

Instrumentace měření emisí

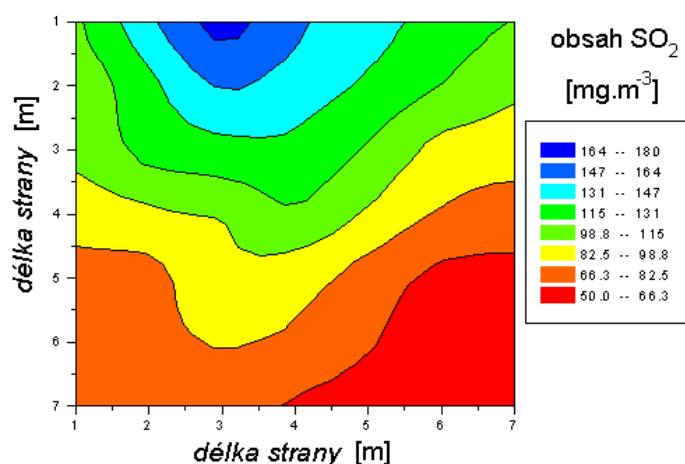
Všeobecně

Hlavním úkolem měření emisí je určení hmotnostního toku znečišťujících látek emitovaných sledovaným zdrojem. Přímé měření hmotnostního toku znečišťujících látek však nelze provést. V praxi se provádí jeho výpočet na základě změřeného průtoku a chemické analýzy odpadního plynu. Postup měření průtoku plynů pro účely měření emisí je obecně známý, potíže spočívají pouze v nalezení vhodného úseku potrubí pro umístění měřicího profilu. Naproti tomu analýza odpadních plynů vyžaduje správnou volbu konkrétní analytické metody. Tato volba je ovlivněna mnoha specifickými, předem neznámými faktory.

Analýza odpadních plynů sestává z klasické posloupnosti:

- odběr vzorku,
- úprava vzorku před analýzou,
- analýza vzorku.

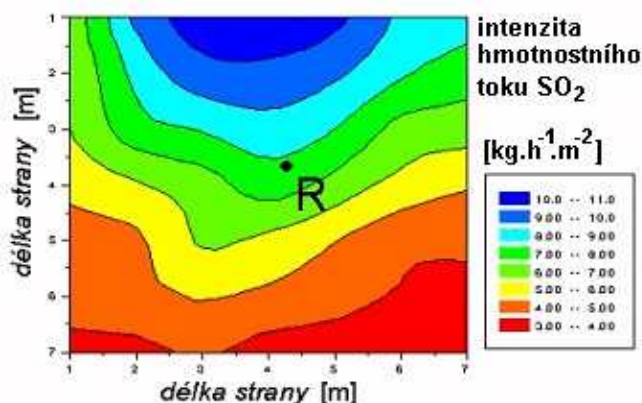
Z hlediska velikosti nejistoty výsledku měření má největší význam právě odběr vzorku. Často se nejistota vzorkování liší od dalších složek celkové nejistoty měření až o několik řádů. Proto je nutné věnovat odběru vzorků maximální pozornost už proto, že opomenutí a nedostatky při odběru vzorků již nelze nijak eliminovat pozdější úpravou či analýzou těchto vzorků. Základním požadavkem odběru vzorku je jeho reprezentativnost. Tato reprezentativnost vzorku je dána mírou, s jakou odebraný vzorek reprezentuje sledovaný odpadní plyn. K objasnění významu požadavku reprezentativnosti lze použít konkrétního příkladu velké tepelné elektrárny spalující černé uhlí. Sledovaným analytem byl oxid siřičitý a vzorkovací průřez byl umístěn na výstupu z odsiřovací jednotky - viz obrázek 1.



Obrázek 1 Hmotnostní koncentrace SO₂ ve výstupním vzorkovacím průřezu odsiřovací jednotky

Z obrázku je zřejmé, že běžně užívaný předpoklad homogenního složení plyné směsi v tomto případě neplatí, obsah analytu v odpadním plynu proudícím zvoleným průřezem je funkcí polohy ústí odběrní sondy. Pro určení střední hmotnostní koncentrace sledovaných analytů by v tomto případě mělo být použito neextraktivního systému s optickou dráhou procházející napříč měřicím profilem (viz část *Neextraktivní metody*). Při jednorázovém

měření emisí se však používají výhradně extraktivní měřicí systémy (popis je uveden v části *Extraktivní metody*), což přináší velké technické problémy spojené s reprezentativním odběrem vzorku jako hlavním předpokladem správnosti výsledků měření emisí. Pokud je průtok odpadního plynu konstantní, pak lze i v případě nehomogenního koncentračního pole analytu ve zvoleném průřezu provést odběr vzorku v jediném bodě průřezu. Poloha tohoto bodu není libovolná, je třeba ji experimentálně určit. Podmínkou správného určení reprezentativního bodu je rovnost tzv. intenzity hmotnostního toku sledované znečišťující látky v tomto bodě a střední průřezové intenzity hmotnostního toku (jedná se o aplikaci zákona zachování hmotnosti jako základního přírodního zákona, jiné postupy vedou k neexistujícímu zákonu „zachování koncentrace“). Poloha reprezentativního bodu vhodného pro umístění jediné vzorkovací sondy je pro výše popsáný případ (emise oxidu siřičitého z odsiřovací jednotky tepelné elektrárny) znázorněna na obrázku 2.



Obrázek 2 Intenzita hmotnostního toku SO_2 – písmeno R označuje reprezentativní vzorkovací bod s intenzitou hmotnostního toku SO_2 $6,2 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$

Pokud se v průběhu měření emisí zdroje s nehomogenním složením odpadního plynu v měřicím průřezu mění i celkový průtok odpadního plynu, pak je nezbytné provést vzorkování současně v několika bodech měřicího průřezu (tzv. *multipoint sampling*). Navíc se musí jednat o tzv. izokinetické vzorkování (jeho provedení pro případ s neměnným celkovým průtokem odpadního plynu je popsáno v ČSN EN 13284-1 a v ČSN ISO 10780). Detailní popis metody *multipoint isokinetic sampling* je mimo informativní charakter této publikace, a proto jej neuvádíme.

Nejvýznamnějším požadavkem určujícím kvalitu odběru vzorku je bezpochyby znalost procesů ovlivňující vlastnosti odpadního plynu a obsah sledovaného souboru analytů. Při studiu těchto procesů je nutné se zaměřit na řadu aspektů :

1. typ procesu určující odběr a analýzu vzorku, jako je například:
 - a) spalovací proces energetických zdrojů - sledování složení spalin (CO , NO_x , SO_2 , O_2 , atd.),
 - b) povrchové úpravy - lakování, tisk, galvanické úpravy, leptání apod. - sledování odpadních plynů (těkavé organické látky, kyselé složky, toxické kovy apod.),
 - c) průmysl silikátů - sledování složení odpadních plynů (např. prach, sloučeniny fluoru, CO , NO_x , atd.),
 - d) procesy v petrochemickém průmyslu - sledování složení odpadních plynů (těkavé organické látky, PAH apod.),

- e) metalurgické procesy, chemické syntézy, zemědělství apod.
2. časová (provozní) charakteristika sledovaného procesu:
- a) ustálený provoz (například odlučovačů organických látek, odsiřovacích zařízení, spalovacích zařízení apod.),
 - b) cyklický provoz (například vsázkových pecí, hořáků, plnění zásobních nádrží apod.),
 - c) náhodný proces (například kupolové pece).
3. možnosti splnění základních požadavků úspěšného odběru vzorků a analýzy:
- a) neměnné podmínky (ustálený provoz stacionárního zdroje),
 - b) typické provozní podmínky sledovaného zdroje emisí,
 - c) dostatečně dlouhé trvání sledovaných procesů (výrobní technologie, pracovního úkonu apod.),
4. procesní podmínky:
- a) trvání sledovaných procesů (pracovní směny, technologické operace apod.),
 - b) složení výchozích materiálů a surovin,
 - c) významné fyzikálně-chemické veličiny ovlivňující sledovaný proces (tlak, teplota, souběžné chemické reakce či fyzikální změny apod.),
 - d) vliv a působení možných zařízení na čištění odpadních plynů, odlučovačů, ventilátorů, konstrukce potrubí apod.

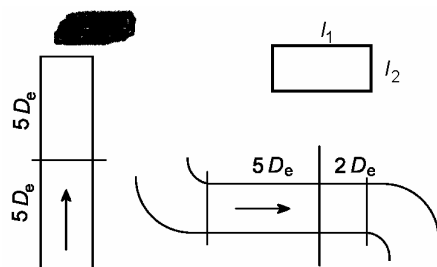
Volba měřicího (vzorkovacího) průřezu

Umístění měřicího (vzorkovacího) průřezu

Při měření emisí znečišťujících látek ze stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší je třeba dbát na legislativně určené podmínky umístění vzorkovacího průřezu v místě, kde před emisí do ovzduší již nedochází ke změně složení odpadního plynu. Jak je zřejmé z obrázků 1 a 2, hmotnostní koncentrace analytu se může výrazně měnit v příčném průřezu potrubí. Nejprve proto musí být ověřena rychlost proudění a složení odpadního plynu v různých bodech tohoto měřicího průřezu tak, aby byla posouzena rovnoměrnost a ustálenost proudění odpadního plynu a koncentračního pole sledovaných analytů. Jestliže předběžná analýza v příčném průřezu odhalí odchylky složení odpadního plynu v rozsahu více než $\pm 15\%$ a není-li k dispozici jiné přijatelné umístění vzorkovacího (měřicího) průřezu, doporučuje se provádět vzorkování ve více bodech. Obvykle je koncentrační pole plyných znečišťujících látek v příčném průřezu potrubí rovnoměrnější v porovnání s koncentračním polem tuhých znečišťujících látek. V řadě případů tak pro stanovení průměrné hmotnostní koncentrace plyné složky postačí jediný vzorkovací (měřicí) bod v celém průřezu komína nebo potrubí. Vzorek plynu může být vyjmut z proudu plynu v blízkosti středu vzorkovacího (měřicího) průřezu umístěného od jedné třetiny do jedné poloviny průměru komína nebo potrubí. V případech, kdy takto nelze dosáhnout dostatečné reprezentativnosti vzorku, při stanovení celkového obsahu tuhých znečišťujících látek nebo při stanovení jejich složení, je třeba provést odběr vzorků ve větším počtu vzorkovacích (měřicích) bodů.

Základním požadavkem na lokalizaci měřicího průřezu je nalezení optimálního místa na trase potrubí, v němž se charakter proudění co nejvíce přibližuje rovnoměrnému ustálenému proudění. Požadavku rovnoměrného proudění (rychlostní pole je symetrické vůči ose potrubí)

nejvíce vyhovují přímé úseky potrubí konstantního průřezu bez hydraulických odporů, pokud možno kruhového průřezu a vertikální orientace. Pro zajištění požadovaného charakteru proudění v rovině měření musí mít tento přímý úsek potrubí délku rovnou přinejmenším sedminásobku hydraulického průměru potrubí. Na tomto přímém úseku potrubí se umístí měřicí průřez ve vzdálenosti pěti hydraulických průměrů od počátku tohoto úseku. Pokud je měřicí průřez umístěn v blízkosti výstupu proudu plynu do atmosféry, má být jeho vzdálenost od konce přímého úseku potrubí také pět hydraulických průměrů, což celkově představuje deset hydraulických průměrů potrubí (ČSN ISO 10780) viz obrázek 3.



Obrázek 3 Schéma umístění vzorkovacího (měřicího) průřezu (ČSN ISO 10780)

Hydraulický (ekvivalentní) průměr potrubí D_e je pro potrubí kruhového průřezu roven vnitřnímu průměru tohoto potrubí, pro potrubí čtyřhranného průřezu se vypočítá ze vztahu :

$$D_e = 2 \cdot \frac{l_1 \cdot l_2}{l_1 + l_2} \quad , \quad (1)$$

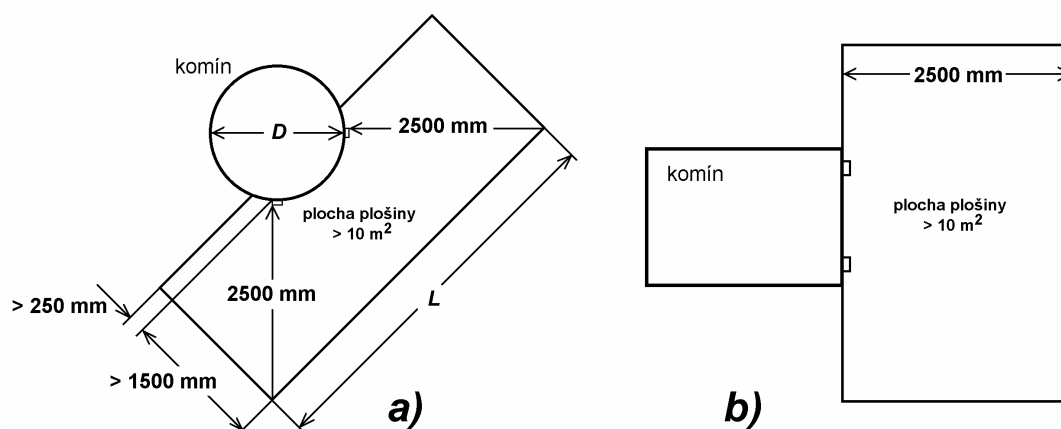
kde l_1 a l_2 představují delší a kratší stranu obdélníkového průřezu potrubí.

Vybavení měřicího stanoviště

Velmi důležitým praktickým problémem při měření emisí je náležité vybavení pracoviště, kde největší roli hraje velikost a umístění vstupních otvorů a konstrukce měřicí plošiny.

Vstupní otvory do potrubí musí umožnit přístup k měřicím (vzorkovacím) bodům. Rozměry otvoru závisí na rozměrech měřicích přístrojů a vzorkovacích sond a mají být dostatečně velké, aby umožňovaly pohodlnou manipulaci.

Pro měření prováděná ve výškách musí být z důvodů bezpečnosti práce zřízena stálá nebo dočasná pracovní plošina - viz obrázek 4.



Obrázek 4 Příklad pracovní plošiny pro potrubí ekvivalentního průměru $D_e \leq 2500$ mm kruhového (a) a čtyřhranného (b) průřezu (ČSN EN 15259)

Uvedená plošina musí splňovat následující požadavky :

- a) musí mít dostatečně velkou plochu, přesahující zpravidla 5 m^2 ;
- b) musí mít nosnost odpovídající bodovému zatížení nejméně 400 kg;
- c) musí být opatřena zábradlím (s vodorovnými tyčemi ve výšce asi 0,5 m a 1 m a svislou okrajovou deskou na úrovni podlahy sahající do výšky asi 0,25 m);
- d) musí být vybavena elektrickými zásuvkami a ostatním elektrickým příslušenstvím, které musí být v případě, že plošina je vystavena povětrnostním vlivům, ve vodovzdorném provedení.

Z praktických důvodů a pro zajištění kvality výsledků musí být pracovní plošina:

- a) umístěna vzhledem k měřicím přírubám takovým způsobem, aby zábradlí nebránilo přístupu použitých částí měřicího zařízení a aby zasunování a vysunování vzorkovacího zařízení (jehož délka pro velké průřezy potrubí přesahuje 4 m) nebránily žádné překážky;
- b) konstruována tak, že před měřicí přírubou musí být minimální prostor délky 2 m nebo délky odpovídající délce vzorkovací sondy (včetně hubice, spojovacího potrubí vzorkovací trati a připojených pouzder filtrů) zvětšené o 1 metr, podle toho, který rozměr je větší, a minimální šířky 2 m.

Měřicí stanoviště musí být opatřeno osvětlením a ventilací. Splněny musí být i další požadavky týkající se přívodu elektrické energie, vody, stlačeného vzduchu apod. Lze požadovat i výtahy nebo zdvihadla pro dopravu součástí měřicího zařízení. Musí být rovněž zajištěna náležitá ochrana pracovníků před povětrnostními vlivy. K tomuto účelu byla vypracována příslušná evropská norma (ČSN EN 15259).

Měření průtoku odpadního plynu

Pro určení průtoku odpadního plynu je nutné znát rozměry potrubí, střední průřezovou rychlost proudícího odpadního plynu, jeho teplotu a tlak (přesněji statický tlak). Měření průtoku plynu v potrubí je posloupností úkonů spočívajících v následujících krocích:

- měření rozměrů potrubí a určení způsobu měření střední průřezové rychlosti;
- měření střední průřezové rychlosti proudění;
- měření teploty a statického tlaku plynu v potrubí;
- výpočet průtoku a nejistoty měření.

Měření rozměrů potrubí

Odpadní plyny mohou být uvolňovány do okolního ovzduší několika způsoby. Zpravidla jsou vedeny potrubím do komína (běžný název konstrukce pro odvod spalin) nebo výduchu (ostatní odpadní plyny). V tomto případě lze provádět měření střední průřezové rychlosti proudění buď v přívodním potrubí nebo v tělese komína či výduchu (pro jednoduchost je budeme označovat stejným názvem *potrubí*) měřením rychlostního pole zvoleného měřicího průřezu.

V některých případech je zdroj emisí opatřen pouze výpustí (velkoplošnou vyústkou), tzn. otvorem v konstrukci zdroje, v němž nelze rychlostní pole určit. V tomto případě se rychlost proudění určuje integrální metodou pomocí různých nástavců (hood) a rozměry výpusti se nezjišťují.

Měření rozměrů potrubí (průměr potrubí kruhového průřezu, délky stran průřezu čtyřhranného tvaru a délky přímých úseků potrubí okolo měřicího průřezu) se provádí běžným způsobem.

