

SENZORY pro detekci v proudících tekutinách

prof. Ing. Karel Štulík, DrSc.,

Univerzita Karlova v Praze,

Přírodovědecká fakulta,

katedra analytické chemie,

Albertov 2030, 128 43 Praha 2

SENZORY

Základní typy z hlediska použití:

- **indikátory**

nejjednodušší: dostatečně rychle a s dostatečnou citlivostí vydávají varovný signál (např. požární čidla a indikátory radioaktivity)

- **monitory**

složitější: sledují kontinuálně úroveň dané látky (látek) - např. v ovzduší, ve vodách, v organismech

- **detektory látek v průběhu procesů**

nejsložitější: sledují látky při výrobních operacích, provozu strojů, reakcích v živých organismech, průtokových analýzách a analytických separacích

DETEKTORY

```
graph TD; A[DETEKTORY] --> B[sledují celkovou vlastnost systému]; A --> C[sledují specifickou vlastnost systému]; D[ZÁSADNÍ ROZDÍL] --> B; D --> C;
```

**sledují celkovou
vlastnost systému**

(např. většina optických měření,
MS, měření impedance,
termometrie)

**sledují specifickou
vlastnost systému**

(např. využití reakci přenosu
náboje, tedy heterogenních
interakci mezi senzorem a
sledovanou látkou)

ZÁSADNÍ ROZDÍL

**změny v celém
objemu
monitorovaného
prostředí**

**odezva závisí na
přísunu
monitorované látky
k povrchu senzoru**

Základní rozdíly proti měření v daném konstantním objemu vzorku

- zásadní význam rychlosti odezvy měřicího zařízení
- vliv proudění na tvar koncentračního profilu složek vzorku



profil lokálních rychlostí
v proudu

hydrodynamika



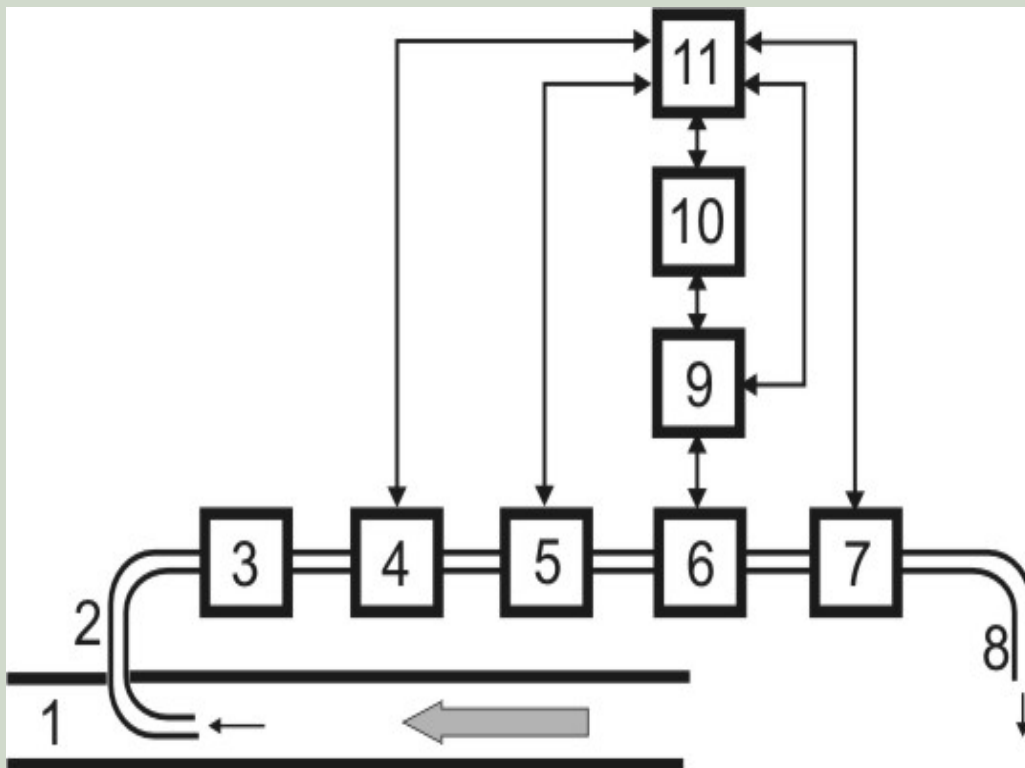
transport sledovaných látek
v proudícím prostředí

**difuze,
konvekce,
migrace nabitých
částic**



Kontinuální monitorování určité složky či více složek, např.:

- kontinuální analyzátory v průmyslu
- monitorování polutantů v životním prostředí
- kontinuální měření v biomedicině (např. sledování určitých látek v krevním řečišti)



