

Politechnika Wrocławska
Wydział Inżynierii Środowiska

***Oznaczanie lotnych związków organicznych
półprzewodnikowymi czujnikami gazów
w obecności interferentów***

Rozprawa doktorska
mgr inż. Marek Badura
Promotor: dr hab. Andrzej Szczurek

Słowa kluczowe:
jakość powietrza wewnętrznego
system czujnikowy
matryca czujników
kalibracja
pomiar

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń.....	7
1. Wstęp.....	9
2. Lotne związki organiczne w powietrzu wewnętrznym.....	11
2.1. Definicje LZO.....	11
2.2. Oddziaływanie LZO na organizmy żywe.....	12
2.3. Źródła LZO w powietrzu wewnętrznym.....	12
2.4. LZO – obowiązujący stan prawny.....	13
2.5. Sposoby pozyskiwania informacji o LZO.....	16
2.6. Techniki czujnikowe w pozyskiwaniu informacji o LZO.....	19
2.7. Półprzewodnikowe czujniki gazów w pozyskiwaniu informacji o LZO.....	20
2.7.1. Budowa półprzewodnikowych czujników gazów.....	20
2.7.2. Mechanizm powstawania odpowiedzi półprzewodnikowych czujników gazów na LZO.....	21
2.7.3. Charakterystyka użytkowa i pomiarowa półprzewodnikowych czujników gazów.....	22
3. Czujnikowe systemy pomiarowe.....	24
3.1. Organizacja funkcjonalna systemu czujnikowego.....	24
3.2. Możliwości aplikacji systemów czujnikowych.....	25
4. Funkcje pomiarowe systemu czujnikowego.....	27
4.1. Pobieranie, przygotowanie i przesyłanie próbek gazów do analizy.....	27
4.1.1. Dyfuzyjna metoda pobierania prób gazowych.....	28
4.1.2. Aktywna metoda pobierania prób gazowych.....	29
4.2. Przekształcanie informacji chemicznej na sygnały użyteczne analitycznie.....	33
4.2.1. Matryce czujnikowe.....	33
4.2.2. Typ i właściwości czujników w matrycy.....	34
4.2.3. Liczba czujników w matrycy.....	35
4.2.4. Konstrukcja matrycy czujnikowej.....	35
4.2.5. Parametry pracy czujników i tryb pracy systemu.....	37
4.2.6. Pozyskiwanie sygnałów pomiarowych w obwodach elektrycznych.....	39
4.3. Kondycjonowanie sygnałów pomiarowych.....	40
4.4. Akwizycja sygnałów pomiarowych.....	41
4.5. Wstępne przetwarzanie sygnałów pomiarowych.....	43
4.5.1. Korekta linii bazowej.....	43
4.5.2. Wylonienie parametrów sygnału czujnikowego i kompresja danych.....	44
4.6. Analiza danych.....	46
4.6.1. Ekstrakcja cech.....	47
4.6.2. Selekcja cech.....	47
4.6.3. Metody odczytu informacji o badanych mieszaninach gazowych.....	49
5. Operacje konieczne do działania czujnikowego systemu pomiarowego.....	51
5.1. Konfigurowanie systemu.....	51
5.2. Kalibracja systemu.....	52
5.2.1. Sposoby przygotowania gazowych mieszanin wzorcowych.....	53
5.2.2. Dostarczanie gazowych mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe.....	55
5.2.3. Przekształcanie informacji chemicznych i pomiar sygnałów analitycznych.....	56
5.2.4. Odwzorowanie zależności sygnałów od parametrów mieszanin kalibracyjnych.....	57
5.3. Oznaczanie prób gazowych.....	59
6. Cel i zakres pracy.....	60

7. Badania doświadczalne.....	61
7.1. Założenia ogólne.....	61
7.2. Stanowisko pomiarowe.....	62
7.2.1. Moduł przygotowywania powietrza zerowego.....	63
7.2.2. Moduł przygotowywania mieszanin wzorcowych.....	64
7.2.3. Moduł sterowania i kontrolowania przepływu gazów.....	67
7.2.4. Moduł przekształcania informacji chemicznej na sygnały użyteczne pod względem analitycznym (matryce czujników).....	68
7.2.5. Moduł zasilający.....	71
7.2.6. Moduł pomiaru sygnałów elektrycznych i zamiany sygnałów analogowych na cyfrowe.....	72
7.2.7. Moduł akwizycji danych pomiarowych.....	72
7.3. Badane mieszaniny powietrza i lotnych związków organicznych.....	73
7.3.1. Mieszaniny powietrza o różnej zawartości wilgoci.....	73
7.3.2. Mieszaniny powietrza z lotnymi związkami organicznymi.....	74
7.4. Metodyka pomiarowa.....	75
7.5. Organizacja zbioru danych.....	77
7.5.1. Dane pomiarowe.....	77
7.5.2. Baza danych pomiarowych.....	78
8. Wyniki pomiarów i ich dyskusja.....	79
8.1. Charakter sygnałów czujnikowych otrzymywanych przy zastosowaniu dynamicznego trybu pracy.....	79
8.2. Właściwości pomiarowe czujników półprzewodnikowych.....	80
8.2.1. Selektywność czujników.....	87
8.2.2. Liniowość zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów badanych mieszanin.....	92
8.2.3. Addytywność sygnałów czujników.....	104
8.2.4. Powtarzalność wskazań czujników.....	108
8.2.5. Powtarzalność wskazań i różnice w działaniu wśród egzemplarzy tego samego modelu czujnika.....	118
8.3. Czynniki wpływające na błędy pomiarowe.....	120
8.3.1. Wpływ pracy urządzenia pneumatycznego na stabilność sygnałów czujnikowych.....	120
8.3.2. Wpływ krótkookresowego dryftu sygnałów elektrycznych na parametry powtarzalności wskazań czujników.....	121
8.3.3. Weryfikacja działania generatora gazów wzorcowych.....	123
8.4. Podsumowanie pomiarów.....	125
9. Metoda oznaczania LZO półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów.....	128
9.1. Założenia do opracowania metody kalibracji.....	128
9.2. Założenia do opracowania metody oznaczania prób gazowych.....	131
9.3. Analiza danych pomiarowych.....	133
9.3.1. Analiza danych pod kątem wyznaczania stężeń LZO w mieszaninach gazowych.....	133
9.3.2. Analiza danych pod kątem określania przedziałów stężeń LZO.....	136
9.4. Wyniki analizy danych i ich dyskusja.....	137
9.4.1. Wyniki analizy danych dla pomiarów toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci.....	137
9.4.2. Wyniki analizy danych dla pomiarów benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci.....	153
9.4.3. Wyniki analizy danych dla pomiarów LZO w obecności innych LZO.....	167
9.5. Podsumowanie analizy danych.....	187
9.6. Opis metody kalibracji czujnikowego systemu do oznaczeń LZO w obecności interferentów.....	189
9.7. Opis metody oznaczania LZO półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów.....	190
10. Weryfikacja metody oznaczania LZO półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów.....	192
10.1. Charakterystyka procesu unieszkodliwiania gleb skażonych węglowodorami aromatycznymi.....	192
10.1.1. Przygotowanie materiału glebowego.....	192
10.1.2. Charakterystyka materiału wiążącego i parametry serii eksperymentalnych.....	193
10.1.3. Charakterystyka procesu stabilizacji/zestalania.....	193
10.1.4. Aparatura do pobierania próbek gazów.....	194

10.1.5. Stanowisko eksperymentalne i metodyka pobierania prób gazowych.....	195
10.2. Aparatura pomiarowa.....	196
10.2.1. Przyrząd pomiarowy działający na podstawie matrycy czujnikowej	196
10.2.2. Przenośny analizator całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym	197
10.3. Kalibracja aparatury pomiarowej.....	198
10.3.1. Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych.....	198
10.3.2. Weryfikacja stężeń LZO w mieszaninach wzorcowych.....	199
10.3.3. Kalibracja przyrządu opartego na matrycy czujników	200
10.3.4. Kalibracja analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym	205
10.4. Oznaczanie stężeń toluenu w próbach gazowych	207
10.4.1. Oznaczanie stężeń toluenu za pomocą przyrządu opartego na matrycy czujników	207
10.4.2. Oznaczanie stężeń toluenu za pomocą analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.....	209
10.4.3. Porównanie wyników oznaczeń	210
10.5. Podsumowanie weryfikacji metody	212
11. Podsumowanie.....	214
Literatura	217
Załącznik 1 – Budowa czujników TGS firmy FIGARO.....	235
Załącznik 2 – Układy pomiarowe czujników TGS.....	239
Załącznik 3 – Obliczenia zawartości wilgoci w mieszaninach gazowych.....	242
Załącznik 4 – Obliczenia stężeń lotnych związków organicznych w mieszaninach wzorcowych	244
Załącznik 5 – Macierze planu pomiarów.....	247
Załącznik 6 – Algorytm obliczeń prowadzonych pod kątem wyznaczenia stężeń LZO w mieszaninach gazowych.....	251
Załącznik 7 – Algorytm obliczeń prowadzonych pod kątem określania przedziałów stężeń LZO	252
Determination of volatile organic compounds using semiconductor gas sensors in the presence of interferents	253

Wykaz ważniejszych oznaczeń

c – stężenie związku w mieszaninie, ppm

x – zawartość wilgoci w mieszaninie, g/kg p.s.

t – temperatura, °C

τ – punkt czasowy procedury pomiarowej, s

S – wartość sygnału czujnika w punkcie czasowym procedury pomiarowej, V

R^2 – współczynnik determinacji, -

s_p – estymata połączona odchylenia standardowego, -

k – liczba sąsiadów w metodzie k -najbliższych sąsiadów

p – liczba powtórzeń wykonanych pomiarów

AE – średni błąd pomiaru odniesiony do zakresu pomiarowego (od ang. *average error*), %

ME – maksymalny błąd pomiaru odniesiony do zakresu pomiarowego (ang. *maximum error*), %

CCR – udział poprawnych klasyfikacji (od ang. *correct classification rate*), -

LZO – lotne związki organiczne

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie

PID – detektor fotojonizacyjny (od ang. *photoionization detector*)

FID – detektor płomieniowo-jonizacyjny (od ang. *flame ionization detector*)

k -NN – metoda k -najbliższych sąsiadów (od ang. *k-nearest neighbors*)

LDA – liniowa analiza dyskryminacyjna (od ang. *linear discriminant analysis*)

S/Z – procesy stabilizacji/zestalania

W niniejszej pracy za jednostki stężeń mierzonych gazów przyjęto ppm (od ang. *parts per million* – części na milion). Zasadniczo ten sposób wyrażania stężeń określa liczbę cząstek związku chemicznego przypadającą na 1 milion cząsteczek roztworu. W przypadku roztworów gazów jednostkę tę należy uznawać za pochodną ułamka objętościowego i traktować jako stosunek objętości danego składnika gazowego do objętości roztworu (ang. *parts per million by volume* – oznaczane jako: ppm_v, ppm_v lub ppmV). Pomimo faktu, że jednostka ta nie należy do układu SI, wybrano ją do określania stężeń lotnych związków organicznych ze względu na popularność w literaturze dotyczącej pomiarów tej grupy związków czujnikami gazów.

1. Wstęp

Jakość powietrza wewnętrznego (IAQ – od ang. *Indoor Air Quality*) jest jednym z kluczowych czynników wpływających na zdrowie człowieka. Ocena jakości takiego powietrza nie jest jednak zadaniem łatwym. Powietrze w pomieszczeniach zamkniętych jest bowiem złożonym, niejednorodnym układem, podlegającym zmianom nawet w krótkim czasie. Do oceny jakości powietrza w środowiskach wewnętrznych konieczne jest przede wszystkim pozyskanie informacji o zanieczyszczeniach, które występują w nim pod postacią czynników biologicznych, fizycznych i chemicznych [1, 2].

Dane o składnikach powietrza dostarczane mogą być za pomocą różnorodnej aparatury analitycznej. Wiele z dostępnych obecnie przyrządów pozwala na wykonywanie dokładnych i precyzyjnych oznaczeń zanieczyszczeń. Jednocześnie zaawansowane technicznie instrumenty obarczone są wysokimi kosztami zakupu i eksploatacji, co znacznie ogranicza ich powszechne stosowanie. Poszukiwane są zatem nowe, alternatywne, metody pozyskiwania informacji o środowisku. Duże nadzieje wiąże się w tym zakresie z technikami czujnikowymi. Spośród wielu ich zalet najczęściej wskazuje się te związane z niskimi kosztami produkcji czujników, prostotą budowy i możliwością ich miniaturyzacji oraz dobrymi parametrami pomiarowymi. Połączenie czujników z metodami analizy danych, opartymi na rozpoznawaniu wzorców, daje możliwość opracowania nowoczesnych systemów pomiarowych [3-5].

W zagadnieniach jakości powietrza wewnętrznego od wielu lat szczególną uwagę zwraca się na lotne związki organiczne (LZO, ang. VOC lub VOCs – od *Volatile Organic Compounds*) [6-8]. W niniejszej pracy opisano problematykę obecności LZO w powietrzu wewnętrznym, przedstawiono możliwości oraz ograniczenia uzyskiwania informacji o tych związkach przy pomocy półprzewodnikowych czujników gazów i zaproponowano metodę pomiarów tych zanieczyszczeń czujnikowym systemem pomiarowym.

Praca składa się z dwóch głównych części. Pierwsza z nich ma charakter teoretyczny – oparto ją na badaniach literaturowych. W rozdziale 2 zamieszczono ogólne informacje o LZO, występujących w powietrzu wewnętrznym. Przedstawiono tam także sposoby pozyskiwania informacji o LZO, w tym te bazujące na czujnikach gazów. W rozdziale 3 przedstawiono definicję oraz organizację czujnikowych systemów pomiarowych. Najważniejsze funkcje takich systemów przedstawiono w rozdziale 4. W rozdziale 5 zawarto z kolei informacje o operacjach niezbędnych do działania takich układów, tj. ich konfiguracji, kalibracji oraz wykonywaniu określonych zadań pomiarowych.

Druga część pracy ma charakter badawczy. Zgromadzone informacje literaturowe pozwoliły na sformułowanie celu i określenie zakresu pracy, które zawarto w rozdziale 6. Opis wykonanych badań doświadczalnych, wraz z opisem laboratoryjnego stanowiska pomiarowego i metodyki pomiarów, przedstawiono w rozdziale 7. W rozdziale 8 zaprezentowano wyniki przeprowadzonych pomiarów – szczególną uwagę zwrócono na właściwości pomiarowe czujników półprzewodnikowych i wpływ substancji interferujących na wyniki oznaczeń. Przedstawione problemy pomiarowe stanowiły podstawę do sformułowania założeń do opracowania metody kalibracji czujnikowego systemu pomiarowego oraz metody oznaczania prób gazowych z wykorzystaniem matryc półprzewodnikowych czujników gazów. Założenia te zamieszczono w rozdziale 9. Tam też przedstawiono wyniki analizy danych, świadczącej o możliwościach kalibracji systemów czujnikowych, a także opisy rozważanych metod. Istotną część pracy stanowi rozdział 10, w którym zaprezentowano wyniki weryfikacji opracowanej metody pomiarowej na rzeczywistych próbach gazowych.

W podsumowaniu pracy (rozdział 11) zawarto wnioski końcowe – stwierdzono możliwość oznaczania lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów przy pomocy metody uwzględniającej obecność interferentów.

2. Lotne związki organiczne w powietrzu wewnętrznym

2.1. Definicje LZO

Tematyka obecności LZO w powietrzu wewnętrznym podejmowana jest już od lat 80-tych XX wieku i obejmuje wiele zagadnień [6]. Pierwsze z nich związane są z problematyką samej definicji LZO. Pojęcie to nie jest jednolite i obecnie spotkać można kilka określeń, sformułowanych na podstawie różnych kryteriów:

- zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/42/WE oraz regulującym ją w Polsce rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. (Dz.U. 2007, nr 11, poz. 72), lotny związek organiczny oznacza jakikolwiek związek organiczny o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250 °C, mierzonej w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa [9, 10];
- w Dyrektywie 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r., której postanowienia są obecnie transponowane do ustawodawstwa polskiego, lotny związek organiczny oznacza każdy związek organiczny oraz frakcję kreozytu, które w temperaturze 293,15 K mają ciśnienie pary 0,01 kPa lub więcej lub mają odpowiadającą tej wartości lotność w szczególnych warunkach użytkowania [11];
- z kolei Światowa Organizacja Zdrowia (WHO – od ang. *World Health Organization*), definiuje lotne związki organiczne jako związki, których punkt wrzenia wypada w zakresie temperatur od poziomu 50 °C – 100 °C do 240 °C – 260 °C [12];
- w Dyrektywie 2001/81/WE w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych rodzajów zanieczyszczenia powietrza, za lotne związki organiczne traktuje się wszystkie związki organiczne powstałe w wyniku działalności człowieka, poza metanem, wykazujące zdolność wytwarzania fotochemicznych utleniaczy w reakcji z tlenkami azotu w obecności światła słonecznego [13] (definicja oparta na protokole do Konwencji Genewskiej z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości z 1991 r. [14]);
- natomiast według amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA – od ang. *Environmental Protection Agency*) lotny związek organiczny to dowolny związek węgla, za wyjątkiem tlenku węgla, ditlenku węgla, kwasu węglowego, węglików lub węglanów metali oraz węglanu amonu, który bierze udział w reakcjach fotochemicznych w atmosferze [15] przy czym dla powietrza wewnętrznego za lotne związki organiczne należy traktować wszystkie

substancje chemiczne, które mogą parować w warunkach temperatury i ciśnienia, zwykle panujących w pomieszczeniach z obecnością ludzi [16].

Trudności ze zdefiniowaniem lotnych związków organicznych wynikają przede wszystkim z ogromnej różnorodności budowy tych substancji i tym samym ich właściwości. Do tej kategorii zanieczyszczeń (zakładając pierwszą z wymienionych definicji) zaliczyć można rozmaite węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich pochodne tlenowe (alkohole, aldehydy, ketony, estry, kwasy), halogenowe (chloro-, bromo-, fluoropochodne), a także siarko-, azoto- i krzemopochodne [17, 18].

2.2. Oddziaływanie LZO na organizmy żywe

W zagadnieniach związanych z powietrzem wewnętrznym i stanowiskami pracy największą uwagę skupia się na negatywnych skutkach oddziaływania LZO na organizmy żywe oraz na parametrach bezpieczeństwa instalacji przemysłowych. Zależności pomiędzy niekorzystnymi efektami zdrowotnymi a ekspozycją na lotne związki organiczne zostały po raz pierwszy dostrzeżone w przemyśle chemicznym i petrochemicznym, gdzie występowały wysokie stężenia tego typu związków. Z kolei w środowiskach nieprzemysłowych, zainteresowanie tą grupą związków chemicznych było wynikiem występowania objawów zdrowotnych tzw. syndromu chorego budynku (SBS – od ang. *sick building syndrome*) [7, 19]. Obecnie powszechnie wiadomo, że wiele spośród LZO wykazuje działania toksyczne i drażniące na tkanki organizmów. Ich wchłanianie zachodzi przede wszystkim przez drogi oddechowe, ale również przez skórę i z przewodu pokarmowego. Pewne związki z tej grupy odpowiadają za występowanie dolegliwości alergicznych, zmian skórnych, podrażnień błon śluzowych oczu, gardła i dróg oddechowych. Mogą być także przyczyną bólów i zawrotów głowy, zaburzeń koncentracji i rozdrażnienia bądź poczucia permanentnego zmęczenia i senności. Część z nich może powodować uszkodzenie wątroby, nerek lub układu krwionośnego i limfatycznego. Niektóre wykazują właściwości kancerogenne, teratogenne i mutagenne lub są podejrzewane o takie działanie w przypadku długotrwałej ekspozycji [2, 20]. Znaczna część LZO odznacza się również charakterystycznym, często uciążliwym, oddziaływaniem zapachowym [21].

2.3. Źródła LZO w powietrzu wewnętrznym

Problem obecności lotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym tyczy się już ich pochodzenia. Oprócz możliwości przedostawania się tych zanieczyszczeń z powietrza

zewnątrznego, potencjalnymi źródłami LZO są elementy środowiska wewnętrznego. Do emitorów LZO w pomieszczeniach zaliczyć można: materiały budowlane i wykończeniowe (farby, lakiery, tapety, kleje, materiały ociepleniowe, wykładziny i panele podłogowe), środki konserwujące i rozpuszczalniki, środki czystości i kosmetyki, sprzęt biurowy i meble, urządzenia biurowe (komputery, drukarki, kserokopiarki), środki ochrony roślin, procesy spalania (np. instalacje grzewcze, przygotowywanie gorących posiłków, palenie tytoniu), systemy wentylacji i klimatyzacji pomieszczeń oraz czynniki biologiczne (naturalne procesy fizjologiczne, grzyby, bakterie) [8, 17, 18, 22].

Na kontakt ze szkodliwymi substancjami z grupy LZO narażeni są pracownicy wielu gałęzi przemysłu. W przypadku takich środowisk pracy, LZO mogą być emitowane podczas prowadzonego procesu technologicznego lub mogą pochodzić z emisji niekontrolowanej (np. uloty, wycieki). We wspomnianych już branżach petrochemicznej i chemicznej, kwestia obu rodzajów emisji dotyczy produkcji benzyny i paliw ropopochodnych, sektora tworzyw sztucznych i surowców do syntezy organicznej [23, 24]. Zagadnienie ekspozycji na LZO obejmuje przede wszystkim stanowiska pracy, gdzie istnieje możliwość kontaktu z rozpuszczalnikami organicznymi. Należy do nich zaliczyć przemysł klejów, farb oraz lakierów, przemysł elektroniczny, farmaceutyczny, drukarski i tekstylny [25-27]. Problem narażenia pracowników na pary rozpuszczalników jest szczególnie istotny także w obszarze bezpieczeństwa pracy małych i średnich przedsiębiorstw, gdzie rzadko podejmuje się tę tematykę i gdzie często może dochodzić do zaniedbań. W rozważaniach dotyczących ryzyka zawodowego przy pracy z rozpuszczalnikami należy zatem uwzględnić niewielkie zakłady lakiernicze, warsztaty samochodowe, zakłady szewskie, drukarnie oraz studia konserwacji i renowacji dóbr kultury [28-31].

2.4. LZO – obowiązujący stan prawny

Problematyka emisji lotnych związków organicznych znalazła odbicie w szeregu przepisów legislacyjnych na szczeblu międzynarodowym i krajowym. Wśród nich wymienić można:

- Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 94/63/WE w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych (LZO) wynikających ze składowania paliwa i jego dystrybucji z terminali do stacji paliw z dnia 20 grudnia 1994 r. [32], przeniesioną do prawa polskiego Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 21 listopada 2005 r., w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi przesyłowe dalekosiężne służące do transportu ropy naftowej i produktów nafto-

wych i ich usytuowanie (Dz.U. 2005 nr 243 poz. 2063) [33] wraz z najnowszym rozporządzeniem zmieniającym (Dz.U. 2013 poz. 1018) [34];

- Dyrektywę 1999/13/WE w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych spowodowanej użyciem organicznych rozpuszczalników podczas niektórych czynności i w niektórych urządzeniach z dnia 11 marca 1999 r. [35] (tzw. Dyrektywa SED od ang. *Solvent Emissions Directive*) oraz jej najnowszą transpozycję w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558) [36];
- Dyrektywę 2004/42/WE w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów z dnia 21 kwietnia 2004 r. [9] (tzw. Dyrektywa PPD od ang. *Paints Products Directive*) wraz z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia emisji lotnych związków organicznych powstających w wyniku wykorzystywania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz w preparatach do odnawiania pojazdów (Dz.U. 2007 nr 11, poz. 72) [10];
- Dyrektywę 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) z dnia 24 listopada 2010 r. [11] (tzw. Dyrektywa IED od ang. *Industrial Emissions Directive*), której postanowienia są obecnie transponowane do polskich aktów prawnych.

Tematyka LZO została również ujęta w dokumentach najlepszych dostępnych technik (tzw. dokumenty BAT od ang. *Best Available Technology*) oraz wielu wytycznych i normach branżowych dotyczących określania i ograniczania emisji tej grupy związków [6, 37, 38].

W polskim systemie prawnym dokładne zalecenia dotyczące ochrony pracowników przed narażeniem na działanie czynników chemicznych zawarte zostały w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. (Dz.U. 2005 r., nr 11, poz. 86 ze zmianą w Dz.U. 2008 r., nr 203, poz. 1275) [39]. Według rozporządzenia, pracodawca jest obowiązany ustalić, czy w środowisku pracy występuje czynnik chemiczny stwarzający zagrożenie i w razie takiej ewentualności określić rodzaj, poziom i czas trwania narażenia na działanie szkodliwego składnika. Podobne wytyczne, ściśle dotyczące substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, obecne są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. (Dz.U. 2012, poz. 890) [40].

Podstawowym kryterium oceny ryzyka związanego z narażeniem na szkodliwe substancje chemiczne są wartości normatywów higienicznych, określonych w Rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. (Dz.U. z 2002 r., nr 217, poz. 1833 z późniejszymi zmianami) [41]. W przytoczonym akcie prawnym zdefiniowano następujące kategorie dopuszczalnych poziomów dla substancji chemicznych w powietrzu:

- najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) – wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, określonego w Kodeksie pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń;
- najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) – wartość średnia stężenia, która nie powinna spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina;
- najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe (NDSP) – wartość stężenia, które ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia pracownika nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie.

Dopuszczalne poziomy stężenie LZO obowiązują także w przypadku określania jakości powietrza w pomieszczeniach bytowych. Obowiązujące wciąż w Polsce Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. (M.P. 1996 nr 19 poz. 231) [42], zawiera spis dopuszczalnych średniodobowych stężeń substancji chemicznych szkodliwych dla zdrowia w powietrzu pomieszczeń kategorii A i B. Do pierwszej kategorii zaliczono pomieszczenia mieszkalne, budynki służby zdrowia, budynki oświaty i pomieszczenia przeznaczone do przechowywania produktów żywnościowych. W drugiej kategorii znalazły się pomieszczenia przeznaczone na pobyt ludzi w budynkach użyteczności publicznej inne niż zaliczone do kategorii A oraz pomieszczenia pomocnicze w mieszkaniach [42]. W branży wentylacji i klimatyzacji wykorzystuje się również wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia [43, 44] oraz wskaźniki zaproponowane przez Møhlave [45] i Seiferta [46] dotyczące odpowiednio: dopuszczalnego stężenia lotnych związków organicznych przeliczonych na toluen i dopuszczalnych stężeń odnoszących się do grup związków różniących się toksycznością [17].

2.5. Sposoby pozyskiwania informacji o LZO

Wymienione wcześniej normatywy i wskaźniki oznaczają w praktyce dla pracodawców, pracowników BHP i projektantów konieczność skutecznego pozyskiwania informacji o lotnych związkach organicznych w pomieszczeniach wewnętrznych i na stanowiskach pracy. Najpewniejszym źródłem takich informacji są pomiary. W ujęciu metrologicznym pomiarem nazywa się czynności doświadczalne, mające na celu wyznaczenie wartości wielkości mierzonej [47]. Pomiary nie opisują więc samych obiektów, ale przyporządkowują wartości liczbowe rozpatrywanym wielkościom [48].

W przypadku LZO należy mieć na uwadze fakt, że zazwyczaj spotykane są one w wieloskładnikowych mieszaninach. Tradycyjnie, mieszaniny charakteryzuje się korzystając z narzędzi chemii analitycznej – LZO traktuje się jako anality, czyli substancje, które podlegają oznaczaniu. Analizy chemiczne dostarczają informacji o składzie jakościowym i ilościowym mieszanin, jednak ich wykonanie w przypadku LZO może być problematyczne. Wynika to z charakterystyki tych związków oraz ograniczeń obecnie dostępnych technik analitycznych. Częstą sytuacją jest występowanie w mieszaninach LZO pochodzących z różnych grup o odmiennych właściwościach. Dodatkowo związki te występują w bardzo różnorodnych stężeniach. W powietrzu wewnętrznym obiektów nieprzemysłowych pojedyncze związki z omawianej grupy są zazwyczaj obecne na poziomach od $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do setek $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (poziomy 10⁻⁷ procent objętościowych) [49-52], a sumaryczne ich stężenia mogą sięgać tysięcy $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [17, 53]. Znacząco wyższe stężenia mogą być z kolei spotykane na przemysłowych stanowiskach pracy – nawet setki i tysiące mg/m^3 (poziomy 10⁻⁴ procent objętościowych, w skrajnych przypadkach do kilku procent objętościowych) [25].

Obecnie istnieje wiele metod przeznaczonych do oznaczeń lotnych związków organicznych, choć wybór odpowiedniej nie jest łatwym zadaniem. Pod uwagę należy brać ważne czynniki natury ekonomiczno-eksploatacyjnej, takie jak:

- koszty aparatury i potrzebnych odczynników,
- czas potrzebny do wykonania oznaczeń,
- możliwość wykonania oznaczeń bezpośrednio w rozpatrywanym miejscu,
- stopień skomplikowania metody.

Przy wyborze podejścia należy uwzględnić jednak przede wszystkim rodzaj informacji potrzebnej do scharakteryzowania omawianych związków. Kierując się tym kryterium, oznaczanie LZO polegać może na:

- detekcji obecności określonych związków,
- detekcji przekroczenia przyjętych progów stężeń,
- klasyfikacji złożonych mieszanin gazowych,
- wyznaczeniu wskaźników jakościowych złożonych mieszanin,
- wyznaczeniu wartości zdefiniowanych wskaźników ilościowych (najczęściej sumarycznych),
- analizie półilościowej (zgrubej, dopuszczającej duży błąd oznaczenia),
- pełnej analizie jakościowej i ilościowej.

Jednym z podstawowych rozwiązań stosowanych do oznaczeń LZO jest metoda kolorymetryczna z wykorzystaniem rurek wskaźnikowych. Przepuszczanie przez rurkę strumienia gazu z analitami wywołuje określoną reakcję chemiczną ze składnikami wypełnienia rurki i skutkuje odbarwieniem wypełnienia lub częściową zmianą jego barwy. Rurki takie znalazły szerokie zastosowanie w szybkiej detekcji szkodliwych substancji podczas działań ratowniczych i sytuacji ulotów gazów. Ponadto stosowane są w wielogodzinnych pomiarach mających na celu odniesienie się do wartości normatywnych stężeń dopuszczalnych na stanowiskach pracy. Pomimo prostej obsługi i możliwości wykorzystania bezpośrednio w rozpatrywanym miejscu, metoda ta obciążona jest dużym błędem określania stężeń. Poszczególne typy rurek przeznaczone są do pomiarów zawartości konkretnych związków, jednak niektóre cechują się niewielką selektywnością. Poza tym rurki wskaźnikowe wymagają odpowiednich warunków przechowywania i mogą być użyte tylko jeden raz – cecha ta może w dłuższej perspektywie czasowej przełożyć się na nieopłacalność stosowania tej metody [54-56].

Najpełniejszą informację o składzie mieszanin gazowych zapewniają metody oparte na chromatografii: chromatografia gazowa (GC – od ang. *gas chromatography*), chromatografia gazowa połączona ze spektrometrią mas (GC-MS – od ang. *gas chromatography-mass spectrometry*), wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC – od ang. *high-performance liquid chromatography*) [17, 57]. Pozwalają one na wykonanie kompletnej analizy jakościowej oraz ilościowej złożonych układów gazowych, przy czym cechują się wysoką czułością i powtarzalnością oznaczeń. Techniki chromatograficzne są najczęściej używane do oznaczeń pojedynczych związków, gdy zachodzi potrzeba odniesienia się do ustalonych normatywów higienicznych (np. wartości NDS, NDSCh [58]). Wykorzystywane są także przy wyznaczaniu wskaźników ilościowych charakteryzujących mieszaniny (np. całkowitej zawartości lotnych związków organicznych TVOC – od ang. *total volatile organic compounds* [37]). Analizę jakościową i ilościową umożliwiają także przyrządy oparte na spektroskopii, najczęściej spek-

troskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR – od ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*) [59] lub spektroskopii niedispersyjnej w podczerwieni (NDIR – od ang. *non-dispersive infrared*). Wykonanie standardowych analiz za pomocą metod chromatograficznych i spektroskopowych jest jednakże kosztowne i czasochłonne. Stosowana aparatura charakteryzuje się dużymi rozmiarami i z wyjątkiem stacjonarnych urządzeń przemysłowych, wykonanie oznaczeń bezpośrednio w rozważanym miejscu nie jest możliwe. W pierwszej kolejności konieczne jest odpowiednie pobranie próby – do tego celu wykorzystuje się technikę dozymetrii pasywnej, metodę aspiracyjną z zastosowaniem węgla aktywnego i roztworów pochłaniających lub metodę izolacyjną, w której próby pobierane są do specjalnych pojemników. W dalszej kolejności próby muszą być dostarczone w odpowiednim czasie do wyspecjalizowanego laboratorium, gdzie analiza może zostać wykonana jedynie przez wykwalifikowany personel. Na rynku dostępne są także przyrządy przenośne, charakteryzujące się małymi rozmiarami, jednak w przypadku wymienionych metod ich cena jest bardzo wysoka [60, 61].

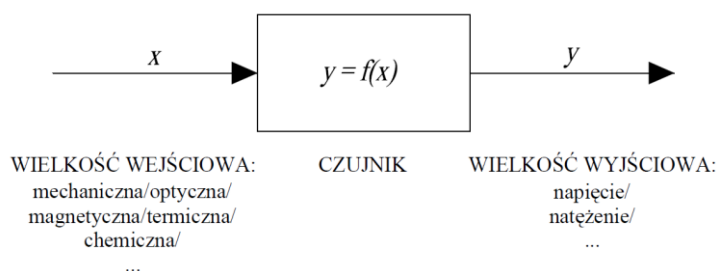
Innym, znacznie tańszym rozwiązaniem są detektory płomieniowo-jonizacyjne (FID – od ang. *flame ionization detector*) oraz fotojonizacyjne (PID – od ang. *photoionization detector*), dostępne w wersjach stacjonarnych oraz wygodniejszych wersjach przenośnych. Urządzenia te są stosunkowo łatwe w obsłudze i powszechnie wykorzystywane zarówno do szybkich detekcji LZO w sytuacjach zagrożeń jak i do ciągłego monitoringu stężeń (przede wszystkim analizatory FID). Zaletą detektorów FID jest szeroki zakres liniowości, pozwalający na pomiary nawet bardzo dużych stężeń węglowodorów (tysiące mg/m^3). Detektory PID umożliwiają z kolei wykonywanie oznaczeń już na bardzo niskich poziomach (dziesiątki $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Cechą ograniczającą zakres stosowania tych przyrządów jest ich nieselektywność (FID) lub bardzo niewielka selektywność (PID). Pomiary z wykorzystaniem tych detektorów skutkują otrzymaniem wskaźników sumarycznych (stężenie sumy węglowodorów w przeliczeniu na określony związek stosowany przy kalibracji/suma węgla organicznego), co uniemożliwia uzyskanie informacji o poszczególnych składnikach mieszanin [60, 62].

