



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

**Fakulta elektrotechnická
Katedra mikroelektroniky**

Přenosný detektor plynů

Portable gas detection monitor

Diplomová práce

Studijní program: Komunikace, Multimédia a Elektronika

Studijní obor: Elektronika

Vedoucí práce: Ing. Alexandr Laposa

Bc. Jan Nemazal

Praha 2015

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou prací zpracoval sám s přispěním vedoucího práce a používal jsem pouze literaturu v práci uvedenou. Dále prohlašuji, že nemám námitek proti půjčování nebo zveřejňování mé diplomové práce nebo její části se souhlasem katedry.

V Praze dne: 5.1.2015

.....
podpis studenta

Poděkování

Zde bych rád poděkoval panu Ing. Alexandru Laposovi, vedoucímu mé diplomové práce za jeho odborné, metodické a cíleně orientované vedení, při kterém se mnou strávil mnoho času. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Jiřímu Kroutilovi za odborné konzultace, které pro mě byly velmi přínosné, Ing. Tomáši Vítkovi za pomoc při vyhotovení krabičky na detektor a v neposlední řadě paní Ing. Marině Davydové, Ph.D. z FZÚ AV za zprostředkování prvkové analýzy a pořízení snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

katedra mikroelektroniky

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. N E M A Z A L Jan**

Studijní program: Komunikace, multimédia a elektronika
Obor: Elektronika

Název tématu: **Přenosný detektor plynů**

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracujte literární rešerši zaměřenou na možnosti využití vodivostních a elektrochemických senzorů plynů pro identifikaci nebezpečných plynů a jejich implementaci do přenosného přístroje.
- 2) Navrhněte a realizujte kompaktní přenosný detektor pro sledování koncentrací plynů. Realizovaný přístroj by měl být osazen alespoň 2 senzory a umožnit měření okamžité koncentrace, vyhodnocení časově váženého průměru a krátkodobé expozice hořlavých, výbušných případně toxických plynů dle vlastního výběru po dohodě s vedoucím práce.
- 3) Správnou funkčnost realizovaného přístroje ověřte na aparatuře určené k charakterizaci a kalibraci chemických senzorů dostupné na katedře mikroelektroniky ČVUT FEL.
- 4) Zhodnotte dosažené výsledky a navrhněte další postup.

Seznam odborné literatury:

- [1] Korotcenkov G.: Handbook of Gas Sensor Materials, Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume1:Conventional Approaches, ISBN 978-1461471646, Springer 2013.
- [2] Alphasense, Application Notes, 2013 (<http://www.alphasense.com/index.php/safety/application-notes/>)
- [3] Figaro Engineering, Technical Information, 2013 (<http://www.figaro.co.jp/en/product/>)
- [4] Honeywell, 2013 (<http://www.honeywellanalytics.com/en-gb/gasdetection/Pages/default.aspx>)
- [5] MSA Gas Detection Handbook, Reference Manual, 2007.
- [6] Chou J.: Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation, and Applications, ISBN 978-0071358767, McGraw-Hill 1999.

Vedoucí: **Ing. Alexandr Laposa**

Platnost zadání: 31. 8. 2015

Prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.
vedoucí katedry



Prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
děkan

V Praze dne 4. 2. 2014

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá problematikou sensorové identifikace nebezpečných plynů a měření jejich koncentrací. Těžištěm práce je návrh přenosného detektoru plynů se třemi tenkovrstvými vodivostními senzory.

V první části práce je provedeno stručné shrnutí jednotlivých principů sensorové detekce plynů, podrobnější popis anorganických vodivostních sensorů a volba sensorů pro použití v detektoru. Dále je uveden přehled metod pro dobývání informací z naměřených dat a přehled limitů expozice toxickými plyny.

Praktická část se zabývá návrhem a realizací přenosného detektoru plynů, měřením jeho vlastností, a zhodnocením dosažených výsledků.

Klíčová slova

Senzory plynu, vodivostní senzor, MOX, SnO₂, elektronický nos, e-nos, AS-MLN, AS-MLK, AS-MLC

Annotation

This thesis deals with sensor identification of hazardous gases and measuring its concentrations. The work is focused on design a portable gas detector with three thin film conductivity sensors.

In the first part of the work is done brief summary of the individual principles sensor gas detection, a more detailed description of inorganic conductive sensors and choice of sensors for use in the detector. Followed by an overview of methods for the extraction of key information from the measured data and the list of exposure limits of toxic gases.

The practical part deals with the design and implementation of a portable gas detector, measuring its properties, and evaluation of the achieved results.

Key words

Gas sensors, conductive sensor, MOX, SnO₂, electronic nose, e-nose, AS-MLN, AS-MLK, AS-MLC

Obsah

1	ÚVOD	1
2	PŘEHLED TYPŮ CHEMICKÝCH SENZORŮ	2
2.1	VODIVOSTNÍ CHEMICKÉ SENZORY	4
2.2	GRAVIMETRICKÉ SENZORY PLYNU (REZONANČNÍ SENZORY)	7
2.3	ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY	8
2.4	KALORIMETRICKÉ – PELISTORY (KATALYTICKÉ)	9
3	VOLBA PRINCIPU SENZORŮ	10
3.1	SROVNÁNÍ TYPICKÝCH HODNOT KLÍČOVÝCH PARAMETRŮ JEDNOTLIVÝCH KATEGORIÍ KOMERČNĚ DOSTUPNÝCH SENZORŮ.....	10
3.2	ANORGANICKÉ VODIVOSTNÍ SENZORY (MOX) PODROBNĚJI	11
3.2.1	<i>Historie anorganických chemorezistorů</i>	11
3.2.2	<i>Možnosti sensorových matic s MOX senzory</i>	12
3.2.3	<i>Vliv vlhkosti vzduchu</i>	12
3.2.4	<i>Vliv teploty senzoru</i>	12
3.3	ZPŮSOBY ZVÝŠENÍ SELEKTIVITY	13
4	VOLBA KONKRÉTNÍCH TYPŮ SENZORŮ	13
4.1.1	<i>Senzory AS-MLx</i>	14
4.1.2	<i>AS-MLN</i>	16
4.1.3	<i>AS-MLK</i>	17
4.1.4	<i>AS-MLC</i>	18
5	TECHNIKY VYHODNOCOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT	19
5.1	DĚLENÍ VYHODNOCOVACÍCH TECHNIK DLE ZÁKLADNÍHO PŘÍSTUPU	19
5.1.1	<i>Grafická analýza</i>	19
5.1.2	<i>Klasická vícerozměrná analýza</i>	19
5.1.3	<i>Umělá neuronová síť</i>	20
5.2	DALŠÍ MOŽNOSTI DĚLENÍ	20
5.2.1	<i>Učení s učitelem/učení bez učitele</i>	20
5.2.2	<i>Lineární/nelineární</i>	21
5.3	PŘEHLED JEDNOTLIVÝCH METOD	22
5.3.1	<i>CA – shluková analýza (cluster analysis)</i>	24
5.3.2	<i>PCA –analýza hlavních komponent (Principal Component Analysis)</i>	24
5.3.3	<i>DA – diskriminační analýza (discriminant analysis)</i>	24
5.4	METODY PŘÍPRAVY DAT	25
5.4.1	<i>Multiexponenciální model</i>	25
5.4.2	<i>Metody získávání koeficientů multiexponenciálního modelu</i>	26

6	LIMITY EXPOZICE TOXICKÝMI PLYNY [23],[24]	27
6.1.1	<i>TLV[®] (Treshold Limit Value) a BEI[®] (Biological Exposure Indice)</i>	27
6.1.2	<i>Threshold Limit Value—Time—Weighted Average (TLV—TWA)</i>	28
6.1.3	<i>Threshold Limit Value—Short-Term Exposure Limit (TLV—STEL)</i>	29
6.1.4	<i>Threshold Limit Value—Ceiling (TLV—C)</i>	29
7	REALIZACE PŘENOSNÉHO PŘÍSTROJE	30
7.1	SCHÉMA	30
7.2	POUŽITÉ SOUČÁSTI.....	31
7.2.1	<i>Mikrokontrolér</i>	31
7.2.2	<i>Senzor teploty a relativní vlhkosti</i>	31
7.2.3	<i>Obvod reálného času</i>	32
7.2.4	<i>Paměťová karta</i>	32
7.2.5	<i>Buzení vyhřívání senzorů</i>	32
7.2.6	<i>Napájení</i>	33
7.3	NASTAVENÍ TEPLoty SENZORU.....	34
7.4	MĚŘENÍ ODPORU SENZITIVNÍ VRSTVY	39
7.5	ROZPOZNÁNÍ PLYNU A VÝPOČET KONCENTRACE.....	40
7.6	PROGRAM MIKROKONTROLÉRU.....	40
7.7	GRAFICKÝ NÁVRH	41
7.8	HOTOVÉ ZARÍZENÍ.....	42
7.8.1	<i>Vlastnosti</i>	43
8	OVĚŘENÍ FUNKCE DETEKTORU	44
8.1	METODIKA MĚŘENÍ	44
8.1.1	<i>Popis měřicí aparatury</i>	44
8.2	METODIKA MĚŘENÍ	45
8.3	APLIKACE V LABVIEW.....	46
8.4	MĚŘENÍ.....	47
8.4.1	<i>Vliv koncentrace kyslíku v suchém vzduchu</i>	47
8.4.1	<i>Vliv průtoku syntetického vzduchu a dusíku aparaturou</i>	49
8.4.2	<i>Vliv vlhkosti vzduchu</i>	51
8.4.3	<i>Závislost na koncentraci NH₃ a CO₂ v dusíku</i>	52
8.4.4	<i>Závislost na koncentraci NH₃ a CO₂ v syntetickém vzduchu</i>	53
8.5	NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU	54
9	ZÁVĚR	55
10	POUŽITÉ ZDROJE	57
11	PŘÍLOHY	62
11.1	SCHÉMA A NÁVRH DPS DETEKTORU PLYNŮ	62
11.2	POPIS PROSTŘEDÍ VYTVOŘENÉ LABVIEW APLIKACE.....	64
11.3	FOTOGRAFIE NEOSAZENÉ DPS	65

11.4	DPS SE SENZORY PRO MĚŘENÍ NA APARATUŘE, PLYNOVÁ KOMŮRKA.....	67
11.5	FOTOGRAFIE A POPIS HOTOVÉHO DETEKTORU	68
11.6	PŘILOŽENÉ CD	68

Seznam použitých symbolů a zkratek

MOX	Metal-oxidový vodivostní senzor
DPS	Deska plošných spojů
ppm	Parts per milion – bezrozměrná jednotka udávající koncentraci
RTC	Real Time Clock – obvod reálného času
PWM	Pulse-Width Modulation – Pulzně-šířková modulace
PDM	Pulse-Density Modulation – Pulzně-hustotní modulace
SPI	Serial Peripheral Interface - Digitální komunikační protokol
I ² C	Inter-Integrated Circuit - Digitální komunikační protokol
LCD	Liquid Crystal Display - Displej s tekutými krystaly
PARC	Pattern Recognition - metoda rozpoznání vzorů
ADC	Analog to Digital Converter - Analogově digitální převodník
LEL	Lower Explosive Limit – nejnižší koncentrace plynu ve vzduchu, při které se tato směs stává výbušná
SAW	Surface Acoustic Wave - Povrchová akustická vlna
BAW	Bulk Acoustic Wave - Objemová akustická vlna
QCM	Quartz Crystal Microbalance - Krystalové mikrováhy (typ krystalového rezonátoru)
CP	Conductive Polymer - Vodivý polymer
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor - Tranzistor řízený polem vyrobený technologií metal-oxide-semiconductor
NDIR	NonDispersive InfraRed - Nedisperzivní infračervený senzor plynu
AS-MLN	Senzor NO ₂ od firmy AppliedSensor
AS-MLK	Senzor CH ₄ od firmy AppliedSensor
AS-MLC	Senzor CO od firmy AppliedSensor
AS-MLx	Souhrnné označení pro senzory AS-MLN, AS-MLK a AS-MLC

Seznam tabulek

Tab. 1 Srovnání klíčových vlastností senzorů (typické hodnoty)	10
Tab. 2 Výsledky prvkové analýzy senzitivní vrstvy senzoru AS-MLN.....	16
Tab. 3 Výsledky prvkové analýzy senzitivní vrstvy senzoru AS-MLK.....	17
Tab. 4 Výsledky prvkové analýzy senzitivní vrstvy senzoru AS-MLC.....	18

Seznam obrázků

Obr. 1 Základní rozdělení senzorů plynů.....	2
Obr. 2 Senzitivní vrstva na vzduchu a za přítomnosti redukujícího plynu [3].....	5
Obr. 3 náčrtek senzoru TGS řady 26XX po odkrytí pouzdra a fotografie tohoto senzoru	6
Obr. 4 Detailní náčrtek konstrukce tlustovrstvého senzoru TGS 26XX	7
Obr. 5 Struktura lambda sondy [7]	8
Obr. 6 Obvyklé provedení elektrochemických senzorů [2]	9
Obr. 7 Pelistor [8]	9
Obr. 8 Fotografie senzoru AS-MLx bez filtru (vlevo) a s filtrem (vpravo)	14
Obr. 9 Konstrukce senzoru AS-MLx	14
Obr. 10 Snímek z rastrovacího elektronového a z optického mikroskopu.....	15
Obr. 11 Detail struktury senzoru AS-MLx	15
Obr. 12 Snímek struktury senzitivní vrstvy senzoru AS-MLN z rastrovacího elektronového mikroskopu	16
Obr. 13 Spektrum senzitivní vrstvy senzoru AS-MLN.....	16
Obr. 14 Snímek struktury senzitivní vrstvy senzoru AS-MLK z rastrovacího elektronového mikroskopu	17
Obr. 15 Spektrum senzitivní vrstvy senzoru AS-MLK.....	17
Obr. 16 Snímek struktury senzitivní vrstvy senzoru AS-MLC z rastrovacího elektronového mikroskopu.....	18
Obr. 17 Spektrum senzitivní vrstvy senzoru AS-MLC	18
Obr. 18 Rozdělení vyhodnocovacích technik použitelných v e-nosu	22
Obr. 19 Blokové schéma detektoru.....	30
Obr. 20 Typická přesnost měření relativní vlhkosti a teploty [20]	31
Obr. 21 Schéma vyhřívacího obvodu s napájením 3,3V	32
Obr. 22 Základní schéma zapojení senzoru [14].....	34
Obr. 23 Doporučené schéma obvodu pro regulaci teploty [13]	34
Obr. 24 Schéma vyhřívacího obvodu s napájením 3,3V	35

Obr. 25 Doporučený způsob měření napětí na vyhřívacím elementu	35
Obr. 26 Hrubá aproximace závislosti teploty na vyhřívacím výkonu	37
Obr. 27 Upravená aproximace závislosti teploty na vyhřívacím výkonu	38
Obr. 28 Teplotní kompenzace termistorem dle Figaro Engineering [3]	39
Obr. 29 Základní schéma zapojení senzoru [14].....	39
Obr. 30 Vývojový diagram programu.....	41
Obr. 31 Některé z návrhů etikety.....	41
Obr. 32 Fotografie hotového zařízení	42
Obr. 33 Popis měřicí aparatury	45
Obr. 34 Přehledová obrazovka vytvořené LabView aplikace	47
Obr. 35 Vliv parazitní kapacity.....	48
Obr. 36 Parazitní kapacita senzoru	48
Obr. 37 Odezva na běžný vzduch, dusík a syntetický vzduch	48
Obr. 38 Závislost odezvy na koncentraci kyslíku	49
Obr. 39 Závislost odezvy na toku syntetického vzduchu.....	49
Obr. 40 Závislost odezvy senzoru na toku dusíku	50
Obr. 41 Nápadná podobnost průběhu z MOX senzoru a ze senzoru vlhkosti.....	51
Obr. 42 Závislost odporu senzorů na relativní vlhkosti	52
Obr. 43 Závislost odporu senzorů na NH3 a CO2 v dusíku.....	53
Obr. 44 Závislost odporu senzorů na CO2 a NH3 v syntetickém vzduchu.....	54

1 Úvod

Potřeba detekce nebezpečných plynů je tu s námi velmi dlouho. Tuto funkci kdysi plnila zvířata jako například pověstný kanárek v uhelných dolech. Kanárek, díky jeho malému tělu a rychlému metabolismu, reagoval na špatnou atmosféru mnohem dříve než horníci, kteří díky jeho reakci (svěšená křídla, dýchání s otevřeným zobákem apod.) mohli včas vyjít na čerstvý vzduch. Tímto chránil horníky před nízkou hladinou kyslíku, vysokou hladinou CO₂ a CO, ale i před výbušnou směsí vzduchu s methanem.

V dnešní době jsou detektory plynů zapotřebí v nejrůznějších odvětvích lidské činnosti - ve vědě, průmyslu i domácnostech. Často se jedná o různé detektory úniku jedovatých, hořlavých, výbušných, či jinak nebezpečných látek. Především na pracovištích, kde jsou zaměstnanci vystaveni působení nebezpečných látek, je nutné sledovat hladinu těchto škodlivin. Detektory plynu mohou chránit zdraví a život lidí, před škodlivinami, které lidské tělo nedokáže samo zaznamenat.

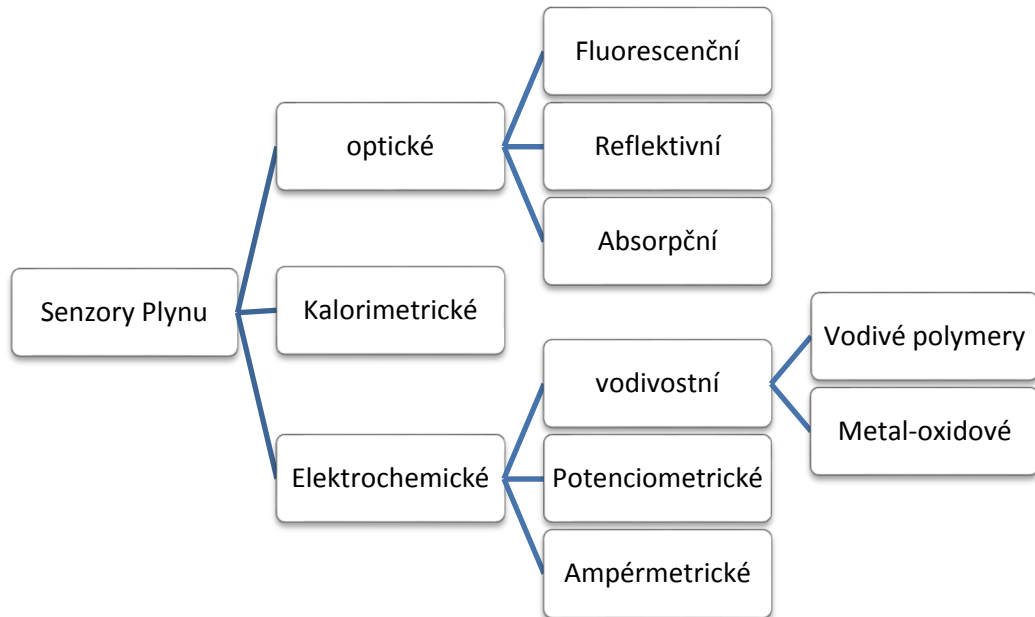
Diplomová práce se zabývá využitím vícesenzorového systému pro detekci plynů. V teoretické části práce je proveden stručný popis a srovnání jednotlivých principů senzorové detekce plynů, mezi které patří vodivostní, elektrochemický ampérmetrický, katalytický nebo gravimetrický. Podrobnější popis typu detekce zvoleného pro náš detektor je proveden v kapitole 3.2. V experimentální části je popsán návrh a realizace přístroje, měření reakce na atmosféru s definovaným složením a zhodnocení dosahovaných výsledků.

Cílem této práce je:

- Seznámit se základními typy senzorů plynu a jejich vlastnostmi
- Zvolit vhodné senzory a použít je při návrhu přenosného detektoru plynů
- Seznámit s metodami vyhodnocení naměřených dat
- Navržené zařízení realizovat a ověřit jeho vlastnosti

2 Přehled typů chemických senzorů

Chemické senzory se dají rozdělit do skupin podle principu činnosti a s tím související měřené veličiny.



Obr. 1 Základní rozdělení senzorů plynů

1. Optické

- Fluorescenční
 - měřená veličina: Intenzita světla
 - příklad senzoru: Optický vláknový senzor

- Reflektivní
 - měřená veličina: odraz světla

- Absorpční
 - měřená veličina: absorpce světla
 - příklad senzoru: IR detektor CO₂ (non dispersive infra-red – NDIR)

2. Kalorimetrické

- měřená veličina: teplo/teplota
- příklad senzoru: Pelistor (pro detekci hořlavých plynů)

3. Elektrochemické

- Vodivostní

- měřená veličina: elektrická vodivost (odpor)

- Vodivé polymery

- příklad senzoru: Polyanilinový vodivostní senzor

- Metal-oxidové senzory (MOX)

- příklad senzoru: Tenkovrstvý metal-oxidový senzor plynu

- Potenciometrické

- měřená veličina: elektrické napětí
- příklad senzoru: ISFET (pro měření pH)

- Ampérmetrické (často označované jen jako elektrochemické)

- měřená veličina: elektrický proud
- příklad senzoru: Elektrochemický sensorový článek

4. Gravimetrické

- měřená veličina: hmotnost

- S objemovou akustickou vlnou (bulk acoustic wave – BAW)

- příklad senzoru: quartz crystal microbalance senzor – QCM

- S povrchovou akustickou vlnou (surface acoustic wave – SAW)

- příklad senzoru: SAW senzor plynu

- V ohybovém módu (Flexural plate wave – FPW)

- příklad senzoru: FPW senzor plynu

Dále je možné rozlišovat anorganické senzory, senzory s organickou vrstvou a biosenzory.

