



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

MĚŘENÍ ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

MEASUREMENT OF ATMOSPHERIC POLLUTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

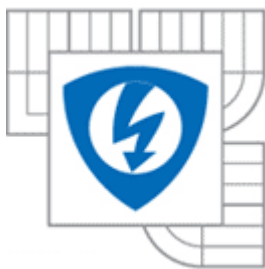
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN DOHNAL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. PETR BAČA, Ph.D.

BRNO 2014



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor

Mikroelektronika a technologie

Studen: Jan Dohnal
Ročník: 3

ID: 145986
Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Měření znečištění ovzduší

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte dostupnou literaturu a seznamte se s možnostmi vyhodnocování jednotlivých druhů znečištění ovzduší. Popište principy činnosti jednotlivých detekčních čidel. Na základě dostupných znalostí navrhnete obecné schéma pro vyhodnocování jednoho / více parametrů znečištění. Navrhnete vhodné konstrukční řešení a vytvořte funkční vzorek a ověřte jeho vlastnost.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 5.6.2014

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Konzultanti bakalářská práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářská práce nesmí při vytváření bakalářská 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 bakalářská práce se zabývá metodami měření znečištění ovzduší pro plynné látky. Obsahuje teoretický rozbor jednotlivých druhů znečištění. Klasifikaci jednotlivých zdrojů znečištění podle několika kritérií. Zaměřuje se na vznik, škodlivost, využití oxid uhelnatý a s ním spjatý oxid uhličitý. Rozbor jednotlivých způsobů detekce obou plynů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Emise, Oxid uhelnatý, Znečištění ovzduší

ABSTRACT

This thesis deals with methods of measuring air pollution for gaseous substances. It contains a theoretical analysis of various types of pollution. Classification of pollution sources according to several criteria. It focuses on the creation, harm, use of carbon monoxide and carbon dioxide associated therewith. Analysis of various methods of detection for both gases.

KEYWORDS

Emissions, Carbon monoxide, Air pollution

Bibliografická citace díla:

DOHNAL, J. *Měření znečištění ovzduší*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. Vedoucí bakalářská práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Měření znečištění ovzduší jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářská 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 bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářská práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářská práce.

OBSAH

Seznam obrázků	vii
Úvod	1
1 Znečištění ovzduší	2
1.1 Základní pojmy	2
1.2 Rozdělení zdrojů znečištění	3
1.2.1 REZZO.....	3
1.2.2 Rozdělení zdrojů znečištění podle lidského přičinění	4
1.3 Rozdělení znečišťujících látek.....	5
1.4 Vybrané znečišťující látky	5
1.4.1 Oxid uhelnatý.....	5
1.4.2 Oxid uhličitý	6
1.4.3 Poléťavý prach.....	8
1.4.4 Oxidy dusíku (NO _x)	8
1.4.5 Oxidy síry (SO _x).....	9
1.4.6 Nemethanové těkavé organické sloučeniny.....	9
1.4.7 PAU (PAH).....	10
2 Měření Emisí	11
2.1 Druhy měření	12
2.1.1 Jednorázová měření	12
2.1.2 Kontinuální měření	13
2.2 Měřicí metody.....	13
2.2.1 Elektrochemické senzory	17
2.2.2 Plynová chromatografie	17
2.2.3 Infračervená spektrometrie	18
2.2.4 Nedisperzní infračervená spektrometrie (NDIR).....	20
2.2.5 Infračervená absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	20
2.2.6 Ultrafialová spektrometrie	21
3 Konstrukce zařízení	23

3.1	Snímač oxidu uhelnatého.....	23
3.2	Snímač oxidu uhličitého	26
3.3	Komponenty.....	30
3.3.1	Arduino Uno	30
3.3.2	LCD displej.....	31
3.3.3	I2C	32
3.4	Program.....	33
4	Závěr	37
	Literatura	38
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	40
	Seznam příloh	41

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Online vzorkovací trať pro extraktivní analýzu [11].....	15
Obr. 2.2 Analyzátor využívající neextraktivní metody měření: [11].....	16
Obr. 2.3 Absorpční spektra některých plynů v IČ oblasti [12].....	18
Obr. 2.4 Schéma analyzátoru Binos fy Rosemount pro detekci plynu [12]	19
Obr. 2.5 Nedisperzní infračervený senzor [13].....	20
Obr. 2.6 Princip Michelsonova interferometru	21
Obr. 2.7 Absorpční spektra vybraných plynů v UV oblasti [12].....	22
Obr. 3.1 struktura a uspořádání senzoru MQ-7[14].....	23
Obr. 3.2 Základní propojení M1-7 [14].	24
Obr. 3.3 Závislost koncentrace na poměru odporů pro senzoru MQ-7 za standardních podmínek[14].....	25
Obr. 3.4 Průběh měření CO na zařízení MQ-7 [14].	26
Obr. 3.5 TGS4161 vnitřní uspořádání [15].....	27
Obr. 3.6 TGS4161struktura a rozměry [15].....	28
Obr. 3.7 TGS4161 citlivostní odezva na různé plyny [15].....	29
Obr. 3.8 TGS4161 základní měřicí zapojení [15].....	30
Obr. 3.9 LCD displej ATM1602B [17]	31
Obr. 3.10 Princip přenosu I2C sběrnice [19].....	32
Obr. 3.11 Zjednodušený celkový vývojový diagram.....	34
Obr. 3.12 Vývojový digram měření.....	35

ÚVOD

Tento dokument si klade za cíl sestavit imisní detektor, který bude indikovat koncentraci oxidu uhelnatého a oxidu uhličitýho v ovzduší. Konstrukci samotného přístroje předchází teoretický rozbor zdrojů individuálního znečištění a především jejich klasifikace. V zásadě se jedná o roztrídění zdrojů podle registru emisí a zdrojů znečišťování ovzduší, vznikem, využitím, škodlivostí oxidu uhelnatého a analýzou plynu. Oxid uhelnatý je úzce spjatý s oxidem uhličitým, především u spalovacích procesů. Následuje krátký výčet nejčastěji měřených nečistot v ovzduší. Dále práce pokračuje manuálními a kontinuálními metodami měření se zaměřením na oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Podrobný náhled na jednotlivé metody na jejich výhody a nevýhody.

Bakalářská práce se rozděluje na dvě části. První část obsahuje seznámení s problematikou znečišťování ovzduší. Tento termín zde pokrývá část legislativy, několik základních pojmů, rozdělení znečišťujících látek, rozbor častých polutantů a metodami měření především pro oxidy uhelnatý a uhličitý. Druhá část práce pojednává o konstrukci samotného detektoru, využití senzory a jejich přednosti, dále konstrukční řešení výběr mikroprocesoru s tím spjatý programovací jazyk a seznámení z dalšími komponenty (LCD displej, I2C). Následně jednotlivé části programu a návrh desky plošných spojů.

Současná vyhláška ministerstva životního prostředí, doporučuje každoročně kontrolovat emise oxidu uhelnatého z kotle. Tento měřicí přístroj sice nebude certifikovaný, ale může sloužit jako orientační měření. Uzavřené prostory vytápěné tuhými palivy například chatky a chalupy. Toto jsou pouze dva příklady využití čidla měřícího oxid uhelnatý.

Česká republika patří mezi země, které se nejvíce podílejí na měrném znečištění oxidem uhličitým. Největší nárůst vznikl v dopravě a z těchto důvodů vznikl zájem o měření a kontrolu ovzduší nedaleko frekventovaných dopravních spojů například dálnice D1. V domech s plastovými okny může docházet k nedostatečné cirkulaci vzduchu. Norma nařizuje, aby uzavřené prostory, ve kterých se budou shromažďovat lidé, nepřesahovala 1 000ppm (parts per milion). Na tuto hodnotu se dostane v uzavřené místnosti jedna osoba po dobu dvou hodin spánku. Spánek následně ztrácí na kvalitě a osoba se může cítit po probuzení unavená.

Senzor bude přenosný a uzpůsoben na alespoň 12 hodinové měření při zhoršených podmínkách jako jsou nízké nebo vysoké teploty či vysoká vlhkost vzduchu. Na displeji se bude zobrazovat aktuální hodnota anebo po stisknutí tlačítka se zobrazí maximální hodnota od zapnutí přístroje.

1 ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ

Látky znečišťující životní prostředí jsou látky, které mohou poškozovat anebo poškozují životní prostředí nebo lidský organismus či poškozují majetek anebo mohou vyvolávat fyzické nebo chemické změny v ovzduší.

V České republice se stát snaží chránit právními prostředky za pomoci zákona č. 201/2012 o ochraně životního prostředí. Ochrana ovzduší je prevence před znečišťováním ovzduší celkový pokles znečištění zajištění a snížení rizik škodícím lidskému zdraví. Se zákonem o ochraně ovzduší se váží předpisy Evropské Unie, vyhlášky Ministerstva životního prostředí, nařízení vlády. Dále obsahuje práva a povinnosti pro majitele zdrojů znečištění ovzduší, nástroje k zmenšení látek škodlivých pro životní prostředí, nařízení k nápravě a případné sankce.[1]

Složení vzduchu v atmosféře se neustále mění, velkou měrou se přičinil člověk svou činností a proměnlivost přírodních jevů. Pouze koncentrace kyslíku (21%), dusíku (78%) a vzácných plynů (1%) zůstaly neměnné. Koncentrace všech zbývajících látek a to i tuhých příměsí jsou závislé na činnosti člověka a pak také na proudění a teple.[2]

Aktuální znečištění jednotlivých měřicích stanic si lze prohlédnout na internetových stránkách Českého hydrometeorologického ústavu. [3]

1.1 Základní pojmy

Vnější ovzduší se nazývá veškeré venkovní prostředí. Týká se pouze nejnižší vrstvy atmosféry (dále pro zjednodušení pouze "ovzduší"). Celkově hmotnost vzduchu v atmosféře činí $5.3 \cdot 10^{18}$ kg.

Vnitřní ovzduší se týká interního ovzduší, které zahrnuje pracovní ovzduší.

Znečišťující látky (ZL) jsou látky zanesené do vnějšího ovzduší nebo se v něm vytvářejí. Znečišťující látky mají škodlivý dopad na životní prostředí, organismus člověka, zvířata, anebo hmotný majetek.

Emisemi nazýváme děj znečišťování ovzduší. Vypouštění škodlivých látek do životního prostředí. Udává se v jednotkách hmotnosti za jednotku času. Jedná se o plynné a tuhé látky pocházející ze zdrojů znečištění.

Emisní limit je poslední povolená mez emisí. Vyjadřuje se jako souhrn emisí vypuštěných na určeném území za rok. K vyjádření úrovně znečištění a určení emisních limitů se využívá:

- Hmotnostní koncentrace emisí jedná se o hmotnost znečišťující látky na celkový objem nosného plynu. Většinou se uvádí plyn při tlaku 101.32KPa a teplotě 0°C.
- Hmotnostní tok emisí vyjadřuje hmotnost znečišťující látky, kterou zdroj vypustil, za jednotku času.[2]

Imise jedná se o obsah nežádoucích látek v ovzduší. Imise je emise zanesená do

životního prostředí. Mírou znečištění se udává četnost imisí stanovené ZL. Imise se mohou ukládat do půdy, vody dokonce i do živých organismů.

Imisní limit vyjadřuje nejvyšší přípustnou mez znečištění. Uvádí se v jednotkách hmotnosti na objem. Je stanoven zákonem pro každou ZL.

Transmise - jedná se o transformaci ze znečišťujících látek ze zdroje, neboli emise, na látky které škodí životnímu prostředí tedy imisi.

Hmotnostní tok je pomocná veličina odvozená od soustavy SI. Uvádá hmotnost za čas. Velice hojně se využívá v měření ZL.

Koncentrace je fyzikální veličina, která procentuálně vyjadřuje složení směsi.

1.2 Rozdělení zdrojů znečištění

1.2.1 REZZO

Za zdroje znečištění se považují zařízení, které při svém provozu vypouštějí znečišťující látky do ovzduší. Zdroje jsou sledovány organizací REZZO tzv. Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší. Registr je podporován ministerstvem životního prostředí, vedením registru spadá pod Český hydrometeorologický úřad. REZZO se skládá ze dvou částí. První část obsahuje stacionární zdroje a druhá část pojímá mobilní zdroje.

Stacionární zdroje jsou zařízení, která znečišťují ovzduší spalovacím anebo jiným technologickým procesem. Spalovací procesy se rozdělují dle spalovací látky do 4 kategorií koks, ostatní tuhá paliva, kapalná paliva a plynná paliva. V emisních přehledech technologických procesů se klade pozornost na oxid siřičitý, oxidy dusíku, oxid uhelnatý a prachové částice.

Stacionární zdroje dělíme podle velikosti ohrožení životního prostředí

1. Zvláště velké (ZV)
2. Velké (V)
3. Střední (S)
4. Malé (M)

Mobilní zdroje jedná se o zařízení, která využívají spalovací motory a ty znečišťují prostředí.

1. Dopravní prostředky - automobily, letadla, železniční mašiny a lodě.
2. Nesilniční motorové zdroje - stavební stroje, zemědělské stroje a kompresory
3. Přenosná zařízení - pily, sbíječky

REZZO dělí zdroje podle různých kritérií. Zdroje je možné roztrždit podle uspořádání:

1. Bodové zdroje - nejsou přesně definovány rozměry např. komín.

2. Liniové zdroje - jedná se o souhrn bodových zdrojů, nejčastěji táhnoucí se podél linie, typický představitel řeka, silniční tepna.
3. Plošné zdroje - souhrn bodových zdrojů na ploše, plošným zdrojem je město.
4. Objemové zdroje - většinou se jedná o katastrofální scénáře například jaderný výbuch.

Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší si přerozděluje zdroje dle své vlastní klasifikace.

REZZO 1 - Stacionární zdroje spalující paliva o tepelném výkonu vyšším než 5 MW a zařízení obzvláště rizikových technologických procesů. Týká se bodových zdrojů např. spalovny odpadů.

REZZO 2 - Stacionární zdroje spalující paliva o tepelném výkonu od 0,2MW do 5MW a zařízení s vážnými rizikovými technologickými procesy. Jedná se bodové zdroje např. lomy.

REZZO 3 - Stacionární zdroje spalující paliva o tepelném výkonu nižším 0,2MW a zařízení neobsahující technologický proces. Vztahuje se na plošné zdroje např. skládky, plochy, které mohou anebo znečišťují ovzduší.

REZZO 4 - Mobilní zdroje znečištění, přenosná a pohyblivá zařízení se spalovacími motory. Platí pro liniové zdroje např. automobily.[2] [4]

Integrovaný registr znečišťování - IRZ je vytvořen a spravován ministerstvem životního prostředí. IRZ je veřejně přístupný informační systém. Obsahuje databázi o koncentraci škodlivých látek transmisích a emisích. Zároveň se jedná o splněný závazek po přijetí do Evropské unie.

1.2.2 Rozdělení zdrojů znečištění podle lidského přičinění

Zdroje znečištění ovzduší se měří, tudíž se vztahují na různá místa, činnosti nebo faktory, zodpovědné za uvolňování znečišťujících látek do ovzduší. Tímto způsobem pohledu lze zdroje dělit na dvě hlavní kategorie.[5]

1. Antropogenní zdroje - Jedná se o zdroje, které vytvořil člověk svojí činností. Převážná většina těchto zdrojů souvisí se spalováním různých druhů paliv. Stacionární zdroje což jsou komíny elektráren, továrny, spalovny odpadu, pece a topná zařízení kde se uplatní spalování. Z rozvojových zemí pochází nezanedbatelná porce znečištění především ze spalování biomasy. Mobilní zdroje patří do antropogenních zdrojů. Chemikálie a kontrolované vypalovací postupy využívané především v lesním hospodářství a zemědělství. Výpary z barev, laků, aerosolových sprejů a dalších rozpouštědel. Při ukládání odpadů na skládkách dochází ke vzniku metanu, což je výbušný plyn při smíchání se vzduchem. Vojenské účely jako jsou chemické, jaderné a bakteriální zbraně a další vojenská technika např. rakety.
2. Přírodní zdroje - Tyto zdroje se týkají pouze čistě přírodních znečišťujících jevů. Vulkanická činnost vytváří síru, chlor a polétavé částice. Prach z přírodních zdrojů, nejčastěji rozlehlé plochy půdy s žádnou vegetací. V

přírodě některá zvířata při trávení vypouštějí metan. Radon vzniká z radioaktivního rozpadu zemské kůry. Při požárech se tvoří kouř a oxid uhelnatý.

