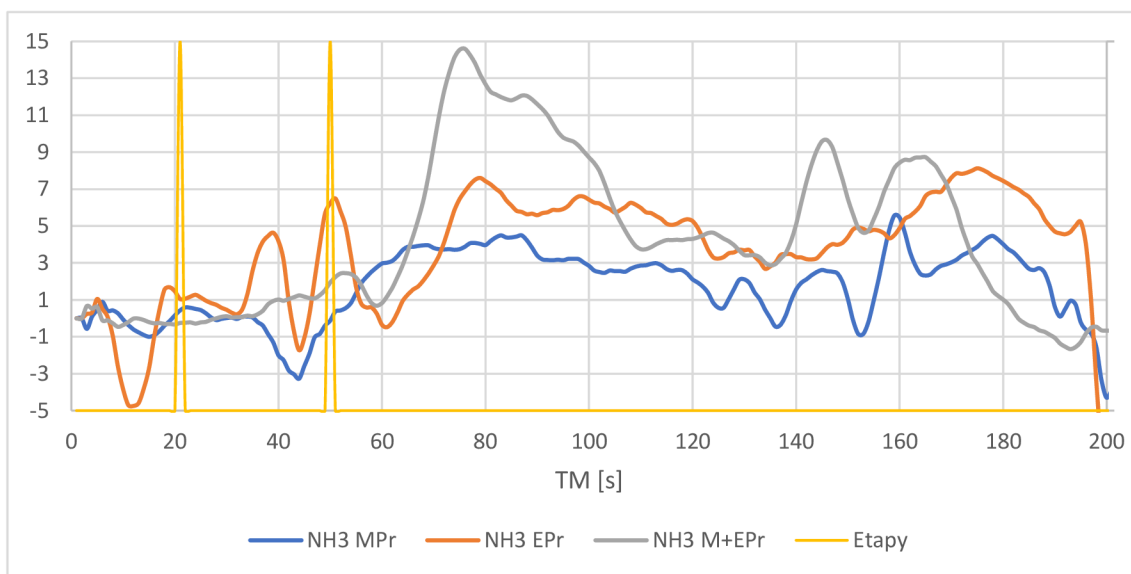
Zde si bylo možné všimnout odlišného průběhu v porovnání se samotnou komorou. Byl vidět mírný pokles hodnoty obzvláště při odezvě senzoru NH₃ a CO krátce potom, co byla zahájena etapa dávkování mobilní fázi, která se v určité době ustálila na relativní rovině a krátce po ní následoval ještě strmější druhý pád hodnot, po kterém pak už následoval růst směrem do hodnot původních jako na začátku měření. Pro lepší rozbor výsledků bylo však zapotřebí signály ze směsi porovnat se signály jednotlivých vzorků obsažených ve směsi, kterým se zabývá následující kapitola.

8.3 Výsledky

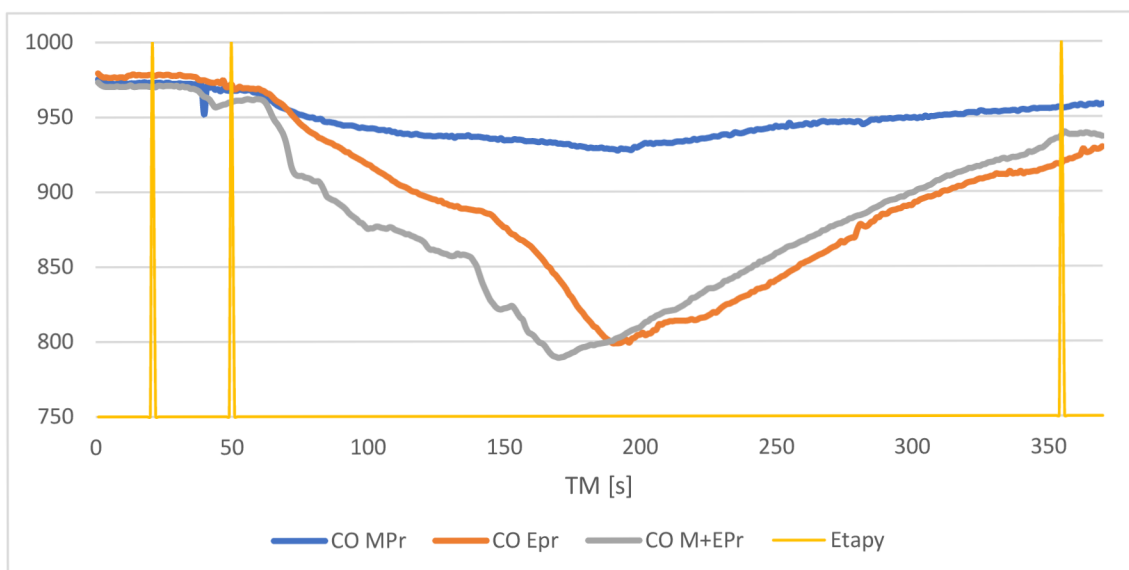
S důrazem na výsledky měření u třípatrové kapiláry, byly stejnou kapiláru naměřeny další dvě série průběhů tří měření, tentokrát jen pro samotný amoniak a samotný ethanol. Výsledné průběhy jednotlivých pro amoniak (MPr), ethanol (Epr) a směs obou vzorků (M+EPr) poté byly zprůměrovány a vyneseny do společného grafu zvlášť pro čidla NH₃ (viz obrázek 8.7) a CO (viz obrázek 8.9), které projevovaly největší odezvy vůči měřeným vzorkům, a tím pádem jim byla věnována největší pozornost. Společně k nim byly graficky znázorněny i přírůstky signálu po jejich úpravě.