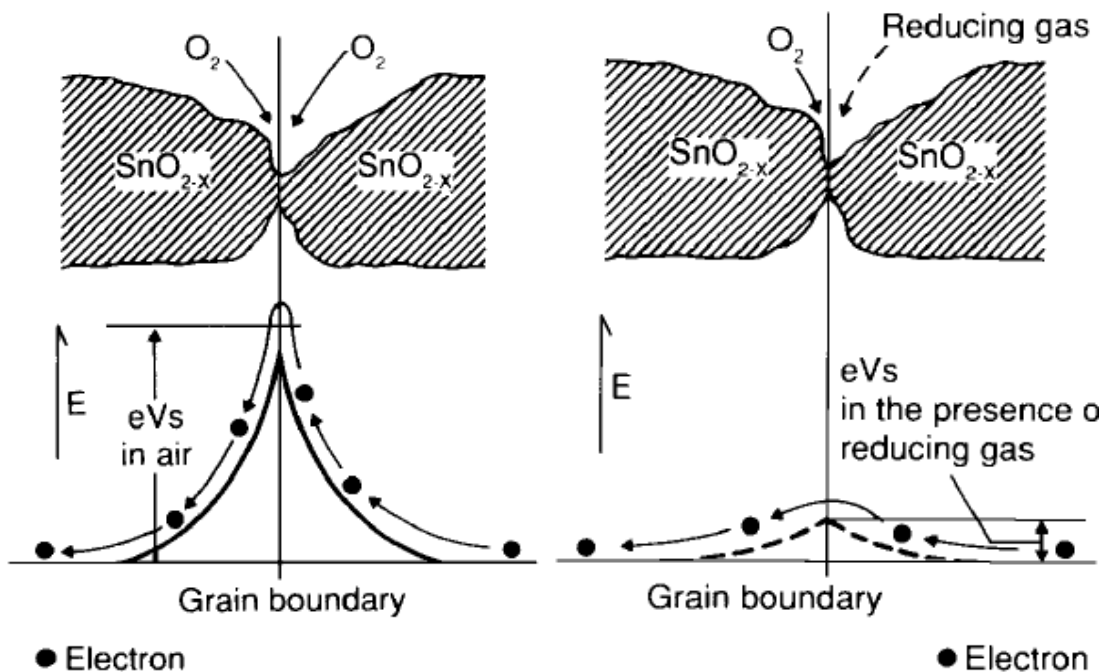
2.1 Vodivostní chemické senzory

U tohoto typu senzorů plynů se využívá změny vodivosti citlivé vrstvy působením chemické veličiny. Existuje více možných provedení jako objemové (perličkové) a plošné tlustovrstvé nebo tenkovrstvé. Materiálů na výrobu citlivé vrstvy je také celá řada: různé oxidy kovů (SnO_2 , ZnO_2 , NbO_5 , In_2O_3 , MoO_3 a další.) a některé z polymerů.

Základem činnosti těchto senzorů je sorpce plynů. Z drtivé většiny se využívá jen chemisorpce, při níž dochází k přenosu náboje mezi pevnou látkou a plynem. Protože chemisorpce vyžaduje většinou aktivační energii, senzory pracují za zvýšené teploty. Výjimku tvoří polymerové senzory, které mohou pracovat i za pokojové teploty.

Nejpoužívanějšími senzitivními materiály jsou oxidy kovů, které nejlépe vyhovují požadavkům na stálost při vysokých teplotách a na reprodukovatelnost měření. Tyto oxidy vzhledem k nestechiometrickému složení lze považovat za polovodiče. Na vzduchu se oxid pokrývá kyslíkem, který vzhledem ke své elektronové afinitě odebírá z polovodiče část elektronů. Na povrchu polovodiče vzniká ochuzená oblast pokrytá ionty kyslíku, čímž se vodivost značně sníží. Pokud se senzor dostane do styku s redukčním plynem, dochází k reakci plynu s kyslíkem navázaným na senzor a vodivost opět vzroste (u oxidačních plynů naopak klesne). Protože se tyto děje odehrávají jen na povrchu senzitivního materiálu, největší změny vodivosti jsou na rozhraní jednotlivých zrn senzitivní vrstvy. Proto se za účelem velké citlivosti používá tenká vrstva malých krystalků senzitivního materiálu (tenkovrstvé senzory), nebo silnější, ale porézní vrstva (tlustovrstvé senzory). Nejpoužívanějším senzitivním materiálem je oxid cínčitý (SnO_2) pro svoji relativně nízkou pracovní teplotu (200°C až 400°C) a vysokou citlivost. Detekční limit je řádově v jednotkách ppm. [3]

MOX senzory se nesmí vystavit křemíkovým výparům, proto by neměly pracovat v blízkosti silikonů (polysiloxanů) – nesmí se používat silikonové hadičky, těsnění apod. Křemíkové výpary by se navázaly na senzitivní vrstvu a nenávratně inhibovaly citlivost senzorů. [3]



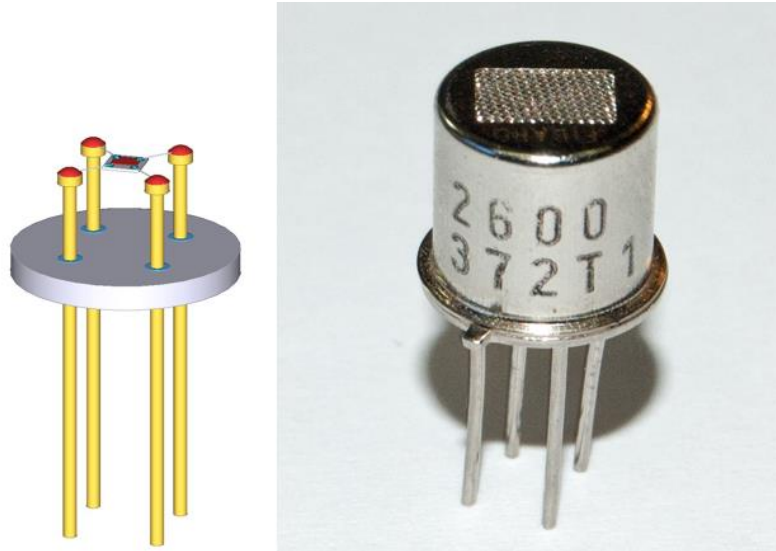
Obr. 2 Sensitivní vrstva na vzduchu a za přítomnosti redukovacího plynu [3]

Jak již bylo zmíněno, vodivostní senzory s oxidy kovů (metal-oxidové senzory - MOX senzory) se vyrábí především ve dvou základních provedení: tlustovrstvé a tenkovrstvé.

Nejjednodušší a také nejlevnější chemické senzory jsou vodivostní tlustovrstvé. V podstatě se jedná o materiál citlivý na požadovaný plyn, který je namáčením, sítotiskem nebo stěrkou nanášený na keramický substrát tak, aby spojoval vodivé elektrody, které byly na tento keramický substrát napařeny. Materiál senzitivní vrstvy při kontaktu s detekovaným plynem změní svou měrnou vodivost, a tím odpor mezi elektrodami. Citlivá vrstva zpravidla překrývá nejen mezeru mezi elektrodami, ale i elektrody samotné. Tím je zajištěn nejen dobrý kontakt mezi elektrodou a chemicky citlivým materiálem, ale také snadná výroba.

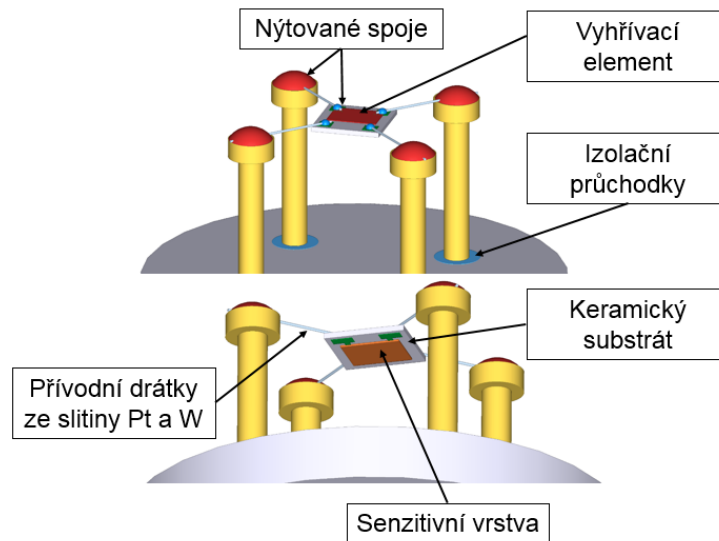
K dosažení optimální pracovní teploty se obvykle na substrát mimo senzitivní vrstvy s elektrodami implementuje topný element, který má za úkol vyhřívat senzor na pracovní teplotu. Vyhřívání kvůli poměrně robustní konstrukci vyžaduje tepelný výkon až jednotek Wattů. To je nepříznivé především pro přenosné bateriemi napájené detektory plynů. Proto se dnes často k minimalizaci energetických nároků na vyhřívání používá konstrukce typu „tepelný ostrůvek“, kde je dbáno na malé rozměry. Vlastní senzor (substrát s nanášenými elektrodami, senzitivní vrstvičkou a topným elementem) je

zavěšen za tenké drátky (vývody) do prostoru pouzdra tak, aby se nedotýkal jeho stěn. Tím se minimalizuje odvod tepla ze samotného senzoru, tzn. sniží se tepelné ztráty. Tuto konstrukci využívá u svých senzorů například firma Figaro.



Obr. 3 nákres senzoru TGS řady 26XX po odkrytí pouzdra a fotografie tohoto senzoru

Na Obr. 3 a 4 je nákres takového senzoru po odkrytí pouzdra. Na spodní straně keramického substrátu je přes elektrody nanesena tlustá senzitivní vrstva vyhřívána topným elementem z horní strany substrátu. Tenké přívodní drátky ze slitiny platiny a wolframu jsou, kvůli téměř nemožnému přivaření, k elektrodám na substrátu přinýtovány.



Obr. 4 Detailní náčrt konstrukce tlustovrstvého senzoru TGS 26XX

2.2 Gravimetrické senzory plynu (Rezonanční senzory)

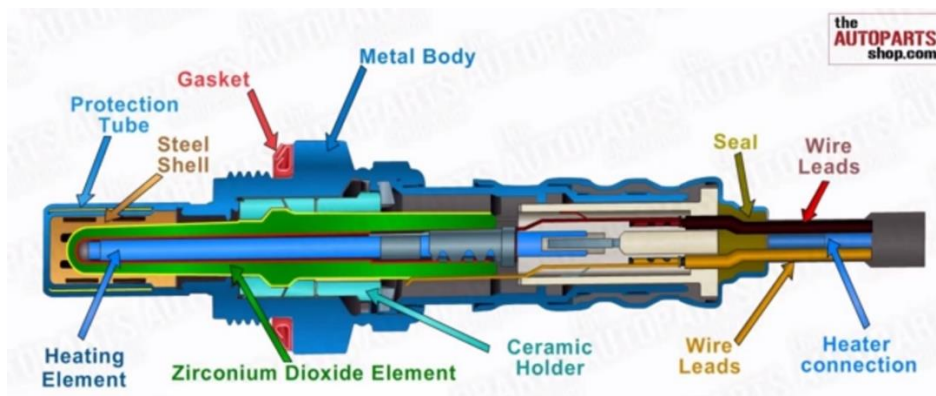
Rezonanční senzory, kterými se budeme zabývat, jsou založeny na mechanické rezonanci křemenného krystalu a piezoelektrickém jevu. Piezoelektrický jev je děj, při kterém se při mechanických deformacích objevuje na určitých stěnách piezoelektrického materiálu elektrický náboj. Tento náboj je přímo úměrný působící síle. K tomuto je i opačný děj – elektrostrikce (nepřímý piezoelektrický jev), u něj však závislost mechanických deformací na elektrickém napětí není lineární, ale kvadratická. Používají se různé typy vln a jejich modů (příčné, Rayleighovy, Sezawa...)

U gravimetrických senzorů plynu je citlivost na chemické látky dosaženo nanesením chemicky citlivé vrstvičky na jednu nebo obě stěny gravimetrické součástky (rezonátoru nebo zpožďovací linky). Tato vrstvička při absorpci popř. adsorpci molekul zjišťovaného plynu změní své mechanické vlastnosti, čímž změní rychlost šíření a útlum šířených vln. Tím se změní rezonanční frekvence a jakost rezonátoru resp. zpožďovací doba a útlum zpožďovací linky, což jsou elektrické veličiny, které můžeme dále zpracovávat.

2.3 Elektrochemické senzory

Elektrochemické senzory dělíme především na senzory s tekutým a s tuhým elektrolytem.

Asi nejstarším elektrochemickým senzorem plynu je lambda sonda – senzor rozdílu koncentrace kyslíku s tuhým elektrolytem. Senzitivní část lambda sondy je vložena do výfukového potrubí a do jádra lambda sondy má přímý přístup okolní vzduch. Přes porézní senzitivní vrstvu oxidu zirkoničitého dochází vlivem gradientu koncentrace kyslíku k toku kyslíkových iontů O^2- , čímž vzniká elektrické napětí mezi vnitřní a vnější částí senzitivní vrstvy. Pohyblivost kyslíkových iontů je významná až při teplotách nad $300^{\circ}C$. Proto se lambda sondy obvykle vyhřívají platinovým topným tělesem.



Obr. 5 Struktura lambda sondy [7]

Elektrochemický senzor s tekutým elektrolytem se skládá z kapiláry, hydrofobní membrány, pracovní elektrody, pomocné elektrody, elektrolytu a v některých případech i filtru. Detekovaný plyn kapilárou pronikne z atmosféry k hydrofobní membráně, kterou prodifunduje až k pracovní membráně. Kapiláry omezují množství plynu a membrána pomáhá selektivě a zpomaluje vysychání elektrolytu, ale na druhou stranu také snižuje citlivost. Použitím filtru lze zvýšit selektivitu, ale za cenu vyšších nákladů a prodloužení doby odezvy. Na styčném povrchu elektrod s elektrolytem dochází k redoxním reakcím v závislosti na koncentraci detekovaného plynu. Tyto reakce jsou katalyzovány pomocnou elektrodou. Elektrolyt také umožňuje tok iontů, a díky tomu můžeme ze svorek odebírat slabý elektrický proud úměrný koncentraci detekovaného plynu.

Tento typ senzorů poskytuje dobrou citlivost, selektivitu, reprodukovatelnost a možnost detekce velké škály plynů. Nevýhodou jsou vyšší pořizovací náklady a poměrně krátká životnost, která je způsobena vysycháním elektrolytu (obvykle 2 roky).

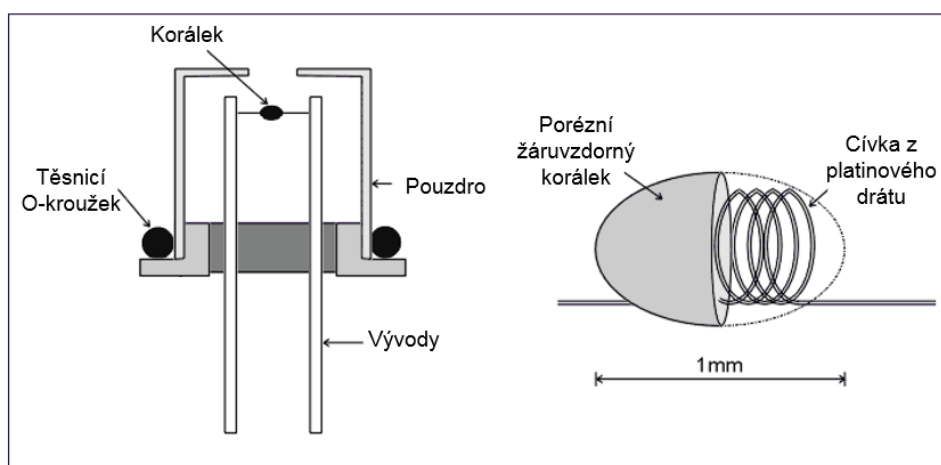


Obr. 6 Obvyklé provedení elektrochemických senzorů [2]

2.4 Kalorimetrické – Pelistory (katalytické)

Pelistory jsou senzory detekující hořlavé látky. Tento typ senzorů řízeně spaluje hořlavé plyny a měří vzniklé teplo. Vyhřívací wolframový drátek je obvykle stočen do šroubovice a obalen „korálkem“ oxidu hlinitého. V pouzdře bývají dva takovéto korálky. Jeden z nich je senzitivní, ten je ošetřen katalyzátorem pro podporu spalování. Druhý, kompenzační, je bez této úpravy, nebo má naopak chemickou úpravu pro potlačení hoření. Oba tyto korálky se vyhřívají na teplotu 400-600°C. Při expozici hořlavým plynem se teplota senzitivního korálku vlivem hoření plynu zvýší a u kompenzačního se nezmění. Změna teploty se projeví změnou rezistivity vyhřívacího drátku, kterou chceme měřit. Pelistor se obvykle zapojuje do Wheatstoneova můstku, který se při expozici hořlavým plynem rozváží.

Z principu je zřejmé, že tyto senzory jsou citlivé na všechny hořlavé látky, tudíž mají velmi špatnou selektivitu.



Obr. 7 Pelistor [8]

3 Volba principu senzorů

3.1 Srovnání typických hodnot klíčových parametrů jednotlivých kategorií komerčně dostupných senzorů

V následující tabulce jsou porovnány nejdůležitější parametry běžně dostupných senzorů [2], [3], [8]

Princip	vodivostní	elektrochemické	katalytické	NDIR
spotřeba	14-1000mW	0mW	~200mW	~100mW
rychlost odezvy	desítky s	desítky s	~15s	desítky s
použití	redukční plyny, ozon	redukční a oxidační plyny	hořlavé plyny	CO ₂ , methan
práh citlivosti	jednotky až stovky ppm	desetiny až jednotky ppm	desetiny % LEL	0,10%
životnost	>5let	1-2roky	2 roky	>5let
cena	500-1000kč	1000-3000kč	1000kč	4000kč
selektivita	nízká*	vysoká	velmi nízká	nízká (pro methan)
reprodukovatelnost		2%		0,05%
dlouhodobá stabilita		2%/měsíc	5%/měsíc	100ppm/měsíc

Tab. 1 Srovnání klíčových vlastností senzorů (typické hodnoty)

* lze zvýšit metodami cyklování teploty (spojené se signal processingem) [21]

Existuje mnoho typů senzorů plynu, ale jen některé jsou vhodné pro použití v elektronických nosech. Především se jedná o tyto: anorganické vodivostní (MOX), organické vodivostní – vodivé organické polymery (CP), MOSFET, piezoelektrické s objemovým rezonančním módem (BAW, QCM) i s povrchovou akustickou vlnou (SAW), elektrochemické a optické vláknové.

Tyto používané typy lze rozdělit do dvou skupin podle provozní teploty na senzory bez výhřevu (CP, QCM, SAW, elektrochemické a optické vláknové) a senzory s výhřevem (MOX, MOSFET a některé SAW). Výhřev sice znamená zvýšení spotřeby, ale zmenšuje vliv vlhkosti na měření (voda se z horkého senzoru okamžitě odpaří) a navíc

nám dává nový stupeň volnosti nastavení, čehož můžeme využít pro změnu selektivity senzoru.

Vezmeme-li v úvahu průnik množin senzorů vhodných pro použití v e-nosu a komerčně dostupných senzorů, pak se jednoznačně nabízejí MOX senzory a elektrochemické senzory. Z těchto byly pro náš detektor zvoleny MOX senzory. Mají sice malou selektivitu, špatnou dlouhodobou stabilitu a díky nutnosti vyhřívání poměrně vysoký příkon, ale poskytují možnost teplotního cyklování, jednoduché zapojení, malé rozměry a dlouhou životnost při nízkých pořizovacích nákladech. Dalším aspektem bylo větší množství publikací o použití v e-nosech.

3.2 Anorganické vodivostní senzory (MOX) podrobněji

3.2.1 Historie anorganických chemorezistorů

Od začátku dvacátých let dvacátého století se objevilo mnoho výzkumů, které se zabývaly vlivem složení atmosféry na vodivost, pohyblivost volných nosičů, povrchový potenciál a funkci mnoha polovodičů. Tyto práce ukazují, že povrch polovodičů je velmi citlivý na chemické reakce a chemisorpci.

První zmínku o využití tohoto principu k detekci plynů nalézáme v diplomové práci z roku 1956. Dílo s názvem „Oxygen detection in gases changes in the conductivity of a semiconductor (ZnO)“ bylo napsané pod vedením Heilanda a Mollwo. [12] Poté bylo publikováno několik dalších studií, které zkoumaly citlivost ZnO na přítomnost plynů, avšak v podmínkách velmi vzdálených běžnému ovzduší (vakuum střídané s vodíkem a kyslíkem nebo reakce po „aktivaci“ povrchu zahřátím ve vodíkové atmosféře)

První použití ZnO senzoru v normálních okolních podmínkách publikoval roku 1962 Seiyama jako detektor nehořlavých plynů ve vzduchu. Téhož roku Naoyoshi Taguchi uveřejnil, že slinutý SnO₂ vykazuje obdobnou citlivost na plyny jako ZnO. Roku 1969 je založena firma Figaro Engineering Inc., která začíná TGS senzory (Taguchi Gas Sensor) masově vyrábět.

Později byly vyvíjeny nové senzitivní materiály, avšak SnO₂ (někdy dotovaný malým množstvím vzácných kovů – Au, Pt, Pd, nebo jejich oxidy) je dodnes základem většiny komerčně vyráběných MOX senzorů.

3.2.2 Možnosti senzorových matic s MOX senzory

MOX senzory mají značné křížové citlivosti. Pro zvýšení selektivity lze využít matice senzorů a z kombinace odezev jednotlivých senzorů vyvozovat detekovaný plyn.

Možností, jak takovou matici senzorů realizovat, je několik:

- Sensory s odlišným senzitivním materiálem ($\text{SnO}_2, \text{ZnO}, \text{In}_2\text{O}_3, \dots$)
- Sensory se stejným základním senzitivním materiálem s různými dopanty (Ag, Pd, ...)
- Stejně senzory vyhříváné na rozdílnou teplotu
- Kombinace předchozích dvou [12, str. 481]
- Stejně senzory vyhříváné na různou teplotu lze nahradit jedním s cyklováním teploty (za cenu delší odezvy systému, avšak s nižšími náklady na senzory)

3.2.3 Vliv vlhkosti vzduchu

Ačkoliv jsou MOX senzory obvykle vyhříváné na teploty 200°C až 400°C, čímž se vylučuje kondenzování vody na senzoru, vlhkost vzduchu má značný vliv na chování MOX senzoru. Jak je známo, kyslík adsorbovaný na senzitivní materiál hraje klíčovou roli v základní funkci těchto senzorů. Při expozici vodní párou se však molekuly vody adsorbují a hydroxylové skupiny nahradí adsorbovaný kyslík. To má za následek snížení odporu senzitivní vrstvy a snížení citlivosti na cílový plyn. [12, str. 489]

Vliv vlhkosti na činnost těchto senzorů lze potlačit určitými technologickými postupy při výrobě senzoru, které zvýší hydrofobní vlastnosti senzitivní vrstvy. Toho lze dosáhnout například použitím moderních nanostruktur při výrobě senzitivní vrstvy – například nanodráty [12, str. 489]. Nemáme-li možnost použít tyto technologie při výrobě senzorů, musíme buď používat senzory v prostředí s konstantní vlhkostí, nebo měřit vlhkost jiným senzorem a tyto naměřené hodnoty zohlednit při číslcovém zpracování dat.