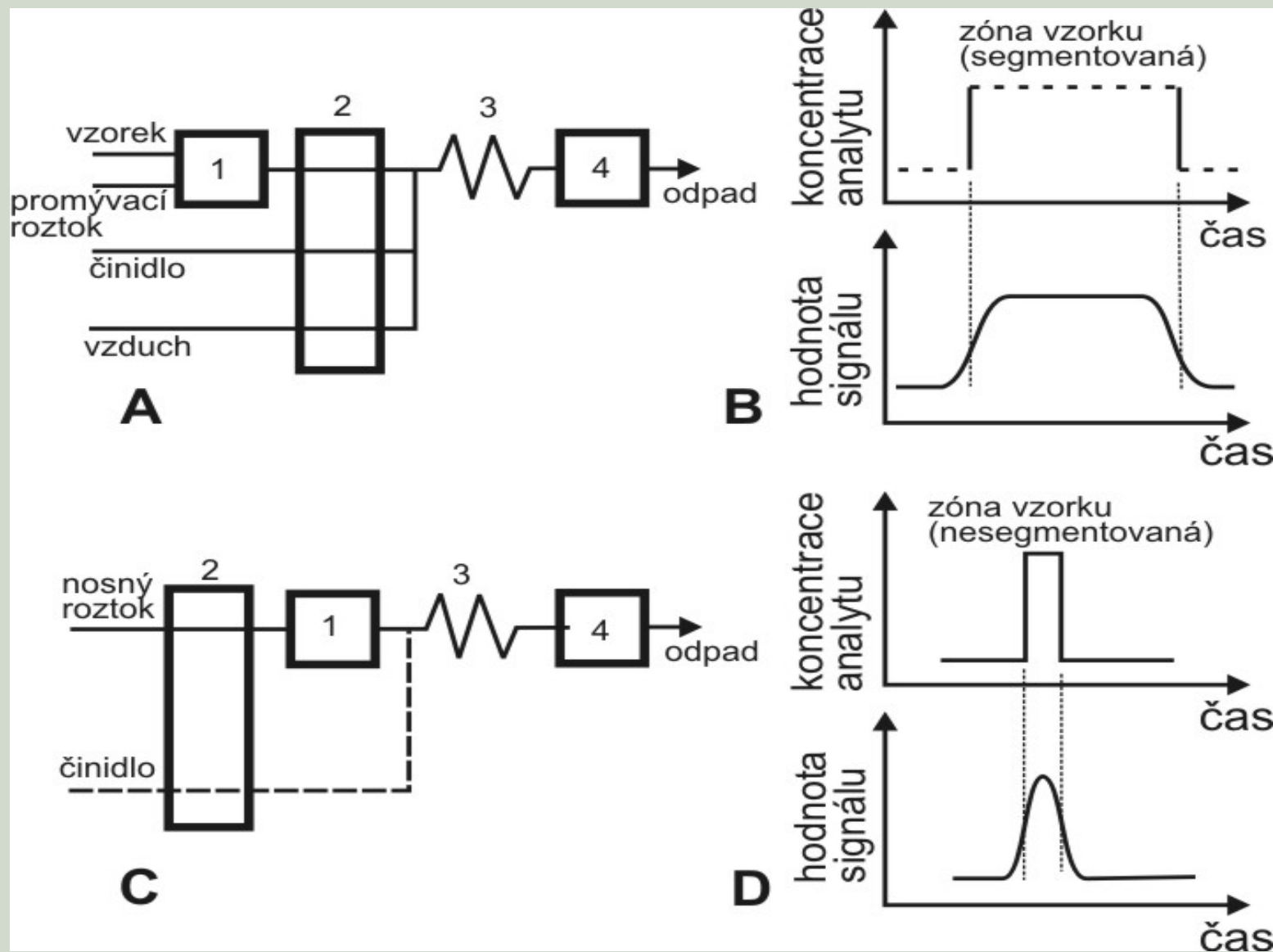
Blokové schéma kontinuálního analyzátoru

1 - proud analyzované kapaliny (potrubí, vodní tok apod.), 2 - sonda pro odběr vzorku, 3 - filtr (pro odstranění mechanických nečistot), 4 - zařízení pro udržování konstantního průtoku (nebo pro jeho programování), 5 - blok na úpravu vzorku (přidávání činidel, regulace teploty, prekoncentrace, izolace, separace, atd.), 6 - detektor, 7- čerpadlo, 8 - odpad, 9 - měřicí přístroj, 10 - zařízení pro zpracování a záznam signálu detektoru a pro zobrazování, ukládání a přenos dat, 11- kontrolní jednotka

Analýzy jednotlivých vzorků v proudu kapaliny

snadná automatizace, jednodušší, levnější a snáze modifikovatelné než u laboratorních robotů

- a) **Kontinuální průtoková analýza** (*continuous flow analysis, CFA*) – obr. A, B
- b) **Průtoková vstřikovací (injekční) analýza** (*flow injection analysis, FIA*) – obr. C, D