Ograniczenia analityczne, a przede wszystkim wysokie koszty omówionych metod oznaczeń LZO, wpływają na poszukiwania nowych rozwiązań pomiarowych. Jedną z możliwych ścieżek polega na opracowywaniu stosunkowo tanich, a jednocześnie szybkich i wygodnych technik analizy mieszanin gazowych. Techniki takie powinny dostarczać informacji o zawartości lotnych związków organicznych w powietrzu na szeroką skalę: zarówno prostych informacji o obecności tych związków, jak i wskaźników jakości powietrza oraz pełniejszych informacji o składzie mieszanin (nawet przy dopuszczeniu mniejszej dokładności oznaczeń).

Preferowane są przede wszystkim rozwiązania o małych wymaganiach eksploatacyjnych, proste w obsłudze i kalibracji. Wyniki oznaczeń powinny być ponadto dostarczane w czasie zbliżonym do rzeczywistego [63]. Podejście to jest szczególnie pożądane w obszarze monitoringu miejsc pracy, gdzie jakość powietrza w bezpośredni sposób wpływa na zdrowie i wydajność pracowników.

2.6. Techniki czujnikowe w pozyskiwaniu informacji o LZO

Duże nadzieje w spełnieniu wymagań stawianych nowym przyrządom pomiarowym wiąże się z rozwojem technik czujnikowych. W metrologii czujnikami nazywa się elementy systemu pomiarowego, które przetwarzają, oddziałujące na nie bezpośrednio, wielkości nieelektryczne (lub trudno mierzalne wielkości elektryczne) na wielkości łatwo mierzalne, najczęściej elektryczne. Proces przetwarzania (rysunek 2.1) polega na zmianie wartości wielkości wejściowej x na wartość wielkości wyjściowej y , zgodnie z pewną zależnością $y = f(x)$. Wielkość wyjściową nazywa się sygnałem pomiarowym [48]. Powszechnie, zarówno w literaturze, jak i w praktyce pomiarowej, czujniki określa się także mianem sensorów.



Rys. 2.1. Ogólny schemat działania czujnika

W pomiarach zanieczyszczeń powietrza już od wielu lat z powodzeniem wykorzystuje się czujniki gazów, należące do grupy czujników chemicznych. Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC – od ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), czujnikami chemicznymi nazywa się urządzenia przeznaczone do przetwarzania informacji chemicznej w sygnały użyteczne pod względem analitycznym [64]. Wspomniana informacja może pochodzić od reakcji chemicznych lub właściwości fizycznych badanego obiektu. Zasadniczo każdy czujnik składa się z dwóch funkcjonalnych elementów: receptora i przetwornika. W pierwszym z nich informacja chemiczna jest przekształcana w formę energii mierzalną przez przetwornik. Efekt ten może być oparty na różnych zjawiskach: fizycznych, chemicznych bądź biochemicznych. Przetwornik jest z kolei elementem zdolnym do przekształcenia wytworzonej formy energii w sygnał użyteczny analitycznie.

Czujniki chemiczne mogą działać w sposób bardzo różnorodny. Według klasyfikacji IUPAC, opartej na zasadzie działania przetwornika, wyróżnia się sensory:

- optyczne,
- elektrochemiczne,
- elektryczne,
- grawimetryczne,
- magnetyczne,
- termiczne [64].

2.7. Półprzewodnikowe czujniki gazów w pozyskiwaniu informacji o LZO

W pomiarach gazów od wielu lat powszechnie wykorzystywane są czujniki elektrochemiczne, optyczne oraz elektryczne, jednakże największe nadzieje związane z opracowaniem nowych technik wzbudza ta ostatnia grupa urządzeń. Sensory tego typu działają na podstawie zmian parametrów elektrycznych, wywołanych interakcjami z substancjami w stanie gazowym. W pomiarach lotnych związków organicznych szczególnie istotne z tej grupy są czujniki rezystancyjne, zwane inaczej czułymi chemicznie rezystorami lub chemorezystorami. Do konstrukcji warstw receptorowych tych urządzeń najczęściej wykorzystuje się półprzewodniki w postaci tlenków metali (np. SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3) wraz z substancjami dodatkowymi (domieszki, katalizatory). Stąd, inne popularne określenia tych urządzeń to czujniki półprzewodnikowe lub sensory MOS (od ang. *Metal Oxide Semiconductor*).

2.7.1. Budowa półprzewodnikowych czujników gazów

Zasadniczo, czujniki półprzewodnikowe składają się z czterech głównych części [4]:

- elementu-receptorowo-przetwornikowego, najczęściej wykonanego ze wspomnianych już półprzewodników z odpowiednimi dodatkami;
- podłoża, na którym osadzone są warstwy chemicznie czułe;
- grzejnika, który zapewnia odpowiednią temperaturę pracy warstwy sensorowej;
- elektrod pomiarowych, które odpowiadają za odbiór i przekazanie sygnału pomiarowego.

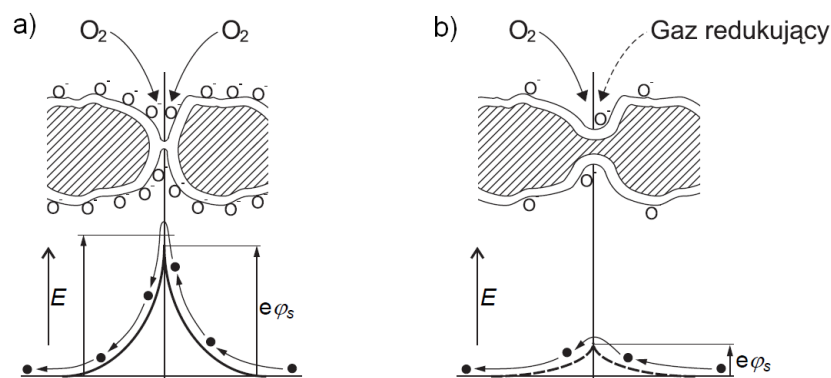
W komercyjnych rozwiązaniach, czujniki umieszczane są w obudowach, pełniących funkcje ochronne i zaopatrzone w niekiedy w elementy filtrujące. Przykład takich urządzeń przedstawiono na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Przykłady komercyjnych czujników półprzewodnikowych w obudowach [65]

2.7.2. Mechanizm powstawania odpowiedzi półprzewodnikowych czujników gazów na LZO

Mechanizm powstawania odpowiedzi czujników półprzewodnikowych na lotne związki organiczne jest złożonym procesem, w którym uczestniczy szereg zjawisk takich jak: dyfuzja, chemisorpcja i desorpcja gazów, katalizowane reakcje chemiczne, przewodnictwo elektryczne półprzewodników oraz elektronowe zjawiska powierzchniowe [66]. Podstawy tego procesu tkwią w chemisorpcji tlenu na powierzchni warstwy półprzewodnika, gdy znajduje się ona w czystym powietrzu i podgrzewana jest do odpowiednio wysokiej temperatury. Zjawisko to prowadzi do wytworzenia barier energetycznych między ziarnami tlenku metalu (rys. 2.3a). Powoduje to zwiększenie rezystancji elementu receptorowo-przetwornikowego.



Rys. 2.3. Zmiany wysokości bariery energetycznej między ziarnami półprzewodnika: a) gdy znajduje się on w czystym powietrzu, b) po reakcji tlenu z gazami redukującymi [4]. Oznaczenia: O_2 – cząsteczki tlenu, O^- – jonorodniki tlenowe, \bullet – elektron, E – energia, e – ładunek elementarny, φ_s – potencjał powierzchniowy

Jeśli w otoczeniu czujnika znajdują się gazy redukujące (takie jak LZO), zareagują one z zaadsorbowanym tlenem i zostaną utlenione. Powstające w czasie tych przemian produkty pośrednie lub końcowe ulegają desorpcji z warstwy tlenku metalu. Zachodzące reakcje skutkują

zmniejszeniem koncentracji tlenu na powierzchni półprzewodnika i tym samym obniżeniem barier energetycznych między jego ziarnami (rys. 2.3b). Rezystancja elementu receptorowo-przetwornikowego zmniejsza się [4].

2.7.3. Charakterystyka użytkowa i pomiarowa półprzewodnikowych czujników gazów

Sensory półprzewodnikowe są wykorzystywane już od przełomu lat 60-tych i 70-tych XX wieku w wielu gałęziach przemysłu i technicznych rozwiązaniach publicznych. Najczęstszym miejscem ich aplikacji są przyrządy i systemy detekcyjno-alarmowe. W takim wypadku czujniki służą do wykrywania i sygnalizacji obecności gazów wybuchowych, substancji toksycznych lub par cieczy palnych. Znalazły zastosowanie również w domowych i samochodowych systemach wentylacji [3, 67, 68].

Urządzenia te cieszą się zainteresowaniem ze względu na swoje właściwości eksploatacyjne: mają nieskomplikowaną budowę oraz prosty sposób użytkowania, małe rozmiary i niewielki ciężar, są wytrzymałe mechanicznie, a ich czas „życia” osiąga kilka lat. Posiadają również dobre parametry pomiarowe, takie jak stosunkowo wysoka czułość, powtarzalność wskazań i właściwości dynamiczne skutkujące szybkim czasem odpowiedzi. Na ich popularność wpływa jednak przede wszystkim niska cena – ze względu na stosowane materiały i technologie są obecnie wytwarzane na masową skalę [67, 69-71].

Użytkowanie czujników półprzewodnikowych wiąże się jednak także z pewnymi problemami. Ich wadą jest stosunkowo duże zużycie energii, co wynika z konieczności pracy warstwy gazoczułej w wysokich temperaturach (typowo ok. 300 °C – 550 °C). Ponadto czujniki półprzewodnikowe wykazują wrażliwość na zatrucie niektórymi substancjami chemicznymi i podlegają procesom starzenia. Efektem tego może być zmiana parametrów pomiarowych w czasie użytkowania: często występuje dryft sygnału elektrycznego i zmiany czułości oznaczeń. Ze względów pomiarowych bardzo niekorzystny jest również brak liniowych zależności sygnałów od stężeń w ich szerokim zakresie oraz przede wszystkim nieselektywność (częściowa/ograniczona selektywność). Ta ostatnia cecha wynika z opisanego wcześniej mechanizmu działania czujników – w tym samym czasie utlenianiu mogą ulegać różne związki, znajdujące się w otoczeniu warstwy chemicznie czułej. W praktyce oznacza to, że czujniki półprzewodnikowe są podatne na działanie interferentów. Pod tym określeniem należy rozumieć substancje dodatkowe (towarzyszące, przeszkadzające), obecne w badanych próbach i wpływające na sygnały pomiarowe. W przypadku czujników rezystancyjnych istnieje duża

grupa takich związków. Jako interferenty traktować można inne lotne związki organiczne, które są obecne w analizowanych próbach, a nie są celem oznaczenia. Najważniejszym jednak interferentem, występującym w rzeczywistych próbach gazowych, jest woda pod postacią pary wodnej. Czynniki te mogą mieć znaczny wpływ na wyniki pomiarów [4, 63, 71-75].

W literaturze przedmiotu znaleźć można wiele sposobów poprawy parametrów działania czujników półprzewodnikowych. Proponuje się modyfikację struktur warstw chemicznie czułych [76], odpowiednie domieszkowanie [77], dodatek katalizatorów [78] lub stosowanie elementów filtracyjnych [79]. Innym sposobem jest zmiana parametrów pracy czujnika, głównie poprzez modulację temperaturą [80-83] lub dynamiczny tryb pracy [84]. Wskazane techniki pozwalają na powiększenie obszaru zastosowań czujników półprzewodnikowych, jednak niezależnie od zastosowanego podejścia, należy pamiętać o tym, że w rzeczywistości każdy proces pomiarowy i każda procedura analityczna składa się z wielu etapów. Do uzyskania informacji o obiekcie konieczne jest przeprowadzenie szeregu czynności przygotowawczych, po których może dopiero nastąpić techniczna realizacja oznaczeń i w dalszej kolejności opracowanie uzyskanych wyników [48, 85]. Pojedynczy czujnik nie jest w stanie wykonać wszystkich etapów tego procesu. Z tego powodu sensory gazów muszą być elementami bardziej złożonych struktur – systemów pomiarowych.

3. Czujnikowe systemy pomiarowe

Systemem pomiarowym określa się zbiór jednostek funkcjonalnych, tworzących jedną organizacyjną całość, objętych wspólnym sterowaniem wewnętrznym lub zewnętrznym, przeznaczony do pozyskania, transmisji i przetwarzania informacji o obiekcie oraz prezentacji i archiwizacji wyników pomiarów. W praktyce, w skład systemu może wchodzić jeden lub większa liczba przyrządów pomiarowych (rozumianych jako urządzenia służące do wykonywania pomiarów, użyte indywidualnie lub w połączeniu z urządzeniami dodatkowymi) wraz z urządzeniami pomocniczymi (np. komputerami) i programami przetwarzania informacji [47, 48, 63, 86].

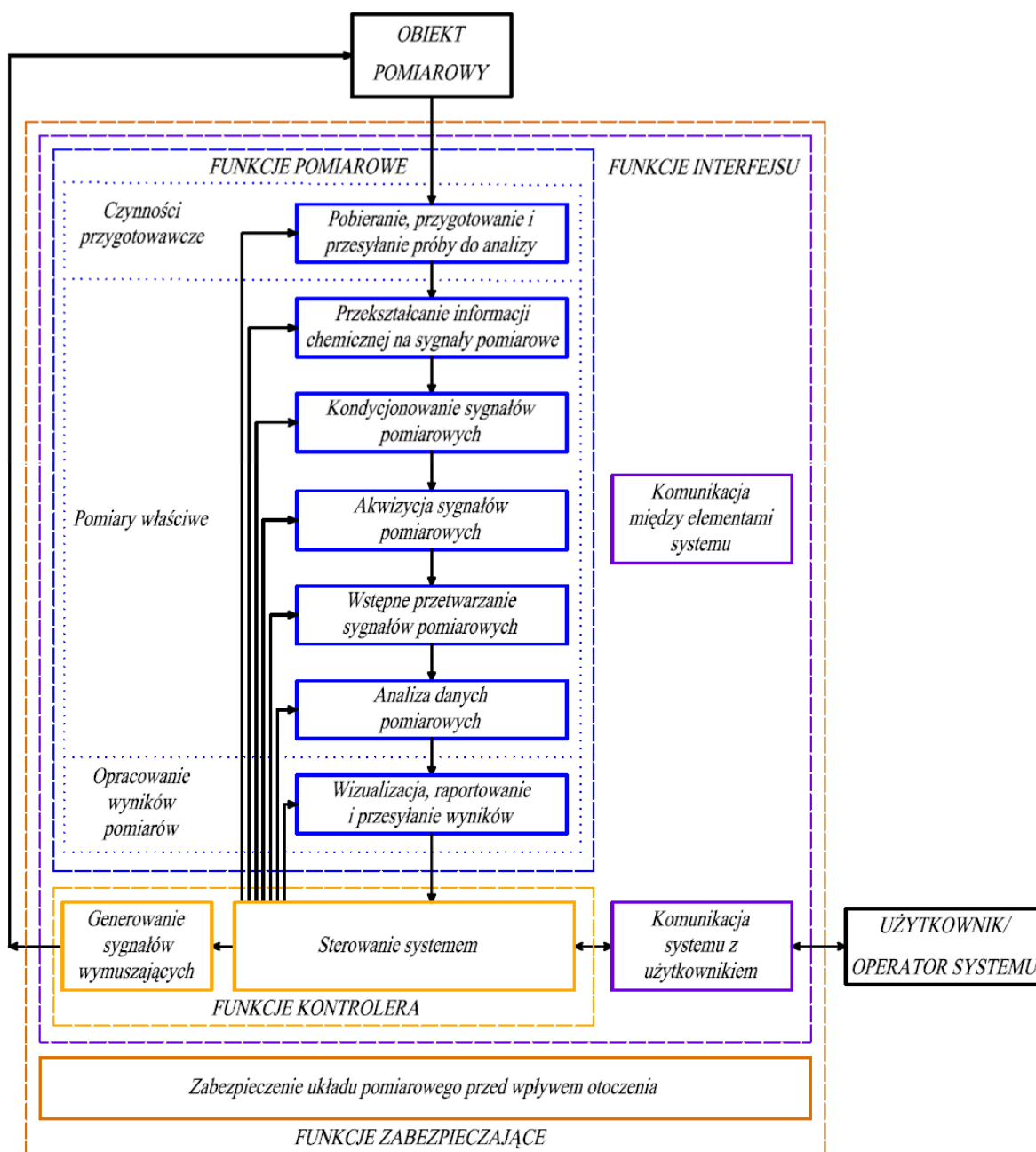
3.1. Organizacja funkcjonalna systemu czujnikowego

System czujnikowy do pomiarów lotnych związków organicznych powinien być utworzony z bloków, przeznaczonych do spełniania określonych funkcji systemu. Jako główne funkcje można wyróżnić: funkcje pomiarowe, funkcje kontrolera systemu, funkcje interfejsu oraz funkcje zabezpieczające. Schemat organizacyjny takiego rozwiązania przedstawiono na rysunku 3.1.

Funkcje pomiarowe systemu są niezbędne do realizacji procesów pomiarowych, umożliwiających odbiór i przetwarzanie informacji o badanym obiekcie. Procesy te składają się z czynności przygotowawczych, pomiarów właściwych oraz opracowania wyników pomiarów. Za realizację założonego algorytmu działania systemu odpowiada blok sterowania systemem. Spełnia on zadanie kontrolera i może mieć postać programu wpisanego do pamięci procesora komputera lub mikrokontrolera układu cyfrowego. W szczególnych przypadkach system może oddziaływać zwrotnie na badany obiekt. W takim wypadku wykorzystuje się blok generowania sygnałów wymuszających. Do poprawnego działania systemu konieczne są bloki spełniające funkcje interfejsu. Umożliwiają one przesyłanie informacji między elementami systemu oraz komunikację systemu z użytkownikiem. Komunikacja ta polega na wprowadzaniu i odbieraniu informacji z systemu. Pracę systemu w warunkach rzeczywistych gwarantują z kolei elementy spełniające funkcje zabezpieczające. Mają one za zadanie chronić układ przed wpływem otoczenia, tzn. przed czynnikami, które mogłyby zaburzyć proces pomiarowy i zakłócić przepływ informacji w systemie [63, 86].

Rozważane funkcje systemu realizowane są przez jednostki, które mogą mieć postać sprzętową (materialną), sprzętowo-programową lub czysto programową. W organizacji fizycznej

poszczególne jednostki nie muszą być rozdzielne, tzn. mogą być związane z różnymi blokami funkcjonalnymi [63, 86].



Rys. 3.1. Schemat organizacyjny czujnikowego systemu pomiarowego. Kolorami rozróżniono główne grupy funkcji systemu.

3.2. Możliwości aplikacji systemów czujnikowych

Systemy czujnikowe stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych przyrządów przeznaczonych do pomiarów lotnych związków organicznych. Jak wynika z przesłanek literaturowych, rozwiązania oparte na matrycach czujników gazów mogą być wykorzystywane do celów:

- badawczych, tzn. do stosowania w pomiarach naukowych i weryfikacji hipotez naukowych;
- pomiarowo-monitorujących, czyli do zbierania i przekazywania informacji o jakości powietrza, np. w przypadku oceny zagrożeń czynnikami chemicznymi na stanowiskach pracy;
- pomiarowo-diagnostycznych, tj. do detekcji, lokalizacji, identyfikacji lub predykcji uszkodzeń i zagrożeń, np. w przypadku ulotów gazów w instalacjach przemysłowych;
- pomiarowo-kontrolnych, np. do sterowania procesami technologicznymi lub w układach wentylacji przemysłowej.

Czujnikowe systemy pomiarowe mogą występować w wersjach stacjonarnych (ang. *stationary systems*) lub przenośnych (ang. *portable, handheld, mobile, transportable*). W każdej z rozpatrywanych opcji system może znajdować się w pobliżu punktu pomiarowego (*in-situ, on-site*) lub w oddaleniu od niego (*ex-situ, off-site*). Wyniki oznaczeń mogą być dostarczane w czasie rzeczywistym (*real-time*) lub zbliżonym do rzeczywistego, choć w niektórych przypadkach również z pewnym opóźnieniem czasowym w stosunku do momentu pobrania próby.

4. Funkcje pomiarowe systemu czujnikowego

Czujnikowy system pomiarowy jest złożoną strukturą wielu jednostek funkcjonalnych. Jednak o właściwościach takiego systemu, rozumianego jako narzędzie pomiarowe, decydują głównie elementy wypełniające jego najważniejsze funkcje, tj.:

- pobieranie, przygotowanie i przesyłanie próbek do analizy,
- przekształcanie informacji chemicznej na sygnały użyteczne analitycznie,
- kondycjonowanie sygnałów pomiarowych,
- akwizycja sygnałów pomiarowych,
- wstępne przetwarzanie sygnałów pomiarowych,
- analiza danych pomiarowych.

4.1. Pobieranie, przygotowanie i przesyłanie próbek gazów do analizy

Czynności przygotowawcze przed pomiarem właściwym mają kluczowe znaczenie w każdym procesie pomiarowym. Problem ten jest szczególnie istotny w przypadku tak złożonych i niejednorodnych układów jak mieszaniny powietrza wewnętrznego. Chemiczna jakość takiego powietrza zależy może nie tylko od liczby, rodzaju i rozmieszczenia źródeł emisji zanieczyszczeń, ale także od wielu parametrów fizycznych, takich jak zmienność temperatury, wilgotności i ciśnienia oraz ruch powietrza. Czynniki te są z kolei związane z zastosowanymi systemami wentylacji lub klimatyzacji, układami ogrzewania oraz konstrukcją budynku i często zależą od pory dnia i aktualnych warunków meteorologicznych [87-90].

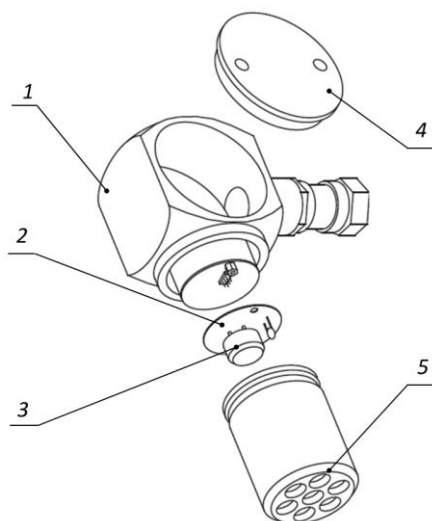
Wymienione okoliczności wpływają na to, że jako najbardziej skomplikowany i pracochłonny etap pomiaru rozpatruje się często pobranie próbek reprezentatywnych, tj. próbek odzwierciedlających prawdziwy stan monitorowanego powietrza [88, 91]. Wybór lokalizacji i liczby punktów pomiarowych jest procesem niezwykle ważnym, ale jednocześnie trudnym i uzależnionym od konkretnego obiektu. Omówienie tego zagadnienia wykracza poza zakres niniejszej pracy.

Pomijając problemy wyboru punktów pomiarowych, w czujnikowym systemie pomiarowym ważnym zagadnieniem jest sposób dostarczenia analizowanych mieszanin do sensorów. Zasadniczo w takich systemach pobieranie próbek może być wykonane metodą dyfuzyjną bądź aktywną (dynamiczną) [66, 89, 92]. Zastosowane rozwiązanie uzależnione jest przede wszystkim od rodzaju informacji i czasu koniecznego do jej dostarczenia operatorowi/użytkownikowi systemu.

4.1.1. Dyfuzyjna metoda pobierania prób gazowych

Podstawą dyfuzyjnej metody pobierania prób jest naturalna dyfuzja gazów do warstwy sensorowej. W podejściu tym nie wykorzystuje się dodatkowych urządzeń wymuszających przepływ gazów, co jest jej niewątpliwą zaletą. Metoda ta jest wykorzystywana przede wszystkim w systemach typu *in-situ*, w których pomiary wykonuje się bezpośrednio w rozpatrywanym miejscu. Tego rodzaju rozwiązanie jest powszechne w przypadku stosowania czujników w systemach detekcji i często pozwala na rozmieszczenie wielu sensorów w obiekcie (sieć monitoringowa). Informacje z takich systemów mogą być dostarczane do operatora systemu w czasie rzeczywistym lub zbliżonym do rzeczywistego.

Wadą tej metody jest opóźnienie czasowe odpowiedzi czujnika, wynikające z samego mechanizmu procesu swobodnej dyfuzji. Na wydłużenie czasu dostarczenia próbek gazów do warstw chemicznie czułych mają ponadto wpływ stosowane rozwiązania techniczne takich systemów. Zazwyczaj czujniki umieszczane są w obudowach ochronnych, np. iskrobezpiecznych. Takie urządzenia dodatkowo chronione są przed wpływem innych czynników (np. pyłów, temperatury zewnętrznej) poprzez stosowanie obudów [93] lub głowic pomiarowych wyposażonych w filtry, membrany czy też spieki ceramiczne [94]. Przykład takiej konfiguracji przedstawiono na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Schemat budowy przemysłowego detektora gazów DEX[®] firmy GAZEX: 1 – korpus, 2 – moduł czujnikowy, 3 – czujnik w obudowie iskrobezpiecznej, 4 – pokrywa, 5 – osłona ze spiekem porowatym (reprodukcja za zgodą producenta)

Czujniki umieszczone w systemach dyfuzyjnych są również w dużym stopniu podatne na chwilowe zmiany fizycznych i chemicznych parametrów powietrza, występujące w realnych warunkach pomiarowych [95]. Wahania te są wynikiem naturalnych mechanizmów obecnych

w środowisku, takich jak adwekcja, dyfuzja i turbulencje powietrza i skutkują fluktuacjami sygnałów pomiarowych czujników, co może przekładać się na większy błąd oznaczeń [89]. Problematiczne jest także wykonanie kalibracji czujników pracujących w takim trybie [92, 96]. Właściwa procedura kalibracyjna powinna korzystać z dyfuzyjnego dostarczania prób do warstw czułych chemicznie, jednak w praktyce takie rozwiązanie jest trudne w realizacji.

4.1.2. Aktywna metoda pobierania prób gazowych

Aktywna metoda pobierania prób polega na zasysaniu porcji gazu, która w postaci strugi o ustalonym strumieniu objętości przesyłana jest do bloku przetwarzania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe. W metodzie tej przepływ gazów musi być wymuszany przez dodatkowe urządzenie. W tym celu stosuje się pompki [97, 98] (najczęściej membranowe [99-101]) lub wentylatory [102]. W gotowym układzie pomiarowym urządzenia wymuszające przepływ gazów mogą być ulokowane za blokiem przetwarzania informacji chemicznej (najczęściej na końcu drogi przepływu gazów) lub przed tym blokiem. W przypadku pierwszym blok pracuje w podciśnieniu i próbki gazów nie mają kontaktu z urządzeniem zasysającym przed procesem właściwego pomiaru. W przypadku drugim blok przetwarzania informacji chemicznej pracuje w nadciśnieniu, a próbki gazów są do niego wciągane. Wariant ten pozwala na wyeliminowanie wpływu ewentualnych nieszczelności w bloku, lecz wymusza zastosowanie urządzenia o wysokiej odporności chemicznej.

Do dynamicznego pobierania prób gazowych niezbędne jest ponadto wykorzystanie urządzeń pozwalających na stabilizację i regulację natężenia przepływu gazów. Najbardziej precyzyjne mierzenie i regulowanie przepływu gazów zapewniają masowe kontrolery przepływu (MFC – od ang. *mass flow controller*) lub masowe mierniki przepływu (MFM – od ang. *mass flow meter*) połączone z odpowiednimi zaworami regulacyjnymi. Możliwość zautomatyzowania procesu jest ich zaletą, jednak wysoka cena takich rozwiązań niejednokrotnie wyklucza ich stosowanie w prostych systemach pomiarowych. Mniej precyzyjne, ale też mniej kosztowne, metody kontroli natężenia przepływu polegają na wykorzystaniu prostych mierników przepływu, takich jak rotametry oraz regulacji ręcznej, z wykorzystaniem zaworów lub poprzez modyfikację mocy pracy urządzeń wymuszających przepływ.

Sondy i linie transportowe gazów

Dynamiczne pobieranie prób gazowych wykorzystywane jest często w systemach pomiarowych typu *on-line*. Informacje z takich systemów mogą być pozyskiwane w czasie rzeczy-

wistym lub zbliżonym do rzeczywistego. W rozwiązaniach *on-line* reprezentatywne próbki gazów pobierane są w sposób ciągły lub z dużą częstotliwością, bezpośrednio z badanego środowiska, za pomocą sondy (próbnika) i natychmiast przesyłane do analizy. Sonda wykorzystywana do pobierania prób musi być zaopatrzona w elementy filtracyjne, pozwalające na usuwanie pyłów i kropelek cieczy. Dodatkowo materiały wykorzystane do konstrukcji próbnika oraz linii przesyłowej gazów muszą charakteryzować się wysoką odpornością chemiczną. Czas dostarczenia próbki do bloku pomiarów właściwych powinien być jak najkrótszy – z tego względu preferowane są krótkie linie przesyłowe. W realnych rozwiązaniach konieczne jest okresowe oczyszczanie linii przepływu gazów oraz niejednokrotnie samych czujników. Takie operacje pozwalają na regenerację warstw chemicznie czułych i przyczyniają się do wydłużenia żywotności tych elementów systemu. Najczęściej oczyszczanie realizuje się przepuszczając strumień czystego powietrza przez linie transportowe i inne elementy systemu. Do tego celu wykorzystuje się syntetyczne powietrze z butli gazowych lub generatory powietrza zerowego. Takie generatory mogą zawierać komory katalityczne lub zestawy odpowiednich filtrów. Dołączenie elementów oczyszczających system wymaga zastosowania dodatkowych urządzeń regulujących i odcinających transport gazów, takich jak regulatory przepływu i elektrozawory.

Bloki kondycjonowania prób

Elementem spotykanym często w systemach pomiarowych są także bloki kondycjonowania prób. Takie układy mają na celu przede wszystkim zabezpieczenie aparatury pomiarowej przed możliwością wykroplenia się wody, obecnej w próbce pod postacią pary wodnej. Kondycjonowanie może polegać na zapewnieniu pobieranym gazom odpowiedniej temperatury i wilgotności. W tym celu wykorzystać można m.in. grzane linie (węże). Składają się one z rdzenia o postaci przewodu z polimeru fluorowego (najczęściej Teflonu), który jest grzany za pomocą pary lub elektrycznie, poprzez nawiniętą na niego spiralę wykonaną np. ze stopu niklu lub ze stali. Całość jest izolowana termicznie i umieszczona w osłonie zabezpieczającej przed przetarciem [103]. Rozwiązanie to jest popularne w analityce gazów przemysłowych, jednak zdecydowanie podnosi cenę stosowanych urządzeń pomiarowych.

Innym rozwiązaniem stosowanym w zabezpieczeniu układu pomiarowego przed parą wodną jest osuszanie gazów. Jednym ze sposobów jest wykorzystanie sorbentów pod postacią sit molekularnych lub żelu krzemionkowego (silikażelu). Metoda ta jest jednak nieodpowiednia w przypadku oznaczeń lotnych związków organicznych, ponieważ w wyniku przepuszczania próbek przez złoża sorbentów może nastąpić zatrzymywanie analitów [104-106]. Naj-

bardziej odpowiednie w przypadku mieszanin LZO jest wykorzystywanie osuszaczy opartych na technologii Nafionu [107-109]. Ten polimer fluorowy zapewnia wysoce selektywne usuwanie pary wodnej, jednak cena bazujących na nim rozwiązań stanowi barierę w wykorzystaniu ich w systemach czujnikowych.

W piśmiennictwie przedmiotu spotykane są także inne rozwiązania pozwalające na obróbkę wstępną próbek przed dostarczeniem ich do bloku czujnikowego. Opisane podejścia polegają m.in. na zastosowaniu elementów katalitycznych [109] lub aplikacji rozwiązań znanych z chromatografii: analizy fazy nadpowierzchniowej (HS – od ang. *headspace*) [110-112], kolumn chromatograficznych [113], mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME – od ang. *solid phase microextraction*) [114-116] i podobnych metod opartych na wychwytywaniu analitów i zateżaniu próbek [117-119].