3.2.4 Vliv teploty senzoru

Teplota MOX senzoru je jedním z velmi důležitých parametrů. Společně se senzitivním materiálem a technologií výroby určuje chování senzoru. Z tohoto důvodu se při výrobě senzorových matic používá teplotní gradient přes tuto matici. Když budou dva stejné senzory pracovat každý při jiné teplotě, budou se chovat podobně, ale ne stejně – budou mít jinou dobu odezvy, jiné křížové citlivosti apod.

3.3 Způsoby zvýšení selektivity

Selektivita lze zajistit čtyřmi základními principy:

- 1) Použití filtrů nebo chromatografických kolon
- 2) Použití katalytů a promotorů, nebo specifických přídavných látek na senzitivní vrstvu
- 3) Fyzická preparace materiálu senzoru
- 4) Analýza časové odezvy senzoru v závislosti na změnách koncentrace analytu a teploty

Pro použití v přenosném detektoru nepřipadá v úvahu chromatografická kolona ani cyklování koncentrace analytu. Můžeme využít aspekty ovlivnitelné při výrobě senzorů vhodnou volbou komerčně prodávaných senzorů a analýza časové odezvy na cyklování teploty potom pomůže selektivitu zlepšit.

Při cyklování teploty můžeme použít libovolný časový průběh teploty, ale kvůli reprezentaci výsledků se používají téměř výhradně dva typy průběhů:

- Schodový průběh – Odezva aproximovatelná sumou exponenciál o různých amplitudách a časových konstantách. Schodový průběh může být dvouúrovňový (výchřev zapnutý/vypnutý), nebo i víceúrovňový [18], [21]
- Harmonický průběh – Odezva aproximovatelná Fourierovou řadou [11]

4 Volba konkrétních typů senzorů

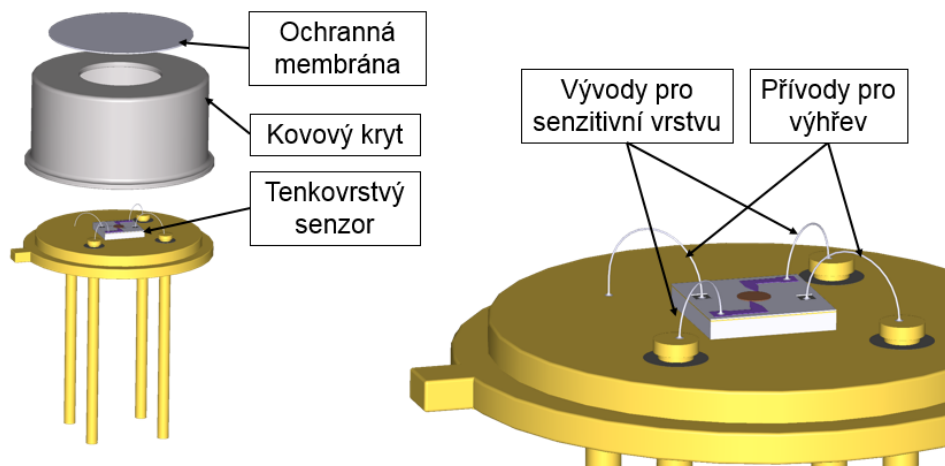
Nejznámější a nejrozšířenější v této kategorii jsou bez pochyby tlustovrstvé senzory TGS společnosti Figaro Engineering. Tyto byly také použity pro naše první pokusy v oblasti e-nosu. Konkrétně se jedná o TGS2600, TGS2610 a TGS2611. Později však volba padla na tenkovrstvé senzory od Applied Sensor, které jsou díky mnohem nižším tepelným ztrátám pro bateriově napájené zařízení mnohem vhodnější. Volba konkrétních typů senzorů od tohoto výrobce nebyla složitá. Výrobce nabízí čtyři typy: AS-MLN citlivý na NO_2 , AS-MLC citlivý na CO , AS-MLK citlivý na CH_4 a AS-MLV určený pro těkavé organické látky obecně. Zvolený mikroprocesor disponuje šesti analogovými vstupy, což je ideální pro obsluhu tří senzorů. Proto byl z výběru vyloučen AS-MLV, který by měl mít ze zmiňovaných senzorů nejmenší selektivitu.

4.1.1 Senzory AS-MLx

Tyto senzory díky miniaturní hot-plate konstrukci vyžadují vyhřívací výkon jen 30-45mW pro dosažení optimální pracovní teploty. Díky této konstrukci mají také velmi malou tepelnou kapacitu a odezva teploty na změnu výhřevu je rychlá. Toho můžeme využít při cyklování teploty senzoru.

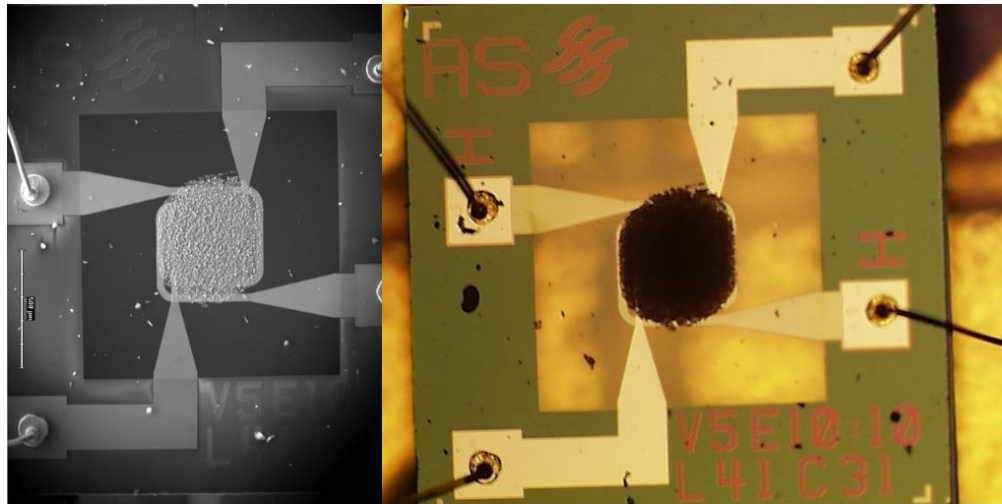


Obr. 8 Fotografie senzoru AS-MLx bez filtru (vlevo) a s filtrem (vpravo)

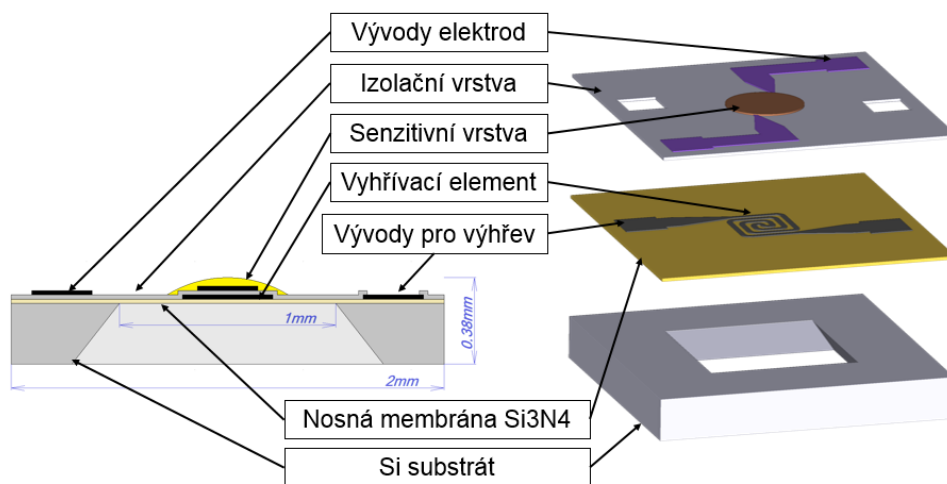


Obr. 9 Konstrukce senzoru AS-MLx

V kovovém pouzdře TO-39-4 najdeme senzor o rozměrech 2x2x0.38mm. Tři vývody senzoru jsou nakontaktovány přímo na vývody pouzdra. Čtvrtý vývod pouzdra je spojen s kovovým tělem pouzdra za účelem stínění, tedy zbývající vývod senzoru (jeden z vývodů vyhřívacího elementu) může být nakontaktován kamkoli na kovové tělo senzoru.



Obr. 10 Snímek z rastrovacího elektronového a z optického mikroskopu

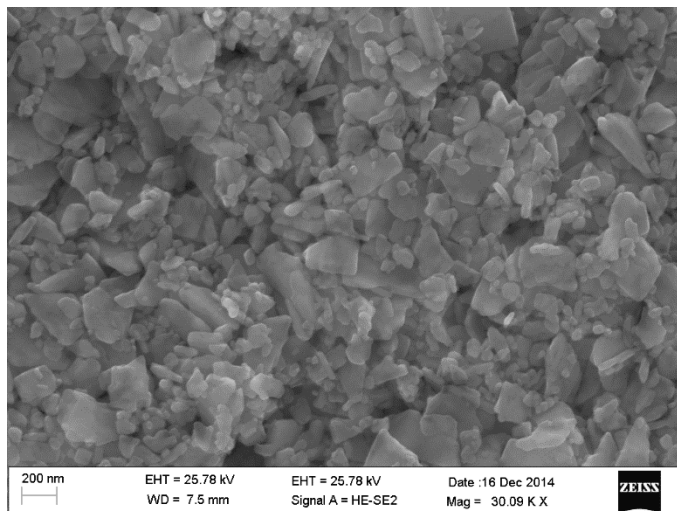


Obr. 11 Detail struktury senzoru AS-MLx

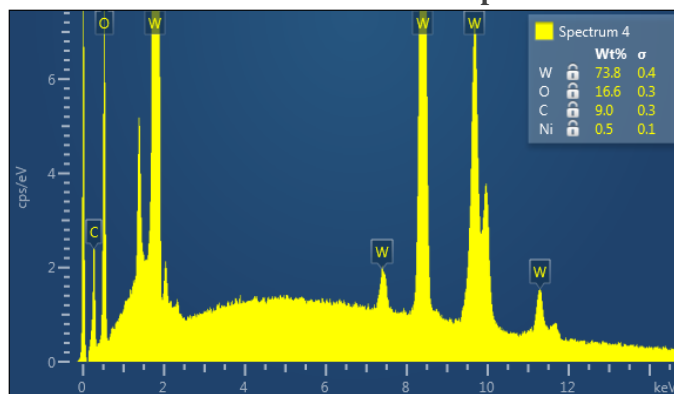
Struktura senzitivní vrstvy všech použitých senzorů byla zkoumána rastrovacím elektronovým mikroskopem a materiál senzitivních vrstev byl podroben prvkové analýze rentgenovým spektrometrem.

4.1.2 AS-MLN

Senzor určený pro detekci oxidu dusného s citlivostí 0,1ppm až 2ppm. Jako jediný z použitých senzorů je primárně určen pro detekci oxidačního plynu. Senzitivní vrstva vyhřívána výkonem 35mW na teplotu 270°C.



Obr. 12 Snímek struktury senzitivní vrstvy senzoru AS-MLN z rastrovacího elektronového mikroskopu



Obr. 13 Spektrum senzitivní vrstvy senzoru AS-MLN

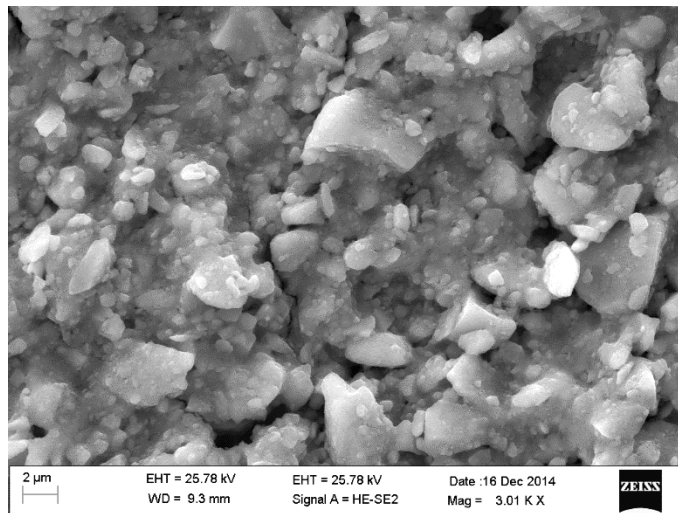
	Line Type	Wt%	Sigma	At %	Standard Label
C	K series	9.02	0.34	34.13	C Vit
O	K series	16.62	0.25	47.21	SiO ₂
Ni	K series	0.53	0.08	0.41	Ni
W	M series	73.83	0.36	18.25	W
Total		100.00		100.00	

Tab. 2 Výsledky prvkové analýzy senzitivní vrstvy senzoru AS-MLN

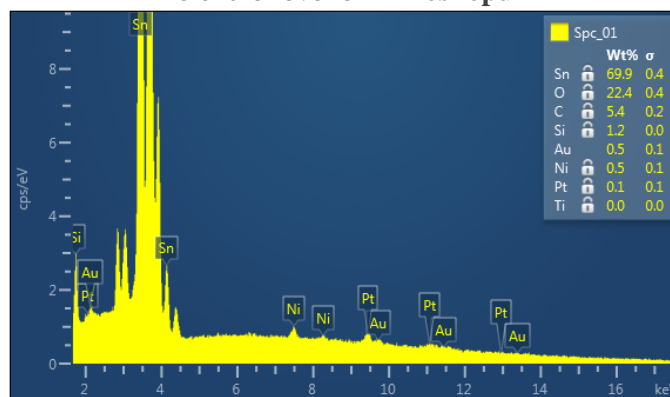
Z výsledků prvkové analýzy vyplývá, že základní materiál senzitivní vrstvy je oxid wolframový (WO₃).

4.1.3 AS-MLK

Senzor určený pro detekci methanu s citlivostí 0,01% až 4%. Senzitivní vrstva vyhřívána výkonem 41mW na teplotu 320°C.



Obr. 14 Snímek struktury senzitivní vrstvy senzoru AS-MLK z rastrovacího elektronového mikroskopu



Obr. 15 Spektrum senzitivní vrstvy senzoru AS-MLK

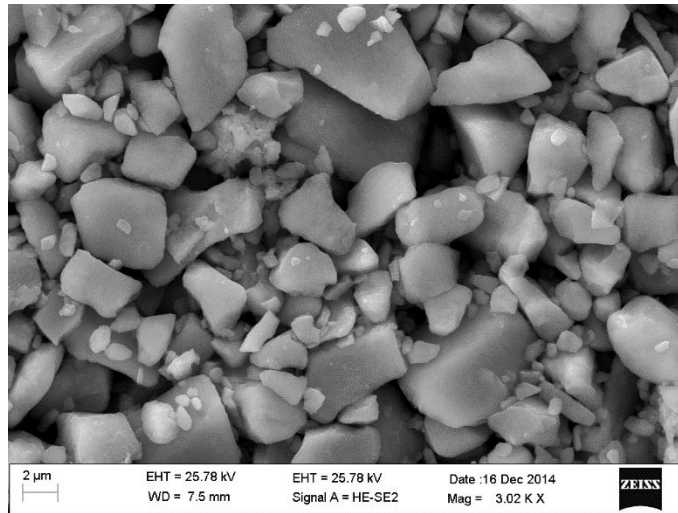
	Line Type	Wt%	Sigma	At %	Standard Label
C	K series	5.43	0.20	18.12	C Vit
O	K series	22.38	0.37	56.05	SiO ₂
Si	K series	1.24	0.05	1.78	SiO ₂
Ti	K series	0.01	0.05	0.01	Ti
Ni	K series	0.48	0.06	0.33	Ni
Sn	L series	69.91	0.39	23.60	Sn
Pt	M series	0.06	0.14	0.01	Pt
Au	M series	0.49	0.15	0.10	Au
Total		100.00		100.00	

Tab. 3 Výsledky prvkové analýzy senzitivní vrstvy senzoru AS-MLK

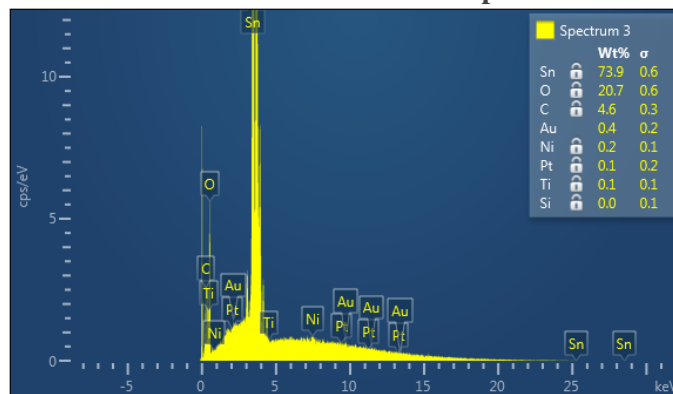
Z výsledků prvkové analýzy vyplývá, že základní materiál senzitivní vrstvy je oxid cíničitý (SnO₂).

4.1.4 AS-MLC

Senzor určený pro detekci oxidu uhelnatého s citlivostí 0,5ppm až 500ppm. Senzitivní vrstva vyhřívána výkonem 35mW na teplotu 270°C.



Obr. 16 Snímek struktury senzitivní vrstvy senzoru AS-MLC z rastrovacího elektronového mikroskopu



Obr. 17 Spektrum senzitivní vrstvy senzoru AS-MLC

	Line Type	Wt%	Sigma	At %	Standard Label
C	K series	4.63	0.27	16.68	C Vit
O	K series	20.74	0.55	56.07	SiO ₂
Si	K series	0.01	0.06	0.02	SiO ₂
Ti	K series	0.06	0.07	0.06	Ti
Ni	K series	0.21	0.08	0.15	Ni
Sn	L series	73.89	0.60	26.92	Sn
Pt	M series	0.09	0.19	0.02	Pt
Au	M series	0.37	0.20	0.08	Au
Total		100.00		100.00	

Tab. 4 Výsledky prvkové analýzy senzitivní vrstvy senzoru AS-MLC

Z výsledků prvkové analýzy vyplývá, že základní materiál senzitivní vrstvy je oxid cínčitý (SnO₂).

5 Techniky vyhodnocování naměřených dat

5.1 Dělení vyhodnocovacích technik dle základního přístupu

Data získaná ze senzorů lze zpracovat různými metodami, které lze rozdělit do tří základních kategorií:

- Grafická analýza: průběh, Bargraf, polární a offset polární graf... Primitivní metody použitelné při nižší dimenzionalitě – vyhodnocení člověkem
- Klasické statistické metody: analýza hlavních komponent - PCA (Principal Component Analysis), různé typy diskriminační analýzy – DA (diskriminant analysis), vážení parametrů – FW (feature weighting), shluková analýza – CA (cluster analysis)
- Síťové analýzy: umělá neuronová síť – ANN (artificial neural network) a radiální bázové funkce – RBF (radial basis function)

5.1.1 Grafická analýza

Grafická analýza je nejjednodušší způsob, který lze s elektronickým nosem použít. Výsledný graf vizuálně porovnáme s předem naměřeným referenčním grafem. Při použití více referenčních grafů však bude vizuální porovnání komplikované a bude vhodnější zvolit alternativní přístup.

5.1.2 Klasická vícerozměrná analýza

Vícerozměrná analýza dat obecně zahrnuje redukci dat, snižuje dimenzionalitu o rozměry, které jsou částečně korelované a nesou málo užitečných informací (např. senzory s překrývající se citlivostí). Tím umožňuje zobrazení informace v méněrozměrném prostoru (typicky dvourozměrném nebo třírozměrném). Máme na výběr mnoho technik vícerozměrné analýzy. V elektronickém nosu se obvykle používá podmnožina zvaná rozpoznávání vzorů - pattern recognition (PARC)

5.1.3 Umělá neuronová síť

Neuronová síť se skládá se vzájemně propojených současně fungujících výpočetních algoritmů. Umělá neuronová síť napodobuje kognitivní proces lidského mozku. Matematické funkce spolu „komunikují“ jako neurony, a společně vytvářejí síť imitující lidský nervový systém. Váha je náhodně přiřazena každému „neuronu“ a iterativně nastavována při procesu učení – například lze využít metodu zpětného šíření chyby. Výsledná sada funkcí a jejich vah je poté uložena jako neuronová síť. Stejně jako CDA nebo ANN patří mezi metody využívající učení s učitelem, a proto potřebuje jisté minimum známých dat pro správné naučení systému. V případě nedostatku vstupních dat, získáme nevyzpytatelné výsledky. Na rozdíl od jiných metod rozpoznávání vzorů, neuronová síť je dynamický, sebe přizpůsobující systém. Tedy může svou odezvu upravit v závislosti na vnějších vlivech podle předchozích zkušeností. To nabízí pružnější a, díky paralelním výpočtům, rychlejší metodu analýz. Navíc může lépe napodobit savčí neuronové zpracování zápachu. Dobře naučená umělá neuronová síť je podle řady referencí velmi účinná v porovnávání neznámých vzorků.

5.2 Další možnosti dělení

5.2.1 Učení s učitelem/učení bez učitele

PARC metody lze dělit na netrénované metody (bez učitele) a trénované metody (s učitelem-samoučící). Metody učení bez učitele se používají hlavně v průzkumných analýzách, protože mohou identifikovat plynou směs bez předchozí informace o povaze vzorků. Mezi tyto techniky patří PCA, CA a vícedimenzionální škálování. Jsou užitečné, když není k dispozici jiná sada naměřených dat pro porovnání nebo jsou-li očekávány skryté vztahy mezi vzorky nebo proměnnými.