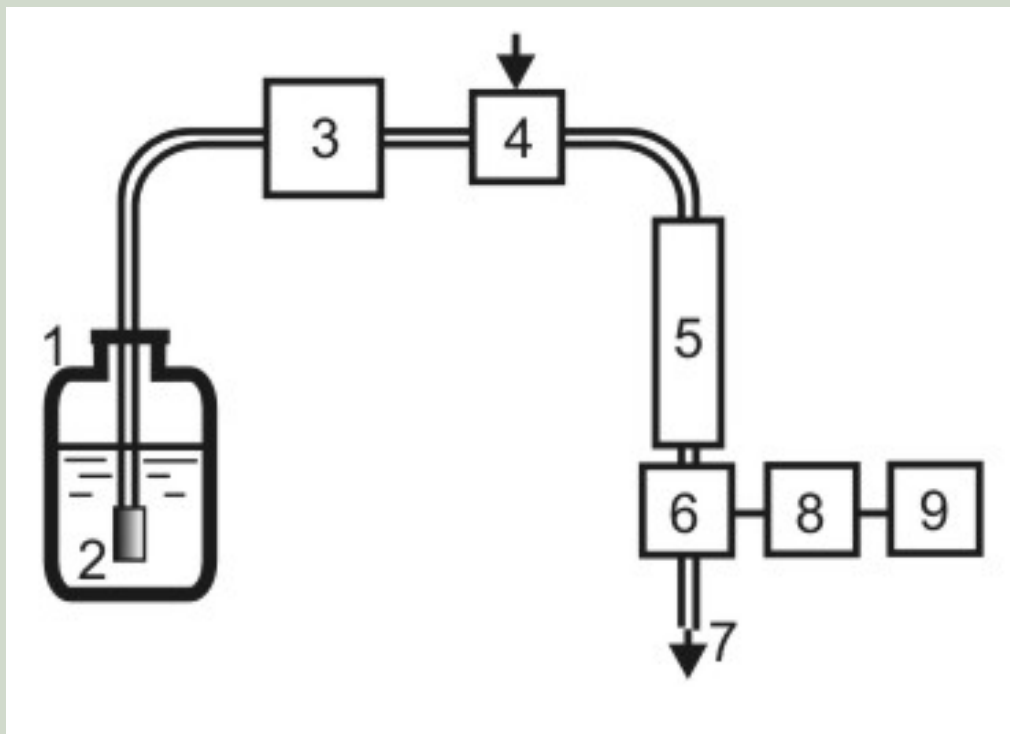
Principy technik kontinuální průtokové analýzy, CFA (A, B) a průtokové injekční analýzy, FIA (C, D)

1 - zařízení pro nástřik vzorku, 2 - peristaltické čerpadlo, 3 - mísicí spirála, 4 - detektor; šířka zón analytů se mění v širokých rozmezích a rozdíl mezi CFA a FIA v tomto směru často bývá malý. U CFA jsou jednotlivé zóny vzorku odděleny vzduchem, ve FIA nosným roztokem

Detekce ve vysokoúčinných separačních metodách

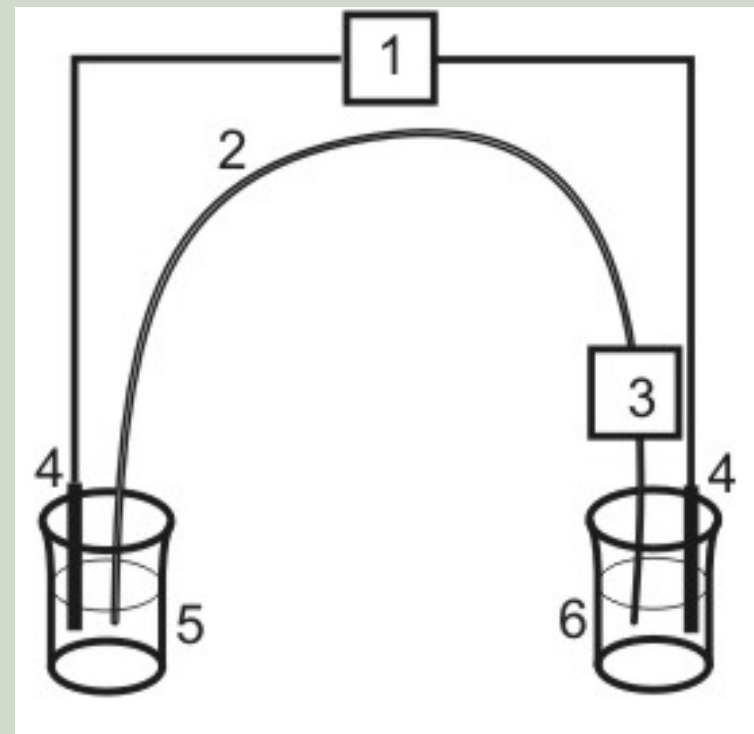
z hlediska hydrodynamiky a látkového transportu

- **nejmenší problémy v plynové chromatografii -
děje v plynech jsou rychlé**
- **složitější v kondenzovaných fázích**



Nejjednodušší přístroj pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii, HPLC

*1 - zásobník mobilní fáze, 2 - filtr,
3 - vysokotlaké čerpadlo, 4 - nástřik vzorku,
5 - chromatografická kolona, 6 - detekční
cela, 7 - odpad, 8 - měřicí přístroj,
9 - zařízení pro záznam, zpracování a
ukládání signálu detektoru*



Princip kapilární elektroforézy, CE

*1 - zdroj vysokého napětí (řádově 10^4 V),
2 - separační kapilára, 3 - detektor,
4 - elektroforetické elektrody, 5 - vstupní
a 6 - koncová nádobka s nosným
elektrolytem (nahrazením vstupní
nádobky nádobkou se vzorkem se do
kapiláry dávkuje vzorek)*