Izolacyjne pobieranie prób gazowych

Podobnie jak w przypadku pasywnego pobierania prób gazowych, w systemach opartych na metodzie dynamicznej mogą występować duże fluktuacje sygnałów czujników, spowodowane przez niekontrolowane zmiany parametrów powietrza w miejscu pobierania próby (w szczególności zmiany ilościowego składu chemicznego powietrza). Sytuacje takie mogą przełożyć się na zwiększenie błędów pomiarowych systemu [89]. Rozwiązaniem pozwalającym na wyeliminowanie wahań składu mieszanin gazowych jest oznaczanie stężeń średnich. Realizacja takiego podejścia możliwa jest poprzez pobranie reprezentatywnej próbki gazów metodą izolacyjną i dostarczenie jej w dalszej kolejności do systemu pomiarowego. Czynności te mogą być wykonane przez operatora/użytkownika systemu lub inną upoważnioną osobę. W metodzie izolacyjnej próbki powietrza pobierane są do specjalnych pojemników, wykonanych z materiałów o małej przepuszczalności i nie wykazujących tendencji do adsorpcji związków chemicznych. Największą odpornością chemiczną odznaczają się kanistry wykonane ze stali nierdzewnej (tzw. *Summa canisters*). Pozwalają one na pobieranie i późniejsze oznaczanie mieszanin powietrza, w których stężenia analitów występują na poziomie $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (poziomy 10^{-7} procent objętościowych). Przed procedurą pobierania, w kanistrach wytwarzane jest wysokie podciśnienie. Pobieranie prób odbywa się poprzez zasysanie próbki do wnętrza pojemnika po otwarciu zaworu wlotowego. Stosowanie specjalnych kontrolerów i regulatorów przepływu umożliwi pobranie prób odnoszących się do krótkich lub do długich okresów próbkowania [120]. Kanistry mogą mieć różną pojemność, ale zasadniczo są stosunkowo duże i mało poręczne. Rozwiązaniem zdecydowanie lżejszym i prostszym w transporcie,

a jednocześnie tańszymi, są worki wyposażone w otwory wlotowe z zaworkami, dostępne w wielu wariantach pojemnościowych. Do wykonania worków używa się najczęściej tworzyw sztucznych, takich jak Tedlar (PVF – polifluorek winylu), Kynar (PVDF – polifluorek winylidenu), Teflon (PTFE – politetrafluoroetylen), lecz dostępne są także wersje wykonane z folii ze stali nierdzewnej [90, 91, 121, 122]. Napełnianie worków może odbywać się metodą bezpośredniego pompowania lub na „zasadzie płuca”. W pierwszym wariantcie próbki zasysane są przez sondę, przechodzą przez pompkę i są włączane do wnętrza worka przez otwór wlotowy. W takim wypadku konieczne jest wykorzystanie urządzeń przetłaczających o wysokiej odporności chemicznej. W „zasadzie płuca” wykorzystuje się z kolei sztywne, szczelne pojemniki (najczęściej w kształcie walizki), w środku których umieszcza się pusty worek na próbkę. Otwór wlotowy worka przyłącza się do jednego z otworów pojemnika i łączy z sondą próbnikową. Do drugiego otworu przyłącza się pompkę, która ma za zadanie wytworzyć podciśnienie w przestrzeni otaczającej worek. Wytworzenie podciśnienia powoduje zasysanie próbki gazu do wnętrza worka. Zaletą tej metody jest brak kontaktu pobieranych mieszanin z pompką i brak możliwości wtórnego zanieczyszczenia próbki. W obu wariantach metody bazującej na workach, regulacja natężenia przepływu na pompce oraz modyfikacja czasu zasysania umożliwia pobieranie próbek o różnej objętości i uśrednianie krótko- bądź długoterminowe. Większość materiałów stosowanych do produkcji worków pozwala na wykonywanie oznaczeń na poziomie mg/m^3 (poziomy 10^{-4} procent objętościowych) [120].

Przed pobraniem próby metodą izolacyjną konieczne jest wybranie typu pojemnika oraz rodzaju materiału użytego do jego konstrukcji, kierując się wymaganą dokładnością pomiarową oraz właściwościami pobieranych związków. Po pobraniu próby należy dotrzymać odpowiednich warunków transportu i przechowywania pojemników. Wykonanie oznaczeń musi być dokonane w ściśle określonym czasie, zależnym od rodzaju analizowanych związków i materiału stosowanego pojemnika [123-126].

Zastosowanie izolacyjnej metody pobierania próbek wydłuża procedurę pomiarową, jednak jej zaletą jest możliwość określenia średnich, długookresowych wartości stężeń na stanowiskach pracy i odniesienie się do wartości normatywów higienicznych (np. NDS). Stosowane rozwiązania techniczne pozwalają także na pobieranie próbek chwilowych i wyznaczenie stężeń odnoszących się do bardzo krótkich okresów czasu. Systemy czujnikowe oparte na takiej procedurze mogą pracować w trybie *at-line* lub *on-site*, w którym próbki pobierane są z procesu technologicznego lub ze stanowiska pracy i są dostarczane do systemu pomiarowego, znajdującego się na miejscu (ewentualnie w pobliżu miejsca) pobierania próby. Możliwą

opcją jest również tryb *off-line*, w którym próby dostarczane są do systemu laboratoryjnego, oddalonego od miejsca pobierania próby.

Zalety aktywnej metody pobierania prób gazowych

Konieczność wykorzystania urządzeń dodatkowych lub przeprowadzenia pomocniczych operacji w metodzie dynamicznego pobierania prób bez wątpienia komplikuje techniczną realizację systemu pomiarowego i wpływa na wzrost jego kosztów inwestycyjnych oraz eksploatacyjnych. Jako niekwestionowane zalety aktywnego pobierania prób można jednak wymienić [63, 66]:

- możliwość skrócenia czasu dostarczenia próbki do warstw sensorowych w porównaniu z metodą dyfuzyjną (w pomiarach *on-line*);
- możliwość lepszego zabezpieczenia układu pomiarowego poprzez ulokowanie go w oddaleniu od miejsca pobierania próbek (w pomiarach *on-line* i *off-line*);
- możliwość polepszenia precyzji oznaczeń poprzez zapewnienie powtarzalności warunków ekspozycji czujników na analizowane gazy;
- możliwość łatwiejszej kalibracji układu pomiarowego poprzez ujednoczenie warunków ekspozycji czujników.

4.2. Przekształcanie informacji chemicznej na sygnały użyteczne analitycznie

4.2.1. Matryce czujnikowe

Nieselektywność czujników półprzewodnikowych przez wiele lat uznawana była za największą wadę tych urządzeń i ograniczała zakres ich stosowania. Doniesienia literaturowe wskazują jednak, że sensory półprzewodnikowe mogą być cennym źródłem informacji o złożonych mieszaninach gazowych. Obecnie dzięki rozwojowi technik informatycznych możliwe jest znaczące poszerzenie potencjału pomiarowego czujników rezystancyjnych i wykorzystanie ich nieselektywności. Podejście to polega na zastosowaniu matryc czujnikowych i odpowiednich metod przetwarzania danych.

Pod pojęciem matrycy czujnikowej (ang. *sensor array*) należy rozumieć zestaw czujników nieselektywnych, traktowanych jak autonomiczne jednostki pomiarowe, które pracują niezależnie od siebie i w różny sposób reagują na analizowaną w danym momencie mieszaninę gazową. Informacje o składzie mieszaniny zawarte są więc w sygnałach wielu czujników.

Zadanie scharakteryzowania mieszaniny można wykonać poprzez wspólną analizę pozyskanych sygnałów – w tym celu wykorzystuje się metody analizy danych z obszaru rozpoznawania wzorców (PARC – od ang. *pattern recognition*) i chemometrii [4, 5, 63].

Matryce czujnikowe mogą dostarczyć różnorodnych informacji o gazowych zanieczyszczeniach powietrza. W znamienny sposób zwiększają możliwości sensorów półprzewodnikowych, umożliwiając nie tylko detekcję, ale i identyfikację konkretnych lotnych związków organicznych [127-136], klasyfikację złożonych mieszanin gazowych [70, 137, 138] oraz analizę jakościową i ilościową kilkukomponentowych mieszanin [70, 137, 138] (nawet z zakresu bardzo niskich stężeń [132]). Oprócz typowego podejścia analitycznego matryce czujników wraz z systemami rozpoznawania wzorców wykorzystywane są jako „elektroniczne nosy”. W rozwiązaniu tym rezygnuje się z wyznaczania stężeń poszczególnych gazów i badane mieszaniny traktuje się w sposób kompleksowy. Sygnały z czujników służą do stworzenia swoistego „odcisku palca” (ang. *fingerprint*) danej mieszaniny [138, 139]. Takie postępowanie może być szczególnie przydatne w ocenie jakości powietrza wewnętrznego [112, 140], zwłaszcza z punktu widzenia uciążliwości zapachowej [101, 141-145].

Ze względu na liczne zalety matryc czujnikowych, blok przekształcania informacji chemicznej na sygnały użyteczne analitycznie w czujnikowym systemie pomiarowym może być oparty na tym właśnie pomysśle.

4.2.2. Typ i właściwości czujników w matrycy

Możliwości analityczne matryc czujnikowych zależą od wielu czynników. Pierwszym z nich jest rodzaj i właściwości zastosowanych sensorów. W literaturze spotkać można doniesienia o matrycach zbudowanych z czujników działających według różnych zasad pomiaru. Układy takie mogą wykorzystywać czujniki tego samego typu [130, 137, 138, 146-151] lub występować w postaci hybrydowej (mieszanej) [152, 153].

Zasadniczo zakłada się, że matryca powinna składać się z czujników o niejednakowych charakterystykach pomiarowych. Różnice w czułości i częściowej selektywności poszczególnych elementów matrycy poprawiają różnorodność informacji zawartych w danych pomiarowych [5, 66]. W przypadku matryc czujników półprzewodnikowych, zróżnicowanie odpowiedzi uzyskuje się poprzez stosowanie warstw chemicznie czułych z różnych półprzewodników i odpowiednie ich domieszkowanie [154-156]. Ważnym aspektem użytkowania czujnikowych systemów pomiarowych jest cena oraz dostępność ich komponentów. Obecnie na rynku spotkać można wiele komercyjnych rozwiązań czujników półprzewodnikowych. Pomimo ograniczonej selektywności są powszechnie stosowane do detekcji substancji niebez-

piecznych, takich jak metan, wodór, tlenek węgla, siarkowodór, amoniak, freony, pary benzyn i rozpuszczalników organicznych [157, 158]. Wyniki opublikowanych badań pokazują, że matryce złożone z takich elementów mogą być cennym źródłem informacji o zanieczyszczeniach powietrza [5, 70, 129, 130, 137, 138].

4.2.3. Liczba czujników w matrycy

Czynnikiem wpływającym na możliwości pomiarowe matrycy jest również liczba wykorzystywanych czujników. W pewnych przypadkach duża liczba tych elementów może poprawić zdolności pomiarowe systemu. Z drugiej strony, duży zbiór czujników skutkuje większym nakładem obliczeniowym i czasem potrzebnym do przetworzenia danych pomiarowych. Ponadto w układach wieloelementowych mogą występować czujniki nadmiarowe, nie wnoszące istotnych informacji do realizowanych zadań pomiarowych. Z tego powodu często stosuje się selekcję czujników i dąży się do zmniejszenia liczby sensorów w matrycy [159, 160]. Przy takim podejściu można opracować instrumenty specyficzne dla konkretnej aplikacji, np. analizy pewnych rodzajów żywności, diagnostyki medycznej, określonych procesów technologicznych. Zakres stosowania takich urządzeń jest oczywiście ograniczony.

Alternatywne podejście polega na wykorzystywaniu matryc, które pod względem konstrukcyjnym składają się z dużej liczby czujników, ale ze zbioru dostępnych urządzeń wybiera się podzbiory o największej przydatności w konkretnych zadaniach pomiarowych. Tego rodzaju rozwiązanie pozwala uzyskać szeroki zakres zastosowań systemu pomiarowego, choć proces wyboru kombinacji czujników może być pracochłonny. Profilowanie matrycy do konkretnych zadań wymaga wykonania szeregu oznaczeń mieszanin gazowych oraz wykorzystania odpowiednich algorytmów przetwarzania danych do selekcji czujników. Jako kryterium selekcji rozpatruje się błąd, jaki popełnia dany zestaw czujników w danym problemie analitycznym [63, 92].

4.2.4. Konstrukcja matrycy czujnikowej

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na działanie czujnikowego systemu pomiarowego jest odpowiednia konstrukcja techniczna matrycy. Element ten odpowiada za środowisko chemiczne, warunki termiczne i elektromagnetyczne oraz przestrzenną i czasową dystrybucję mieszanin gazowych w otoczeniu czujników podczas pomiarów [92].

Konstrukcja matrycy uzależniona jest w dużej mierze od techniki wytwarzania stosowanych czujników. Obecnie duże zainteresowanie wzbudzają zintegrowane układy elektro-mechaniczne zwane mikrosystemami (MEMS – od ang. *micro electro-mechanical systems*).

Produkowane w ten sposób matryce charakteryzują się bardzo małymi, wręcz miniaturowymi, rozmiarami i niskim zużyciem energii. Urządzenia takie określane są niekiedy mikromatrycami (ang. *microarray*) i wchodzi w skład mikroukładów laboratoryjnych *lab-on-a-chip*. Ze względu na swoje właściwości użytkowe podejście to jest rozwijane w wielu ośrodkach badawczych [140, 161-165]. Niestety, obecnie struktury te nie są dostępne powszechnie – z tego względu w dalszej części rozdziału skupiono się na konstrukcji matryc opartych na czujnikowych rozwiązaniach komercyjnych.

Matryce realizujące dyfuzyjne pobieranie prób, występują najczęściej w postaci elementów czujnikowych przymocowanych do wspólnego podłoża (np. płytki drukowanej [89, 166]). Takie układy pomiarowe mogą być dodatkowo umieszczane w obudowach, pełniących funkcje ochronne lub filtrujące.

W większości rozwiązań wykorzystujących dynamiczne pobieranie prób czujniki zamknięte są w pojedynczej komorze, przez którą przepuszczane są badane mieszaniny. Komory te mogą mieć zróżnicowane kształty i rozmiary, jednak do ich wykonania zawsze stosowane są materiały o dobrej odporności chemicznej, takie jak aluminium [102], odpowiednie gatunki stali [110, 167, 168], szkła [4, 111, 169] lub tworzyw sztucznych [170].

W opisanych powyżej systemach dyfuzyjnego i aktywnego pobierania prób, poszczególne sensory nie są oddzielone od siebie żadną fizyczną barierą, co może prowadzić do wzajemnego oddziaływania pomiędzy tymi urządzeniami. Dotyczy to w szczególności sensorów półprzewodnikowych, w których sygnał pomiarowy powstaje m.in. w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na elemencie receptorowo-przetwornikowym. Produkty pośrednie takich przemian mogą zakłócać działanie sąsiednich czujników [63, 92]. Dodatkowe zakłócenia mogą być spowodowane temperaturą innych elementów elektronicznych lub być wynikiem nierównomiernego przepływu gazów w komorze.

Wyeliminowanie tego rodzaju interferencji możliwe jest poprzez odseparowanie czujników, np. umieszczenie w osobnych komórkach przepływowych [63, 92, 171]. Podobnie jak w standardowych rozwiązaniach, do wykonania komórek stosuje się materiały charakteryzujące się dużą odpornością chemiczną. Każda komórka musi być zaopatrzona w przyłącza, pozwalające na łatwe wprowadzanie i wyprowadzanie gazów, a objętość wewnętrzna komórek powinna być mała, by zapewnić szybką wymianę gazów. Wszystkie komórki w matrycy powinny być tak rozlokowane i połączone, by każdy czujnik poddawany był działaniu badanych mieszanin w tym samym czasie. Należy przy tym zapewnić odpowiednią szczelność

całego układu. Dodatkowo, poprzez zastosowanie termostatowania, możliwe jest ograniczenie wpływu temperatury badanych próbek i temperatury otoczenia na sygnały pomiarowe.

4.2.5. Parametry pracy czujników i tryb pracy systemu

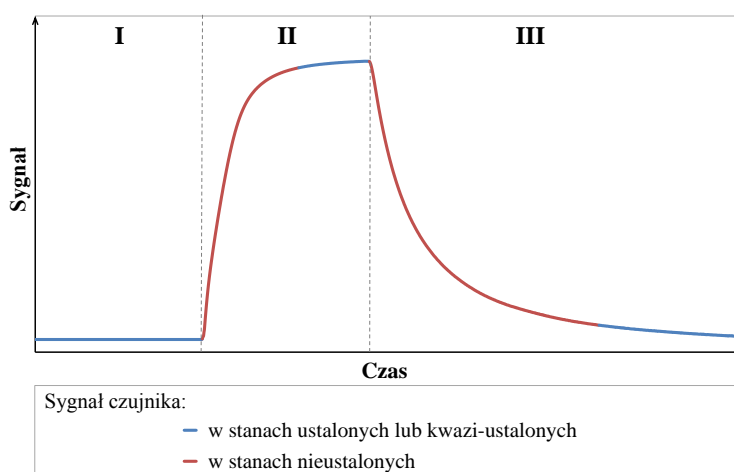
Wykorzystanie matryc czujnikowych może w istotny sposób poszerzyć właściwości pomiarowe systemu czujnikowego. Potencjał takiego systemu zależy nie tylko od właściwości i liczby czujników w matrycy, ale także od parametrów ich pracy i zastosowanego trybu pracy układu pomiarowego. Na jakość wyników pomiarów wpływają takie czynniki jak: temperatura warstwy chemoczułej, strumień objętości analizowanej próbki, ciśnienie parcjalne oznaczanych gazów i parametry działania elektrycznego układu pomiarowego (np. napięcia przyłożonego do elektrod pomiarowych czujnika) [63].

Warunki pracy czujnika podczas pomiarów mogą być stałe i nie zmieniać się w czasie ekspozycji na badane mieszaniny. Taki tryb pracy systemu zwany jest statycznym. Najczęściej w takim przypadku za sygnały pomiarowe traktowane są sygnały z tzw. stanów ustalonych (ang. *steady-state signal*). Stan ustalony oznacza, że czujnik znajduje się w równowadze termodynamicznej z badanym gazem, a wartość sygnału pomiarowego nie zmienia się. Niejednokrotnie do osiągnięcia takiego stanu konieczna jest długa ekspozycja czujników na badany gaz i z tego powodu w praktyce wykorzystuje się parametry sygnałów ze stanów kwazi-ustalonych (np. zarejestrowane po określonym czasie ekspozycji) [5, 92].

Stabilizacja pewnych warunków pomiarowych upraszcza konstrukcję systemu, a korzystanie z sygnałów ze stanów ustalonych zmniejsza konieczne nakłady obliczeniowe i ułatwia analizę danych pomiarowych. Pomimo tego, że podejście to może dostarczyć wystarczających informacji do scharakteryzowania mieszanin gazowych, liczne publikacje naukowe wskazują na możliwość poprawy jakości systemów pomiarowych poprzez korzystanie z sygnałów ze stanów nieustalonych (ang. *transient states*) [129, 131, 172-176]. Za stan nieustalony uważa się stan, w którym czujnik nie jest w równowadze z badanym gazem, a sygnał pomiarowy zmienia się (jest zależny od czasu ekspozycji). Parametry sygnału pochodzące ze stanów nieustalonych określa się często jako parametry dynamiczne (ang. *dynamic features*). Przykład sygnału czujnika, z rozróżnieniem na stany ustalone i nieustalone, przedstawiono na rysunku 4.2.

Sygnały ze stanów nieustalonych wzbudzają duże zainteresowanie ze względu na zawarte w nich dodatkowe informacje o badanych mieszaninach. Dotyczą one w szczególności kinetyki procesów wywołujących odpowiedzi czujników półprzewodnikowych: adsorpcji, desorpcji, reakcji chemicznych, przekazywania ładunków [177, 178]. Z tego względu proponuje się

różnorodne metody wywoływania takich stanów. Do tego celu wykorzystuje się dynamiczny tryb pracy systemu, który opiera się na zmianach parametrów pracy sensorów lub warunków ich ekspozycji. Najbardziej znana metoda takiego trybu pracy bazuje na modulacji temperaturowej [80-82, 174, 179-181]. Metoda ta realizowana jest poprzez stosowanie zmiennego napięcia zasilającego grzejnik sensora. Sygnały zasilające grzejnik mogą mieć charakter impulsowy, trójkątny, sinusoidalny lub bardziej skomplikowany. Podejście to jest przykładem zmian parametrów wewnętrznych pracy sensorów. Inną możliwością wywoływania stanów nieustalonych są zmiany parametrów zewnętrznych (warunków ekspozycji) i zaliczyć można do nich modulację natężenia przepływu gazów [182] oraz modulację stężeń podawanych gazów [183, 184].



Rys. 4.2. Przykład sygnału wyjściowego czujnika w stanach ustalonych i nieustalonych.
 Oznaczenia: I – ekspozycja czujnika w czystym powietrzu, II – ekspozycja czujnika w próbce gazu, III – ekspozycja czujnika w czystym powietrzu

Pomiary w warunkach dynamicznych wymagają na ogół dodatkowej aparatury i komplikują układ pomiarowy. Stosunkowo prostym pod względem technicznym rozwiązaniem jest dynamiczny tryb pracy systemu oparty na metodzie *stop-flow* [5, 84, 92, 129, 131, 137]. Tryb ten opiera się na wykonaniu trzech następujących po sobie etapów. Pierwszy z nich polega na ekspozycji czujników w strumieniu badanych gazów o ściśle określonym natężeniu przepływu (dynamiczne warunki ekspozycji). Po tym etapie następuje zatrzymanie przepływu i czujniki podlegają ekspozycji na badane gazy w warunkach statycznych. W ostatnim etapie czujniki znajdują się w strumieniu czystego powietrza (ekspozycja dynamiczna), które czyści układ pomiarowy i regeneruje czujniki.

W podejściu tym zmianom ulegają warunki ekspozycji czujników (natężenie przepływu gazów, rodzaj gazów, stężenia substancji) oraz parametry pracy tych urządzeń (temperatura powierzchni czujników, stopień pokrycia warstw sensorowych gazami, kinetyka adsorpcji,

desorpcji i reakcji redoks) [5, 92]. Wynikiem tego jest duże zróżnicowanie sygnałów czujników w matrycy, co pozwala na pozyskanie wielu cennych parametrów pomiarowych. Doniesienia literaturowe wskazują ponadto, że taki tryb pracy może być z powodzeniem stosowany do układów pomiarowych zawierających tylko jeden czujnik [84, 178, 185-187].

4.2.6. Pozyskiwanie sygnałów pomiarowych w obwodach elektrycznych

Do pozyskania użytecznych pod względem analitycznym sygnałów pomiarowych, konieczne jest umieszczenie czujników w odpowiednich obwodach elektrycznych. W czujnikach półprzewodnikowych kontakt warstw chemicznie czułych z lotnymi związkami organicznymi skutkuje zmianami rezystancji tych warstw. W przypadku sensorów komercyjnych, najprostszy i zdecydowanie najbardziej popularny sposób pomiaru zmian rezystancji polega na wykorzystaniu tzw. dzielnika napięć (rys. 4.3). W takim układzie, sensor o rezystancji R_S łączy się szeregowo z rezystorem obciążenia (referencyjnym) o rezystancji R_L i podłączany do obwodu zasilanego napięciem V_C . Jako sygnał pomiarowy traktuje się zwyczajowo zmierzoną zmianę napięcia V_{RL} na rezystorze obciążenia lub wyliczoną wartość rezystancji R_S . Powiązanie napięcia V_{RL} z rezystancją sensora R_S wynika z zależności:

$$V_{RL} = I_S \cdot R_L = \frac{V_C}{R_S + R_L} \cdot R_L, \quad (4.1)$$

gdzie:

V_{RL} – napięcie wyjściowe (pomiarowe),

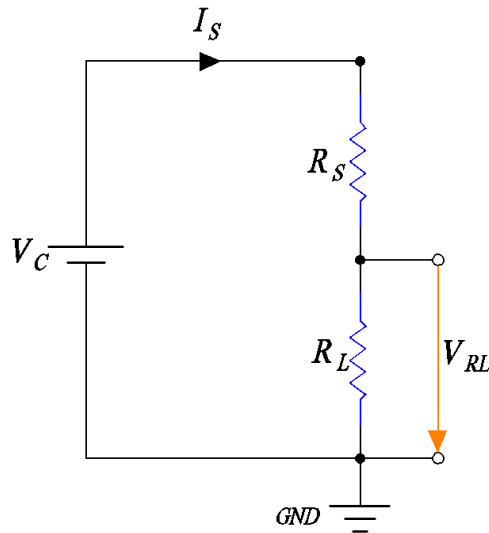
I_S – prąd płynący w obwodzie,

R_L – rezystancja obciążenia,

V_C – napięcie zasilania układu pomiarowego,

R_S – rezystancja czujnika.

Charakterystyki sygnałów wyjściowych uzależnione są od zastosowanych w układzie rezystorów obciążenia. Rezystory te dobiera się mając na uwadze utrzymanie poboru mocy warstwy sensorowej poniżej określonego poziomu oraz zapewnienie odpowiedniej rozdzielczości wskazań. Takie układy pomiarowe są najczęściej stosowane w systemach detekcji, do wskazywania przekroczeń pewnych progowych wartości stężeń gazów. Wadą tego rozwiązania jest nieliniowa zależność między napięciem pomiarowym a rezystancją czujnika (wzór (4.1)). W konsekwencji czułość układu nie jest stała w całym zakresie pomiarowym czujnika [188]. Proponuje się różne sposoby modyfikacji tego rodzaju obwodów pomiarowych. Działania takie zalicza się do kondycjonowania sygnałów pomiarowych.



Rys. 4.3. Obwód elektryczny dzielnika napięć: I_S – natężenie prądu w obwodzie, R_S – rezystancja czujnika, R_L – rezystancja obciążenia, V_C - napięcie zasilania układu pomiarowego, V_{RL} – napięcie wyjściowe (pomiarowe), GND – uziemienie

4.3. Kondycjonowanie sygnałów pomiarowych

Do kondycjonowania sygnałów pomiarowych kwalifikuje się wiele różnorodnych operacji, które mogą poprawić jakość uzyskiwanych sygnałów. Generalnie kondycjonowanie ma przystosować pozyskane sygnały analogowe do ich cyfrowej akwizycji. Układ kondycjonowania ma również za zadanie izolację galwaniczną obwodów pomiarowych, tzn. ich zabezpieczenie przed zwarciami oraz eliminację zakłóceń i sprzężeń [63, 188].

Jedną z możliwości kondycjonowania jest zastosowanie obwodów kompensujących. Mogą mieć one na celu linearyzację wspomnianych już zależności między rezystancją a napięciem mierzonym na rezystorze obciążenia. Wykorzystuje się w tym celu specjalne obwody stałonapięciowe, stałoprądowe lub układy mostkowe [188]. Inny sposób poprawy czułości polega na zastosowaniu w obwodach rezystorów nastawnych (potencjometrów) [93]. Nowoczesne rozwiązania mikroprocesorowe pozwalają na wykorzystanie programowanych generatorów i odpowiednie dobieranie napięć pomiarowych [189]. Kompensacja wpływu zmian temperatury otoczenia może być realizowana z kolei w obwodach zawierających komparatory i dodatkowe elementy reagujące na zmianę temperatury, takie jak termistory [93, 190].

Spotykanym najczęściej etapem kondycjonowania jest doprowadzenie sygnałów z obwodów pomiarowych do poziomu zakresów wejściowych przetworników analogowo-cyfrowych. Wykorzystuje się do tego odpowiednie wzmacniacze pomiarowe [191, 192]. Inną częstą operacją jest filtrowanie sygnałów i usuwanie z nich niepożądanych częstotliwości (szumów) [188].

4.4. Akwizycja sygnałów pomiarowych

Akwizycja danych pomiarowych służy przede wszystkim do konwersji analogowych sygnałów wyjściowych z obwodów pomiarowych na postać cyfrową i do ich dalszego przechowywania [192]. Czujnikowe sygnały pomiarowe, zarówno analogowe, jak i cyfrowe, traktuje się jako funkcje czasu. Początkowo jednak, sygnały analogowe mają charakter ciągły, natomiast w wyniku odpowiednich przekształceń uzyskuje się ich cyfrowe odpowiedniki o charakterze dyskretnym [5].

Szczegółowe zadania bloku akwizycji danych polegają na [63]:

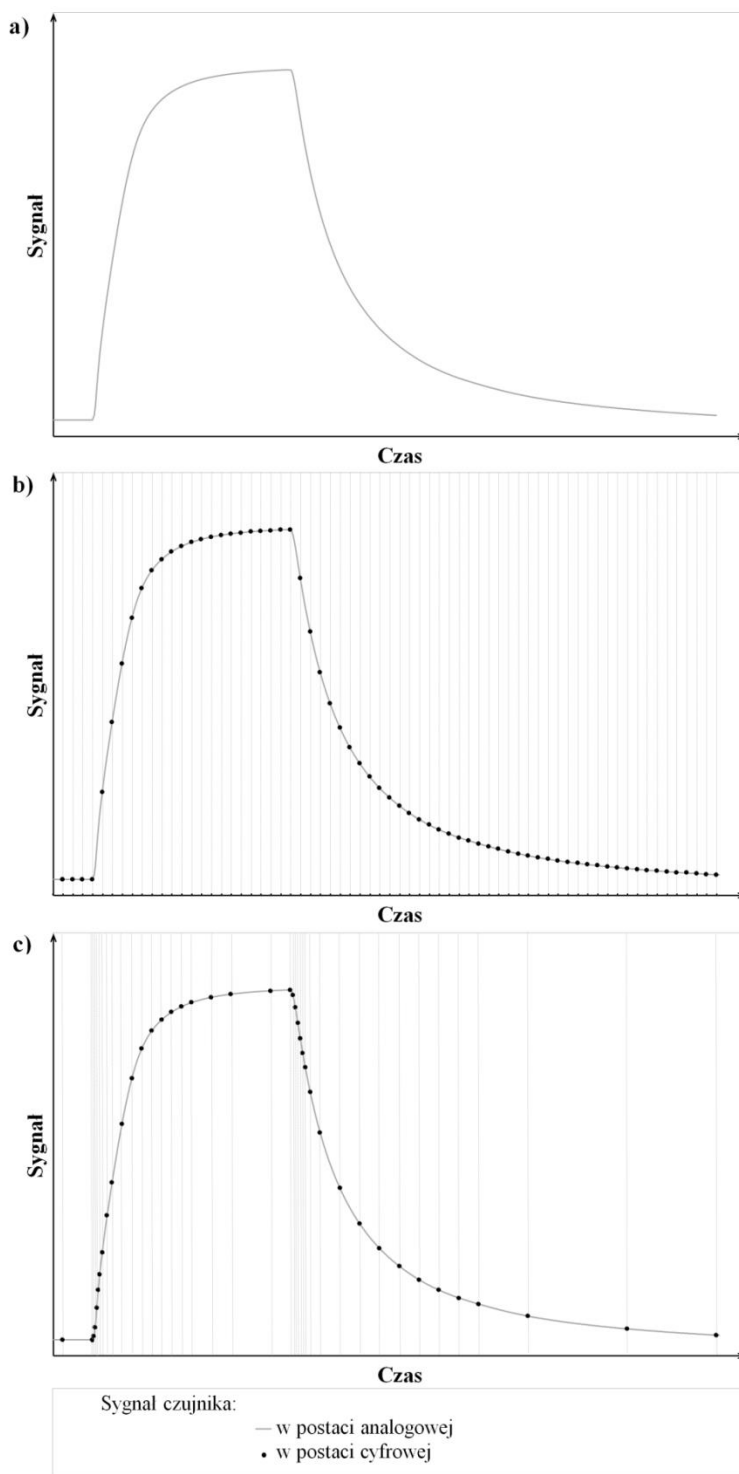
- próbkowaniu, czyli zbieraniu próbek sygnału w konkretnych (dyskretnych) momentach czasowych;
- kwantowaniu, czyli przypisywaniu każdej próbce wartości ze skończonego zbioru wartości, na który podzielono zakres pomiarowy;
- zapamiętywaniu (zapisywaniu) tych wartości.

W systemach czujnikowych spotkać można dwa sposoby rejestracji danych. Pierwszy z nich polega na próbkowaniu równomiernym, w którym czas pomiędzy pobraniem kolejnych próbek jest stały. Inny sposób polega na próbkowaniu zmiennym w czasie. Można go stosować, gdy sygnały czujników charakteryzują się zróżnicowaną dynamiką i zagęszczenie próbkowania w pewnych etapach może poprawić jakość uzyskiwanych informacji [63]. Przykłady czujnikowych sygnałów analogowych oraz sygnałów cyfrowych, pozyskanych poprzez próbkowanie równomierne i zmienne czasie, przedstawiono na rysunku 4.4.

Dobranie sposobu próbkowania jest ważne przede wszystkim w przypadku sygnałów o charakterze szybkozmiennym, wywoływanych przez zastosowany dynamiczny tryb pracy lub w przypadku dużych fluktuacji, pochodzących od chwilowych zmian fizycznych i chemicznych parametrów badanych mieszanin. Zgodnie z twierdzeniem o próbkowaniu, częstotliwość próbkowania musi być przynajmniej dwukrotnie większa niż maksymalna częstotliwość sygnału próbkowanego.

Techniczna realizacja akwizycji danych jest bardzo zróżnicowana. W stacjonarnych systemach pomiarowych wykorzystać można moduły z kartami akwizycji danych, zawierającymi multipleksery (przełączniki kanałów) i przetworniki analogowo-cyfrowe. Dane z takich kart są przesyłane do komputerów w celu ich przechowywania na nośnikach pamięci i dalszej analizy. Obecnie, w dobie urządzeń przenośnych, największą popularnością cieszą się niewielkie cyfrowe układy pomiarowe. Rozwiązania takie są coraz częściej oparte na mikrokontrolerach,

posiadających jednocześnie funkcje multiplekserów, przetworników analogowo-cyfrowych oraz układów pamięci i przetwarzania danych [192].



Rys. 4.4. Sygnał czujnika w postaci: a) analogowej; b) cyfrowej przy próbkowaniu równomiernym; c) cyfrowej przy próbkowaniu zmiennym w czasie

4.5. Wstępne przetwarzanie sygnałów pomiarowych

Celem wstępnego przetwarzania sygnałów (ang. *signal preprocessing*) jest wyodrębnienie istotnych informacji z zarejestrowanych sygnałów pomiarowych i przygotowanie danych do dalszej analizy. Operacje wstępnego przetwarzania sygnałów są często zależne od zastosowanego typu czujników, budowy i aplikacji systemu. Niemniej jednak najczęstszymi zabiegami wstępnego przetwarzania są: korekta linii bazowej sygnału czujnikowego oraz kompresja danych poprzez wyłonienie parametrów sygnału czujnikowego.

Wybór zabiegów wstępnego przetwarzania jest niejednokrotnie krytyczny i może mieć znaczący wpływ na działanie kolejnych etapów przetwarzania danych i uzyskiwane wyniki pomiarów [188].

4.5.1. Korekta linii bazowej

Jako linię bazową należy rozumieć sygnał wyjściowy czujnika znajdującego się w otoczeniu gazu referencyjnego (najczęściej powietrza czystego/zerowego), zarejestrowany przed ekspozycją na badaną mieszaninę gazową (etap I na rys. 4.2.). Operacje zwane korektą linii bazowej (ang. *baseline manipulation* lub *baseline correction*) mają przede wszystkim na celu zredukowanie skutków dryftu elektrycznego. Dryftem sygnału czujnika określa się zmiany położenia linii bazowej oraz niestałość wartości sygnału podczas ekspozycji na mieszaninę o niezmiennym składzie. Ze zjawiskiem tym wiążą się głównie zmiany czułości i szybkości odpowiedzi czujników w długim okresie ich eksploatacji. Wpływa to niekorzystnie na powtarzalność i odtwarzalność wyników wykonywanych pomiarów [193].