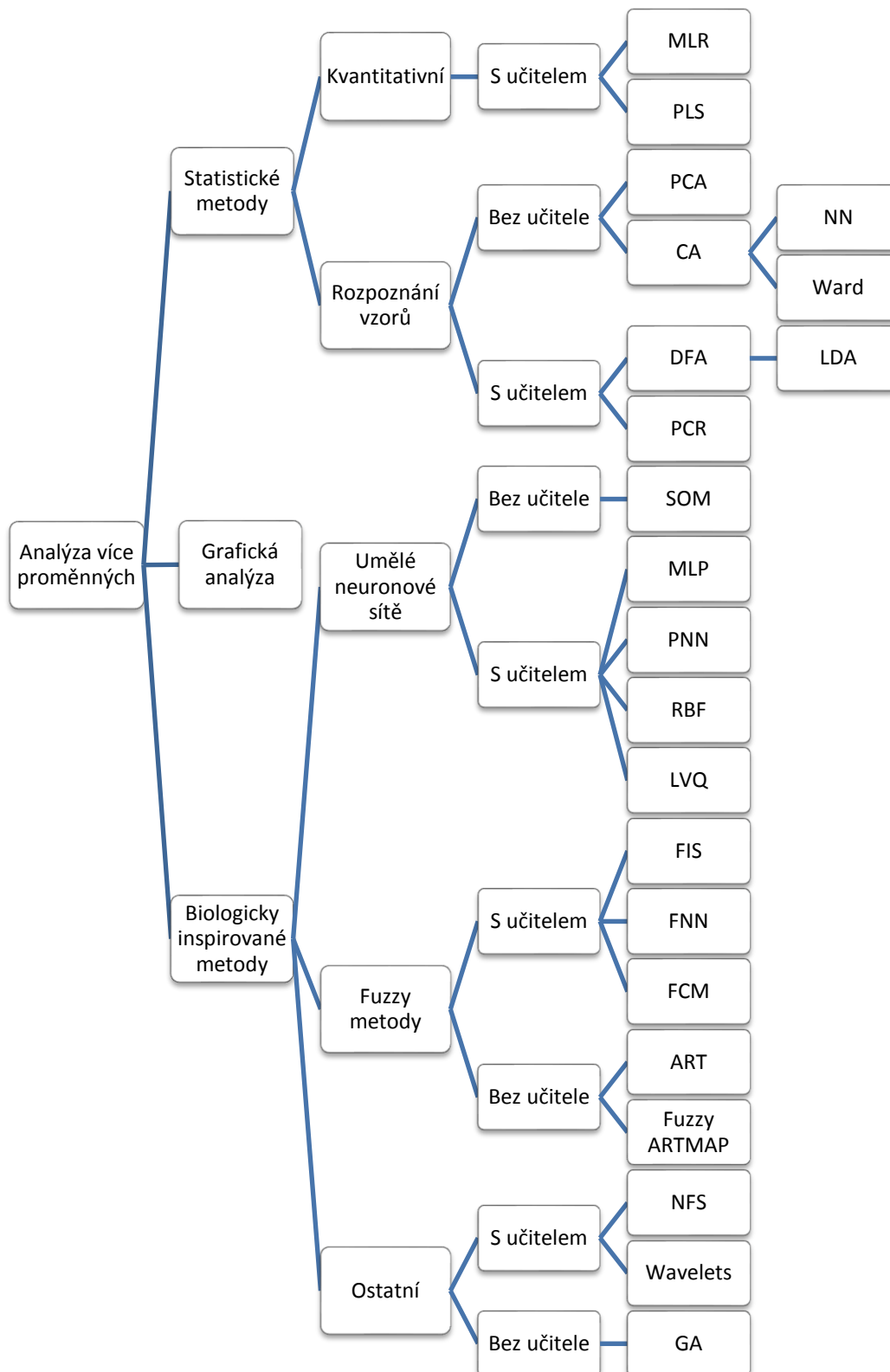
Naopak metody založené na učení s učitelem klasifikují plyn vytvořením matematického modelu z trénovací množiny dat. Ze sady vzorků se známými vlastnostmi se vytvoří sada deskriptorů. Testované vzorky jsou poté vyhodnoceny porovnáním se znalostní bází a zařazeny do příslušné třídy. Tyto metody omezují působení nežádoucích vlivů (vlhkost, teplota,...) na určení plynu. Obecně nejlepší výsledky jsou v elektronických nosech dosahovány pomocí učících se metod jako CDA, FW, ANN nebo RBF. [32]

5.2.2 Lineární/nelineární

U metod vícerozměrné analýzy s lineárním rozpoznáváním vzorů se model vypočítá lineární kombinací vstupních dat. Většina senzorů má nelineární odezvu v závislosti na koncentraci analytu. Nicméně při nízkých koncentracích těkavých látek je odezva přibližně lineární a tyto metody fungují dobře. Výsledky klasifikace lze většinou zlepšit použitím předzpracování dat jako průměrování, linearizace nebo normalizace. Pro měření vyšších koncentrací jsou vhodnější nelineární metody rozpoznání vzorů jako ANN nebo RBF. Nelineární modely obvykle potřebují více parametrů než lineární, aby byly schopny popsat nelinearitu modelu. Hlavní výhodou nelineárních modelů je flexibilita, tedy schopnost přizpůsobit se komplexnějším změnám dat. Je však nutná opatrnost při volbě flexibility modelu. Bere-li se v úvahu příliš mnoho parametrů, model se může “přeučit“, tím přijít o generalizaci modelu. Takový model na nových datech dosahuje špatných výsledků. Nejlepší metoda zabraňující přeučení modelu je naučení modelu na trénovací množině dat, a na jiné, testovací množině dat tento model otestovat (cross-validation). Tím zjistíme, při jakém nastavení model klasifikuje nejlépe.

5.3 Přehled jednotlivých metod

Techniky vyhodnocování naměřených dat lze dělit podle následujícího stromu:



Obr. 18 Rozdělení vyhodnocovacích technik použitelných v e-nosu

Zkratky použité ve stromu:

MLR – Multiple Linear Regression – násobná lineární regrese

PLS – Partial Least Squares – parciální metoda nejmenších čtverců

PCA – Principal Component analysis – analýza hlavních komponent

CA – Cluster Analysis – shluková analýza

NN – Near Neighbors – metoda nejbližšího souseda

Ward – Wardova metoda (vychází z analýzy rozptylu)

DFA – Discriminant Function Analysis – analýza diskriminační funkce

LDA – Linear Discriminant Analysis – lineární diskriminační analýza

PCR – Principal Component Regression – regrese hlavních komponent

SOM – Self Organizing Maps – samoorganizující se mapy

MLP – Multi-Layered Perceptrons – perceptronové sítě

PNN – Polynomial Neural Network – polynomické neuronové sítě

RBF – Radial Basis Function – radiální bázová funkce

LVQ – Learning Vector Quantization – vektorová kvantizace s učením

FIS – Fuzzy Inference System – fuzzy inferenční systém

FNN – Fuzzy Neural Network – fuzzy neuronová síť

FCM – Fuzzy C-Means clustering – fuzzy c-means shlukování

ART – Adaptive Resonance Theory – adaptivní rezonanční teorie

Fuzzy ARTMAP – Fuzzy Adaptive Resonance Theory Mapping

NFS – Neuro Fuzzy System – fuzzy-neuronový systém

Wavelets – klasifikace s využitím vlnkové transformace

GA – Genetic Algorithm – genetické algoritmy

Z důvodu omezeného výpočetního výkonu přenosného zařízení se zaměříme spíše na statistické metody, kde za pomoci trénovací množiny dat bude v počítači vytvořen klasifikátor, který bude s minimálními nároky na výpočetní výkon implementován do přenosného zařízení. Nabízejí se především následující metody porovnání vzorů: shluková analýza (CA), analýza hlavních komponent (PCA) a lineární diskriminační analýza (LDA).

5.3.1 CA – shluková analýza (cluster analysis)

Shluková analýza patří mezi metody učení bez učitele. Touto metodu se naměřená data rozdělí do k přirozených shluků. Pokud toto rozdělení odpovídá požadované klasifikaci, vytvoříme z něj klasifikátor. Do této kategorie patří například metoda nejbližších sousedů, nebo metoda k -means.

5.3.2 PCA – analýza hlavních komponent (Principal Component Analysis)

Analýza hlavních komponent je metoda, která převádí problém do vhodného souřadného systému s možností nalezení a zanedbání jedné nebo více dimenzí s nejmenším rozptylem. Tyto zanedbané dimenze pravděpodobně nesou nejméně užitečné informace.

5.3.3 DA – diskriminační analýza (discriminant analysis)

Diskriminační analýza umožňuje nalezení ideálních hranic mezi třídami dat v n -dimenzionálním prostoru na základě naučení se na trénovací množině dat.

- LDA – lineární diskriminační analýza
Lineární hranice
- QDA – kvadratická diskriminační analýza
Parabolické hranice

5.4 Metody přípravy dat

Zde se budeme zabývat otázkou na jaká data tyto metody aplikovat.

Jako nejjednodušší a výpočetně nejméně náročné se nabízí použití přímo naměřené vzorky odporu senzitivní vrstvy. U takového modelu však nelze předpokládat příliš dobré klasifikační výsledky.

Další možností je použít pro analýzu nějaký model. Tento model by měl pomoci několika koeficientů co nejpřesněji popisovat časový průběh odporu. Nabízejí se tedy transformace signálu do spektra (Fourierova, Laplaceova, apod.), nebo jiný systém parametrů popisující časovou odezvu senzoru. Dle [18] a [21] je pro modelování odezvy MOX senzoru při cyklování teploty schodovým průběhem vhodný především multiexponenciální model.

5.4.1 Multiexponenciální model

Dle [18] lze časová odezva při skokových změnách teploty velmi dobře aproximovat sumou reálných exponenciál:

$$f(t) = \sum_{m=1}^M G_m \cdot e^{-t/\tau_m}$$

Koeficienty G_m a τ_m zde přesně popisují časový průběh rezistivity senzoru při značné kompresi dat. Problém je však ve zjišťování těchto koeficientů z konečně dlouhého signálu s konečnou přesností vzorkování – úloha má více řešení. Dalším problémem je určení hodnoty M - počtu exponenciál, které by měly být použity pro aproximaci.

Základní rozdělení metod hledání koeficientů exponenciálního rozvoje [18]:

- a) Postupná aproximace: každá složka se extrahuje nezávisle na ostatních
- b) Globální aproximace nejmenšími čtverci: aproximuje křivku předem zadaným počtem exponenciál – nevhodné pro detekci komponent
- c) Globální detekce nebo integrální transformace: Kombinuje výhody předešlých. Detekuje komponenty a je globální, protože používá všechny parametry modelu současně. (FT, Laplace, Z transformace,...)

Tyto metody se také dělí podle toho, zda využívají časovou, nebo spektrální doménu [18]:

- Spektrální – vrací spektrum časových konstant (Padé-Laplace, Padé-Z,...)
- Nespektrální – vrací konečnou sadu exponenciálních komponent (Gardnerova transformace, METS,...)

5.4.2 Metody získávání koeficientů multiexponenciálního modelu

1. Gardnerova transformace

Jeden z klasických přístupů k řešení získávání koeficientů multiexponenciálního modelu navrhl Gardner. V jeho přístupu je nelineární změna proměnných použita pro konverzi původního signálu do konvolučního integrálu, který může být dekonvolován technikou Fourierovy transformace. [33], [21]

2. METS [18] (multi-exponential transient spectroscopy)

METS je metoda založená na násobné diferenciaci naměřeného časového průběhu. [21]

– výhody proti Gardnerově transformaci [18]:

- Méně náročný výpočet
- Jednoduchá implementace
- Možnost zvýšení rozlišení použitím vyššího řádu METS

3. Padé-Laplace – Laplaceova transformace aplikovaná na aproximovaný průběh Padého metodou [18]

4. Padé-Z – Diskrétní verze Padé-Laplaceovy transformace

6 Limity expozice toxickými plyny [23],[24]

- TLV® - Treshold Limit Value je maximální expozice, které smí být člověk v pracovním procesu vystaven. Definováno ACGIH® (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) TLV je stanovována pro různé chemické substance a fyzikální vlivy. Má tři typy podle doby expozice:
 1. TLV-C Ceiling limit – Stropní mez – Maximální expozice, která by neměla být nikdy překročena.
 2. TLV-TWA Time Weighted Average – Časově vážený průměr – Maximální průměrná koncentrace, které smá být pracovník vystaven po celou pracovní dobu (8 hodin denně, 40 hodin týdně)
 3. TLV-STEL Short Time Exposure Limit – Krátkodobá expozice – Maximální expozice, které smí být pracovník vystaven maximálně po dobu 15 min, 4x denně s minimálním časovým odstupem 60 minut.
- PEL – Permissible Exposure Limit – Limit přijatelné expozice. Definováno OSHA (Occupation Safety and Healt Administration) Založeno na osmihodinovém časově váženém průměru TWA

6.1.1 TLV® (Treshold Limit Value) a BEI® (Biological Exposure Indice)

Definice TLV® : Treshold Limit Values (TLVs®) udávají koncentraci chemických látek ve vzduchu a podmínky, za kterých se předpokládá, že téměř všichni zaměstnanci mohou být každodenně po celý pracovní život vystaveni bez nepříznivých účinků na zdraví.

Tyto limity definuje Americká konference vládních průmyslových hygieniků ACGIH® (American Conference of Governmental Industrial Hygienists)

Obdobou TLV® je index biologické expozice BEI® (Biological Exposure indice).

Threshold Limit Values (TLVs®) a Biological Exposure Indices (BEIs®) jsou stanoveny na základě dobrovolné nezávislé klinické studie na předem informované skupině jedinců. Představují stanovisko vědecké komunity, která přezkoumala údaje

popsané v dokumentaci, že expozice na úrovni nebo pod úrovni TLV[®] nebo BEI[®] nevytváří nepřiměřené riziko zdravotních obtíží.

TLVs[®] a BEIs[®] nejsou standardy. Slouží pouze průmyslovým hygienikům jako pomůcka pro rozhodování, zda na pracovišti jde o bezpečné úrovně expozice různých chemických látek a fyzikálních vlivů. Průmysloví hygienici však upozorňují, že hodnoty TLV[®] a BEI[®] jsou pouze jedním z mnoha faktorů, které mají být uvažovány při hodnocení podmínek v konkrétních situacích a na konkrétních pracovištích.

TLV[®] a BEI[®] jsou hodnoty založené na zdraví stanovené komisí, která zkoumá stávající zveřejněné a recenzované literatury z různých vědních oborů (např. průmyslové hygieny, toxikologie, pracovní lékařství a epidemiologie). Vzhledem k tomu, že hodnoty TLV[®] a BEI[®] jsou založeny výhradně na zdravotních faktorech, není brán žádný ohled na ekonomickou a technickou proveditelnost. [23]

Dle délky expozice rozlišujeme tři typy limitů:

- Vážený průměr přes osmihodinovou pracovní dobu (TLV-TWA)
- Krátkodobá expozice (TLV-STEL)
- Limitní koncentrace (TLV-C)

6.1.2 Threshold Limit Value—Time–Weighted Average (TLV–TWA)

Vážený průměr koncentrace pro běžnou pracovní dobu 8 hodin denně, 40 hodin, kde se předpokládá, že téměř každý zaměstnanec může být den co den vystaven po celý pracovní život bez nepříznivého účinku. Ačkoliv může být v některých případech vhodné počítat spíše týdenní průměrnou koncentrací než denní, ACGIH[®] definovala jen denní limit.

6.1.3 Threshold Limit Value—Short-Term Exposure Limit (TLV–STEL)

Patnáctiminutová TWA expozice, která by neměla být překročena během pracovního dne a to i v případě, že osmihodinová TWA je pod limitem TLV-TWA. TLV–STEL je koncentrace, u které se předpokládá, že jí pracovníci mohou být nepřetržitě po krátkou dobu vystaveni, aniž by došlo k 1) podráždění, 2) chronickému nebo nevratnému poškození tkáně 3) na dávce závislým účinkům toxinů, nebo 4) omámení v takové míře, aby se zvýšila pravděpodobnost náhodného poranění, omezila sebezáchrana, nebo podstatně snížila pracovní výkonnost. TLV–STEL nemusí nutně chránit před těmito účinky, pokud je překročena denní hodnota TLV–TWA. TLV–STEL obvykle doplňuje TLV–TWA tam, kde by mohly nastat akutní účinky látky, jejíž toxické účinky mají především chronickou povahu. TLV–STEL může být i jako samostatná, nezávislá směrnice upravující expozici. Expozice překračující TLV–TWA, ale nižší než TLV–STEL by měla být kratší než 15 minut, měla by nastat méně než čtyřikrát denně a interval mezi těmito expozicemi by měl být alespoň 60 minut. V případě pozorovaných biologických účinků může být doporučen jiný než patnáctiminutový interval průměrování.

6.1.4 Threshold Limit Value—Ceiling (TLV–C)

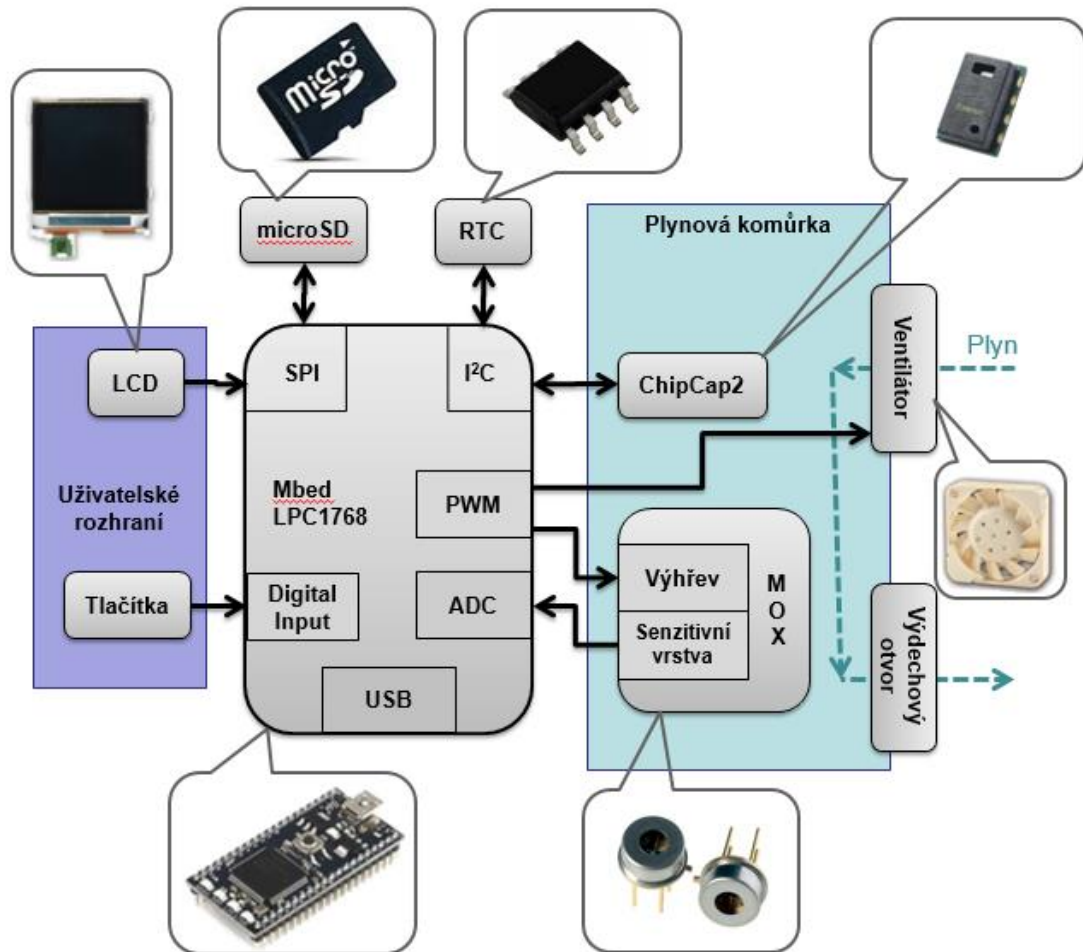
Koncentrace, která by neměla být překročena v žádném okamžiku pracovního procesu. Pokud není k dispozici měření okamžité koncentrace, mělo by vzorkování probíhat s minimální periodou nutnou ke zjištění expozice nad limitní hodnotu TLV-C.

ACGIH[®] věří, že TLV založené na fyzickém podráždění by měly být považovány za neméně závazné, než založené na fyzickém poškození. Existuje stále více důkazů, že fyzické podráždění může iniciovat, podporovat, nebo urychlovat zdraví škodlivé účinky. Bývá to způsobené interakcí s jinými chemickými nebo biologickými činiteli, nebo prostřednictvím jiných mechanismů.

7 Realizace přenosného přístroje

7.1 Schéma

Celé schéma detektoru s návrhem plošných spojů je k nahlédnutí v příloze 10.1, blokové schéma na Obr.19.



Obr. 19 Blokové schéma detektoru

7.2 Použité součásti

7.2.1 Mikrokontrolér

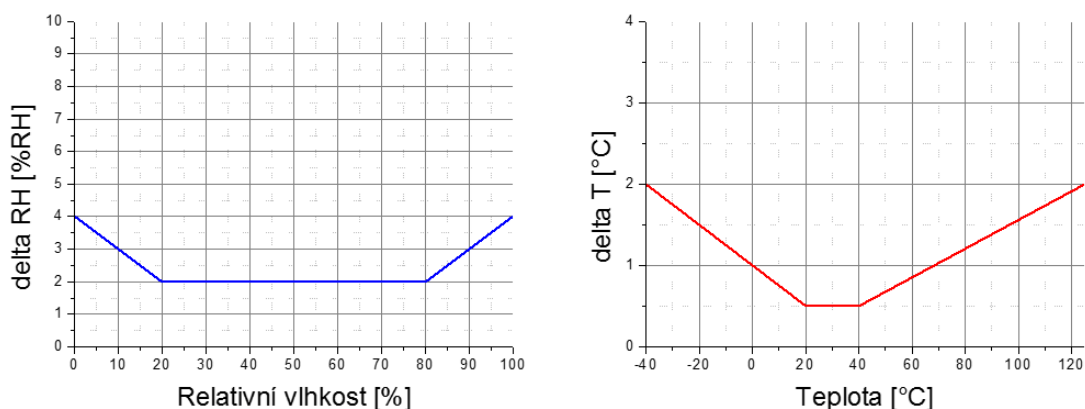
Jako jádro celého zařízení byl zvolen vývojový kit mBed s mikroprocesorem NXP LPC1768 kvůli jeho vysokému výpočetnímu výkonu, dostatečnému počtu vstupních a výstupních pinů, jednoduchému nahrávání programů a velké dostupnosti knihoven a ukázkových programů.

7.2.2 Senzor teploty a relativní vlhkosti

Teplota a především vlhkost vzduchu mají velký vliv na odezvu anorganických vodivostních senzorů. Aby bylo možné tyto vlivy monitorovat a kompenzovat, je analyzátor vybaven senzorem teploty a relativní vlhkosti. V prvních laboratorních prototypch byl využíván senzor SHT15 od firmy Sensirion. Kvůli nestandardnímu komunikačnímu protokolu byla komunikace na SW bázi, z čehož vyplívá zbytečné zatížení jádra procesoru a zpoždění obsluhy přerušení. Proto bylo rozhodnuto o výměně tohoto senzoru za jiný. Jako náhrada byl zvolen senzor ChipCap2 od GE Measurement & Control, který má srovnatelné parametry s SHT15 a používá pro komunikaci standardní protokol I²C. Dalším důvodem pro použití ChipCap2 je jeho nižší pořizovací cena.

Senzor ChipCap2 se vyrábí ve verzi s digitálním výstupem přes sběrnici I²C a s analogovým PDM výstupem u verze s digitálním výstupem je navíc volba mezi senzorem pracujícím v kontinuálním režimu nebo ve sleep módu. Dále je možnost výběru z pracovních napětí 5 V a 3,3 V a z přesností měření 2 % a 3 %.