Měřicí body v měřicím průřezu

Pro měření rychlostního pole a následný výpočet střední průřezové rychlosti v měřicím průřezu potrubí je nutno určit počet a umístění měřicích bodů v tomto měřicím průřezu. Minimální počet měřicích bodů je určen rozměry měřicího průřezu. Obecně tento počet stoupá s rostoucí plochou průřezu potrubí. Nejmenší počet potřebných měřicích bodů je dán v tabulkách I a II pro potrubí kruhového a čtyřhranného průřezu.

Tabulka 1 Nejmenší počet měřicích bodů pro potrubí kruhového průřezu (ČSN EN 13284-1), (ČSN ISO 10780)

Průřez vzorkovacího průřezu (plochy)	Průměr potrubí	Nejmenší počet vzorkovacích přímk (průměrů)	Nejmenší počet vzorkovacích bodů v průřezu (ploše)
[m ²]	[m]		
< 0,1	< 0,35	-	1
0,1 až 1,0	0,35 až 1,1	2	4
1,0 až 2,0	1,1 až 1,6	2	8
> 2,0	> 1,6	2	nejméně 12 a 4 na 1 m ²

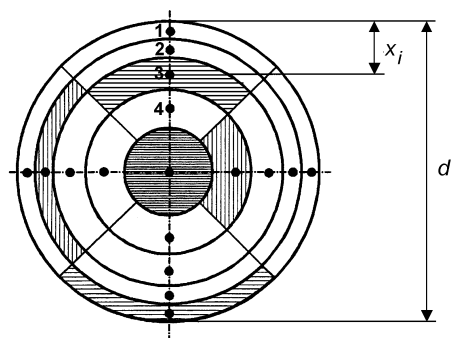
Tabulka 2 Nejmenší počet měřicích bodů pro potrubí čtyřhranného průřezu (ČSN EN 13284-1), (ČSN ISO 10780)

Průřez vzorkovacího průřezu	Nejmenší počet vzorkovacích přímk	Nejmenší počet vzorkovacích bodů
[m ²]		
< 0,1	-	1
0,1 až 1,0	2	4
1,0 až 2,0	3	9
> 2,0	≥ 3	nejméně 12 a 4 na 1 m ² A)

A) Pro velká potrubí zpravidla stačí 20 vzorkovacích bodů.

Plocha měřicího průřezu se dělí na rovnoploché části a rychlost proudění se měří v geometrickém středu každé části. Žádný z měřicích bodů však nesmí ležet ve vzdálenosti od stěny potrubí menší než 2 cm. Pokud se tento případ vyskytne, musí být Prandtlova trubice umístěna 2 cm od stěny potrubí (ČSN ISO 10 780).

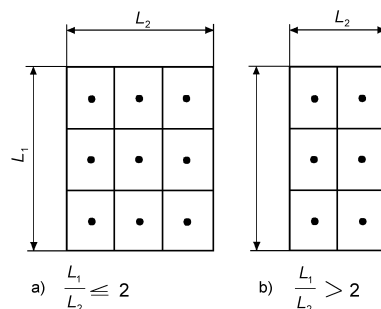
Pro volbu rovnoplochých částí a umístění měřicích bodů v potrubí kruhového průřezu lze použít například tzv. základní metody, kdy jsou vzorkovací body rozmístěny na dvou nebo více vzorkovacích přímkách tak, že uprostřed průřezu potrubí je umístěn jeden bod - viz obrázek 5. Umístění vzorkovacích bodů závisí na jejich počtu. Pro potrubí kruhového průřezu stačí dvě vzorkovací přímky, vzdálenost každého vzorkovacího bodu od stěny potrubí se vypočte postupem uvedeným v příslušné normě (ČSN EN 13284-1), (ČSN ISO 10780).



šrafované části mají stejnou plochu, $d_H > 2 m$

Obrázek 5 Poloha měřicích bodů v potrubí kruhového průřezu - základní metoda (ČSN EN 13284-1), (ČSN ISO 10780)

V případě potrubí čtyřhranného průřezu je vzorkovací průřez rozdělen přímkami rovnoběžnými se stěnami potrubí na rovnoploché části. Vzorkovací bod je vždy uprostřed každé části - viz obrázek 6.



Obrázek 6 Rozmístění měřicích bodů v potrubí čtyřhranného průřezu

Obě strany potrubí čtyřhranného průřezu jsou zpravidla rozděleny na stejný počet částí, což poskytuje plochy stejného tvaru jako potrubí. Počet rovnoplochých částí je pak druhou mocninou čísel 1, 2, 3 atd.

Měření střední průřezové rychlosti proudění

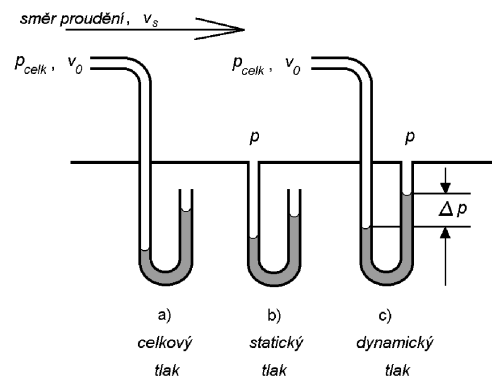
Střední průřezová rychlost se vypočítává z lokálních rychlostí měřených v měřicích bodech měřicího průřezu (ČSN ISO 10780). K měření střední průřezové rychlosti proudění se v praxi používá tří typů měřicích systémů:

- měřidel dynamického tlaku (Prandtlových trubic);
- vrtulkových anemometrů;
- tepelných anemometrů.

Prandtlovy trubice

Prandtlových trubic se pro měření lokálních rychlostí v jednotlivých bodech měřicího průřezu používají již mnohá desetiletí. Těmito trubicemi se měří tlakový rozdíl, který se nazývá diferenční tlak Prandtlovy trubice. Jde o rozdíl mezi celkovým tlakem proudící tekutiny, který zahrnuje i vliv kinetické energie této tekutiny, a statickým tlakem. Statický tlak (p) je definován jako složka celkového tlaku kolmá na směr pohybu proudící tekutiny. Tento tlak

má stejnou hodnotu ve všech bodech měřicího průřezu, a proto jej lze snadno určit například způsobem uvedeným na obrázku 7b).



Obrázek 7 Princip měření Prandtlou trubicí

Celkový tlak zahrnující působení kinetické energie proudící tekutiny, tzn. součet statického a dynamického tlaku, lze změřit manometrickou trubicí, jejíž ústí je kolmé vůči směru proudění v potrubí - viz obrázek 7a). Diferenční tlak Prandtlou trubice lze vypočítat ze vztahu :

$$\Delta p = p_{\text{celk}} - p \quad (2)$$

nebo jej lze určit přímo pomocí diferenčního manometru - viz obrázek 7c). Z Bernoulliovy rovnice (viz dále) lze odvodit jednoduchý vztah pro výpočet rychlosti proudění v_s v bodě měřicího průřezu:

$$v_s = \sqrt{\frac{2 \cdot (p_{\text{celk}} - p)}{\rho}} = \sqrt{\frac{2 \Delta p}{\rho}} \quad (3)$$

kde ρ je hustota plynu. Pro reálná měřidla platí obecná rovnice :

$$v_s = K_{\text{Pt}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (p_{\text{celk}} - p)}{\rho}} = K_{\text{Pt}} \cdot \sqrt{\frac{2 \Delta p}{\rho}} \quad (4)$$

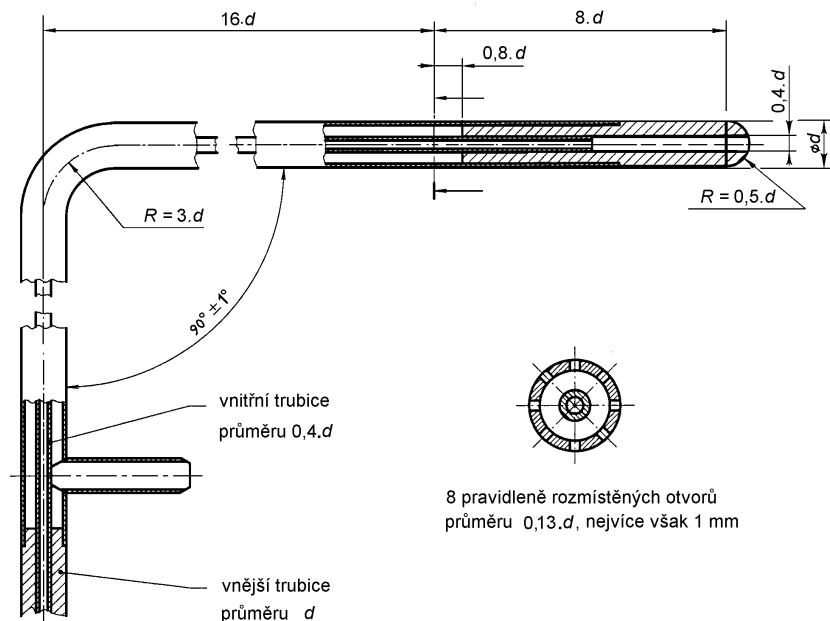
kde koeficient K_{Pt} představuje korekční faktor použité Prandtlou trubice zjištěný její kalibrací.

Prandtlou trubice typu L

Standardní Prandtlou trubice je určena pro měření rychlostí proudění plynu v rozsahu 5 m/s až 50 m/s a nejistotou do 3 %. Pro správné měření je nutné, aby diferenční tlak Prandtlou trubice byl větší než 5 Pa a čelní plocha sondy mířila proti proudu plynu s maximální odchylkou $\pm 10^\circ$. Tato standardní Prandtlou trubice je konstruována ve tvaru písmene L z dvojice koaxiálně vedených koncentrických trubic, z nichž vnitřní slouží ke snímání celkového tlaku a vnější ke snímání statického tlaku - viz obrázek 8. Hlava sondy je opatřena 8 otvory radiálně vedenými vnější trubicí v místě, kde je turbulence způsobená čelní plochou sondy minimální.

Nosná trubka Prandtlou trubice bývá zpravidla opatřena měřítkem nebo posuvnými měrkami, které slouží k usnadnění měření rychlostního profilu potrubí. Trubice Prandtlou sondy se vyrábějí z kvalitní korozivzdorné oceli. Nosná trubka je zpravidla zakončena dvojicí olivek pro snímání tlaku, které jsou situovány tak, aby jejich poloha odpovídala zrcadlovému obrazu hlavy sondy. Přesný popis Prandtlou trubice typu L je obsažen v příloze A normy ISO 3966 (ČSN ISO 3966). Tento typ Prandtlou trubice je oproti typu S méně citlivý na

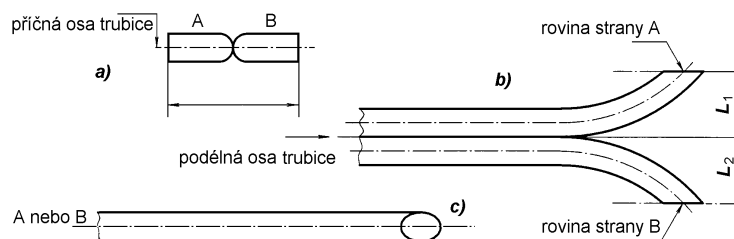
chyby vzniklé nesouosým umístěním trubice v proudu měřeného plynu. Pokud je Prandtlůva trubice typu L umístěna v blízkosti odběrové sondy, může dojít k nepříznivému ovlivnění obou těchto měření. Prandtlůvy trubice a sestavy Prandtlových trubic s odběrovou sondou mají mít v rozsahu rychlostí 5 m/s až 50 m/s nejistotu výsledku měření menší než 3 %.



Obrázek 8 Schéma konstrukce Prandtlůvy trubice - typ L

Prandtlůva trubice typu S

Modifikací Prandtlůvy trubice, která byla vyvinuta s cílem omezit problémy spojené s ucpáváním a zanášením trubic Prandtlůvy trubice typu L je tzv. Prandtlůva trubice typu S (Stausscheibe).

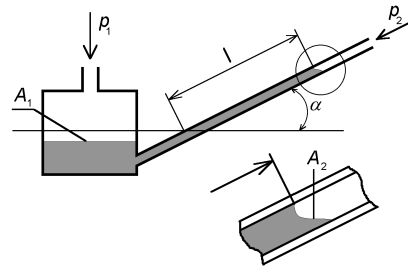


Obrázek 9 Schéma konstrukce Prandtlůvy trubice - typ S

Prandtlůva trubice typu S se velmi často používá při proměřování zděných a vícevrstvých plechových komínů. Její konstrukční schéma je obsaženo v příloze A normy ISO 3966 (ČSN ISO 3966). Pokud trubice splňuje podmínky uvedené na obrázku 9, může být použit kalibrační faktor $K_{Pt} = 0,84 \pm 0,01$. Hlavní výhody tohoto měřidla ve srovnání s trubicí typu L spočívají v tom, že :

- její konstrukce je robustnější,
- prostorově je výhodnější a nevyžaduje tak rozměrné měřicí otvory v konstrukci komína,
- jednodušší tvar se vyznačuje menší náchylností k ucpávání a zanášení,
- Prandtlůvy trubice typu S lze použít v případě, kdy se současně s měřením rychlosti provádí odběr vzorku (například pro stanovení tuhých znečišťujících látek).

K měření diferenčního tlaku slouží hydrostatické a elektrické deformační manometry. Hlavní výhoda hydrostatických tlakoměrů plyne z fyzikálních vlastností plynu a tlakoměrné tekutiny. Spočívá v relativní stabilitě odezvy těchto tlakoměrů, která je zvláště významná v případě měření tlaku v dynamických systémech, v nichž se vyskytuje proudění s výraznou časovou fluktuací. Klasickým měřidlem tohoto typu je tzv. U-trubice naplněná vhodnou tlakoměrnou kapalinou nízké hustoty, viskozity, povrchového napětí a tenze par. Existuje celá řada konstrukčních provedení tohoto přístroje. Při měření emisí se často používají manometry se šikmým ramenem (tzv. mikromanometry), a to buď U-manometry s pevným skloněným ramenem (Krellův tahoměr) nebo U-manometry s nastavitelným sklonem ramene. Princip mikromanometru je uveden na obrázku 10.



Obrázek 10 Princip Krellova tahoměru

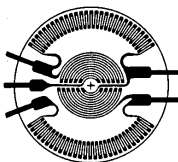
Diferenční tlak Δp je dán vztahem :

$$\Delta p = p_2 - p_1 = (\rho_2 - \rho_1) \cdot g \cdot l \cdot \left(\frac{A_2}{A_1} + \sin \alpha \right) , \quad (5)$$

- kde :
- p_1 je statický tlak v potrubí,
 - p_2 je zpravidla atmosférický tlak vzduchu,
 - g je tíhové zrychlení,
 - l je délka sloupce tlakoměrné kapaliny v šikmém rameni,
 - A_1 je plocha průřezu menisku tlakoměrné kapaliny v nádobce,
 - A_2 je plocha průřezu menisku tlakoměrné kapaliny v šikmém rameni,
 - α úhel sklonu šikmého ramene,
 - ρ_1 hustota plynu v potrubí,
 - ρ_2 hustota tlakoměrné kapaliny.

Při dostatečně malém poměru velikostí ploch průřezu menisku tlakoměrné kapaliny v nádobce a šikmém rameni mikromanometru, tj. platí-li podmínka $A_2/A_1 \leq 400$, lze změnu velikosti průřezu menisku tlakoměrné kapaliny v šikmém rameni zanedbat a odečítat pouze změnu délky sloupce tlakoměrné kapaliny v šikmém rameni. Hodnota výrazu $\left(\frac{A_2}{A_1} + \sin \alpha \right)$ se udává pro různé úhly sklonu ramene mikromanometru.

V současnosti se pro měření diferenčního tlaku prosazují elektrické deformační manometry různých konstrukcí (monolitické integrované, tenkovrstvové apod.) založené na snímání elektrických veličin indukovaných působením tlaku na tranzistorové senzory. Ideálním tenzometrem pro membrány je fóliová rozeta (viz obrázek 11) se dvěma senzory na okraji pro radiální a dvěma uprostřed pro tangenciální složku napětí.



Obrázek 11 Fóliová rozeta diferenčního membránového manometru

S ohledem na přednostní účel měření diferenčního tlaku, tzn. určení rychlosti proudění plynu uzavřeným profilem, může být měření diferenčního tlaku zatíženo nejistotou maximálně ± 5 Pa.

Vrtulkové anemometry

Princip měření je založen na skutečnosti, že vrtulka anemometru se otáčí rychlostí úměrnou rychlosti proudění plynu, v němž je umístěna. Tato rychlost otáčení je téměř nezávislá na hustotě, tlaku a teplotě proudícího plynu. Pro rychlost proudění odpadního plynu platí vztah:

$$v = a \cdot f + b \quad , \quad (6)$$

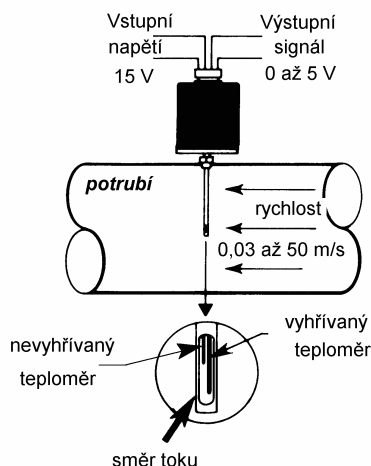
kde a , b jsou konstanty měřidla (zjišťují se kalibrací měřidla) a f je frekvence otáčení vrtulky. Konstanta b se někdy nazývá *skluz* a vyjadřuje skutečnost, že z technických důvodů nelze měřit rychlosti proudění blízké nule (typická hodnota 0,2 m/s až 0,4 m/s). Za optimálních podmínek je celková nejistota měření rychlosti proudění odpadních plynů vrtulkovými anemometry menší než 5 %.