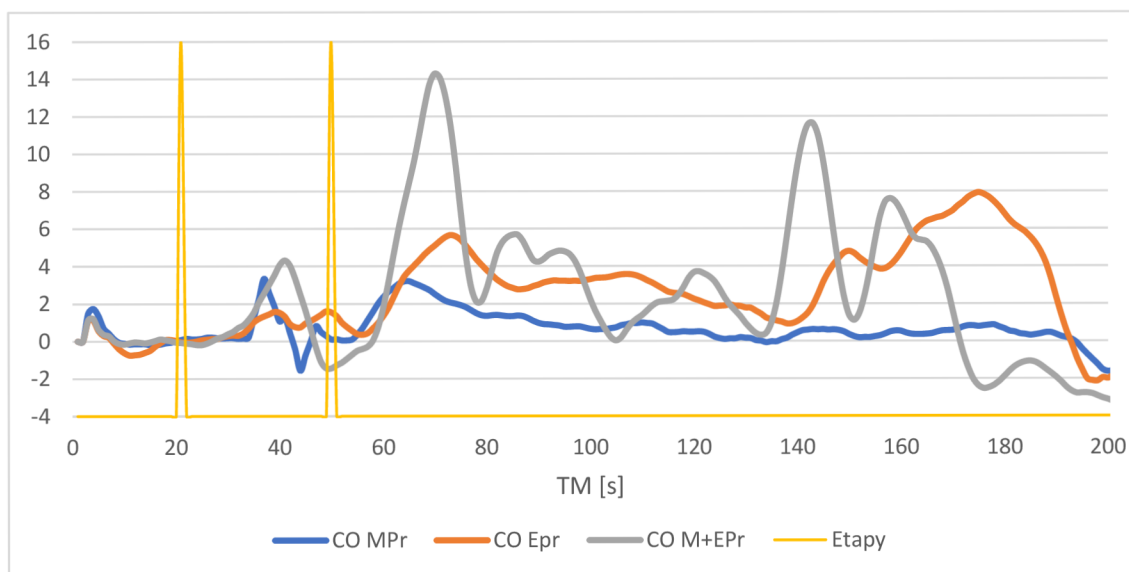
Obrázek 8.7 Průběh zprůměrovaných hodnot pro NH_3 v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru



Obrázek 8.8 Přírůstky signálů pro čidlo NH_3 v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru



Obrázek 8.9 Průběh zprůměrovaných hodnot, pro CO v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru



Obrázek 8.10 Přírůstky signálů pro čidlo, CO v závislosti na době měření TM pro třípatrovou kapiláru

9. DISKUZE

Výsledky byly vyneseny do grafů, přitom přepočet hodnot amoniaku, ethanolu a směsi na změnu poměru odporů či jinou veličinu nebyla provedena a počítalo se hodnotami z ADC převodníku, jelikož z důvodu provádění větších počtů měření by se zpracování výsledků tímto způsobem ještě víc protáhlo a zpracování závěrečné práce by tak nebylo možné stihnout. Nicméně důležité a zcela dostačující bylo hlavně sledovat a vycházet z trendů ve grafech, ze kterých bylo možné vypočítat a zřetelně určit křivky, resp., zaoblené schodky, kde očividně docházelo ke změnám v porovnání se strmými pády průběhů signálu u vzorku procházejícím samotnou senzorovou komorou.

Obzvláště jeden takový trend byl získán pozorováním změny hodnot naměřených s třípatrovou kapilárou, načež bylo následně rozhodnuto o naměření samotných v průběhů vzorku amoniaku a ethanolu, zpracování všech hodnot, a nakonec znázornění ve společném grafu, aby se tak získalo srovnání se směsí M+E. Z výsledků je značně patrné, že se z průběhů vzorků u třípatrové kapiláry podařilo do určité míry charakterizovat směs v časové rovině. Totiž při pohledu na obrázek 8.8 si u průběhů signálu směsi M+E v čase 60–100 s lze všimnout, že kopíruje průběh signálu ethanolu. Dále potom při pohledu na časový interval 135–170 s je možné zase postřehnout, že opět průběh signálu směsi M+E tentokrát napodobuje průběh signálu amoniaku. Vypadá to tedy, že i když zatím s neznámou účinností, tak alespoň podle grafů zobrazující přírůstky signálů pro čidlo NH₃ je charakter zkoumané směsi nějakým způsobem určen a dáván.