1.3 Rozdělení znečišťujících látek

Látky, které znečišťují ovzduší, dělíme do 9 skupin:

1. základní znečišťující látky
2. azbesty a těžké kovy
3. perzistentní organické látky
4. organické sloučeniny klasifikované jako karcinogeny, mutageny nebo jedy pro reprodukční proces
5. organické sloučeniny halogenové
6. těkavé organické látky
7. organické látky
8. anorganické látky
9. pachové látky

Základní znečišťující látky se dělí na dalších 7 kategorií. Pro tuto práci je podstatná pouze první kategorie, která obsahuje oxid uhelnatý. Oxid uhličitý žádná norma nezahrnuje do škodlivých látek, které je nutné vyhláškou omezit, proto není považován za významné riziko. [4]

1.4 Vybrané znečišťující látky

1.4.1 Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý (CO) je plyn bez barvy, bez chuti a bez zápachu. Hustota oxidu uhelnatého je $1,15 \text{ kg/m}^3$. V porovnání oproti vzduchem $1,29 \text{ kg/m}^3$ se bude CO lehce nadnášen vzhůru. Škodí jak člověku, tak zvířatům a to především svojí toxicitou ve vyšších koncentracích. Oxid uhelnatý se skládá z jednoho atomu uhlíku a jednoho atomu kyslíku, který je spojen pomocí trojné vazby. Využívá se nejčastěji v hutnictví pro získávání niklu. Dále se využívá v chemickém průmyslu, za účelem získání kyseliny octanové.

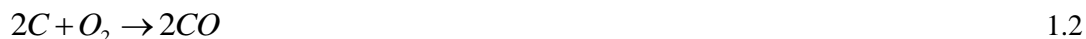
Po celém světě největší zdroj oxidu uhelnatého je přírodního původu, vzhledem k fotochemickým reakcím v troposféře, které generují asi $5 \times 10^{12} \text{ kg}$ za rok. Další přírodní zdroje CO jsou sopky, lesní požáry a jiné formy spalování. CO vzniká při spalovacím procesu uhlíkatých paliv při nízkých teplotách nebo nedostatku kyslíku. V takových případech se jedná o nedokonalé spalování. Dochází k neúplné oxidaci uhlíku.

Uhlík C lze sloučit při dokonalém spalování na oxid uhličitý (CO₂):



kde C je uhlík, O_2 je kyslík a spolu reagují a vytvářejí CO_2 .

Při nedokonalém spalování vzniká CO - oxid uhelnatý:



v tomto případě jsou veličiny zastoupeny stejnými symboly jako ve výše uvedené rovnici $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 1.1. Proces popsany rovnicí $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ 1.2 neobsahuje dostatek kyslíku na dokonalé spalování. V takovém případě dojde k promísení kyslíku s uhlíkem a následnému uvolnění tepla a vzniku oxidu uhelnatého.[5]

Pokud se oxid vdechnutím dostane do plic, váže se na červené krevní barvivo (hemoglobin) a zabraňuje tak krvi vázat a rozesílat kyslík. Pokud je člověk vystaven malé koncentraci oxidu uhelnatého, může taková situace vést až ke zdravotním potížím zejména u lidí trpících kardiovaskulárními nemocemi. Při delším pobytu v zamořeném prostředí oxidem uhelnatým 200mg.m^{-3} , což je běžná hodnota ve městech, hrozí riziko potíží i u zdravého člověka. Může se jednat o pokles pracovní výkonnosti, pokles manuální dovednosti a úbytku schopností studia. Ve vyšších koncentracích je oxid uhelnatý jedovatý. Symptomy otravy jsou zvýšený srdeční tep, nepřesná koordinace pohybů, bolest hlavy, nevolnost, kolaps až bezvědomí. Škodlivost oxidu uhelnatého netkví pouze v jeho toxicitě, ale při odbourávání vzniká oxid uhličitý neboli plyn významnou měrou se podílející na skleníkovém efektu. Koncentrace oxidu uhelnatého se uvádí v ppm a nebo mg.m^{-3} mezi nimiž platí vztah

$$1\text{ppm} = 1,145 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} . \quad 1.3$$

Emisní limity oxidu uhelnatého jsou stanoveny hmotnostním tokem za rok menší než $500\,000\text{kg.rok}^{-1}$ a hmotnostní koncentrací menší než 800mg.m^{-3} . Dále v České republice pro oxid uhelnatý jsou povoleny limity na pracovišti: přípustné expoziční limity (PEL) - 30mg.m^{-3} a pro nejvyšší koncentrace (NPK-P) 150mg.m^{-3} . [6]

Za účelem určení koncentrace oxidu uhelnatého se nejčastěji využívá infračervená spektrometrie, eventuálně elektrochemické či termochemické analýzy. Koncentraci lze měřit i chromatografickou a titrační metodou nejsou ovšem příliš rozšířené.

1.4.2 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý (CO_2) je plyn bez barvy a bez zápachu. Skládá se ze dvou atomů kyslíku a jednoho atomu uhlíku, který je vázán kovalentní vazbou na oba atomy kyslíky. Pokud se dostane do plic, působí silně pálivě na sliznici a má kyselou příchut'. Při teplotě - 78°C se oxid uhličitý přeměňuje na tuhé skupenství zvané suchý led. Kapalný se vyskytuje za působení tlaku 500kPa (5x vyšší než atmosférický tlak). Oxid uhličitý je téměř nereaktivní a nehořlavá látka. CO_2 vzniká při dokonalém spalování uhlikatých paliv. V plynném skupenství má hustotu $1,9768\text{kg.m}^{-3}$ což je přibližně 1,5x těžší než vzduch. Nasycený roztok oxidu uhličitého má 3,7pH. [7]

Oxid uhličitý se využívá v kapalném a tuhém skupenství v potravinářském

průmyslu převážně jako chladivo při převozu mražených produktů rovněž je součástí šumivých nápojů a sifonů. Při sváření kovů se CO_2 uplatní v ochranné atmosféře. Využívá se také jeho nehořlavosti v plynné podobě do hasicích přístrojů, plnění záchranných vest. V kapalně podobě má uplatnění jako rozpouštědlo organických složek, díky této vlastnosti se používá v chemickém a farmaceutickém průmyslu.

Oxid uhličitý vzniká spalováním uhlí, uhlovodíků, fermentací cukrů a dýcháním aerobních organismů. Dále jej produkují sopky, gejzíry, horké prameny a místa, kde se nalézá tenká zemská kůra. Dochází tedy k rozpouštění karbonových hornin. Lidskou činností vzniká především spalováním fosilních uhlikatých paliv. K takovému spalování dochází u zemního plynu, ropných produktů, uhlí, koksu. Zdrojem emisí je samozřejmě i spalování paliv biologického původu – biomasy, dřeva, bionafty a bioplynu. Největší zdroje emisí uvádějí 10^5 tun oxidu uhličitého za rok se vypustí do ovzduší. U mnoha zdrojů emisí dochází k přímému vypouštění do atmosféry potažmo životního prostředí.

Vznik oxidu uhličitého reakcí uhlíku s kyslíkem (spalováním): rovnici 1.1 je typickým příkladem. Další vznik CO_2 hořením oxidu uhelnatého (například svítiplynu):



Proces redukování oxidu uhličitého se nazývá fotosyntéza u zelených rostlin. Dalším přispívajícím k snižování koncentrace jsou oceány, které jej absorbují. Těmito přírodními způsoby se příroda udržuje vyvážený stav. Činností člověka se jeho koncentrace za posledních padesát let zvedla o 25% z původních 318 ppm na stávajících 397 ppm.

Oxid uhličitý v atmosféře pohlcuje infračervené záření, které vydává zemský povrch. Bez oxidu uhličitého by záření se volně rozptýlilo do vesmíru. Tento jev se nazývá skleníkový efekt a nejedná se pouze o oxid uhličitý, který vytváří ochranný obal kolem planety, ale je jeho hlavní složkou. V takovémto obalu dochází k zvyšování teploty. Neustálými spalovacími procesy zvyšuje člověk hladinu oxidu uhličitého důsledkem takového jednání je oteplování planety. Koncentrace oxidu uhličitého se uvádí v ppm a nebo $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ platí mezi vztah

$$1\text{ppm} = 1,799 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}. \quad 1.5$$

Nízká koncentrace CO_2 neskýtá téměř žádná zdravotní rizika. Vyšší koncentrace oxidu uhličitého se může vyskytovat ve špatně větraných prostorech, může být toxická. Krátkodobé vystavení oxidu uhličitého může způsobit bolesti hlavy, dýchací potíže, malátnost a zmatek. Vystavení lidského organismu vyšší koncentraci vede ke křečím, bezvědomí a hrozí smrt. Při otravě oxidem uhličitým v těžkých případech může zanechat trvalé poškození mozku a poškození zraku. Oxid uhličitý není pokládán z hlediska nebezpečnosti za jedovatou látku, ovšem jeho celosvětový dopad na vytváření skleníkového efektu je značný.

Nejpoužívanější metodou pro určování oxidu uhličitého je infračervená absorpční spektrometrie s případným využitím Fourierovy transformace. K určení plynu se také využívá elektrochemických analyzátorů, nejpoužívanější vodivostní senzory a termochemické analyzátory. Další manuální metodou pro určení CO_2 v ovzduší je

plynová chromatografie.

1.4.3 Polétavý prach

Polétavý prach běžně se označující zkratkou PM (Particulate Matter) je možné se také setkat s názvem Black Smoke. Jedná se o směs tuhých a kapalných látek tedy o aerosol s velikostí částic od 1nm po 100 μ m. Ovlivňuje podstatné atmosférické jevy, jakou jsou úhrny srážek a teplotní změny jednotlivých oblastí. Rozlišuje se několik typu aerosolu prašný (SPM), dýchatelný (RSP), jemný (částice o 2,5 μ m), ultra jemný (částice menší než 2,5 μ m) a saze. Z důvodu rizika vdechnutí se polétavý prach člení podle velikosti s označením PM_x, kde *x* zastupuje skupinu částic, které jsou menší než 1 μ m. Nejběžněji užívané skupiny jsou PM₁₀, PM_{2,5} a PM_{1,0}.

Polétavý prach vzniká především jako nežádoucí vedlejší vliv lidských činností, i když je možné se setkat i s přírodním zdrojem jako jsou sopky a požáry lesů. Největším zdrojem PM zapříčiněné člověkem jsou spalovací procesy v autech, elektrárnách a v hutnickém průmyslu. Ovšem nelze zanedbat zdroje, jako jsou vápenky, lomy a prašné stavby. Vstřebávání částic životním prostředím se odvíjí od typu depozice, zda se jedná o suchou či vlhkou depozici. Platí pravidlo, čím větší částice tím rychleji se vstřebá prostředím. Aerosol se u člověka zachytává v dýchacích cestách. Čím menší částice tím dál, se může v těchto cestách dostat největší částice jsou zachyceny nosem, avšak částice menší než 10 μ m se mohou dostat až do plicních sklípků. Největší riziko spočívá ve složení aerosolu, často totiž obsahuje karcinogenní sloučeniny. Nejčastěji poškozená místa jsou dýchací a kardiovaskulární systém. Avšak nejen na člověka má polétavý prach negativní vliv, zaprášeným rostlinám se snižuje aktivní plocha. V podnebí pevné částice odrážejí sluneční svit. Což může mít dopad na klima v oblastním měřítku.

Polétavý prach při vyšších koncentracích lze indikovat zrakem. Při nižších koncentracích například PM₁₀ je zapotřebí použít filtr přes který by se čerpal vzduch s velikostí oka 10 μ m. Další metoda detekce Black Smoke (černý smog), využívá snížené odrazivosti světla.[8]

1.4.4 Oxidy dusíku (NO_x)

Tato skupina obsahuje mnoho oxidu dusíku. nejčastěji uváděné jsou oxid dusnatý (NO bezbarvý, bez chuti, bez zápachu), oxid dusičitý (NO₂, černohnědý, štiplavý zápach). Mezi další představitelé této skupiny se řadí oxid dusitý (N₂O₃), tetraoxid dusíku (N₂O₄) a oxid dusičitý (N₂O₅). Především těchto pět plynů je zdravý nebezpečných a lze se setkat s nimi ve větších množstvích. Hustoty dvou nebezpečnějších jsou srovnatelné s vzduchem NO₂ 1,448kg.m⁻³ a NO 1,43kg.m⁻³. [7]

Největší zdroje emisí oxidů dusíku jsou spalovací procesy a to ušlechtilých paliv jako je plyn, nafta a biomasa. Až 55% NO_x zdrojů zapříčiněných člověkem je způsobeno motorovými vozidly. Dalším zdrojem jsou chemické procesy, ve kterých figurují tyto oxidy. V přírodě především organizmy vyprodukují oxid dusný (N₂O) a dusík (N₂) a výboje v atmosféře oxidují vzduch.

Dusík je důležitý pro růst rostlin v přiměřeném množství. Ve větších koncentracích jim ovšem neprospívá, naopak činní je náchylnější na nepříznivé vlivy okolí. Oxid dusičitý spolu s oxidem síry vytvářejí kyselé deště. Takové deště mají negativní dopad na vodní toky a nádrže, růst vegetace a mohou poškozovat stavby. Oxid dusičitý (NO₂)

ve spolupráci s kyslíkem a organickými těkavými látkami vytváří přízemní ozonovou vrstvu. Někdy je nazývána fotochemickým smogem. Oxid dusnatý (NO) přispívá k navyšování intenzity skleníkového efektu.

Koncentrace některého z plynu se detekuje především analýzou odpadních plynů. Manuální metody se především používají fotometrické stanovení oxidu dusíku, je možné využít coulometrickou metodu. Kontinuální metody nejčastěji využívají chemiluminiscence.[9]

1.4.5 Oxidy síry (SO_x)

Hlavní zástupci skupiny oxidů síry jsou oxid siřičitý (SO₂) a oxid siřičitý (SO₃). Oxid siřičitý je bezbarvý plyn s hustotou 2,92 kg.m⁻³ a bodem varu -10°C, nehořlavý a rozpustný ve vodě. Oxid siřičitý je tuhá nebo kapalná látka s hustotou 1970 kg.m⁻³, slouží k výrobě kyseliny siřičité. Velice dobře se rozpouští ve vodě.

Oxid siřičitý působí jako omezující činidlo. Využívá se na bělení, konzervační prostředek a ochranná vrstva dřeva. V průmyslu je oxid siřičitý nejčastěji zastoupen ve výrobě kyseliny siřičité. Emisní zdroje oxidů síry vzniklé antropogenní činností jsou produkce elektrické a tepelné energie, rafinerie ropy, opracování kovů a doprava. Při spalovacích procesech paliv v tuhém skupenství se uvádí, že přechází na oxid siřičitý až 95% u kapalných téměř 100%. Při výrobě kyseliny siřičité lze předpokládat, že při výrobě velkých množství může docházet k únikům do ovzduší. Za neantropogenní zdroje znečištění se považuje vulkanická činnost a lesní požáry.

Oxid siřičitý se v ovzduší vyskytuje několika-násobně více než oxid siřičitý. Oxid siřičitý má vážné dopady jak na životní prostředí, tak na živý organismus. Oba oxidy se ukládají do půdy anebo jsou absorbovány do ovzduší. Pokud není v ovzduší dostatečné množství alkalických částic, přechází kyselost do podzemních a srážkových vod. Za přítomnosti dusíku vznikají tímto způsobem kyselé deště. Způsobují škody na zemědělských plodinách, narušují mikroorganismy, zdivo, degradace kvality vody, které může vést až k úmrtí ryb. Oxidy síry se výraznou měrou podílejí na tvorbě smogu. Lidskému organismu při nižších koncentracích (0.1 mg.m⁻³) dráždí oční sliznice a dýchací systém. Se zvyšující koncentrací se stupňují respirační problémy a koncentrace 0.5 mg.m⁻³ vede ke zvýšenému počtu úmrtí u chronicky nemocných osob. Při dlouhodobém kontaktu s látkou může docházet ke ztrátám čichu, bolestem hlavy, mdlobám a závratím.[9]

Prvotní odhad unikající látky do ovzduší se provádí na základě poměru vstupních a výstupních koncentrací u průmyslových procesů. Zkoumaný vzorek oxidů síry lze získat filtrováním přes vhodný roztok s obsahem určitého činidla. Nejčastěji využívané metody: spektrofotometrie, iontová chromatografie a coulometrické určení. Pro terénní účely se používá plamenová emisní spektrometrie. Ohlašovací práh je 150 tun/rok.