Obrázek 12 Typy vrtulkových anemometrů používaných při měření emisí

Tepelné anemometry

Anemometr uvedený na obrázku 13 je tvořen dvojicí platinových teploměrů. První ve směru proudění měří teplotu proudícího plynu, druhý je vyhříván tak, aby byl udržován konstantní teplotní rozdíl mezi oběma teploměry.



Obrázek 13 Schéma konstrukce tepelného anemometru

Pro závislost elektrického příkonu P vyhřívavého teploměru na rychlosti proudění plynu v byl odvozen vztah :

$$P = k_1 \sqrt{v} + k_2 , \quad (7)$$

kde konstanty k_1 a k_2 se určují kalibrací a zahrnují vliv teplotního rozdílu, rozměrů měřidla a látkových i stavových veličin tekutiny (tepelné vodivosti, tepelné kapacity a hustoty). Výhodou tepelných průtokoměrů je jejich robustnost, lze jich použít i za vysokých teplot a tlaků a v korozivním prostředí. Nevýhodou je nutnost kalibrace pro odpadní plyny, jejichž matrice se výrazně liší od matrice vzduchu (základní kalibrační funkce dodávaná výrobcem platí pro vzduch)

Tyto průtokoměry jsou díky mechanickým vlastnostem oblíbeny v technické praxi, kde se především využívá možnosti získat výsledek přímo jako hmotnostní tok. Z tohoto důvodu jsou často nazývány "hmotnostními" průtokoměry, přestože bezprostřední veličinou vyvolávající odezvu měřidla není transport hmoty, ale proudění tepla.

Za optimálních podmínek je celková nejistota měření rychlosti proudění odpadních plynů tepelnými anemometry menší než 7 %.

Měření teploty a statického tlaku odpadního plynu

Teplota odpadního plynu se bez ohledu na velikost plochy vzorkovacího (měřicího) průřezu a specifické podmínky měří v jediném bodě. Teplota v potrubí se měří běžnými rtuťovými teploměry, termočlánky nebo odporovými teploměry. K měření lze s výhodou použít spojení termočlánku a Prandtlovy trubice, jak je uvedeno dále. Podobně jako při měření statického tlaku je třeba dbát na to, aby vstupní otvor, kterým teploměrná sonda prochází, byl pečlivě utěsněn, aby nedocházelo ke zkreslení výsledku měření.

Měření teploty plynu ve vzorkovacím (měřicím) průřezu se provádí periodicky v intervalech, které závisí na kolísání teploty a na provozních podmínkách zdroje. Jsou-li tyto podmínky ustálené a kolísání termodynamické teploty v jednotlivých bodech nepřesahuje průměrnou teplotu plynu o více jak ± 5 %, postačuje zpravidla určení teploty na začátku a na konci vzorkovací periody. Jinak je třeba změnit umístění vzorkovacího (měřicího) průřezu nebo měřit teplotu v určeném vzorkovacím intervalu kontinuálně nebo periodicky v intervalech určených vzorkovacími intervaly použitých analyzátorů.

Měření statického tlaku v uzavřeném profilu se provádí přímou metodou s využitím absolutních tlakoměrů, které jsou s výjimkou Toricelliho trubice prakticky shodné s přístroji na měření atmosférického tlaku. Častěji používaná nepřímá metoda je založena na měření barometrického tlaku a přetlaku v potrubí vůči atmosféře. K tomuto účelu se používají diferenční manometry, kdy se jeden z tlakových vstupů tohoto manometru připojí k otvoru pro měření statického tlaku v potrubí a druhý se vystaví působení barometrického tlaku.

Odběr vzorku

Odběr vzorku pro analýzu lze provést několika způsoby. Volba metody je určena cílem analýzy a technickými možnostmi. Podle způsobu nakládání s odpadním plynem rozeznáváme extraktivní a neextraktivní metody analýzy. Extraktivní metoda spočívá v odběru reprezentativní části sledovaného odpadního plynu (vzorku) s použitím technických prostředků spojených například v různých vzorkovacích tratích. Při použití neextraktivní metody se měření provádí *in situ*, tzn. bez odběru či zásahu do sledovaného odpadního plynu.

Při použití kterékoliv z uvedených dvou metod přichází analyzovaný odpadní plyn do styku s více či méně složitým vzorkovacím a měřicím systémem. Je třeba věnovat náležitou pozornost zachování reprezentativnosti a celistvosti vzorku správnou volbou přístrojů a jejich umístění, vhodným zahříváním, sušením, vyloučením ztrát analytu netěsnostmi nebo fyzikálními změnami či chemickými reakcemi ve sledovaném odpadním plynu. Na celistvost vzorku mohou působit i ostatní faktory, jako jsou koroze, synergie, reakce se součástmi vzorkovací tratě, rozklad a sorpční jevy. Volba vhodného konstrukčního materiálu je proto velmi důležitou součástí navrhované vzorkovací tratě. Vhodné konstrukční materiály musí splňovat tři kritéria :

- a) materiál musí mít dostatečnou chemickou odolnost vůči korozivním složkám vzorku,
- b) materiály nesmí podléhat nadměrným interakcím (reakce, absorpce, adsorpce) se vzorkovanými plyny,
- c) materiály používané v blízkosti kouřovodu nebo v kouřovodu musí být dostatečně teplotně odolné.

Korozivními látky vyskytujícími se ve sledovaných odpadních plynech jsou obvykle oxidy dusíku, oxid siřičitý, zředěná kyselina dusičná, chlorovodík, zředěná nebo koncentrovaná kyselina sírová (hydratovaný oxid sírový nebo kyselá mlha). V tabulce III jsou shrnuty údaje o chemické odolnosti různých materiálů používaných v běžných měřicích systémech. Některé z běžně dostupných materiálů, jako je například silikonová pryž, jsou pro použití v analýze ovzduší naprosto nevhodné z důvodů jejich propustnosti. Všechny materiály uvedené v tabulce jsou hodnoceny při pokojové teplotě a mohou být značně méně odolné při vyšších teplotách. Z uvedených kovů jsou nejodolnější titan a korozivzdorná ocel. Křemenné a borosilikátové sklo a polytetrafluorethen (PTFE) jsou dobře odolné vůči všem složkám vzorkovaného plynu, stejně jako polyvinylchlorid (PVC) (s výjimkou koncentrované kyseliny dusičné, jejíž přítomnost však není při vzorkování očekávána). Polyethen a polypropen vykazují téměř stejnou chemickou odolnost a jejich použití je přijatelné tam, kde nedochází ke styku s koncentrovanou kyselinou dusičnou (kyselá mlha při výrobě kyseliny sírové). Polyamid je materiál se zjevně omezenou použitelností ve vzorkovacím systému.

Tabulka 3 Chemická odolnost vybrané skupiny materiálů

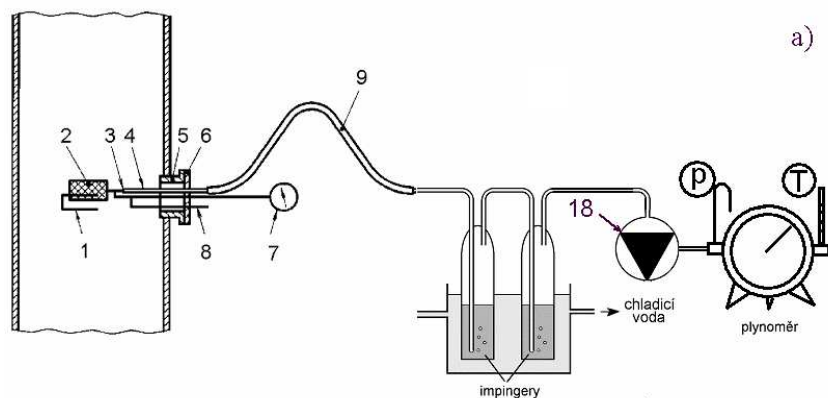
Materiál	Vystavení účinkům	
	suchého plynu	kapiček roztoků minerálních kyselin
		zředěné

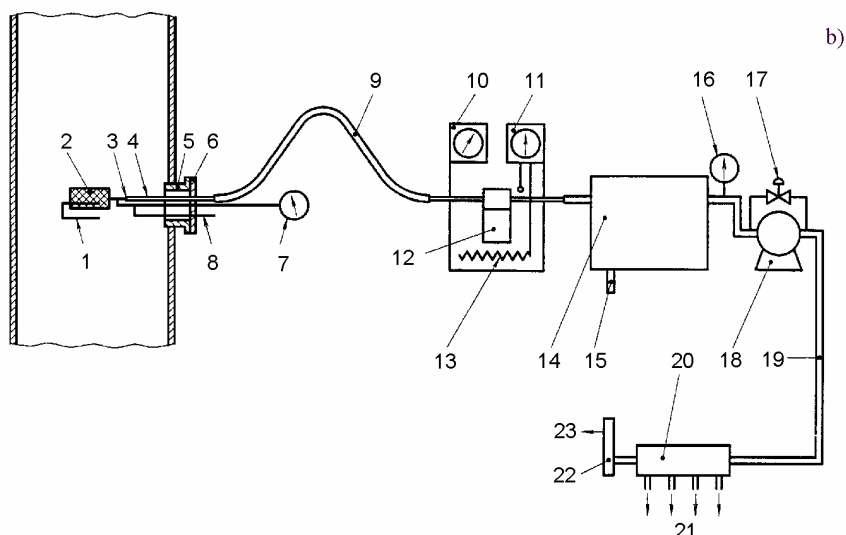
	SO ₂	NO ₂	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	H ₂ SO ₄
korozivzdorná ocel	U	U	U	N	U	N
titan	U	U	U	U	U	U
hliník	U	-	U (0,127 - 0,508)	S (0,127 - 0,508)	N (>1,27)	N (>1,27)
borosilikátové sklo	U	U	U (<0,127)	U (<0,127)	U (>0,127)	U (>0,127)
křemenné sklo	U	U	U	U	U	U
polytetrafluorethen	U	U	U	U	U	U
PVC	U	U	U	S	N	U nebo S
technická pryž	U	U	U	U	S nebo N	S nebo N
polyethen	U	U	U nebo S	U	N	S nebo N
polypropen	U	U	U	U	N	S nebo N
polyamid	-	U	U	N	N	N
U uspokojivá N neuspokojivá S sporná	Údaje uvedené v závorkách představují korozní rychlosti v mm za rok					

Extraktivní metody

Extraktivní metody analýzy, tj. metody založené na odběru vzorků, jsou z objektivních důvodů v praxi nejrozšířenější a v případě použití manuálních metod analýzy takřka výlučné. Zařízení umožňující odběr vzorku se v analýze ovzduší obvykle nazývá vzorkovací trasa nebo vzorkovací trať. Její konstrukce je dána předmětem a cílem analýzy, technickými možnostmi a zkušenostmi pracovníků.

Příklad vzorkovací tratě určené pro extraktivní analýzu s využitím manuálních metod stanovení je uveden na obrázku 14a) a obdobná trať určená pro použití analyzátorů pro *on-line* analýzu je uveden na obrázku 14b).





- | | | | |
|----|---|----|------------------------------------|
| 1 | usměrňovač toku | 13 | topné těleso |
| 2 | vstupní filtr | 14 | chladnička |
| 3 | T – kus | 15 | odvod vody |
| 4 | sonda | 16 | vakuometr |
| 5 | průchodka (příruba) | 17 | obtokový ventil |
| 6 | uzávěr | 18 | čerpadlo |
| 7 | tlakoměr | 19 | vzorkovací trať (vyhřívána) |
| 8 | přívod nulovacího a kalibračního plynu | 20 | rozvodné potrubí |
| 9 | vyhřívána vzorkovací trať | 21 | přívod k analyzátorům (absorbérům) |
| 10 | teplotní regulátor potrubí | 22 | měřidlo průtoku vzorku (rotametr) |
| 11 | teplotní regulátor jednotky úpravy vzorku | 23 | odplyn |
| 12 | filtr | | |
- Pozn. Volitelné součásti jsou psány kurzívou*

Obrázek 14 Příklad vzorkovací tratě pro extraktivní analýzu a systém úpravy vzorku (ISO 10396) manuálními metodami (a) a *on-line* metodami (b)

Pokyny k odběru vzorků plyných složek odpadních plynů jsou uvedeny i v technických normách (ČSN ISO 10396). Správná funkce vzorkovací tratě je podmíněna některými významnými součástmi, které jsou diskutovány v dalších částech.

Primární filtr (pos. 2 na obrázku 14) je určen k zachycení tuhých částic aerosolů při stanovení plyných složek vzorkovaného odpadního plynu. Těleso filtru se zhotovuje nejčastěji z korozi-vzdorné oceli, křemenného či borosilikátového skla, keramiky nebo jiného vhodného materiálu. Primární filtr může být umístěn na začátku vzorkovací tratě nebo přímo ve vstupním otvoru odběrové sondy. Je-li filtr umístěn ve vstupním otvoru odběrové sondy, bývá někdy opatřen stínicí deskou (usměrňovačem toku), která brání hromadění částic na vstupní hraně filtru, která zabraňuje jeho ucpaní. Je třeba věnovat náležitou pozornost prevenci kontaminace filtru tuhými a kapalnými částicemi, které po kondenzaci a reakci s plynem mohou být zdrojem chybných výsledků.

Sekundární filtr (pos. 12 na obrázku 14) je potřebný pro odstraňování zbylých tuhých částic, aby chránil čerpadlo a analyzátor. Filtr je ve vzorkovací trati zařazen bezprostředně za přívodním potrubím ve směru proudění plynu. Doporučuje se filtr, který zachycuje částice s hydraulickým průměrem větším než 1 μm. Vhodnými materiály jsou PTFE nebo borosilikátové sklo. Velikost filtru se určí z požadovaného průtoku vzorku a z údajů výrobce o přípustné velikosti průtoku na jednotku plochy filtru zajišťující požadovanou účinnost zachytu pevných částic. Rovněž tento filtr má být vyhříván na teplotu minimálně 15°C nad rosným bodem vodní páry nebo minerálních kyselin přítomných ve vzorkovaném odpadním

plynu. Sekundárním filtrem může být také nevyhříváný filtr. V tomto případě musí být tento filtr zařazen bezprostředně za přístroj na odstranění vodní páry (chladič).

Sonda (pos. 4 na obrázku 14) je částí vzorkovací trati odvádějící odebraný vzorek analyzovaného plynu vně potrubí. Zároveň slouží jako nosič primárního filtru a ostatních částí vzorkovací trati umístěných v potrubí. Vzhledem k mechanické pevnosti se pro vzorkování plynů nejčastěji používá kovových sond vyrobených zpravidla z korozivzdorné oceli nebo titanu, které mohou být používány do 900°C. Sonda musí být vyhřívána, Jestliže by mohlo docházet ke kondenzaci, musí být sonda vyhřívána. V případě, kdy jsou vzorkovány velmi horké plyny, musí být sonda chlazena vzduchem nebo vodním pláštěm. Je-li kovová sonda používána ve výbušném prostředí, musí být bezpečně uzemněna. Žárovzdorné sondy se většinou vyrábějí z křemenného skla a korundu. Jsou křehké a za vysokých teplot se mohou deformovat. Vlivem tepelného šoku u nich (s výjimkou křemene) může docházet k lomu. Borosilikátové skleněné sondy odolávají teplotám do 500°C a sondy z křemenného skla do 1 050°C.

Vyhřívání vzorkovací potrubí (pos. 9 na obrázku 14) se vyrábějí z korozivzdorné oceli nebo polytetrafluorethenu (PTFE). Průměr potrubí má odpovídat stanovenému průtoku, který zajistí dostatečný přívod do analyzátoru s ohledem na délku vzorkovací tratě a tlakové charakteristiky použitého vzorkovacího čerpadla, nesmí však být menší než 4 mm. Vyhřívání potrubí se vyrábějí ve dvou modifikacích, a to pro stálé měřicí systémy a přenosné vzorkovací systémy. Tomuto rozdělení obvykle odpovídá i konstrukce vzorkovací trasy. Přenosná vyhřívání potrubí jsou zpravidla konstruována tak, aby se vlastní potrubí (nejčastěji z PTFE) mohlo kdykoli vyjmout z vytápěného pouzdra, provést jeho kontrola a čištění, případně i výměna. Stálá potrubí bývají zase zpravidla nerozebíratelné konstrukce a vnitřní potrubí je vyrobeno nejčastěji z korozivzdorné oceli. Účelu potrubí je přizpůsobeno i provedení pláště topného systému. Vzorkovací trať musí být temperována na teplotu nejméně 15°C nad rosným bodem vodní páry nebo minerálních kyselin přítomných ve vzorkovaném plynu. Tato teplota musí být kontrolována. K regulaci teploty slouží systém samostatných regulačních jednotek, které se vkládají do vzorkovací trasy v určitých délkových intervalech (obvykle 10 m). Aby se zmenšila doba zdržení ve vzorkovací trati a riziko fyzikálně-chemických přeměn vzorku, nastavuje se průtok vzorkovaného plynu větší, než je průtok požadovaný pro použité analytické zařízení. Jen část vzorku je pak analyzována a přebytečný objem vzorku se odvádí pomocí obtokového ventilu. Někdy je nutné vyhřívání i toto transportní potrubí, aby se zabránilo kondenzaci. Za určitých podmínek je možné uskutečnit dopravu vzorkovaného plynu i nevyhříváním potrubím. Jedná se zpravidla o případy, kdy v analytické matici nejsou přítomny organické složky, obsah vodní páry odpovídá atmosférickým podmínkám a teplota okolí je nad teplotou rosného bodu. K dopravě vzorkovaného plynu lze za těchto podmínek použít hadice a potrubí z PTFE, korozivzdorné oceli, polyethenu a polypropenu s velkou hustotou zesílení (HD polymery) a kvalitního PVC. Zásadně se nepoužívají hadice ze silikonového kaučuku, pryžové potravinářské hadice impregnované parafinem a hadice vyrobené z materiálů, které by mohly reagovat z některou složkou vzorkovaného plynu.