Pro naše použití byla zvolena digitální verze se sleep módem pracující s napětím 3,3 V a přesností 2 %.



Obr. 20 Typická přesnost měření relativní vlhkosti a teploty [20]

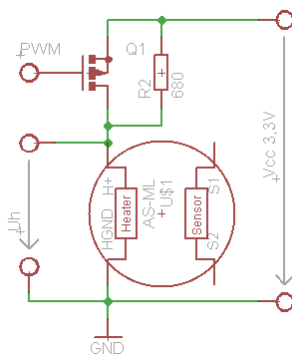
7.2.3 Obvod reálného času

Pro výpočet váženého průměru koncentrace je nutné zaznamenávat naměřené koncentrace společně s časovým údajem. Pro tento účel v zapojení slouží obvod reálného času DS1307 od firmy Maxim Integrated. Tento obvod je řízen krystalovým oscilátorem s frekvencí 32768 Hz. V době činnosti detektoru je napájen přímo z hlavní baterie a může komunikovat pomocí protokolu I²C. Po dobu odpojení detektoru od napájení je obvod reálného času napájen 3V knoflíkovou baterií. V tomto úsporném módu má spotřebu jen 500nA.

7.2.4 Paměťová karta

Zařízení je vybaveno slotem na microSD kartu pro ukládání naměřených dat. To je důležité pro výpočet vážených průměrů expozice i pro samotnou archivaci naměřených dat. Paměťová karta komunikuje v SPI módu. SPI mód je nejjednodušší možnost komunikace s SD kartou, která je však pro naše použití plně dostačující. V tomto módu se využívá jen jeden z datových pinů paměťové karty.

7.2.5 Buzení vyhřívání senzorů



Obr. 21 Schéma vyhřívacího obvodu s napájením 3,3V

Vyhřívání každého senzoru je řízeno PWM s periodou 5kHz. Zpětná kontrola teploty probíhá následovně: Na začátku nízké fáze PWM se změří napětí na děliči R2-RH. Z tohoto napětí lze při známém VCC a R2 vypočítat vyhřívací proud a vyhřívací výkon. Z vyhřívacího výkonu pak lze výrobcem udávaným vztahem určit teplota senzoru.

$$T = P^2 \cdot (-0,025) + P \cdot 7,6 + 39,7$$

Kde T je teplota senzoru (°C) a

P je dodávaný výkon do senzoru (mW)

Výkon se vypočítá integrálem výkonu přes jednu periodu PWM, proto musíme znát střihu PWM a dodávaný výkon v nízké i vysoké fázi. Abychom byli schopni určit výkon ve vysoké fázi PWM, musíme znát úbytek napětí na spínacím tranzistoru. Z tohoto důvodu byly voleny tranzistory pro spínání vyhřívacího proudu takové, které mají velmi malý odpor drain-source v otevřeném stavu. Byl zvolen tranzistor IRLML6402 s $R_{DS(on)}=0,065\Omega$, tudíž úbytek napětí na tomto tranzistoru v sepnutém stavu bude zanedbatelný. Tyto tranzistory však z podstaty věci musí mít velmi široký kanál, což má za následek vysokou vstupní kapacitu (typicky 633pF). Aby tranzistory i přes tuto kapacitu spínaly ve správný čas, jsou použity k jejich buzení budiče TC4427 firmy Microchip. Jedná se o dva budiče v jednom pouzdře. Pro buzení tří tranzistorů tedy potřebujeme dva tyto integrované obvody.

7.2.6 Napájení

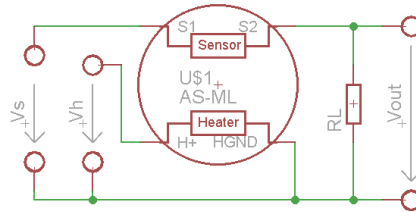
Pro napájení zařízení byly zvoleny 4 tužkové články. Součástí Mbedu je lineární stabilizátor LD1117S33 s výstupním napětím 3,3V. Tento stabilizátor je využitý pro napájení všech digitálních částí zařízení a pro napájení ventilátoru. Pro vyhřívání MOX senzorů je výrobcem doporučen také lineární stabilizátor. Pro vyhřívací obvody však byl použit druhý stabilizátor LD1117S33, aby se zamezilo rušení od digitálních obvodů. Ze stejného důvodu je v zařízení použit ještě třetí lineární stabilizátor LD1117S33 pro napěťové děliče senzitivní vrstvy.

Toto řešení má výhodu v dobrém potlačení rušení, avšak při poklesu napětí na bateriích pod 4,6 V už na výstupu stabilizátorů není požadovaných 3,3 V a zařízení nepracuje správně. Tudíž nelze využít celé kapacity baterií.

Z tohoto důvodu by bylo vhodné zařízení doplnit o spínaný zdroj, který zajistí dostatečné napájecí napětí po celou dobu vybíjení baterií.

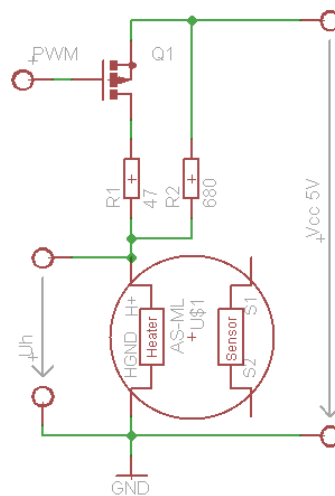
7.3 Nastavení teploty senzoru

V základním zapojení MOX senzorů bývá vyhřívání zajištěno kontinuálním napájením o jmenovitém napětí. Toto řešení je sice jednoduché, ale vykazuje velkou závislost teploty senzoru na okolní teplotě.



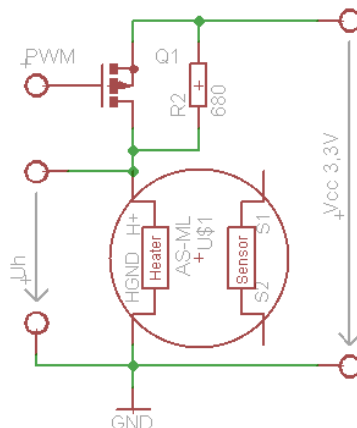
Obr. 22 Základní schéma zapojení senzoru [14]

Pro kompenzaci vlivu okolní teploty potřebujeme mít možnost regulace vyhřívacího výkonu. Výrobce navrhuje nastavovat teplotu senzoru pulzně šířkovou modulací 5V napájení na frekvenci 5 kHz až 10 kHz se střídou 30-60%, s limitujícím rezistorem a bypass rezistorem.



Obr. 23 Doporučené schéma obvodu pro regulaci teploty [13]

V našem zařízení budeme používat vyhřívací napětí 3,3 V. Abychom i při tomto napětí dosáhli dostatečného výkonu, omezující rezistor R1 jsme ze schématu vyřadili.

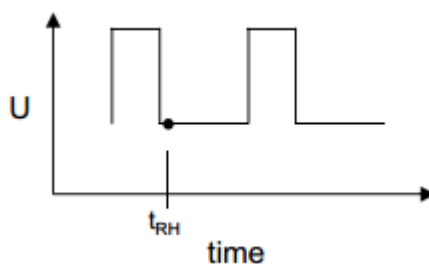


Obr. 24 Schéma vyhřívacího obvodu s napájením 3,3V

Výrobce také definuje doporučený způsob výpočtu teploty senzoru a měření odporu vyhřívacího elementu, z něhož se teplota určuje.

$$R_H = \frac{U_H \cdot R_2}{VCC - U_H}$$

Kde R_H (Ω) je odpor vyhřívacího elementu,
 R_2 (Ω) je odpor bypass rezistoru,
 VCC (V) je napájecí napětí a
 U_H (V) je napětí na vyhřívacím elementu změřené na začátku nízké fáze vyhřívacího cyklu (tranzistor je rozepnutý)



Obr. 25 Doporučený způsob měření napětí na vyhřívacím elementu

Výrobce neuvádí vztah mezi teplotou a odporem vyhřívacího elementu, protože hodnota odporu jednotlivých senzorů se liší kus od kusu. Uvádí jen přibližnou závislost odporu vyhřívacího elementu na teplotě $TC \approx 1700$ ppm/K. Pro přesnější určení teploty by však byla potřebná aproximace polynomem alespoň druhého řádu. Vztah mezi příkonem

P (mW) a teplotou senzoru T (°C) je v datasheetu uveden, protože platí bez vlivu variace hodnot odporu vyhřívacího elementu:

$$T = P^2 \cdot (-0,025) + P \cdot 7,6 + 39,7$$
$$P = T^2 \cdot 1,27 \cdot 10^{-4} + P \cdot 0,106 - 3,65$$

Kde P (mW) je vyhřívací výkon a
T (°C) je teplota senzoru

Pro výpočet teploty se musí nejdříve změřit odpor, vypočítat dodaný výkon do senzoru a ten teprve přepočítat na teplotu. Dodaný výkon se vypočítá následujícím způsobem:

$$P = P_{ON} \cdot S + P_{OFF} \cdot (1 - S) = \frac{R_H \cdot VCC}{R_H + \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}} \cdot S + \frac{U_H^2}{R_H} \cdot (1 - S)$$

Kde S (-) je střída PWM regulace ($0 \leq S \leq 1$),
P_{ON} (mW) je vyhřívací výkon při vysoké fázi PWM,
P_{OFF} (mW) je vyhřívací výkon při nízké fázi PWM,
R_H (Ω) je odpor vyhřívacího elementu,
R₁ (Ω) je odpor limitujícího rezistoru,
R₂ (Ω) je odpor bypass rezistoru a
VCC (V) je napájecí napětí

Tato aproximace však platí pouze ve výrobcem udávaném rozsahu teplot senzoru při okolní teplotě 23°C. Pro kompenzaci okolní teploty je potřeba využít hodnot z teplotního senzoru (ChipCap2). Pro malé odchylky (jednotky °C) okolní teploty od zadaných 23°C je možné kompenzaci aproximovat lineárně, pro větší odchylky teploty je však potřeba zjistit přesněji vztah závislosti na okolní teplotě.

Kdybychom znali materiál vyhřívacího elementu a provedli kalibraci při známé teplotě, bylo by možné vypočítat teplotu přímo z odporu topného tělesa a jeho teplotní závislosti. Použitý materiál bohužel výrobce nezveřejnil, a proto musíme teplotu počítat přes dodaný výkon.

Aby nevznikly oscilace teploty, je doporučeno regulovat teplotu pomocí zpětné vazby jednou za sekundu.

Závislost teploty na příkonu vyhřívacího elementu je při prvním pohledu přibližně lineární – vzniklé teplo je úměrné dodanému výkonu a při konstantním tepelném odporu je teplota úměrná dodanému teplu – obdoba Ohmova zákona. Přesto při bližším pohledu na graf (nebo při pohledu na vzorec) je zřejmé, že při vyšších příkonech, teplota stoupá méně strmě: Toto zakřivení je s nejvyšší pravděpodobností způsobeno zářivou složkou odvodu tepla, která je nelineární a řídí se Stefan-Boltzmannovým zákonem

$$I = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

kde T je absolutní teplota (K),

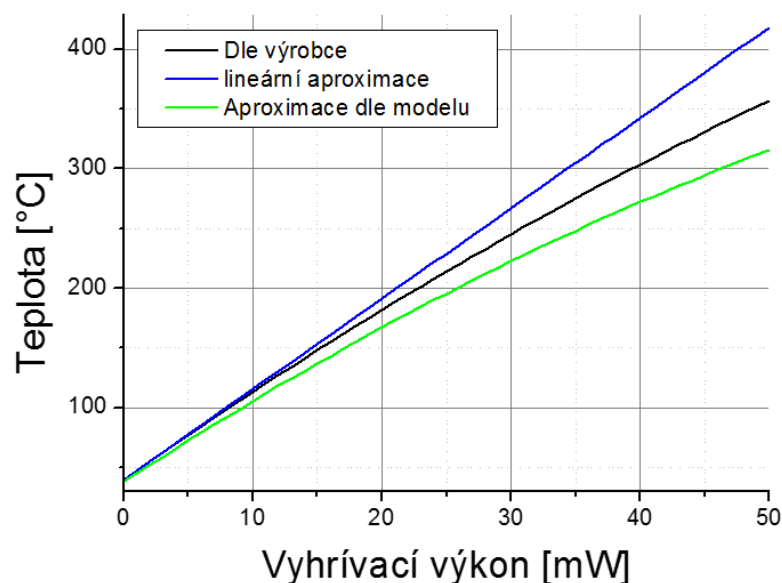
$\sigma = 5.670400 \cdot 10^{-8}$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$) je Stefan-Boltzmannova konstanta,

I je intenzita záření ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) a

ε je emisivita (-).

Byly proto s odhadnutými parametry vypočítány ztráty tepla zářivou složkou a odečteny od lineární aproximace. Ve výsledku je mnoho nepřesností kvůli odhadnuté emisivitě, zanedbanému gradientu teploty od středu senzoru ke stranám, zanedbanému ohřívání pouzdra od senzoru, apod.

V našem zjednodušeném modelu bylo počítáno s vyzařující plochou 2mm^2 , teplotně nezávislou emisivitou 0,8 a teplotou pouzdra 300K. Jako linearizovaný model byla použita tečna k funkci dodané výrobcem v bodě s nulovým příkonem. Od této přímky se pak odečítaly vypočtené ztráty zářením.



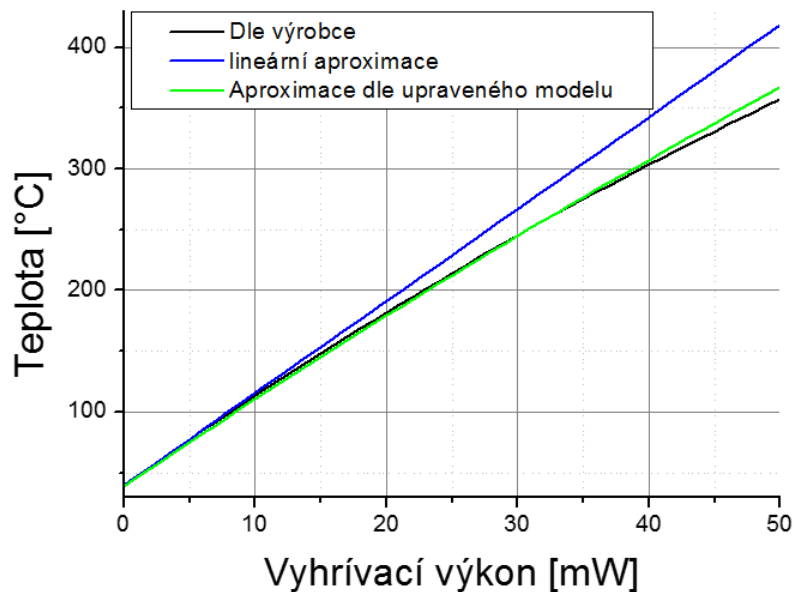
Obr. 26 Hrubá aproximace závislosti teploty na vyhřívacím výkonu

Většina nepřesností vedla k zvětšení zakřivení:

- okraje nemají jmenovitou teplotu – reálně menší ztráty
- pouzdro má vyšší než pokojovou teplotu – reálně menší ztráty

Těmito aspekty je způsobené, že vypočítané zakřivení je větší, než reálné, (odhadem dvojnásobné).

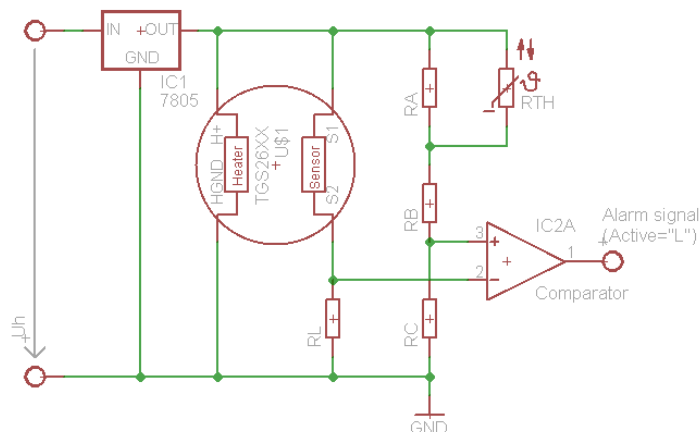
Po zmenšení vypočteného zakřivení na polovinu náš model poměrně dobře koresponduje s modelem dodávaným výrobcem.



Obr. 27 Upravená aproximace závislosti teploty na vyhřívacím výkonu

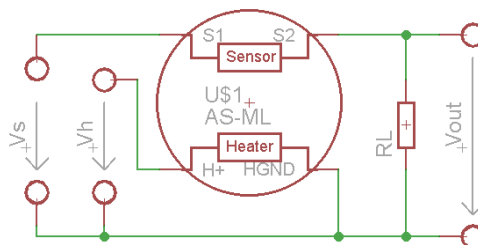
Vypočtená aproximace poměrně dobře kopíruje aproximaci udávanou výrobcem. Proto se zdá velmi pravděpodobné, že zakřivení závislosti teploty na dodaném výkonu je dáno především zářivou složkou odvodu tepla a výrobce tuto závislost pro jednodušší výpočet approximoval polynomem druhého řádu.

Firma Figaro Engineering pro teplotní kompenzaci doporučuje zapojení s termistorem. Navrhované řešení však neupravuje teplotu senzoru, ale jen výstupní signál – může vykompenzovat signál pro jeden konkrétní plyn, avšak křížové citlivosti se při změně teploty změní. Toto řešení je tedy pro použití v zařízení typu „elektronický nos“ nevhodné.



Obr. 28 Teplotní kompenzace termistorem dle Figaro Engineering [3]

7.4 Měření odporu senzitivní vrstvy



Obr. 29 Základní schéma zapojení senzoru [14]

Odpor senzitivní vrstvy se vypočítá z napětí na výstupu napěťového děliče $RL-R_{sense}$. Stejně jako u měření napětí na vyhřívacím elementu i zde se provádí A-D převod na začátku nízké fáze PWM. Kvůli silné kapacitní vazbě mezi vyhřívací a senzitivní strukturou senzoru je k výstupu napěťového děliče připojen filtrační kondenzátor. Tento kondenzátor vyhladí záporné napěťové špičky, které by vznikaly na derivačním článku tvořeného z parazitní kapacity senzoru a odporu napěťového děliče. Mimo tohoto systematického rušení se jím vyhladí i náhodné rušení z okolí.

Při laboratorním měření byl zaznamenáván každý naměřený vzorek. Pro další použití je však do přístroje implementována jednoduchá filtrace klouzavým mediánem.

7.5 Rozpoznání plynu a výpočet koncentrace

Pro rozpoznání plynů byl prozatím implementován jednoduchý rozhodovací strom na základě dat naměřených při expozici iso-butanem, zemním plynem a výpary alkoholu v běžných podmínkách. Tento algoritmus však z dlouhodobého pohledu nevykazuje dobré výsledky.

Pro výpočet koncentrace byl použit vztah

$$R_s = A \cdot C^{-\alpha} \quad [3]$$

Kde R_s je odpor senzitivní vrstvy,

A je konstanta,

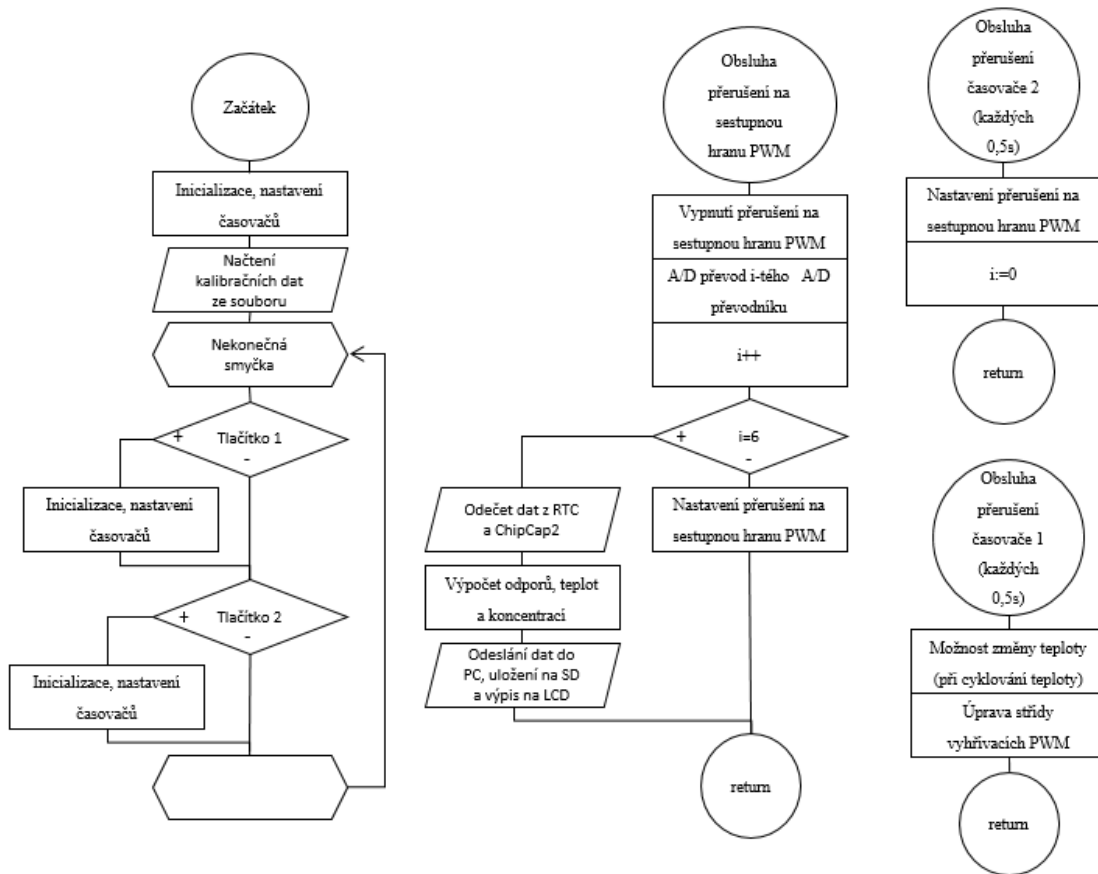
C je koncentrace daného plynu a

α je sklon křivky R_s

Koeficienty A a α však výrobce neudává a kvůli komplikacím při měření nebyly zjištěny. V detektoru je však tento výpočet implementován a po doplnění koeficientů bude přístroj zobrazovat přímo koncentraci detekovaného plynu.