Dryft sygnału może być skutkiem wielu różnorodnych zjawisk. W przypadku czujników półprzewodnikowych najczęściej jego przyczyną jest starzenie się czujników. Procesy starzenia polegają głównie na rekrytalizacji i spiekaniu ziaren materiału chemicznie czułego. Efekty te są spowodowane przez długotrwałe działanie wysokiej temperatury, która występuje w czasie pracy sensorów. Innych przyczyn dryftu można doszukiwać się w osadzaniu stałych produktów reakcji chemicznych (np. osadów węglowych) na powierzchni i w porach materiału chemicznie czułego. Zmiany we właściwościach pomiarowych czujników mogą być również wynikiem zatrucia i dezaktywacji warstw sensorowych przez ołów, niektóre związki siarki, fosforu, arsenu i krzemu [4, 193].

Jako podstawowe techniki korekty linii bazowej można wyróżnić [5, 188]:

- a) odjęcie linii bazowej od sygnału czujnika (metoda różnicowa). Metoda ta stosowana jest do redukcji dryftu o charakterze addytywnym. Opisuje ją równanie:

$$S_k(\tau) = S(\tau) - S_b, \quad (4.2)$$

gdzie:

$S_k(\tau)$ – wartość sygnału w punkcie czasowym τ po korekcie linii bazowej,

$S(\tau)$ – wartość sygnału w punkcie czasowym τ przed korektą linii bazowej,

S_b – wartość sygnału odpowiadająca linii bazowej,

b) podzielenie sygnału czujnika przez linię bazową (metoda ilorazowa). Metoda stosowana do redukcji dryftu o charakterze multiplikatywnym. Opisuje ją równanie:

$$S_k(\tau) = \frac{S(\tau)}{S_b}, \quad (4.3)$$

c) odjęcie linii bazowej od sygnału i podzielenie przez linię bazową (metoda frakcyjna). Metoda stosowana do redukcji dryftu o charakterze addytywnym i multiplikatywnym. Opisywana jest zależnością:

$$S_k(\tau) = \frac{S(\tau) - S_b}{S_b}. \quad (4.4)$$

Najczęściej, jako wartość sygnału odpowiadającą linii bazowej, traktuje się sygnał czujnika znajdującego się w otoczeniu gazu referencyjnego, zarejestrowany tuż przed ekspozycją na mieszaninę gazową lub też uśrednioną wartość takiego sygnału w czasie ekspozycji na gaz referencyjny.

W technice czujnikowej bardzo często spotyka się także zjawiska podobne do dryftu, o charakterze krótkookresowym. Określane są one mianem efektu pamięci (ang. *memory effect*) i występują, gdy odpowiedź czujnika zależy od substancji, na które był on poprzednio ekspozycyjny. Efekt ten mogą powodować pozostałości takich substancji w układzie pomiarowym lub niepełna desorpcja produktów przemian chemicznych, zachodzących na powierzchni czujnika. Zazwyczaj zjawisko to jest odwracalne, a do jego redukcji przyczynia się modyfikacja procedury pomiarowej, poprzez zastosowanie krótszych czasów ekspozycji lub wydłużenie czasu regeneracji czujników [5, 193].

4.5.2. Wyłonienie parametrów sygnału czujnikowego i kompresja danych

Sygnały pozyskiwane w pomiarach mieszanin gazowych matrycami czujnikowymi mają charakter złożonych danych wielowymiarowych. Liczba danych uzależniona jest od liczby czujników w matrycy, czasu trwania procedury pomiarowej i częstotliwości próbkowania. W praktyce nie wszystkie dane zawierają istotne informacje o badanych mieszaninach, część danych może być ze sobą silnie skorelowana, ponadto duże zbiory danych wymagają zwięk-

szonych nakładów obliczeniowych. Ważnym etapem przetwarzania danych jest zatem wybór parametrów sygnałów czujnikowych, które stanowiłyby najprostszą, a jednocześnie zachowującą istotne informacje, reprezentację badanego gazu. Wyznaczenie mniejszej liczby parametrów charakteryzujących sygnały wyjściowe czujników określane jest często jako kompresja danych [5, 188].

Jedną z możliwości wyłonienia parametrów z sygnału czujnika jest stworzenie modelu matematycznego takiego sygnału. Do modelowania używa się różnorodnych funkcji, m.in.: wielomianów, funkcji potęgowych, logarytmicznych i wykładniczych oraz ich złożań, modeli autoregresji, transformaty Fouriera i transformaty falkowej. Parametry wykorzystanych funkcji używane są w dalszej analizie danych. Podejście to traktuje sygnał całościowo i w niektórych przypadkach pozwala na prawie bezstratną kompresję sygnałów. Stosowanie metod modelowania matematycznego jest jednakże uciążliwe obliczeniowo i z tego powodu częściej spotyka się inne metody wyłaniania parametrów sygnałów.

Stosunkowo prostym podejściem jest metoda ekstrakcji parametrów typu *ad-hoc*. Jej tradycyjny wariant polega na wybraniu jednego parametru charakteryzującego odpowiedź czujnika, np. wartości sygnału w stanie ustalonym/kwazi-ustalonym lub maksymalnej wartości sygnału w czasie ekspozycji czujnika na badaną mieszaninę. Zainteresowanie stanami nieustalonymi wpłynęło natomiast na popularność parametrów takich jak: wartość sygnału w stanie nieustalonym w określonym momencie ekspozycji, średnia z wartości sygnału w wybranym przedziale czasu, całka z sygnału w wybranym przedziale czasu, pochodna chwilowa sygnału, czas do osiągnięcia zadanej wartości sygnału (np. maksymalnej). Do wyznaczenia takich wielkości nie ma potrzeby stosowania złożonego aparatu matematycznego. Niestety, większość parametrów typu *ad-hoc* odnosi się tylko do wybranego fragmentu sygnału i stąd część istotnych informacji o badanych gazach może być w nich niedostępna.

Zachowanie istotnych informacji może zapewnić metoda podpróbkiwania (ang. *sub-sampling*). W podejściu tym, za parametry sygnału przyjmuje się dyskretne, zarejestrowane wcześniej, wartości sygnału wyjściowego czujnika w wybranych momentach czasowych. Maksymalna liczba takich parametrów jest równa liczbie zarejestrowanych próbek sygnału. Podobnie jak w przypadku akwizycji danych, takie wtórne próbkiwanie może mieć charakter równomierny lub zmienny w czasie (dostosowany do dynamiki sygnału). Technika podpróbkiwania cechuje się dużą prostotą, jednak liczba wytypowanych parametrów jest na ogół większa niż w przypadku opisanych wcześniej metod, co wpływa na zwiększenie nakładów obliczeniowych w kolejnych etapach przetwarzania danych [5, 187, 188].

Parametry sygnału czujnikowego, wyłonię podczas wstępnego przetwarzania danych, wykorzystywane są do pozyskania informacji o badanych mieszaninach. W praktyce część wybranych parametrów jest jednak nieprzydatna do tego zadania. Z tego powodu konieczna jest ich dalsza redukcja – operacje wykonywane w tym celu kwalifikuje się już do analizy danych.

4.6. Analiza danych

Podstawowym zadaniem czujnikowego systemu pomiarowego jest pozyskanie informacji o badanych mieszaninach gazów i przekazanie ich w użytecznej formie operatorowi/użytkownikowi systemu. Nośnikami informacji o analizowanych substancjach są sygnały pochodzące z matrycy czujników. Przyjmuje się, że informacje w takich sygnałach mają postać zakodowaną, a do ich dekodowania konieczna jest odpowiednia analiza danych. W systemach czujnikowych wykorzystywane są do tego celu metody rozpoznawania wzorców (PARC – od ang. *pattern recognition*). W podejściu tym jako wzorzec (ang. *pattern*) określa się wektor danych pochodzących z pomiarów, który jest jednoznacznie związany z badaną mieszaniną gazową. Wzorce reprezentują oznaczane mieszaniny i zawierają istotne informacje o nich [5, 63].

W czujnikowych systemach pomiarowych metody rozpoznawania wzorców stosowane są do dwóch celów. Pierwszy z nich to jakościowe scharakteryzowanie badanych mieszanin. Zadanie to realizowane jest za pomocą metod klasyfikacji i polega na przypisywaniu wzorców do różnego rodzaju kategorii mieszanin gazowych. Drugie przeznaczenie procesów rozpoznawania wzorców polega na identyfikacji składu badanych mieszanin pod kątem ilościowym. W tym wypadku wzorcom przypisywane są wartości zmiennej rzeczywistej ciągłej (pewnej miary ilościowej) [5].

Rozpoznawanie wzorców gazów możliwe jest jedynie dzięki wykorzystaniu odpowiednich parametrów, powiązanych z sygnałami czujników w matrycy. Każdy taki parametr jest zmienną i określany jest mianem cechy (ang. *feature*). Proces rozpoznawania wzorców odbywa się z kolei w tzw. przestrzeni cech (ang. *feature space*). Wymiar tej przestrzeni jest równy liczbie składowych tworzących tzw. wektor cech (ang. *feature vector*). Ze względów praktycznych pożądana jest jak najmniejsza liczba takich cech. Wielkości wyłonię w czasie wstępnego przetwarzania danych uważa się za cechy kandydujące (potencjalne) do ustanowienia przestrzeni cech. Redukcja liczby cech początkowych może być dokonana za pomocą metod ekstrakcji lub selekcji [5, 92].

4.6.1. Ekstrakcja cech

Ekstrakcja cech (nazywana także mapowaniem) polega na utworzeniu nowego zbioru cech poprzez transformację wektora cech początkowych. Do najczęściej używanych metod ekstrakcji zalicza się analizę składowych głównych (PCA – od ang. *principal component analysis*) oraz analizę składowych niezależnych (ICA – od ang. *independent component analysis*). Metody te umożliwiają znaczącą kompresję złożonych danych i dodatkowo odznaczają się innymi zaletami. Nowe zmienne (tzw. składowe główne), uzyskane w wyniku PCA, charakteryzują się ortogonalnością. Z kolei w przypadku ICA, nowe zmienne są statystycznie niezależne. Własności te są korzystne z punktu widzenia zagadnień klasyfikacji lub regresji. Wadą cech wyekstrahowanych jest brak możliwości ich bezpośredniej fizykochemicznej interpretacji [5].

4.6.2. Selekcja cech

Selekcja cech polega na przeszukaniu zbioru cech początkowych i ocenie poszczególnych kombinacji. Jako kryterium selekcji stosuje się błąd odczytu informacji, tj. błąd klasyfikacji w przypadku problemów o charakterze jakościowym i błąd predykcji dla zagadnień o charakterze ilościowym.

Sposoby przeszukiwania zbioru cech

Znalezienie optymalnego globalnie podzbioru cech zapewnia przeszukiwanie zupełne (inaczej: wyczerpujące, ang. *exhaustive search*). W podejściu tym sprawdzane są wszystkie możliwe kombinacje cech. Sposób ten jest bardzo cenny ze względów poznawczych – pozwala porównywać możliwości różnych zestawień cech i daje pogląd na potencjał całego zbioru wybranych wstępnie parametrów. W wielu przypadkach, wymiar początkowej przestrzeni cech jest jednak bardzo duży i z tego powodu wykonanie przeglądu zupełnego w akceptowalnym czasie jest rzadko stosowane.

Szybsze i bardziej praktyczne przejście przestrzeni cech umożliwiają strategie przeszukiwania niezupełnego. Zalicza się do nich strategie deterministyczne oraz stochastyczne. W podejściu deterministycznym stosowany jest szereg algorytmów o charakterze sekwencyjnym. Do najprostszych i najbardziej znanych z tej grupy należą: selekcja postępująca (SFS – od ang. *sequential forward selection*), selekcja wsteczna (SBS – od ang. *sequential backward selection*) i selekcja krokowa (ang. *stepwise selection*). Algorytmy te przeszukują niewielką część całego zbioru cech i znajdują rozwiązanie jedynie optymalne lokalnie. Ponadto są one

podatne na utykanie w minimach lokalnych podczas przeszukiwania przestrzeni cech. Algorytmem deterministycznym, ale gwarantującym rozwiązanie optymalne globalnie, jest metoda podziału i ograniczeń (B&B – od ang. *branch and bound*). Jej działanie opiera się jednak na trudnym do spełnienia w praktyce założeniu o monotoniczności funkcji oceny.

Dużym zainteresowaniem w selekcji cech cieszą się algorytmy stochastyczne, które znajdują rozwiązania optymalne lub bliskie optymalnemu. Do tej grupy zaliczyć można algorytmy genetyczne (GA – od ang. *genetic algorithms*) oraz symulowane wyżarzanie (SA – od ang. *simulated annealing*). Strategie te wykorzystują element losowości w kolejnych krokach przeszukiwania zbioru cech. Są one mniej podatne na utknięcie w minimach lokalnych, jednak wymagają większych nakładów obliczeniowych niż podejścia deterministyczne, a czas przeszukiwania może być dość długi [5, 160, 194].

Sposoby oceny zestawów cech

Podczas selekcji cech konieczne jest dokonywanie oceny rozpatrywanych podzbiorów. Najpopularniejszą strategią jest podejście opakowane (ang. *wrapper approach*). W takim trybie, podzbiór cech oceniany jest w kontekście konkretnej metody obliczeniowej, tj. wybranego klasyfikatora lub zastosowanej metody pozyskiwania informacji ilościowej. Zestawy cech charakteryzujące się minimalnym błędem odczytu informacji oceniane są najwyżej i stosowane do rozpoznawania wzorców w systemie czujnikowym. Podejście to wymaga jednak dużej mocy obliczeniowej ze względu na konieczność uczenia, walidacji i testowania przyjętych modeli.

Inna metoda oceny cech polega na ich filtrowaniu (ang. *filter approach*). W podejściu filtra podzbiór cech analizowany jest bez odniesienia do metody obliczeniowej. Cechy oceniane są na podstawie kryteriów, takich jak: miary zdolności dyskryminacyjnych (np. odległość między klasami wzorców), miary spójności (np. powtarzalność wartości cechy), miary współzależności (np. współczynniki korelacji). Podejście filtra nie wymaga dużych nakładów obliczeniowych, ale jednocześnie nie gwarantuje wybrania cech optymalnych dla danego algorytmu rozpoznawania wzorców. Z tego powodu filtracja jest rzadko stosowana do ostatecznej selekcji cech i często poprzedza podejście opakowane.

Selekcja cech może być wykonana także w podejściu wbudowanym (ang. *embedded approach*). W metodzie tej, przeszukiwanie podzbiorów cech i ich ocena jest bezpośrednio połączone z budową modelu matematycznego, służącego do rozwiązania określonego problemu rozpoznawania wzorców. Podejście to jest stosunkowo wydajne obliczeniowo. Tryb wbudowany występuje m.in. w algorytmach drzew klasyfikacji i regresji (CART – od ang.

classification and regression trees), drzew decyzyjnych typu C4.5 lub lasów losowych (ang. *random forests*) [5, 194].

4.6.3. Metody odczytu informacji o badanych mieszaninach gazowych

Metody pozyskania informacji jakościowej

Zasadniczym celem analizy danych w czujnikowym systemie pomiarowym jest dostarczenie informacji o badanych mieszaninach gazowych. Do pozyskania informacji jakościowej wykorzystywane są metody klasyfikacji (ang. *classification methods*). Algorytmy klasyfikujące mają za zadanie przypisać wzorce oznaczanych gazów do odpowiednich kategorii. Na ogół, do jednej kategorii zaliczane są mieszaniny o takim samym jakościowym składzie chemicznym lub o podobnych właściwościach fizyko-chemicznych [5]. Do najważniejszych metod klasyfikacji, stosowanych w pomiarach czujnikowych, zalicza się:

- analizę dyskryminacyjną:
 - liniową analizę dyskryminacyjną (LDA – od ang. *linear discriminant analysis*) [84, 112, 127, 130, 195],
 - kwadratową analizę dyskryminacyjną (QDA – od ang. *quadratic discriminant analysis*) [195, 196],
- metodę k -najbliższych sąsiadów (k -NN – od ang. *k-nearest neighbors*) [154, 178, 195, 197, 198],
- maszynę wektorów nośnych (SVM – od ang. *support vector machine*) [197, 199],
- sztuczne sieci neuronowe (ANN – od ang. *artificial neural networks*):
 - perceptron wielowarstwowy (MLP – od ang. *multilayer perceptron*) [200-202],
 - sieci o radialnych funkcjach bazowych (RBF – od ang. *radial basis function*) [127, 200, 201],
 - probabilistyczne sieci neuronowe (PNN – od ang. *probabilistic neural networks*) [110, 112, 202],
- systemy neuronowo-rozmyte (ang. *neuro-fuzzy systems/fuzzy neural networks*) [203, 204],
- algorytmy oparte na adaptacyjnej teorii rezonansu (ART – od ang. *adaptive resonance theory*):
 - fuzzy ARTMAP (od ang. *fuzzy adaptive resonance theory mapping*) [205, 206],
- drzewa decyzyjne (ang. *decision trees*) [207]:
 - C4.5,

- drzewa klasyfikacji i regresji (CART – od ang. *classification and regression trees*).

Metody pozyskania informacji ilościowej

W przypadku oceny mieszanin gazów pod względem ilościowym, zadaniem rozpoznawania wzorców jest znalezienie przekształcenia, które odwzorowuje dane pomiarowe w zmienne o charakterze ciągłym. Zmienne te wskazują na pewne właściwości ilościowe badanych mieszanin (np. stężenie substancji) [5]. Zagadnienie to określane jest niekiedy mianem kwantyfikacji (ang. *quantification*). Do odczytywania informacji ilościowej z badanych gazów wykorzystuje się przeważnie:

- analizę regresji:
 - regresję liniową wielokrotną (MLR – od ang. *multiple linear regression*) [70, 208],
 - regresję odporną (ang. *robust regression*) [84],
 - regresję składowych głównych (PCR – od ang. *principal components regression*) [209, 210],
 - regresję metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLSR/*PLS regression* – od ang. *partial least squares regression*) [132, 138, 153, 187, 208],
- maszynę wektorów nośnych (SVM – od ang. *support vector machine*) [211, 212],
- sztuczne sieci neuronowe (ANN – od ang. *artificial neural networks*):
 - perceptron wielowarstwowy (MLP – od ang. *multilayer perceptron*) [101, 213, 214],
 - sieci o radialnych funkcjach bazowych (RBF – od ang. *radial basis function*) [214],
- systemy logiki rozmytej (ang. *fuzzy logic*) [82, 215],
- algorytmy oparte na adaptacyjnej teorii rezonansu (ART – od ang. *adaptive resonance theory*) [216],
- systemy neuronowo-rozmyte (ang. *neuro-fuzzy systems/fuzzy neural networks*) [211, 217].

5. Operacje konieczne do działania czujnikowego systemu pomiarowego

Podobnie jak każde inne narzędzie pomiarowe, również system czujnikowy powinien dostarczać jak najbardziej wiarygodnych informacji o badanych obiektach, w jak najbardziej dogodny dla użytkownika sposób. Do poprawnego funkcjonowania systemu konieczne jest wykonanie następujących operacji:

- konfigurowanie systemu,
- kalibracja systemu,
- oznaczanie prób gazowych.

5.1. Konfigurowanie systemu

Operacja konfigurowania ma na celu zapewnienie najlepszych charakterystyk pomiarowych systemu. W obrębie tych charakterystyk znajdują się zarówno parametry metrologiczne (czułość i dokładność oznaczeń, odpowiedni zakres pomiarowy, powtarzalność i odtwarzalność wskazań), jak i pewne parametry użytkowe (np. prostota obsługi i wykonania pomiarów, czas potrzebny do wykonania analizy).

Konfigurowanie systemu dokonywane jest wyłącznie przez jego producenta lub projektanta, choć operację tę może wykonać również odpowiednio przeszkolony serwis. W ogólnym przypadku, operacja konfigurowania polega na doborze lub modyfikowaniu odpowiednich środków materialnych oraz programów/algorytmów pracy systemu. Co ważne, system konfigurowany musi być do konkretnego zadania pomiarowego. Biorąc pod uwagę funkcje pomiarowe systemu opartego na matrycy czujników, konfigurowanie wykonywane jest przede wszystkim poprzez:

- wybór sposobu pobierania prób do analizy,
- wybór typu czujników/materiału sensorycznego,
- wybór liczby czujników w matrycy,
- odpowiednie skonstruowanie matrycy,
- wybór parametrów pracy czujników i trybu pracy systemu,
- odpowiednie kondycjonowanie sygnałów pomiarowych,
- wybór sposobów próbkowania sygnałów pomiarowych podczas akwizycji danych,
- wybór metod wstępnego przetwarzania sygnałów (wybór techniki korekty linii bazowej oraz wyłonienie parametrów sygnału pomiarowego),

- selekcję/ekstrakcję cech do konstrukcji wektorów cech,
- wybór narzędzi do rozpoznawania wzorców.

5.2. Kalibracja systemu

W polskiej nomenklaturze sformułowania „kalibracja” używa się zamiennie z terminem „wzorcowanie”. Operację kalibracji należy rozumieć w sensie metrologicznym jako działanie, które w określonych warunkach:

- w kroku pierwszym ustala zależność pomiędzy, realizowanymi przez wzorce pomiarowe, wartościami wielkości wraz z ich niepewnościami pomiaru a odpowiadającymi im wskazaniami wraz z ich niepewnościami i
- w kroku drugim wykorzystuje tę informację do ustalenia zależności pozwalającej uzyskać wynik pomiaru na podstawie wskazania [47].

W tradycyjnym ujęciu pomiarów związków chemicznych techniką czujnikową, kalibracja polega na odwzorowaniu rzeczywistej zależności sygnałów analitycznych od stężeń analitów (z roztworów wzorcowych) do postaci empirycznej, a następnie na wykorzystaniu tej zależności do wyznaczania nieznanymi stężeń analitów w badanych próbkach [218].

W systemach pomiarowych, opartych na matrycach nieselektywnych czujników, problematykę kalibracji należy rozwinąć do znalezienia odwzorowań zależności nie tylko o charakterze ilościowym, ale również jakościowym. Zagadnienie to wpisuje się w ramy tzw. uczenia z nadzorem (ang. *supervised learning*). Operacja kalibracji ma w takim wypadku podstawowe znaczenie dla bloku analizy danych – pozwala na skonstruowanie modeli matematycznych rozpoznawania wzorców oraz na stworzenie (lub uaktualnienie) bazy wzorców, reprezentujących oznaczane mieszaniny. W takiej „bibliotece” danych przechowywane są również etykiety jakościowe oraz ilościowe, odpowiadające zebranych wzorcom.

Zasadniczo, zależność kalibracyjna może być wyrażona w formie twierdzenia, funkcji kalibracyjnej (formuły matematycznej), diagramu kalibracyjnego, krzywej kalibracyjnej (inaczej: krzywej wzorcowej, wykresu kalibracyjnego) lub tabeli kalibracyjnej [47]. W analityce chemicznej popularne jest ujmowanie informacji kalibracyjnych w postaci graficznej, tj. wykresów, z których możliwe jest odczytanie stężenia analitu, po zmierzeniu sygnału analitycznego. Podejście to jest jednak mało praktyczne w przypadku zautomatyzowanych systemów pomiarowych, a w szczególności systemów wykorzystujących algorytmy rozpoznawania wzorców. W takim wypadku bardziej użyteczną postacią mają formuły, możliwe do zaimplementowania w układach elektronicznych.

Operacja kalibracji czujnikowego systemu pomiarowego wykonywana jest przez producenta lub projektanta na etapie opracowywania tego układu. Powinna być jednak również przeprowadzana okresowo przez serwis lub użytkownika w trakcie eksploatacji. Takie periodyczne postępowanie nazywane jest niekiedy „rekalibracją”. Częstotliwość kalibracji systemu czujnikowego uwarunkowana jest w dużej mierze od właściwości zastosowanych sensorów (w szczególności od podatności na dryft i zmiany parametrów pomiarowych) oraz sposobu użytkowania systemu. W systemach pracujących w sposób ciągły zaleca się dokonywanie kalibracji w odstępach dniowych/tygodniowych/miesięcznych, w zależności od rodzaju zastosowanych komponentów i warunków eksploatacji. W systemach użytkowanych sporadycznie (np. przenośnych) zaleca się wykonywanie kalibracji po każdym włączeniu aparatury pomiarowej.

Zasadniczo zakłada się, że operacja kalibracji powinna być jak najprostsza, zarówno pod względem wykonywanych czynności, jak i wykorzystywanej aparatury oraz możliwa do przeprowadzenia w jak najkrótszym czasie. Każda operacja kalibracji składa się z czterech głównych etapów:

- 1) przygotowania mieszanin wzorcowych o ściśle określonych parametrach jakościowych i ilościowych;
- 2) dostarczenia mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe;
- 3) przekształcenia informacji chemicznej i pomiaru sygnałów analitycznych;
- 4) matematycznym odwzorowaniu zależności pomiędzy otrzymanymi sygnałami a parametrami mieszanin kalibracyjnych.

5.2.1. Sposoby przygotowania gazowych mieszanin wzorcowych

Mieszaniny wzorcowe mają istotne znaczenie w analityce chemicznej. Ich spektrum użytkowe jest bardzo szerokie, jednak najczęściej wykorzystywane są do przeprowadzania kalibracji urządzeń pomiarowych. W takich zastosowaniach określane są również jako „mieszaniny kalibracyjne”. Każda mieszanina wzorcowa składa się ze ściśle określonej ilości analitu (lub analitów) zawartej w gazie rozcieńczającym (zerowym), którego obecność nie wpływa na sygnał użytkowanego urządzenia pomiarowego. Mieszanki stosowane do kalibracji przyrządów pomiarowych muszą spełniać kilka istotnych warunków [219, 220]:

- muszą mieć stałe, nie zmieniające się w czasie stężenia składników;
- stężenia składników powinny być znane z dużą dokładnością (większą niż dokładność kalibrowanego przyrządu);

- powinna istnieć możliwość obliczenia stężeń składników metodą matematyczną;
- źródła błędów i niepewności określenia składu powinny być znane i stałe;
- mieszaniny powinny być łatwo dostępne, w dostatecznie dużej objętości.

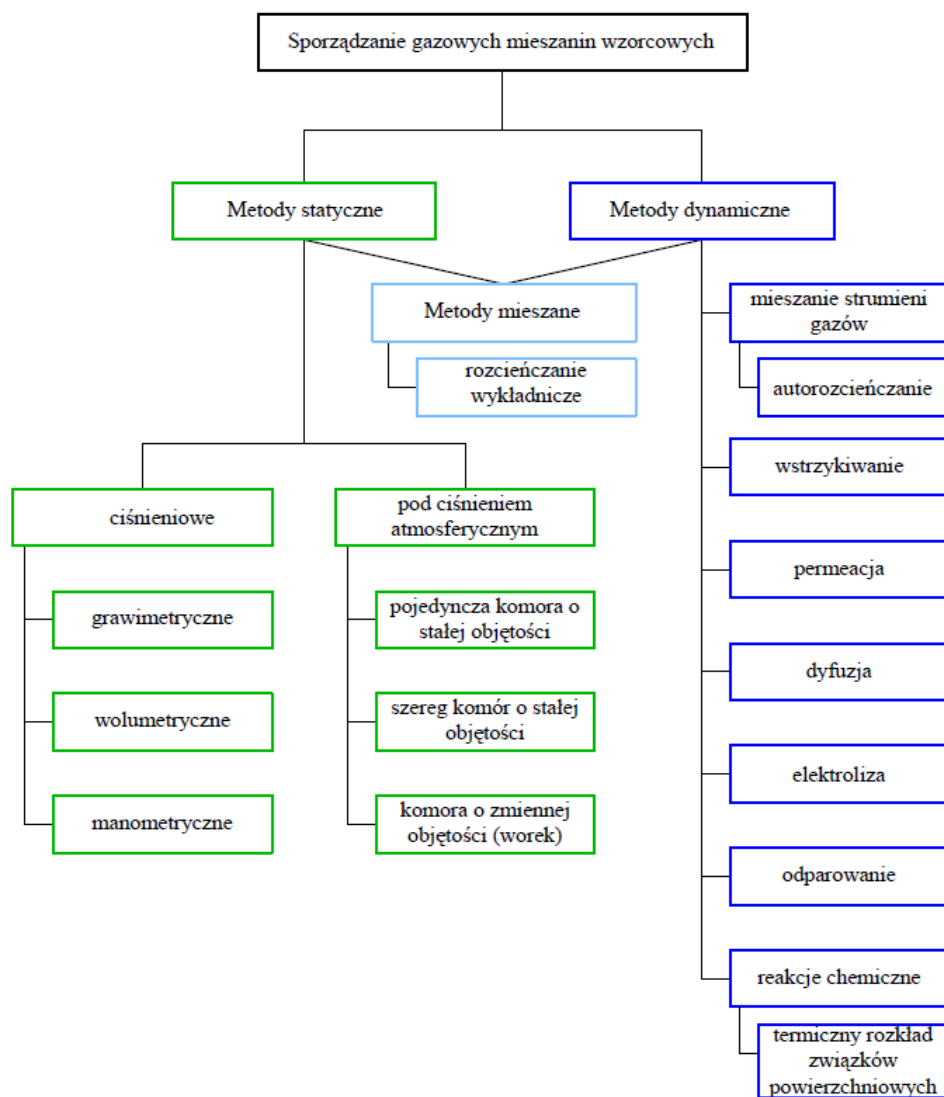
Rzecz jasna w praktyce pomiarowej niezwykle ważne są także aspekty ekonomiczno-użytkowe takich mieszanin, czyli jak najniższe koszty ich pozyskania oraz jak najkrótszy czas i prostota ich przygotowania.

Sposoby sporządzania mieszanin wzorcowych można podzielić na dwie podstawowe grupy: statyczne oraz dynamiczne. Metody zaliczane do tych grup wymieniono na rysunku 5.1. W metodach statycznych znane ilości czystych analitów (w postaci gazu lub cieczy) dodawane są do znanych objętości gazu rozcieńczającego w zamkniętych pojemnikach (workach, cylindrach, butlach lub pipetach), w których składniki te są mieszane i przechowywane do czasu użycia. Tym sposobem otrzymywane są stosunkowo małe ilości mieszanin. Zaletą metod statycznych jest duża precyzja dozowania składników. Metody te są zazwyczaj tańsze i prostsze, pod względem wykorzystywanej aparatury, niż metody dynamiczne. W tej bowiem grupie, znane ilości analitów wprowadzane są w sposób ciągły (ze znanym natężeniem/częstotliwością) do strumienia gazu rozcieńczającego (także o znanym i ściśle określonym natężeniu przepływu). W metodach dynamicznych wymagane są zatem urządzenia do dokładnych pomiarów natężenia przepływu i aparatura dozująca anality. To podejście pozwala jednak na otrzymywanie dużych ilości mieszanin, o zróżnicowanych zakresach stężeń. Z każdą z wymienionych grup metod związane są pewne problemy, pogarszające jakość otrzymywanych mieszanin. Należą do nich m.in. adsorpcja i kondensacja związków na ściankach zbiorników lub przewodów transportujących gazy, rozszczelnienia i wycieki substancji z pojemników lub elementów instalacji, zmiany ciśnienia i stratyfikacja substancji w zbiornikach przechowujących gazy [219-221].

Dla użytkowników systemów pomiarowych największe znaczenie praktyczne mają rozwiązania oparte na pojemnikach łatwych do transportu, takich jak butle nisko- lub wysokociśnieniowe [222]. Zawierają one gotowe mieszaniny wzorcowe (sporządzone różnymi metodami), które mogą być podawane bezpośrednio do przyrządu pomiarowego lub odpowiednio modyfikowane, np. poprzez rozcieńczanie lub mieszanie z innymi wzorcami.

W zagadnieniach związanych z kalibracją przyrządów pomiarowych, często stawia się wymaganie, by skład mieszaniny wzorcowej był jak najbliższy składowi oznaczanej próbki rzeczywistej. Tego rodzaju wymogi są ściśle związane z problematyką mieszanin zawierających interferenty. Zakłada się, że jedyna, w pełni skuteczna możliwość minimalizacji efektów

interferencyjnych polega na dokładnym odwzorowaniu składu próbki w roztworach wzorcowych ze względu na rodzaj i stężenie interferentów. W praktyce wymaga to ustalenia interferentów w oznaczanych obiektach (na drodze empirycznej lub teoretycznej) i dodania ich do tworzonych roztworów wzorcowych [218].



Rys. 5.1. Klasyfikacja sposobów sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych (na podstawie [219] i [221])

5.2.2. Dostarczanie gazowych mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe

Wykonanie operacji kalibracji systemu czujnikowego uzależnione jest w dużej mierze od sposobu dostarczenia mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe. Powszechnie przyjmuje się, że sposób transportu próbki i wzorca do bloku pomiarów właściwych powinien być jednakowy. Oznacza to, że w przypadku systemu opartego na dyfuzyjnej metodzie pobierania prób, wzorce gazowe powinny być także poda-

wane w sposób dyfuzyjny. Natomiast dla rozwiązań realizujących aktywny sposób pobierania prób, mieszaniny kalibrujące powinny również przechodzić przez układ pomiarowy w sposób aktywny (co więcej, parametry przepływu gazów w obu sytuacjach powinny być takie same).

Z procedurą dostarczania mieszanin kalibracyjnych do systemu pomiarowego związana jest również problematyka wyboru liczby punktów pomiarowych oraz liczby wykonywanych powtórzeń dla każdego punktu. Parametry te są uwarunkowane charakterystyką zależności kalibracyjnej (przewidywanej teoretycznie lub znanej z wcześniejszych doświadczeń) oraz aspektami użytkowymi przyjętej procedury pomiarowej. Te ostatnie dotyczą przede wszystkim czasu oraz prostoty wykonania pomiaru i kalibracji.

W większości rozwiązań urządzeń pomiarowych dąży się do ustalenia przedziałów, w których zależności sygnałów pomiarowych od parametrów mieszanin gazowych (przede wszystkim stężeń analitów) mają charakter liniowy. W takim wypadku, dla zależności jednowymiarowych, do wyznaczenia prostoliniowej funkcji kalibracyjnej wystarczające są dwa punkty kalibracyjne. Bardzo często punkty te określane są jako „zero” oraz „span”. W przypadku pierwszym, mieszaniną kalibracyjną jest powietrze zerowe. W drugim natomiast, mieszanina wzorcowa o stężeniu analitu w zakresie 25 % do 75 % lub 100 % pełnego zakresu pomiarowego. Niekiedy w analityce chemicznej poleca się stosować przynajmniej trzy, a nawet pięć wzorców o równomiernie wzrastającej zawartości analitu. Jeśli zależność kalibracyjna ma charakter nieliniowy, to właśnie na podstawie większej liczby punktów kalibracyjnych można wyznaczyć kilka mniejszych zakresów liniowości w całym zakresie pomiarowym [223].