K odstraňování vodní páry se používá buď metody kondenzační (pos. 14 na obrázku 14) nebo metody permeačního sušení nebo kombinace obou. Použití sušicích materiálů je výjimečně přípustné potud, pokud neovlivňuje obsah analytů a ostatních složek odpadního plynu. Každá z uvedených metod má svoje výhody a při volbě optimální metody se musí brát v úvahu následující faktory:

- a) je-li použita kondenzační metoda, musí být zajištěn odvod kondenzátu z chladicího boxu,
- b) je-li použita metoda permeačního sušení, polovina permeační trubice (mokrý část) má být zahřívána na teplotu nejméně 15°C nad rosným bodem sledované plynné směsi. Jestliže je

ve vzorkovaném plynu přítomna nějaká z minerálních kyselin, je nezbytné vzít v úvahu rovněž rosný bod této kyseliny. Musí být dodrženo doporučení výrobce týkající se množství proplachového vzduchu,

- c) ke snížení obsahu vodní páry na požadovanou úroveň lze použít i ředění vzorkovaného plynu.

K odběru reprezentativního vzorku odpadního plynu ze sledované části potrubí se používá **vzorkovacího plynotěsného čerpadla** (pos. 18 na obrázku 14). Může to být membránové čerpadlo, kovové vlnovcové čerpadlo, čerpadlo pístové nebo některý jiný typ čerpadla. Čerpadlo musí být vyrobeno z korozivzdorného materiálu a jeho výkon musí být takový, aby mohlo dodávat všem analyzátorům požadované průtoky s 10 % přebytkem. Obtokový ventil se umísťuje za čerpadlem tak, aby umožnil regulaci průtoku. Tento ventil prodlužuje životnost čerpadla, používá-li se čerpadlo často při nižších průtocích.

Rozvodné potrubí, vzorkovací potrubí analyzátoru a ostatní části vzorkovací tratě spojené s analyzátozem nebo například se systémem absorbérů musí být vyrobeny z vhodného materiálu a musí mít odpovídající velikost tak, aby vyhovovaly požadavkům připojených zařízení. Vyhřívání této části potrubí vzorkovací tratě je požadováno pouze tehdy, napájí-li se připojené analyzátory vlhkým plynem, a to v závislosti na tom, zda je použito techniky kondenzace nebo zředování. Také v některých případech, kdy se vzorkují horké plyny, se vyžaduje vyhřívání této části trati s cílem zabránit kondenzaci vlhkosti před vstupem vzorkovaného plynu do kondensátoru. Je-li k čištění vstupního filtru odběrové sondy použito zpětného proplachu, musí být před systémem úpravy vzorkovaného plynu zařazen tlakový regulační ventil, který má chránit zařízení před poškozením. Pro rozvodné potrubí (pos. 20 na obrázku 14) platí stejné požadavky jako pro vzorkovací potrubí. Rozvodné potrubí musí být opatřené samostatným výstupem pro každý analyzátor. Musí mít dostatečně velký průřez, aby vyhovovalo požadovaným hodnotám průtoku vzorkovaného plynu určeného pro všechna zařízení. Současně by mělo mít co nejmenší vnitřní objem, aby se doba zdržení omezila na nezbytné minimum. Odplyny, tj. přebytečná část vzorkovaného plynu, musí být bezpečně odváděny mimo stanoviště s analyzátozem a obsluhou.

Na sacím potrubí vzorkovacího čerpadla může být někdy instalován **vakuometr** (pos. 16 na obrázku 14) o rozsahu 0 kPa až 100 kPa. Tento vakuometr poskytuje údaje o správné funkci čerpadla a indikuje případné netěsnosti nebo ucpávání vyžadující výměnu nebo vyčištění filtru. Místo vakuometru se někdy používá průtokoměr s výstražným systémem, který je zařazen ve vzorkovací trati před analyzátozem, kde sleduje průtok plynu. Je nezbytné zajistit dostatečný tlak používaného referenčního materiálu (kalibračního plynu) tak, aby poskytoval dostatečný průtok pro všechny použité přístroje. Příslušná hodnota průtoku tohoto plynu má být podobná hodnotě použité během kontinuální analýzy vzorku. Pozornost má být věnována zamezení nadměrného zvýšení tlaku v analyzátozem.

Měření proteklého objemu je jedním z nejdůležitějších měření procesního inženýrství. Podle způsobu měření se měření proteklého objemu provádí přímo použitím plynoměrů (membránový, bubnový, lopatkový, ultrazvukový), nebo nepřímou metodou (např. měřením průtoku tekutiny a řešením vztahu $V = \int q_v d\tau$).

Membránový plynoměr (někdy nesprávně označovaný suchý plynoměr) je v praxi nejrozšířenějším typem měřidla proteklého objemu. Jejich nízká cena, robustní konstrukce, provozní spolehlivost, nenáročnost a vcelku uspokojujivá správnost (nejistota zpravidla nepřesahuje $\pm 1\%$) z nich činí nejvhodnější měřidla pro terénní měření. Tyto plynoměry vynikají odolnou konstrukcí, nízkou hmotností, snadnou manipulací a použitelností v terénních podmínkách, pokud se používají k měření suchých plynů. Kalibrační faktor

membránového plynoměru se zjišťuje poměrně velice často v pravidelných intervalech vzhledem tomu, že součásti vnitřního mechanismu těchto plynoměrů se časem opotřebovávají a výrazně ovlivňují čtení těchto přístrojů.

Bubnový plynoměr (někdy nesprávně označovaný jako mokřý plynoměr) je tvořen uzavřenou nádobou naplněnou vodou a bubnem, který se otáčí okolo vodorovné osy uložené ve vnější skříni.

Turbínové plynoměry jsou určeny především pro měření velkých průtoků, kde se uplatňují rovněž jako obchodní měřidla. Nejčastěji se používají pro měření čistých a suchých plynů, protože prach a další složky aerosolu způsobují vznik nadměrných chyb.

Ultrazvukový plynoměr je jednoduchý robustní přístroj, který neobsahuje pohyblivé části. Nepodléhá proto ani opotřebení ani nevyžaduje žádnou údržbu. Výhodou ultrazvukových plynoměrů je, že jejich čtení je téměř nezávislé na statickém tlaku v potrubí a na aerodynamických odporech zařazených před těmito měřidly. Vzhledem ke svým vlastnostem a širokému měřicímu rozsahu je ideálním moderním měřidlem pro většinu aplikací v analýze odpadních plynů.

Provoz vzorkovacího systému doprovází celá řada nezbytných operací, které mají zajistit jeho správnou funkci a spolehlivost. Největší pozornost je třeba věnovat kontrole netěsností a údržbě vzorkovacího systému. Kontrola netěsností se provádí odpojením vzorkovací tratě v místě vyústění sondy, uzavřením tratě a nastavením hodnoty vakua 50 kPa použitím obtokového ventilu a vhodného čerpadla pro vyvíjení vakua. Při této kontrole by neměly být zjištěny žádné netěsnosti. Jsou-li ve vzorkovaném plynu přítomny tuhé či kapalné částice, provádí se tato rutinní kontrola s použitím referenčních plynů vpouštěných ústí sondy a do vstupních otvorů analyzátorů. Údržba vzorkovacího potrubí má být prováděna často a v pravidelných intervalech a obvykle spočívá v následujících operacích :

- ověření dodržování bezpečnostních předpisů;
- prověření provozu bezpečnostních zařízení;
- výměna opotřebovaných součástí zařízení pro úpravu vzorku (filtr, sušič atd.);
- nastavení správných provozních parametrů;
- kontrola technického vybavení (voda, elektřina, kalibrační plyny atd.).

Neextraktivní metody

Moderní metody analýzy ovzduší v některých případech opouštějí klasické schéma analytické chemie naznačené v úvodu této kapitoly. Jedná se především o případy, kdy je odběr vzorku klasickými postupy neproveditelný nebo kdy během odběru a úpravy vzorku dochází k samovolným chemickým reakcím či fyzikálním jevům, které činí odebraný vzorek pro potřeby analýzy nepoužitelným. Dalším důvodem použití těchto metod je pak snaha o dosažení maximální těsnosti shody mezi výsledkem prováděné analýzy a charakterem sledované matrice, tzn. snaha o eliminaci chyby vzorkovacího procesu. Instrumentace těchto metod neextraktivní analýzy je však finančně velice náročná, proto se uplatňují především při kontinuálním měření emisí nejvýznamnějších emisních zdrojů (kouřovody velkých palivo-energetických zdrojů emisí znečišťujících látek) a v případových studiích analýzy venkovního ovzduší (sledování smogových situací v ovzduší velkých sídelních aglomerací).

Z hlediska zmíněné těsnosti shody mezi výslednou hodnotou analýzy a skutečnou hodnotou reprezentující průměrný obsah analytu ve sledované matici lze systémy pro neextraktivní

analýzu v uzavřeném profilu rozdělit na tzv. bodové analyzátoary a analyzátoary určené pro sledování průměrné hodnoty obsahu analytu v měřicím průřezu.

Bodové analyzátoary

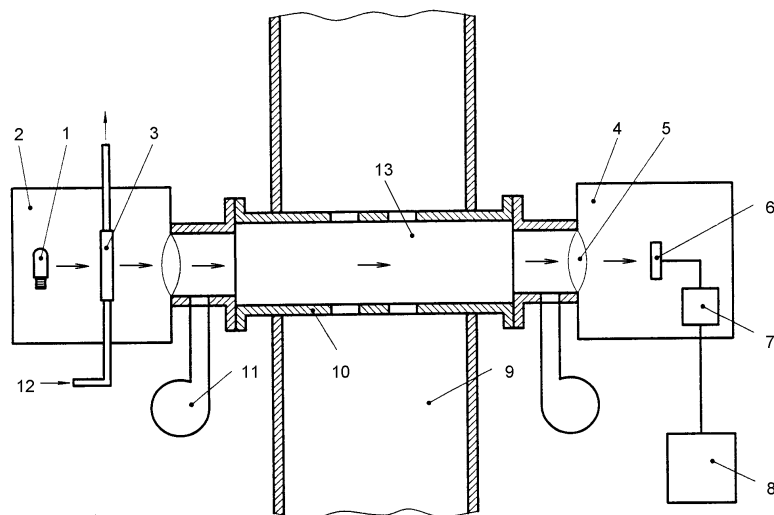
Tyto analyzátoary poskytují informace o lokální hodnotě obsahu sledovaného analytu. Neextraktivní bodové analyzátoary analyzují plyn omývající okolí sondy a to buď v jednom bodě, nebo v krátkém úseku (méně než 10 cm), v závislosti na principu měření. Bodové analyzátoary zpravidla zahrnují součásti popsané v předchozí části věnované extraktivním metodám analýzy. Mimo tyto součásti obsahují zpravidla ještě některé další specifické části, popsané v dalším textu.

Příkladem bodových analyzátoarů je frekvenční snímač hmotnosti depozitu filtru s kmitajícím kuželíkem (Tapered Element Oscillating Microbalance TEOM) firmy Rupperecht & Patashnick Co., Inc. (USA) založený na principu sledování změny frekvence kmitání dutého kuželíku osazeného miniaturním filtrem. Tato frekvence závisí na hmotnosti depozitu na filtru.

Analyzátoary s optickou dráhou procházející napříč měřicím profilem

Neextraktivní analyzátoary s optickou dráhou procházející napříč měřicím profilem jsou využívány pro kontinuální měření vzorkují plyn nacházející se ve zvolené trase (optické dráze). Při měření emisí je to například přímka, která protíná hlavní část průměru potrubí v měřicím průřezu.

Analyzátoary s optickou dráhou procházející napříč měřicím průřezem zahrnují součásti uvedené na obrázku 15. Jedná se zpravidla o přístroje pracující na principu absorpční spektrometrie s použitím rozličné vlnové délky. Nejčastěji se používají pro analýzu majoritních plynných složek spalin na principu infračervené absorpční spektrometrie, ale běžné jsou i analyzátoary obsahu prachových částic v proudícím aerosolu na principu absorpce světelného záření či γ -záření.



- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1 zdroj elektromagnetického záření | 8 systém pro ukládání údajů |
| 2 vysílací sestava | 9 potrubí (kouřovod) |
| 3 vnitřní cela s kalibračním plynem | 10 rám ohraničující prostor optické dráhy (kalibrační trubice) |
| 4 přijímací sestava | 11 ofukovací ventilátor |
| 5 ochranná čočka nebo okénko | 12 potrubí pro přívod kalibračního plynu |
| 6 Detektor | 13 měřící cela |
| 7 elektronický modul (převodník) | |

Obrázek 15 Příklad měřicího zařízení pro neextraktivní metody analýzy

Měřicí cela je prostor s optickou dráhou analyzátoru. Může to být volný prostor v sledované části potrubí nebo konstrukce vystavená proudícímu plynu. Součástí analyzátoru obsahující zdroj vyzařující elektromagnetické záření a přidružené elektrooptické součásti je vysílací sestava, která vysílá elektromagnetické záření měřicí celou do přijímací sestavy umístěné na opačné straně optické dráhy.

Přijímací sestava je část analyzátoru obsahující detektor elektromagnetického záření a přidružené elektrooptické součásti. Detektor elektromagnetického záření reaguje na intenzitu elektromagnetického záření vystupujícího z vysílací sestavy a vytváří signál, který odpovídá hmotnostní koncentraci nebo objemovému zlomku sledované plynné složky. V některých alternativních konstrukčních konfiguracích je přijímací sestava nahrazena odrazovým zařízením. Toto zařízení odráží paprsky elektromagnetického záření zpět na vysílací sestavu, kde zabudovaný detektor poskytuje odezvu úměrnou intenzitě odraženého elektromagnetického záření.

K ochraně vstupní a výstupní štěrbin před vniknutím spalin do elektrooptických zařízení jsou určeny ochranné čočky nebo okénka. Jednou z možností jak zabránit usazování tuhých částic na povrchu ochranných čoček nebo okének je použití ofukovacího ventilátoru, který vede nad povrch okének proud čistého vzduchu.

Kalibrace analyzátoru se provádí několika způsoby. Jedním z nich je použití kalibrační trubice, která tvoří součást výztuže rámu ohraničující prostor optické dráhy. V kalibračním režimu monitorovacího systému je kalibrační trubice plněna kalibračním plynem a uzavřena proti vstupu analyzovaného plynu. Další možností je použití vnitřní cely s kalibračním plynem, která je součástí vysílací sestavy. Tato vnitřní cela se vkládá do optické dráhy paprsku, plní se kalibračními plyny a zaznamenává se příslušná odezva detektoru. Předpokladem použití vnitřní cely v tomto uspořádání je nulový obsah analytu v měřicím profilu v průběhu kalibrace. Modifikací tohoto postupu je kombinace vnitřní kalibrační cely s přívodem souboru kalibračních plynů a trvale umístěna kalibrační trubice naplněná čistým vzduchem v prostoru optické dráhy.

Analytické metody používané při stanovení látek znečišťujících ovzduší

Ke stanovení sledovaných analytů slouží celá řada analytických postupů, jejichž výčet a popis zdaleka přesahuje rámec této publikace. Pro realizaci měření emisí sledovaného souboru analytů je důležité pochopení základních principů nejčastěji používaných analytických metod.

Infračervená absorpční spektrometrie plynných soustav

Nejčastěji používanou metodou stanovení obsahu většiny hlavních plynných znečišťujících látek v plynných směsích je absorpční spektrometrie založená na absorpci infračerveného záření měřeným plynem. Princip infračervené molekulové absorpční spektrometrie je založen na měření a interpretaci změn, které nastávají v molekulách při interakci s elektromagnetickým zářením v oblasti vlnových délek 1 μm až 1000 μm , což odpovídá vlnočtům v rozmezí 10 cm^{-1} až 10 000 cm^{-1} . Energie tohoto záření je dostačující na to, aby molekuly při absorpci změnil svůj rotační nebo vibrační stav. Vnitřní energie molekuly se může zvýšit absorpcí elektromagnetického záření jen tehdy, jestliže dojde ke změně vektoru elektrického momentu dipólu molekuly. Intenzita infračervených absorpčních linií je úměrná velikosti této změny dipólového momentu. K absorpci infračerveného záření však může při analýze reálných plynů dojít také vlivem přítomnosti tuhých částic. Tyto částice rovněž absorbují infračervené záření, ovšem takto nabyté energie využívají ke zvýšení rychlosti

translačního pohybu. Absorpce záření v tomto případě neprobíhá kvantově, energie absorbovaného infračerveného záření se v absorpčním spektru projevuje spojitě a ruší stanovení plynných analytů.