7.6 Program mikrokontroléru

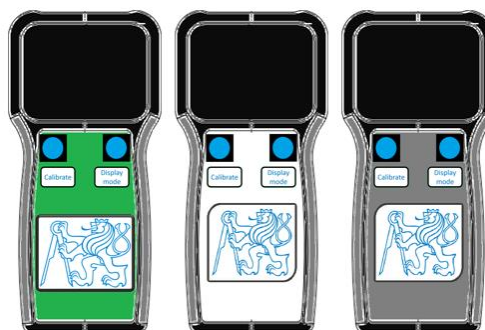
Na Obr. 30 je vývojový diagram programu. V hlavní smyčce probíhá jen obsluha tlačítek. A/D převody je nutné provádět v přesně definovaných okamžicích (na začátku nízké fáze PWM), proto jsou A/D převody vyvolávány přerušením s vysokou prioritou. Obdobně je přerušením od časovače spouštěna úprava teploty senzorů. Oba časovače vyvolají přerušování dvakrát za sekundu, jsou však vůči sobě časově posunuty, tudíž by se obsluhy těchto přerušování neměly dostat do konfliktu.



Obr. 30 Vývojový diagram programu

7.7 Grafický návrh

Po volbě krabičky společně s návrhem rozmístění funkčních částí zařízení následoval grafický návrh rozmístění ovládacích prvků. Posledním krokem bylo navržení samolepicí etikety. Pro lepší představu o výsledném vzhledu byly návrhy vizualizovány.



Obr. 31 Některé z návrhů etikety

7.8 Hotové zařízení



Obr. 32 Fotografie hotového zařízení

Hotové zařízení měří aktuální teplotu vzduchu, relativní vlhkost vzduchu a odpor senzitivní vrstvy i vyhřívacího elementu každého MOX senzoru. Změřený odpor vyhřívacího elementu slouží jako vstup pro proporcionálně integrační regulátor, který udržuje nastavenou teplotu senzorů.

Detektor má čtyři zobrazovací režimy, které lze přepínat tlačítkem umístěným na pravé straně zařízení.

- Zobrazení aktuální teploty jednotlivých senzorů, okolní teploty a relativní vlhkosti vzduchu
- Zobrazení absolutního a poměrného odporu senzitivní vrstvy každého senzoru. Poměrný odpor R_s/R_0 je poměr mezi aktuální hodnotou odporu a odporem změřeným v okamžiku, kdy bylo naposledy stisknuté tlačítko „Calibrate“ na levé části zařízení
- Zobrazení grafu průběhu poměrného odporu a číslicové zobrazení aktuální hodnoty poměrného odporu
- Zobrazení koncentrace, které bude relevantní po doplnění kalibračních dat a názvu plynu, který byl jednoduchým algoritmem vyhodnocen.

Detektor má vyveden USB konektor pro nahrávání kalibračních dat a nových verzí softwaru na boku krabičky. Pro ukládání naměřených dat je primárně určena microSD karta, která má slot pod zmiňovaným USB konektorem.

Zařízení je vybaveno obvodem reálného času se záložní knoflíkovou baterií s životností několik let.

Popis konstrukce hotového přístroje je k nahlédnutí v příloze 11.5.

7.8.1 Vlastnosti

- Napájení 4xAAbaterie
- Minimální napájecí napětí 4,6V
- Odběr proudu 350mA
- Rozměry (VxŠxH) 210x100x32mm
- Hmotnost bez baterií 330g

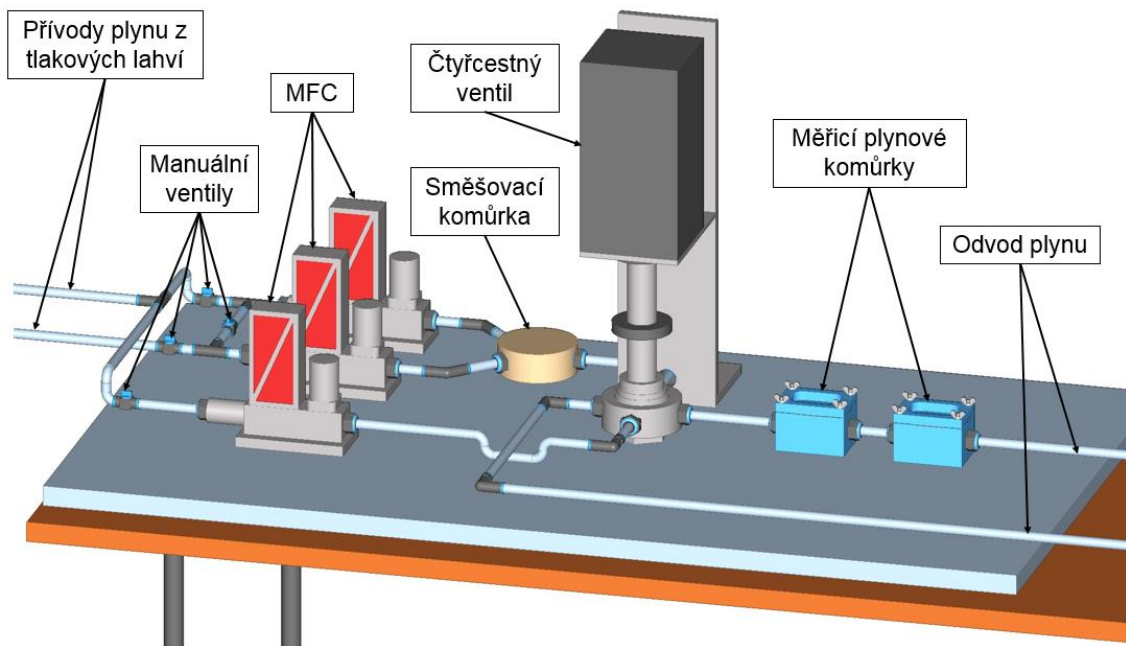
8 Ověření funkce detektoru

8.1 Metodika měření

8.1.1 Popis měřicí aparatury

Pro testování detektoru byla využita aparatura primárně určená k charakterizaci nově vyvíjených senzorů na katedře mikroelektroniky. Tato aparatura se skládá z následujících součástí:

- Lahve se stlačeným plynem
 - Dusík
 - Argon
 - Syntetický vzduch (80%N₂+20%O₂)
 - Směs dusík + 100ppm NH₃
 - Směs dusík + 5000ppm CO₂
 - Směs argon + 2% H₂
- Manuální ventily pro volbu cesty daného plynu
- Hmotnostní průtokoměrné regulátory (MFC)
 - První s maximálním průtokem 2000ml/min pro čisticí fázi měření
 - Druhý a třetí s maximálními průtoky 500ml/min pro míchání směsi plynů
- Směšovací komůrka pro promíchání plynů dávkovaných druhým a třetím MFC
- Čtyřcestná ventil pro přepínání čistý základní z prvního MFC / směs plynů ze směšovací komůrky
- Plynové komůrky pro uložení testovaných senzorů
- Řídicí počítač



Obr. 33 Popis měřicí aparatury

Pro měření odezvy detektoru na atmosféru známého složení byla vytvořena DPS pro senzory (viz příloha 11.3) určená k měření na aparatuře. Tato DPS se senzory se vkládá do plynové komůrky, která je součástí aparatury.

V první plynové komůrce ve směru toku plynu byla instalovaná zmiňovaná DPS s MOX senzory, druhá komůrka byla osazena senzorem ChipCap2 pro sledování teploty a relativní vlhkosti.

8.2 Metodika měření

- Každé měření s výjimkou měření závislosti odezvy na průtoku bylo provedeno cyklováním koncentrace při stálém průtoku.
- V čisticí fázi je nosný plyn z prvního MFC přiváděn k sensorům a směs ze směšovací komůrky je odváděna a vypouštěna do atmosféry, v detekční fázi naopak směs přiváděna k sensorům a nosný plyn z prvního MFC vypouštěn do atmosféry. Tím je zajištěno kontinuální promývání všech větví aparatury
- Před každým měřením byly všechny větve aparatury minimálně 30 minut promývány nosným plynem používaným při měření.
- Hlavní sledovanou veličinou je odpor senzitivní vrstvy, respektive

8.3 Aplikace v LabView

Pro přímý sběr naměřených dat do počítače byla vytvořena aplikace v LabView. Detektor přes USB port (virtuální COM port) dvakrát za sekundu odesílá naměřená data. Tato data obsahují

- střidu vyhřívací PWM pro každý senzor
- okolní teplotu naměřenou senzorem ChipCap2
- relativní vlhkost vzduchu naměřenou senzorem ChipCap2
- změřené napětí na vyhřívacím elementu každého senzoru (viz kapitola 7.3 Nastavení teploty senzoru)
- změřené napětí na vyhřívací vrstvě každého senzoru

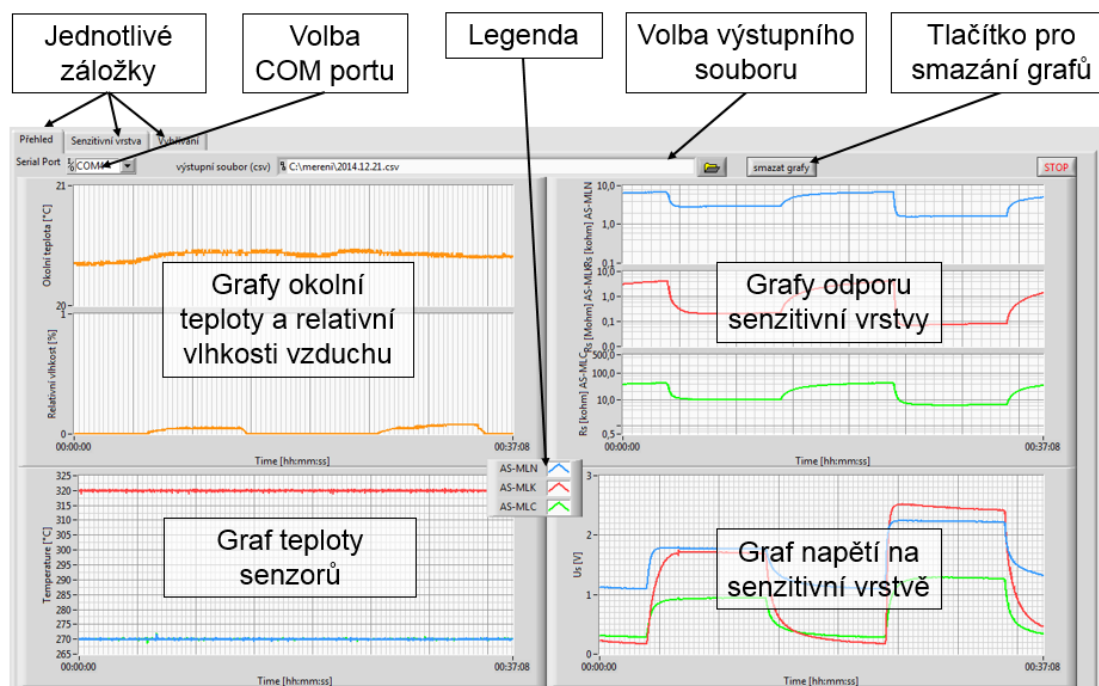
V počítači se z těchto dat vypočítá rezistivita senzitivních vrstev, vyhřívací výkon každého senzoru a teplota každého ze senzorů. Přijatá i vypočítaná data se pak průběžně zobrazují v grafech a ukládají do souboru. Kvůli přehlednosti je aplikace rozdělena do tří záložek:

1. Přehled – zobrazuje nejdůležitější informace
 - Nastavení sériového portu
 - Výběr výstupního souboru
 - Teplota a vlhkost vzduchu měřená senzorem ChipCap2
 - Teplota jednotlivých senzorů
 - Napětí na senzitivní vrstvě každého senzoru
 - Odpor senzitivní vrstvy každého senzoru
2. Senzitivní vrstva – zobrazuje detaily o senzitivní vrstvě senzorů
 - Odpor senzitivní vrstvy každého senzoru v lineárním měřítku
 - Odpor senzitivní vrstvy každého senzoru v logaritmickém měřítku
 - Změřené napětí na senzitivní vrstvě
3. Výhřev – zobrazuje detaily o vyhřívání senzorů
 - Odpor vyhřívacího elementu každého senzoru
 - Střidu vyhřívacích PWM
 - Výkon výhřevu každého senzoru

- Teplotu každého ze senzorů

Pro přehlednost při dlouhých měření je na každé stránce tlačítko pro smazání grafů.

Na Obr. 34 je popis přehledové obrazovky vytvořené aplikace. Popis ostatních obrazovek je v příloze 11.3.

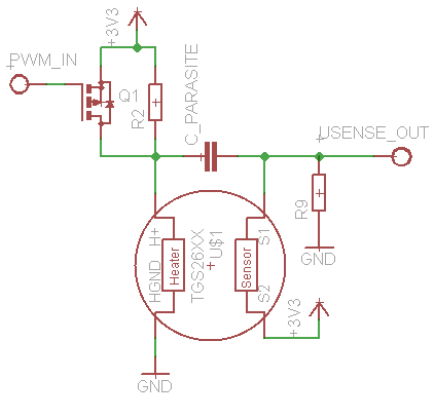


Obr. 34 Přehledová obrazovka vytvořené LabView aplikace

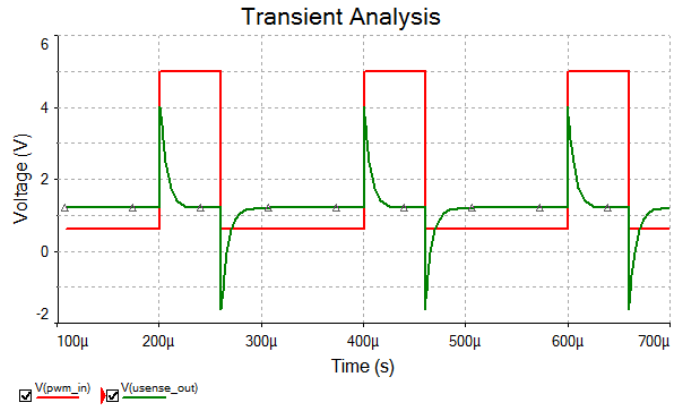
8.4 měření

8.4.1 Vliv koncentrace kyslíku v suchém vzduchu

Začalo se jednoduchými testy reakce na přítomnost kyslíku. Senzory byly střídavě vystavovány čistému dusíku a syntetickému vzduchu (80% N₂, 20% O₂). Za přítomnosti kyslíku odpor senzitivní vrstvy dle očekávání vzrostl a ustálil se, v dusíkové atmosféře opět klesl a znovu se ustálil. Při tomto měření se však příliš projevila v tu dobu zatím neošetřená parazitní kapacita mezi vyhřívacím a senzitivním elementem senzoru. Z této kapacity a napěťového děliče pro měření odporu senzitivní vrstvy vznikl derivační článek. V suchém vzduchu bez obsahu redukčních látek odpor senzitivní vrstvy vzrostl natolik, že na vzniklém derivačním článku se po sestupné hraně vyhřívací PWM objevila nezanedbatelná záporná napěťová špička. Tato napěťová špička u senzoru s nejvyšším odporem senzitivní vrstvy (AS-MLK) ovlivnila naměřené napětí na děliči až o 0,3V.



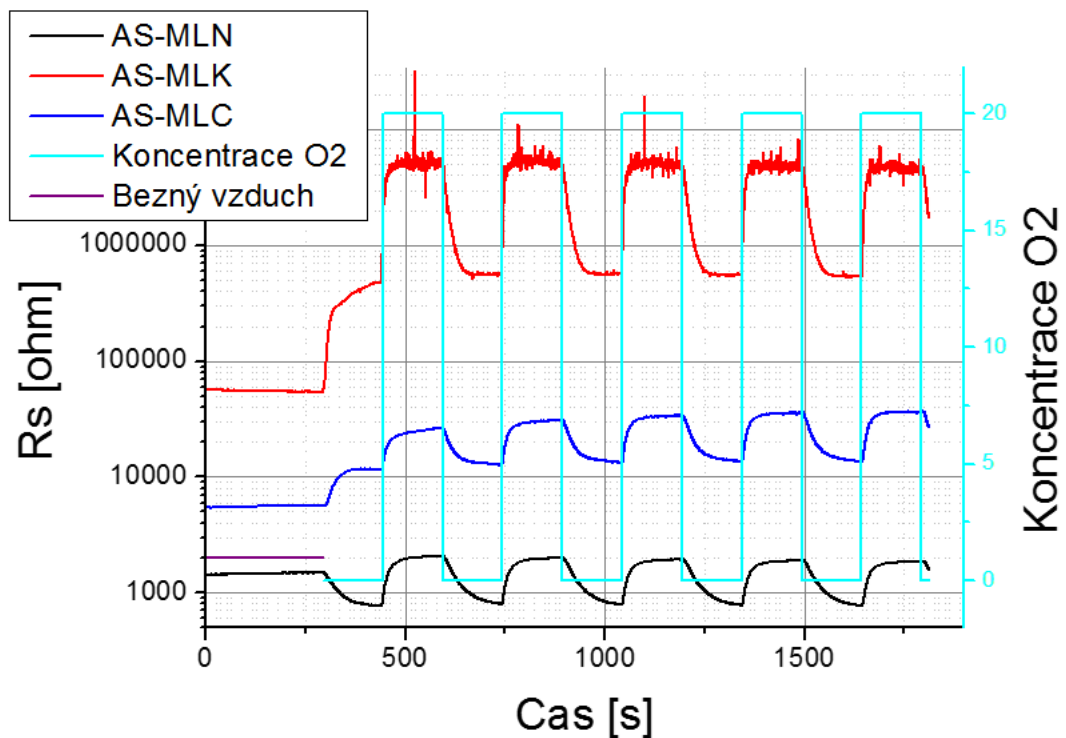
Obr. 36 Parazitní kapacita senzoru



Obr. 35 Vliv parazitní kapacity

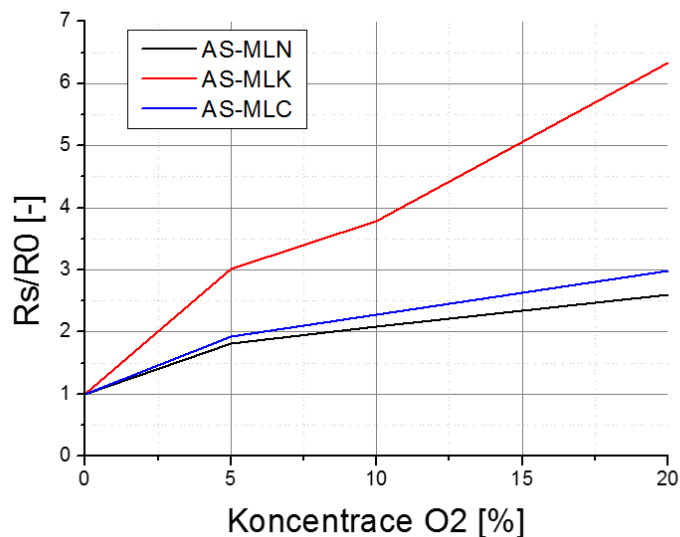
Vliv tohoto derivačního članku byl potlačen přidáním vyhlazovacího kondenzátoru na výstup děliče.

I z naměřených dat zatížených touto chybou bylo zřejmé, že odpor na běžném vzduchu se výrazně liší od odporu senzoru vystavenému syntetickému vzduchu v měřicí aparatuře. Proto tento test byl zopakován s již upraveným obvodem, navíc s počáteční fází expozice běžného vzduchu v laboratoři.



Obr. 37 Odezva na běžný vzduch, dusík a syntetický vzduch

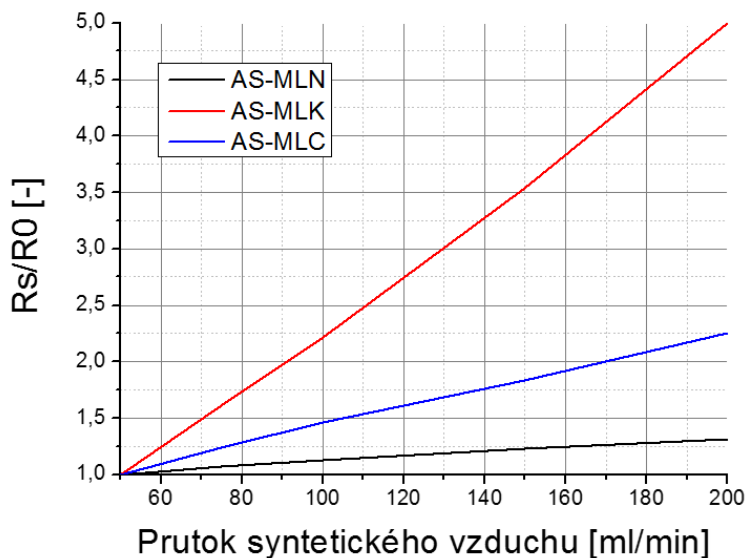
Výsledky dalšího měření, kterým byly zkoumány závislosti odporu senzorů na koncentraci kyslíku v dusíku lze reprezentovat následujícím grafem.