Operační parametry detektorů v průtokových systémech

- většina analytických parametrů (citlivost, šum, mez detekce a stanovitelnosti, DR, LDR, robustnost) se **neliší** od měření v klidném roztoku
- zásadní význam **dynamického chování systému**

Dynamické chování detektoru

Vztah mezi vstupem $c(t)$
a
výstupem (signálem detektoru) $R(t)$



přechodová charakteristika (funkce)

Náhradní schéma:

sériové zapojení elektrických odporů a kapacit

$$a_n R(t)^n + a_{n-1} R(t)^{n-1} + \dots + a_1 R(t)' + a_0 R(t) = c(t)$$

Ideální detektor (event. reálný detektor při konstantní koncentraci analytu) má nekonečně rychlou odezvu (náhradní schéma bez kapacity)

$$a_0 R(t) = c(t)$$

Statická citlivost $\frac{1}{a_0} = S$

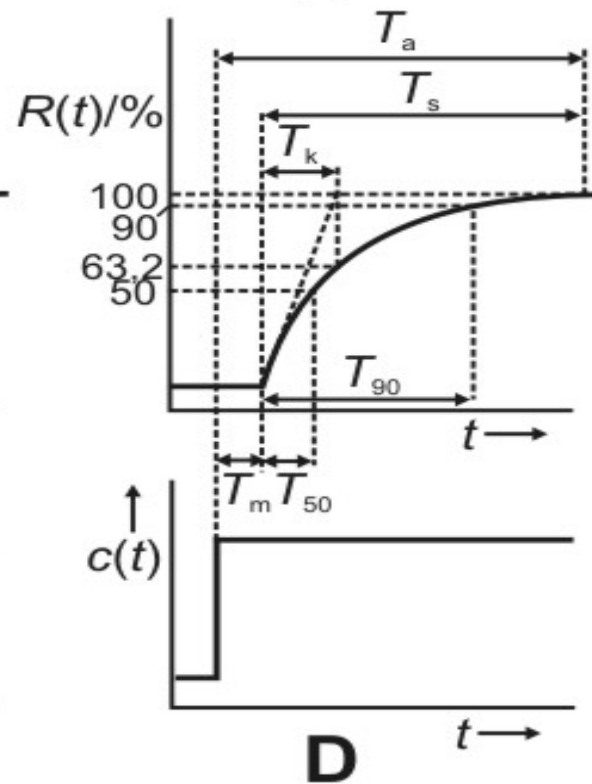
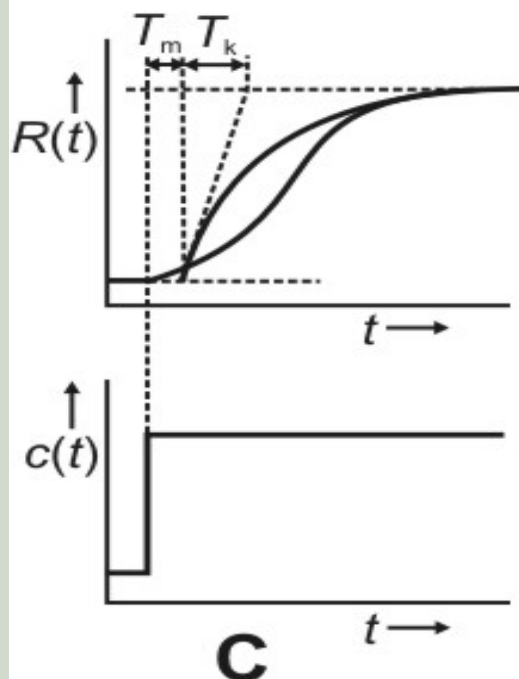
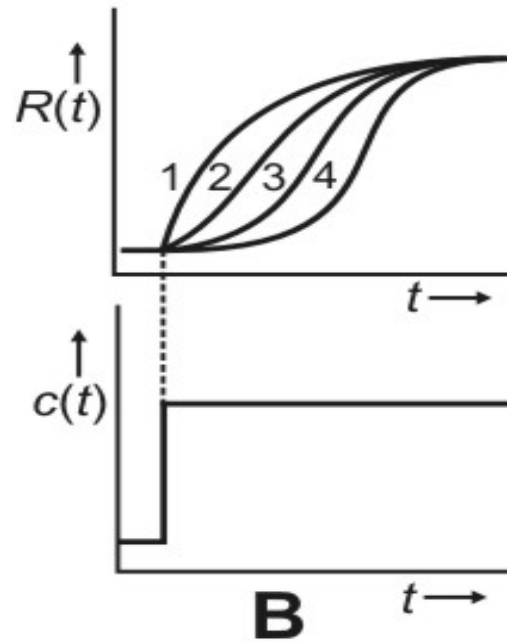
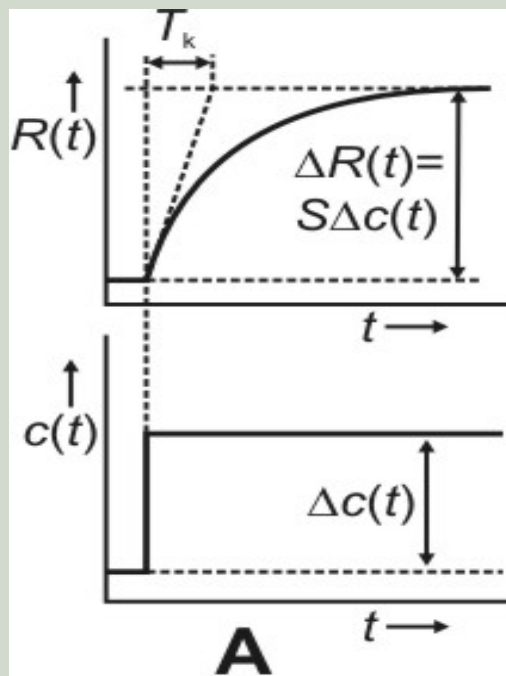
Pro jednu kapacitu platí