Dalším pozorovatelným a, při vypracovávání této práce, nevysvětlitelným úkazem, pozorovatelným převážně u CO čidla a částečně i na čidlu NH₃, jsou velké přírůstky signálu pro směs M+E, v porovnání se samotnými vzorky EPr(ethanol) a MPr(amoniak). Jednou hypotézou může být, že tyto špičky jsou způsobeny plyny běžně vznikajícími ve zkaženém mase, které senzor mohl stále zachytit, nejsou však výrobcem uváděny v technické dokumentaci. Těmi to plyny mohou být například dimethyl sulfid, trimethylamine, aceton a kadaverin. Na základě detekční přístrojové techniky použité v rámci práce nejsme tedy plně schopni přesně určit a vyhodnotit, na jaký další plyn, případně i na další plyny, čidla reagují. Výsledky by bylo užitečné tím pádem dát konzultovat i s jinou metodou v analytické chemii. Nicméně s pomocí separace 3D kolonou byla snaha zlepšit citlivost použité metody a s relativní akurátností detekovat alespoň plyny, o kterých se vědělo se jsou přítomny ve vzorku směsi, což pravděpodobně bylo úspěchem. [57][58][59]

Stojí taky za to podotknout, že měření neprobíhala za zcela ideálních podmínek, jedním z nich bylo třeba dávkování prováděné ručně a ne strojově, při kterých docházelo k otřesům s kapilárou či samotným měřícím zařízením a mohlo potenciálně způsobit náhlé změny hodnot ve formě dalších přebytečných špiček ve grafech, například při pohledu na časový interval 30–50 s na obrázcích 8.8 a 8.10.

ZÁVĚR

Tato závěrečná práce se zabývala možnostmi návrhu a realizace kapilární kolony výrobní metodou, která je komerčně nejrozšířenější a z hlediska financí nejpřístupnější na poli 3D tisku – technologií modelování tavené depozice, také známou pod zkratkou FMD. Cílem tohoto experimentu pilotní povahy bylo zjistit, jaké možnosti nabízí kapilára vyrobená konkrétně technologií FDM a zda je alespoň schopná plnit základní funkci kapilár užívaných v plynové chromatografii, což je separace a charakterizace složek ve směsi.

V teoretické části byly shrnuty informace týkající role kapilárních kolon v plynové chromatografii, jejich parametry a způsoby dávkování. Dále se potom zabývala popisem vybraných 3D technologií a jejich vlivem na dosavadní výzkumu týkající se problematiky výroby kapilár a podobných struktur za pomoci 3D tisku. Následující část pak pojednávala o elektrochemických senzorech a jejich principech fungování a rozdělení. Poslední teoretické kapitoly byly zaměřeny na popis jednotlivých komponent použitých v praktickém návrhu, včetně základních vlastností čipu ATmega2560, který je srdcem celého měřicího systému.

Následující praktická část pak byla rozdělena na popis návrhu a realizace samotné kapiláry a potom zařízení na měření plynů, Zde byly popsány postupy a řešení při rozlušťování výzev, které se během práce vyskytly. V této práci byly realizovány kapiláry s jedním, dvěma a třemi patry v délce zhruba 1,5 m, 3,1m a 4,7 m s úmyslem docílit zjištění, jak různé délky těchto prototypů ovlivňují jejich separační schopnosti.

Samotná měření a testování na základě zvolené metodiky probíhala po sériích v lichých počtech měření u tří různých vzorků. Těmito použitými vzorky byly ethanol, amoniak a směs obou látek a při porovnání výsledků bylo potom zjišťováno, zda byl průběh směsi při jednotlivých komparacích průběhů ethanolu a amoniaku s nimi shodný v odlišných dobách. Ze všech tří experimentálních prototypů kapilár se jako jediná s kladnými výsledky jevila kapilára třípatrová, která určovala charakterizaci směsi v časové závislosti s individuálními vzorky. Tato zjevně funkční kapilára při tisku spotřebovala 170 g filamentu. S přepočtem na pořizovací cenu cívky s tiskovým materiálem se její náklady na výrobu pohybují kolem 100 Kč. V porovnání s pořizovací cenou běžných kapilár, které se mohou vyšplhat až na desítky tisíc Kč, zachycuje tento ve výrobních nákladech jednu ze zásadních podstat této práce a tím je právě zlevnit náklady na výrobu kapilárních kolon. [60][61]

Celkově lze konstatovat, že vzhledem k experimentální povaze závěrečné práce jsou dosažené výsledky úspěchem a budou pozitivním přínosem zejména v oblasti výzkumu analytických metod chemie a dále uplatněny v dalším vývoji zabývající se návrhem a realizací kapiláry 3D tiskem, která by spolehlivě předzpracovávala vzorek s výstupem na elektrochemický senzor. U takovéto kapiláry je možné očekávat, že s pomocí aditivní výroby, při zachování dostatečné přesnosti, by mohla být ve výsledku v praxi učiněna snadněji přenosnější a hlavně levnější.