1.4.6 Nemethanové těkavé organické sloučeniny

Nemethanové těkavé organické sloučeniny (NMVOC) jsou těkavé chemické látky složené z uhlíku, kromě metanu (CH₄), oxidu uhelnatého (CO), oxidu uhličitého (CO₂), kyseliny uhličité (H₂CO₃), karbidových kovů, uhličitánů kovů a uhličitánu amonného. Těkavé látky jsou ty, které mají tlak par vyšší než 133,3 Pa při teplotě 20°C, téměř většinou bezbarvé, buď silně zapáchají anebo jsou bez zápachu. NMVOC látky se

skládají z několika skupin: alkoholy, aldehydy, alkany, aromáty, ketony a halogen deriváty těkavých látek. Určité látky z této skupiny jsou hojně využívány jakožto čisticí, rozpouštědla a ředidla. Také mají své zastoupení ve výrobě láků a barev.

Přírodní zdroje NMVOC jsou stromy a to převážně jehličnany. Obtížně se určují zdroje znečištění a to z důvodu široké škály využití. Částečný výčet zdrojů kde je nutno počítat se vznikem emisí NMVOC: spalování fosilních paliv, barvy ve spreji, při procesu chemického čištění a odmašťování. V životním prostředí mohou zapříčinit vznik přízemního ozonu, který má neblahé dopady na zdraví organismu a plodin. Člověk při kontaktu s těmito látkami může trpět bolestí hlavy, podráždění smyslových orgánů, narušením motoriky, poškozením orgánu nebo centrálního nervového systému. Několik látek je rakovinotvorných.

Prvotní představu o zdrojích emisí si lze udělat z poměru vstupních ku výstupním hodnotám látky. Při neustálém sledování lze odhalit. V praxi využívané metody sloužící k zjištění NMVOC: plynový chronometr s plamenovým ionizačním detektorem nebo zachytávač elektronů (ECD), infračervená spektroskopie nebo hmotná spektrometrie. Existují i přenosná zařízení, která jsou vhodná na jednorázové měření. [9]

1.4.7 PAU (PAH)

Jedná se o polyaromatické uhlovodíky, známe taky pod názvem polyaromaty, zkracované na PAU (PolyAromatické Uhlovodíky) nebo z angličtiny PAH (PolyAromatic Hydrocarbons). Chemický vzorec obsahuje prvky C a H v polymerních řetězcích jako je například $C_{20}H_{12}$. Do skupiny látek PAU spadá: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, antracen, pyren. Polyaromaty mají bílou nebo nažloutlou barvu, jedná se o pevné krystalické látky, špatně se rozpouštějící ve vodě, lehce rozložitelné v oleji. Práh přenosu emisí do ovzduší 50kg.rok^{-1} . [8]

Polyaromatické uhlovodíky vznikají při nedokonalých spalovacích procesech, které obsahují uhlík. Lze s takovými látkami počítat téměř u všech uhlíkových pohonných látek. Mezi přírodní zdroje emisí se řadí požáry a sopečná činnost, zdroje zapříčiněné lidskou činností jsou především spalovací procesy, hutnictví, výroba hliníku a odpoutáním z materiálu (silnice, izolace střechy). Využití si získal v mnohých odvětvích příklady: nafta, dehtové výrobky, asfalt, materiály na izolaci střech a výstavbu silnic.

PAU jsou toxické, karcinogenní a mutagenní látky. Látky jsou stabilní a značně odolné. Z tohoto důvodu se mohou šířit v ovzduší na dlouhé vzdálenosti. Velice těžce měřitelné látky. Určení obsahu PAH v plynných látkách je zapotřebí absorbovat, následně macerací provést oddělení PAH látek. Taková metoda je velice složitá a finančně i technologicky náročná. [9]

2 MĚŘENÍ EMISÍ

Měřením emisních zdrojů zjistíme stávající stav znečištění. Měření lze rozdělit na manuální a automatické. Určení emisí se provádí buď jednorázovým anebo kontinuálním měřením, případně výpočtem zjištěných výsledků. Měření určí pouze znečišťující látky nebo jejich soubor, které zdroj specifikují nebo obecné emisní limity. Neplatí však pro všechny zdroje, u určité skupiny se provádí jednorázová měření i na látky, které nejsou specifické pro daný zdroj.

Měřením emisí se rozumí určit hmotnostní tok znečišťující látky ze zdroje. Takové měření v praxi není možné. Využívá se výpočtu, který je založen na chemické analýze a průtoku senzorem. Problém průtoku senzorem spočívá ve vhodném umístění senzoru. Při chemické analýze je zapotřebí zvolit vhodnou metodu měření. Volba se zakládá na několika faktorech, jež mohou ovlivnit jednotlivé části postupu:

- Odběr vzorku
- Zpracování vzorku před rozbořem
- Rozbor vzorku

Nejkritičtější část je odběr vzorku, pokud vznikne chyba v této části, měření liší se většinou až několika řády od ostatních a navíc v následujících částech už nelze tuto chybu eliminovat. Hlavní nárok na odběr vzorku je zastoupení, také zvané reprezentovatelnou mírou, odpadního plynu v daném vzorku. Nelze automaticky počítat s homogenním složením plynné směsi v daném průřezu. Za předpokladu že se během měření mění celkový průtok plynu, je nezbytné učinit vzorkování v několika bodech měřicího průřezu.

Hlavní kritérium určení kvality měření emisí je obeznámenost se znečišťujícím procesem. Výčet nejčastějších aspektů:

1. Druh procesu, který následně určí odběr a rozbor vzorku:
 - a. spalovací procesy - hlídat strukturu spalin (NO_x , CO , SO_x , O_2 ...),
 - b. povrchové úpravy - ochranný nátěr, postřik, galvanické úpravy, lepení, leptání - pozorovat strukturu plynů (toxické kovy, kyselé složky, těkavé organické látky...),
 - c. průmyslově upravování křemičitanů (silikátů) - pozorování struktur emisních plynů (PM_x , sloučeniny CO_x , NO_x , F...),
 - d. průmysl zpracovávající ropu - pozorování struktur emisních látek (těkavé látky, PAH),
 - e. hutnické procesy, zemědělství, strojírenství...
2. Sledování časového provozu:
 - a. stabilní provoz (oddělování organických látek, desulfurace neboli odstraňování síry ze zařízení...),
 - b. periodický provoz (spalovací procesy jako jsou hořáky, pece, plnění zásobníků...),
 - c. náhodné procesy.

3. Faktoru ovlivňující kvalitní odběr vzorku a rozbor:
 - a. ustálené podmínky (neměnný provoz),
 - b. typický podmínky měřeného zdroje,
 - c. uspokojivá doba měření (technologické procesy, splnění zadaného úkolu strojem).
4. Procesní předpoklady:
 - a. doba měření (směnný provoz, technologické procesy...),
 - b. škodlivost vstupních materiálů,
 - c. fyzikální a chemické reakce ovlivňující proces (tlak, vlhkost, teplota),
 - d. vliv zařízení na pročištění ovzduší (klimatizace, konstrukce zařízení, izolace...)[9][7]

Volba a umístění měřícího průřezu

Při měření stacionárních zdrojů je třeba dbát na umístění měřícího přístroje na základě legislativních podmínek. Což jsou instalace měřícího zařízení tam, kde již neprobíhá žádná změna odpadních plynů, určení rychlosti průtoku a složení plynu z důvodů ověření rovnoměrnosti a ustálenosti proudění emisí. Zpravidla bývá koncentrační pole plyných látek v průřezu výrazně rovnoměrnější v porovnání s koncentračním polem tuhých látek. V takových případech lze použít jednoho měřícího zařízení mezi jednou třetinou průřezu a středem potrubím (komínem).

Odběr vzorku

Odběr vzorku lze provést dvěma způsoby, rozlišují se podle způsobu zacházení s emisní látkou. Rozdělujeme metody extraktivní a neextraktivní. Extraktivní metoda se zakládá na přímém odběru vzorku, jedná se o zásah do toku znečišťující látky. Kdyžto u neextraktivních metod se odběr provede bez zásahu do pozorované veličiny. Aby nedošlo k ovlivnění reprezentativního vzorku, byla zvolena vhodná materiálová konstrukce. Nejdůležitější kritéria jsou:

- dostatečná chemická odolnost
- materiál nereaguje s měřeným plynem (absorpce, adsorpce)
- tepelná odolnost pokud se jedná o měření v blízkosti kouřovodu.

2.1 Druhy měření

2.1.1 Jednorázová měření

Jednorázové měření emisí provádí se jednotlivými měření v určitém intervalu. Realizuje se manuálním odběrem anebo se využijí přímá měření kontinuálně měřících přístrojů. Jednorázová měření využívají pouze extraktivních metod, kde nelze zaručit přesnou reprezentativnost vzorku. V takových případech se jedná o nehomogenní koncentraci emisí v měřeném průřezu a je zapotřebí experimentálním způsobem v určitém bodě. Měřící bod vyhovuje v případě, že je dodržena rovnost mezi hmotnostním tokem v

sledovaném bodě a střední průřezovou intenzitou hmotnostního toku.

U skupin REZZO1, REZZO2, REZZO3 se jednorázové měření realizuje, tak aby určilo emise každého zdroje, z důvodu vysokých rizik. Jednorázová měření bývají realizována manuálními metodami měření. Princip manuálních metod spočívá v převedení měřené složky na roztok a následné stanovení za pomoci elektrochemických nebo titrační metodou.

2.1.2 Kontinuální měření

Kontinuální měření emisí probíhá neustálým sběrem dat o hmotnostní koncentraci a hmotnostním toku. Taková zařízení neustále kontrolují, zda nedošlo k překročení limitů. Využívá se u zvláště velkých (ZV) zdrojů a velkých (V) zdrojů. Tato měření se realizují v případě, že je potřeba upravit technologický proces aby se dodržel emisní limit. Také se uplatňují v případech kdy je zapotřebí použít zařízení k čištění odpadních plynů.

Roční emisní limity:

- a) 200 tun tuhých znečišťujících látek,
- b) 1 000 tun oxidu siřičitého,
- c) 200 tun oxidů dusíku (NO_x),
- d) 10 tun těkavých organických látek (organický uhlík),
- e) 50 tun oxidu uhelnatého.

Zvláště velké spalovacích zdrojů, které vykazují tepelný příkon 100MW a vyšší se zjišťuje oxid siřičitý, oxid uhelnatý a oxidy dusíku. Korektnost kontinuálního měření je ověřována jednorázovým měřením autorizovanou osobou. Kontrola probíhá alespoň jednou za rok, nebo při významném zásahu do technologického procesu.[10]

2.2 Měřicí metody

Pro měření plynných znečišťujících látek je hlavní ukazatel hmotnostní tok. Pokud platí podmínka stejnorodosti koncentrace po dobu, měření je možné použít vzorku z jediného bodu průřezu. Určení koncentrace ZL za pomoci kontinuálního měření se využívá automatického třídění sledované veličiny. Měřicí metody pro specifické veličiny přesně stanovuje legislativa MŽP č. 356/2002 soubor metody měření a technické požadavky pro kontinuální měření emisí. [7]

Valná většina používaných měřících metod se zakládá na optických vlastnostech, u kterých je změněna vlnová délka působením ZL. Analyzátory se rozdělují do tří skupin:

- ultrafialové záření - vlnová délka je menší než 450nm,
- viditelné záření - vlnová délka se pohybuje v rozsahu 450nm až 750nm,
- infračervené záření - vlnová délka přesahuje 750nm.

Tyto metody se také nazývají fotometrické, ke svému principu měření využívají: absorpci, lom elektromagnetického záření a rozptyl. Fotometr je zařízení sloužící k určení koncentrace látky v roztoku, který absorbuje elektromagnetické záření v ultrafialové a viditelné oblasti. Obecně obsahuje:

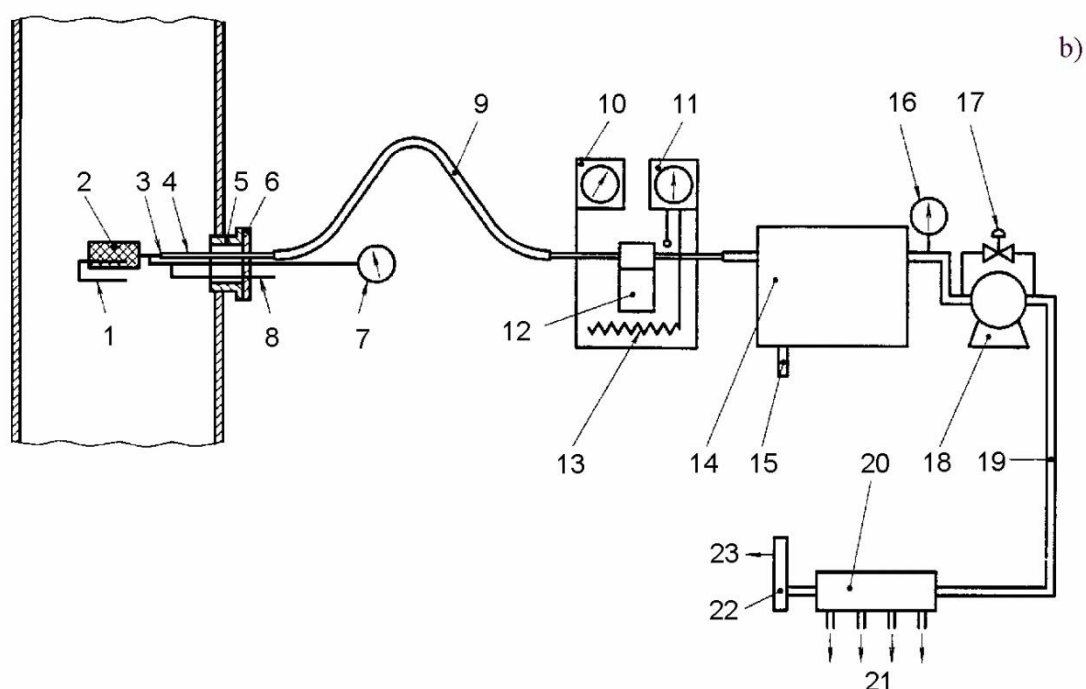
- zdroj monochromatického záření,
- kyveta neboli nádoba, která složí k zachycení měřené veličiny absorpcí,
- galvanometr,
- filtr, který zajistí usměrnění paprsku,
- detektor.

Podle vhodné vlnové délky volíme zdroje záření. Ve viditelné oblasti se často užívá jakožto zdroj zářivka, pro oblast ultrafialovou se hojně využívá rtuťová výbojka, výhodou je čárové spektrum. Existují i výbojky spojující obě oblasti dohromady, například deuteriová výbojka. Monochromatické záření se zajistí filtrem skleněným, plynovým nebo mřížkovým. Ten zajistí průchod pouze vybrané vlnové délce. Detektor se nejčastěji realizuje použitím vakuové fotonky, fotonásobiče, polovodičového fotočlánku anebo pneumatického detektoru. Optická část usměrňující paprsek využívá čoček, zrcadel a hranolů. [7]

Konstrukce fotometrů je dvojího druhu jednopaprskové a dvoupaprskové. U jednopaprskových měřících zařízení projde svazek světla od zdroje na filtr, dále pokračuje do kyvety a následně do detektoru. Využívá se především pro jednoduché aplikace. Rušivé vlivy zde mohou způsobit změnu intenzity světla vyzařovaného zdrojem, citlivostní odchylky detektoru a zanesení kyvety. Dvoupaprskové zařízení využívají porovnávací kyvetu, kterou prochází referenční světelný svazek. Referenční paprsek je srovnáván s měřícím světelným svazkem.

Extraktivní metody

Extraktivní metody jsou založeny na odběru vzorku. Pokud se využijí v kombinaci s manuálním měřením, jedná se o nejrozšířenější metody v praxi. Přístroj provádějící odběr vzorku se nazývá vzorkovací trasa. Ukázka měřícího zařízení extraktivní metody a použitím manuální metody je uvedena na Obr. 2.1 Online vzorkovací trať pro extraktivní analýzu: 1 - stabilizátor toku, 2 - vstupní filtr, 3 - T-kus, 4 - sonda, 5 - průchodka, 6 - uzávěr, 7 - tlakoměr, 8 - přívod nulovacího a referenčního plynu, 9 - vyhřívaná vzorkovací trať, 10 - teplotní regulátor potrubí, 11 - teplotní regulátor vzorku, 12 - filtr, 13 - radiátor, 14 - chladič, 15 - odvod vody, 16 - vakuometr, 17 - odtokový uzávěr, 18 - pumpa, 19 - vzorkovací trať, 20 - rozvodné potrubí, 21 - přívod k analyzátorům, 22 - měření průtoku vzorku, 23 - odvod plynu.