Wykonywanie kilkukrotnych powtórzeń dla każdego punktu jest również niejednokrotnie uzasadnione. Taka procedura pozwala na odrzucenie błędów grubych i jest przydatna dla niektórych algorytmów rozpoznawania wzorców. Ograniczenia czasowe podczas okresowej kalibracji wpływają jednak na popularność podejścia opartego na jednokrotnym podawaniu każdej mieszaniny.

5.2.3. Przekształcanie informacji chemicznych i pomiar sygnałów analitycznych

W rozpatrywanej koncepcji systemu pomiarowego do przekształcania informacji chemicznej na sygnały użyteczne analitycznie służą czujniki gazów. Sygnały analityczne uzyskiwane są poprzez umieszczenie czujników w obwodach pomiarowych, opartych np. o dzielniki napięć.

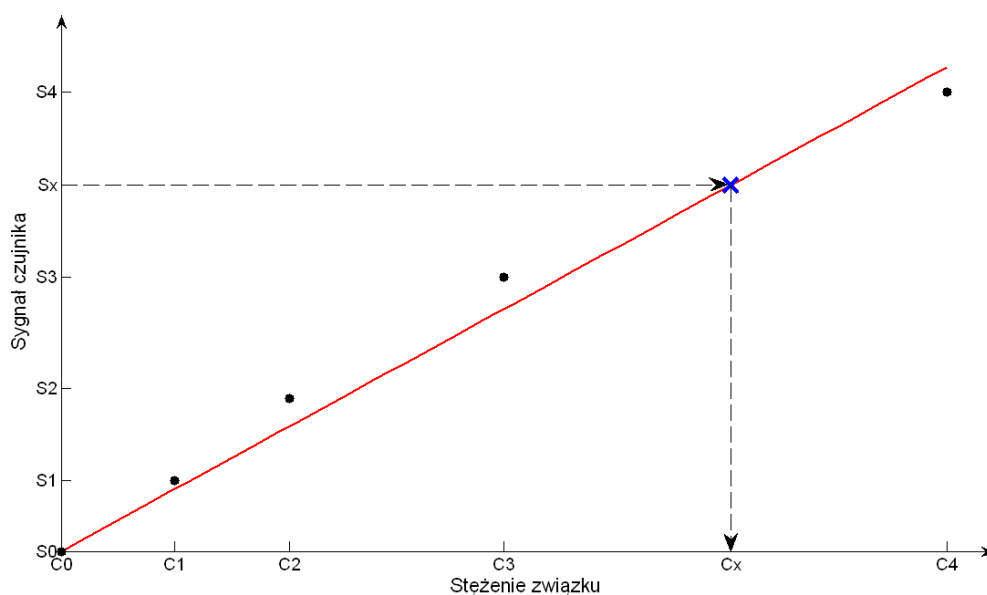
Zakłada się, że podczas operacji kalibracji powinny być zachowane takie same parametry pracy czujników i zastosowany taki sam tryb pracy, jak podczas przyjętej procedury pomiarowej. Otrzymane sygnały pomiarowe są rejestrowane i w dalszym etapie wstępnie przetwa-

rzane. W kolejnym kroku wyznaczane są parametry sygnałów, na podstawie których otrzymuje się odwzorowania od parametrów mieszanin wzorcowych.

5.2.4. Odwzorowanie zależności sygnałów od parametrów mieszanin kalibracyjnych

Kalibracja jednowymiarowa

W standardowych rozwiązaniach pomiarowych, podczas operacji kalibracji konieczne jest znalezienie zależności pomiędzy sygnałem pomiarowym a parametrem ilościowym (najczęściej stężeniem) jednego analitu. Podejście to jest przykładem kalibracji jednowymiarowej (ang. *univariate calibration*). W przypadku zależności prostoliniowej, funkcję kalibracyjną wyznacza się prowadząc linię najlepszego dopasowania do wybranych punktów pomiarowych. Do znalezienia takiego przekształcenia używa się najczęściej metody regresji liniowej, a parametry równania regresji szacuje się metodą najmniejszych kwadratów. Przykład tego rodzaju odwzorowania przedstawiono na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Przykład odwzorowania zależności sygnału czujnika od stężenia badanej substancji. Oznaczenia: C0–C4 – stężenia substancji w roztworach wzorcowych, S0–S4 – sygnały czujnika zarejestrowane w czasie ekspozycji czujnika na roztwory wzorcowe, Sx – sygnał czujnika otrzymany w wyniku ekspozycji na mieszaninę o nieznanym stężeniu Cx, punkty (•) – punkty doświadczalne otrzymane dla roztworów wzorcowych, znacznik (x) – punkt odpowiadający sygnałowi otrzymanemu w wyniku ekspozycji na mieszaninę o nieznanym stężeniu

Dla zależności nieliniowych wykorzystać można z kolei metodę regresji nieliniowej i opracować dzięki niej model funkcji np. o charakterze wielomianowym, wykładniczym, potęgowym bądź logarytmicznym.

Kalibracja wielowymiarowa

Wykonanie kalibracji jednowymiarowej możliwe jest jednak tylko przy założeniu, że sygnał analityczny jest selektywny w stosunku do analitu. W pomiarach lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów, założenie to jest trudne do spełnienia. W rzeczywistych próbkach pomiarowych występują interferenty, w istotny sposób wpływające na sygnały czujników. Do przeprowadzenia kalibracji systemów, opartych na częściowo selektywnych sensorach, możliwe jest wykorzystanie metod kalibracji wielowymiarowej (ang. *multivariate calibration*). Pomysły te są rozwijane w ramach chemometrii i mają na celu konstrukcję modeli predykcyjnych na podstawie wielu zmiennych o charakterze nieselektywnym [224, 225].

W obrębie metod kalibracji wielowymiarowej można wyróżnić dwa podejścia, zależne od sformułowania problemu kalibracji w sposób „klasyczny” lub „odwrócony”. W pierwszym z tych podejść, wielkość mierzona (np. sygnał czujnika) modelowana jest jako funkcja parametrów substancji wchodzących w skład próbki (głównie parametrów ilościowych, np. stężeń). Postępowanie to nawiązuje do klasycznej interpretacji zależności odpowiedzi od bodźca. Podejście klasyczne ma jednak pewne ograniczone zastosowanie, ponieważ wymaga identyfikacji wszystkich komponentów mających wpływ na sygnał pomiarowy. W wielu przypadkach takie określenie składu jest niepraktyczne lub wręcz niemożliwe do wykonania. Ponadto do wyznaczenia pożądanych parametrów ilościowych w badanych próbkach, konieczne jest odwrócenie opracowanego modelu. To działanie wpływa niejednokrotnie niekorzystnie na otrzymywane wyniki, a niekiedy jest również niewykonalne. Z kolei w podejściu odwróconym, konstruowane są zależności badanych parametrów mieszanin (np. stężeń analitów) od wielkości mierzonych (sygnałów czujników). W trybie tym nie ma potrzeby odwracania modelu, co uznaje się za jego wielką zaletę. Jednak do opracowania zależności kalibracyjnych konieczne jest wybranie odpowiednich wielkości wejściowych (np. sygnałów pomiarowych pewnego podzbioru czujników matrycy). Selekcja lub ekstrakcja takich wielkości może być niekiedy czasochłonna i kłopotliwa. Inną wadą podejścia odwróconego jest brak prostej interpretacji zależności pomiędzy bodźcami a odpowiedziami przyrządu pomiarowego [5, 225].

Kalibracja klasyfikatorów

W czujnikowych systemach pomiarowych operacja kalibracji dotyczy także zagadnień o charakterze jakościowym. Podczas tzw. kalibracji klasyfikatorów do systemu pomiarowego dostarczany jest szereg mieszanin wzorcowych, należących do różnych kategorii (np. zawie-

rających inne związki chemiczne). Następnie, na podstawie uzyskanych sygnałów pomiarowych, wyznaczane (lub uaktualniane) są tzw. granice decyzyjne w przestrzeni cech. Granice te oddzielają regiony, w których mieszczą się wzorce jednej kategorii mieszanin i nie ma tam wektorów cech należących do innych kategorii. Gotowy klasyfikator przypisuje wzorcowi badanego gazu etykietę odpowiedniej dla niego kategorii [5].

5.3. Oznaczanie prób gazowych

Bazując na doniesieniach literaturowych, system oparty na matrycy czujników nieselektywnych, może być wykorzystany do zadań:

- rozpoznawania i klasyfikacji złożonych mieszanin gazowych,
- wyznaczania wskaźników jakościowych złożonych mieszanin,
- wyznaczania wartości wskaźników ilościowych, charakteryzujących złożone mieszaniny,
- analizy jakościowej i ilościowej mieszanin kilkuskładnikowych,
- analizy półilościowej (zgrubnej, dopuszczającej duży błąd oznaczeń).

Operacja oznaczania prób gazowych rozumiana jest jako wykonywanie określonego zadania pomiarowego. W czasie tej operacji system korzysta z rozwiązań opracowanych w trybie konfigurowania. Podczas pomiaru pobierana jest reprezentatywna próba gazowa, która przesyłana jest w założony sposób do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały użytecznie analitycznie. Otrzymane sygnały pomiarowe podlegają akwizycji i w kolejnym kroku są wstępnie przetwarzane. Zgodnie z przyjętą procedurą, wyłaniane są wektory cech, na podstawie których algorytmy rozpoznawania wzorców dostarczają użytkownikowi pożądanych informacji o badanej mieszaninie.

6. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest opracowanie metody pomiarów lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów, przy uwzględnieniu obecności interferentów.

Do zrealizowania powyższego celu, określono następujący zakres pracy:

- przeprowadzenie pomiarów wybranych lotnych związków organicznych za pomocą matryc czujnikowych, na laboratoryjnym stanowisku badawczym;
- analiza danych pomiarowych pod kątem:
 - selektywności czujników,
 - liniowości w zależnościach sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin,
 - addytywności sygnałów czujników,
 - powtarzalności wskazań czujników,
 - powtarzalności wskazań wśród egzemplarzy tego samego modelu czujnika,
 - wpływu zastosowanego trybu pracy na powyższe parametry,
 - wpływu technik korekty linii bazowej na powyższe parametry;
- opracowanie metody kalibracji systemu czujnikowego z uwzględnieniem:
 - przeanalizowanych właściwości pomiarowych czujników,
 - wyboru kombinacji czujników matrycy do konkretnych zadań pomiarowych,
 - dynamicznego trybu pracy systemu;
- zaproponowanie metody oznaczania stężeń lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów, przy uwzględnieniu obecności interferentów w próbach gazowych;
- weryfikacja metody kalibracji systemu czujnikowego i metody oznaczania LZO w obecności interferentów na podstawie rzeczywistych próbek gazowych.

7. Badania doświadczalne

7.1. Założenia ogólne

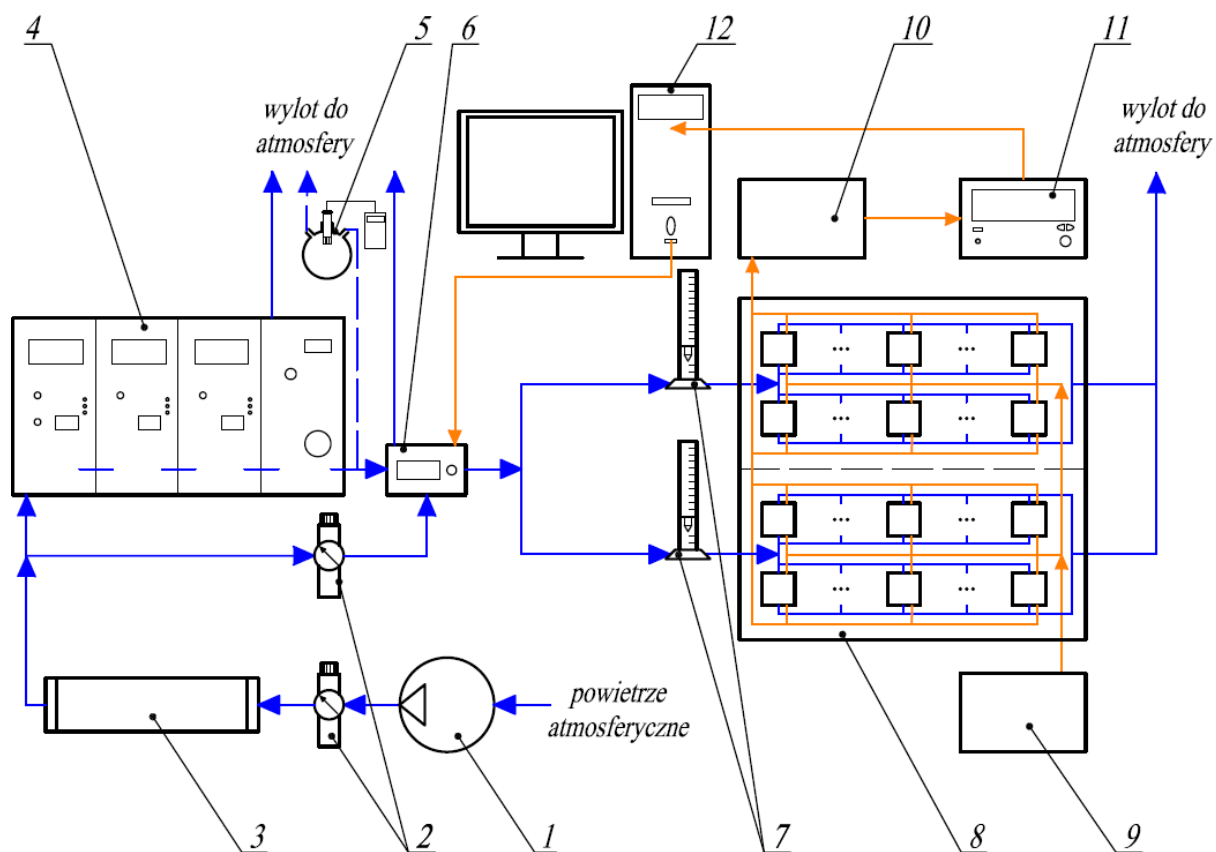
- 1) Założono, że opracowywana metoda dotyczy pomiarów lotnych związków organicznych na przemysłowych stanowiskach pracy. Wybór ten jest uzasadniony koniecznością oznaczania szkodliwych substancji chemicznych, występujących w środowisku pracy – odpowiednie wymogi zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. (Dz.U. 2005 r., nr 11, poz. 86 ze zmianą w Dz.U. 2008 r., nr 203, poz. 1275 [39]) oraz Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. (Dz.U. 2012, poz. 890) [40].
- 2) Przyjęto, że opracowywana metoda dotyczy ilościowego oznaczania LZO w mieszaninach gazowych, których skład jakościowy jest znany. Z taką sytuacją można mieć do czynienia na przemysłowych stanowiskach pracy, gdzie skład mieszanin gazów z procesów technologicznych lub skład stosowanych materiałów jest z góry ustalony.
- 3) Założono, że celem każdej procedury pomiarowej systemu jest oznaczenie jednego lotnego związku organicznego (analitu), a pozostałe substancje chemiczne obecne w próbce i wpływające na sygnały pomiarowe są traktowane jako interferenty.
- 4) W badaniach ograniczono się do mieszanin gazowych dwukomponentowych, w których analitem jest lotny związek organiczny, a interferentem para wodna lub inny lotny związek organiczny.
- 5) Jako przedstawiciele lotnych związków organicznych wytypowano toluen oraz benzen. Substancje te należą do grupy BTEX (akronim od ang.: *benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes*) – grupy aromatycznych lotnych związków organicznych, powszechnie uważanych za szkodliwe dla zdrowia, o szczególnie negatywnym oddziaływaniu na ośrodkowy układ nerwowy [20]. Pomimo znaczącego ograniczenia zawartości tych rozpuszczalników w farbach i lakierach oraz zmniejszenia emisji do środowiska (wskutek wprowadzenia odpowiednich przepisów prawnych [9, 10, 35, 36]), związki z tej grupy stanowią wciąż istotne zagrożenie na przemysłowych stanowiskach pracy [23, 25, 27-29].
- 6) Do pomiarów lotnych związków organicznych wytypowano półprzewodnikowe czujniki gazów. Urządzenie tego typu są komercyjnie dostępne i cechują się stosunkowo niską ceną. Zakresy pomiarowe takich sensorów obejmują poziomy stężenie LZO, występujące na przemysłowych środowiskach pracy.
- 7) Założono, że próby gazowe dostarczane będą w sposób aktywny (dynamiczny) do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe.

8) Ustalono, że pomiary realizowane będą za pomocą matryc czujnikowych, pracujących w trybie dynamicznym. Jako tryb pracy przyjęto tryb *stop-flow*.

7.2. Stanowisko pomiarowe

Do opracowania koncepcji metody oznaczania stężeń LZO wykorzystano stanowisko pomiarowe, znajdujące się w Laboratorium Techniki Sensorowych i Badań Jakości Powietrza Wewnętrznego w Instytucie Klimatyzacji i Ogrzewnictwa Politechniki Wrocławskiej. Stanowisko umożliwiało tworzenie zróżnicowanych mieszanin powietrza z lotnymi związkami organicznymi i parą wodną oraz pomiary tych mieszanin za pomocą dwóch, równolegle pracujących, matryc czujników półprzewodnikowych. Według przyjętych założeń, przygotowane próby przesyłano do analizy w sposób aktywny (dynamiczny), w którym przepływ gazów wymuszany był przez urządzenie pneumatyczne. Zastosowanie modułu sterowania przepływem gazów umożliwiało realizowanie innego założenia rozpatrywanej koncepcji – dynamicznego trybu pracy czujników. W czasie pomiarów analogowe sygnały czujnikowe przekształcane były na postać cyfrową i rejestrowane w celu dalszej obróbki. W skład stanowiska wchodziły elementy przedstawione na rysunku 7.1.:

- moduł przygotowywania powietrza zerowego (elementy 1, 2 oraz 3),
- moduł przygotowania mieszanin wzorcowych (elementy 4 i 5),
- moduł sterowania i kontrolowania przepływu gazów (elementy 6, 7, 12),
- moduł przekształcania informacji chemicznej na sygnały użyteczne pod względem analitycznym (element 8),
- moduł zasilający (element 9),
- moduł pomiaru sygnałów elektrycznych i zamiany sygnałów analogowych na cyfrowe (elementy 10 oraz 11),
- moduł akwizycji danych (element 12).



Rys. 7.1. Schemat układu pomiarowego: 1 – sprężarka bezolejowa, 2 – filtro-reduktor, 3 – zestaw filtrów wysokociśnieniowych, 4 – generator gazów wzorcowych, 5 – układ pomiaru zawartości wilgoci w powietrzu, 6 – zestaw zaworów elektromagnetycznych i regulatorów przepływu, 7 – rotametry, 8 – matryce czujników, 9 – zespół zasilaczy czujników, 10 – układy rezystorów referencyjnych, 11 – multimetr cyfrowy z multiplekserem, 12 – komputer stacjonarny z oprogramowaniem do akwizycji danych. Kolorem niebieskim oznaczono ścieżki przepływu gazów, kolorem pomarańczowym ścieżki przepływu sygnałów elektrycznych (zasilających, pomiarowych i sterujących)

7.2.1. Moduł przygotowywania powietrza zerowego

Do zadań pierwszego modułu opisywanego stanowiska należało zasysanie, sprężanie oraz oczyszczanie i osuszanie powietrza atmosferycznego. W module wykorzystano sprężarkę tłokową bezolejową CIAO 25/1850 firmy FINI. Sprężarka posiadała zbiornik o pojemności 24 litrów i pozwalała na sprężanie powietrza do ciśnienia maksymalnego 8 bar. Okresowo (co 2 tygodnie) wypuszczano skropliny ze zbiornika kompresora. Regulację ciśnienia w module realizowano dzięki filtro-reduktorowi firmy AIGNEP serii Standard-Mini, wyposażonemu w manometr tarczowy. W przypadku zebrania się kondensatu, upuszczano go ręcznie poprzez spust pod zbiornikiem filtra.

Oczyszczanie i osuszanie powietrza możliwe było dzięki zastosowaniu zestawu filtrów z generatora powietrza zerowego ZGG-370 firmy HORIBA. Pierwszy z cylindrycznych filtrów wypełniony był warstwami: węgla aktywnego, wapna sodowanego oraz sit molekularnych. Sorbenty te pozwalały na usuwanie z powietrza atmosferycznego SO_2 , NO_2 , NO , O_3

oraz lotnych związków organicznych. Drugi filtr z zestawu wypełniony był żelazem krzemionkowym (silikażelem), co umożliwiało efektywne osuszanie powietrza [226]. Wymiana wkładów w obu filtrach odbywała się okresowo. Wskaźnik barwy w silikażelu pozwalał na kontrolowanie skuteczności usuwania pary wodnej – wkład wymieniano w odstępach około 3-miesięcznych.

Oczyszczone i osuszone powietrze tłoczone było do dalszej części zestawu pomiarowego. Przepływ gazów w całym układzie pomiarowym odbywał się w linii zbudowanej z przewodów teflonowych. Materiał ten wybrano ze względu na wysoką odporność chemiczną i brak adsorpcji lotnych związków organicznych na jego powierzchni.

Część strumienia przygotowanego powietrza zerowego kierowano do generatora gazów wzorcowych, a część do układu sterowania przepływem gazów. Na linii przesyłowej do tego ostatniego elementu zamontowano dodatkowy reduktor, wykorzystywany jako regulator natężenia przepływu powietrza zerowego.

7.2.2. Moduł przygotowywania mieszanin wzorcowych

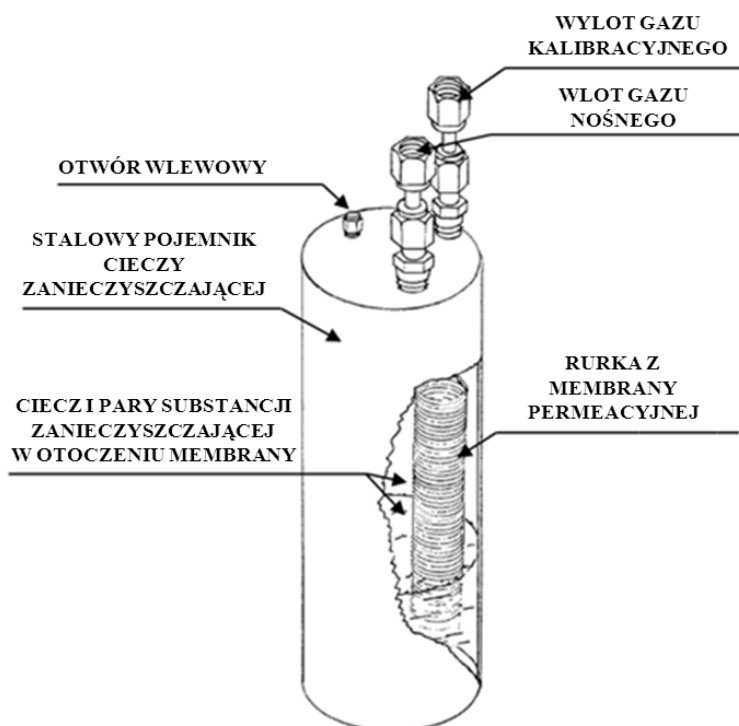
Mieszaniny wzorcowe lotnych związków organicznych w powietrzu o różnym stopniu wilgotności przygotowywano w modułowym generatorze 491M firmy KIN-TEK. W badaniach wykorzystano dwa moduły służące do wytwarzania mieszanin powietrza z LZO oraz moduł umożliwiający nawilżanie próbek gazowych. Wytwarzanie mieszanin wzorcowych oparte było na metodzie permeacji. Ponadto generator KIN-TEK wykorzystywał dynamiczne mieszanie strumieni gazów – niewielki strumień gazowego komponentu (lotnego związku organicznego) lub strumień powietrza nasyconego parą wodną dodawany był do większego strumienia gazu nośnego (powietrza zerowego).

Urządzenie wyposażone było w miernik przepływu, zestaw kontrolerów przepływu oraz zestaw zaworów elektromagnetycznych, pozwalających na modyfikowanie ścieżek przepływu gazów i tworzenie zróżnicowanych mieszanin kalibracyjnych. Zakres pomiarowy miernika przepływu wynosił $5,00 \text{ dm}^3/\text{min}$ (dla warunków normalnych: $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1013,25 \text{ hPa}$), natomiast niedokładność pomiaru strumienia przepływu wynosiła $\pm 1 \%$ zakresu. Odczytu natężenia przepływu dokonywano na cyfrowym wyświetlaczu na panelu kontrolnym urządzenia.

Wytwarzanie mieszanin powietrza z LZO

Każdy z modułów generatora, służących do wytwarzania mieszanek powietrza z LZO, zawierał termostатовany piecyk, przystosowany do umieszczania w nim rurek permeacyjnych. Zakres temperatur pracy każdego piecyka wynosił od 30,0 °C do 150,0 °C. Temperatura piecyków regulowana była z dokładnością do $\pm 0,1$ °C [227]. Kontrolę temperatury umożliwiały cyfrowe wyświetlacze.

W badaniach wykorzystano rurki wielokrotnego napełniania typu LFH, których budowę przedstawiono na rysunku 7.2.



Rys. 7.2. Budowa rurki permeacyjnej typu LFH (na podstawie [228])

Każda rurka zbudowana była z długiej, cienkościennej polimerowej membrany permeacyjnej, zawieszanej na jednym końcu wzmocnionego cylindra ze stali nierdzewnej. Dzięki otworowi wlewowemu, możliwe było okresowe napełnianie pojemnika wybraną substancją zanieczyszczającą (około 30 ml cieczy). Wewnątrz pojemnika ciecz oraz pary substancji otaczały membranę permeacyjną. Niewielki, ściśle kontrolowany strumień gazu nośnego (powietrza zerowego) dostarczany był do jednego końca rurki membranowej i przepływał przez nią koncentrycznie. Na skutek różnicy stężeń, pary substancji przenikały przez membranę i porywane były przez gaz nośny. W ten sposób formowana była stabilna mieszanka kalibracyjna. Strumień mieszanki kalibracyjnej z danego modułu łączono w kolejnym etapie ze strumieniem

gazu nośnego. Zawartość związków w mieszaninach wyjściowych modyfikowano poprzez zmiany temperatur piecyków oraz proporcji łączonych gazów [228].

Każda rurka LFH dostarczana była z certyfikatami kalibracji, na których podano wskaźniki szybkości permeacji związku w dwóch wybranych temperaturach. Ostateczne stężenie substancji w mieszaninie określano na podstawie szybkości jej permeacji w określonej temperaturze oraz całościowego strumienia gazu – wykorzystywano do tego celu formuły podane przez producenta.

Wytwarzanie wilgotnych mieszanin powietrza

Ostatni moduł generatora KIN-TEK pozwalał na tworzenie mieszanek gazowych o różnej zawartości wilgoci. Część strumienia gazu nośnego przepływała przez wysoce przepuszczalną rurkę membranową zanurzoną w wodzie. Cząsteczki pary wodnej przenikały przez ścianki rurki i mieszały się ze strumieniem gazu nośnego tworząc mieszaninę nasyconą parą wodną. Taki strumień mieszało następnie ze strumieniem suchego czystego powietrza lub suchego powietrza zanieczyszczonego lotnymi związkami organicznymi. Zawartość pary wodnej w wyjściowej mieszaninie modyfikowano poprzez zmiany proporcji łączonych strumieni lub poprzez zmianę ciśnienia w module nawilżającym – do realizacji tego ostatniego zadania używano regulatora ciśnienia wstecznego zamontowanego w module [229].

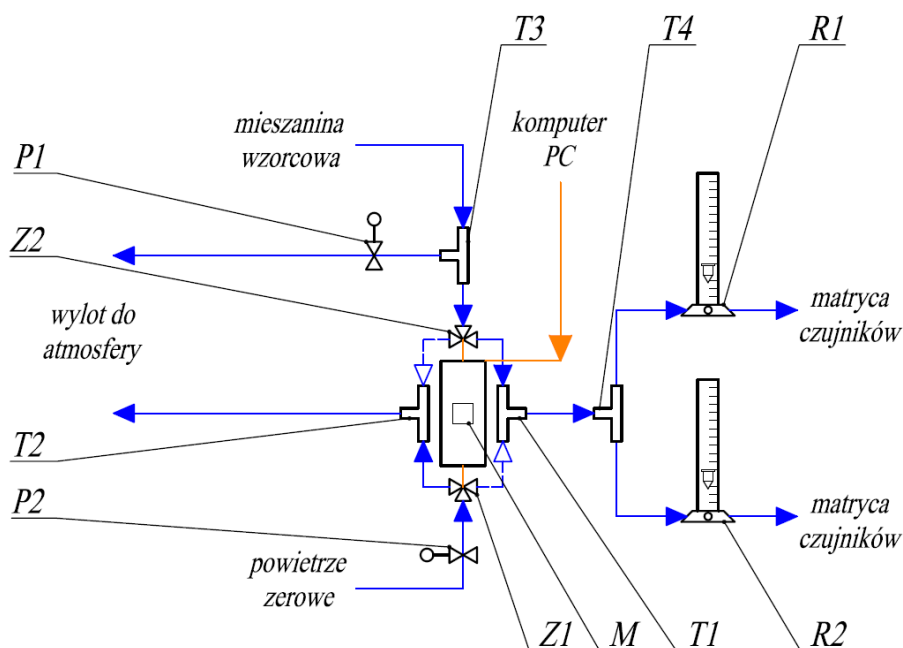
Do wyznaczenia zawartości pary wodnej w mieszaninie wyjściowej posłużono się dodatkowym zestawem pomiarowym, złożonym ze szklanego zbiornika buforowego oraz sondy pomiarowej termohigrometru. Jako zbiornik buforowy wykorzystano kolbę okrągłodenną trój szyjną o pojemności 500 cm³. W środkowej szyjce umieszczono sondę termohigrometru LB-701 firmy LAB-EL. Sonda wyposażona była w cienkowarstwowy rezystancyjny czujnik temperatury Pt1000 oraz pojemnościowy czujnik wilgotności względnej – oba umieszczone w osłonie ochronnej. Urządzenie podłączone było do panelu LB-706B, umożliwiającego przetwarzanie, odczyt i rejestrację pomiarów. Dane techniczne sondy zestawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Parametry metrologiczne sondy i panelu LAB-EL

Parametr	Zakres pomiaru	Niepewność pomiaru
Temperatura	-40 – +85 °C	± 0,2 °C
Wilgotność względna	10 – 95 % (dla temperatur do +40 °C)	± 2,0 % (w zakresie 10 – 90 %)
		± 4,0 % (poza zakresem 10 – 90 %)

7.2.3. Moduł sterowania i kontrolowania przepływu gazów

Do sterowania, kontrolowania i regulowania przepływu gazów wykorzystano zestaw zaworów elektromagnetycznych i ręcznych regulatorów przepływu oraz rotametry laboratoryjne. Schemat modułu przedstawiono na rysunku 7.3.



Rys. 7.3. Schemat modułu sterowania i kontrolowania przepływu gazów:
M – mikrokontroler, Z1, Z2 – zawory elektromagnetyczne, P1, P2 – ręczne regulatory przepływu, T1-T4 – trójniki, R1, R2 – rotametry. Kolorem niebieskim oznaczono ścieżki przepływu gazów, kolorem pomarańczowym ścieżki przepływu sygnałów elektrycznych

Wykorzystywane w module dwa zawory trójdrożne (elementy Z1, Z2) oraz trójniki (T1, T2) służyły do modyfikacji ścieżek przepływu gazów w określonych momentach czasowych. Sterowanie zaworami umożliwiał mikrokontroler (element M), który komunikował się ze stacjonarnym komputerem poprzez interfejs RS-232. Oprogramowanie komputerowe pozwalało na tworzenie harmonogramów pracy zaworów [230]. Moduł pozwalał na kierowanie na matryce czujników powietrza zerowego lub mieszanin kalibracyjnych, a także na zatrzymanie przepływu gazów przez matryce oraz wypuszczenie ich w tym czasie do atmosfery.

Mieszanki gazów, kierowane do matryc czujników, rozdzielane były na dwa strumienie (trójnik T4). Natężenie przepływu w strumieniach mierzono za pomocą rotametrów laboratoryjnych typu ROS 06 firmy ROTAMETR (elementy R1 i R2). Trójnik (element T3) zamontowany za generatorem gazów wzorcowych pozwalał na wypuszczanie nadmiaru mieszanin kalibracyjnych bez ryzyka blokowania przepływu gazu nośnego przez generator. Natężenie przepływu gazów w systemie zmieniano za pomocą ręcznych regulatorów zaciskowych (elementy P1, P2) zamontowanych na wybranych fragmentach linii przepływowej gazów.

7.2.4. Moduł przekształcania informacji chemicznej na sygnały użyteczne pod względem analitycznym (matryce czujników)

Najważniejszym elementem stanowiska badawczego były dwa bloki czujników, tworzące dwie niezależne matryce czujnikowe. Każda matryca składała się z 18 półprzewodnikowych sensorów Taguchi Gas Sensors (TGS) firmy FIGARO. Do badań wytypowano czujniki TGS z dwóch serii oferowanych przez producenta: serii 8- (określanej niekiedy przez producenta serią 8xx, zwanej dalej zwyczajowo serią 800) i serii 2000 (opisywanej niekiedy jako seria 2xxx). Nazwy katalogowe czujników wraz z przykładami zastosowania i zakresami detekcji zamieszczono w tabeli 7.2.