SEZNAM LITERATURY

- [1] JELÍNKOVÁ, Monika a Eva VÍTOVÁ. Stanovení vonných látek rostlinného původu v potravinách: Assessment of aromatic compounds of plant origin in foods. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009.
- [2] GROB, Robert L. a Eugene F. BARRY, ed. Modern Practice of Gas Chromatography Fourth Edition. Fourth Edition. A JOHN WILEY & SONS, INC. PUBLICATION, 2004. ISBN ISBN 0-471-22983-0
- [3] STRŽÍTESKÝ, Ondřej, Josef PRŮŠA a Martin BACH. Základy 3D tisku s Josefem Průšou. Praha: Prusa research, 2020. ISBN 978-80-907798-0-8.
- [4] Gas Chromatography (GC). *Shimadzu* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.shimadzu.eu/tech-support/fundamentals-gc/gc>
- [5] Guide to GC Column Selection and Optimizing Separations. *Restek* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.restek.com/globalassets/pdfs/literature/GNAR1724B-UNV.pdf>
- [6] Čáslavský J.: Pokroky v chromatografii a jejich využití při analýze vod Sborník konference Pitná voda 2010, s. 205-210. W&ET Team, Č. Budějovice 2010. ISBN 978-80-254-6854-8
- [7] HARVEY, David. Gas Chromatography. *LibreTextsChemistry* [online]. DePauw University [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Courses/BethuneCookman_University/B-CU%3A_CH-345_Quantitative_Analysis/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)/12%3A_Chromatographic_and_Electrophoretic_Methods/12.04%3A_Gas_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Courses/BethuneCookman_University/B-CU%3A_CH-345_Quantitative_Analysis/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/12%3A_Chromatographic_and_Electrophoretic_Methods/12.04%3A_Gas_Chromatography)
- [8] BLAHOVÁ, Eliška a Milada VÁVROVÁ. Stanovení vybraných "Musk" sloučenin v biotických vzorcích: Determination of selected musk compounds in biotic samples. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2008.
- [9] Sample Injection. *Shimadzu* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/faq/gas-chromatography/sample-injection/index.html>
- [10] 3D tisk: Vše, co jste chtěli vědět. *Futlab* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://futlab.cc/3d-tisk/>
- [11] BARÁNEK, Martin. *Výroba odlitků s využitím metod Rapid prototyping* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/140233>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Petr Bořil.
- [12] BĚLOTA, Martin. *Ozubené soukolí vyrobené 3D tiskem* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/136894>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Milan Kalivoda.

- [13] What is Selective Laser Sintering (SLS)?. *Markforged* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://markforged.com/resources/learn/3d-printing-basics/3d-printing-processes/what-is-selective-laser-sintering-sls>
- [14] Polyjet. *3DTech* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.3dtech.cz/technology/polyjet/>
- [15] Polyjet 3D Printing: Technology Overview. *Xometry* [online]. 2021 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://xometry.eu/en/polyjet-3d-printing-technology-overview/>
- [16] PolyJet vs. Multijet: Differences and Comparisons. *Xometry* [online]. 2022 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://xometry.eu/en/polyjet-3d-printing-technology-overview/>
- [17] 3D tisk v kostce. *Materialpro3D* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.materialpro3d.cz/3d-tisk-v-kostce/>
- [18] SVORČÍK, V. Struktura a vlastnosti polymerů „některé základní informace“ [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/polymvsauto/Struktura%20a%20vlastnosti%20polymeru%20-%20strucne_Svorcik.pdf
- [19] Using Thermosets in Hybrid 3D Printing Combining the benefits of 3D printing and casting. *EverchemSpecialtyChemicals* [online]. 2018 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://everchem.com/using-thermosets-hybrid-3d-printing/>
- [20] Compatibility of resins. Importance of the light source. *Filament2print* [online]. 2022 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://everchem.com/using-thermosets-hybrid-3d-printing/>
- [21] Resiny. *PrusaResearch* [online]. 2020 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: https://help.prusa3d.com/cs/article/resiny_1977
- [22] KAUPPILA, Ile. *The Best Metal 3D Printers in 2023* [online]. 2023 [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://all3dp.com/1/3d-metal-3d-printer-metal-3d-printing/>
- [23] Compatibility of Metal Materials and Systems. *EOS* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: https://www.eos.info/03_system-related-assets/material-related-contents/material_pdf/eos_materials_table_overview_m_en_web.pdf
- [24] Salmean, C., Dimartino, S. 3D-Printed Stationary Phases with Ordered Morphology: State of the Art and Future Development in Liquid Chromatography. *Chromatographia* 82, 443–463 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3671-5>
- [25] What are the major Causes of GC Capillary Column Performance Degradation?. *AgilentTechnologies* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.agilent.com/cs/library/support/documents/col%20degrd.pdf>
- [26] FEE, Conan, Suhas NAWADA a Simone DIMARTINO. 3D printed porous media columns with fine control of column packing morphology. *Journal of Chromatography A* [online]. 2014, 1333, 18-24 [cit. 2023-05-22]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2014.01.043
- [27] Sandron S, Heery B, Gupta V, Collins D, Nesterenko EP, Nesterenko PN, Talebi M, Beirne S, Thompson F, Wallace GG, Brabazon D, Regan F, Paull B, 2014, 3D