Molekuly, skupiny molekul nebo komplexní ionty jsou označovány jako aktivní v infračerveném spektru, pokud u nich absorpce energetických kvant tohoto záření vyvolává nenulovou změnu dipólového momentu. Ta se projeví vznikem pásového absorpčního spektra, které je tvořeno posloupností různě širokých pásů příslušejících minimálním hodnotám propustnosti. Poloha vrcholů těchto pásů udává vlnočety charakteristický pro absorbované kvantum infračerveného záření. Míra absorpce záření při dané vlnové délce monochromatického elektromagnetického záření λ je nejčastěji uváděna pomocí veličiny nazývané absorpance. Absorpance A_λ je dána vztahem :

$$A_\lambda = -\ln T_\lambda , \quad (8)$$

kde propustnost T_λ je poměrem toku záření, který vystupuje z absorbující vrstvy (Φ) a toku záření, který do vrstvy vstupuje (Φ_0) :

$$T_\lambda = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (9)$$

Absorpance je funkcí vlnové délky záření λ , teploty, tlaku a obsahu absorbujících atomů, iontů nebo molekul (Lambertův zákon). Za konstantních velikostí ostatních parametrů platí rovnice :

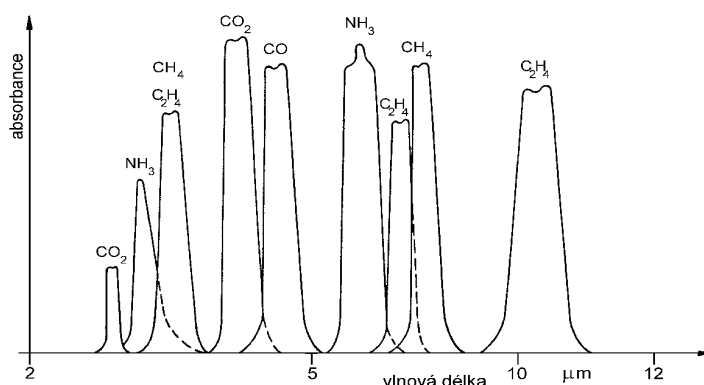
$$A_\lambda = a_\lambda l \varphi_B , \quad (10)$$

kde a_λ je absorpční koeficient, který pro danou vlnovou délku λ v určitém intervalu velikostí objemového zlomku analytu φ_A nezávisí na jeho hodnotě. Parametr l této rovnice označuje délku optické dráhy v absorpčním prostředí. Rozhodující pro velikost absorpance je volba vhodné vlnové délky vstupujícího záření. Za optimálních podmínek by při zvolené vlnové délce měla vstupující záření absorbovat pouze jediná složka - analyt a velikost příslušného absorpčního koeficientu by měla být co největší a konstantní v co nejširší oblasti objemového zlomku analytu. V praxi tento příklad zpravidla nenastává a reálné analyzované směsi jsou povětšinou tvořeny složkami, které se všechny podílejí na celkové absorpenci plynu. Velikost absorpance je dále určena délkou optické dráhy svazku paprsků absorbujícím prostředím. Kyvety pro stanovení obsahu plynných analytů proto mají značně dlouhé optické dráhy (někdy i v řádech jednotek a desítek metrů). Dalším faktorem určujícím citlivost těchto metod je interval vlnových délek svazku paprsků procházejících absorbujícím prostředím nebo interval vlnových délek, ve kterém pracuje použitý detektor pro měření zářivého toku vystupujícího z kyvety. Pro běžné účely se pojmem monochromatické záření označuje záření o vlnové délce kolísající v intervalu asi 10 nm. Řada analyzátorů však používá intervalů větších než 50 nm. Interval vlnových délek značně ovlivňuje citlivost metody i její správnost.

Pro záznam infračerveného absorpčního spektra se zkoumaná látka umístí do dráhy svazku paprsků infračerveného zářiče, paprsky propuštěné vzorkem se vhodným způsobem spektrálně rozloží a registrují vhodným detektorem. Infračervené spektrum se skládá z oblastí tzv. otisku prstu (v oblasti vlnočtů 200 cm^{-1} až 1200 cm^{-1}), sloužící zvláště k identifikaci složek plynu, a z oblasti charakteristických valenčních vibrací (v oblasti vlnočtů 1200 cm^{-1} až 4000 cm^{-1}).

Jako zdroje spojitého infračerveného záření se používají elektricky vytápěné materiály (např. Nernstovy tyčinky, globar) nebo kovové topné spirály, které vyzařují polychromatické spojité spektrum. Maximum intenzity zářiče je dáno teplotou zářiče, která je vesměs 800°C až 1600°C. Tímto zářením lze obsáhnout všechny typy vibrační sledovaných molekul.

Absorpční spektra nejčastěji sledovaných plynných analytů se do značné míry překrývají - viz obrázek 16. Volba vhodného vlnočtu nebo vlnové délky má proto velký vliv na správnost stanovení analytů a meze jejich stanovitelnosti. Výběr oblastí vlnočtů je určen různými postupy.



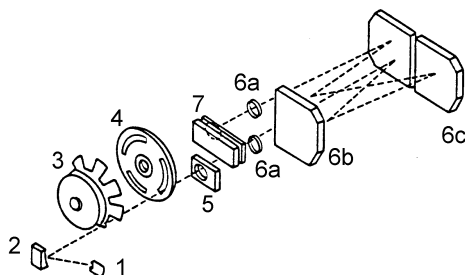
Obrázek 16 Absorpční pásy souboru analytů běžně používané pro jejich stanovení infračervenou absorpční spektrometrií

Disperzivní postupy vybírají pomocí monochromátorů nebo interferenčních filtrů z kontinuálního spektra určitý interval vlnočtů.

Detektory slouží ke kvantitativnímu zaznamenání velikosti toku infračerveného záření, které na ně dopadá, přeměnou na elektrický signál, který se zaznamenává. Nejstarším typem jsou termické detektory, v nichž má intenzita ozařování absorbujícího materiálu za následek zvýšení jeho teploty, které je použitím různých principů měřitelné jako elektrický efekt.

Jednopaprskové přístroje s optickou disperzí

Jednopaprskové infračervené spektrometry jsou přístroje pracující na disperzním základě, které nepoužívají srovnávací kyvety.



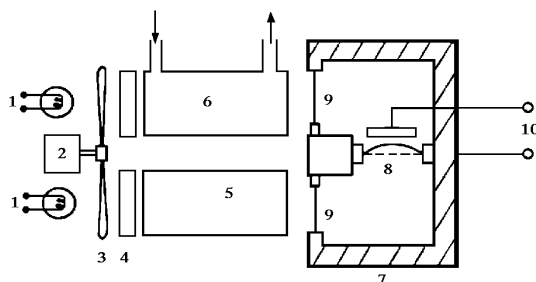
Obrázek 17 Schéma jednopaprskového IČ spektrometru

Zdrojem polychromatického záření je obvykle smyčka NiCr drátu (1). To je vedeno zrcadlem kolimátoru (2) a rotační clonou (3) na interferenční filtr (4), kde je z polychromatického svazku paprsků oddělen pás charakterizovaný zadanou pološířkou. Toto záření vstupuje vstupní štěrbinou (5) a čočkou (6a) do měřicí kyvety opatřené soustavou odrazných zrcadel (6b – 6c), na nichž dochází k mnohonásobnému odrazu. Svazek paprsků vystupuje z kyvety výstupní čočkou (6a) na neselektivní detektor (7).

Disperzivní infračervené spektrometry jsou vybaveny monochromátorem, který rozkládá spojité polychromatické záření zdroje na více či méně monochromatické svazky paprsků, které jsou pak vedeny do absorbujícího prostředí. Jako monochromátoru se nejčastěji používá vhodné interferenční mřížky. Průmyslové použití analyzátorů tohoto typu je u nás dosud velmi vzácné.

Nedisperzivní infračervené spektrometry (NDIR)

Nedisperzivní infračervený spektrometr (NDIR spektrometr) je nejstarším a dosud nejrozšířenějším typem infračerveného spektrometru. Využívá schopnosti molekul plynů aktivních v infračervené oblasti přeměňovat část absorbované energie elektromagnetického záření na energii tepelnou (kinetickou). Nachází-li se měřený plyn v uzavřeném prostoru, projevuje se tento vzrůst tepelné energie zvýšením tlaku (fotoakustický efekt). Typické uspořádání NDIR spektrometru je uvedeno na obrázku 18.



Obrázek 18 Schéma NDIR spektrometru

Klasická konstrukce sestává z dvojice termických zdrojů IČ záření (1) charakterizovaného širokým rozmezím vlnočtů. Jejich spojitě záření je modulováno rotační clonou (3) poháněnou elektromotorem (3). Interferenční filtr (4) vyděluje z polychromatického záření svazek paprsků v úzkém rozsahu vlnočtů, který vstupuje do srovnávací (5) a měřené průtočné kyvety (6). Srovnávací kyveta je obvykle naplněna referenčním plynem (např. vzduchem, kyslíkem apod.). Použitý termický detektor (7) je někdy označován jako optopneumatický detektor. Vstupující monochromatické záření, odpovídající maximu absorpce molekul uvnitř komory, předává těmto molekulám kvanta energie, která způsobí jejich vibrační a rotační přechody a zintenzívnění translačních pohybů těchto molekul. To se projeví zvýšením tlaku uvnitř komory, které je úměrné množství pohlcené zářivé energie. Vhodným rozdělením komory a volbou vhodné membrány lze měřit i velice malé rozdíly absorpance. Vzhledem k tomu, že měření malých statických tlaků je problematické, je záření nízkofrekvenčně modulováno rotační clonou (3).

Postupů NDIR se používá především pro vyšší obsahy anorganických analytů a methanu, neboť dlouhé optické dráhy, zejména v podobě multireflexních měřicích zařízení, nejsou v těchto případech prakticky použitelné.

Způsob úpravy vzorkovaného plynu závisí na stavových podmínkách plynu, jeho složení a na způsobu použití měřicího systému. Homogenní plynné směsi s nízkým obsahem vodní páry jsou vedeny přímo do plynové kyvety a zde analyzovány. V systému pro odběr vzorku a v plynové kyvetě je nutno bezpodmínečně zabránit kondenzaci plynných složek vzorkované směsi. Případně musí být celý systém vytápěn. Při kontinuálním měření (monitoringu) je měřený plyn veden jako dílčí proud do analyzátoru. Je-li požadována velice krátká doba odezvy, je nutno zajistit velkou rychlost proudění plynu. Přitom je nutné dbát na to, aby tlak plynu v měřené kyvetě byl konstantní (atmosférický). Splnění obou požadavků lze zvláště u delších tras dosáhnout pouze zařazením obtokového modulu (*by-pass*).

Pro kalibraci NDIR jsou komerčně dostupné sady etalonů – certifikovaných referenčních plynů v libovolných rozsazích obsahu analytů. Pro tyto účely lze s výhodou použít i směšovací zařízení. Volba metody kalibrace a nulování přístroje ke stanovení nulové linie ve značné míře závisí na analyzátoru, měřicím rozsahu přístroje, analytu a objemu kyvet. Kalibrace stejně jako vlastní analýza může probíhat za statických nebo dynamických podmínek. Při dynamickém měření je plynovým čerpadlem přečerpáván plyn kyvetou,

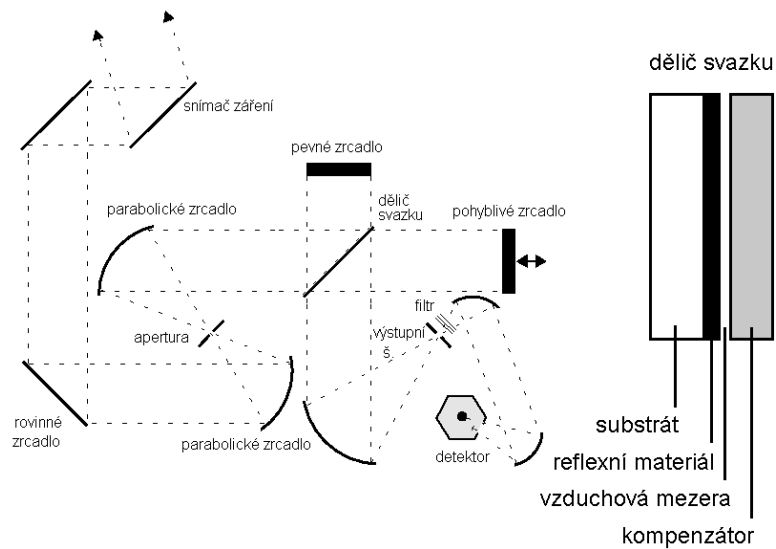
zpravidla při atmosférickém tlaku. Dosažitelná doba odezvy závisí i na objemu kyvety a průtoku plynu. Konstrukce IČ spektrometrů musí splňovat podmínku, že 90 % odezvy přístroje na obsah analytu musí být dosaženo po průchodu takového objemu plynu, který nepřevyšuje dvouapůlnásobek celkového objemu měrné kyvety. Statické měření nebo kalibrace vyžaduje vzduchotěsnou kyvetu. Pokud je k dispozici dostatečné množství plynu, může být měrná kyveta propláchnuta a naplněna. V jiném uspořádání je měřený plyn nasáván přímo do vakuované kyvety. Pokud byl měřený plyn takto nasáván z nějakého uzavřeného zásobníku, je třeba určit jeho tlak v kyvetě. Měření v uzavřené kyvetě může být provedeno i při podtlaku nebo po doplnění vhodným plynem za tlaku atmosférického.

Infračervené absorpční spektrometry, zvláště přístroje nedisperzivního typu, mají omezenou selektivitu. Rušivé složky obvykle zasahují svými absorpčními pásy do kteréhokoli zvoleného intervalu vlnových délek. V důsledku přítomnosti některých složek v plynné směsi může navíc docházet k jevům, které jsou známy pod pojmem synergie (synergismus). Při analýze plynných znečišťujících látek se jako rušivé příměsi projevují především vodní pára a oxid uhličitý. Zatímco odstranění vodní páry je poměrně snadnou záležitostí, odstranění oxidu uhličitého je velice obtížné. Překrývání absorpčních pásů jednotlivých aktivních složek plynné směsi je navíc časově proměnlivým procesem, který zvláště v případě kontinuálního měření emisí, negativně ovlivňuje správnost měření.

Infračervená absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

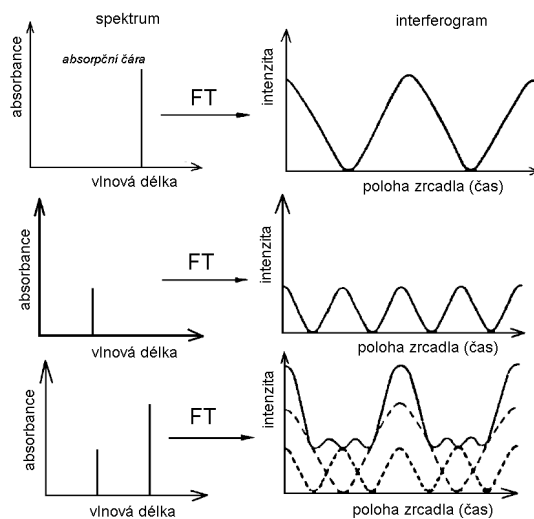
Současný trend vývoje analyzátorů plynů v oblasti infračervené absorpční spektrometrie se jednoznačně ubírá směrem procesních FTIR spektrometrů.

Na rozdíl od klasické metody disperzivní infračervené absorpční spektroskopie založené na měření absorbance monochromatického infračerveného záření v absorpčním prostředí využívá FTIR spektroskopie pro záznam signálu odlišné techniky interferometru. Nejčastěji se používá Michelsonova interferometru, jehož princip známý již od roku 1890 uvádí obrázek 19. V interferometru se na děliči svazku vstupující svazek paprsků nejprve dělí na dvě rovnocenné části, které postupují odděleně k oběma rovinným zrcadlům. Od nich se odrážejí a v děliči svazků opět rekombinují. Je-li optický dráhový rozdíl x mezi oběma rameny interferometru nulový nebo rovný celistvému násobku vlnové délky procházejícího záření $x = n \lambda$, kde $n = 0, \pm 1, \pm 2$, dojde ke konstruktivní interferenci, tj. svazek paprsků dopadající na detektor má maximální intenzitu. V ostatních případech dojde k destruktivní interferenci a k redukci intenzity záření až na nulovou hodnotu, k níž dojde při splnění podmínky $x = (n + \frac{1}{2}) \lambda$.



Obrázek 19 Michelsonův interferometr s detailním vyobrazením děliče svazku

Pohybem pohyblivého zrcadla dojde střídavě k oběma interferencím a záznamem interferometru je interferogram.



Obrázek 20 Interferogram různých kombinací absorpčních čar

FTIR spektrometry lze použít jak v neextraktivním, tak v extraktivním uspořádání. Zdrojem záření ve střední infračervené oblasti je odporový drát (např. Ni-Cr), navinutý na keramické tyčince, nebo globar – tyčinka z SiC, které jsou zahřívány průchodem elektrického proudu na teplotu větší než 1000°C. Důležitou součástí zdroje je zobrazovací optika, která ze záření vysílaného zdrojem vytváří svazek rovnoběžných paprsků. Reálný zdroj není bodový, ale zaujímá určitý prostorový úhel. Důsledkem této skutečnosti je ztráta rozlišení.

Dělič svazku paprsků musí mít vysokou propustnost – tuto funkci plní tenké filmy materiálu s vysokým indexem lomu – ve střední oblasti vlnových délek je to germanium ($n \sim 4,0$) nebo křemík ($n \sim 3,5$). Tento tenký film je nanesen na vhodném nosiči (zpravidla KBr). Správnou funkci interferometru určuje velmi přesně řízený pohyb zrcadla a to při rychlostech od jednotek milimetrů po desítky centimetrů za sekundu. Již nepatrný výkyv zrcadla způsobí, že svazky paprsků odražené od obou zrcadel nebudou vzájemně interferovat. Proto je u špičkových přístrojů sestava zrcadla nesena na vzduchovém loži.

Pro přesné zaměření polohy pohyblivého zrcadla se využívá interference záření helium-neonového laseru na stejném nebo pomocném interferometru. Vlnová délka záření He-Ne laseru emitovaného ve vakuu je 0,632 991 4 μm (ve vzduchu 0,632 816 5 μm), tzn. že digitalizovaný signál interferometru mění svou hodnotu vždy po změně optického dráhového rozdílu $\Delta x = 0,316 408 2 \mu\text{m}$. Zrcadla interferometru jsou vyrobená z kovových materiálů chemicky odolných. Nejčastěji se používá zlatých zrcadel (tloušťka vrstvy 0,7 až 10 μm). Okénka moderních FTIR spektrometrů se v současné době vyrábí z CaF_2 nebo ze zonálně taveného SiO_2 , který vyniká propustností a mechanickou odolností a dalšími fyzikálními vlastnostmi. Nejběžněji používaným detektorem je detektor DTGS – pyroelektrický detektor na bázi deuterovaného triglycinsulfátu, který poskytuje dobrou odezvu v rozsahu 7 500 cm^{-1} až 200 cm^{-1} .