$$a_1 R(t)' + a_0 R(t) = c(t)$$

ze které plyne

$$R(t) = S \left[1 - e^{-t/T_k} \right]$$

kde T_k je **časová konstanta**



**Pro těsnější přiblížení -
model s více kapacitami**

*Přechodové funkce detektoru
($\Delta c(t) = 1$)*

*Přechodová funkce prvního
řádu (A), přechodová funkce
prvního, druhého, třetího
a čtvrtého řádu (B),
aproximace přechodové
křivky vyššího řádu pomocí
přechodové křivky prvního
řádu (C), vyhodnocení
přechodové křivky (D)*

Z obr. plyne definice **kapacitního zpoždění**, T_m

Pro přechodovou charakteristiku pak platí

$$R(t) = S \left[1 - e^{-(t-T_m)/T_k} \right]$$

Tedy: **časová konstanta** = čas, kdy signál
dosáhne 63,2 %
maxima

hodnoty T_{50} a T_{90}

$$T_{50} \approx 0,69 T_k; \quad T_{90} \approx 2,3 T_k$$

hodnota T_s stabilizační čas

hodnota T_a zpoždění odezvy detektoru

Popis dynamických vlastností tekutin

(tj. kapalin, nadkritických tekutin, plynů a jemně dispergovaných tuhých látek)

poskytuje

HYDRODYNAMIKA

DVA ZÁKLADNÍ PROBLÉMY:

- distribuce lokálních rychlostí v proudu
- transport látek v proudícím prostředí

Distribuce lokálních rychlostí v proudu (předpoklad: laminární proudění)

- **rovnice kontinuity** (zákon zachování hmotnosti):

$$\operatorname{div} \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$$

- **Navierova-Stokesova rovnice** (vyjádření prvního

Newtonova zákona, $\vec{F} = m\vec{a}$)

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \vec{v} + \vec{f}$$

Při zanedbání síly \vec{f} a za předpokladu, že proudění je stacionární

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0$$

při zavedení bezrozměrných veličin

$X = x/l$, $V = v/v_0$ a $P = p/(\rho v_0^2)$ v koordinátové formě

$$V_Z \frac{\partial V_X}{\partial Z} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{\eta}{\rho v_0 l} \frac{\partial^2 V_X}{\partial Z^2}$$

s bezrozměrným parametrem

$$\mathbf{Re} = \frac{\rho v_0 l}{\eta} = \frac{v_0 l}{\nu}$$

kde \mathbf{Re} je Reynoldsovo číslo (kritérium)