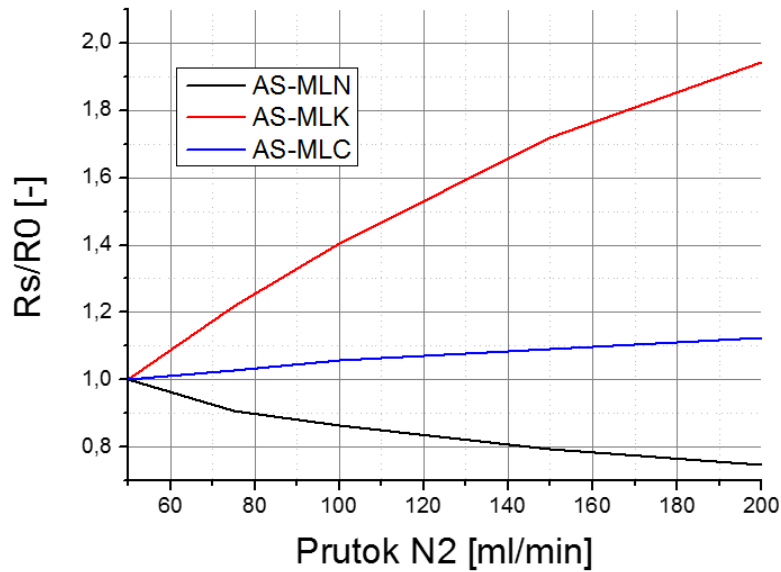
Obr. 38 Závislost odezvy na koncentraci kyslíku

8.4.1 Vliv průtoku syntetického vzduchu a dusíku aparaturou

Dalším měřením byl zjišťován vliv průtoku plynu na senzory. Při prvním měření byl jako nosný plyn použit syntetický vzduch (viz Obr. 39), při druhém měření dusík (viz Obr. 40)

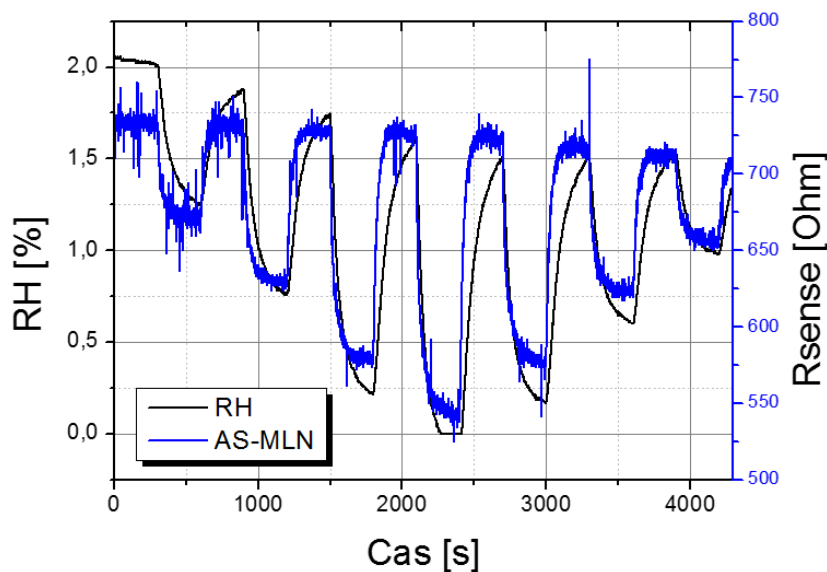


Obr. 39 Závislost odezvy na toku syntetického vzduchu



Obr. 40 Závislost odezvy senzoru na toku dusíku

Z grafů je zřejmé, že vliv průtoku je značný, ale velmi závisí na protékaném plynu. Při bližším zkoumání naměřených dat byla zjištěna nápadná podobnost průběhu výstupu MOX senzorů a senzoru vlhkosti (viz Obr. 41). Senzor vlhkosti sice nedosahuje takové přesnosti, abychom následující hodnoty v grafu mohli považovat za správné, ale díky velmi podobnému průběhu je tento fakt vodítkem k tomu, že je třeba vliv vlhkosti hlouběji prozkoumat. Závislost odezvy na tok plynu by mohla být dána tím, že se netěsnostmi do aparatury dostává malé množství vlhkosti (nebo jiné látky) a vyšším průtokem se tato kontaminace jen více ředí. Alternativa k této možnosti je kontaminace aparatury, která se velmi pomalu vymývá do procházejících plynů.

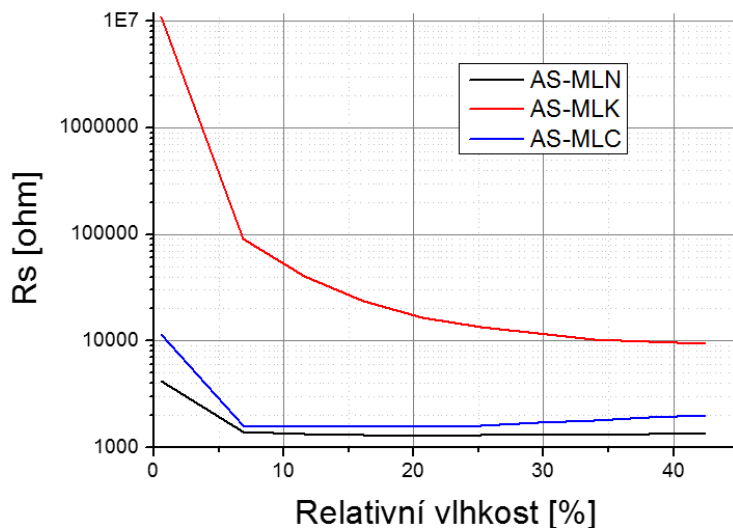


Obr. 41 Nápadná podobnost průběhu z MOX senzoru a ze senzoru vlhkosti

8.4.2 Vliv vlhkosti vzduchu

Výsledky předešlých měření byly podnětem pro to, aby následovalo měření vlivu relativní vlhkosti na odpor senzitivní vrstvy. Pro zvlhčování syntetického vzduchu byla do jedné větve pře směšovací komůrku vložena promývačka s destilovanou vodou. Průtokem vzduchu touto větví se nastavovala výsledná vlhkost vzduchu. Jak je na následujícím grafu (Obr. 42) vidět, při velmi nízké vzdušné vlhkosti těmto sensorům výrazně stoupne odpor senzitivní vrstvy. U senzoru AS-MLK byl naměřen dokonce o tři řády vyšší odpor, než při běžné pokojové vlhkosti vzduchu. Přesnost senzoru vlhkosti ChipCap2 při takto nízkých hodnotách nám nedovoluje přesné měření, ale je evidentní, že chování sensorů ve velmi suchém vzduchu se bude výrazně lišit od běžných provozních podmínek. Proto je nutné pro účel charakterizace sensorů pro použití v běžných podmínkách měření neprovádět v čistém syntetickém vzduchu, ale nejlépe v běžném vzduchu. Pro testování je však potřeba zajistit přesné dávkování, čehož nejlépe docílíme stlačením vzduchu do vzduchojemu a měřením průtoku průtokoměrem při vypouštění plynu z tlakové nádoby. Při stlačení vzduchu do vzduchojemu sice malé množství vody kondenzuje, ale nemělo by dojít k takovému vysušení vzduchu, aby znemožnilo měření. Problém by však mohl být s čistotou stlačeného vzduchu. Olejový kompresor by vzduch pravděpodobně znečistil olejem, proto by bylo vhodné použít bezolejový kompresor. Olej z kompresoru by mohl nejen ovlivňovat naše měření, ale také

kontaminovat aparaturu (průtokoměry, ventil, tlakovou nádobu, potrubí a měřicí komůrky) a tím ovlivňovat i všechna následující měření – tzn. znehodnotit drahou aparaturu.



Obr. 42 Závislost odporu senzorů na relativní vlhkosti

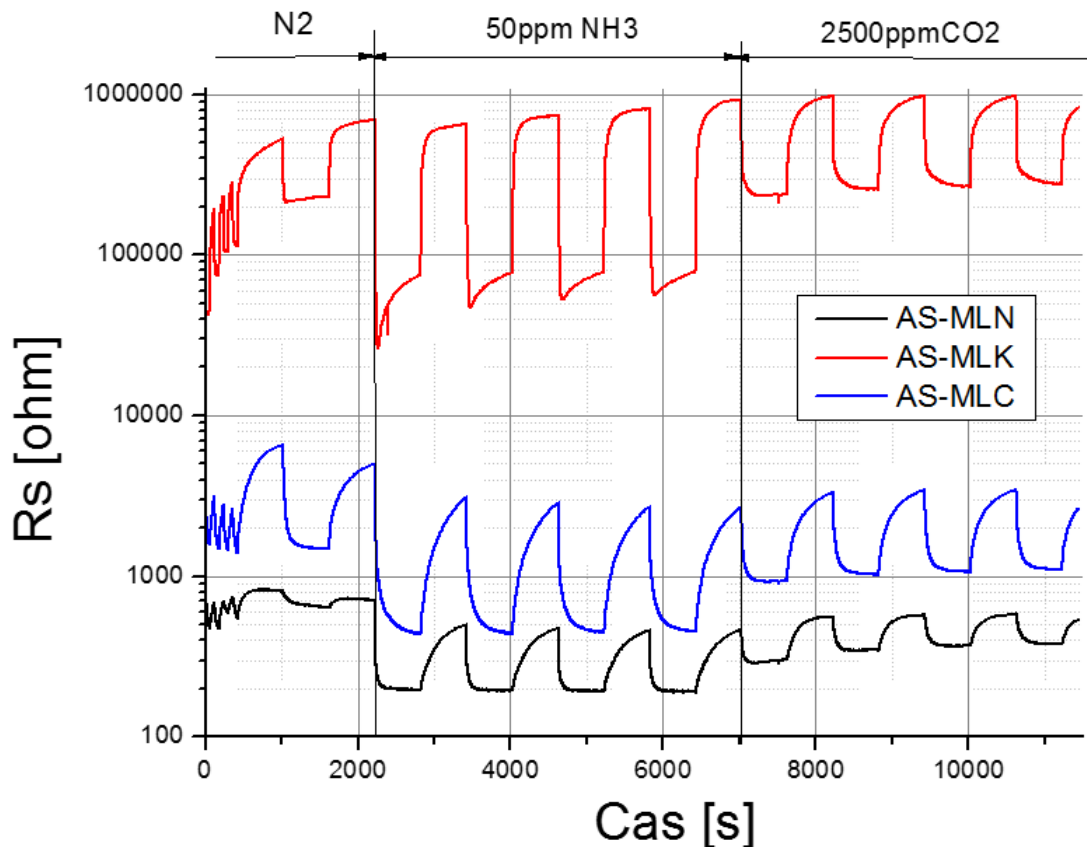
8.4.3 Závislost na koncentraci NH_3 a CO_2 v dusíku

Další měření mělo za úkol ověřit vliv redukčního plynu (NH_3) a oxidačního plynu (CO_2) na vodivost senzitivní vrstvy senzorů.

Jako nosný plyn byl využit dusík. V první, čisticí fázi měření byly senzory vystavovány čistým dusíkem střídavě z obou větví měřicí sestavy, v druhé fázi se střídala expozice čistým dusíkem a dusíkem s přidavkem 50ppm čpavku. V poslední fázi byl čpavek nahrazen 2500ppm oxidu uhličitého.

V tomto měření se uplatnil nepříjemný fakt zmiňovaný na konci kapitoly 8.4.2, a to, že při průtoku stejného množství stejného plynu dvěma různými cestami měřicí aparatury nemáme stejnou odezvu. Tento fakt je zřejmý z první části grafu Obr. 43, kde se střídá stejný tok čistého dusíku dvěma větvemi aparatury.

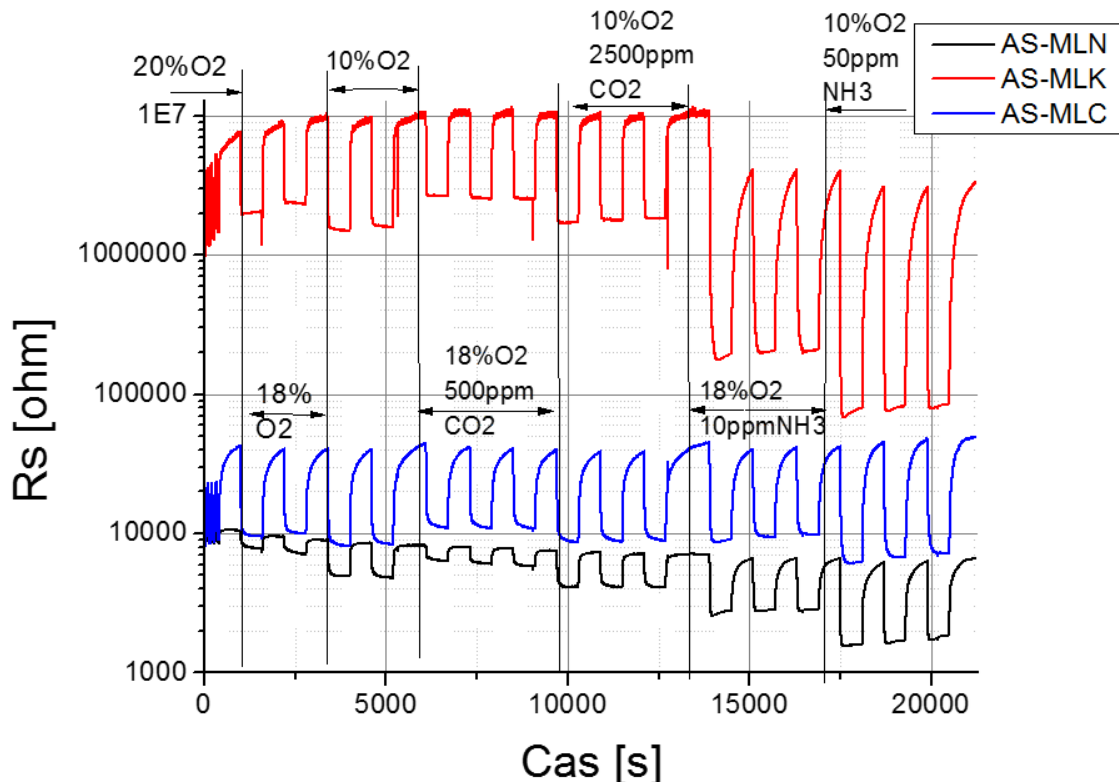
Pro interpretaci těchto výsledků (vyhodnocení odezev jednotlivých senzorů) je však nezbytné bližší pochopení parametrů ovlivňujících měření (vliv vlhkosti, průtoku, přepínání větví, možná zbytková kontaminace aj.)

Obr. 43 Závislost odporu senzorů na NH₃ a CO₂ v dusíku

8.4.4 Závislost na koncentraci NH₃ a CO₂ v syntetickém vzduchu

Poslední měření byla zkoumána odezva na různé koncentrace NH₃ a CO₂ v syntetickém vzduchu. Protože však tyto plyny byly k dispozici jen ve směsi s dusíkem, přidáváním této směsi do syntetického vzduchu se zároveň snižovala koncentrace kyslíku. V grafu je u každé měřicí fáze znázorněn obsah kyslíku a detekovaného plynu v detekční fázi. Obsah dusíku se dopočítá jako zbytek do 100%. V čisticí fázi jsou senzory vždy vytaveny čistému syntetickému vzduchu.

Obdobně jako u předchozího měření by zde pro interpretaci naměřených dat bylo třeba bližší pochopení všech vlivů ovlivňujících měření.



Obr. 44 Závislost odporu senzorů na CO₂ a NH₃ v syntetickém vzduchu

8.5 Návrh dalšího postupu

Realizovaný přístroj je prvním prototypem a nabízí se mnohá vylepšení. V následujícím seznamu jsou některé z nich vyjmenovány:

- Implementace pokročilých metod pro identifikaci plynu
- Vylepšení power managementu pro bateriový provoz - úplné vybíjení baterií, nabíjení akumulátorů, indikace stavu nabití
- Snížení spotřeby – volba úspornějšího procesoru, ukládání procesoru do sleep módu, volba úspornějšího displeje, regulace podsvícení displeje, ventilátor spouštět vždy jen krátkodobě
- Rozšíření o podporu jiných typů senzorů
- Lepší oddělení plynové komůrky od zbytku zařízení
- Kalibrace v reálných podmínkách
- Přidání zvukové signalizace překročení limitů expozice
- Vytvoření uživatelského menu, vylepšení grafického zobrazení na displeji

- Po odladění metod pro vyhodnocování dat nahrazení vývojového kitu samotným procesorem

9 Závěr

V první části práce je provedeno stručné shrnutí jednotlivých principů sensorové detekce plynů, podrobnější popis anorganických vodivostních senzorů a postup při výběru senzorů vhodných pro použití v námi sestavovaném detektoru plynu. Obsahem teoretické části této práce je také 3D model tenkovrstvého vodivostního senzoru AS-MLx, na kterém je detailně znázorněna konstrukce tohoto senzoru. U senzorů AS-MLN, AS-MLK a AS-MLC byla také zkoumána struktura a složení senzitivní vrstvy.

Dále byly teoreticky zjišťovány možnosti zvýšení selektivity senzorů plynu a vytvořen přehled metod pro dobývání informací z naměřených dat. Tento přehled umožňuje vybrat vhodnou metodu, kterou lze použít k vyhodnocení dat z MOX senzorů. Na závěr teoretické části jsou uvedeny definice limitů expozice toxickými plyny.

Byly zvoleny součásti pro realizaci měřicího přístroje, proveden návrh přístroje s ohledem na možnosti kompenzace okolní teploty a podle tohoto návrhu bylo zařízení i realizováno.

Pro sběr dat při charakterizaci senzorů byla vytvořena LabView aplikace, která vizualizuje právě měřená data a ukládá je do souboru. Měření pro tuto diplomovou práci, byla realizována na aparatuře určené k charakterizaci nově vyvíjených senzorů plynu na katedře mikroelektroniky ČVUT. Na této aparatuře proběhla měření odezvy senzorů na koncentraci kyslíku v dusíkové atmosféře, na průtok dusíku měřicí komůrkou, na průtok syntetického vzduchu měřicí komůrkou, na vlhkost syntetického vzduchu, na koncentraci NH₃ a CO₂ v dusíku a na koncentraci NH₃ a CO₂ v syntetickém vzduchu. Použité senzory jsou velmi citlivé nejen na cílové plyny, ale i na koncentraci kyslíku a na vlhkost měřeného vzduchu. Při velmi nízkých hodnotách relativní vlhkosti vzduchu se odezva senzorů změní až o tři řády. Zde je patrné, že na charakterizaci pro běžné prostředí by bylo třeba, aby měřená směs plynů vždy odpovídala běžnému prostředí (tj. koncentrace kyslíku 20% a nastavitelná relativní vlhkost vzduchu v rozsahu 5% až 95%). Relativní vlhkost lze zvýšit promýváním plynu přes destilovanou vodu, případně použitím běžného vzduchu stlačeného kompresorem místo syntetického vzduchu. Protože u aparatury v

době vypracování práce nejsou dostupné žádné detekovatelné plyny ve směsi se syntetickým vzduchem, ale vždy ve směsi s dusíkem, popř. argonem, není možné při míchání plynů dodržet koncentraci kyslíku 20%. Danou koncentraci kyslíku bychom mohli dodržet při detekci těkavých látek. Problém však je, že neznáme přesné množství těkavých látek uvolňovaných do syntetického vzduchu.

Z těchto důvodů zatím nebyla naměřena data pro vytvoření klasifikátoru plynů.

V programu je však připraven výpočet koncentrací plynů. Po dosažení správných koeficientů pro daný plyn by přístroj měl přímo zobrazovat koncentraci detekovaného plynu.

Detektor je hardwarově i softwarově připraven na cyklování teploty libovolným průběhem a disponuje dostatečným výpočetním výkonem. Dalším krokem v jeho vývoji by jistě měla být implementace některé z navrhovaných metod vyhodnocování naměřených dat. To znamená naměřit kalibrační data, v počítači na základě těchto dat vytvořit klasifikátor, a ten implementovat do programu přístroje.

Přístroj byl doposud napájen převážně z laboratorního zdroje, ale umožňuje bateriové napájení. Při bateriovém napájení však nedokáže využít celou kapacitu baterií. Pro potlačení tohoto nedostatku by bylo vhodné doplnit napájecí obvod o zvyšující měnič napětí. Ten nebyl součástí prvního návrhu z důvodu obavy z rušení měřicích obvodů.

10 Použité zdroje

- [1] Korotcenkov G.: Handbook of Gas Sensor Materials, Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume1:Conventional Approaches, ISBN 978-1461471646, Springer 2013.
- [2] ALPHASENSE LTD. *Alphasense | The Sensor Technology Company* [online]. © 2013 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.alphasense.com/>
- [3] FIGARO ENGINEERING INC. *Gas Sensors / FIGARO Engineering inc. World leader in gassensing innovation* [online]. 2014 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.figaro.co.jp/en/>
- [4] Honeywell Analytics. HONEYWELL INTERNATIONAL. *Honeywell Analytics* [online]. (c) 2014 [cit. 2014-12-31]. Dostupné z: <http://www.honeywellanalytics.com/en-gb>
- [5] MSA THE SAFETY COMPANY. *Gas Detection Handbook: Reference Manual* [PDF]. Fifth edition. USA, 2007, 139 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.gilsoneng.com/reference/gasdetectionhandbook.pdf>
- [6] Chou J.: Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation, and Applications, ISBN 978-0071358767, McGraw-Hill 1999.
- [7] AUTOMOTIVE BASICS. How Oxygen Sensor Works - YouTube. THEAUTOPARTSSHOP.COM. *YouTube* [online]. 2013 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=Fl3aD1qJrEg&list=PLy4d0AptRUmLjsfuM-cvdwjdSH0qy5jg>
- [8] CITY TECHNOLOGY LTD. *City Technology Ltd, Global Leaders in Gas Sensor Technology* [online]. [2014] [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <https://www.citytech.com/#>