Obr. 2.1 Online vzorkovací trať pro extraktivní analýzu [11]

Hlavní filtr - Na Obr. 2.1 se jedná o část 2. Slouží k zachycování tuhých částí. Filtr je tvořen nekorozivním materiálem.

Filtr - Na Obr. 2.1 je na pozici číslo 12. Slouží jako ochranný prvek, zabraňuje tuhým částicím v proniknutí do citlivých analyzátorů. Většinou se využívá PTFE (polytetrafluorethylen) materiálu zahřátého nad 15°C, aby nedocházelo k orosení. Doporučuje se zamezení průchodu částicím větších jak 1µm.

Sonda - Obr. 2.1 na pozici číslo 4 odvádí vzorek do analyzátoru a zároveň pracuje jako nosič hlavního filtru. Materiál se volí dle použití vzorkovací trati. Nejčastěji nehořlavá z titanu anebo nekorozivní oceli. Další důležitý parametr je zajistit dostatečnou teplotu, aby na sondě nedocházelo ke kondenzaci a tím ovlivnění vzorku.

Vyhřívání vzorkovací trati - Obr. 2.1 pozice 9 materiálově se nejčastěji vytváří z PTFE nebo nekorodující oceli. Slouží k udržování teploty v potrubí, tvoří se nejčastěji tak, aby se dalo potrubí kdykoli vyjmout z vyhřívané části. K oddělování zkondenzovaných par slouží metody buď neustálého vyhřívání, nebo chladicí zařízení (Obr. 2.1 pozice 14)

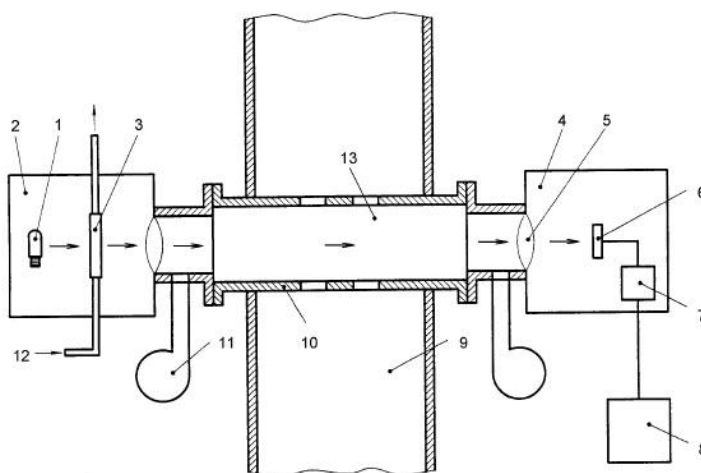
Čerpadlo (pumpa) - **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** se nachází na pozici 18, slouží k odběru reprezentativního vzorku. Čerpadlo musí zajistit dostačující přísun vzorku všem analyzátorům s 10% rezervou. K regulaci slouží ventil umístěný za čerpadlem.

Měření protečeného objemu se využívá pro následné zpracování celkového množství znečištění. Je kladen důraz na jeho dostačující kvalitu. K zjištění se používají přímé metody zjištění například plynoměr a nepřímé metody, jako je měření průtoku a následné matematické řešení.[11]

Neextraktivní metody

Využívá se v případech, kdy nelze vzorek odebrat chemickou metodou, ať už kvůli reakcím anebo fyzikálním jevům. Dalším motivem byla eliminace chyb z důvodů nepřesnosti vzorkovacího procesu. Metody jsou velmi přesné, avšak finančně nákladné a proto se využívá k měření nejvýznamnějších škodlivin především u kontinuálních metod. Neextraktivní metody lze rozdělit do dvou skupin. První skupina dle přesnosti shody mezi výsledkem měření a charakterem monitorovaného ovzduší a druhá skupina zahrnuje bodové analyzátory a analyzátory průměrné hodnoty.

- Bodová analýza zprostředkovává hodnotu v lokálním obsahu polutantu. Neextraktivní metoda vhodná pro analýzu plynu, kdy je sonda obklopena vzorkem. Nejčastěji se skládají ze součástí využívaných při extrakčních metodách a speciálních částí.
- Analyzátory s optickou dráhou jsou využívány pro kontinuální měření. Vzorkovací plyn prochází jejich optickou dráhou, nejčastěji se jedná o přímé potrubí v hlavní části analyzátoru. Nejčastěji se jedná o absorpční spektrometry využívající různé vlnové délky nebo analyzátory částic využívající absorpci světelného záření nebo γ -záření. Na Obr. 2.2 je znázorněno schéma analyzátoru s optickou dráhou 1 - zdroj záření, 2 - přenosová část, 3 - komora s kalibračním vzorkem, 4 - přijímací část, 5 - ochranná clona, 6 - senzor, 7 - převodník, 8 - zařízení pro uložení dat, 9 - potrubí, 10 - kalibrační potrubí, 11 - ventilátor, 12 - potrubí pro přívod kalibračního plynu, 13 - měřicí komora.



Obr. 2.2 Analyzátor využívající neextraktivní metody měření: [11]

Měřicí komora obsahuje optickou dráhu analyzátoru. Zdroj záření a přenosová část vyšlou elektromagnetické záření do přijímací části skrze měřicí komoru. Přijímací část se skládá z analyzátoru elektromagnetického záření, který detekuje intenzitu záření. Při porovnání vstupního a výstupního signálu je vytvořen signál, který se shoduje buď s hmotnostní koncentrací, nebo objemovým zlomkem. Ochranná clona zabraňuje vniku aerosolu do sondy. [11]

2.2.1 Elektrochemické senzory

Senzory slouží převážně pro analýzu plynů, především kyslíku a měření koncentrace toxických plynů. Senzory jsou založeny na přeměně vodivostní vrstvy se změnou koncentrace. Elektrochemické senzory jsou založeny na principu absorpce, adsorpce a chemisorpce. Adsorpce je proces, při kterém se shromažďuje měřená látka na povrchu analyzátoru. Chemisorpce je adsorpce, při které vzniká mezi molekulami analyzátoru a měřené látky chemická vazba. Vazba může vzniknout jen mezi určitými molekulami a za určitých podmínek. K vytvoření vazby je zapotřebí aktivační energie. Senzory obsahují žhavicí mřížku, která zajistí žhavení aktivní vrstvy na pracovní teplotu. Teplota zajistí navýšení energie nad aktivační hodnotu. Jako aktivní vrstva slouží velmi jemná vrstva oxidu, převážně kovů. Elektrochemické snímače se rozdělují do tří skupin:

- Ampérometrické senzory
- Galvanometrické senzory
- Elektrochemické senzory s pevným elektrolytem

Ampermetrické senzory jsou založeny na principu elektrolýzy. Měření proudu mezi elektrodami ponořenými v kapalině. Měřicí elektroda je výrazně menší. Při přiložení stejnosměrného napětí musí probíhat elektrochemická reakce (oxidace nebo redukce). Proud procházející elektrodami je přímo úměrný koncentraci měřeného vzorku

Galvanometrické senzory měří za pomoci galvanického článku. Elektrody jsou odizolovány od měřené látky mezistěnou, která může propouštět pouze plyny. Membrána se realizuje teflonem, polypropylenem. Membrána propustí pouze plyn. Katoda je vytvořená z ušlechtilého kovu a procházejícím proudem nutí plyn projít membránou. Za membránou se nalézá olověná anoda, na které dochází k oxidaci. Senzor má jen omezenou životnost. Měřené proudy jsou v desítkách nanoamperů.

Elektrochemické senzory používají k měření kyslík v plynných směsích. Využívá se pevný elektrolyt krytý z obou stran platinou. Samotný elektrolyt je nejčastěji keramická destička skládající se z oxidu zirkoničitého a oxidu yttria. Keramika za pokojových teplot nevede, pokud se ovšem ohřeje na teplotu 600°C, zvětší se pohyblivost iontů a zároveň se umožní měření na elektrodách.

2.2.2 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je analytická metoda sloužící k určení plynů a kapalin s bodem varu do 400°C. Metoda se skládá ze dvou fází nehybné a pohyblivé. Pohyblivá fáze se skládá z nosného plynu, který nereaguje se vzorkem. Nehybná fáze je tvořena pevnou látkou anebo kapalnou vrstvou na pevném nosiči. Nosný plyn neustále cirkuluje kolonou se stacionární fází.

Do vyhřátého proudu plynu je nástríkem zanesen vzorek. Teplota nosného plynu je vyšší než bod varu vzorku. Dojde k odpaření vzorku a následně proud plynu zanesení vzorek k stacionární fázi. V stacionární fázi dochází k rozkladu vzorku. Všechny odpařitelné složky vzorku postupně projdou kolonou. Kolona se udržuje na konstantní teplotě, při které dojde k oddělení jednotlivých plynů. V koloně je zabudován detektor. Nejčastěji využívané detektory jsou:

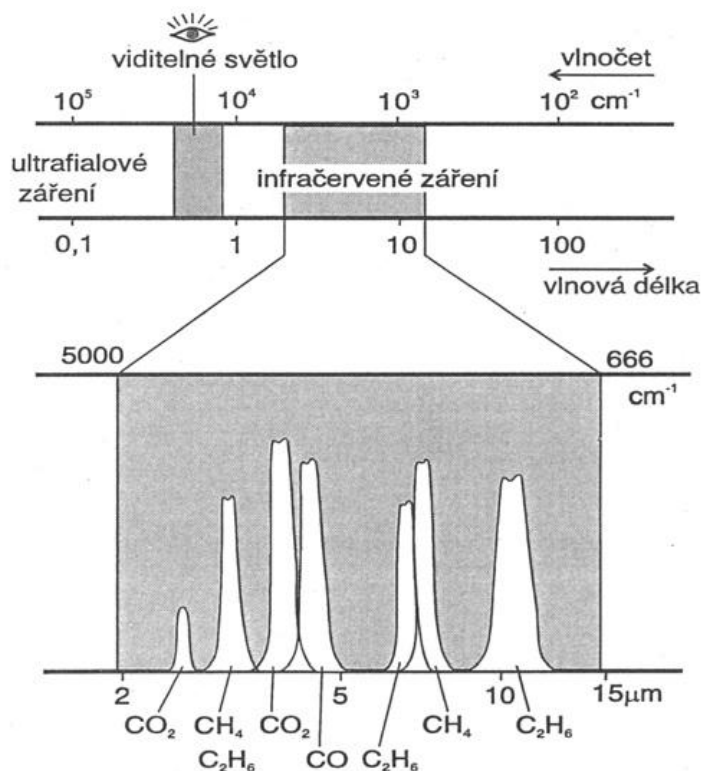
- plamenový ionizační detektor (FID)

- fotoionizační detektor (PID)
- elektrony zachytávající detektor (ECD)
- konduktometrický detektor (EICD)

Volba vhodného detektoru sebou nese určité výhody a zároveň nevýhody. Hlavní výhody plynové chromatografie jsou jednoduchá a rychlá analýza, účinná separace látek. Mezi nevýhody se řadí vysoká cena a rozměrová náročnost.

2.2.3 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie se rozděluje na disperzní a nedisperzní. Jedna z nejpoužívanějších metod pro určení SO_2 , CO , NO_x , HCl , CO_2 . Analytická metoda sloužící k rozpoznání struktur organických sloučenin a anorganických látek. Metoda využívá pohlcování infračerveného záření vzorku o různých vlnových délkách a následné rozpoznání změny. Jedná se o vzájemné působení molekul a elektromagnetické záření o vlnové délce $1\mu\text{m}$ až $1\,000\mu\text{m}$. Absorpční spektra vybraných plynů jsou zobrazena na Obr. 2.3 Absorpční spektra některých plynů v IČ oblasti .

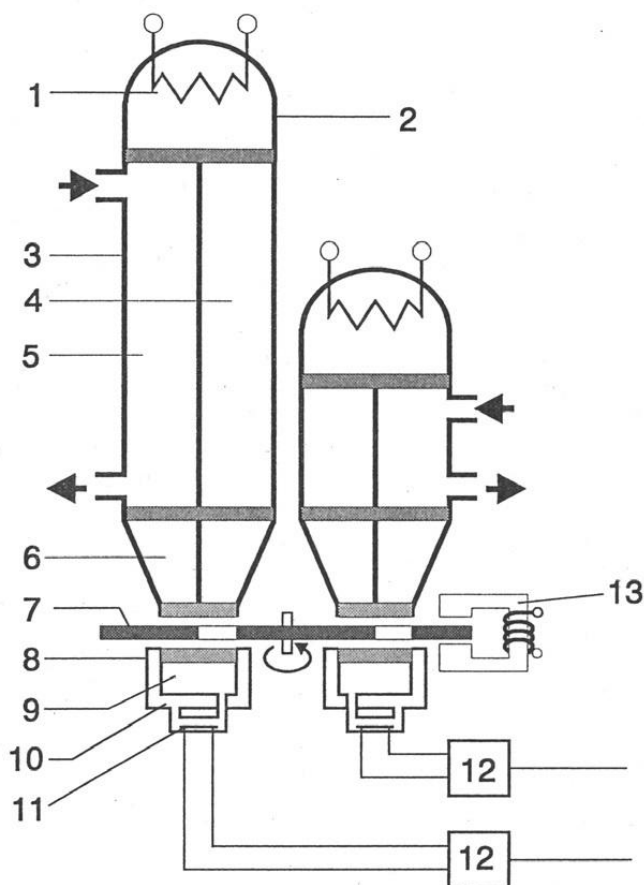


Obr. 2.3 Absorpční spektra některých plynů v IČ oblasti [12]

Absorpční spektrometrie se používá především pro identifikaci jednotlivých složek plynu. Nejčastější zástupci jsou uvedeni na Obr. 2.3. Jak je patrné mnohdy se vzorky jednotlivých částí překrývají, proto je zapotřebí přesně volit vhodnou vlnovou délku.[12]

Žhavicí chromniklové vlákno se používá jako zdroj infračerveného záření. Rozehřívá se na teploty od 800°C - 1200°C . Selektivním filtrem se nastaví vlnová

délka, která bude propuštěna. Vlnovou délkou se nastaví, na jakou látky bude měřit. Následuje kyveta, která je propustná pro infračervené záření, s měřenou látkou. Analyt částečně záření absorbuje. Nepohlcené paprsky směřují do selektivního detektoru takzvaného monochromátoru. Dále se zbylé záření zpracovává dvěma způsoby. Termoelektrickou detekcí zbylé záření se pohltí a vyvolá změnu tepla. Změna teploty zapříčiní změnu tlaku nebo objemu. Změny se detekují a dochází k následné komparaci se změnami, ke kterým došlo u referenční kyvety. Referenční kyveta na rozdíl od měřicí obsahuje neabsorbující plyn. Tento proces se nazývá pozitivní filtrace a je zobrazen na Obr. 2.4 Schéma analyzátoru Binos fy Rosemount pro detekci plynu. Kde je znázorněn princip Binos Rosemounova analyzátoru. 1 - infračervený zářič, 2 - reflektor, 3 - krycí těleso kyvet, 4 - porovnávací kyveta, 5 - měřicí kyveta, 6 - referenční kyveta, 7 - rotační clona - přepínač, 8 - detektor infračerveného záření, 9 - absorpční komora detektoru, 10- srovnávací komora detektoru, 11 - čidlo proudění plynu, 12 - zpracování signálu, 13 - pohon rotační clony.[12]



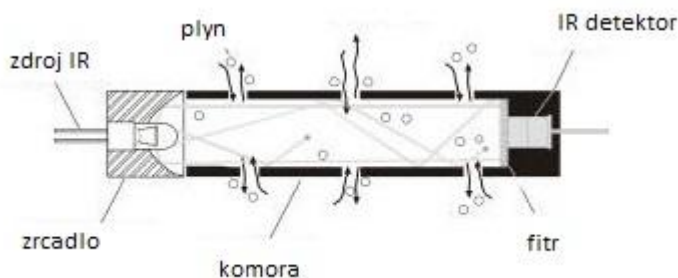
Obr. 2.4 Schéma analyzátoru Binos fy Rosemount pro detekci plynu [12]

Odnoží této metody jsou jedno paprskové přístroje fungující na principu disperzní infračervené spektrometrie. Vstupní paprsek polychromatického světla je veden zrcadly přes clonu do interferenčního filtru. Zde se ze vstupního polychromatického svazku odštěpí část záření. Čočkou a štěrbinou je tento pás světla soustředěn do měřicí kyvety. Soustavou zrcadel je světlo dopraveno na detektor. Výhodou je velice přesné určení

obsahu látky ve sloučenině. V Evropě zatím tyto zařízení nejsou příliš rozšířené.