Proudění

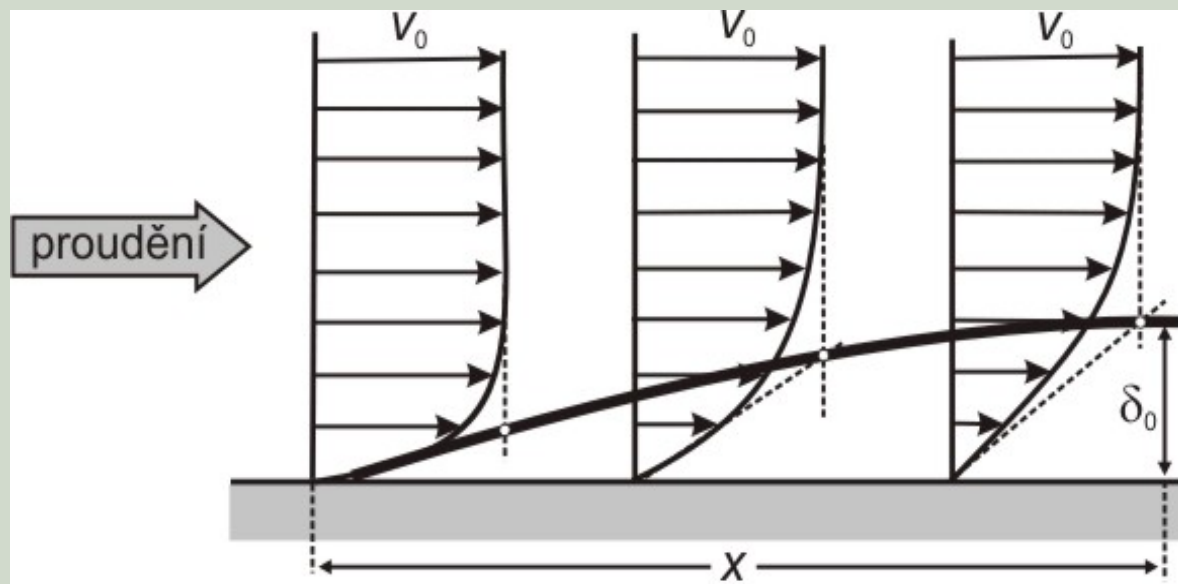
- laminární
- turbulentní

Za předpokladu **laminárního proudění**

vznik — stagnantní vrstvy

hydrodynamické hraniční (Prandtlovy) vrstvy δ_0

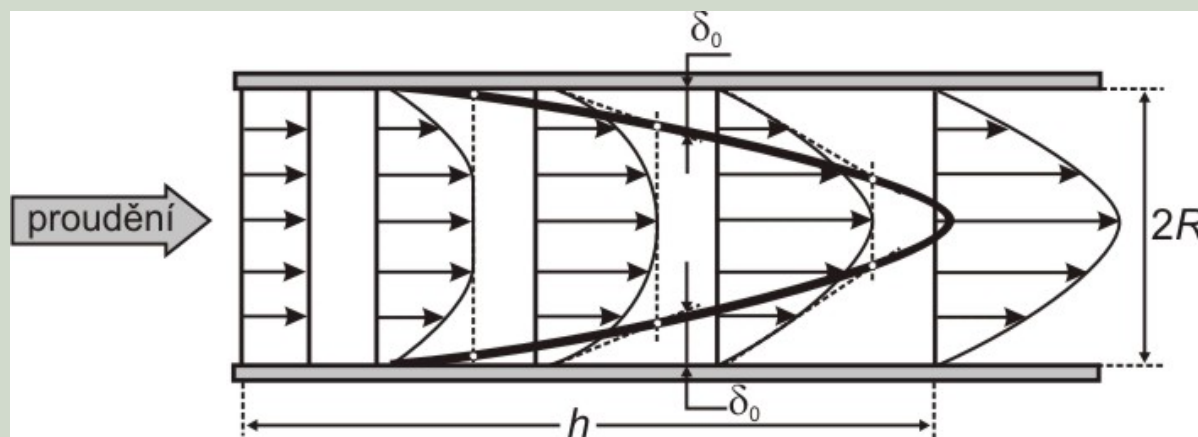
V důsledku vnitřního tření a tření na hranici proudu a stěny dráhy proudu:



Postupná tvorba hraniční vrstvy u rovinného povrchu

v_0 - rychlost tekutiny daleko od povrchu,

δ_0 - tloušťka hraniční vrstvy,
 x - vzdálenost podél tuhého tělesa



Proudění trubici

R - poloměr trubice,

h - vstupní oblast

Z výše uvedeného plyne

$$\delta_0 \approx \frac{l}{\sqrt{Re}} \qquad \delta_0 \approx 5,2 \sqrt{\frac{\nu x}{v_0}}$$

Za předpokladu **laminárního proudění** v trubici:

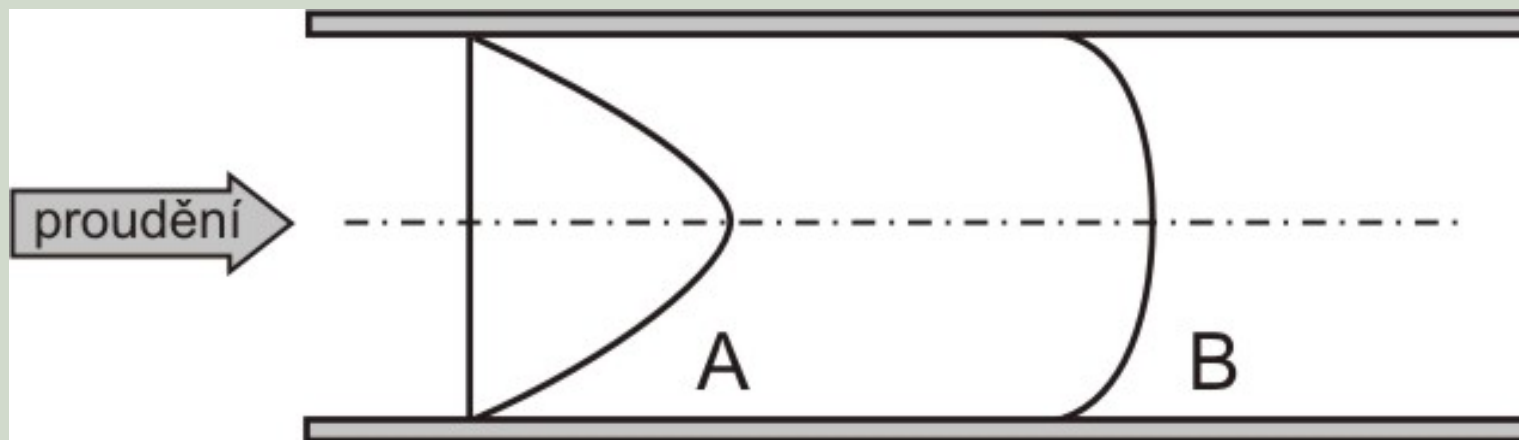
parabolický (Poiseuillův) rychlostní profil

$$v(r) = v_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$

Vstupní oblast

$$h \approx 0,04 Re$$

Jiná situace u **turbulentního proudění** či při elektroosmotickém toku u elektroforetických experimentů