We wszystkich czujnikach półprzewodnikowych firmy FIGARO do wytworzenia warstw czułych chemicznie wykorzystano tlenki metali z różnymi domieszkami (przede wszystkim metalami szlachetnymi). Precyzyjne informacje o wykorzystanych materiałach były jednak niedostępne i należały do tajemnic handlowych firmy. Jak wynika z kart katalogowych producenta [231], w czujnikach serii 800 podstawowym materiałem był SnO₂, który nanoszono na cienkościenne podłoża ceramiczne i następnie wypalano. Podłoża miały postać rurek, wewnątrz których znajdowały się elementy grzejne. Czujniki serii 2000 wytworzono natomiast zasadniczo inną technologią. Katalogi producenta informują, że w tej nowszej serii sensorów, oprócz SnO₂, zastosowano również inne tlenki metali, które nanoszono techniką sitodruku na płaskie podłoża ceramiczne ze zintegrowanymi grzejnikami [232]. Wszystkie czujniki TGS umieszczone były w specjalnych iskrobezpiecznych obudowach, stanowiących ochronę przed zapłonem gazów łatwopalnych. Bardziej szczegółowe informacje dotyczące budowy wykorzystywanych czujników zamieszczono w załączniku 1.

Czujniki w matrycach umieszczone były w indywidualnych komórkach pomiarowych o objętości wewnętrznej około 0,01 dm³. Komórki wykonane były z aluminium – materiał ten wybrano ze względu na wysoką odporność chemiczną. Zastosowanie osobnych komórek pozwalało na odizolowanie czujników od wpływu otoczenia oraz wyeliminowanie wpływu produktów pośrednich (powstających w czasie pomiarów w reakcjach chemicznych) na sąsiadujące sensory.

Wszystkie komórki posiadały otwory wlotowe i wylotowe gazów i połączone były systemem przewodów teflonowych, tak by każdy czujnik poddawany był działaniu mieszanin o jednakowym składzie chemicznym. Do połączeń komórek z przewodami wykorzystano złączki firmy SERTO. Układ sterowania i kontrolowania przepływu gazów umożliwiał z kolei podawanie w jednakowym czasie takich samych mieszanin na każdą matrycę i zapewniał jednakowe natężenie przepływu gazów w każdym bloku.

Tabela 7.2. Modele czujników zastosowanych w matrycy i ich typowe obszary zastosowań [157, 233]

Numer czujnika w matrycy	Nazwa katalogowa czujnika	Wykrywane gazy – typowy obszar zastosowań	Typowe zakresy detekcji
1	TGS 800	detekcja zanieczyszczeń powietrza (CO, CH ₄ , H ₂) kontrola i sterowanie jakością powietrza	1 – 100 ppm C ₂ H ₅ OH
2	TGS 822	detekcja par rozpuszczalników organicznych, alkometry, detektory wycieku gazów, detekcja rozpuszczalników w zakładach przemysłowych	50 – 5000 ppm C ₂ H ₅ OH
3	TGS 823	detekcja alkoholi i innych rozpuszczalników, alkometry, detektory wycieku gazów, detekcja rozpuszczalników w zakładach przemysłowych	50 – 5000 ppm C ₂ H ₅ OH
4	TGS 825	detekcja siarkowodoru, systemy alarmowe i detekcyjne siarkowodoru	5 – 50 ppm H ₂ S
5	TGS 826	detekcja amoniaku i amin, detektory wycieku amoniaku w chłodniach, kontrola wentylacji w rolnictwie i przemyśle drobiarskim	30 – 300 ppm NH ₃
6	TGS 830	detekcja freonów, czynników chłodniczych: R-22, R-113, R-11, R-12, detektory wycieków w chłodniach	100 – 3000 ppm R-22
7	TGS 832	detekcja freonów, czynników chłodniczych: R-134a, R-22, detektory wycieków w chłodniach	100 – 3000 ppm R-22
8	TGS 842	detekcja metanu, domowe systemy alarmowe, przenośne detektory gazów	500 – 10000 ppm CH ₄
9	TGS 2180	detekcja pary wodnej, kontrola procesów gotowania w kuchenkach mikrofalowych	1 – 150 g/m ³ H ₂ O
10	TGS 2444	detekcja amoniaku, detektory wycieku amoniaku w chłodniach, kontrola wentylacji w rolnictwie i przemyśle	10 – 100 ppm NH ₃
11	TGS 2600	detekcja zanieczyszczeń powietrza (H ₂ , CO), kontrola wentylacji, monitoring jakości powietrza, systemy oczyszczania powietrza	1 – 30 ppm H ₂
12	TGS 2602	detekcja zanieczyszczeń powietrza (LZO, gazy o właściwościach odorotwórczych: H ₂ S, NH ₃), kontrola wentylacji, monitoring jakości powietrza,	1 – 30 ppm C ₂ H ₅ OH
13	TGS 2620	detekcja alkoholi i rozpuszczalników organicznych, alkometry, detektory wycieku gazów, detekcja rozpuszczalników w zakładach przemysłowych i	50 – 5000 ppm C ₂ H ₅ OH
14	TGS 2104	detekcja gazów spalinowych silników benzynowych (CO, H ₂ , węglowodory), kontrola wentylacji samochodowej	10 – 1000 ppm CO 2 – 10 ppm C ₁₀ H ₂₂
15, 17	TGS 2201*	detekcja gazów spalinowych silników benzynowych (CO, H ₂ , węglowodory)	10 – 1000 ppm CO
16, 18		detekcja gazów spalinowych silników diesla (NO, NO ₂)	0,1 – 10 ppm NO ₂

*Czujnik TGS 2201 posiada na jednym podłożu dwa niezależne elementy chemicznie czule i dostarcza dwa oddzielne sygnały pomiarowe. W matrycy wykorzystano dwa urządzenia tego typu – z tego powodu całkowita liczba warstw sensorowych w matrycy wynosiła 18. W dalszej części pracy przyjęto następujące oznaczenia dla warstw sensorowych: 15 – TGS 2201-B1, 16 – TGS 2201-D1, 17 – TGS 2201-B2, 18 – TGS 2201-D2.

Komórki wyposażone były również w króćce, w których umieszczono gniazda elektryczne. W gniazdach tych osadzone były wyprowadzenia (nóżki) sensorów. Gniazda posiadały ponadto przyłącza służące do zasilania i pomiaru sygnałów sensorów. Połączenia komórek z systemem przewodów oraz gniazd elektrycznych uszczelniono taśmą PTFE. Wygląd komórek pomiarowych oraz całych matryc czujnikowych przedstawiono na rysunkach 7.4. oraz 7.5.



Rys. 7.4. Aluminiowe komórki pomiarowe w matrycy czujnikowej. Na zdjęciu widoczne połączenia komórek z systemem przewodów transportujących mieszaniny gazowe oraz przyłącza elektryczne czujników



Rys. 7.5. Bloki matryc czujnikowych

Wszystkie czujniki przed właściwymi pomiarami poddano wstępnemu kondycjonowaniu przez okres około 10 dni. W tym czasie czujniki wygrzewano, doprowadzając odpowiednie napięcie do grzejników tych urządzeń (opis modułu zasilania w dalszej części tekstu). Dodatkowo przez kilka godzin dziennie przepuszczano przez komórki pomiarowe powietrze zero-
we. Kondycjonowanie czujników miało na celu dopalenie ewentualnych zanieczyszczeń z procesu produkcyjnego, znajdujących się na warstwach chemicznie czułych i stabilizację sygnałów wyjściowych sensorów.

7.2.5. Moduł zasilający

Do zapewnienia prawidłowej pracy każdego czujnika TGS wymagane było zastosowanie dwóch obwodów zasilania: dla grzejnika oraz dla elektrod pomiarowych. Przepływ prądu elektrycznego przez grzejnik zapewniał odpowiednie warunki termiczne (około 350 °C) do pomiaru lotnych związków organicznych. Drugi z obwodów był konieczny do pozyskania sygnałów pomiarowych. W badaniach zastosowano obwody pomiarowe z rezystorem obciążenia (referencyjnym). Doprowadzenie napięcia do elektrod pomiarowych pozwalało na pomiary zmian napięcia na rezystorze obciążenia, które przyjęto za sygnały pomiarowe. Charakterystykę układów pomiarowych czujników TGS z badanymi matryc zamieszczono w załączniku 2.

Zasilanie czujników w matrycach umożliwiały dwa zespoły zasilaczy TSB-1. Każdy zespół zawierał sześć zasilaczy, dedykowanych do następujących zadań:

- 1) zasilacz $+V_{C1}$ (12 V DC; 50 mA) – zasilanie obwodów pomiarowych czujników: TGS 800, TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 830, TGS 832, TGS 842;
- 2) zasilacz $+V_{H1}$ (5 V DC; 1,5 A) – zasilanie obwodów grzejników czujników: TGS 800, TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 830, TGS 832, TGS 842;
- 3) zasilacz $+V_{H2} +V_{C2}$ (5 V DC; 0,35 A) – zasilanie obwodów pomiarowych i grzejników czujników: TGS 2180, TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620;
- 4) zasilacz $+V_{H3}$ (7 V DC; 0,25 A) – zasilanie obwodów grzejników czujników: TGS 2104 oraz TGS 2201 (5 V DC);
- 5) zasilacz $+V_{C3}$ (12 V DC; 5 mA) – zasilanie obwodów pomiarowych czujników: TGS 2104, TGS 2201;
- 6) zasilacz $+V_{CC}$ (impuls 4,8 V DC; 0,25 A) – zasilanie obwodów pomiarowych i grzejnika czujnika TGS 2444.

Każdy z zasilaczy wyposażony był w blok sygnalizacji optycznej (kolorowe diody LED) i akustycznej (brzęczek) stanu przeciążenia lub zwarcia wyjścia zasilacza do masy. Zespoły zasilaczy posiadały także układy aktywnego chłodzenia. Programowalne czujniki temperatury zamontowane na radiatorach włączały wentylatory układu chłodzenia w przypadku przekroczenia na radiatorach zaprogramowanej temperatury. Dodatkowe wentylatory, zamontowane na tylnych ściankach obudów zespołów, pracowały stale i wymuszały prawidłową cyrkulację powietrza wewnątrz urządzeń. Do połączenia modułów zasilania z matrycami czujników wykorzystano ekranowane wiązki przewodów elektrycznych.

7.2.6. Moduł pomiaru sygnałów elektrycznych i zamiany sygnałów analogowych na cyfrowe

W niniejszej pracy, za miary sygnałów pomiarowych czujników przyjęto zmiany napięcia na rezystorach referencyjnych. Dla każdej matrycy czujnikowej zastosowano osobny układ oporników, dobranych zgodnie z zaleceniami producenta czujników TGS. W obwodach pomiarowych większości czujników wykorzystano oporniki o rezystancji 10 k Ω . Wyjątkami były czujniki TGS 826, dla których zastosowano 33 k Ω oraz warstwy sensoryczne modelu TGS 2201 dedykowane detekcji gazów spalinowych silników diesla – 150 k Ω . Układy rezystorów połączono z matrycami wiązkami przewodów ekranowanych. To rozwiązanie pozwoliło na redukcję szumów i zakłóceń elektromagnetycznych.

Pomiaru napięć na rezystorach referencyjnych dokonywano za pomocą precyzyjnego multimetru cyfrowego 34970A firmy Agilent Technologies. Niedokładność wskazań tego urządzenia w zakresie 10,00000 V wynosiła: 0,0035 % wartości mierzonej + 0,0005 % wartości końcowej zakresu. W urządzeniu wykorzystano dwie karty pomiarowe 34901A z funkcjami multiplekserów i przetworników analogowo-cyfrowych. Kanały pomiarowe kart połączone były z układami rezystorów obciążenia przewodami elektrycznymi w wiązkach ekranowanych. Podgląd mierzonych wartości sygnałów umożliwiał cyfrowy wyświetlacz multimetru.

Sygnały z multimetru transmitowane były do modułu akwizycji danych za pomocą szeregowego interfejsu RS-232.

7.2.7. Moduł akwizycji danych pomiarowych

Do akwizycji danych z pomiarów matrycami czujnikowymi wykorzystano stacjonarny komputer z oprogramowaniem Agilent BenchLink Data Logger 3. Wartości napięcia na rezystorach referencyjnych rejestrowane były w sposób równomierny, z częstotliwością 1 Hz. Oprogramowanie umożliwiało zapisywanie wartości sygnałów w postaci macierzy danych

(kolumny odpowiadały badanym warstwom sensorów, a wiersze kolejnym punktom w czasie) z odpowiednimi znacznikami daty, czasu i kanału czujnikowego. Wszystkie te informacje zapisywane były w formacie plików tekstowych (.csv). Zebrane pliki posłużyły do stworzenia bazy danych, wykorzystywanej w dalszej analizie. Dokładną strukturę danych pomiarowych opisano w rozdziale 7.5.1.

7.3. Badane mieszaniny powietrza i lotnych związków organicznych

Stanowisko badawcze opisane w rozdziale 7.2. wykorzystano do pomiarów mieszanin powietrza z lotnymi związkami organicznymi, które traktowano jako substancje oznaczane (anality). W badaniach rozpatrywano układy zawierające substancje towarzyszące (interferenty), które miały wpływ na sygnały pomiarowe czujników. Przeanalizowano następujące przypadki:

- mieszaniny powietrza z toluenem (analit) oraz parą wodną (interferent),
- mieszaniny powietrza z benzenem (analit) oraz parą wodną (interferent),
- mieszaniny powietrza suchego z toluenem oraz benzenem, w których składniki te rozważano jako anality bądź jako interferenty.

7.3.1. Mieszaniny powietrza o różnej zawartości wilgoci

Dzięki zastosowaniu modułu generatora KIN-TEK do tworzenia wilgotnych mieszanin gazowych przebadano mieszaniny powietrza o kilku poziomach zawartości wilgoci. Tworzenie mieszanin o pożądanej zawartości wilgoci możliwe było dzięki zastosowaniu dodatkowego układu pomiarowego, zawierającego termohigrometr z panelem odczytowym.

Wytypowane poziomy zawartości pary wodnej, wraz z odpowiadającymi im wartościami wilgotności względnej dla dwóch wybranych temperatur, zestawiono w tabeli 7.3. Wyznaczone poziomy objęły zakres wilgotności względnej spotykany w typowych pomieszczeniach wewnętrznych oraz na stanowiskach pracy (20 % – 60 %).

Tabela 7.3. Wybrane do badań poziomy zawartości wilgoci w powietrzu^a

x , g/kg p.s.	~0,3 (powietrze suche)		2,0		4,0		6,0		8,0		10,0		12,0	
	20	25	20	25	20	25	20	25	20	25	20	25	20	25
φ , %	2	1,3	14	10	27	20	41	30	54	40	68	50	81	60

^aOznaczenia: x – zawartość pary wodnej odniesiona do masy powietrza suchego, t – temperatura, φ - wilgotność względna

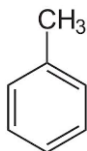

Przykłady obliczeń wykonywanych dla sprawdzenia zawartości wilgoci w mieszaninach zamieszczono w załączniku 3.

7.3.2. Mieszaniny powietrza z lotnymi związkami organicznymi

Tworzenie mieszanin powietrza z lotnymi związkami organicznymi umożliwiały moduły generatora KIN-TEK zawierające termostatowane piecyki. W piecykach umieszczano rurki permeacyjne typu LFH, zawierające badane substancje: toluen i benzen. W badaniach używano jedynie produktów wysokiej czystości firmy Sigma-Aldrich.

Każda rurka posiadała certyfikaty kalibracji ze wskaźnikami szybkości permeacji dla dwóch wybranych temperatur. Charakterystyki używanych substancji oraz wskaźniki szybkości permeacji dla rurek LFH zestawiono w tabeli 7.4.

Tabela 7.4. Właściwości fizyko-chemiczne substancji organicznych wytypowanych do badań

Nazwa związku	Toluen		Benzen	
Numer CAS*	108-88-3		71-43-2	
Wzór strukturalny				
Wzór sumaryczny	C ₆ H ₅ CH ₃		C ₆ H ₆	
Masa molowa, g/mol	92,14		78,11	
Stopień czystości wykorzystywanego roztworu	99,9 %, CHROMASOLV [®] do HPLC**		99,8 %, roztwór bezwodny	
Gęstość w temperaturze 25 °C, g/cm ³	0,865		0,874	
Prężność par w temperaturze 20 °C, hPa	29,1		99,5	
Szybkość permeacji w podanej temperaturze, nl/min	30 °C	1771	30 °C	1299
	120 °C	528500	100 °C	140714

*powszechnie stosowane oznaczenie numeryczne wprowadzone przez amerykańską organizację Chemical Abstracts Service, pozwalające na identyfikację substancji chemicznej

**roztwory wysokiej czystości przeznaczone do wysokosprawnej chromatografii cieczowej

W badaniach wytwarzano mieszaniny powietrza z:

- toluenem w zakresie stężeń: 0,354 ppm – 296,910 ppm lub/oraz
- benzenem w zakresie: 0,260 ppm – 72,817 ppm.

Wskaźniki szybkości permeacji dla temperatur innych niż wymienione na świadectwach certyfikacji oraz stężenia substancji w gotowych mieszaninach gazowych wyznaczano dzięki równaniom podanym przez firmę KIN-TEK [228]. Przykłady wyliczeń stężeń LZO w mie-

szaninach przedstawiono w załączniku 4. Macierze planu pomiarów z wyszczególnionymi parametrami mieszanin zamieszczono w załączniku nr 5.

Na potrzeby analizy danych pomiar każdej mieszaniny wykonywany był kilkakrotnie. Przyjęto, że trzykrotne podanie każdej mieszaniny będzie adekwatne do wyznaczonych celów. Jedynie w przypadku pomiarów mieszanin powietrza o różnej zawartości wilgoci z toluenem wykonano pięciokrotne powtórzenia. Powtórzenia pomiarów konkretnej mieszaniny wykonywane były kolejno po sobie, natomiast zasadniczy tok pomiarów przebiegał w kierunku wzrostu stężeń składników mieszanin.

Ogólną charakterystykę przeprowadzonych pomiarów przedstawiono w tabeli 7.5.

Tabela 7.5. Ogólna charakterystyka przeprowadzonych pomiarów

Rozpatrywane składniki mieszanin	Zakres stężeń LZO, ppm	Liczba poziomów stężeń LZO*	Liczba poziomów zawartości wilgoci**	Liczba przebadanych przypadków mieszanin	Liczba powtórzeń dla każdego przypadku	Liczba wykonanych pomiarów
toluen + para wodna	0 – 296,910	12	7	83	5	415
benzen + para wodna	0 – 72,817	10	7	69	3	207
toluen +	0 – 296,910	12	1	113	3	339
benzen	0 – 72,817	10				

* z uwzględnieniem mieszanin powietrza nie zawierających rozpatrywanego LZO

** z uwzględnieniem mieszanin powietrza suchego

7.4. Metodyka pomiarowa

Czynności przygotowawcze

Po każdym włączeniu aparatury pomiarowej cały układ doświadczalny przepłukiwano powietrzem zerowym. Proces ten trwał do czasu ustabilizowania się sygnałów czujników.

Podczas płukania układu i matryc czujnikowych przygotowywane były wzorcowe mieszaniny gazów. Po umieszczeniu rurek LFH w piecykach generatora i połączeniu z systemem przewodów dostarczających powietrze zerowe, oczekiwano na rozgrzanie się rurek i ustabilizowanie strumienia emisji lotnych związków organicznych. Według informacji producenta czas ten powinien wynosić od 2 do 4 godzin [228]. W badaniach założono minimalny czas oczekiwania wynoszący 3 godziny.

Pożądane stężenia LZO w mieszaninach uzyskiwano poprzez nastawienie odpowiednich temperatur pracy piecyków oraz natężenia przepływu całkowitego strumienia gazu. W przypadku zmiany nastawy temperatury piecyka, przyjęto czas oczekiwania na ustabilizowanie

równy minimalnie 1 godzinie (czas zależny był od różnicy pomiędzy nastawami temperatury).

W przypadku korzystania z modułu generatora KIN-TEK, służącego do wytwarzania mieszanek powietrza z parą wodną, początkowy czas oczekiwania na stabilizację układu wynosił od 2 do 3 godzin. Po zmianach nastaw w module, czas oczekiwania wynosił od 15 do 30 minut.

Czynności sprawdzające zawartość wilgoci podczas tworzenia mieszanin powietrza zawierających parę wodną

Sprawdzenia zawartości wilgoci w mieszaninach dokonywano przed i po każdym pomiarze mieszaniny powietrza wilgotnego. Do tego celu wykorzystywano układ pomiarowy złożony ze zbiornika buforowego i sondy termohigrometru, połączonej z panelem odczytowym (opis w rozdziale 7.2.2). Przewód teflonowy transportujący wilgotne mieszaniny odłączano od modułu sterowania przepływem i podłączano do jednej ze skrajnych szyi kolby buforowej. Przepływające powietrze swobodnie omywało głowicę pomiarową sondy i wypuszczane było do atmosfery. Po ustabilizowaniu się wskazań na panelu, notowano wartości temperatury, wilgotności względnej i temperatury punktu rosy danej mieszaniny. Kontrolowanie wyświetlanych wartości pozwalało na modyfikację nastaw generatora KIN-TEK i tym samym zmianę zawartości pary wodnej w wyjściowej mieszaninie. Po każdym pomiarze podłączano linię transportującą gazy z powrotem do modułu sterowania przepływem.

Powyższe czynności wykonywano również po każdym włączeniu aparatury pomiarowej. Miały one na celu sprawdzenie skuteczności usuwania pary wodnej w generatorze powietrza zerowego

Właściwa procedura pomiarowa

Właściwa procedura pomiarowa, podczas której rejestrowano sygnały wyjściowe czujników, wykorzystywała tryb pracy *stop-flow* (opis w rozdziale 4.2.5.). Przed każdym zastosowaniem tego trybu, czujniki utrzymywano w atmosferze powietrza zerowego. To stadium pozwalało na dokładniejsze wyczyszczenie komórek pomiarowych i ustabilizowanie przed pomiarem sygnałów, które traktowane były jako linie bazowe czujników. Każdy pomiar składał się zatem z czterech etapów:

- płukania czujników powietrzem zerowym (ekspozycja dynamiczna),
- przepływu przez komórki czujnikowe badanej mieszaniny gazowej (ekspozycja dynamiczna),

- zatrzymania przepływu gazów przez komórki czujnikowe (ekspozycja statyczna),
- płukania czujników powietrzem zerowym (ekspozycja dynamiczna).

Zastosowany tryb pracy był stosunkowo łatwy do realizacji pod względem technicznym. Zmianę przepływu gazów przez komórki pomiarowe umożliwiał moduł sterowania przepływem, wyposażony w zawory elektromagnetyczne (opis w rozdziale 7.2.3). Natężenie przepływu gazów podczas dynamicznych etapów ekspozycji czujników było ściśle kontrolowane na rotametrach i wynosiło $(1,00 \pm 0,05) \text{ dm}^3/\text{min}$ dla każdej matrycy czujników. Każdy rejestrowany etap ekspozycji czujników na powietrze zerowe trwał 15 minut, natomiast czas ekspozycji na analizowane mieszaniny oraz czas zatrzymania przepływu wynosił 7 minut. Okresy te wybrano arbitralnie.

Czynności końcowe

Zakończenie szeregu pomiarów polegało na wyłączeniu piecyków w modułowym generatorze KIN-TEK. Po ochłodzeniu się rurek LFH, odłączano je od systemu przewodów transportujących powietrze zerowe. Końcowe płukanie aparatury pomiarowej polegało na swobodnym wypuszczeniu całego powietrza ze sprężarki – czynność ta trwała ok. 1 godziny.

7.5. Organizacja zbioru danych

7.5.1. Dane pomiarowe

Dane pomiarowe, zgromadzone w plikach tekstowych, składały się z sygnałów wyjściowych czujników zarejestrowanych w kolejnych, dyskretnych momentach procedury pomiarowej. Momenty te, zwane też punktami czasowymi, były odległe o 1 sekundę. Dane z pojedynczego pomiaru miały postać macierzy sygnałów S o wymiarach $w \times k$, gdzie w było liczbą wierszy równą liczbie punktów czasowych, a k liczbą kolumn, odpowiadającą liczbie badanych czujników:

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & \dots & S_{1j} & \dots & S_{1k} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{i1} & \dots & S_{ij} & \dots & S_{ik} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{w1} & \dots & S_{wj} & \dots & S_{wk} \end{bmatrix}. \quad (7.1)$$

Według przyjętej notacji indeks $i = 1, \dots, w$ oznaczał kolejne punkty czasowe procedury pomiarowej, natomiast $j = 1, \dots, k$ odpowiadał kolejnym sensorom. Wartość sygnału pomiarowego j -tego czujnika z i -tego punktu czasowego określono jako S_{ij} .

7.5.2. Baza danych pomiarowych

Dane pomiarowe zapisane w plikach tekstowych posłużyły do stworzenia bazy danych. Do tego celu wykorzystano środowisko obliczeń naukowo-technicznych MATLAB firmy MathWorks. Oprogramowanie to zostało wybrane ze względu na dogodność numerycznych obliczeń macierzowych i możliwość tworzenia własnych funkcji obliczeniowych. Pozwalało również na wizualizację wyników analizy danych.

Utworzona baza składała się z tzw. mat-plików (pliki formatu .mat), w których zawarto tablice komórkowe (typ *cell*) z danymi pomiarowymi. Tablice te pozwalały na kilkustopniowe zagnieżdżanie w nich macierzy danych pomiarowych, jak również na nadawanie poszczególnym macierzom znaczników tekstowych z informacjami o datach wykonania pomiarów i etykiet dotyczących analizowanych komponentów. Konstrukcja bazy danych umożliwia łatwy dostęp do wyników konkretnych pomiarów w celu ich dalszej analizy.

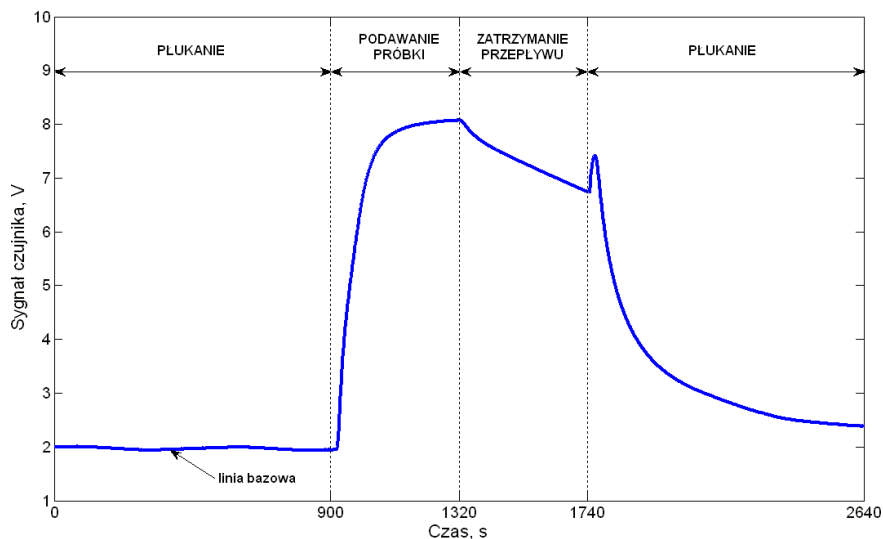
8. Wyniki pomiarów i ich dyskusja

8.1. Charakter sygnałów czujnikowych otrzymywanych przy zastosowaniu dynamicznego trybu pracy

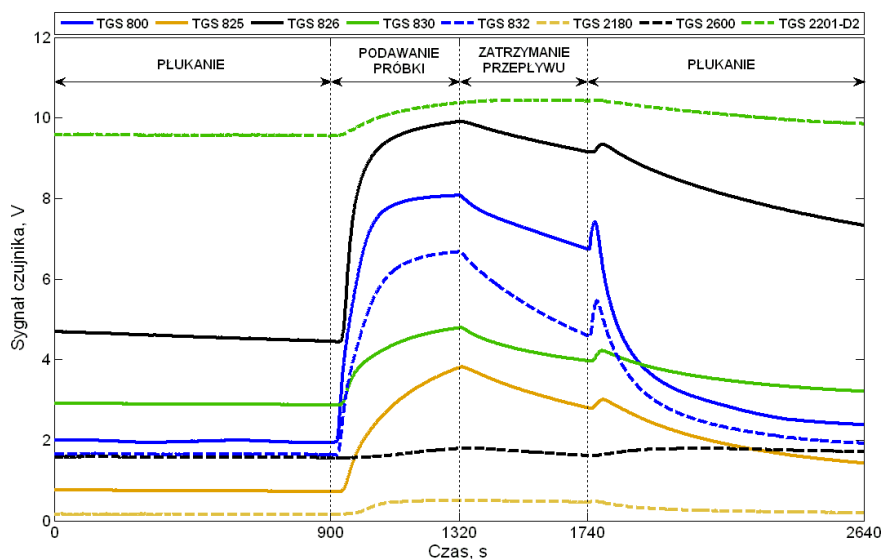
Dynamiczny tryb pracy *stop-flow* miał znaczący wpływ na sygnały wyjściowe czujników, rejestrowane w czasie pomiarów. Zmiany warunków ekspozycji znajdowały swoje odbicie w charakterystycznym kształcie sygnałów (przykład na rysunku 8.1). W czasie wstępnego płukania komórek pomiarowych, następowała chemisorpcja tlenu na warstwach czujnikowych co powodowało wysoką rezystancję tych elementów. Napięcie mierzone na rezystorach obciążenia miało tym samym niską wartość. Przed ekspozycją na badane mieszaniny czujniki znajdowały się w stanie ustalonym. Fragment sygnału z tej fazy traktowano jako linię bazową. Kilkanaście sekund po skierowaniu do komórek badanych mieszanin gazów obserwowany był wzrost sygnałów pomiarowych czujników. W tym czasie następowało utlenianie dostarczanych gazów redukujących na warstwach chemicznie czułych i spadek rezystancji tych elementów. W pierwszej części tego etapu ekspozycji, czujniki znajdowały się w stanie nieustalonym, a wzrost mierzonego sygnału miał charakter gwałtowny. Powodem tego było nagłe zwiększenie stężenia gazów redukujących w komórkach oraz zjawiska i reakcje zachodzące na warstwach sensorowych. Z upływem czasu tempo zmian sygnałów malało i pod koniec tego etapu ekspozycji osiągnana była równowaga pomiędzy warstwami czujników a atmosferą gazową – czujniki znajdowały się w stanie ustalonym lub kwazi-ustalonym. Po zatrzymaniu przepływu przez komórki pomiarowe stężenie gazów pozostałych w komórkach zmniejszało się w wyniku zachodzących reakcji utleniania. Czujniki znajdowały się ponownie w stanie nieustalonym, a sygnały wyjściowe malały. Celem ostatniego etapu procedury pomiarowej było wypłukanie komórek pomiarowych i regeneracja warstw czujników. Na początku tego etapu obserwowano jednak niewielki wzrost sygnałów czujnikowych. Zachowanie to powodowały resztki mieszanin gazowych, pozostałe w tzw. objętości martwej układu pomiarowego przed matrycami czujników, które były wypychane przez strumień powietrza zerowego. W dalszej części fazy płukania obserwowano spadek sygnałów pomiarowych, związany z ponowną sorpcją tlenu na warstwach chemicznie czułych.

Charakter opisanych sygnałów był zależny od stężenia i rodzaju substancji w mieszaninach gazowych. Co istotne, w czasie podawania jednej mieszaniny gazów, poszczególne czujniki w matrycy wykazywały zróżnicowanie w kształtach sygnałów. Przykładem tego są sygnały widoczne na rysunku 8.2. Charakterystyką analogiczną do opisanej wcześniej wykazywały się

wszystkie czujniki z serii TGS 800. Wśród modeli serii 2000 stwierdzono natomiast dużą różnorodność zachowań, zależną w dodatku od składu analizowanych mieszanin.



Rys. 8.1. Przykładowy kształt sygnału czujnikowego uzyskanego w czasie przyjętej procedury pomiarowej



Rys. 8.2. Zróżnicowanie sygnałów wybranych czujników w czasie przyjętej procedury pomiaru jednej mieszaniny gazowej

8.2. Właściwości pomiarowe czujników półprzewodnikowych

W pracy rozpatrzono następujące właściwości pomiarowe czujników półprzewodnikowych:

- selektywność,
- liniowość zależności sygnałów pomiarowych od stężeń substancji w mieszaninach gazowych,
- addytywność sygnałów pomiarowych,

- powtarzalność wskazań czujników.

Właściwości te uznano za najbardziej istotne w procesie kalibracji systemu pomiarowego i podczas operacji oznaczania prób gazowych.

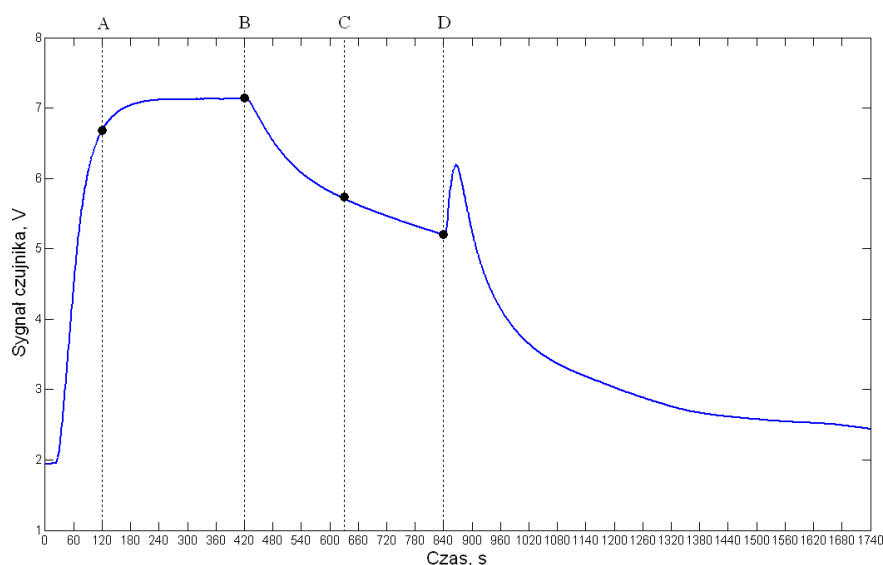
W czasie prowadzonych badań czujniki traktowano jako niezależne jednostki pomiarowe. Powyższe właściwości sprawdzono dla każdego urządzenia.

Ze względu na problemy techniczne związane z pracą czujnika zasilanego impulsowo (TGS 2444) wykluczono go z dalszych analiz.

Sygnaly czujnikowe rozpatrzone w badaniach

Podstawą do rozważań na temat właściwości pomiarowych były wartości sygnałów zarejestrowane w ostatniej sekundzie dynamicznej ekspozycji czujników na badane mieszaniny, czyli w etapie, w którym większość czujników była w stanie ustalonym lub kwazi-ustalonym. Przedstawione wyniki pomiarów pochodziły z czujników jednej z badanych matryc. Wyniki z drugiej matrycy przedstawiono podczas omawiania powtarzalności wskazań wśród egzemplarzy tego samego modelu czujnika.