2.2.4 Nedisperzní infračervená spektrometrie (NDIR)

Nedisperzní infračervená spektrometrie je nejstarší metoda využívající infračervenou spektrometrii. Jedná se o absorpci infračerveného záření a přeměnění na kinetickou energii. Užívá se především pro analýzu plynů v uzavřeném prostoru. V uzavřených prostorech dojde k navýšení tepelné energie a to způsobí nárůst tlaku. Na Obr. 2.5 je znázorněno uspořádání NDIR spektrometru.



Obr. 2.5 Nedisperzní infračervený senzor [13]

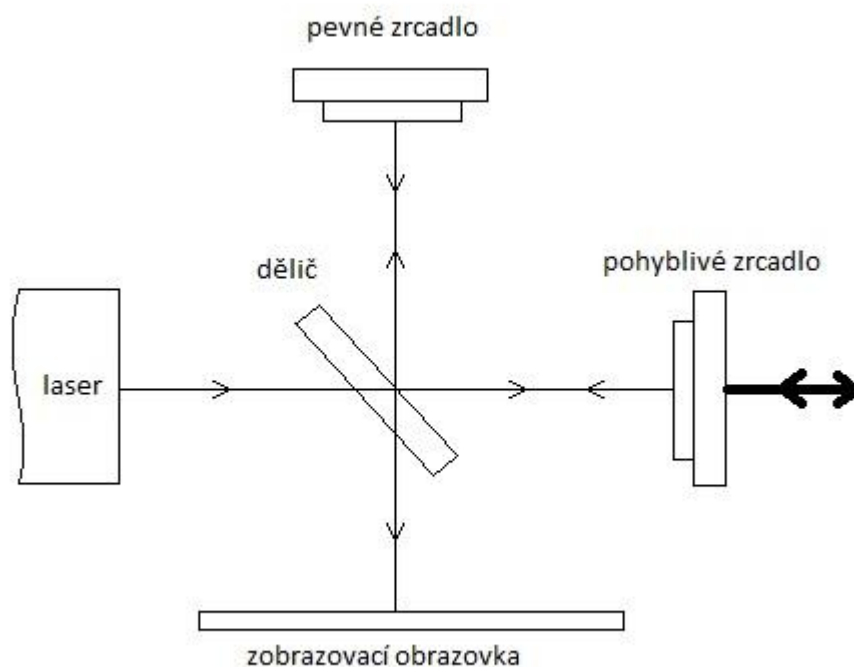
Zdroj infračerveného záření emituje světlo, které je ještě pro větší efektivitu odráženo zrcadlem do komory se vzorkem. Filtr před detektorem je nastaven tak aby pohlcovал všechny vlnové délky, kromě té, kterou je analit schopen pohltit. Díky tomu množství záření, které pronikne do detektoru, závisí pouze na množství plynu v komoře. Zrcadlo zvedá 2x - 5x účinnost zařízení nejčastěji se jedná o parabolické zrcadlo potažené zlatou clonou. Intenzita IR záření dopadajícího do detektoru je nepřímo úměrná koncentraci plynu v komoře.

Nedisperzní infračervená spektrometrie se využívá u vysokých koncentrací anorganických plynů a metanu. Nevýhodou této metody jsou dlouhá reflexivní potrubí a nízká selektivita. U nedisperzních přístrojů zasahuje do výsledku i rušivá složka jako jsou vodní páry a oxid uhličitý. Vodní páry lze poměrně snadno odstranit. U oxidu uhličitého vzniká problém překrývání absorpčních pásů s některými složkami navíc proměně v čas, obzvláště na obtíž je neustálá kalibrace u kontinuálních metod. Z těchto důvodů se metoda v praxi příliš neužívá.[13]

2.2.5 Infračervená absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Vývoj infračervené absorpční spektrometrie se v posledních letech zaměřil především na spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR). FTIR využívá odlišnou techniku a záznam signálu, nejčastěji je využíván princip Michelsonova interferometru, který je zobrazen Obr. 2.6. Do děliče vstupuje svazek paprsků, který je následně dělen na dva samostatné svazky směřující na rovinná zrcadla. Následně dojde k odrazu od zrcadel a svazky postupují do děliče, kde dojde k interakci. Svazky se spojí a postupují do dalšího zařízení. Maximální intenzity interferometr dosáhne tehdy, pokud bude vzdálenost obou zrcadel od děličky stejná anebo rovná ucelenému násobku vlnové délky procházejícího svazku. V případě že by rozdíl drah byl roven polovině uceleného násobku vlnové

délky, intenzita by byla nulová. Pohyblivým zrcadlem lze nastavit libovolnou interferenci.

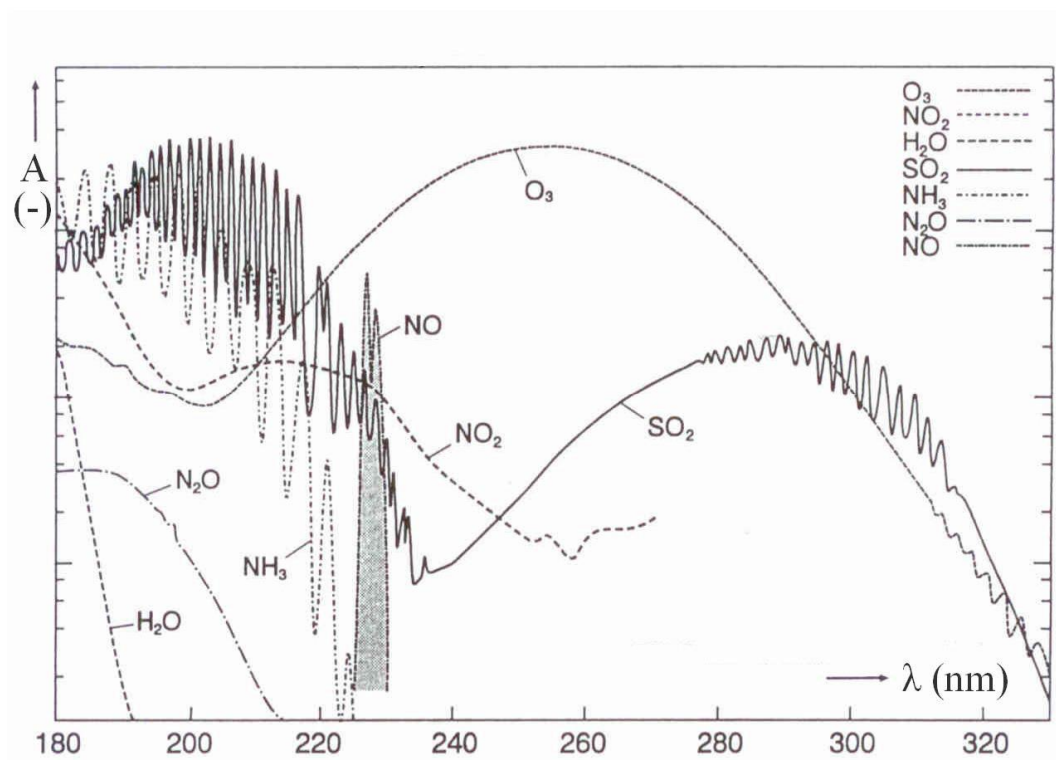


Obr. 2.6 Princip Michelsonova interferometru

FTIR spektrometrii lze využít jak v extraktivních tak v neextraktivních metodách měření. Zdrojem kromě laseru bývá odporový drát na keramické cívce, průchodem proudu je zahříván nad teplotu 1 000°C. V takových případech se přidá optické zařízení na zajištění rovnoběžnosti svazků. Hlavní vlastností děliče je vysoká propustnost, většinou je zajištěna tenkým filmovým materiálem na vhodném substrátu. Rovinné pohyblivé zrcadlo vyžaduje vysokou přesnost pohybu, drobná odchylka způsobí, že spolu paprsky nebudou interferovat. Samotný sběr digitálních dat se následně převede za použití Fourierovy transformace. Touto metodou se dosahuje vysokých rychlostí záznamu, nízkého rušení, odpadá rozpálení analitu, neustálá kalibrace.

2.2.6 Ultrafialová spektrometrie

Jednou z fotometrických metod je ultrafialová spektrometrie. Lze touto metodou identifikovat širokou paletu plynu a to z důvodů využití absorpce plynu v ultrafialové oblasti. Nedisperzní ultrafialová spektroskopie (NDUV) a využívá se převážně pro identifikaci CO, NO, SO₂, NO₂, O₃ a mnoho dalších. Pro názornost na Obr. 2.7 jsou zobrazeny absorpční spektra.



Obr. 2.7 Absorpční spektra vybraných plynů v UV oblasti [12]

Široká škála přístrojů je zajištěna možnými modifikacemi. Zdroje ultrafialového záření se používají především tři druhy: výbojka s dutou katodou, rtuťová výbojka a deuteriová výbojka se spojitým spektrem. Další možnosti zajištění detekce lze zvolit různé způsoby modulace, odlišné optické filtry a detektory. Díky těmto možnostem se využívá při měření nejen absorpce plynu v ultrafialové a infračervené oblasti ale začíná se rozmáhat detekce i ve viditelné oblasti.[12]

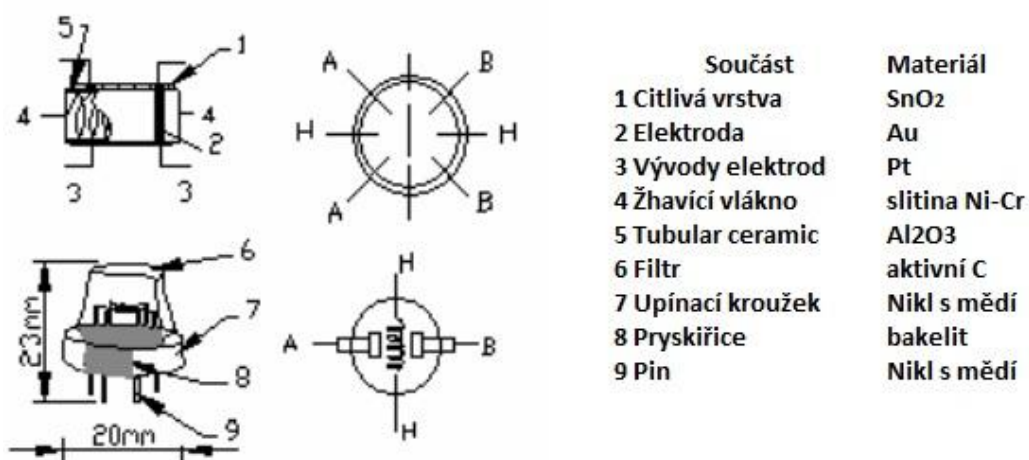
3 KONSTRUKCE ZAŘÍZENÍ

3.1 Snímač oxidu uhelnatého

K detekci CO byl zvolen senzor MQ-7 plynový senzor od firmy Hanwei Electronics. Mezi jeho největší přednosti řadíme vysokou citlivost na přítomnost oxidu uhelnatého, stabilní s dlouhou délkou života. Zahřívací napětí lze realizovat jak stejnosměrně tak střídavě.

Detektor je vyroben z keramické Al_2O_3 trubice a citlivá vrstva SnO_2 (Oxid cínčitý). Měřicí elektrody a vytápění jsou upevněny ve vnitřní straně plastového obalu a nerezové ocelové sítě. Detektor MQ-7 má 6 pinů, 4 z nich slouží ke sběru dat a zbývající 2 jsou používány pro poskytování topného proudu.

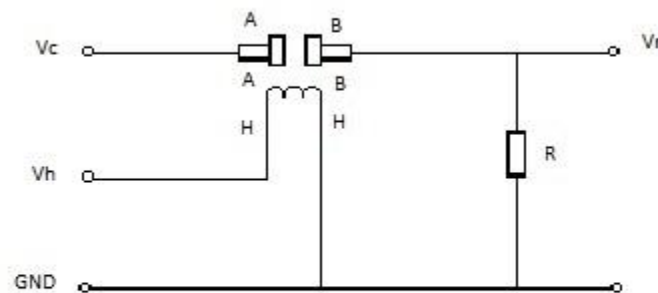
Na Obr. 3.1 struktura a uspořádání senzoru MQ-7 je zobrazen vzhled senzoru s podrobným popisem jednotlivých součástí a složení. Prvních pět bodů je věnováno ohřevu, který je důležitou součástí zařízení. Zbýlé čtyři body popisují strukturu čidla. Zobrazení s vývody A, B a H jsou označeny jednotlivé piny senzoru. Pin A je označená vstupní dvojice svorek, na které se přivede napájecí napětí v tomto případě 5V. Pin B označuje výstupní dvojici svorek, kde se analogově zobrazí koncentrace CO, při režimu měření. Pin H jsou vstupní svorky pro žhavení realizované 5V. Podrobné zapojení je zobrazeno na Obr. 3.2.



Obr. 3.1 struktura a uspořádání senzoru MQ-7[14]

Detektor pracuje ve dvou režimech s vysokou a nízkou teplotou. Při vysoké teplotě se čidlo čistí, tento proces probíhá 60 vteřin před každým měřením. Žhavení probíhá za připojení napětí 5V, výkon při ohřevu dosahuje 350mW a teplota se drží nad $300^{\circ}C$, aby se při měření neprojevovali nečistoty a případná vlhkost. Po té následuje samotné měření, které trvá 90 sekund. Při měření se mění hodnota povrchového odporu R_s . Díky tomu je na výstupu udávána analogovým způsobem hodnota koncentrace CO. Po uplynutí doby měření následuje opět čistící proces a celý cyklus se opakuje s periodou 150 sekund.

Na Obr. 3.2 je zobrazeno základní zapojení MQ-7. Čidlo je potřeba napájet dvěma napětími, ohřívací napětí (V_h) a napájecí napětí (V_c). Napětí V_h slouží k zprostředkování provozní teploty pro senzor, zatímco V_c slouží k detekci napětí (V_r) na odporu zátěže (R), který je zapojen do série s čidlem. Detekční napětí je zapotřebí přivést stejnosměrné, protože snímač již využívá polaritu.



Obr. 3.2 Základní propojení M1-7 [14].

Je možné přivést stejné napětí V_c a V_h , bylo by vak nutné zajistit stejnou výkonnost senzoru. Toho lze dosáhnout při dobře zvolené hodnotě zatěžovacího odporu. Vztah pro citlivost senzoru je

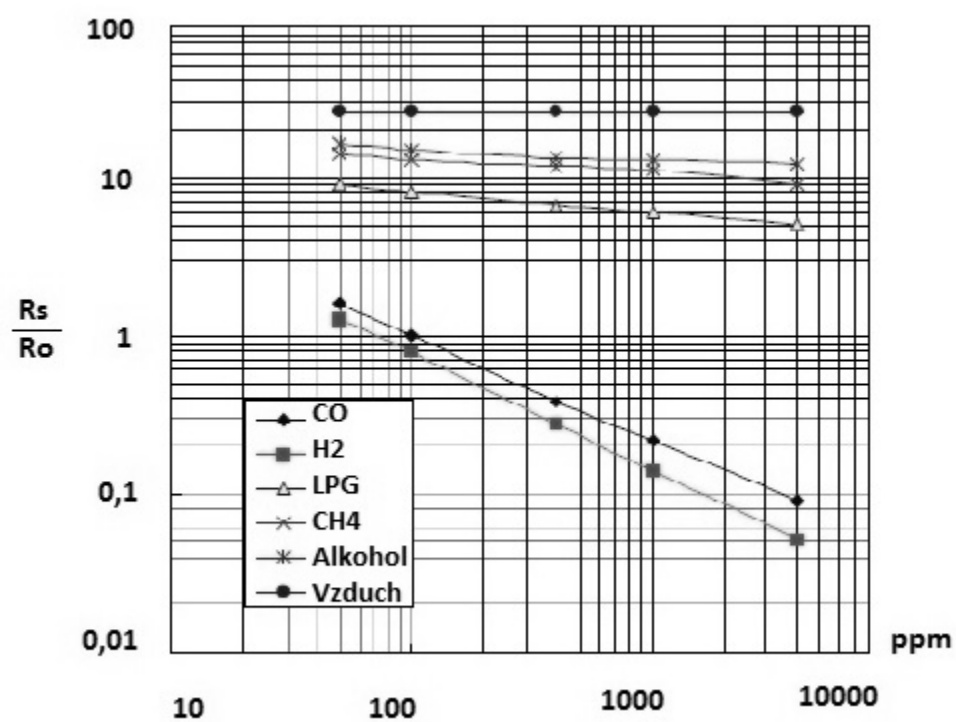
$$P_s = V_c^2 * \frac{R_s}{(R_s + R)^2}, \quad 3.1$$

kdy R_s odpor senzoru, V_c je napájecí napětí a R je odpor zátěže. Odpor senzoru pak lze spočítat ze vztahu

$$R_s = \frac{V_c}{V_R - 1} * R, \quad 3.2$$

zastupující veličiny jsou stejně, jak výše zmíněné rovnici 3.1 jenom zde ještě figuruje V_R což je napětí na zatěžovacím odporu. Odpor senzoru R_s hodnota se pohybuje od 2kΩ do 20kΩ.