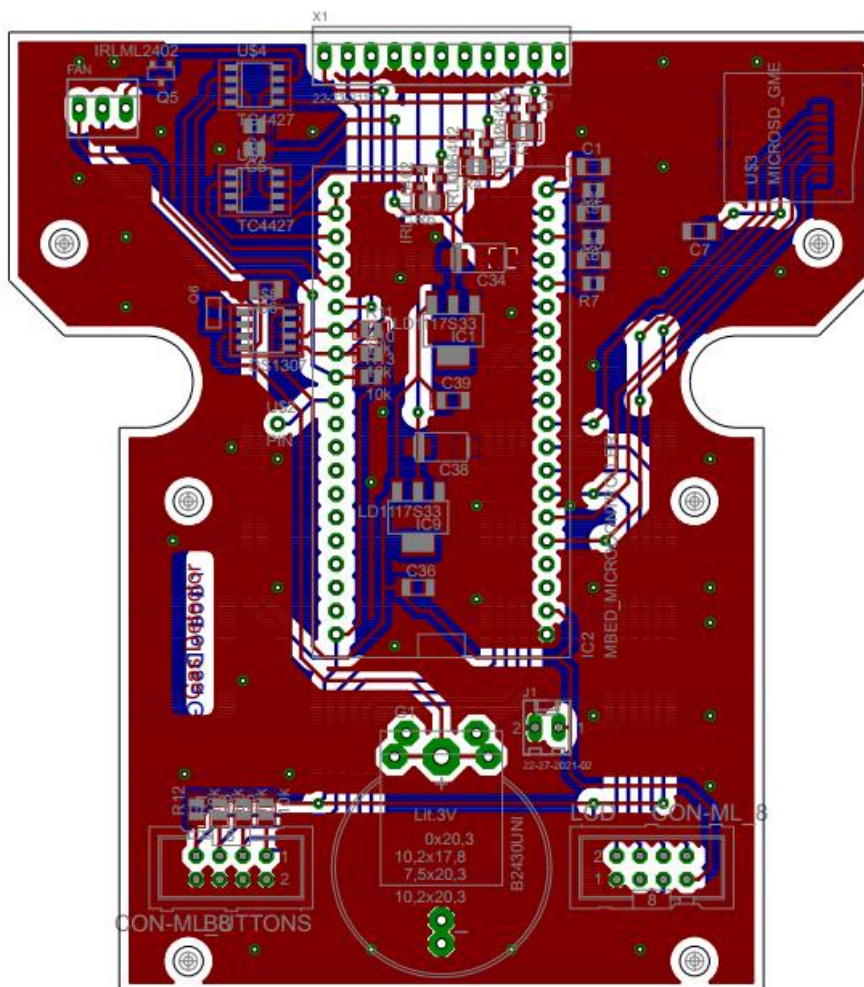
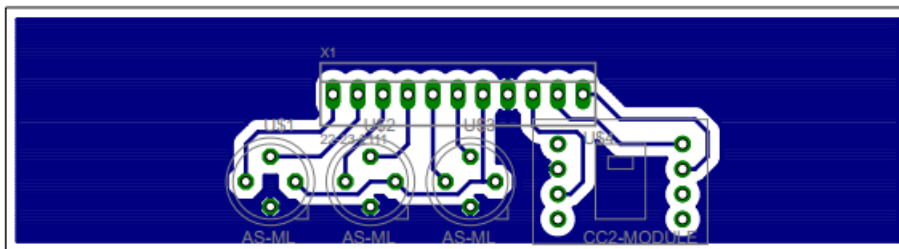
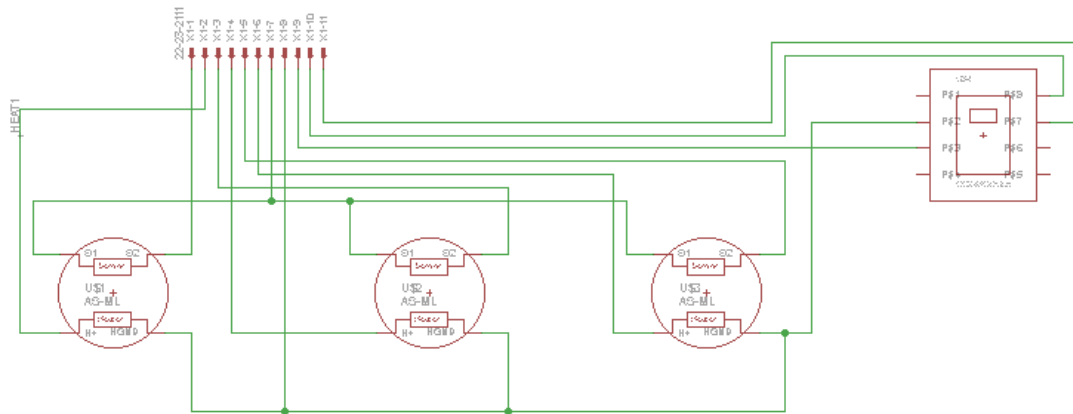
- [9] FIGARO USA INC. *FIGARO: an ISO9001 Company* [online]. [2011] [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.figarosensor.com/>
- [10] HUSÁK CSC., Prof. Ing. Miroslav. ČVUT FEL PRAHA. *13. SENZORY CHEMICKÝCH VELIČIN*. Praha, [2011]. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/prednasky/09%20Chemicke%200senzory.pdf>
- [11] *Specialists in artificial olfaction* [online]. © 2014 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.enose.nl/rd/technology/>
- [12] CARPENTER, Michael A, Sanjay MATHUR a Andrei KOLMAKOV. *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*. Editor Michael A Carpenter, Sanjay Mathur, Andrei Kolmakov. New York: Springer, 2013, xx, 548 s. Integrated analytical systems. ISBN 978-1-4614-5394-9.
- [13] APPLIEDSENSOR GMBH. *Application Note: Control of Heater temperature* [PDF]. 2.0. 18.9.2013, 2 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: info@appliedsensor.com
- [14] APPLIEDSENSOR GMBH. *Application Note: Measurement of Sensor Resistance* [PDF]. 2.0. 18.9.2013, 3 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: info@appliedsensor.com
- [15] APPLIEDSENSOR GMBH. *White Paper: Beyond CO2: Sensing VOCs Indoor Air Protects Health, Saves Energy* [PDF]. © 2009, 7 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: https://www.appliedsensor.com/pdfs/IndoorAirQuality_WhitePaper_0609.pdf

- [16] APPLIEDSENSOR GMBH. *AppliedSensor iAQ Technology in HVAC applications* [PDF]. listopad 2013, 14 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: info@appliedsensor.com
- [17] AN NGO, Kieu, Pascal LAUQUE a Khalifa AGUIR. Identification of toxic gases using steady-state and transient responses of gas sensor array. *Sensors and Materials: S&M0647*. 2006, roč. 18, č. 5, s. 251-260. ISSN 0914-4935. Dostupné z: http://myukk.org/sm_pdf/SM0647.pdf
- [18] GUTIERREZ-OSUNA, Ricardo, H. TROY NAGLE a Susan S. SCHIFFMAN. Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999, č. 61, s. 170-182. ISSN 0914-4935. Dostupné z: http://research.cs.tamu.edu/prism/publications/sab99_gutierrez.pdf
- [19] GE MEASUREMENT & CONTROL. *ChipCap 2®: Application Guide* [PDF]. 916-127 Rev. B. © 2013, 45 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.ge-mcs.com/download/moisture-humidity/916-127B.pdf>
- [20] GE MEASUREMENT & CONTROL. *ChipCap 2™: A Fully Calibrated Humidity and Temperature Sensor* [PDF]. 920-558B. © 2013, 4 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.ge-mcs.com/download/moisture-humidity/920-558B-LR.pdf>
- [21] PEARCE, T.C., S.S. SCHIFFMAN a J.W. GARDNER. *Handbook of machine olfaction: electronic nose technology*. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH, c2003, xxxii, 592 p. ISBN 35-273-0358-8.
- [22] GUTIERREZ-OSUNA, R., A. GUTIERREZ-GALVEZ a N. POWAR. Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors. *Sensors and Actuators B*. 2003, vol. 93, s. 57-66. Dostupné z: http://www.researchgate.net/publication/222577901_Transient_response_anal

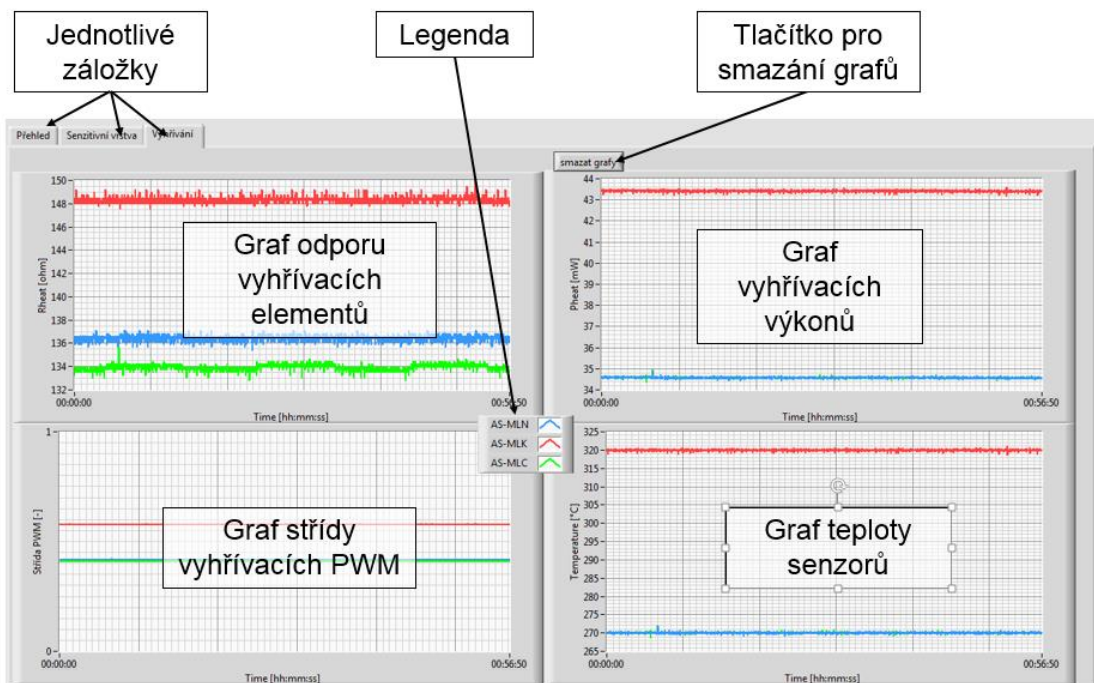
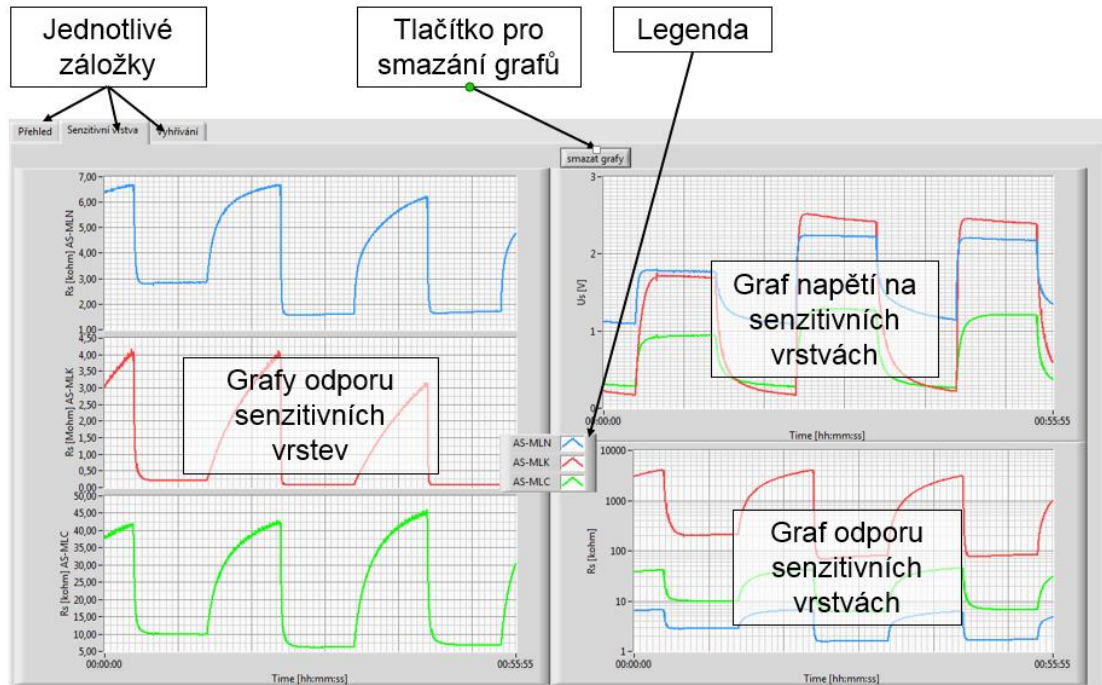
[ysis for temperature-modulated chemoresistors/links/00b7d52335f989bd77000000](#)

- [23] TLV/BEI Resources: ACGIH Guidelines for Industrial Hygienists. AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. *ACGIH - Industrial Hygiene, Environmental, Occupational Health & Safety Resource* [online]. © 2014, 01/30/2008 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://www.acgih.org/TLV/>
- [24] Safety and Health Topics | Permissible Exposure Limits (PELs). OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION, U.S. Department of Labor. *Occupational Safety and Health Administration - Home* [online]. [2014] [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <https://www.osha.gov/dsg/topics/pel/>
- [25] ©NXP. *UM10360: LPC176x/5x User manual* [PDF]. Rev.3.1. 2 April 2014, 849 s. [cit. 2014-12-14]. UM10360. Dostupné z: http://www.nxp.com/documents/user_manual/UM10360.pdf
- [26] FORD, Simon. Nokia LCD Display | mbed. ©ARM LTD. *Mbed | welcome* [online]. ©2014 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://developer.mbed.org/components/Nokia-LCD-Display/>
- [27] KIRKHAM, Andy. DebounceIn | mbed. (C)ARM LTD. *Mbed | welcome* [online]. (c)2014 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://developer.mbed.org/users/AjK/code/DebounceIn/docs/91a2e988ba9d/classDebounceIn.html>
- [28] (C)ARM LTD. *Development Platform for Devices | mbed* [online]. (c)2014 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://developer.mbed.org/>

- [29] MAXIM INTEGRATED PRODUCTS, Inc. *DS1307 64 x 8, Serial, I2C Real-Time Clock* [PDF]. (c) 2008, 14 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://datasheets.maximintegrated.com/en/ds/DS1307.pdf>
- [30] *TC4426/TC4427/TC4428: 1.5A Dual High-Speed Power MOSFET Drivers* [PDF]. 2005-10-31, 20 s. [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/21422D.pdf>
- [31] SD ASSOCIATION C/O GLOBAL INVENTURES, Inc. *Home - SD Association* [online]. (c)2014 [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <https://www.sdcard.org/home/>
- [32] SCHALLER, Emmanuelle, Jacques O. BOSSET a Felix ESCHER. 'Electronic Noses' and Their Application to Food. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. 1998, č. 31, s. 305-316.
- [33] JIBIA, Abdussamad U. a Momoh-Jimoh E. SALAMI. An Appraisal of Gardner Transform-Based Methods of Transient Multiexponential Signal Analysis. *International Journal of Computer Theory and Engineering*. 2012, No.1, s. 10. Dostupné z: <http://www.ijcte.org/papers/420-G1208.pdf>

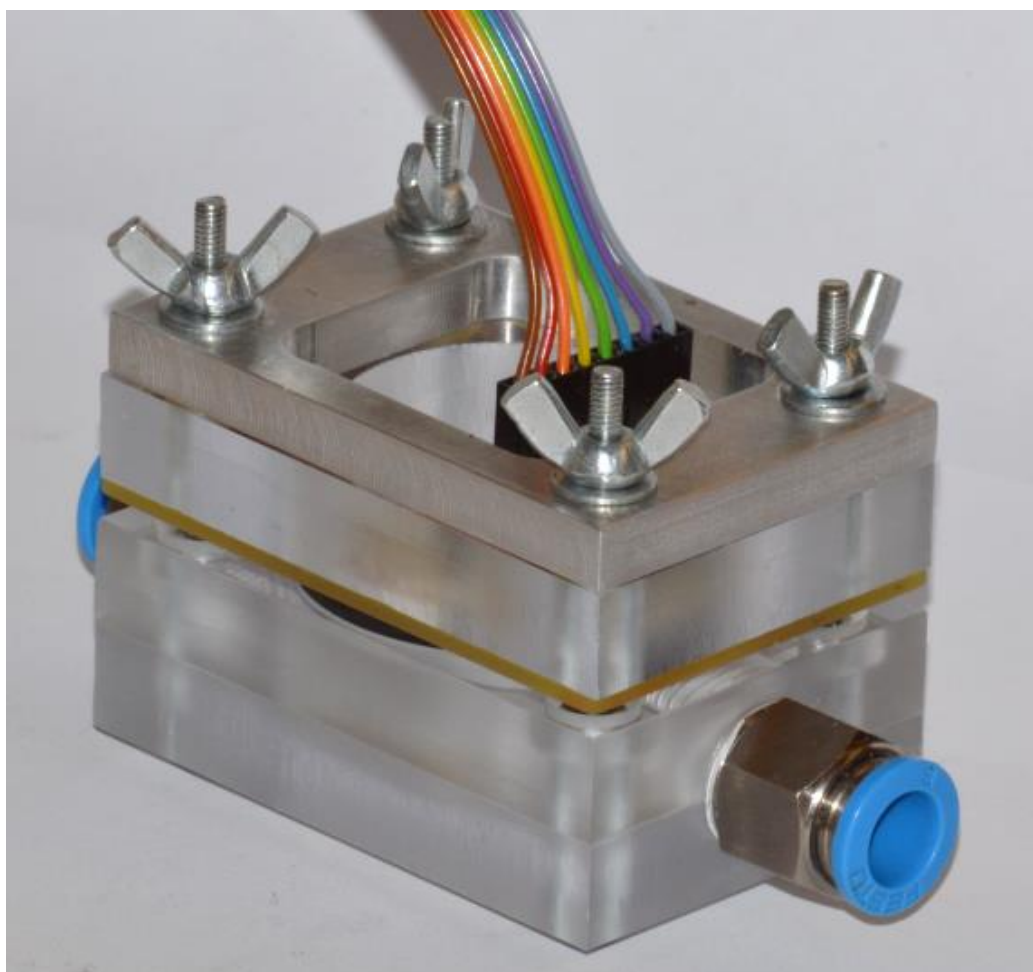
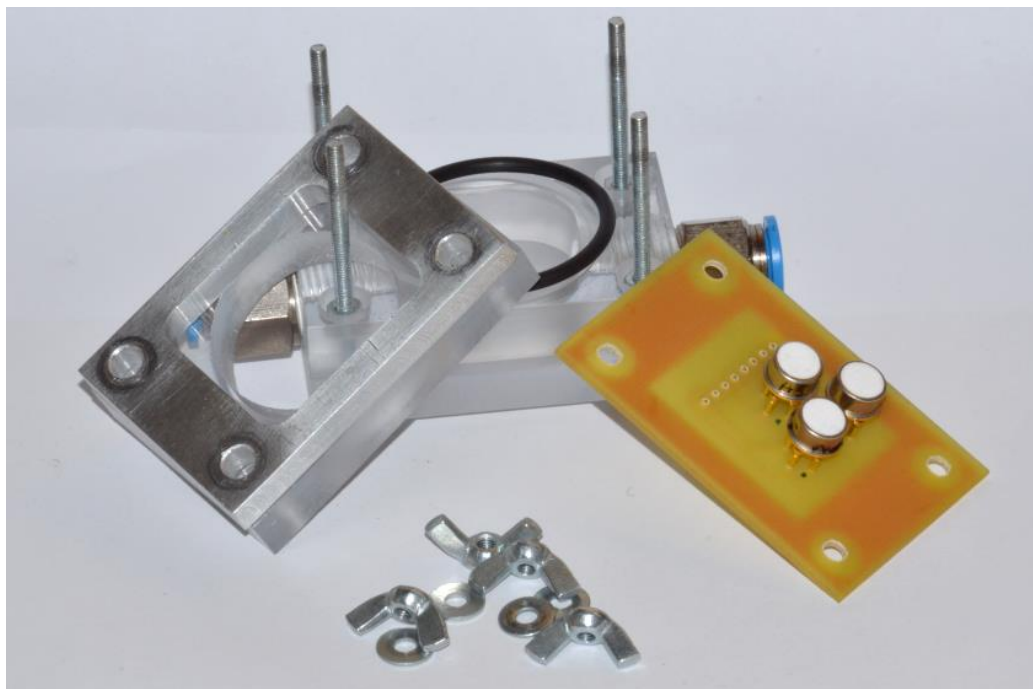


11.2 Popis prostředí vytvořené LabView aplikace

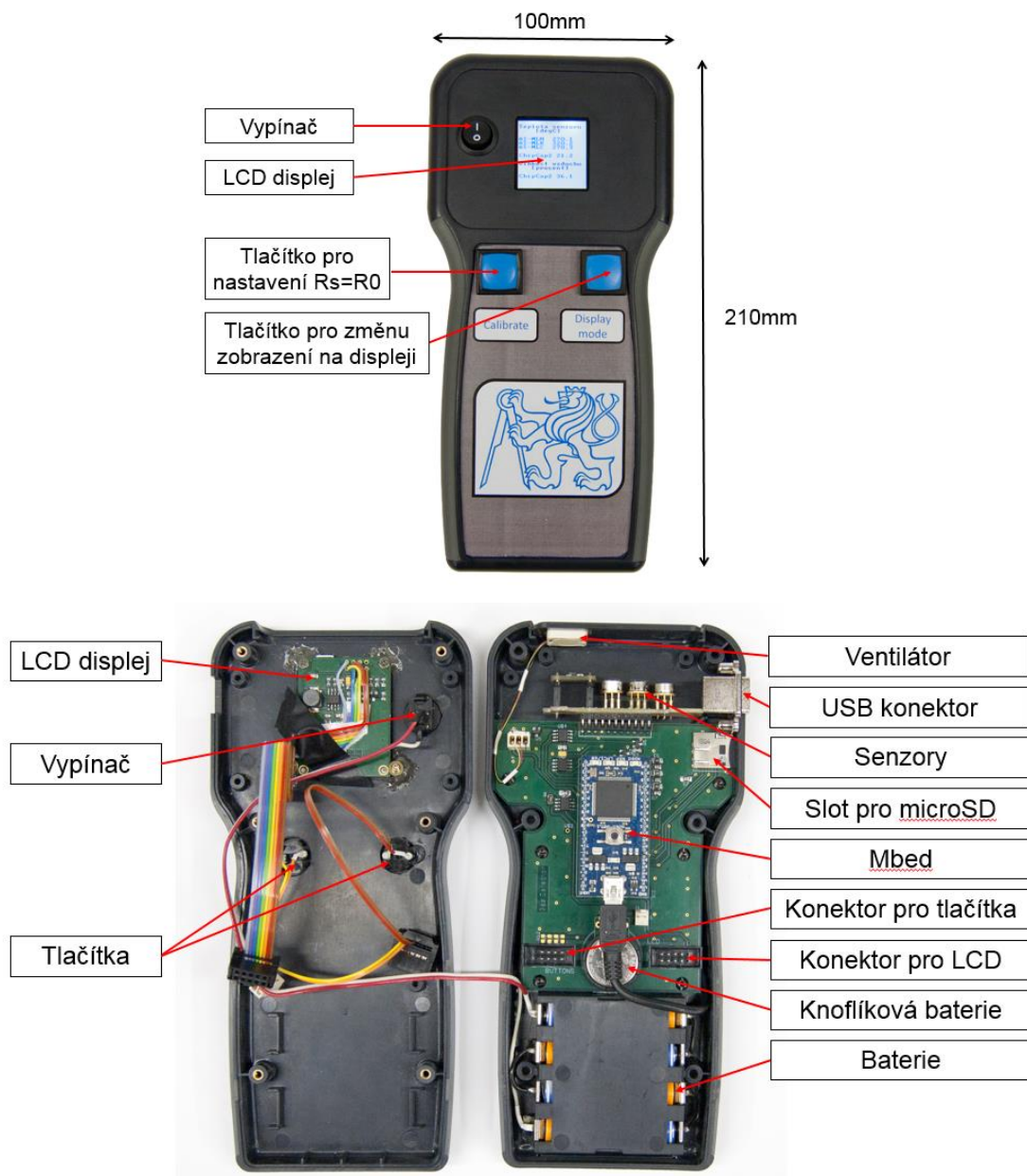




11.4 DPS se senzory pro měření na aparatuře, plynová komůrka



11.5 Fotografie a popis hotového detektoru



11.6 Příložené CD

Příložený kompaktní disk obsahuje

- Elektronická podoba tohoto dokumentu
- Fotografie přístroje (složka Fotografie)
- Návrhy plošných spojů pro program Eagle
- 3D modely pro program VariCAD (složka VariCAD)