- printed metal columns for capillary liquid chromatography. *Analyst* 139:6343–6347
- [28] Lucklum F, Janssen S, Lang W, Vellekoop MJ, 2015, Miniature 3D gas chromatography columns with integrated fluidic connectors using high-resolution stereolithography fabrication. *Procedia Engineering* 120:703–706
- [29] Robert K. Lade, Jr., Erik J. Hippchen, Christopher W. Macosko, and Lorraine F. Francis, 2017, Dynamics of Capillary-Driven Flow in 3D Printed Open Microchannels, *Langmuir* 33: 2949–2964
- [30] *Senzory*. Praha: VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-86238-20-3.
- [31] HUBÁLEK, Jaromír, Jana DRBOHLAVOVÁ, Jan PRÁŠEK, Petra BUŠINOVÁ a Mária BENDOVIÁ. Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-01-03]. Vysoké učení technické v Brně.
- [32] CHMELARĚ, Vít. Zařízení pro monitorování degradačních procesů u materiálů živočišného původu. Brno, 2019. 49 s., 5s. příloh. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/119414>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce: Ing. Martin Adámek, Ph.D.
- [33] JANOŠÍKOVÁ, P. Program pro analýzu pachů pro jednoduchý elektronický nos. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, 2019. 42 s., 1 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Martin Adámek, Ph.D.
- [34] JANOŠÍKOVÁ, P. Program pro analýzu pachů pro jednoduchý elektronický nos. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, 2019. 42 s., 1 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Martin Adámek, Ph.D.
- [35] KACOVSKÁ, Andrea. Stanovení vybraných těžkých kovů elektrochemickými metodami. Plzeň, 2019. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta pedagogická, Katedra chemie.
- [36] ATmega640/V-1280/V-1281/V-2560/V-2561/V: 8-bit Microcontroller with 16/32/64KB In-System Programmable Flash. Microship [online]. [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://ww1.microchip.com/downloads/aemDocuments/documents/OTH/ProductDocuments/DataSheets/ATmega640-1280-1281-2560-2561-Datasheet-DS40002211A.pdf>
- [37] ATMega2560 Microcontroller. *Components101* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://components101.com/microcontrollers/atmega2560-microcontroller>
- [38] HANULÍK, R. *Řízení teploty v kapalinovém termostatu pomocí mikrokontroléru Atmel ATmega328*. Brno: Vysoké učení technické v Brno, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, 2018. 48 s., 4 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Adámek, Ph.D..

- [39] HOPKINS, Jessica. I2C vs SPI vs UART – Introduction and Comparison of their Similarities and Differences: Understanding I2C and SPI Communication Protocols. *Total Phase [online]*. 2021 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: https://download.lulzbot.com/AO-100/hardware/electronics/ArduinoMEGA_2560/ArduinoBoardMega2560.html
- [40] Mega 2560 Rev3. *Arduino [online]*. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://docs.arduino.cc/hardware/mega-2560>
- [41] Redakce HW serveru. Stručný popis sběrnice I2C a její praktické využití k připojení externí eeprom 24LC256 k mikrokontroléru PIC16F877. *Vývoj.hw.cz [online]*. 2000 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://vyvoj.hw.cz/navrh-obvodu/strucny-popis-sbernice-i2c-a-jeji-prakticke-vyuziti-k-pripojeni-externi-eeprom-24lc256>
- [42] TIŠNOVSKÝ, Pavel. Externí sériové sběrnice SPI a I²C. *Root [online]*. 2008 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://www.root.cz/clanky/externi-seriove-sbernice-spi-a-i2c/>
- [43] *Arduino Mega 2560 [online]*. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: https://download.lulzbot.com/AO-100/hardware/electronics/ArduinoMEGA_2560/ArduinoBoardMega2560.html
- [44] Arduino IDE. *Javatpoint [online]*. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://www.javatpoint.com/arduino-ide>
- [45] Kashif. List of Arduino GUI Software. *Linuxhint [online]*. 2023 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://linuxhint.com/arduino-gui-software-list/>
- [46] Mega 2560 Rev3. *Arduino [online]*. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://docs.arduino.cc/hardware/mega-2560>
- [47] Deska Arduino Mega 2560. *Conrad [online]*. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://www.conrad.cz/cs/p/br-deska-arduino-mega-2560-br-a000067-br-br-br-191790.html>
- [48] 2.4inch Arduino Display. *LCDwiki [online]*. 2021 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: http://www.lcdwiki.com/2.4inch_Arduino_Display
- [49] MiCS-6814 1143 rev 8. *SGX Sensortech [online]*. [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: https://www.sgxsensortech.com/content/uploads/2015/02/1143_Datasheet-MiCS-6814-rev-8.pdf
- [50] FDM Tolerance Guide. *KM3D [online]*. [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://km3d.ca/blogs/general/fdm-tolerance-guide>
- [51] FDM 3D Printing: Common problems and how to solve them. *Wikifactory [online]*. +bitfab, 2020 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://wikifactory.com/+bitfab/stories/fdm-3d-printing-common-problems-and-how-to-solve-them>
- [52] Flashforge Dreamer. *Flashforge [online]*. Zhejiang Flashforge 3D Technology Co. [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://www.flashforge.com/product-detail/flashforge-dreamer-3d-printer>