Na Obr. 3.3 je znázorněn typický průběh koncentrace na změně poměru odporu senzoru MQ-7 pro několik plynů. Při standardních podmínkách: teplota 20°C, vlhkost 65%, koncentrace O_2 21%, $R = 10k\Omega$. Kde R_0 je referenční rezistivita snímače při 100ppm CO, jeho velikost činí 10kΩ a R_s je měřená rezistivita snímače při různých koncentracích plynu. Pro detekci CO je nutné zvolit rezistor R z rozmezí (5 - 47)kΩ, v této práci je zvolen rezistor o velikosti 10kΩ vhodný pro měření nižších koncentrací (<1000ppm).



Obr. 3.3 Závislost koncentrace na poměru odporů pro senzoru MQ-7 za standardních podmínek[14]

Je zapotřebí zjistit rovnici přímky, z toho důvodu byly zvoleny dva body M1(100,1) a M2(1000,0,2). Obecná rovnice přímky je:

$$y = ax + b$$

3.3

kde lze dosadit zvolené body.

$$100a + b = 1$$

$$1000a + b = 0,2$$

dvě rovnice o dvou neznámých je možné po upravení dosadit jednu do druhé zjistit koeficienty a , b :

$$b = 0,2 - 1000a$$

$$100a - 1000a = 1 - 0,2$$

$$900a = -0,8$$

$$a = -0,000888$$

$$b = 1 + 0,0888 = 1,0888$$

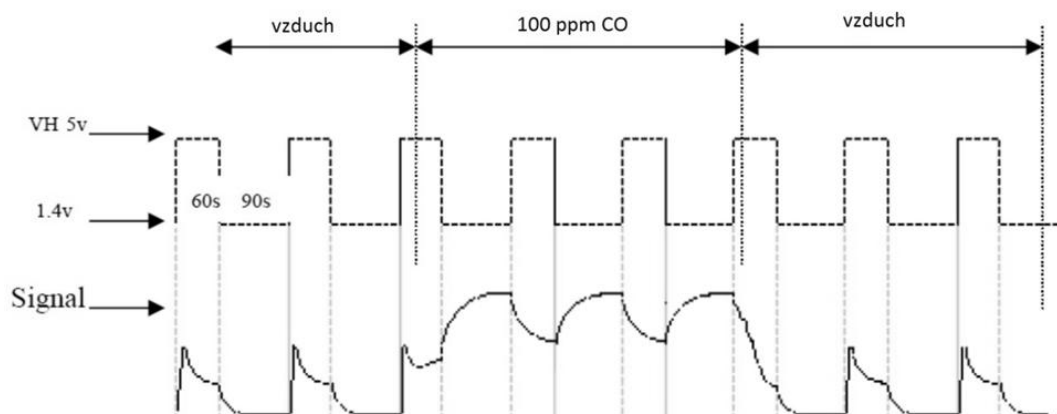
Koeficienty dosadíme do původní rovnice a dostáváme:

$$y = -0,000888x + 1,0888$$

$$x = \frac{-y + 1,0888}{0,000888} \quad , \quad 3.4$$

kde y udává poměr R_s/R_0 a x určuje přímo hodnotu koncentrace.

Na Obr. 3.4 je znázorněn průběh tří period měření i s předehřevem. V první a třetí měřicím cyklu hrubá citlivost neumožňuje měření koncentrace CO. Ve druhém cyklu již byl oxid uhelnatý zaznamenán. Právě z případného důvodu kolísání výrobce doporučuje nechat 48 hodin pod napětím zahřívat, aby byla zajištěna stabilita.[14]

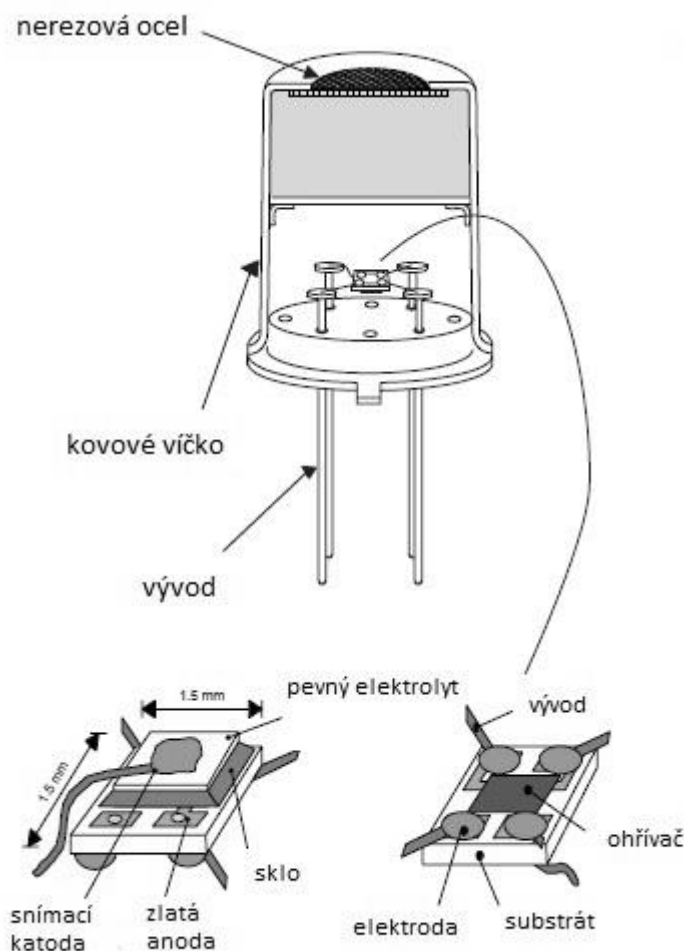


Obr. 3.4 Průběh měření CO na zařízení MQ-7 [14].

3.2 Snímač oxidu uhličitého

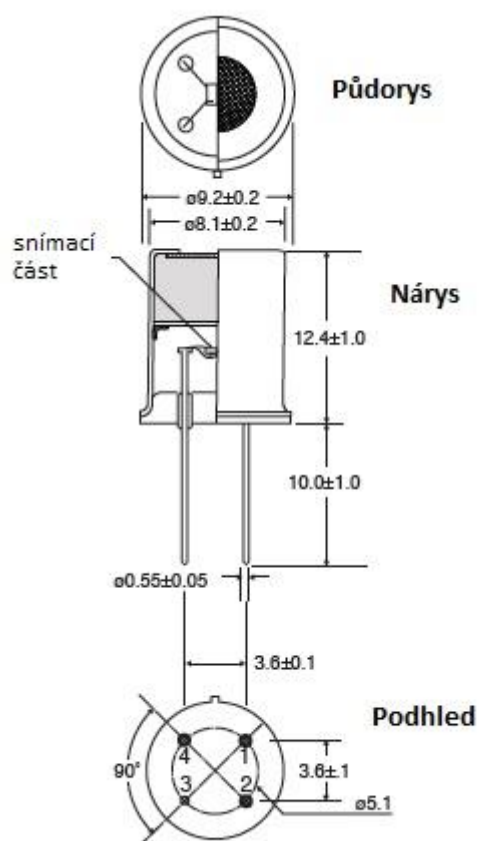
Jak už bylo zmíněno, oxid uhličitý není považován za vysoce rizikový polutant. Z toho důvodu na trhu je velice omezený výběr měřicích zařízení. K detekci CO_2 byl zvolen TGS4161 od firmy Figaro. Největší přednosti senzoru jsou vysoká selektivita oxidu uhličitého, dlouhá doba života a nízké ovlivnění vlhkostí. Čidlo je schopno zachytit

koncentraci CO_2 v rozmezí 350 ~ 10 000ppm a právě díky této vlastnosti se hodí pro interní měření kvality ovzduší. Tvar senzoru je zobrazen na Obr. 3.5. Senzor odebírá proud 50mA a ohřívací stejnosměrné napětí $5 \pm 0,2\text{V}$, tedy pracuje s výkonem 250mW. Měřicí odezva činí 2 minuty na změnu koncentrace v ovzduší. Standardní testovací podmínky pro senzor jsou teplota $20 \pm 2^\circ\text{C}$, vlhkost $65 \pm 5\%$ a předehřev alespoň 12 hodin. Senzor je schopen pracovat při teplotě $-10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ a vlhkosti 5 ~ 95%.



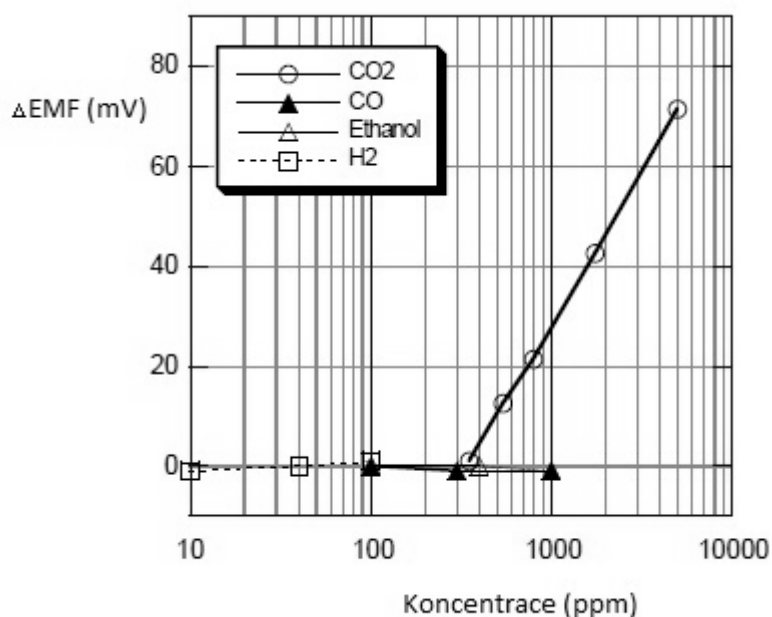
Obr. 3.5 TGS4161 vnitřní uspořádání [15]

Citlivý element na CO_2 se skládá z pevného elektrolytu vytvořeného mezi dvěma elektrodami, spolu s topným substrátem RuO_2 (Oxid rutheničitý). Pozorováním změny elektrické napětí EMF (Electromotive force) mezi snímací katodou a zlatou anodou. Změna napětí se převádí na koncentraci CO_2 . EMF při počáteční kalibraci v CO_2 koncentraci 350ppm očekávat 220 - 490mV. Každý senzor má unikátní strukturu, z tohoto důvodu se může tato hodnota u každého čidla lišit. Předpokládána citlivost ΔEMF 44 - 72mV. Horní mřížka obsahuje absorbent a to z důvodů snížení rušivých vlivů. Rozměry s označenými vývody jsou zobrazeny na Obr. 3.6. [15]



Obr. 3.6 TGS4161 struktura a rozměry [15]

TGS4161 vykazuje lineární vztah mezi ΔEMF a koncentrací plynu CO_2 na logaritmické stupnici. Na Obr. 3.7 je zobrazena závislost koncentrace jednotlivých plynů na ΔEMF . ΔEMF je definováno jako rozdíl napětí EMF1 při koncentraci CO_2 350ppm a EMF2 koncentrace uvedeného plynu.



Obr. 3.7 TGS4161 citlivostní odezva na různé plyny [15]

Vzhledem k tomu, že osa grafu je logaritmická je zapotřebí převést měřené napětí na koncentraci CO_2 . Zařízení je zapotřebí kalibrovat. Než je možno kalibrovat je zapotřebí zjistit rovnici přímky pro jednotlivé čidlo. Při analýze grafu byly zvoleny dva body. Volba byla provedena v lineárně rostoucí části grafu $P1=(3\ 000,60)$ a $P2=(1\ 000,30)$, za účelem zjištění gradientu m .

$$m = \frac{Y_2 - Y_1}{\log(X_2) - \log(X_1)} = \frac{30 - 60}{\log(1000) - \log(3000)} = 62,877 \quad 3.5$$

Následně je zapotřebí nalézt konstantu n pro rovnici přímky:

$$y = m * \log(x) + n \quad 3.6$$

Dosazení bodu $P2=(1000,30)$, se získá vztah:

$$n = y - m + \log(x) = 30 - 62,877 * \log(1000) = -158,631 \quad 3.7$$

Obecná rovnice závislosti ΔEMF na koncentraci CO_2 je následující:

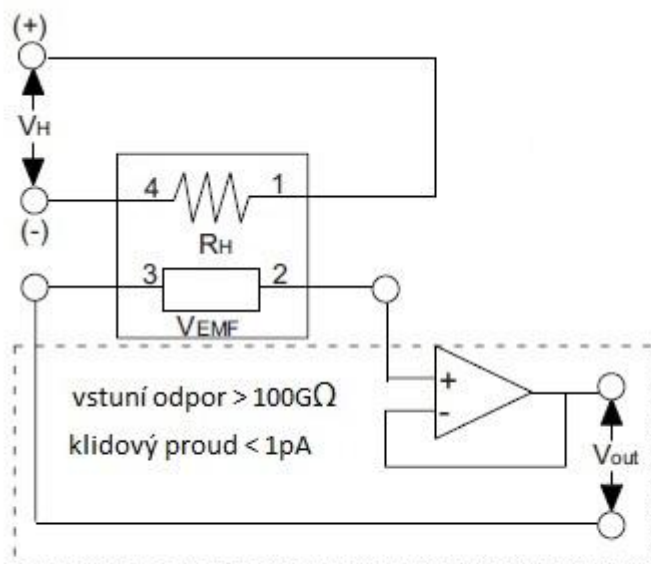
$$y = 62.877 * \log(x) - 158,631 \quad 3.8$$

kde x je koncentrace CO_2 v ppm a y je ΔEMF . Protože čidlo měří oxid uhličitý, je zapotřebí rovnici upravit:

$$x = 10^{\frac{y+158,631}{62,877}} \quad 3.9$$

Na Obr. 3.8 je zobrazen základní obvod pro TGS4161. Snímač vyžaduje napětí na

integrovaném ohřívači s cílem udržet snímací část na optimální teplotě. Pro čtení EMF se využívá operační zesilovač s vysokou vstupní impedancí $100\text{G}\Omega$ a nízkým klidovým proudem 1pA . Datasheet doporučuje Texas Instruments TLC 271 v zapojení napětového sledovače, aby se oddělil vysokoimpedanční vstup od nízkoimpedančního výstupu.



Obr. 3.8 TGS4161 základní měřicí zapojení [15]

Tímto zapojením změřit napětí při koncentraci 350ppm a dostaneme tak referenční hodnotu, ke které se následně vše budeme vztahovat. V rovnici 3.7 se y nahradí vztahem:

$$y = V(350\text{ppm}) - V(\text{senzor}), \quad 3.10$$

výsledek je udáván v mV. Napětí při koncentraci 350ppm lze očekávat v rozmezí $220 \sim 490\text{mV}$. Avšak pořízené čidlo ukazuje napětí $2,0478\text{V}$ při dodávaných 47mA . Je možné že v takovémto případě neplatí naznačená linearita na obr.3.7 a ΔEMF je několika řádově vyšší. [15]

3.3 Komponenty

3.3.1 Arduino Uno

Jedná se o mikroprocesor s uživatelsky dostupnými vylepšeními jako je Basic Stamp, BX-24, Handyboard a dalších užitečných funkcí. Arduino se zaměřuje především na jednoduchost, možná právě pro to pracuje s vlastním programovacím jazykem, který byl založen na principu Wiringu. Arduino je kompatibilní s operačními systémy Windows, Macintosh OSX a Linux. Jednoduché a jasné programovací prostředí, dostatečně propracované i pro pokročilé uživatele, lze rozšířit o jazyk C++ a knihovny. Arduino je

možné upravit, jedná se totiž o otevřenou platformu, která je volně šiřitelná. Díky těmto výhodám se vytvořila masivní komunita.