- A – laminární proudění, parabolický profil rychlostí;**
- B – turbulentní proudění či elektroosmotický tok, logaritmický profil průměrné rychlosti**

Látkový transport v proudu tekutiny

DIFUZE, KONVEKCE, MIGRACE

Při potlačení migrace

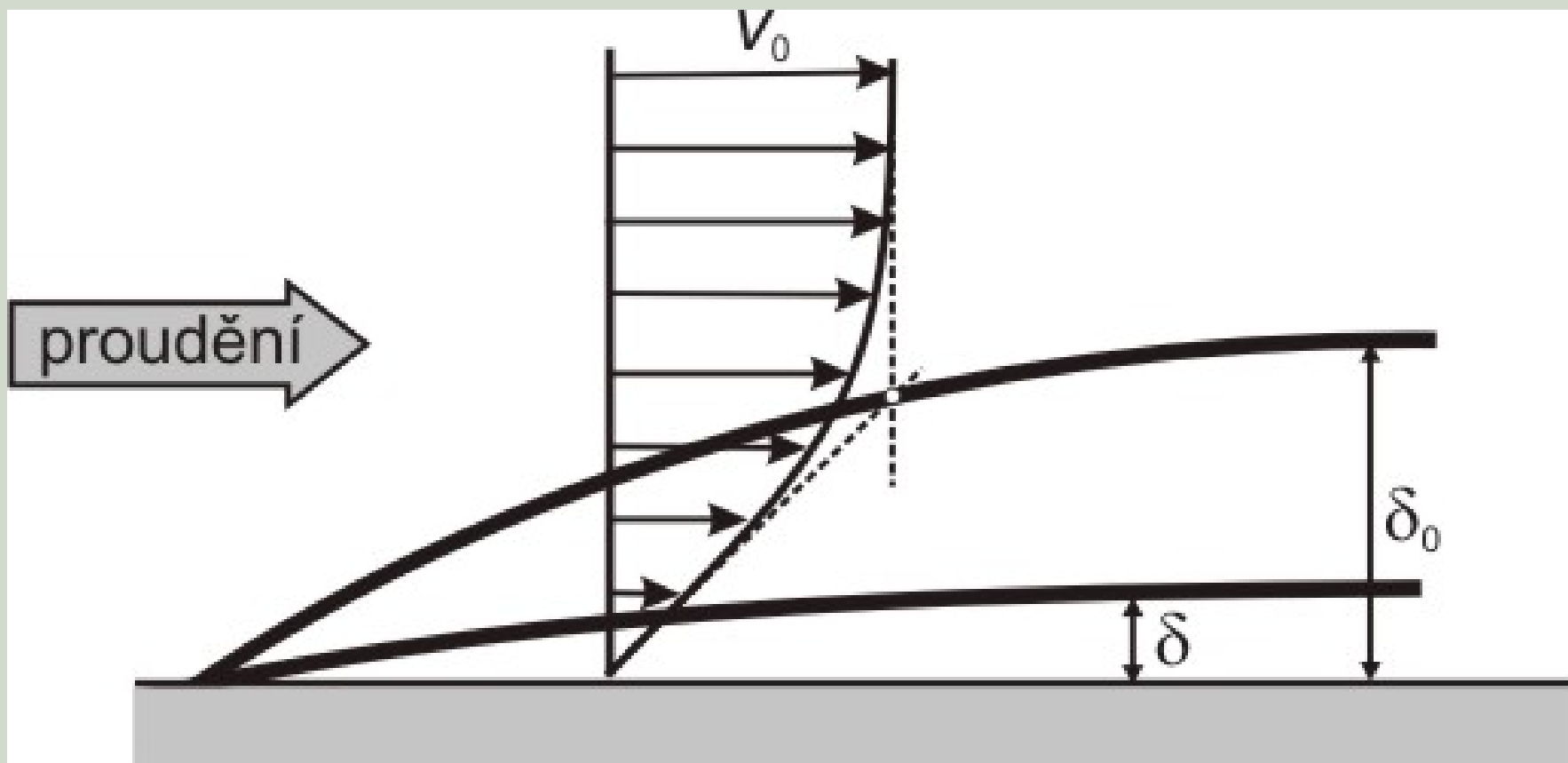
$$D \Delta c = \vec{v} \text{ grad } c$$

$$V_X \frac{\partial C}{\partial X} + V_Y \frac{\partial C}{\partial Y} + V_Z \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{D}{v_0 l} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)$$

$$Pe = \frac{v_0 l}{D}$$

kde Pe je **Pécletovo číslo**

Schmidtovo číslo Sc $Sc = \frac{Pe}{Re} = \frac{(v_0 l) / D}{(v_0 l) / \nu} = \frac{\nu}{D}$