- [53] Prusa Polymers Team. Chemická odolnost materiálů pro 3D tisk. *Prusament* [online]. Prusa Polymers, 2021 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://prusament.com/cs/chemicka-odolnost-materialu-pro-3d-tisk/>
- [54] Prusament PLA. *Prusament* [online]. Prusa Polymers [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://prusament.com/cs/materials/prusament-pla/>
- [55] Motor driver shield L293D shield pro řízení DC a krokových motorů. *GMElectronic* [online]. [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: <https://www.gme.cz/v/1508354/motor-driver-shield-l293d-shield-pro-rizeni-dc-a-krokovych-motoru>
- [56] Arduino UNO R3, ATmega328P, Klon. *Laskakit* [online]. [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://www.laskakit.cz/arduino-uno-r3--atmega328p--klon/>
- [57] ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 207: ACETONE. *INCHEM* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc207.htm>
- [58] BENABDELLAH, Nihad, Mohammed BOURHALEB, Naima BENAZZI, M'barek NASRI a Sanae DAHBI. The Detection of Smell in Spoiled Meat by TGS822 Gas Sensor for an Electronic Nose Used in Rotten Food. In: ROCHA, Álvaro, Mohammed SERRHINI a Carlos FELGUEIRAS, ed. *Europe and MENA Cooperation Advances in Information and Communication Technologies* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, 2017-09-23, s. 279-286 [cit. 2023-05-22]. *Advances in Intelligent Systems and Computing*. ISBN 978-3-319-46567-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-46568-5_29
- [59] LI, Zheng a Kenneth S. SUSLICK. Portable Optoelectronic Nose for Monitoring Meat Freshness. *ACS Sensors* [online]. 2016, 1(11), 1330-1335 [cit. 2023-05-22]. ISSN 2379-3694. Dostupné z: doi:10.1021/acssensors.6b00492
- [60] GC kolony. *BDLcz* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.bdl.cz/chromatografie-5k/plynova-chromatografie-gc-31k/gc-kolony-190k>
- [61] PLA - Bílá (1,75 mm; 1 kg). *FilamentPM* [online]. [cit. 2023-05-22]. Dostupné z: <https://www.filament-pm.cz/pla-bila-1-75-mm-1-kg/p61>

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratky:

3D – Threedimensional, Trojrozměrný/třidimenzionální
ABS – Akrylonitrilbutadienstyren
ADC - Analog/digital convertor, Analogově/digitální převodník
AM - Additive manufacturing, Aditivní výroba
CD-ROM - Compact disc read-only memory, pamět pouze pro čtení kompaktního disku
CS - Chip select, Volba chipu
DPS - Deska plošných spojů
EPr - Ethanol průměr
FDM - Fused deposition modelling, Modelování fúzní depozicí
FET - Field-effect transistor, Tranzistor řízený polem
GC - Gas chromatography, Plynová chromatografie
GND – Ground, Uzemnění
GUI - Graphic user interface, Grafické uživatelské rozhraní
IC – Integrated circuit, Integrovaný obvod
ID - Inner diameter, Vnitřní průměr
IDE – Integrated development environment, Integrované vývojářské prostředí
ISFET - Ion-sensitive field-effect transistor, Tranzistor řízený polem citlivý na ionty
LC - Liquid chromatography, Kapalinová chromatografie
LCD - Liquid crystal display, Displaj s kapalnými krystaly
LVI - Large volume injection, Velkoobjemová dávka
M+EPr - Maso a ethanol průměr
MCU - Microcontroller unit, Mikrokontoler
MISO - Master input slave output
MJF - Multijet fusion, Vícetrysková fúze
MJM - Multijet modelling, Vícetryskové modelování
MOSI - Master output slave input
MPr - Maso průměr
PETG - Polyethylene terephthalate glycol
PLA - Polylactic acid, Kyselina polyléčná
ppm - parts per million, částí na million
PTV - Programmed temperature vaporizing, Vypařování s programově zvyšovanou teplotou
PVA - Polyvinyl alcohol
PVC - Polyvinyl chloride

RISC - Reduced instruction set computer, Počítač s redukovanou sadou instrukcí
 SCK - Serial clock, Sériové hodiny
 SCLK - Serial clock, Sériové hodiny
 SDA - Serial data, Sériové data
 SLA – Stereolithography, Stereolitografie
 SLM - Selective laser melting, Tavení selektivním laserem
 SLS - Selective laser sintering, Vypékání selektivním laserem
 SMT - Surface mount technology, Technologie osazování povrchovými součástkami
 SPI - Serial peripheral interface, Sériové periferální rozhraní
 SS - Slave select, Volba otroka
 STL – Stereolithography, Stereolitografie (typ souboru)
 TFT - Thin film transistor, Tenkovrstvý tranzistor
 THT – Throu-hole technology, Technologie osazování drátovými součástkami
 TM - Time of measurement, Doba měření
 TVL - Technologie tlustých vrstev
 UART - Universal asynchronous receiver-transmitter, Univerzální asynchronní přijímač-vysílač
 UV – Ultraviolet, Ultrafialový
 VPL - Visual programming language, Visuální programovací jazyk
 VUT - Vysoké učení technické
 WBC - Wide bore capillary, Kapilára s širokou trubicí
 CHEMFET - Chemically-sensitive field-effect transistor, Chemicky citlivý FET
 ENFET - Enzymatic field-effect transistor, Enzymatický FET