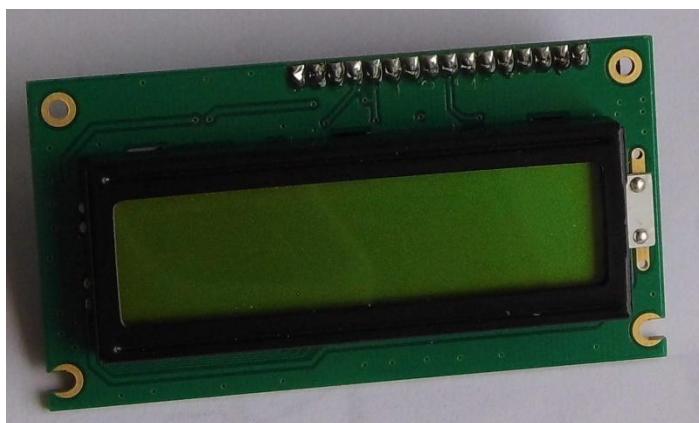
Při realizaci Arduino Uno je využito mikroprocesoru ATmega328, který má 14 digitálních a 8 analogových pinů, které mohou sloužit jako vstup nebo výstup. Analogové vstupy čtyři a pět slouží pro komunikaci s modulem I2C. Analogový pin nula je využit na načítání dat z operačního TLC271, který zrcadlí hodnotu na senzoru TGS4161. Analogový pin jedna je využit na načítání dat z MQ-7. Dále jsou využity digitální piny dva a tři a to z důvodů přerušení, které se spouští stiskem spínače. Arduino Uno je možné napájet stejnosměrným anebo střídavým napětím a buď adaptérem, nebo baterií. V tomto případě napájení zařídí baterie 7,4V s kapacitou 1300mAh. Provozní napětí činí 5V a lze odebírat proud 50mA, Napájecí napětí z externího zdroje musí spadat do rozmezí 6 - 20V doporučuje se 7 - 12V. Flash paměť dosahuje 32kB, paměť SRAM má 2kB.[16]

V příloze A.1 je zobrazen návrh samotného Arduina Uno, kde je standardní USB komunikace nahrazena komunikací UART. UART je zkratka pro univerzální asynchronní přijímač a vysílač. Hlavní důvod změny je ušetření prostoru, UART totiž komunikuje za pomoci dvou pinů (TX a RX) a další pár pinů používá pro synchronizaci řízení. Na konstrukci navrhnutého zařízení Arduino je přidělována deska plošných spojů takzvaný shield. Tato deska je propojena vstupně výstupními piny a obsahuje spínače a hlavně senzory na měření koncentrace. Návrh shieldu se nachází v příloze B.1.

3.3.2 LCD displej

Displej z tekutých krystalů (Liquid-Crystal Display) je plochý elektronický panel, který využívá kapalných krystalů k modulaci světla. Tenké displeje se skládají z několika vrstev. Dvě polarizační destičky a mezi nimi panel rozteklých krystalů. Světlo projde krystaly, které jej rozloží a obarví. Vzhledem k tomu že krystaly neemitují světlo je zapotřebí displej osvětlit.

Na Obr. 3.9 je zobrazen displej. Hlavní parametry ATM1602B vstupní napětí +5V, operační teplota 0 - 50°C.



Obr. 3.9 LCD displej ATM1602B [17]

Tabulka 1 zobrazuje propojení jednotlivých pinů.

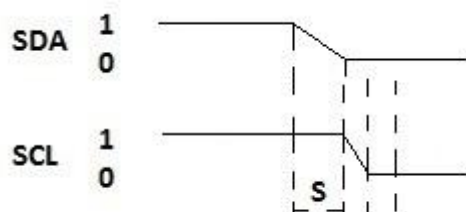
Tabulka 1 Propojení LCD displeje ATM1602B [18]

Pin	Symbol	Napětí	Popis
1	VSS	0V	Zem
2	Vdd	+5V	Napájení displeje
3	V0	-	Nastavování napětí
4	R/S	V/N	V: Data N: Instrukce
5	R/W	V/N	V: čtení N: zápis
6	E	V, V-N	Povolit signál
7 ~ 14	DB0 ~ DB7	V/N	Datová sběrnice
15	A	-	Podsvícení: 4,2V
16	K	-	Podsvícení: 0V

Zkratky V znamená vysoké napětí což je v tomto případě 5V a N nízké napětí, které je rovno 0V.

3.3.3 I2C

Internal-Integrated Circuit (I2C) jedná se o datovou sběrnici, využívá se pro přenos dat a komunikaci mezi jednotlivými integrovanými obvody. Oboustranné vysílání se koná pomocí dvou kabelů SDA (sériová data) a SCL (sériové hodiny). Výrazné ušetření pinů mikroprocesoru, protože sběrnice je designovaná na 7 nebo 10 bitu adresovatelného prostoru. Pokud je ke sběrnici připojeno více čipů, je zapotřebí omezit rychlost 400kHz na operační rychlost nejpomalejšího čipu. Sběrnice se typicky napájí +5V nebo +3,3V, ačkoli jsou povoleny systémy s jinými napětí. Obě signálové dráhy se nastavují na úroveň logické jedničky, což je zaručeno pull-up rezistory. Podle velikosti frekvence se určuje hodnota odporů, při 100kHz se jedná o 4,7kΩ. Díky přesnému adresování lze použít pro různá zařízení odlišné komunikační protokoly. Na Obr. 3.10 je zobrazen princip přenosu dat po I2C. Sběrnice v této práci je použita pro zjednoduší komunikaci s LCD displejem.



Obr. 3.10 Princip přenosu I2C sběrnice [19]

V počáteční poloze jsou oba signály v úrovni logické jedničky. Master (SDA) zahájí komunikaci snížením hladiny na logickou nulu, zatímco slave (SCL) zůstane určitou dobu v jedničce. Tato kombinace se označuje jako start bit a doba udržení SCL na logické jedničce závisí na nastavené operační rychlosti sběrnice. Po uplynutí oné

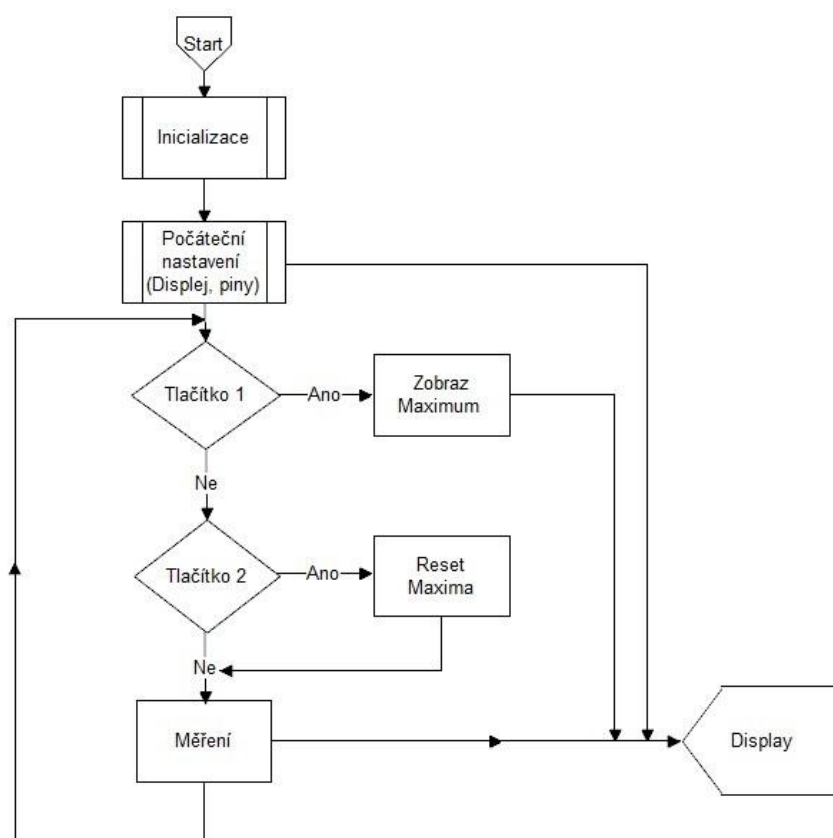
doby i SCL klesá na hodnotu logické nuly. Následuje adresování zařízení v 7 bitech, 8. bit slouží jako přepínač mezi čtením a zápisem dat (R/W). Následují data, která podle hodnoty předešlého bitu, budou zapisována nebo čtena.

3.4 Program

Vývojové prostředí Arduino obsahuje textový editor pro psaní programu, jednotlivé kódy se nazývají skici (sketches). Program ukládá jednotlivé skici s příponou .ino. Nabízí hledání a nahrazování textu. Dále poskytuje zpětnou vazbu při exportování ukládání a kontrole chyb. Při odesílání z programu do zařízení zvolit komunikační port a desku, obě informace se zobrazí ve spodním pravém rohu programovacího prostředí. Testování probíhalo na desce Arduino Duemilanove avšak v zařízení se nachází Arduino Uno. Rozdíly mezi jednotlivými deskami jsou ve funkcích vstupně výstupních pinů a velikosti pamětí. Duemilanove je schopno přivést externí přerušení na kterýkoli z digitálních pinů, Uno má pevně dané piny 2 a 3. Obě zařízení mají Flash paměť 32kb Duemilanove si odebere 2kb kdyžto Uno 0,5kb pro nastavení bootloaderu, který zajistí spuštění hardwaru a spuštění programu. [16]

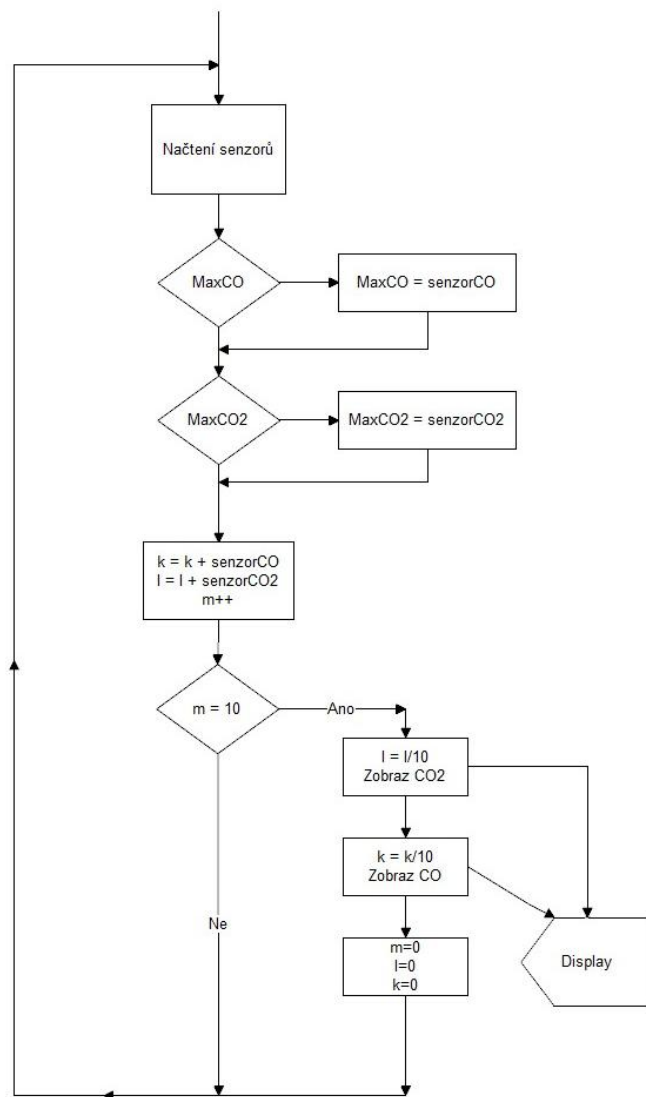
Na Obr. 3.11 Zjednodušený celkový vývojový diagram je kompletní zjednodušený vývojový diagram programu. Zařízení na displeji zobrazuje aktuální hodnoty. Při stisku první spínač na displeji se zobrazí maximum podobu 7 sekund. Pokud je stisknut druhý spínač dojde k resetu maxima, tato funkce je zabudována z důvodu počátečnímu ohřevu, kdy dochází k nejvyšším nepřesnostem. Během zobrazování maxima zařízení neměří. Senzor TGS4161 udává dobu odezvy až 90 sekund a MQ-7 výrobce udává až 150s.

Do části inicializace spadají obsažené knihovny, definice a nastavení proměnných a bitů pro sběrnici I2C a přiřazení k displeji. Počáteční nastavení složí k definici rychlosti sériové linky, nastavení pinů pro tlačítka jako vstupy, nastavení a počáteční zobrazení na LCD displeji. Následuje počáteční podmínka spínače 1. Pokud je sepnut displej zobrazí naměřené maximum po dobu 7 sekund. Pakliže sepnut není, program zjišťuje hodnotu na tlačítku 2. Pokud je tlačítko sepnuto, program smaže dosavadní naměřené maximum. Není-li tlačítko 2 aktivováno, následuje samotné měření. Následně jsou výsledky z měření zobrazeny na LCD displeji.



Obr. 3.11 Zjednodušený celkový vývojový diagram

Proces samotného měření je zobrazen na Obr. 3.12 Vývojový digram měření. Dojde k načtení hodnot z měřících zařízení a následnému zpracování. V diagramu jsou pro zjednodušení uvedeny pouze principy programu. Po načtení následuje část dotazování se na maxima. Pokud je zjištěna vyšší koncentrace než stávající maximum jednoho z plynů jeho dosavadní maximum se přepíše. V další části, ve které se spočítá průměr z 10 měření a následně se zobrazí na displeji. Zařízení načítá přibližně sedmdesát hodnot za sekundu. Tato funkce je tedy zavedena z důvodu čitelnosti displeje. Pokud by zařízení načítalo méně vzorků, například jeden za sekundu nebyla by funkce zapotřebí, avšak mohlo by docházet při měření k větším nepřesnostem.



Obr. 3.12 Vývojový digram měření

Ukázka zdrojového kódu, který zajistí měření oxidu uhelnatého.

```

int Napeti; //definice proměnných
float PPM, RS; //definice podílů
void setup() //počáteční funkce složí na
              //inicializace, nastavení
              //pinů, proběhne pouze jednou

{
  Serial.begin(9600); //nastavení rychlosti
                      //sériové linky 9600 bitů za
                      //sekundu
}

void loop() //programová část
{
  Napeti = analogRead(A0) //Přečíst hodnotu napětí
                          //na pinu A0
  RS = (5 * 10000)/(Napeti-1); //Napeti na rezistivitu RS
  PPM = (- (RS/10000)+1.088)/0.000888; //Rezistivita RS převedená na

```

```

//koncentraci
Serial.println(PPM, 0); //Poslat hodnotu koncentrace
//po sériové lince
delay(1000); //Počkat 1 vteřinu
}

```

Program zaručuje nejvyšší přesnost při použití v prostorech s nízkou koncentrací do 1 000ppm. Od doporučeného zapojení se liší způsobem napájením. Při nízkých koncentracích docházelo k značnému kolísání v případě ohřevu a následného měření. Tento výkyv mohl být způsoben konstrukcí samotného čidla. Čidlo totiž reaguje kromě oxidu uhelnatého na vodík, LPG a metan jak vyplívá z Obr. 3.3 Závislost koncentrace na poměru odporů pro senzoru MQ-7 za standardních podmínek[14]. Ve výše uvedeném řešení dochází k neustálému napájení 5V a to vede k rychlejšímu ustálení. Při využívání v koncentracích nad 1 000 ppm, není zaručena vysoká citlivost. V takových případech napětí na senzoru stoupá a doporučuje se volit vyšší zatěžovací odpor. Čidlo je schopno měřit koncentraci do 4 000ppm.

Následující zdrojový kód slouží k načtení koncentrace oxidu uhličitého.

```

float voltage, value, sensorValue; //deklarace proměnných
void setup()
{
  Serial.begin(9600); //sériová linka 9600bps
}

void loop()
{
  sensorValue = analogRead(A1); //načtení analogového pin A0
  voltage = sensorValue * (5.0 / 1023.0); //převedení na napětí
  value = pow(10, (((2.354-voltage)*100)+158.631)/62.877 );
  //převedení rozdílu napětí
  //na hodnotu koncentrace
  Serial.println(value, 0); //Odeslání po sériové lince
  //s 0 desetinnými místy
  delay(1000); //Počkat 1 sekundu
}

```

Hodnota napětí 2,354V byla naměřena při koncentraci okolo 350ppm. Proto je toto napětí využito jako referenční hodnota. Změna napětí je příliš rozsáhlá, a proto je zařízení nastaveno na změnu v desítkách milivolt místo jednotek milivolt. V případě, že byla nastavena reakce na jednotky milivolt, zařízení v malém měště ukazovalo od 2000 - 8000ppm.