Vlastní měření Michelsonovým interferometrem představuje sběr digitalizovaných dat, tj. interferogramu, který musí být na spektrum konvertován matematickým postupem nazývaným Fourierova transformace. Interferometr má proti disperzivnímu spektrometru řadu výhod, které vyplynou jak posouzením vlastností disperzivního postupu zatíženého řadou problémů (malá rychlost záznamu spektra, malá optická propustnost spektrometru, rušivý vliv rozptýleného záření, absence vnitřní kalibrace přístroje, zahřátí vzorku, emise záření vzorkem, velký počet pohyblivých částí apod.).

Plynová chromatografie (GC)

Plynová chromatografie je metoda umožňující analýzu směsí chemicky příbuzných organických látek. Tato technika je známa již velmi dlouhou dobu, avšak k jejím praktickému použití došlo až v 50. letech minulého století. Podstata metody spočívá v separaci složek směsi po jejím převedení do plynné fáze a v následném stanovení jednotlivých složek. Separací procesy probíhají v plynové chromatografii na rozhraní dvou fází – stacionární a mobilní. Stacionární fáze je tvořena pevnými částicemi (zrny, granulami), povrchem vnitřní stěny kapilární kolony nebo kapalinou nanesenou na pevné fázi (nosiči) nebo vnitřních stěnách chromatografické (kapilární) kolony. Mobilní fází je nosný plyn (dusík, helium argon apod.), který nereaguje s ostatními fázemi a se vzorkem.

Separací proces je zahájen nástřikem vzorku (zpravidla kapalného) do proudu nosného plynu, který protéká při zvolené teplotě chromatografickou kolonou. Teplota nástřiku je větší než teplota bodu varu analyzované sloučeniny, a proto dochází k okamžitému zplynění tohoto nástřiku. Při dávkování vzorků do nejčastěji používaných kapilárních kolon se obvykle vzorek po zplynění v dávkovači rozdělí do dvou částí. Hlavní část se nosným plynem vymyje do ovzduší, zbytek vzorku se přivede do kapilární kolony. Cílem tohoto postupu je snížení objemu vzorku s ohledem na kapacitu kolony (*split* technika). Kolona v termostatu může být během separace udržována na konstantní teplotě (izotermická analýza) nebo může být postupně zvyšována (programová analýza).

Metoda plynové chromatografie vyžaduje, aby všechny látky vstupující do dělicího systému byly v plynné fázi. Tento požadavek určuje jak rozsah analyzovatelných látek, tak i možnost jejich stanovení. Plynovou chromatografií lze analyzovat látky s bodem varu $< 800^\circ\text{C}$, s počtem uhlíkových atomů v molekule < 100 a s relativní molekulovou hmotností $< 1\,600$. Za těchto podmínek lze plynovou chromatografií stanovit asi 30 000 organických látek.

Existuje několik technik vpravení vzorku do kolony. Vývoj metod má společného jmenovatele, kterým jsou tři základní kriteria: první kritérium bere zřetel na množství analytu vzhledem k množství stacionární fáze nacházející se v teoretickém patru (množství analytu musí být dostatečně malé, aby mohlo dojít k ustavení rovnováhy), druhé kritérium respektuje

optimální průtok kolonou vzhledem k optimálnímu průtoku injektorem (objemová rychlost v injektoru musí být tak velká, aby objem injektoru byl vypláchnut v době kratší než 1 s), třetí kritérium minimalizuje vliv mimokolonových příspěvků na šířku píku (počáteční šířka píku w_0 by měla být co nejmenší). Různá označení injekčních technik, např. *split*, *solvent flush*, *falling needle*, *on-column*, vycházejí z optimalizace všech tří výše uvedených kritérií.

Postup separace směsí organických látek metodou plynové chromatografie lze ovlivnit několika faktory, především účinností kolony, polaritou stacionární fáze a její teplotou. Základní rozhodování operátora je vzhledem k chemické povaze jednotlivých látek směsi. V plynové chromatografii je známo a bylo používáno několik set různých stacionárních fází. V současné době došlo k omezení výběru a v prodeji (stacionární fáze ani kolony si v současné době nikdo sám nepřipravuje) zůstaly jen fáze, které lze připravit s vysokou reprodukovatelností a které zajišťují vysokou tepelnou a chemickou stabilitu. Dalším důvodem pro omezení počtu stacionárních fází se stala dostupnost knihoven retenčních indexů pro identifikaci látek. Vzhledem k tomu, že počet normovaných typů analýz stále stoupá, je i možnost volby stacionární fáze stále omezenější. Poté, co bylo rozhodnuto o typu stacionární fáze, je druhým výběrovým kritériem účinnost kolony, která je vyjádřena hodnotou výškového ekvivalentu teoretického patra H . Při porovnání různých typů chromatografických kolon lze zjistit, že optimální hodnota H různých uspořádání se liší maximálně o desítky procent. Podstatný rozdíl účinnosti náplňových a kapilárních kolon je způsoben dosažitelnou délkou kolony. Jelikož s prodlužující se délkou kolony se prodlužuje i doba analýzy, je třeba zvolit kompromis mezi účinností a dobou analýzy (dosažení většího rozlišení než $R \geq 1,5$ nepřispívá k zlepšení výsledku a vede pouze ke zbytečnému nárůstu nákladů analýzy).

Tabulka 4 Vlastnosti plamenového ionizačního detektoru (FID)

Výhody	Nevýhody
univerzální odezva vůči atomům uhlíku	není specifický
vynikající rozsah lineární odezvy ($> 10^6$)	destruktivní detektor
velmi dobrá citlivost (< 1 ng)	nízká citlivost vůči některým sloučeninám, např. halogenovaným uhlovodíkům
malé nároky na údržbu	
malé hodnoty nejistot	vyžaduje 3 až 4 různé plyny (N_2 , H_2 , He a vzduch)
	může být ovlivněn obsahem vodní páry v matrici

Velkou roli hraje rovněž výběr detektoru, který by se měl řídit předpokládaným složením matrice a charakterem analytů. Nejběžnějším detektorem je plamenový ionizační detektor (FID), jehož hodnocení je uvedeno v tabulce IV. Popis principu činnosti detektoru je uveden v části 2.4.6.

Mezi detektory s vynikající odezvou vůči organickým analytům patří také fotoionizační detektor (PID). Oproti FID není jeho odezva ovlivněna přítomností vodní páry v matrici vzorku. Na druhé straně jeho odezva není lineární v tak širokém rozsahu a týká se jen omezeného okruhu analytů. Nepoužívá se proto pro analýzu neznámých vzorků. Jeho hodnocení je uvedeno v tabulce V.

Tabulka 5 Vlastnosti fotoionizačního detektoru (PID)

Výhody	Nevýhody
velmi dobrá odezva vůči sloučeninám s nenasycenými vazbami, např. aromatickým uhlovodíkům (2 pg benzenu)	z molekulové struktury nelze vždy odhadnout odezvu
	odezva vůči omezenému okruhu

nedestruktivní detektor	analytů
malé nároky na údržbu, vyžaduje jen jediný plyn	v porovnání s FID velké náklady na údržbu
vynikající rozsah lineární odezvy ($> 10^7$)	
není ovlivněn obsahem vodní páry v matrici	

Dalším významným detektorem je detektor elektronového záchytu (ECD). Tento detektor nevyžaduje velkou údržbu pokud se používá suchých a čistých nosných plynů. Obecně je nedestruktivní, avšak nelze jej zapojit sériově s FID, protože jako make-upu se používá směs argon/methan. S tímto make-upem dosahuje lepší linearitu signálu ve srovnání s dusíkem. Rovněž ECD není ovlivňován přítomností vodní páry v matrici vzorku. Je vysoce citlivý na přítomnost polyhalogenovaných sloučenin, např. chloroform, tetrachlorethylen aj. Detekční limit vyjádřený objemovým zlomkem se pro tyto sloučeniny pohybuje v jednotkách 10^{-12} . Jeho nevýhodou je poměrně úzká oblast lineární odezvy. To klade velké nároky na přípravu vzorku. Jeho hodnocení je uvedeno v tabulce VI.

Tabulka 6 Vlastnosti detektoru elektronového záchytu (ECD)

Výhody	Nevýhody
vynikající odezva vůči halogenderivátům, zvláště polychlorovaným	malý rozsah lineární odezvy ($< 10^3$)
nevyžaduje velkou údržbu	z molekulové struktury nelze vždy odhadnou odezvu
vyžaduje jen dva plyny	není citlivý vůči environmentálně významným halogenovaným uhlovodíkům (např. vinylchlorid, dichlormethan aj.)
nedestruktivní detektor	
není ovlivněn obsahem vodní páry v matrici	
velmi stabilní signál	

Konduktometrický detektor (EICD nebo HECD - Hallův konduktometrický detektor) se používá jako alternativa ECD pro detekci halogenovaných uhlovodíků. Odezva detektoru je úměrná počtu atomů halogenu v molekule analytu. Jeho nevýhodou je poměrně složitá konstrukce. Hodnocení detektoru je uvedeno v tabulce VII.

Kromě uvedených detektorů se používá ještě řady dalších, nichž největší význam mají:

- plamenový fotometrický detektor (FPD) používaný pro detekci sirných sloučenin (např. merkaptanů, disulfidů aj.),
- detektor dusíku a fosforu (NPD) používaný pro detekci organických sloučenin obsahujících uvedené prvky,
- atomový emisní detektor (AED) - poměrně nový typ detektoru určený pro detekci toxických sloučenin v rozsahu pikogramů.

Tabulka 7 Vlastnosti konduktometrického detektoru (EICD)

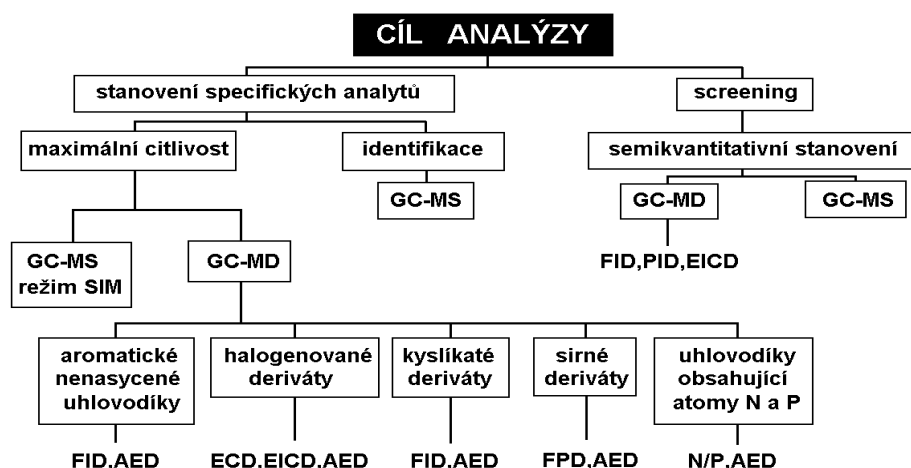
Výhody	Nevýhody
vynikající odezva vůči halogenderivátům	složitá konstrukce detektoru vyžadující náročnou údržbu
vyžaduje jen jeden nebo směs dvou plynů	
vynikající rozsah lineární odezvy pro atomy Cl (10^6)	může být ovlivněn obsahem vodní páry v matrici
odezva lineární funkcí počtu atomů halogenů v molekule analytu	destruktivní detektor
citlivý vůči environmentálně významným halogenovaným uhlovodíkům (např. vinylchlorid)	odezva může být ovlivněna přítomností většího množství kyselých nebo bazických složek, např. CO ₂ , NH ₃ aj.

Kombinace uvedených detektorů v multidetekčním chromatografickém analytickém systému (GC-MD) je protívahou nejčastěji používané techniky, tj. plynové chromatografie ve spojení s hmotnostním detektorem (GC-MS). Hmotnostní detektor lze využít jak pro multikomponentní analýzu zahrnující velmi široký okruh analytů, tak pro vybraný soubor analytů ve zvoleném rozmezí hmotností (tzv. SIM režim - *specific ion monitoring*). Hodnocení tohoto systému je uvedeno v tabulce VIII.

Tabulka 8 Vlastnosti analytického systému GC-MS

Výhody	Nevýhody
hmotnostní spektrometr umožňuje simultánní detekci velkého počtu analytů	nerozlišuje strukturální izomery
v některých případech působí rušivé vlivy	nízká citlivost
univerzální detektor	odezva ovlivněna obsahem vodní páry v matrici
lineární odezva v širokém rozsahu	vysoké náklady na provoz a údržbu
Hmotnostní spektrometr v režimu SIM	
velmi dobrá citlivost	citlivost klesá s počtem sledovaných iontů
omezený rušivý vliv	signál omezen na úzký okruh zvolených analytů

Volba optimálního systému závisí na mnoha okolnostech. Jeden z možných postupů je uveden ve schématu na obrázku 21.



Obrázek 21 Rozhodovací diagram volby konfigurace analytického systému

Hodnocení obou systémů je uvedeno v tabulce IX.

Tabulka 9 Porovnání analytických systémů GC-MD a GC-MS

Výhody	Nevýhody
GC-MD	
nižší cena	menší rozlišení
dobrá citlivost	větší pracnost
možnost detekce analytů s nižší molární hmotností	různé skupiny analytů vyžadují použití různých typů detektorů
spolehlivý a stabilní detektor	vysoké náklady na provoz a údržbu
GC-MS	
možnost detekce velkého množství analytů	obtížná detekce analytů s nižší molární hmotností
velmi dobrá citlivost zvláště v režimu SIM	nižší citlivost, v případě režimu SIM omezení na úzký okruh zvolených analytů

Iontová chromatografie (IC)

Tato metoda je určena pro stanovení iontů ve vodných roztocích. Její praktické využití však spočívá na 2 významných faktorech :

- vývoji reprodukovatelného anexu/katexu s nízkou kapacitou, vysokou účinností separace a selektivity,
- vývoji příslušenství, především účinného vodivostního detektoru schopného detekovat až 10 ng iontové složky.

Metody detekce lze rozdělit na přímé (detekuje se analytická vlastnost analytu) a nepřímé (detekuje se analytická vlastnost eluentu). V iontové chromatografii se používají tři druhy metod podle zvolené metody detekce :

- a) vodivostní detekce s potlačením vodivosti eluentu. V principu se jedná o postkolonovou reakční detekci s jediným rozdílem, že reakci podléhá anion eluentu a nikoli solutu. Z toho vyplývá hlavní nevýhoda této metody, tedy potřeba zařízení (tzv. supresoru či odrušovače), který zvyšuje cenu zařízení a přispívá ke zvětšení objemu mezi kolonou a detektorem. Přesto, že místo původně používaných supresorových kolon plněných silným katexem v H^+ formě byly vyvinuty účinnější hollow fibre a v poslední době membránové odrušovače (supresory), vždy dochází k určitému rozmývání píků. Membránový odrušovač (supresor) však má takovou účinnost, že umožňuje dokonce gradientovou eluci. Jako eluentů se u této metody používá uhličitanů nebo hydrogenuhličitanů, případně fenolátů. Jako sorbenty se používají silně bazické polymerní sorbenty.
- b) vodivostní detekce bez potlačení vodivosti eluentu se rozvíjí od roku 1979. Přímá detekce je umožněna použitím sorbentu s nízkou výměnnou kapacitou, eluentu s velkou eluční silou a vodivostního detektoru s rozšířenou možností elektronické kompenzace vodivosti eluentu. Nejběžnějšími eluenty jsou soli aromatických karboxylových kyselin (benzoové, ftalové apod.) v mírně kyselém nebo neutrálním pH. Jako sorbenty se používají anexy s nízkou kapacitou (0,1 až 0,3 mmol/g).
- c) nepřímá detekce aniontů využívá faktu, že při eluci sledovaného iontu dochází k poklesu koncentrace iontu elučního činidla. Sleduje-li se koncentrace elučního činidla, projeví se eluce dělených aniontů ve formě negativních píků. Nejčastěji se používá refraktometrického nebo fotometrického detektoru.

Kolony pro iontovou chromatografii (IC) dodává v současné době řada firem. Při stanovení aniontů, které je v analýze odpadních plynů běžnější, se jako matrice používá silikagel nebo polymerní gely na bázi polystyrenu, akrylátů apod. Obecným problémem všech kolon je jejich nízká životnost, kde zvláště u polymerních kolon může dojít k jejich rychlému znehodnocení. Analyzovaný vzorek je dávkován v množství desítek až stovek mikrolitrů do dávkovací smyčky obvyklým způsobem. Uvedené množství samo napovídá, že před vlastním dávkováním je třeba analyt zakoncentrovat některou z dostupných metod. Elučním činidlem je zpravidla zředěný vodný roztok alkalického hydroxidu. Současný rozvoj této metody umožňuje stanovení řady anorganických iontů, které jsou uvedeny v tabulce X.

Tabulka 10 Anorganické ionty detekovatelné iontovou chromatografií

Al	Ce	Ir	Ni	Zn	Br^-	ClO^-	I^-	NO_2^-	SCN^-	SeO_3^{2-}
Au	Co	K	Pt	AsO^{2-}	CN^-	ClO_3^-	IO^-	NO_3^-	SO_3^{2-}	SeO_4^{2-}
Ba	Cu	Li	Rb	AsO_3	CNO^-	ClO_4^-	IO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	VO_4^{3-}

Cd	Fe	Mg	Sr	BF_4^-	CO_3^{2-}	F^-	IO_4^-	$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	
Ca	Hg	Na	U	BO_3^{3-}	Cl^-	H_2PO_4^-	MnO_4^{2-}	S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	

V současnosti se používá tří rozdílných modifikací iontové chromatografie :

- vysokoučinná iontová chromatografie (High Performance Ion Chromatography - HPIC),
- vytěšňovací iontové chromatografie (High Performance Ion Chromatography by Exclusion - HPICE) a
- iontová chromatografie s aktivní mobilní fází (Mobil Phase Ion Chromatography MPIC).