Symboly:

V	objem trubice kapiláry	(ml)
d	průměr trubice kapiláry	(mm)
h	dálka kapiláry	(mm)
U_{in}	napětí na vstupu	(V)
U_{out}	napětí na výstupu	(V)
R	odpor	(Ω)
R_s	odpor citlivé vrstvy	(Ω)

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA A - OBSAH CD	78
PŘÍLOHA B - TABULKA SOUČÁSTEK PRO DPS	79
PŘÍLOHA C - NAMĚŘENÉ PRŮBĚHY– SÉRIE MĚŘENÍ PRO JEDNOPATROVOU KAPILÁRU	80
PŘÍLOHA D - NAMĚŘENÉ PRŮBĚHY – SÉRIE MĚŘENÍ PRO DVOUPATROVOU KAPILÁRU	81
PŘÍLOHA E - NAMĚŘENÉ PRŮBĚHY - SÉRIE MĚŘENÍ PRO TŘÍPATROVOU KAPILÁRU	82

Příloha A - Obsah CD

A.1 Zdrojový kód měřidla + knihovny

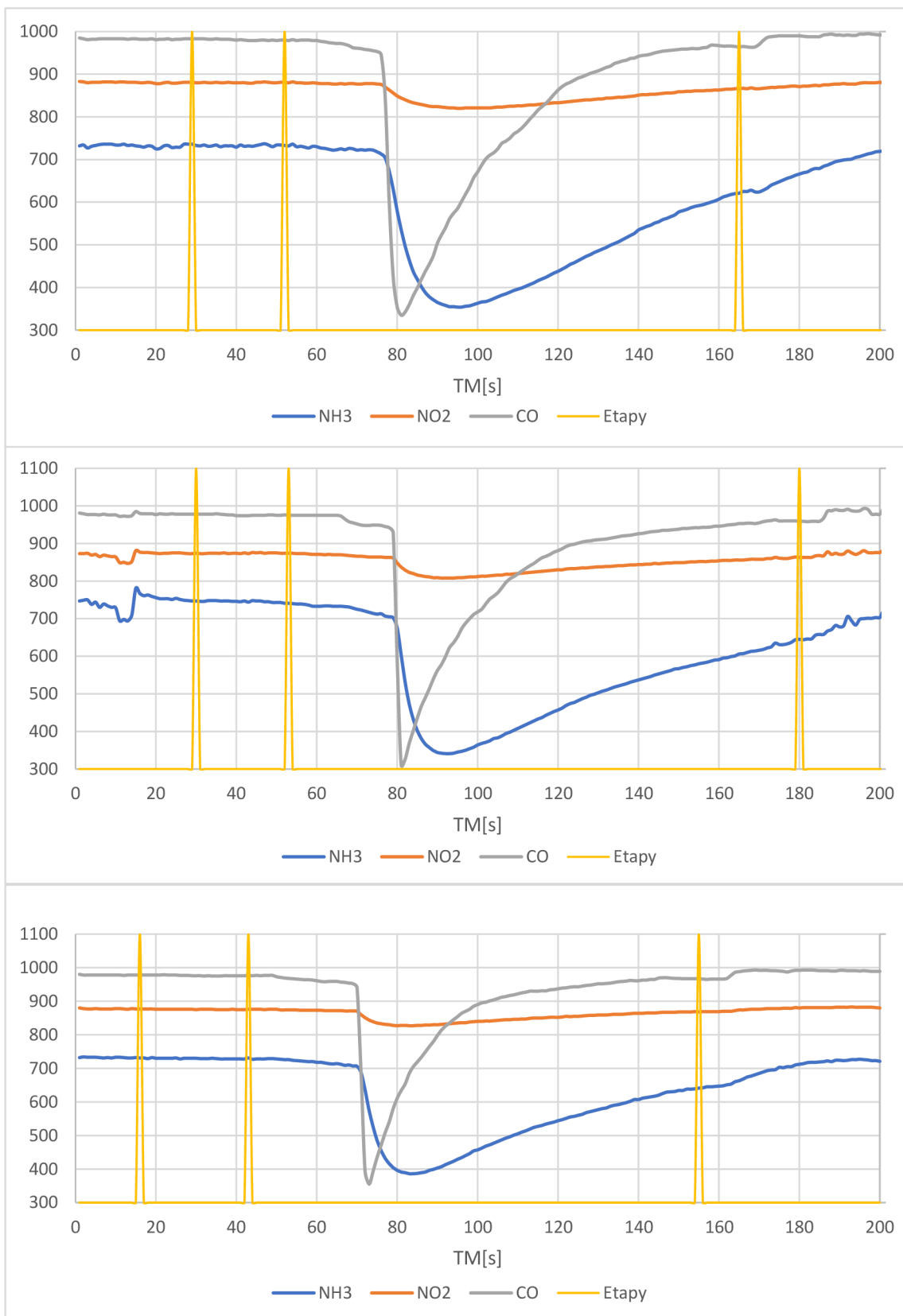
A.2 STL soubory kapilár