Z důvodů úspory baterie se displej rozsvítí na 20 sekund po zmáčknutí tlačítka, po kterém se zobrazuje maximum. Pokud je vypnuté podsvícení, displej si odebírá přibližně 10mW. V případě zapnutého podsvitu výkon činí 60mW.

4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce je zaměřena na znečištění ovzduší, především plynnými látkami. Vysvětluje základní principy znečištění a dopad na životní prostředí. Zabývá se strukturalizací zdrojů znečištění dle několika kritérií. Blíže se věnuje oxidům uhličitým a uhelnatým a to z důvodu následovného měření jejich koncentrace. Rozbor jednotlivých metod měření ukázal, že výhradně používaná metoda pro jednorázové měření, které se uplatňuje u většiny přenosných zařízení, využívá elektrochemické analýzy. Ostatní jednorázové metody jsou příliš nákladné. U kontinuálních metod je momentálně největším trendem využívání infračervené spektrometrie.

Konstrukce měřicího zařízení MQ-7, který snímá koncentraci oxidu uhelnatého, neodpovídá doporučenému zapojení z datasheetu. Bylo vyzkoušeno několik způsobů měření oxidu uhelnatého. Nejpřesnějšího měření se docílilo výše popsaným kódem. Program byl ozkoušen pouze do koncentrace 750ppm. Datasheet doporučuje volit nízký zatěžovací odpor pro získání největší citlivosti při nízkých koncentracích. Zařízení slouží především pro kontrolu předpokládané koncentrace v uzavřených prostorách. A to z důvodu, že snímač má kromě oxidu uhelnatého vliv vodík, LPG a metan.

Návrh měřicího obvodu TGS 4161 byl proveden dle doporučení výrobce. Předpokládané výstupní napětí se může lišit a lze jej očekávat v rozmezí 220 - 490mV. Za účelem zachytit drobné změny se využívá zesílení signálu šest až desetkrát. Není doporučeno přesáhnout hranici napětí 3,3V. V tomto případě senzor naměřil 2,35V bez jakéhokoli zesílení. Senzor reaguje na změnu oxidu uhličitého v ovzduší. V současné době probíhá jednání o reklamaci čidla. Výrobce se domnívá, že mohlo dojít ke skladování čidla ve vlhkém prostředí a po určité době bez napájení může dojít k částečnému průrazu citlivé destičky.

LITERATURA

- [1] Česká republika. O ochraně ovzduší. In: 201/2012. Parlament ČR, 2012. Dostupné z:
<http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonPar.jsp?page=0&idBiblio=77678&recShow=0&nr=201~2F2012&rpp=50#parCnt>
- [2] PTÁČEK, M. *Znečišťování ovzduší*. VUT BEEE, 2013.
- [3] Český hydrometeorologický ústav. *Informace o kvalitě ovzduší v ČR* [online]. 2013 [cit. 2013-11-17]. Dostupné z: databáze ČHMÚ
- [4] Emisní bilance České republiky 1999: kategorie zdrojů znečišťování ovzduší. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. 2000 [cit. 2013-11-17]. Dostupné z: databáze ČHMÚ
- [5] Carbon monoxide. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2013 [cit. 2013-11-28]. Dostupné z: databáze Wikipedie
- [6] Oxid uhelnatý. *Arnika* [online]. 2005 [cit. 2013-12-17]. Dostupné z: <http://arnika.org/oxid-uhelnaty>
- [7] Vyhláška Ministerstva životního prostředí. In: § 55 odst. 3 zákona. 2002 [cit. 2013-11-19]. Dostupné z: www.bio-chem.cz/download/zakony/356-2002-a-prilohy.pdf
- [8] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *EPA* [online]. USA, 2002 [cit. 2014-05-24]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/>
- [9] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. 2005 [cit. 2013-11-30]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/>
- [10] Česká republika. Měření emisí. In: 205. 2009. Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/mereni/>
- [11] SKÁCEL, F a V TEKÁČ. *Podklady pro Ministerstvo životního prostředí k provádění Protokolu o PRTR: přehled metod měření a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do ovzduší*. Praha, 2007. Rešerše. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [12] *Metody pro kontinuální měření plynných emisí, automatické analyzátory* [online]. ČVUT, 2007 [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://utp.fs.cvut.cz/download/zoo_texty.pdf. ČVUT.
- [13] NDIR Gas Sensor Lamps Application Info. *International Light*
- [14] *MQ-7: Semiconductor Sensor for Carbon Monoxide*. 2005. Dostupné z: <http://www.pololu.com/file/0J313/MQ7.pdf>
- [15] *TECHNICAL INFORMATION FOR TGS4161: Technical Information for Carbon Dioxide Sensors*. 2004. Dostupné z: <http://www.netzmafia.de/skripten/hardware/Datenblaetter/Gassensoren/TGS4161Dtl.pdf>
- [16] *Arduino* [online]. 2002 [cit. 2014-05-11]. Dostupné z: <http://arduino.cc/>

- [17] MC1601A-SBL/H. *GM - Electronic* [online]. 2000 [cit. 2014-05-12]. Dostupné z:<https://www.gme.cz/mc1601a-sbl-h-p513-123>
- [18] *ATM1601A-FL-YBW: STANDARD CHARACTER LCD MODULES*. 2000. Dostupné z: <https://www.gme.cz/img/cache/doc/513/123/mc1601a-sbl-h-datasheet-1.pdf>
- [19] Komunikace po sériové sběrnici I2C. *Root* [online]. 2009 [cit. 2014-05-06]. Dostupné z:<http://www.root.cz/clanky/komunikace-po-seriove-sbornici-isup2supc/>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

ZL	Znečišťující látka
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší
CO	Oxid uhelnatý (Carbon monoxide)
CO ₂	Oxid uhličitý (Carbon dioxide)
O	Kyslík (Oxygen)
C	Uhlík (Carbon)
PM	Polétavý prach (Particulate Matter)
NO ₂	Oxid dusičitý
NO	Oxid dusnatý
SO ₂	Oxid sírový
SO ₃	Oxid siřičitý
NMVCC	Nemethanové těkavé organické sloučeniny
PAU	Polyaromatické uhlovodíky
PTFE	Polytetrafluorethylen
ppm	Počet částí v milionu (Parts per milion)
PEL	Přípustné expoziční limity
NPK-P	Nejvyšší povolená koncentrace
NDIR	Nedisperzní infračervená spektrometrie
FTIR	Infračervená absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací
NDUV	Nedisperzní ultrafialová spektroskopie
V	Volt (Jednotka napětí)
A	Ampér (Jednotka proudu)
R	Rezistivita
V	Voltage (Napětí)

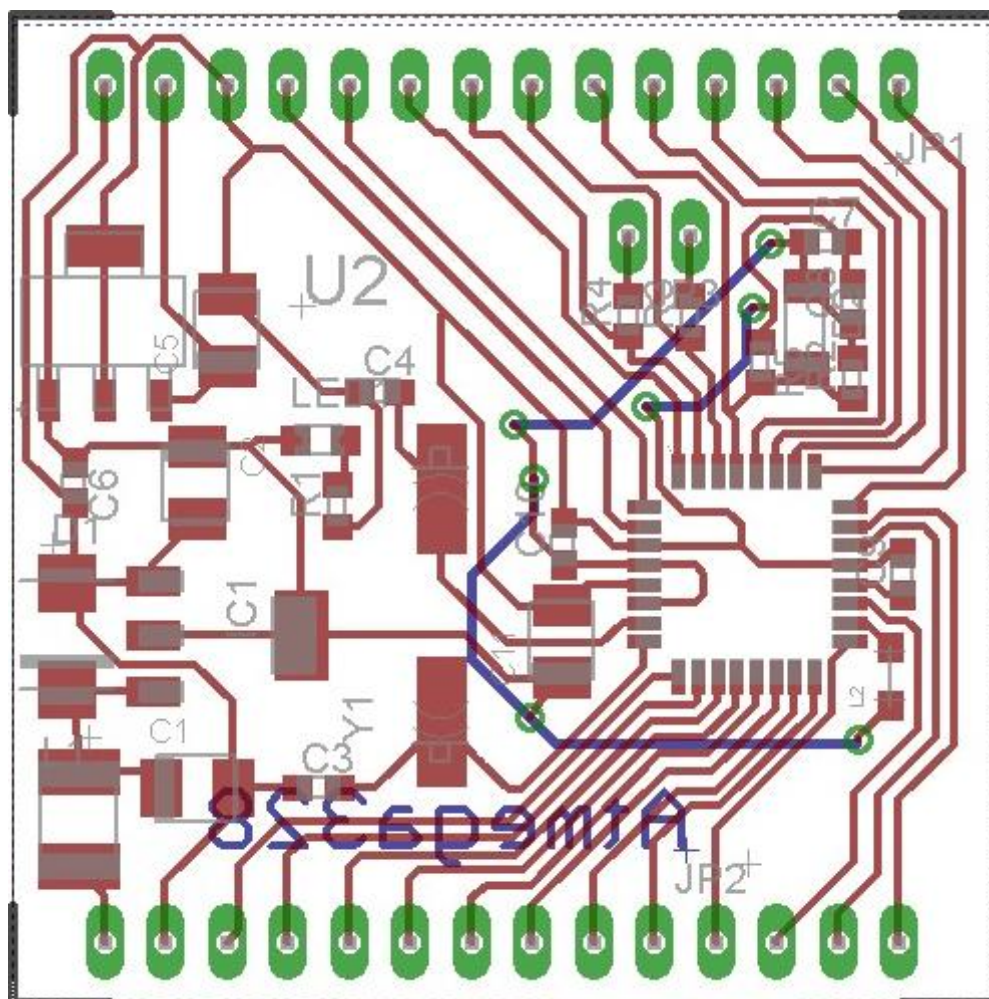
SEZNAM PŘÍLOH

A	ARDUINO NÁVRH	42
A.1	Arduino Uno	42
A.2	Deska plošného spoje.....	43
B	Návrh SHIELD	Chyba! Záložka není definována.
B.1	Strana senzorů - horní deska	44
B.2	Deska plošného spoje.....	45

A.1 Arduino Uno



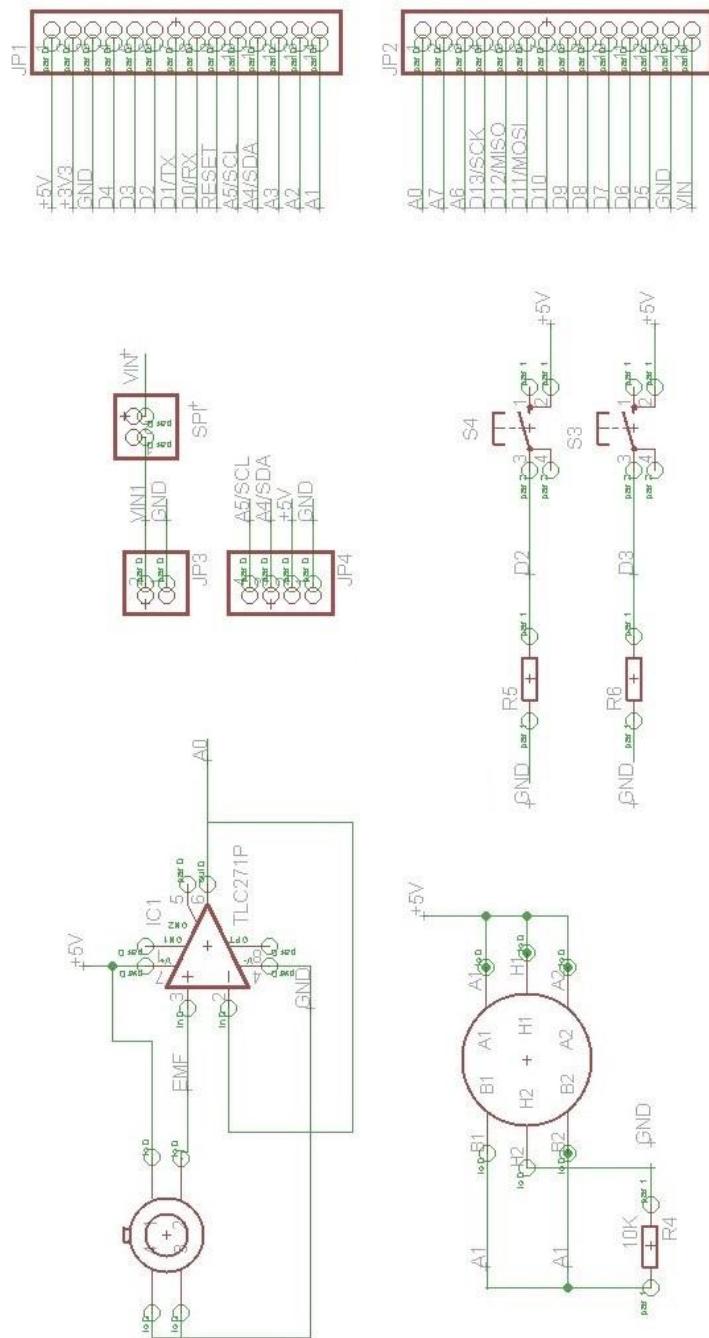
A.2 Deska plošného spoje



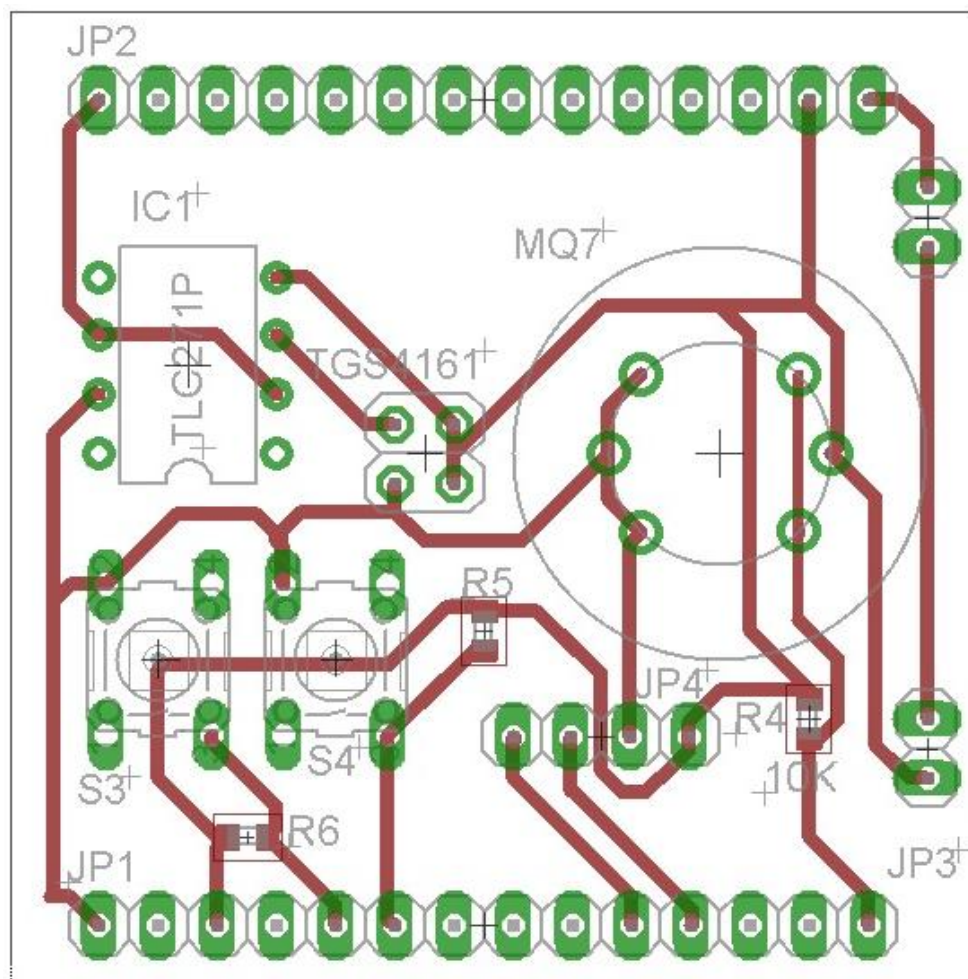
Rozměr desky 4 x 4 [mm], měřítko M3:1

B SHIELD NÁVRH

B.1 Strana senzorů - horní deska



B.2 Deska plošného spoje



Rozměr desky 4 x 4 [mm], měřítko M3:1