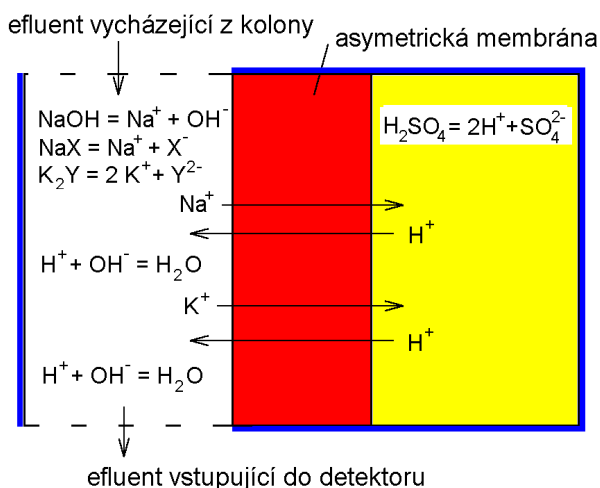
Anionty, k jejichž analýze je použito metody vysokoučinné iontové chromatografie (HPIC), jsou zadržovány na aktivních centrech stacionární fáze, kde nahrazují hydroxylové ionty, které se tak uvolňují z anionické pryskyřice a společně s odpovídajícími kationty vycházejí z chromatografické kolony. Další mobilní fáze postupně uvolňuje tyto zachycené anionty, které posléze opouštějí kolonu a vstupují do membránového supresoru. V tomto supresoru dochází k difúzi kationtů analytů i elučního činidla vhodnou asymetrickou membránou do zředěného roztoku kyseliny sírové, odkud naopak difundují vodíkové kationty do eluentu, kde reagují s hydroxylovými anionty za vzniku molekul vody - viz obrázek 22.

Tento proces je velice významný ze dvou důvodů :

- hydroxylové ionty vzniklé disociací NaOH obsaženého v elučním činidle jsou převedeny na vodu, jejíž vodivost je nízká a snižuje pozadí signálu detektoru,
- všechny sledované anionty tvoří s vodíkovými kationty iontové páry, jejichž vodivost je v nejméně desetkrát větší než vodivost odpovídajících sodných nebo draselných solí.

Reakční směs je vedena do konduktometrického detektoru, jehož signál je úměrný koncentraci iontových složek roztoku, tzn. koncentraci analytu.

Kationty jsou děleny na základě stejného principu, ale s obrácenými fázemi.



Obrázek 22 Schéma membránového odrušovače

Vytěšňovací iontové chromatografie (HPICE) využívá mikroporézní kationickou ionexovou pryskyřici s vysokým obsahem sulfonových skupin a elučních činidel vycházejících ze silných alkylsulfonových kyselin ($\text{R-SO}_3\text{H}$). Na povrchu pryskyřice se tak vytvoří polopropustná nabitá vrstva. Silné anionty (např. chloridy, dusičnany apod.) jsou tímto povrchem odpuzovány a procházejí separační kolonou nejrychleji. Naopak složky, které jsou

neutrální nebo nedostatečně kyselé (např. organické kyseliny) touto nabitou vrstvou difundují a reagují s ionexem. Tato metoda umožňuje selektivní stanovení slabých kyselin vedle velkého přebytku silně ionizovaných složek. Podobně jako v předešlém případě i zde je využito membránového odrušovače, který má stejnou funkci jako v případě předchozí metody. Místo vodného roztoku kyseliny sírové je použito kvarterní amoniové báze (hydroxidu tetrabutylamonného). Vodivost elučního činidla, tj. alkylsulfonové kyseliny, je potlačena reakcí :

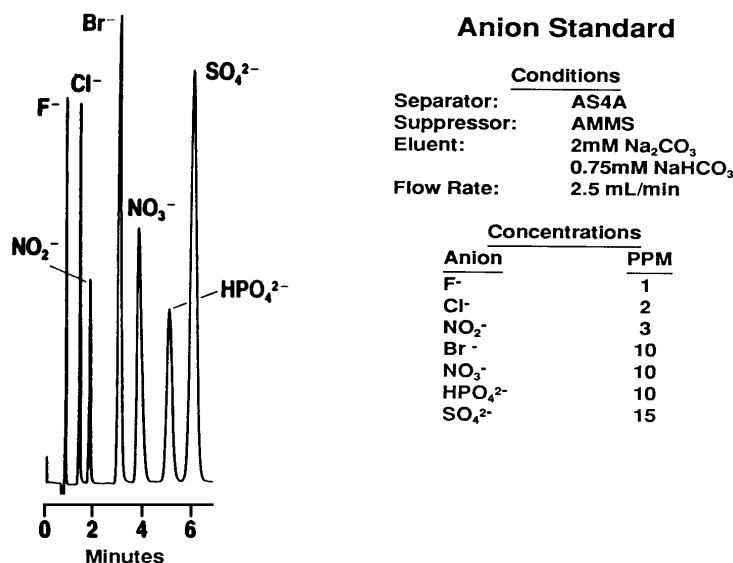


a pronikajících iontů $\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, zatímco vznikající vodíkový kation difunduje membránou zpět a rekombinuje s hydroxylovými ionty na vodu. Tato metoda umožňuje stanovení velmi slabých organických kyselin (octové, mravenčí apod.) za přítomnosti silných elektrolytů.

Iontová chromatografie s aktivní mobilní fází (MPIC) je určena k separaci hydrofobních iontů, a to jak organického, tak anorganického původu. Princip dělení spočívá ve vytvoření iontového páru separovaného kationtu s některou z alifatických sulfonových kyselin při separaci kationtů a obdobného neutrálního iontového páru aniontu s kvarterní amoniovou bází při dělení aniontů. Při kontaktu těchto relativně neutrálních iontových párů s povrchem neutrálního ionexu dochází k interakci jejíž rozsah závisí na hydrofobnosti daného páru. Po separaci na koloně vchází při všech variantách provedení proud eluátu do membránového odrušovače, kde kationty eluentu i vzorku migrují membránou do zředěného roztoku H_2SO_4 a současně jsou nahrazovány vodíkovými kationty z tohoto roztoku.

Pro stanovení obsahu síranů se používá metody vysokoúčinné iontové chromatografie (HPIC) s kolonou anionického typu v uhličitanové formě. Jako membránového odrušovače může být použito rovněž kolony naplněné katexovou pryskyřicí ve vodíkové formě, kterou je však třeba pravidelně regenerovat. Vzorek obsahující různé anionty, např. chloridy, dusičnany, sírany aj., rozpuštěný ve vodném roztoku Na_2CO_3 prochází touto kolonou a jednotlivé typy aniontů jsou zadržovány různou silou po různou dobu. Eluční činidlo je v membránovém odrušovači kvantitativně převedeno na slabě disociovaný roztok H_2CO_3 , jehož vodivost je minimální. Konduktometrický detektor tak může velmi citlivě reagovat na stopové koncentrace analytů, které jsou silnými elektrolyty. Identifikace jednotlivých píků se provádí podobně jako například v kapalinové chromatografii - viz obrázek 23.

Detekční limity nejběžnějších aniontů dosažené při nástřiku 50 μl a hodnotě poměru signál/šum = 3 uvádí tabulka XI.



Obrázek 23 HPIC chromatogram směsi aniontů na koloně Dionex AS-4A

Tabulka 11 Meze detekce HPIC iontovou chromatografií v µg/l

analyt	F ⁻ , Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻ , SO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻
mez detekce [µg/l]	5	10	30	25	50

Stanovení není rušeno žádnými anionty ani kationty. Je-li hodnota hmotnostní koncentraci analytu 1 mg/l je směrodatná odchylka nižší než $\pm 3\%$, obvykle však nepřesahuje $\pm 1,5\%$. Při hmotnostní koncentraci rovné trojnásobku detekčního limitu nepřesahuje chyba stanovení vycházející z lineární kalibrační funkce hodnotu $\pm 3\%$.

Modifikací této metody je metoda iontové chromatografie bez použití membránového odrušovače. Absence odrušovače se projevuje zvýšením detekčních limitů sledovaných analytů.

Potenciometrie (ISE)

Potenciometrická měření se používají pro stanovení některých ve vodě rozpuštěných analytů iontového typu. Potenciometrická měření se provádějí s využitím tzv. iontově-selektivních elektrod (ISE). Měření a vyhodnocování potenciálů ISE vychází z teoretických principů obecných pro potenciometrická měření. Použití ISE však s sebou přináší některé problémy, jejichž řešení je založeno na předpokladech a úvahách, které je třeba zvážit při každé aplikaci této metody. Iontově-selektivní elektroda (ISE) je obvykle tvořena třemi základními součástmi :

- svodná elektroda, kterou je elektroda II. druhu (nejčastěji argentochloridová),
- membrána obsahující vhodné nosiče náboje a
- vnitřní roztok elektrolytu.

Svodná elektroda může být tvořena jakoukoli nesnadno polarizovatelnou elektrodou, tzn. poločlánkem, který není citlivý vůči změnám oxidačně-redukčního potenciálu v prostředí vnitřního elektrolytu, poskytuje rychlou odezvu a stálý a neměnný potenciál. Tyto elektrody musí být rovněž robustní a snadno dostupné. Těmto požadavkům nejlépe vyhovují elektrody II. druhu nazývané pro své vlastnosti referenčními elektrodami. V prakticky používaných

galvanických článků totiž nahrazují standardní vodíkovou elektrodu, vůči které jsou tabelovány hodnoty standardních potenciálů (E^0). Nejčastěji se pro tento účel používá elektrody argentochloridové, jejíž potenciál vyjádřený Nernstovou rovnicí je určen vztahem :

$$\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^- \quad E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = 0,799 \text{ V}$$

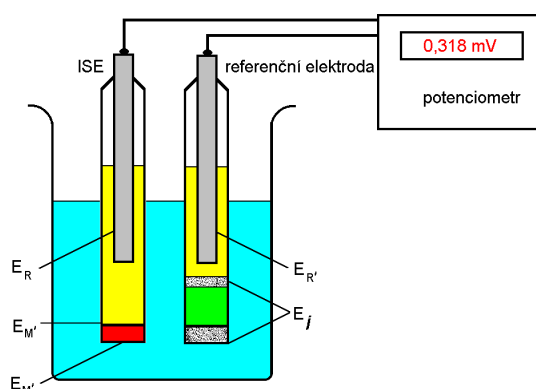
$$E = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (12)$$

Podle typu membrány rozeznáváme iontově-selektivní elektrody s krystalickou membránou (např. LaF_3), kapalnou membránou (dusičnanová ISE), skleněné elektrody apod. Vnitřní roztok ISE obsahuje vhodný elektrolyt umožňující vodivé spojení membrány s vrstvou nerozpustné soli na povrchu vnitřní svodné elektrody. Nejčastěji se používá roztoku KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Například v případě fluoridové elektrody je koncentrace fluoridů ve vnitřním roztoku teoreticky dána součinem rozpustnosti LaF_3 , jehož tabelovaná hodnota pK_s se pohybuje okolo 34.

$$K_s = a_{\text{La}^{3+}} \cdot a_{\text{F}^-}^3 \cong \frac{[\text{F}^-]}{3} \cdot [\text{F}^-]^3 = \frac{[\text{F}^-]^4}{3} \quad (13)$$

Tomu odpovídá teoretická mez stanovitelnosti fluoridových iontů ve vodném roztoku, která vyjádřena jako koncentrace činí asi $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$. Měření potenciálu ISE je přístupné měřením elektromotorické síly (U) článků tvořených příslušnou ISE a dále vhodnou referenční elektrodou, např. argentochloridovou. Takto sestavený článek je znázorněn na obrázku 24.



Obrázek 24 Schéma galvanického článku tvořeného ISE a referenční elektrodou

V uvedeném schématu jsou znázorněna místa vzniku jednotlivých potenciálů, které se podílí na celkovém elektromotorickém napětí uvedeného článku. Jedná se o tyto potenciály :

- $E_R, E_{R'}$ Nernstovy potenciály obou použitých referenčních elektrod,
- $E_M, E_{M'}$ membránové potenciály vznikající na vnitřní a vnější straně příslušné membrány ISE
- E_j kapalinový potenciál vznikající na diafragmě použité vnější referenční elektrody

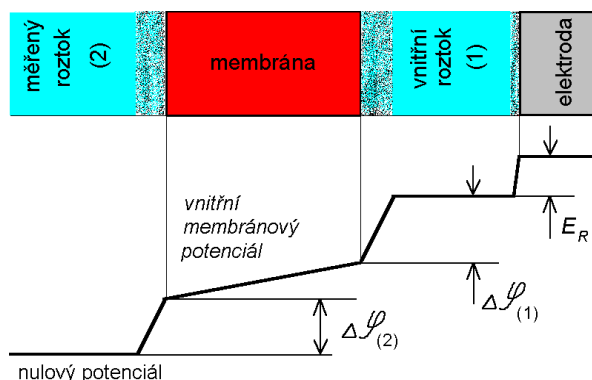
Celkové napětí (U) tohoto článku je dáno součtem jednotlivých příspěvků :

$$U = E_{M'} + E_M + E_{R'} + E_R + E_j \quad (14)$$

Ze všech uvedených potenciálů je pouze membránový potenciál vznikající na vnější straně membrány iontově-selektivní elektrody, tj. E_M , závislý na vlastnostech měřeného roztoku analytu. Ostatní potenciály jsou závislé jen v omezené míře a zůstávají víceméně konstantní. Za předpokladu, že všechny potenciály s výjimkou E_M budou konstantní, lze potom zjednodušeně psát :

$$U = \text{konst.} + E_M \quad (15)$$

Jakým způsobem se tento membránový potenciál mění, lze odvodit ze schématu uvedeného na obrázku 25.



Obrázek 25 Průběh membránového potenciálu ISE

Z uvedeného schématu vyplývá vztah :

$$E_M = \sum \Delta\varphi_i = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{i(2)}}{a_{i(1)}} + \Delta\varphi_{(2)} \quad (16)$$

V měřeném roztoku ovšem mohou probíhat konkurenční rovnováhy, vyjádřené například reakcí mezi složkami i a j s náboji z a y . V případě stanovení fluoridových iontů se jedná zejména o ionty Fe^{3+} a v menší míře i Al^{3+} . Tyto reakce interferujících složek lze charakterizovat tzv. koeficientem selektivity. Experimentální zjištění koeficientů selektivity lze provést dvěma způsoby:

- postupným měřením odezvy ISE ponořené v roztoku primárních iontů a v roztoku iontu interferujícího nebo
- měřením odezvy ISE ve směsi obou iontů.

Z různých důvodů je v praxi výhodnější druhá metoda, kterou lze realizovat několika postupy.

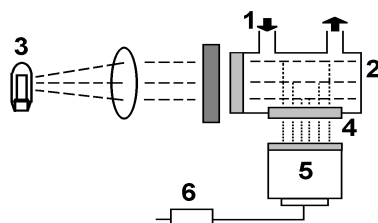
Vlastní kalibrace ISE je komplikována skutečností, že její odezva je dána aktivitou iontů, což vyžaduje znalost aktivitních koeficientů. Jejich určení je nesnadné a působí zde řada faktorů, které v praktickém provedení činí určení těchto koeficientů nedostupným. Z těchto důvodů je třeba omezit jejich vliv na nejmenší míru, a to především udržením konstantní iontové síly a měřením v úzkém rozsahu koncentrací analytu.

Fluorescence a chemiluminiscence

Fluorescence a chemiluminiscence jsou vysoce selektivní optické metody používané pro kontinuální stanovení některých analytů.

Fluorescenční analýza

Ke kontinuálnímu stanovení obsahu SO₂ v plynných směsích se používá spektrální metody založené na detekci fluorescenčního záření, které vzniká absorpcí ultrafialového záření molekulami SO₂. Vzorkovaný plyn se přivádí vyhřívanou trátí opatřenou vhodným filtrem pro záchyt prachových částic se zpětným proplachem (nejméně dvakrát denně). Proud vzorkovaného plynu (1) je přiveden do kyvety (2), kterou prochází svazek ultrafialových paprsků vlnové délky 216 nm s pološířkou 23 nm, které emituje rtuťová výbojka (3) - viz obrázek 26.



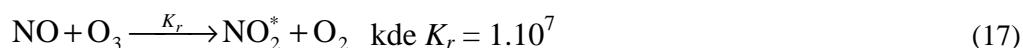
Obrázek 26 Schéma fluorescenčního analyzátoru

Část molekul SO₂ excitovaných tímto energeticky velmi bohatým zářením emituje fluorescenční záření. Výstupním okénkem (4), které je umístěno v úhlu 90° k ose vstupujícího záření, vychází toto fluorescenční záření a vstupuje do vhodného detektoru pro malé hodnoty hustoty zářivého toku - obvykle je jím fotonásobič (5). Proud fotonásobiče je po zesílení (6) úměrný množství molekul analytu v měrné kyvetě.

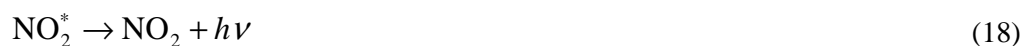
Touto metodou lze stanovit obsah SO₂ v rozsahu objemového zlomku 1.10⁻⁶ až 1.10⁻³, tzn. hmotnostních koncentrací 2,6 až 13 000 mg.m⁻³. Lineární kalibrační závislosti je dosaženo již od hodnoty objemového zlomku 2,5.10⁻⁴ (tj. 650 mg/m³). Vzhledem k tomu, že v uvedené oblasti vlnových délek, tj. 216 ± 23 nm nedochází ke vzniku fluorescenčního záření přítomností jiných složek plynných směsí, je tato metoda specifická. Jen NO₂ a ethen v poměru objemových zlomků 5000 : 1 vůči SO₂ ruší toto stanovení, protože dochází k absorpci vznikajícího fluorescenčního záření molekulami těchto plynů.