A.3 Soubory s návrhem DPS pro sensor v EAGLE

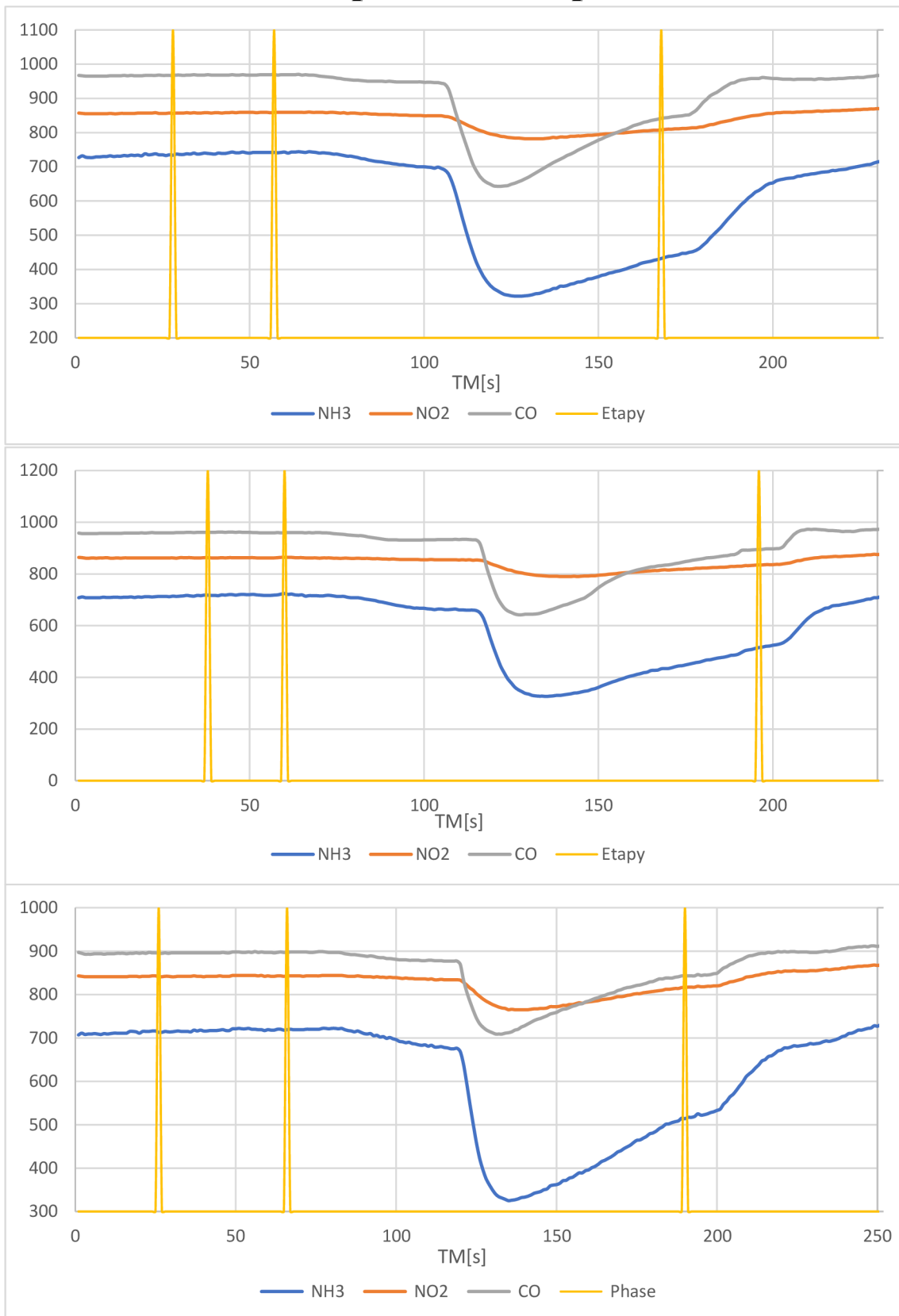
Příloha B - Tabulka součástek pro DPS

Označení	Hodnota	Pouzdro	Popis	Ks
C1	1 μ F	C0805	SMT kondenzátor	1
C2	100nF	C0805	SMT kondenzátor	1
R1	820R	R0805	SMT rezistor	1
R2	27R	R0805	SMT rezistor	1
R3	130R	R0805	SMT rezistor	1
R4, R5	91k	R0805	SMT rezistor	2
R6	1k2	R0805	SMT rezistor	1
S1	-	-	Senzor	1
SV1	-	5pin/2,54mm	THT Kolíková lišta	1

Příloha C - Naměřené průběhy– série měření pro jednopatrovou kapiláru



Příloha D - Naměřené průběhy – série měření pro dvoupatrovou kapiláru



Příloha E - Naměřené průběhy - série měření pro třípatrovou kapiláru