Hydrodynamická a difúzní hraniční vrstva u rovinného povrchu

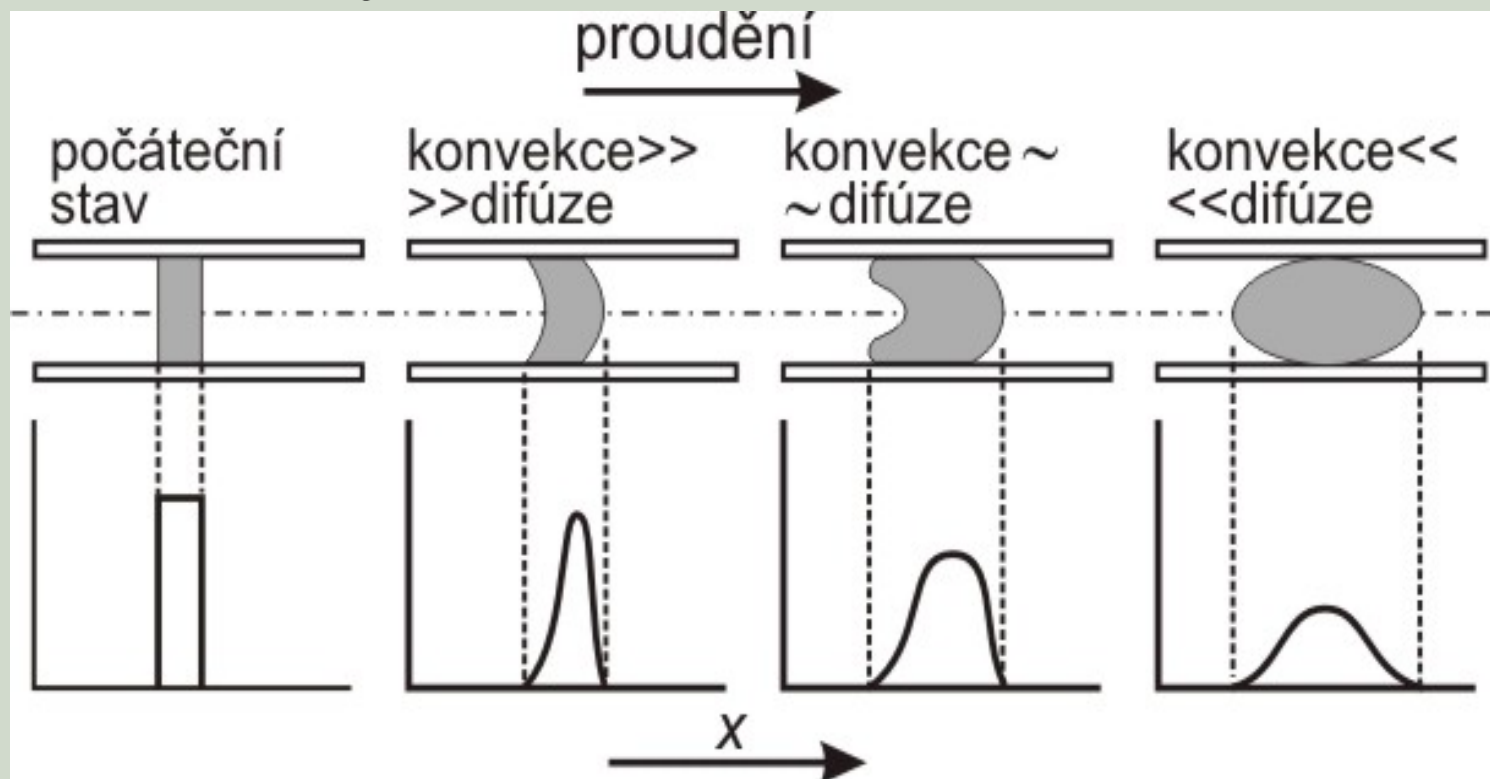
v_0 - rychlost tekutiny daleko od povrchu, δ_0 a δ - tloušťka hydrodynamické a difúzní hraniční vrstvy

Látkový transport v proudu tekutiny

Dva příspěvky:

- difuze
- konvekce

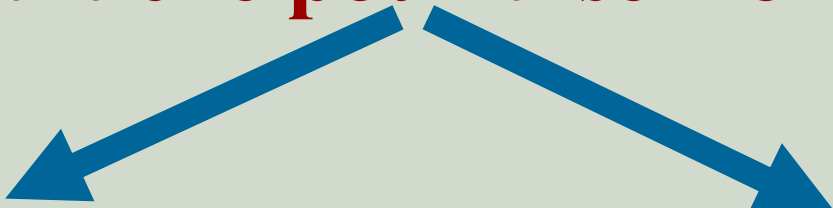
Pravoúhlá zóna vzorku, vnesená do proudu, se deformuje a rozšiřuje



*Rozšiřování
a deformace
zóny analytu
podél dráhy
proudění*

ZÁVĚR

Praktické použití senzoru



```
graph TD; A[Praktické použití senzoru] --> B[vhodný výběr senzoru podle charakteru a množství analytů]; A --> C[posouzení pracovních podmínek];
```

vhodný výběr senzoru
podle charakteru a
množství analytů

posouzení pracovních
podmínek

Analytický výsledek závisí nejen na vlastním senzoru, ale i na funkci celého analytického systému.