Chemiluminiscenční analýza

Nejběžnější metodou instrumentálního stanovení oxidů dusíku vhodnou pro kontinuální analýzu plynných směsí je nesporně chemiluminiscence. Stanovení je založeno na reakci :



realizované v reakční komoře analyzátoru. Podíl molekul NO₂^{*}, které jsou touto reakcí uvedeny do excitovaného stavu (NO₂^{*}), je konstantní a činí asi 10 %. Tyto excitované molekuly rychle přecházejí do základního energetického stavu a uvolňují nabytou energii emisí luminiscenčního záření, jehož široký emisní pás vykazuje maximální hustotu zářivého toku v okolí vlnové délky 1200 nm :

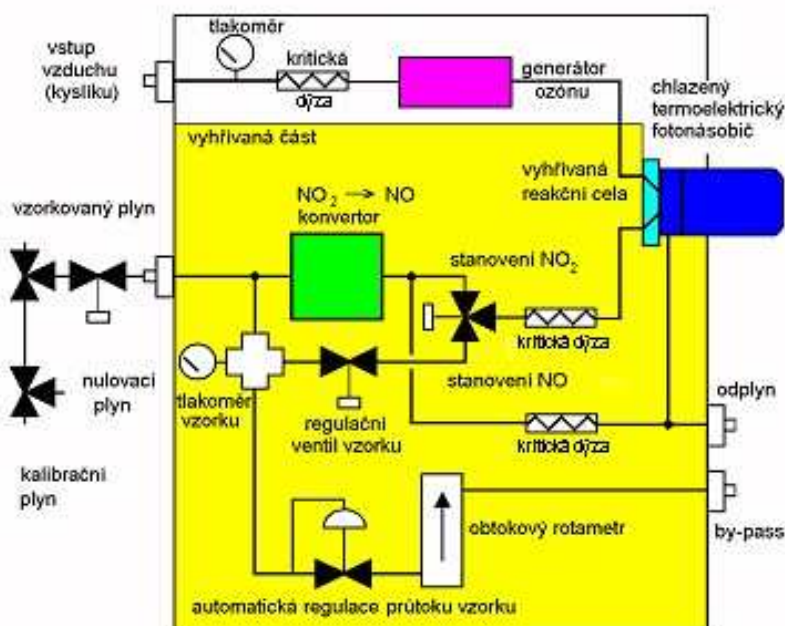


Hustota zářivého toku je úměrná objemovému zlomku NO v měřeném plynu. Oxid dusičitý se nijak na odezvě přístroje nepodílí a je třeba jej stanovit nepřímou, po redukci na oxid dusnatý. Schéma přístroje je uvedeno na obrázku 27. Vzorkovaný plyn vstupuje do části přístroje vyhřívané na teplotu asi 80°C, kde v závislosti na zvoleném režimu prochází konvertorem nebo vstupuje přímo do reakční cely fotonásobiče. Při stanovení obsahu NO ve vzorkované plynné směsi vstupuje měřená směs do reakční cely, kde reaguje s ozonem způsobem popsáným reakcí (21). Luminiscenční záření v oblasti blízkého infračerveného záření prochází vstupním okénkem do fotonásobiče, kde je zaznamenán proud úměrný objemovému zlomku molekul NO v přiváděné plynné směsi. K přípravě ozonu z čistého vzduchu nebo

kyslíku přiváděného do analyzátoru zvenčí nebo z tlakové láhve se používá zpravidla rtuťové výbojky. Pro vlastní reakci se využije jen část vnikajícího ozonu, většina se odvádí odplynem mimo analyzátor. S ohledem na jeho toxické vlastnosti je třeba zabezpečit bezpečné odvádění odplynu z dosahu obsluhy analyzátoru.

Jestliže je zvolen režim stanovení celkového obsahu NO a NO₂ ve vzorkovaném plynu, je vzorek nejprve přiveden do konvertoru, kde dochází k tepelnému rozkladu oxidu dusičitého na oxid dusnatý a kyslík. Ke konverzi NO₂ → NO se někdy používá spirály z korozi-vzdorné oceli vyhřívané na teplotu 600 až 800°C. V tomto uspořádání však může docházet i ke tepelnému rozkladu amoniaku za vzniku NO, které stanovení ruší. Proto se v současné době používá častěji katalytického rozkladu NO₂ na Mo za nižších teplot v rozsahu 350 až 400°C, které rovněž zcela vyhovuje požadavku EPA na minimální konverzi 90 %. Běžné hodnoty konverze dosahují 93 až 98 %. U některých analyzátorů je automaticky přepínán režim stanovení v půlminutových intervalech a umožňuje tak *on-line* stanovení obou oxidů.

Měřicí rozsah lze v závislosti na mezi detekce nastavit v poměrně širokém rozmezí objemových zlomků NO. Nejnižší je obvykle 0 až 2.10⁻⁷, nejvyšší zasahuje až do jednotek procent. Přesnost stanovení je dána odezvou fotonásobiče a vyjádřena relativní směrodatnou odchylkou činí obvykle ± 2 %. Drift rozsahu a šum při rozsahu 0 až 5.10⁻⁷ je menší než ± 2.10⁻⁸ za 24 hodin a menší než ± 2.10⁻⁹ (vše vyjádřeno v objemových zlomcích). Nejistota výsledku stanovení je zpravidla menší než ± 5 %.



Obrázek 27 Schéma chemiluminiscenčního analyzátoru NO/NO₂

Stanovení ruší jen ty složky aerosolů, které mohou v konvertoru přecházet na oxid dusnatý. Patří k nim především amoniak, pokud je v konvertoru použita teplota okolo 600°C a vyšší. Dále to mohou být organické látky obsahující dusík jako aminy, nitrosloučeniny apod.

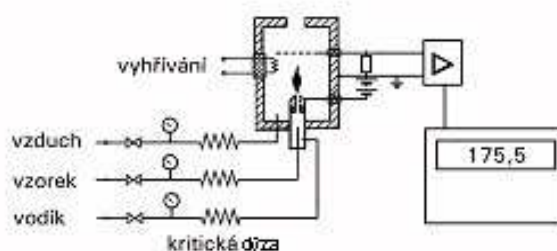
Plamenové ionizační techniky

Pro stanovení celkového obsahu organických látek vyjádřených jako celkový organický uhlík (TOC) se používá metody využívající plamenového ionizačního detektoru (*flame ionization detector* FID). Tento detektor je znám z oblasti plynové chromatografie, kde slouží k detekci

malých množství plynných organických sloučenin vnášených proudem nosného plynu do hořáku, kde se v proudu vzduchu a vodíku spalují za přechodného vzniku volných radikálů $C\bullet$, $CH\bullet$, popř. $CH_2\bullet$. Princip detektoru spočívá ve skutečnosti, že ve vzduchovodíkovém difúzním plameni je přítomno jen velice málo iontů. Energie tohoto plamene nestačí na ionizaci molekul dusíku, kyslíku a vodní páry. V okamžiku, kdy se do prostoru detektoru dostanou již pouhé stopy organických sloučenin, tedy hmoty obsahující poměrně snadno ionizovatelné atomy uhlíku, dojde k vzniku velkého množství vodivých částic, které způsobí přenos náboje elektrodovým systémem a vznik elektrického proudu. Jeho velikost je zhruba přímo úměrná obsahu uhlíku v sloučenině. Například propan poskytuje přibližně třikrát větší odezvu v porovnání s methanem. Jestliže ostatní atomy nejsou v difúzním vzduchovodíkovém plameni ionizovatelné, neznamená to automaticky, že neovlivňují čtení přístroje, mění totiž chemické okolí uhlíkového atomu a mají tak vliv na jeho ionizační schopnost. Energie plamene zcela dostačuje na rozbití kovalentní vazby C-C vazby nebo vazby C-H. Uhlík vázaný v silně polární vazbě, jak tomu je například v nitrosloučeninách, halogenovaných sloučeninách nebo heterocyklických sloučeninách, však lze tímto způsobem ionizovat je obtížně.

V plynové chromatografii s FID detekcí se pro kvantitativní stanovení jednotlivých analytů používá empiricky nalezených přepočtových koeficientů, které slouží k vyhodnocení získaných chromatografických píků a výpočtu koncentrace příslušných látek, Jedná se o tzv. odezvové faktory. V analýze odpadních plynů s použitím samotného FID, kde se do detektoru přivádí nerozdělená směs plynů se složitou maticí (oproti binární směsi tvořené nosným plynem s malým množstvím jediného analytu v případě GC-FID) nelze tento postup použít.

Schéma plamenového ionizačního detektoru je uvedeno na obrázku 28. Proudový signál plamenového ionizačního detektoru indikuje intenzitu toku nabitých částic ($C\bullet$ a $CH\bullet$) mezi dvojicí elektrod v zóně plamene vytvořené ve spalovací komoře detektoru. Konfigurace elektrod je závislá na určení přístroje. V průběhu ionizačního procesu dochází k rekombinaci elektronů a pozitivně nabitých uhlíkových radikálů v rozsahu daném obsahem těchto radikálů v plameni a intenzitou elektrostatického pole vytvořeného vložením stejnosměrného napětí na elektrodový systém.



Obrázek 28 Schéma plamenového ionizačního detektoru

Při nižších hodnotách napětí je elektrický proud (tok náboje přeneseného nabitými částicemi) přímo úměrný vloženému napětí, tzn. elektrodový systém se chová jako rezistor. Při vyšších hodnotách napětí se naopak urychluje pohyb maximálního počtu nabitých částic mezi elektrodami dokud se neustaví dynamická rovnováha mezi procesem ionizace, rekombinace a depolarizace elektrod.

Je-li tryska hořáku anodou, je třeba k dosažení limitního proudu, tj. stavu nasycení, vyššího napětí. Je to pravděpodobně způsobeno nižší pohyblivostí nabitých částic a vyšší rychlostí rekombinace pozitivně nabitých částic které tak musí překonávat větší vzdálenost mezi vnitřní zónou plamene k elektrodě. Všeobecně platí, že vzdálenost elektrod a jejich velikost nemá

větší vliv na kvalitu signálu, vzdálenost pouze určuje minimální hodnotu napětí potřebnou k dosažení limitní hodnoty proudu. Velikost signálu je ovlivněna také teplotou elektrodového prostoru. Teplota detektoru by se měla udržovat na co nejvyšší úrovni aby se předešlo kondenzaci analytu nebo dalším složkám matrice, především vodní páry, a dalším látkám vznikajícím v průběhu ionizačního procesu. Pro udržení minimálního šumu, tj. hodnoty pozadí, a dlouhodobou stabilitu signálu se doporučuje kvalitní regulace teploty řízené termostatem v rozmezí 190 až 210°C. Korozivní látky mohou snadno poškodit detektor a jeho součásti. Proto se používá trysek s vysokými rychlostmi proudění. To však vyžaduje dokonalou separaci všech prachových částic. K tomu účelu se na vstupu vzorku používá vhodného filtru nejčastěji ze sintrovaného titanu nebo jiného vhodného chemicky a tepelně odolného materiálu. Filtr je vyhříván na stejnou teplotu jako prostor hořáku. Porozita filtru se zpravidla pohybuje kolem jednotek mikrometrů.

Velikost elektrického proudu produkovaného hořákem detektoru se při obsahu organického uhlíku vyjádřeného objemovým zlomkem $1 \cdot 10^{-5}$ běžně pohybuje kolem $4 \cdot 10^{-11}$ A. Z těchto důvodů je třeba velmi stabilního snímače elektrického signálu. Velmi významným požadavkem je zanedbatelný šum (menší než 10^{-13} A), minimální hodnota časové konstanty, maximální hodnota vstupní impedance, minimální drift nuly způsobený mechanickým nárazem nebo kolísáním teploty (menší než 0,5 % na 1°C), ochrana proti přepětí, minimální doba potřebná k vyhřátí, minimální zkreslení a maximální spolehlivost. Jako snímačů elektrického signálu se používá :

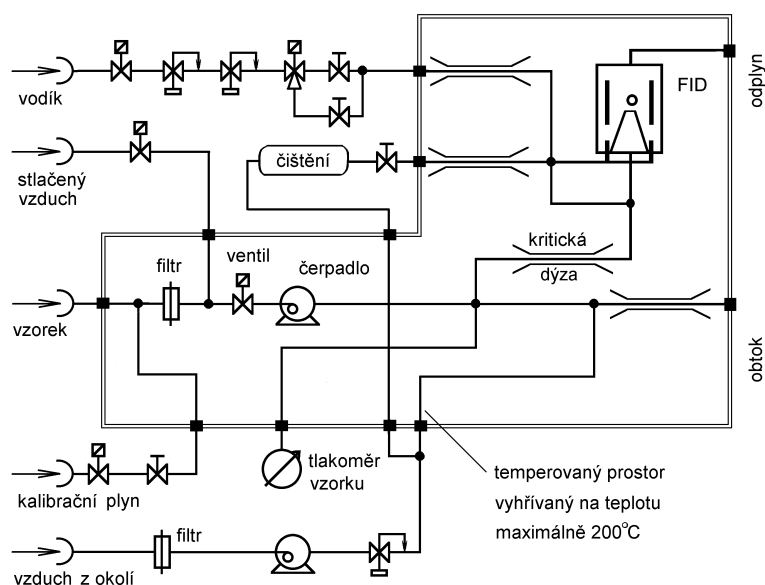
- trubicové elektrody jako v elektronce;
- vibračního membránového kondenzátoru;
- polovodičového tranzistoru s efektem pole;
- polovodičového parametrického oscilačního zesilovače.

Ke zpracování proudového signálu se používá proudových zesilovačů s výkonem minimálně $5 \cdot 10^{-12}$ A/mV pro celý měřicí rozsah a lineární dynamický rozsah minimálně 10^6 . Hořák detektoru se někdy doplňuje zařízením pro detekci plamene, které řídí solenoidový ventil uzavírající přívod vodíku. V provedení určeném pro zvláštní či explozivní prostředí je odplyn hořáku vybaven protizášlehovou pojistkou, tzn. sintrovaným filtrem podobné konstrukce jako má vstupní filtr vzorku.

Cena většiny komerčně dostupných FID analyzátorů TOC je určena především regulací průtoku médií. Většinou se používá systému kritických dýz v nadkritické oblasti průtoků. Nízkoprůtokové regulátory diferenčního typu udržují konstantní rozdíl tlaků na obou stranách kritické dýzy. Tlak je řízen výkonem vestavěného čerpadla. Nejvyšší analyzátorů používají vlnocvových čerpadel vyrobených z korozivzdorné oceli. Minimální počet regulačních prvků a jejich uspořádání je zřejmé z nákresu na obrázku 29.

Správná funkce detektoru je dána vhodnou volbou velikostí průtoku všech plynů. Kalibrace přístroje by měla být provedena tak, aby odezva byla co možná nejméně závislá na kolísání průtoku paliva hořáku. Zároveň by nemělo docházet ke vzniku nežádoucích turbulencí v zóně plamene, které vedou k potlačení signálu při nízkém obsahu analytu v nosném plynu. Optimální poměr průtoku vodíku a nosného plynu je 1 : 1. Průtok vzduchu potřebného pro spalování vodíku je asi desetkrát větší v porovnání s průtokem vodíku. Použití kyslíku náhradou za vzduch přináší sice zvýšení citlivosti přístroje ovšem za cenu snížení stability plamene. V průběhu i po skončení analýzy se často prostor detektoru kontaminuje zbytky nespálené organické hmoty. Z toho důvodu je nutné před použitím a nejlépe i po použití přístroj nechat v provozu po dostatečnou dobu.

Kalibrace FID analyzátorů TOC se provádí za použití kombinace vhodných nulovacích plynů a standardních nejlépe certifikovaných materiálů. Za optimálních podmínek, tj. při očekávaném výskytu hodnot čtení detektoru v rozsahu jednoho řádu objemového zlomku analytu, stačí nastavení měřicího rozsahu pomocí nulovacího plynu a plynu pro nastavení horní hranice měřicího rozsahu, protože kalibrační funkce má v tomto případě téměř lineární průběh. Jinak je třeba ověřit průběh kalibrační funkce v pěti nebo i více bodech očekávaného měřicího rozsahu. Jako kalibračních plynů používá syntetického vzduchu nebo dusíku a propanu ve vhodném nosném plynu (podle povahy sledovaných procesů může být použit syntetický vzduch nebo dusík). Při použití standardních materiálů v tlakových láhvích je třeba v důsledku nepříznivého působení povrchových jevů v tlakových nádobách používání tohoto materiálu omezit na oblast tlaků vyšších než 2 MPa.



Obrázek 29 Schéma analyzátoru TOC s FID detektorem

Literatura

ČSN EN 13284-1 *Stacionární zdroje emisí - Stanovení nízkých hmotnostních koncentrací prachu - Manuální gravimetrická metoda*, ČNI Praha 2002.

ČSN EN 15259 *Kvalita ovzduší – Měření emisí ze stacionárních zdrojů – Požadavky na měřicí stanoviště, měřicí úsek, cíl měření, plán měření a protokol s výsledky měření*, ČNI Praha 2008.

ČSN ISO 3966 *Měření průtoku tekutin v uzavřených profilech - Metoda měření rychlostního pole pomocí Prandtlových trubíc*, ČNI Praha 1996.

ČSN ISO 9096 *Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace a hmotnostního toku tuhých částic v potrubí - Manuální gravimetrická metoda*, ČNI Praha 1998.

ČSN ISO 10396 *Stacionární zdroje emisí – Odběr vzorků pro automatizované stanovení hmotnostních koncentrací plyných složek*, ČNI Praha 1998.

ČSN ISO 10780 *Stacionární zdroje emisí - Měření rychlosti a průtoku plynů v potrubí*, ČNI Praha 1998.