W pracy rozpatrzono także wpływ dynamicznego trybu pracy matryc czujnikowych na parametry pomiarowe czujników. Do omówienia zagadnienia wybrano dwa punkty z etapu podawania próbki: 120 sekundę (faza wzrostu sygnału, stan nieustalony dla większości czujników) i 420 sekundę (stan ustalony lub kwazi-ustalony dla większości czujników) oraz dwa punkty z etapu zatrzymania przepływu: 630 i 840 sekundę (stan nieustalony). Czas liczono od chwili wpuszczenia próbek na matrycę. Rozłożenie tych punktów pokazano na rysunku 8.3.



Rys. 8.3. Rozpatrywane punkty czasowe procedury pomiarowej: A – 120 s, B – 420 s, C – 630 s, D – 840 s. Czas liczono od chwili wpuszczenia próbek na matrycę

Wpływ technik korekty linii bazowej na parametry pomiarowe sensorów

Dokonano również sprawdzenia wpływu zabiegów wykonywanych na liniach bazowych sygnałów na parametry pomiarowe czujników. W niniejszej pracy jako parametr charakteryzujący linię bazową czujnika przyjęto wartość sygnału z 5 sekundy przed ekspozycją na badaną mieszaninę.

Na potrzeby pracy rozpatrzono następujące przypadki:

- 1) pozostawienie sygnału w postaci „surowej” (brak korekty linii bazowej),
- 2) odjęcie linii bazowej od sygnału czujnika (metoda różnicowa, wyrażenie (4.2)),
- 3) podzielenie sygnału czujnika przez linię bazową (metoda ilorazowa, wyrażenie (4.3)).

W pracy nie analizowano wpływu innej popularnej metody korekty – metody frakcyjnej. Stwierdzono, że wyrażenie (4.4) opisujące tę metodę jest analogiem zależności dotyczącej trzeciej z analizowanych technik i nie ma wpływu na działanie systemu pomiarowego według przyjętej koncepcji.

Wpływ korekty linii bazowej przedstawiono na podstawie sygnałów pochodzących z 420 sekundy ekspozycji czujników (stan ustalony/kwazi-ustalony).

Selektywność

Selektywność jest jedną z najważniejszych właściwości charakteryzujących czujniki. Selektywność odnosi się do stopnia możliwości oznaczania danego składnika (analitu) w obecności innych składników próbki. Mówiąc inaczej, selektywność charakteryzuje stopień zakłócenia sygnału wartości mierzonej przez inne substancje obecne w próbce (interferenty) [223, 234]. W badaniach rozważono możliwość oznaczania toluenu oraz benzenu w obecności pary wodnej oraz możliwość oznaczania jednego z wybranych LZO w obecności drugiego związku z tej grupy.

Liniowość

Liniowość jest z kolei cechą określającą charakter zależności sygnałów pomiarowych czujników od stężeń badanych substancji. Właściwość ta ma istotne znaczenie w operacji kalibracji czujników, ponieważ dla zakresów liniowości możliwe jest przygotowanie i pomiar mniejszej liczby roztworów kalibracyjnych. Funkcje liniowe mają ponadto prostszą postać matematyczną i z tego powodu łatwiejsze jest ich przekształcanie w celu określenia nieznanymi parametrów badanych mieszanin. W ogólnym przypadku, liniowa zależność sygnału czujnika od stężeń substancji w badanej próbce wyraża się równaniem:

$$S = a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + \dots + a_k \cdot c_k + a_0, \quad (8.1)$$

gdzie:

S – wartość sygnału czujnika zarejestrowana w wyniku ekspozycji na mieszaninę k -składnikową,

c_1, c_2, \dots, c_k – stężenia substancji w mieszaninie k -składnikowej,

a_1, a_2, \dots, a_k – współczynniki kierunkowe, związane z odpowiednimi składnikami mieszaniny,

a_0 – współczynnik przesunięcia.

W pracy sprawdzono charakter zależności pomiarowych czujników w szerokich zakresach stężeń badanych substancji oraz występowanie liniowości w pewnych ograniczonych podzakresach stężeń. Liniowość zweryfikowano za pomocą metod regresji liniowej, przy czym parametry równań szacowano metodą najmniejszych kwadratów. Jako miarę jakości dopasowania liniowego modelu do danych pomiarowych przyjęto współczynnik determinacji R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \hat{S}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}, \quad (8.2)$$

gdzie:

$i = 1, \dots, n$ odnosi się do obserwacji (pomiarów),

S_i – empiryczna wartość sygnału czujnika dla i -tej obserwacji,

\bar{S} – średnia wartość empirycznych sygnałów czujnika,

\hat{S}_i – teoretyczna wartość sygnału czujnika dla i -tej obserwacji.

Przyjęto, że wartości współczynnika R^2 wyższe niż 0,8 odzwierciedlają dobre dopasowanie modeli, a powyżej 0,9 dopasowanie bardzo dobre.

Addytywność sygnałów

Addytywność sygnałów rozpatrzono jako zachowanie mające miejsce, gdy:

- a) sygnał wyjściowy czujnika zarejestrowany w wyniku ekspozycji na mieszaninę substancji jest sumą sygnałów generowanych przez poszczególne substancje tworzące analizowaną mieszaninę, według zależności:

$$S_m = S_1 + S_2 + \dots + S_k. \quad (8.3)$$

gdzie:

S_m – wartość sygnału czujnika zarejestrowana w wyniku ekspozycji na mieszaninę k -składnikową,

S_1, S_2, \dots, S_k – wartość sygnału czujnika zarejestrowana w wyniku ekspozycji na mieszaninę zawierającą tylko jeden z rozpatrywanych składników gazowych;

b) sygnał wyjściowy czujnika zarejestrowany w wyniku ekspozycji na mieszaninę substancji jest liniowym złożeniem sygnałów zarejestrowanych w wyniku ekspozycji na pojedyncze substancje (tzw. zasada superpozycji liniowej), według zależności:

$$S_m = a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + \dots + a_k \cdot c_k + b, \quad (8.4)$$

gdzie:

c_1, c_2, \dots, c_k – stężenia substancji w mieszaninie k -składnikowej,

a_1, a_2, \dots, a_k – współczynniki kierunkowe, charakteryzujące czułość czujnika na odpowiednie substancje,

b – współczynnik przesunięcia, stanowiący bazową wartość sygnału czujnika.

W formule (8.3) nie zakłada się, że sygnały uzyskane po ekspozycji na mieszaniny zawierające pojedyncze składniki gazowe są liniowo zależne od stężeń tych substancji. Z kolei równanie (8.4) jest analogiem zależności (8.1), przy czym wartości współczynników kierunkowych wyznaczane są tylko i wyłącznie na podstawie sygnałów uzyskanych w wyniku ekspozycji czujnika na mieszaninę powietrza zawierającą pojedynczy składnik mieszaniny oraz przy założeniu współczynnika przesunięcia równego bazowej wartości sygnału czujnika (wartości sygnału w czasie ekspozycji na czyste/zerowe powietrze).

Zakłada się, że liniowa zależność sygnałów pomiarowych wraz z addytywnością sygnałów znacząco upraszczają kalibrację oraz pomiary czujnikami gazów. W literaturze przedmiotu spotyka się stwierdzenia o występowaniu addytywności w niskich zakresach stężeń lotnych związków organicznych. Przy takim podejściu do przeprowadzenia kalibracji wystarczające jest zmierzenie sygnałów powstałych w wyniku ekspozycji czujnika na pojedyncze substancje wchodzące w skład mieszaniny [4, 5, 139, 235]. Przykładowo, sygnały pomiarowe czujnika dla dwóch substancji występujących osobno opisane mogą być równaniami:

$$S_1 = a_1 \cdot c_1 + b, \quad (8.5)$$

$$S_2 = a_2 \cdot c_2 + b, \quad (8.6)$$

gdzie:

S_1 – wartość sygnału czujnika zarejestrowana w wyniku ekspozycji na pierwszy związek,

S_2 – wartość sygnału czujnika zarejestrowana w wyniku ekspozycji na drugi związek,

a_1, a_2 – współczynniki kierunkowe równań, charakteryzujące czułość czujnika na odpowiednie substancje,

c_1, c_2 – stężenia rozpatrywanych substancji,

b – współczynnik przesunięcia, stanowiący bazową wartość sygnału czujnika.

W takim wypadku przyjmuje się, że wartość sygnału czujnika zarejestrowanego w wyniku ekspozycji na mieszaninę dwóch komponentów, wyraża się równaniem:

$$S_m = a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + b. \quad (8.7)$$

W pracy sprawdzono możliwość sumowania sygnałów czujnikowych w szerokich zakresach stężeń według zależności (8.3) oraz addytywność w zakresach bardzo niskich stężeń LZO, według zasady superpozycji liniowej. Jakość dopasowania modeli opartych na wyrażeniu (8.7) oceniono za pomocą współczynnika determinacji.

Powtarzalność wskazań

Powtarzalność jest natomiast jedną z miar precyzji metody pomiarowej. Pod pojęciem powtarzalności należy rozumieć stopień zgodności kolejnych wyników pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonywanych w tych samych warunkach pomiarowych. Warunki powtarzalności obejmują [47]:

- tą samą procedurę pomiarową,
- tego samego obserwatora,
- ten sam przyrząd pomiarowy stosowany w tych samych warunkach,
- to samo miejsce badań oraz
- wykonywanie powtórzeń w krótkich odstępach czasu.

W pracy sprawdzono powtarzalność czujników w różnych zakresach stężeń badanych substancji. Badania powtarzalności wskazań wykonano bazując na rozrzucie wartości sygnałów pomiarowych podczas ekspozycji czujnika na mieszaninę o ściśle określonym składzie. Rozrzut wartości wskazań czujnika podczas pomiarów konkretnej mieszaniny charakteryzowano za pomocą wariancji:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (S_j - \bar{S})^2, \quad (8.8)$$

gdzie:

s^2 – wariancja wartości sygnału czujnika,

$j = 1, \dots, n$ odnosi się do powtórzenia pomiaru mieszaniny o ustalonym składzie,

S_j – wartość sygnału czujnika dla j -tego powtórzenia pomiaru,

\bar{S} – średnia wartość sygnału czujnika dla mieszaniny o ustalonym składzie.

Ze względu na fakt, że pomiary prowadzone były dla wielu mieszanin o różnym składzie, za miarę rozrzutu wskazań w analizowanym przedziale stężeń przyjęto estymatę połączoną odchylenia standardowego, wyrażoną wzorem:

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^k (n_i - 1)}}, \quad (8.9)$$

gdzie:

$i = 1, \dots, k$ odnosi się do przypadków przebadanych mieszanin,

s_i^2 – wariancja sygnałów czujnika podczas ekspozycji na i -tą mieszaninę,

n_i – liczba powtórzeń pomiarów dla i -tego przypadku mieszaniny.

W celu umożliwienia porównania powtarzalności wskazań wśród badanych modeli czujników (podłączonych do układów pomiarowych z różnym napięciem zasilania i rezystorami obciążenia o różnej rezystancji) dane pomiarowe przeskalowano do zakresu $[0, 1]$. Taka operacja pozwalała również na analizowanie rozrzutu wartości sygnałów zarejestrowanych dla różnych poziomów stężeń badanych substancji. Normalizację wykonywano dla każdego rozpatrywanego zakresu stężeń, według zależności:

$$S_N = \frac{S - S_{MIN}}{S_{MAX} - S_{MIN}}, \quad (8.10)$$

gdzie:

S_N – znormalizowana wartość sygnału czujnika,

S – empiryczna wartość sygnału czujnika,

S_{MIN} – minimalna wartość sygnału czujnika, zarejestrowana w rozpatrywanym zakresie stężeń,

S_{MAX} – maksymalna wartość sygnału czujnika, zarejestrowana w rozpatrywanym zakresie stężeń.

Opisane wyżej estymaty s_p wyliczano na podstawie danych znormalizowanych. Tak wyliczone współczynniki były wielkościami bezwymiarowymi, przy czym niskie wartości s_p odpowiadały wyższej powtarzalności (mniejszemu rozrzutowi) wskazań.

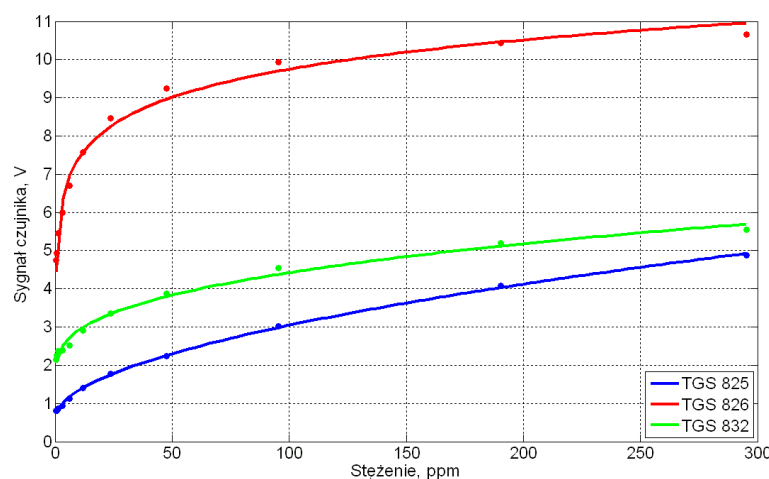
Powtarzalność wskazań i różnice w działaniu wśród egzemplarzy tego samego modelu czujnika

Sprawdzono powtarzalność wskazań oraz różnice w działaniu wśród egzemplarzy tego samego modelu czujnika. Do oceny powtarzalności wskazań posłużono się wartościami estymat połączonych odchylenia standardowego (wzór (8.9)). Różnice w działaniu oceniono na podstawie charakterystyk pomiarowych (tj. zależności wartości sygnałów od stężeń komponentów mieszanin) dla poszczególnych egzemplarzy.

8.2.1. Selektyność czujników

Zasada działania czujników półprzewodnikowych, wykorzystanych w stanowisku pomiarowym, wyklucza ich selektyność. Przeprowadzone badania potwierdziły fakt odpowiedzi tych czujników na substancje inne niż docelowe, tzn. podane w kartach charakterystyk producenta. Na badane substancje z grupy lotnych związków organicznych reagowały nie tylko sensory dedykowane ściśle do tych celów, ale również czujniki przeznaczone np. do detekcji siarkowodoru, amoniaku i amin, freonów, metanu, a nawet pary wodnej. Przykłady takich zależności czujnikowych zamieszczono na rysunku 8.4.

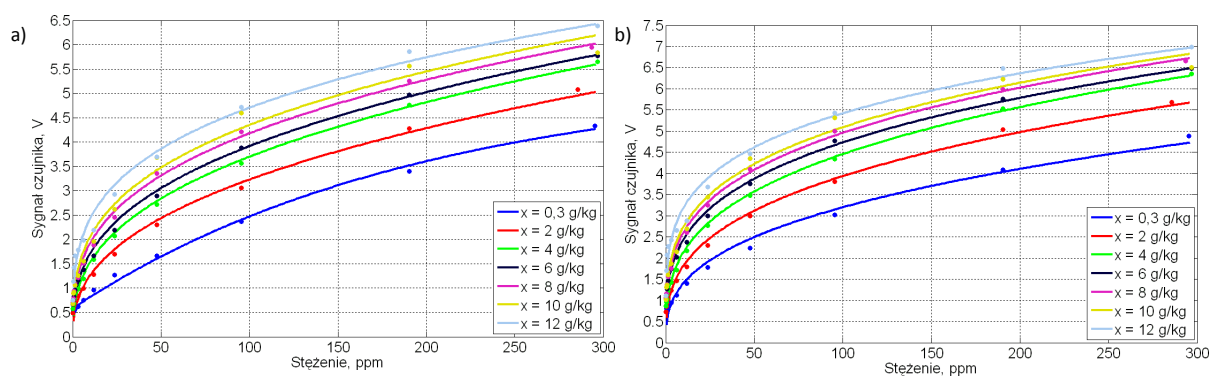
Omawiane zachowanie czujników znacznie poszerzało ich możliwości pomiarowe. Zaobserwowano jednak, że na sygnały analityczne sensorów półprzewodnikowych wyraźny wpływ miała para wodna oraz inne LZO, obecne w badanych mieszaninach.



Rys. 8.4. Przykłady nieselektynośći czujników – zależności sygnałów czujników dedykowanych do detekcji siarkowodoru (TGS 825), amoniaku i amin (TGS 826), freonów (TGS 832) od stężeń toluenu w suchym powietrzu. Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych pozyskanych w 420 s ekspozycji

Selektywność w pomiarach toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Na rysunku 8.5. zamieszczono zależności sygnałów pomiarowych wybranych czujników od stężenia toluenu w badanych mieszaninach powietrza. Poszczególne serie danych odnoszą się do pomiarów wykonanych w powietrzu o różnej zawartości pary wodnej. Na rysunku widoczny jest wpływ interferencji, pochodzących od pary wodnej, na otrzymane sygnały. Zasadniczo wzrost zawartości wilgoci w badanych próbkach powodował przyrost wartości mierzonych sygnałów czujnikowych. Niejednokrotnie zauważalna była także zmiana czułości sensorów.



Rys. 8.5. Przykłady nieselektywności czujników – wpływ pary wodnej na sygnały czujników:

a) TGS 823, b) TGS 825 uzyskane w pomiarach mieszanin powietrza z toluenem. Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych pozyskanych w 420 s ekspozycji. Oznaczenia w legendzie: x – zawartość wilgoci w mieszaninie gazowej

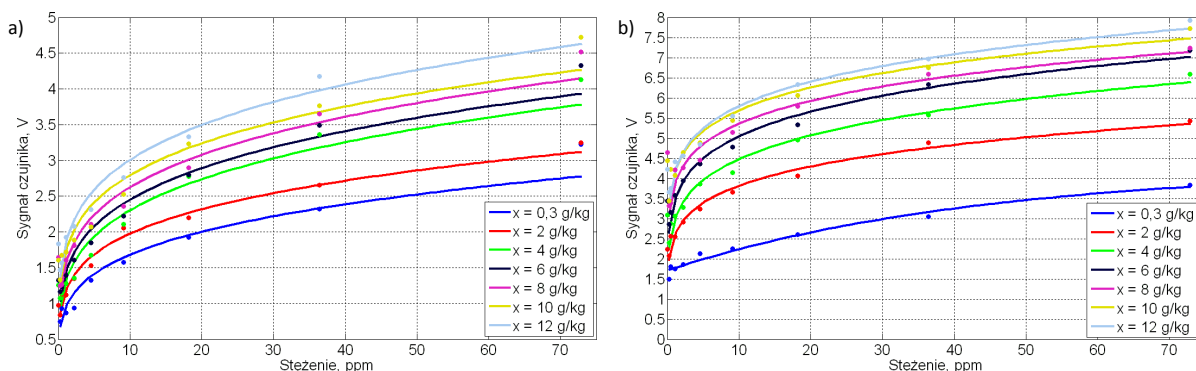
Przebadane czujniki odznaczały się zróżnicowaną czułością na wytypowane lotne związki organiczne, a także różną podatnością na wpływ pary wodnej zawartej w analizowanych próbkach. Generalnie jednak interferencje pochodzące od pary wodnej dotyczyły szerokiego zakresu stężeń toluenu.

Selektywność w pomiarach benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Problem wpływu pary wodnej zaobserwowano także w pomiarach mieszanin zawierających benzen. Na rysunku 8.6 zamieszczono zależności sygnałów pomiarowych wybranych czujników od stężenia benzenu w mieszaninach powietrza o różnej zawartości pary wodnej. Stwierdzono, że interferencje pochodzące od pary wodnej dotyczyły całego przebadanego zakresu stężeń benzenu.

Przedstawione wyniki pomiarów pokazują niewielką selektywność półprzewodnikowych czujników gazów podczas oznaczania lotnych związków organicznych w obecności pary wodnej. Uzyskanie dokładnych informacji o stężeniu LZO za pomocą wskazań pojedynczego

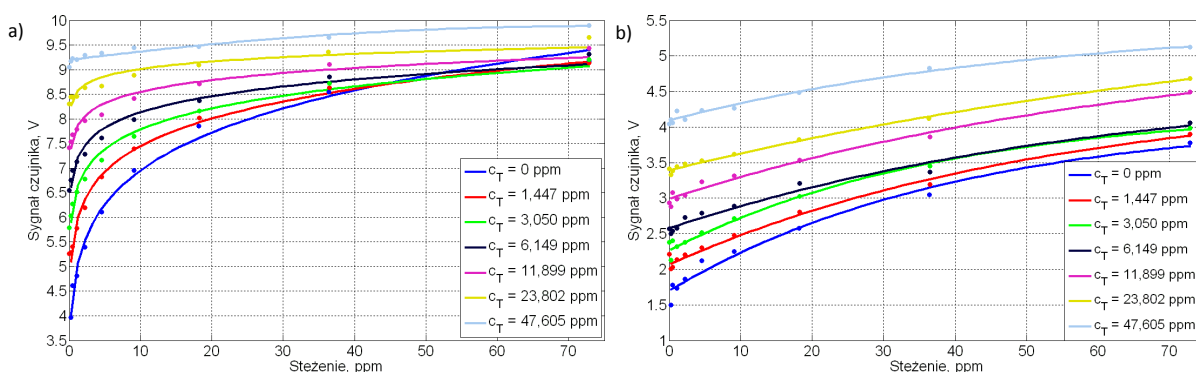
czujnika nie jest możliwe ze względu na zmiany sygnałów pomiarowych, wywoływane przez ten interferent.



Rys. 8.6. Przykłady nieselektywności czujników – wpływ pary wodnej na sygnały czujników: a) TGS 825, b) TGS 832 uzyskane w pomiarach mieszanin powietrza z benzenem. Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych pozyskanych w 420 s ekspozycji. Oznaczenia w legendzie: x – zawartość wilgoci w mieszaninie gazowej

Selektywność w pomiarach LZO w obecności innych LZO

Problem ograniczonej selektywności zauważalny był także w czasie pomiarów mieszanin gazowych, w których jako substancję zakłócającą traktowano lotny związek organiczny. Na rysunku 8.7 zamieszczono przykładowe zależności pomiarowe wybranych czujników, odpowiadające mieszaninom, w których benzen był analitem, a toluen interferentem. Serie danych wiążą się z zawartością toluenu w gazach – do zilustrowania zagadnienia wybrano kilka poziomów stężeń.



Rys. 8.7. Przykłady nieselektywności czujników – wpływ toluenu jako interferentu na sygnały czujników: a) TGS 826, b) TGS 832 uzyskane w pomiarach mieszanin powietrza z benzenem. Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych pozyskanych w 420 s ekspozycji. Oznaczenia w legendzie: c_T – stężenie toluenu w mieszaninie gazowej

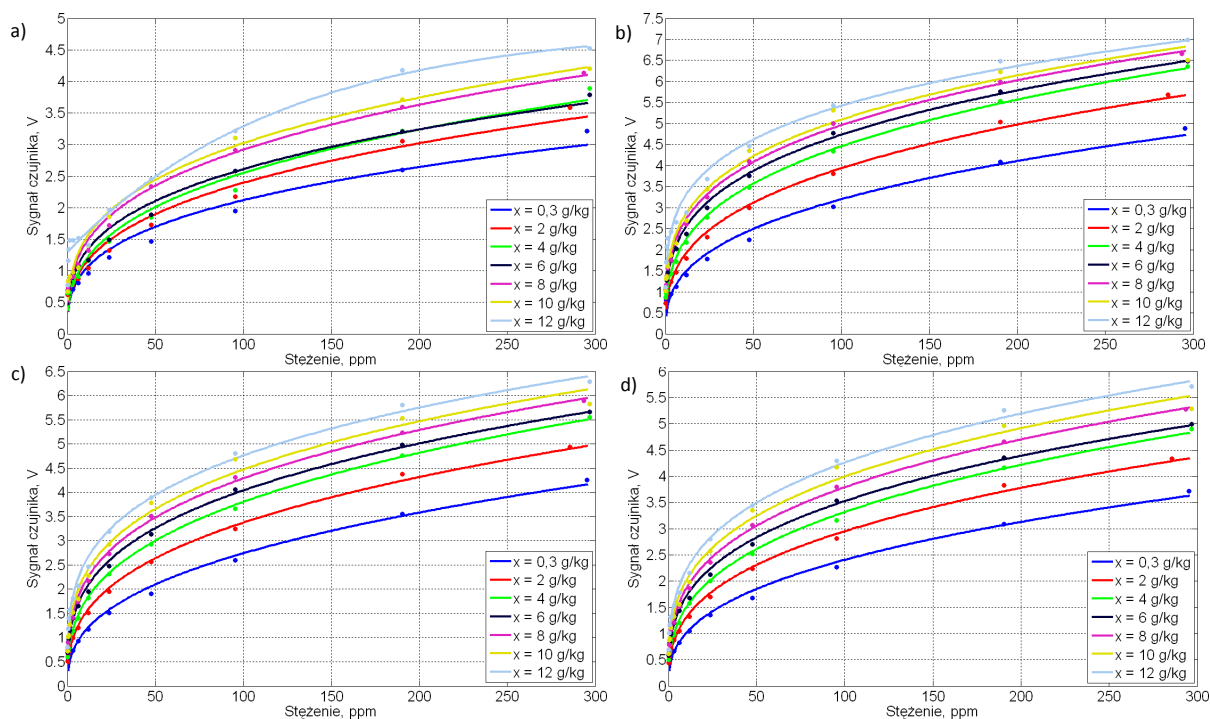
Podobnie jak w poprzednich przypadkach, wzrost zawartości interferentu w oznaczanych próbkach powodował generalnie wzrost wartości rejestrowanych sygnałów pomiarowych. Sytuacja ta dotyczyła szerokiego zakresu stężeń oznaczanych substancji i była obserwowana także niezależnie od tego, który związek przyjęto za analit, a który za interferent.

Przedstawione wyniki obrazują problem braku możliwości selektywnego oznaczania lotnych związków organicznych w obecności innych związków z tej grupy za pomocą pojedynczego czujnika półprzewodnikowego.

Wpływ trybu pracy matrycy na selektywność oznaczeń

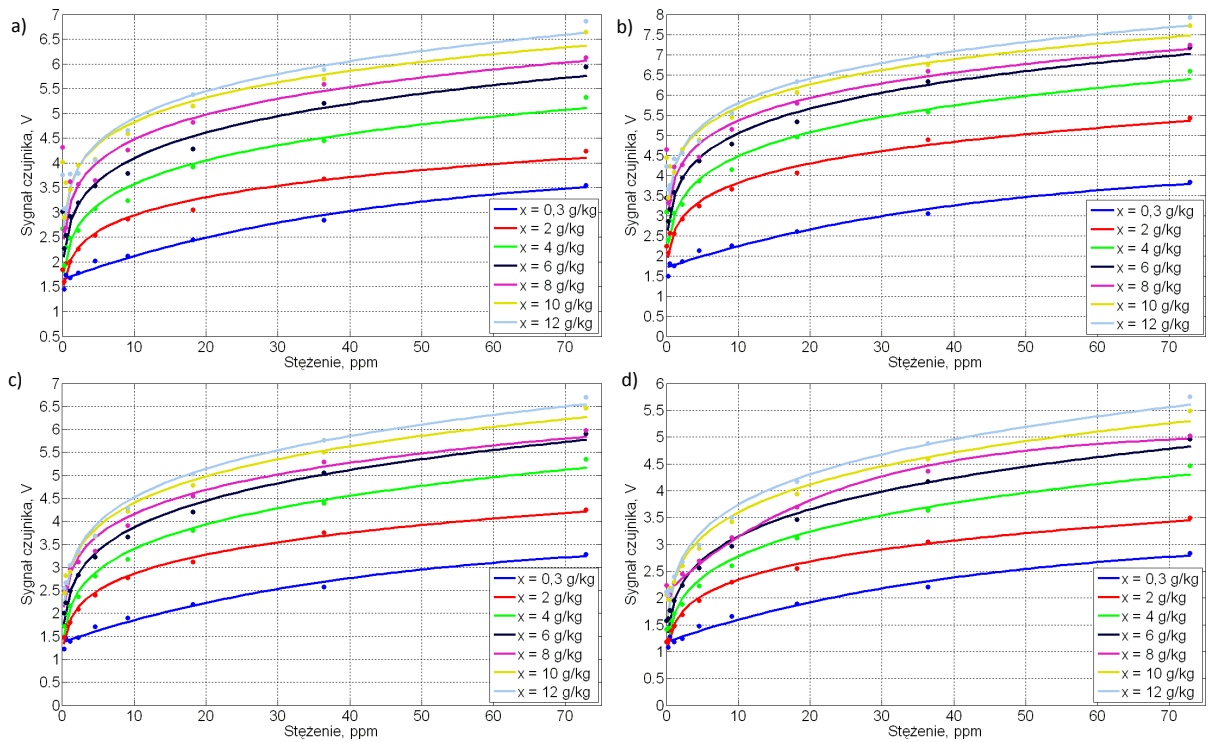
Na rysunkach 8.8–8.10 zamieszczono zależności parametrów sygnałów pomiarowych wybranych czujników od stężeń lotnych związków organicznych w badanych mieszaninach powietrza. Omawiane zależności sporządzono na podstawie wartości parametrów sygnałów pochodzących z różnych punktów czasowych procedury pomiarowej (120, 420, 630, 840 sekunda ekspozycji). Rysunek 8.8 dotyczy mieszanin powietrza z toluenem, rys. 8.9 pomiarów z benzenem, natomiast rys. 8.10 mieszanin, w których obecne były oba rozpatrywane związki.

Zastosowanie dynamicznego trybu pracy *stop-flow* nie pozwoliło na poprawę selektywności oznaczeń dokonywanych półprzewodnikowymi czujnikami gazów. W każdym z rozpatrywanych punktów czasowych obserwowano wpływ interferentów na sygnały pomiarowe. Obecność interferentów w mieszaninach gazowych powodowała generalnie wzrost wartości rejestrowanych sygnałów wyjściowych czujników.

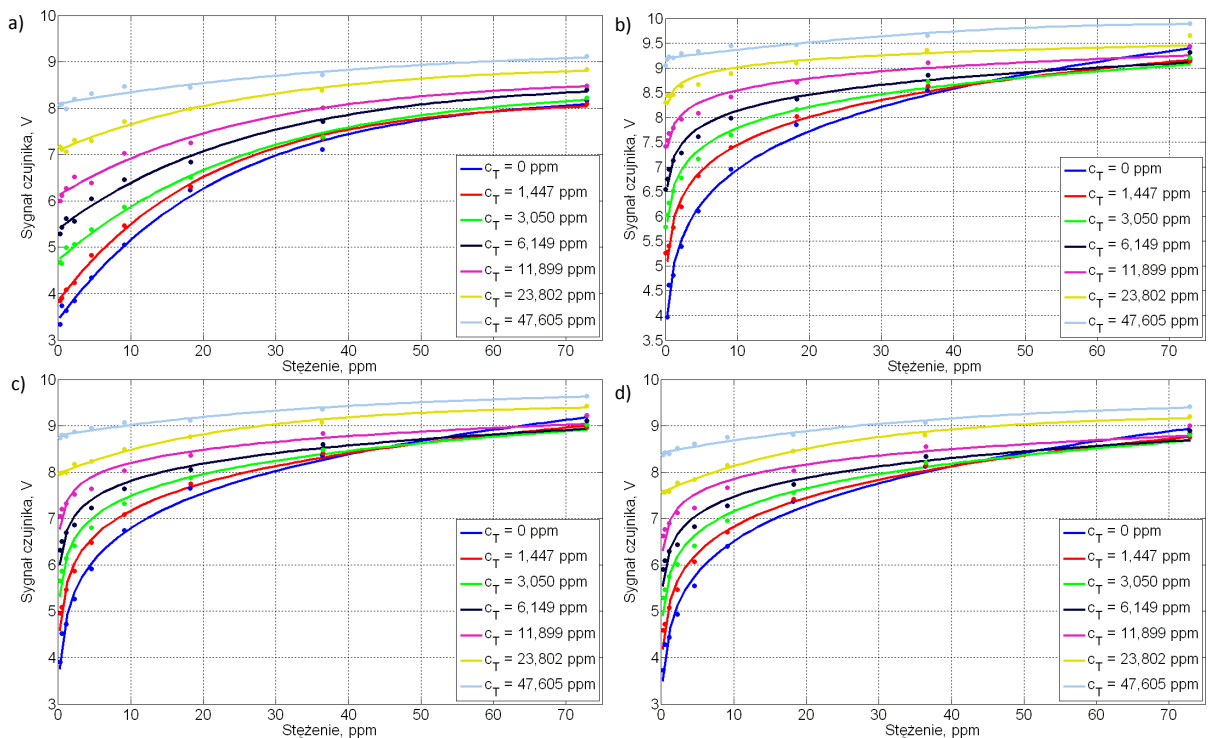


Rys. 8.8. Przykład nieselektywności czujnika – wpływ pary wodnej na sygnały czujnika TGS 825 w pomiarach mieszanin powietrza z toluenem. Sygnały pozyskane z: a) 120 s, b) 420 s, c) 630 s, d) 840 s ekspozycji.

Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych



Rys. 8.9. Przykład nieselektywności czujnika – wpływ pary wodnej na sygnały czujnika TGS 832 w pomiarach mieszanin powietrza z benzenem. Sygnały pozyskane z: a) 120 s, b) 420 s, c) 630 s, d) 840 s ekspozycji. Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych

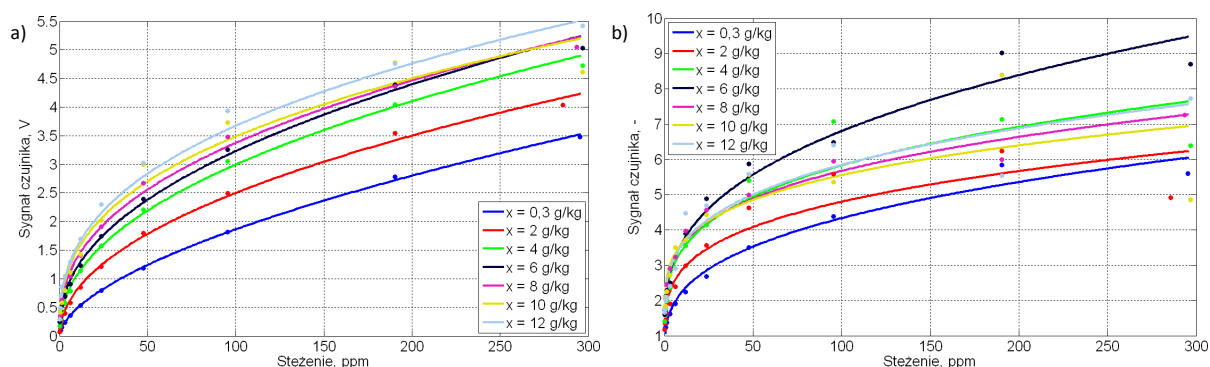


Rys. 8.10. Przykład nieselektywności czujnika – wpływ toluenu jako interferentu na sygnały czujnika TGS 826 w pomiarach mieszanin powietrza z benzenem. Sygnały pozyskane z: a) 120 s, b) 420 s, c) 630 s, d) 840 s ekspozycji. Punkty przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych

Wpływ technik korekty linii bazowej na selektywność oznaczeń

Popularne techniki korekty linii bazowej (odjęcie od parametrów sygnałów linii bazowej oraz podzielenie parametrów sygnałów przez linię bazową) potwierdziły ograniczoną selektywność czujników półprzewodnikowych. W pomiarach mieszanin toluenu (przykład na rysunku 8.11), a także benzenu w powietrzu o różnej zawartości pary wodnej, wpływ tego interferentu był wyraźnie widoczny. Zasadniczo, w przypadku odejmowania linii bazowej wzrost zawartości wilgoci powodował wzrost wartości skorygowanych sygnałów czujnikowych, uniemożliwiając tym samym poprawne wyznaczenie stężenia analitu. W przypadku metody ilorazowej otrzymywane zależności pomiarowe w znacznym stopniu różniły się od poprzednio omówionych, choć i w tym wypadku wyznaczenie poprawnej zawartości LZO w mieszaninie nie było możliwe.

Wpływ zawartości interferentów był również widoczny, gdy rozpatrywano metody korekty linii bazowej dla sygnałów pozyskanych w pomiarach mieszanin z dwoma LZO. Z reguły wzrost stężenia związku traktowanego jako interferent powodował wzrost wartości sygnałów wyznaczonych po uwzględnieniu linii bazowej.



Rys. 8.11. Przykłady nieselektywności czujników – wpływ pary wodnej na sygnały wyjściowe czujnika TGS 823 uzyskane: a) w różnicowej metodzie korekty linii bazowej, b) w ilorazowej metodzie korekty linii bazowej, w pomiarach mieszanin powietrza z toluenem. Punkty przedstawiają uśrednione wartości otrzymanych parametrów sygnałów pomiarowych z 420 s ekspozycji. Oznaczenia w legendzie: x - zawartość wilgoci w mieszaninie gazowej

8.2.2. Liniowość zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów badanych mieszanin

Przeprowadzone badania wykazały brak liniowych zależności sygnałów czujników od stężeń analizowanych LZO w szerokim zakresie ich stężeń. Kwestia nieliniowości obejmowała wartości sygnałów pochodzących z różnych punktów czasowych procedury pomiarowej. Z reguły zależności sygnałów od stężeń pojedynczych substancji opisywalne były funkcjami potęgowymi (przykład: rysunki 8.5–8.10) o postaci:

$$S = a_1 \cdot c^{b_1} + a_0, \quad (8.11)$$

gdzie:

S – wartość sygnału czujnika,

c – stężenie analitu z mieszaninie,

a_0, a_1, b_1 – współczynniki modelu

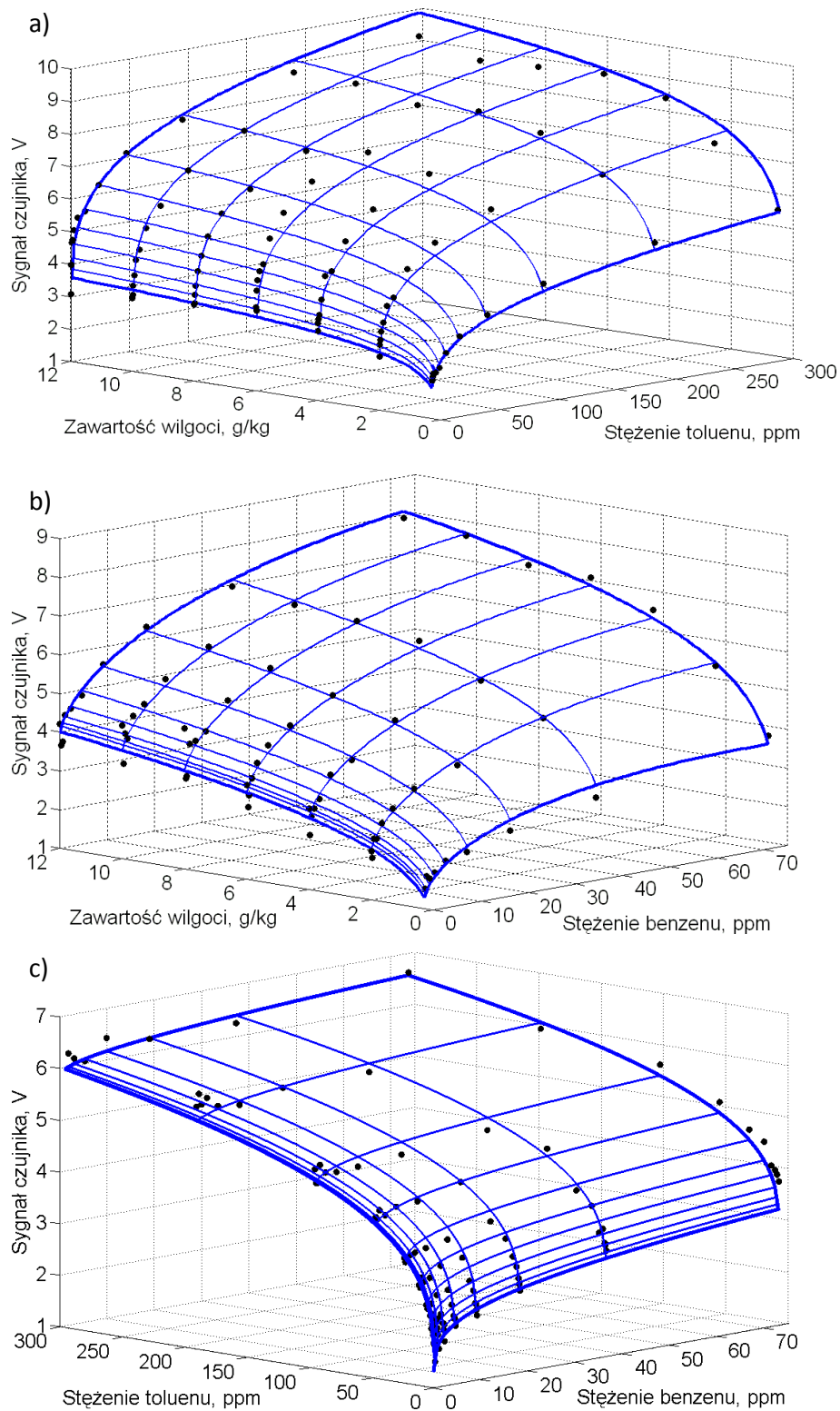
lub funkcjami wykładniczymi o podstawie logarytmu naturalnego:

$$S = a_1 \cdot \exp(-b_1 \cdot c) + a_0. \quad (8.12)$$

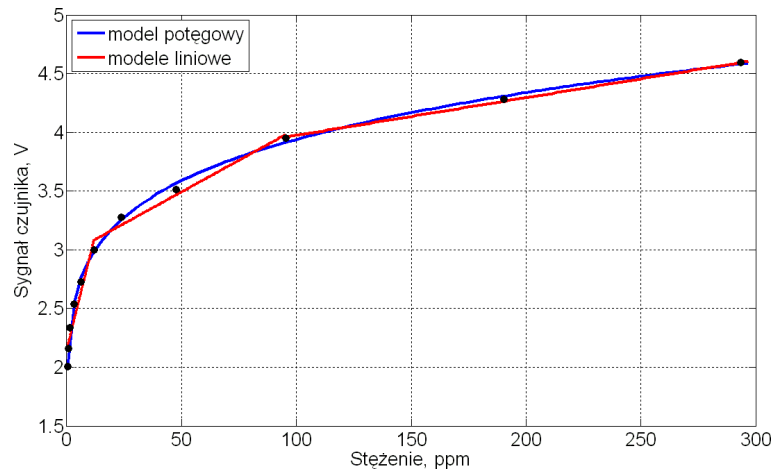
Problem braku liniowości dotyczył także powiązań między wartościami sygnałów a zawartością interferentów w badanych próbkach. Sytuacja ta była dostrzegalna w szerokim zakresie zawartości pary wodnej w badanych mieszaninach powietrza oraz w szerokim zakresie stężeń LZO, traktowanych jako interferenty. Na rysunku 8.12 przedstawiono, w układzie trzech współrzędnych, zależności sygnałów czujnika TGS 832 (wybranego arbitralnie) od stężeń analitów oraz interferentów obecnych w badanych próbkach. Prezentowane przykłady ukazują problem nieliniowych charakterystyk pomiarowych czujników półprzewodnikowych w oznaczaniu mieszanin zawierających substancje interferujące.

Pomimo braku liniowości w szerokim zakresie stężeń oznaczanych substancji, dostrzeżono, że w pewnych mniejszych przedziałach możliwe jest opisywanie zależności sygnałów od stężeń funkcjami liniowymi. Na rys. 8.13 zamieszczono przykład charakterystyki pomiarowej czujnika TGS 842 dla zakresu 0,354–296,910 ppm toluenu opisaną funkcją potęgową oraz modelami liniowymi dla zakresów: 0,354–11,899 ppm, 11,899–95,352 ppm oraz 95,352–296,910 ppm.

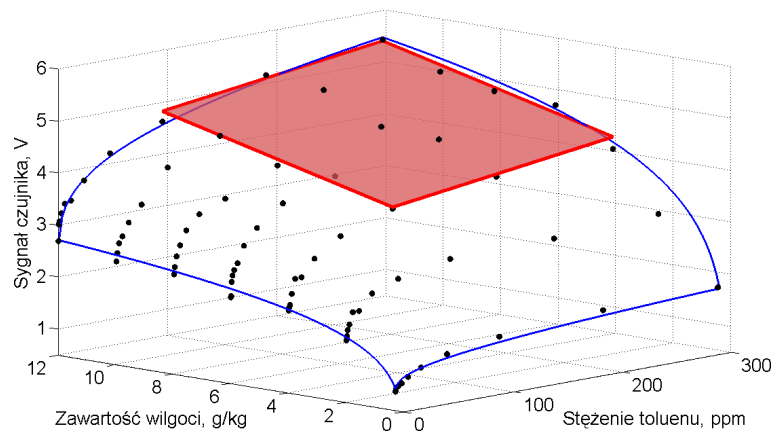
Podobne możliwości zaobserwowano w układach charakterystyk, uwzględniających interferenty. W takim wypadku zależności sygnałów od stężeń komponentów próbek mogły być opisywane funkcjami liniowymi kilku zmiennych. Dla rozpatrywanych mieszanin, w układzie trzech współrzędnych, zależności takie miały postać płaszczyzny. Na rys. 8.14 przedstawiono przykład możliwości opisanego fragmentu charakterystyki pomiarowej czujnika TGS 842 funkcją liniową dwóch zmiennych (stężenia toluenu i zawartości wilgoci). Jako zakres opisywalny liniowo przyjęto zakres stężenia toluenu 95,352–296,910 ppm przy zakresie zawartości wilgoci 4–12 g/kg p.s.



Rys. 8.12. Przykład nieliniowych zależności sygnałów czujnika półprzewodnikowego TGS 832 od zawartości: a) analitu (toluenu) oraz interferentu (pary wodnej), b) analitu (benzenu) oraz interferentu (pary wodnej), c) benzenu oraz toluenu (traktowanych jako anality bądź interferenty). Punkty (•) przedstawiają uśrednione wartości sygnałów pomiarowych zarejestrowane w 420 s ekspozycji



Rys. 8.13. Przykład możliwości opisu nieliniowej zależności pomiarowej czujnika TGS 842 zestawem funkcji liniowych w mniejszych zakresach stężeń toluenu. Punkty (●) przedstawiają uśrednione wartości sygnałów zarejestrowane w 420 s ekspozycji



Rys. 8.14. Przykład możliwości opisu fragmentu nieliniowej zależności pomiarowej czujnika TGS 842 liniową funkcją dwóch zmiennych. Kolorem niebieskim przedstawiono kontur powierzchni, stanowiącej nieliniową charakterystykę pomiarową czujnika. Kolorem czerwonym przedstawiono powierzchnię stanowiącą liniową charakterystykę dla wybranego zakresu stężenia toluenu i zawartości wilgoci. Punkty (●) przedstawiają uśrednione wartości sygnałów zarejestrowane w 420 s ekspozycji

Liniowość w pomiarach toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Na podstawie obserwacji sygnałów pomiarowych stwierdzono możliwość występowania liniowych zależności sygnałów od stężeń komponentów mieszanin w zakresie zawartości pary wodnej od 4 g/kg p.s. do 12 g/kg p.s. Taki przedział zawartości wilgoci odpowiada zakresowi wilgotności względnej występującemu najczęściej w powietrzu wewnętrznym zamkniętych pomieszczeń (patrz tabela 7.3).

Sprawdzono możliwości liniowego opisu sygnałów czujnikowych z kilku wybranych zakresów stężeń toluenu. Do stworzenia liniowych modeli wykorzystano regresję liniową wielokrotną, a parametry równań oszacowano metodą najmniejszych kwadratów. W tabeli 8.1

zestawiono wartości współczynnika determinacji R^2 , przyjętego za miarę jakości dopasowania modelu.

Znaczna część przebadanych urządzeń charakteryzowała się dobrym ($R^2 > 0,8$) bądź bardzo dobrym ($R^2 > 0,9$) dopasowaniem modeli liniowych. Zdecydowanie najlepsze rezultaty osiągnięto dla czujników serii TGS 800 oraz czujnika TGS 2180. Dla kilku urządzeń (TGS 826, TGS 830, TGS 2180) możliwe było stworzenie satysfakcjonujących modeli liniowych dla zakresów: bardzo niskich, niskich, średnich oraz wysokich stężeń. Dla wielu przypadków modele tworzone dla stężeń poniżej 1,5 ppm charakteryzowały się najgorszym dopasowaniem.

Tabela 8.1. Współczynniki determinacji R^2 dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu w wybranych zakresach, przy zawartości pary wodnej w zakresie 4–12 g/kg p.s.^a

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres bardzo niskich stężeń	Zakres niskich stężeń		Zakres średnich stężeń			Zakres wysokich stężeń	
	0–1,447 ppm	1,447–11,899 ppm	1,447–23,802 ppm	11,899–47,605 ppm	11,899–95,352 ppm	23,802–95,352 ppm	47,605–296,910 ppm	95,352–296,910 ppm
TGS 800	0,609	0,681	0,710	0,833	0,861	0,879	0,863	0,834
TGS 822	0,582	0,803	0,887	0,934	0,916	0,939	0,904	0,894
TGS 823	0,726	0,904	0,952	0,964	0,950	0,963	0,936	0,935
TGS 825	0,720	0,915	0,952	0,970	0,950	0,971	0,930	0,932
TGS 826	0,835	0,918	0,895	0,939	0,878	0,922	0,851	0,884
TGS 830	0,837	0,837	0,870	0,849	0,863	0,874	0,843	0,798
TGS 832	0,525	0,762	0,847	0,879	0,886	0,888	0,878	0,882
TGS 842	0,762	0,872	0,896	0,908	0,907	0,910	0,892	0,903
TGS 2180	0,923	0,941	0,946	0,937	0,936	0,936	0,937	0,946
TGS 2600	0,518	0,543	0,423	0,105	0,063	0,007	0,201	0,257
TGS 2602	0,153	0,131	0,105	0,292	0,251	0,115	0,153	0,202
TGS 2620	0,687	0,686	0,713	0,790	0,813	0,784	0,626	0,456
TGS 2104	0,323	0,323	0,097	0,520	0,596	0,656	0,696	0,636
TGS 2201-B1	0,593	0,630	0,670	0,478	0,464	0,443	0,506	0,588
TGS 2201-D1	0,029	0,114	0,057	0,617	0,671	0,734	0,824	0,862
TGS 2201-B2	0,391	0,488	0,528	0,404	0,365	0,339	0,328	0,329
TGS 2201-D2	0,092	0,195	0,075	0,542	0,599	0,671	0,801	0,822

^aPogrubieniem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Liniowość w pomiarach benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Możliwość tworzenia liniowych modeli, opisujących zależności sygnałów czujników, stwierdzono także dla mieszanin powietrza wilgotnego zawierających benzen. W tym przypadku ograniczono się także do zakresu zawartości wilgoci od 4 g/kg p.s. do 12 g/kg p.s. Modele tworzone były na takiej samej zasadzie jak w poprzednio rozważanych mieszaninach.

W tabeli 8.2 zestawiono współczynniki determinacji dla liniowych modeli obejmujących kilka zakresów stężeń benzenu.

W tym wypadku dobre rezultaty ($R^2 > 0,8$) uzyskano dla większości czujników serii TGS 800 oraz kilku czujników serii 2000. Dla kilku sensorów stwierdzono możliwość opisywania funkcjami liniowymi zależności sygnałów pomiarowych od stężeń benzenu w zakresach bardzo niskich, niskich oraz średnich stężeń, przy szerokim zakresie zawartości pary wodnej (4–12 g/kg p.s.). Najgorsze rezultaty otrzymywano jednak z reguły dla bardzo niskich stężeń (< 1 ppm).

Tabela 8.2. Współczynniki determinacji R^2 dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń benzenu w wybranych zakresach, przy zawartości pary wodnej w zakresie 4–12 g/kg p.s.^a

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres bardzo niskich stężeń	Zakres niskich stężeń				Zakres średnich stężeń	
	0–1,064 ppm	1,064–4,544 ppm	1,064–9,099 ppm	1,064–18,205 ppm	4,544–18,205 ppm	9,099–72,817 ppm	18,205–72,817 ppm
TGS 800	0,714	0,771	0,776	0,777	0,774	0,765	0,755
TGS 822	0,733	0,925	0,932	0,919	0,924	0,920	0,925
TGS 823	0,790	0,951	0,960	0,948	0,941	0,941	0,959
TGS 825	0,780	0,952	0,959	0,948	0,937	0,936	0,946
TGS 826	0,703	0,956	0,934	0,893	0,955	0,863	0,925
TGS 830	0,953	0,969	0,965	0,963	0,956	0,959	0,962
TGS 832	0,772	0,893	0,894	0,894	0,880	0,879	0,870
TGS 842	0,865	0,875	0,880	0,880	0,879	0,881	0,881
TGS 2180	0,897	0,881	0,886	0,889	0,892	0,895	0,893
TGS 2600	0,720	0,925	0,911	0,900	0,877	0,885	0,892
TGS 2602	0,361	0,326	0,290	0,231	0,181	0,115	0,094
TGS 2620	0,803	0,913	0,915	0,910	0,912	0,903	0,898
TGS 2104	0,773	0,811	0,810	0,817	0,812	0,811	0,811
TGS 2201-B1	0,006	0,130	0,097	0,111	0,056	0,114	0,186
TGS 2201-D1	0,647	0,742	0,728	0,746	0,722	0,757	0,771
TGS 2201-B2	0,744	0,811	0,719	0,661	0,545	0,457	0,465
TGS 2201-D2	0,622	0,706	0,701	0,714	0,694	0,718	0,725

^aPogrubiением wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Liniowość w pomiarach LZO w obecności innych LZO

Podzakresy liniowości zauważalne były także w przypadku mieszanin zawierających dwa lotne związki organiczne, które rozpatrywano jako anality lub interferenty. W tabeli 8.3 zestawiono współczynniki determinacji dla kilku przedziałów, w których analizowane związki występowały w podobnych zakresach stężeń, tj. bardzo niskich (od 0 ppm do ok. 1 ppm każdego LZO), niskich (od ok. 1 ppm do ok. 10 ppm lub ok. 20 ppm) i średnich (od ok. 10 ppm lub 20 ppm do ok. 50 ppm lub 100 ppm).

Wiele czujników wskazało na możliwość tworzenia modeli liniowych w zróżnicowanych zakresach stężeń badanych komponentów. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla czujników serii TGS 800 – w kilku przypadkach możliwe było tworzenie dobrze dopasowanych modeli liniowych we wszystkich sprawdzanych zakresach niskich i średnich stężeń. Z drugiej z rozpatrywanych serii, sensory: TGS 2602, TGS 2201-D1 i TGS 2201-D2 wykazały liniowość zależności sygnałów od stężeń w zakresie od ok. 1 ppm do ok. 10 ppm każdego lotnego związku. Z kolei dla TGS 2180 zakresy liniowości stwierdzono dla poziomów średnich stężeń.

Ogólnie rzecz biorąc niezbyt dobre wyniki osiągnięto w zakresach bardzo niskich stężeń, tzn. dla mieszanin zawierających każdy składnik w stężeniu niższym od 1,5 ppm. Zadowolającą liniowość w tym zakresie odnotowano jedynie dla czujnika TGS 826 ($R^2 = 0,724$).

Tabela 8.3. Współczynniki determinacji R^2 dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu i benzenu w podobnych zakresach stężeń obu substancji^a

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres bardzo niskich stężeń	Zakres niskich stężeń		Zakres średnich stężeń		
	Zakres stężeń toluenu					
	0–1,447 ppm	1,447–11,899 ppm	1,447–23,802 ppm	11,899–47,605 ppm	11,899–95,352 ppm	23,802–95,352 ppm
	Zakres stężeń benzenu					
0–1,064 ppm	1,064–9,099 ppm	1,064–18,205 ppm	9,099–72,817 ppm	9,099–72,817 ppm	18,205–72,817 ppm	
TGS 800	0,121	0,931	0,771	0,910	0,963	0,955
TGS 822	0,014	0,899	0,927	0,960	0,904	0,884
TGS 823	0,082	0,945	0,974	0,967	0,957	0,971
TGS 825	0,089	0,932	0,968	0,962	0,944	0,960
TGS 826	0,724	0,916	0,866	0,917	0,903	0,958
TGS 830	0,074	0,963	0,925	0,910	0,753	0,708
TGS 832	0,226	0,972	0,932	0,977	0,937	0,913
TGS 842	0,533	0,941	0,864	0,789	0,737	0,544
TGS 2180	0,274	0,658	0,625	0,880	0,920	0,909
TGS 2600	0,532	0,385	0,427	0,556	0,311	0,151
TGS 2602	0,295	0,825	0,356	0,135	0,112	0,444
TGS 2620	0,484	0,448	0,379	0,545	0,415	0,249
TGS 2104	0,425	0,750	0,425	0,474	0,730	0,744
TGS 2201-B1	0,436	0,280	0,255	0,359	0,661	0,728
TGS 2201-D1	0,513	0,808	0,395	0,216	0,426	0,555
TGS 2201-B2	0,570	0,223	0,247	0,431	0,628	0,543
TGS 2201-D2	0,548	0,819	0,405	0,238	0,470	0,603

^aPogrubieniem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Możliwość dopasowania liniowych modeli do danych pomiarowych sprawdzono także dla przedziałów, w których jeden z analizowanych LZO dominował ilościowo nad drugim. Wyniki dla rozważanych zakresów przedstawiono w tabeli 8.4. Najgorsze dopasowania obser-

wowane były w przypadku, gdy składnikiem o większościowym udziale w próbce był benzen, jego stężenia wynosiły od ok. 1 ppm do ok. 10 ppm, a stężenia toluenu były mniejsze niż 1,5 ppm. Dla takiego zakresu jedynie parametry sygnału czujnika TGS 826 opisywane były funkcją liniową z bardzo dobrym rezultatem ($R^2 = 0,933$). W pozostałych rozważanych przedziałach, niezależnie od tego, który z LZO był składnikiem dominującym, możliwe było tworzenie modeli liniowych, choć nie dla wszystkich czujników. Zasadniczo, lepsze rezultaty osiągnięto ponownie dla czujników TGS serii 800. W serii 2000 liniowość zależności sygnałów od stężeń LZO wykazały czujniki TGS 2180, TGS 2602, TGS 2104 dla wysokich zakresów stężeń obu substancji.

Tabela 8.4. Współczynniki determinacji R^2 dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu i benzenu w przedziałach stężeń, w których jeden ze składników dominował ilościowo

Nazwa katalogowa czujnika	Benzen jako składnik dominujący		Toluen jako składnik dominujący			
	Zakres stężeń toluenu					
	0–1,447 ppm	1,447–11,899 ppm	1,447–11,899 ppm	11,899–47,605 ppm	47,605–296,910 ppm	95,352–296,910 ppm
	Zakres stężeń benzenu					
	1,064–9,099 ppm	9,099–72,817 ppm	0–1,064 ppm	1,064–9,099 ppm	18,205 – 72,817 ppm	1,064 – 72,817 ppm
TGS 800	0,086	0,847	0,661	0,866	0,966	0,942
TGS 822	0,516	0,970	0,803	0,940	0,969	0,819
TGS 823	0,755	0,956	0,894	0,984	0,965	0,964
TGS 825	0,755	0,952	0,887	0,978	0,963	0,947
TGS 826	0,933	0,899	0,935	0,959	0,862	0,898
TGS 830	0,082	0,917	0,852	0,969	0,673	0,339
TGS 832	0,571	0,973	0,928	0,979	0,965	0,930
TGS 842	0,668	0,880	0,892	0,834	0,744	0,726
TGS 2180	0,325	0,863	0,471	0,730	0,874	0,740
TGS 2600	0,534	0,185	0,239	0,257	0,039	0,009
TGS 2602	0,501	0,645	0,501	0,438	0,818	0,680
TGS 2620	0,447	0,169	0,142	0,089	0,191	0,096
TGS 2104	0,448	0,440	0,263	0,072	0,840	0,715
TGS 2201-B1	0,502	0,342	0,050	0,286	0,746	0,445
TGS 2201-D1	0,482	0,591	0,426	0,119	0,273	0,178
TGS 2201-B2	0,472	0,194	0,060	0,233	0,426	0,147
TGS 2201-D2	0,468	0,548	0,433	0,140	0,301	0,220

^aPogrubieniem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Wpływ trybu pracy matrycy na liniowość zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów badanych mieszanin

Tworzenie modeli liniowych możliwe było nie tylko dla sygnałów pochodzących ze stanów ustalonych lub kwazi-ustalonych. W tabeli 8.5 przedstawiono współczynniki determina-

cji dla wybranych zakresów bardzo niskich oraz średnich stężeń toluenu, przy zawartości pary wodnej w zakresie 4–12 g/kg p.s., pozyskane dla kilku wybranych punktów czasowych: 120 s, 420 s, 630 s i 840 s ekspozycji.

Tabela 8.5. Współczynniki determinacji R^2 z wybranych punktów czasowych dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu w wybranych zakresach, przy zawartości pary wodnej w zakresie 4–12 g/kg p.s.^a

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres bardzo niskich stężeń toluenu: 0–1,447 ppm				Zakres średnich stężeń toluenu: 11,899–47,605 ppm			
	Punkt czasowy ekspozycji							
	120 s	420 s	630 s	840 s	120 s	420 s	630 s	840 s
TGS 800	0,730	0,609	0,681	0,679	0,781	0,833	0,726	0,713
TGS 822	0,895	0,582	0,794	0,796	0,781	0,934	0,733	0,736
TGS 823	0,947	0,726	0,896	0,900	0,871	0,964	0,851	0,854
TGS 825	0,927	0,720	0,856	0,865	0,868	0,970	0,823	0,827
TGS 826	0,664	0,835	0,579	0,613	0,714	0,939	0,668	0,693
TGS 830	0,756	0,837	0,672	0,690	0,757	0,849	0,754	0,761
TGS 832	0,769	0,525	0,710	0,742	0,826	0,879	0,786	0,802
TGS 842	0,628	0,762	0,662	0,678	0,722	0,908	0,741	0,738
TGS 2180	0,945	0,923	0,928	0,931	0,574	0,937	0,673	0,678
TGS 2600	0,371	0,518	0,861	0,887	0,110	0,105	0,366	0,419
TGS 2602	0,353	0,153	0,875	0,875	0,098	0,292	0,199	0,178
TGS 2620	0,607	0,687	0,567	0,564	0,607	0,790	0,746	0,738
TGS 2104	0,701	0,323	0,752	0,732	0,511	0,520	0,872	0,883
TGS 2201-B1	0,508	0,593	0,674	0,735	0,039	0,478	0,057	0,058
TGS 2201-D1	0,517	0,029	0,678	0,696	0,243	0,617	0,575	0,579
TGS 2201-B2	0,356	0,391	0,546	0,564	0,150	0,404	0,188	0,185
TGS 2201-D2	0,571	0,092	0,719	0,729	0,313	0,542	0,636	0,634

^aPogrubieniem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Generalnie w każdym etapie ekspozycji czujników istniała możliwość utworzenia liniowych odwzorowań parametrów sygnałów pomiarowych od rozpatrywanych LZO. Największymi możliwościami w tym zadaniu odznaczały się zazwyczaj czujniki serii TGS 800. Stwierdzono ponadto, że możliwości dopasowywania płaszczyzn liniowych do sygnałów pomiarowych zmieniały się w czasie procedury pomiarowej i zależały od warunków ekspozycji czujników. Przykładowo, jak wynika z tabeli 8.5, dla zakresu bardzo niskich stężeń, najlepsze rezultaty osiągnęto dla czujników TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 2180 w początkowych etapach ekspozycji (120 s) oraz w fazie zatrzymania przepływu (630 s, 840 s), a dla sensorów TGS 826, TGS 830 – pod koniec dynamicznej ekspozycji (420 s, w stanie ustalonym lub kwazi-ustalonym). Natomiast w przypadku zakresu średnich stężeń, wyraźnie lepsze wyniki dopasowania uzyskano w stanie ustalonym lub kwazi-ustalonym ekspozycji (420 s).

Wpływ dynamicznego trybu pracy widoczny był także w przypadku pomiarów benzenu w powietrzu o zawartości wilgoci 4–12 g/kg p.s. Jakość dopasowania modeli dla zakresów bardzo niskich oraz średnich stężeń, w wybranych punktach czasowych, przedstawiono

w tabeli 8.6. W przypadku bardzo małych stężeń benzenu, generalnie lepsze wyniki uzyskiwano w stanie ustalonym (420 s) lub w etapie zatrzymania przepływu (630 i 840 s). Dla średnich stężeń benzenu otrzymano najlepsze wyniki, gdy przepływ gazów przez komórki czujnikowe był zerowy (630 oraz 840 s).

Tabela 8.6. Współczynniki determinacji R^2 z wybranych punktów czasowych dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń benzenu w wybranych zakresach, przy zawartości pary wodnej w zakresie 4–12 g/kg p.s.^a

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres bardzo niskich stężeń benzenu: 0–1,064 ppm				Zakres średnich stężeń benzenu: 18,205 –72,817 ppm			
	Punkt czasowy ekspozycji							
	120 s	420 s	630 s	840 s	120 s	420 s	630 s	840 s
TGS 800	0,449	0,714	0,724	0,654	0,854	0,755	0,931	0,931
TGS 822	0,240	0,733	0,644	0,576	0,578	0,925	0,934	0,920
TGS 823	0,204	0,790	0,818	0,760	0,858	0,959	0,974	0,969
TGS 825	0,238	0,780	0,777	0,712	0,842	0,946	0,966	0,959
TGS 826	0,007	0,703	0,652	0,585	0,887	0,925	0,932	0,931
TGS 830	0,806	0,953	0,944	0,941	0,868	0,962	0,976	0,983
TGS 832	0,416	0,772	0,661	0,772	0,948	0,870	0,967	0,974
TGS 842	0,652	0,865	0,929	0,957	0,921	0,881	0,950	0,962
TGS 2180	0,965	0,897	0,962	0,975	0,959	0,893	0,970	0,975
TGS 2600	0,268	0,720	0,555	0,588	0,425	0,892	0,812	0,814
TGS 2602	0,172	0,361	0,145	0,118	0,146	0,094	0,260	0,238
TGS 2620	0,423	0,803	0,668	0,719	0,469	0,898	0,877	0,886
TGS 2104	0,577	0,773	0,685	0,735	0,855	0,811	0,889	0,899
TGS 2201-B1	0,009	0,006	0,068	0,083	0,057	0,186	0,008	0,002
TGS 2201-D1	0,359	0,647	0,444	0,532	0,708	0,771	0,760	0,786
TGS 2201-B2	0,319	0,744	0,496	0,571	0,008	0,465	0,007	0,010
TGS 2201-D2	0,350	0,622	0,395	0,466	0,671	0,725	0,729	0,770

^aPogrubieniem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Zmiany warunków ekspozycji czujników wpływały także na dopasowania modeli liniowych dla sygnałów pozyskanych w pomiarach mieszanin z dwoma lotnymi związkami organicznymi. Wartości współczynników determinacji dla dwóch wybranych przedziałów stężeń zestawiono w tabeli 8.7. W zakresie bardzo małych stężeń nie stwierdzono możliwości znaczącej poprawy dopasowania liniowych modeli – współczynniki determinacji dla wszystkich czujników były niższe od wartości 0,8. W przypadku średnich stężeń obu analizowanych LZO najlepsze rezultaty osiągnięto w stanie ustalonym lub kwazi-ustalonym (420 s), choć dla niektórych czujników (np. TGS 800) najwyższe wartości współczynnika R^2 uzyskano dla etapu zatrzymania przepływu gazów.

Tabela 8.7. Współczynniki determinacji R^2 z wybranych punktów czasowych dla liniowych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu i benzenu w wybranych zakresach^a

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres bardzo niskich stężeń toluenu: 0–1,447 ppm benzenu: 0–1,064 ppm				Zakres średnich stężeń toluenu: 11,899–47,605 ppm benzenu: 9,099–72,817 ppm			
	Punkt czasowy ekspozycji							
	120 s	420 s	630 s	840 s	120 s	420 s	630 s	840 s
TGS 800	0,103	0,121	0,191	0,193	0,908	0,910	0,976	0,967
TGS 822	0,024	0,014	0,074	0,111	0,942	0,960	0,961	0,961
TGS 823	0,018	0,082	0,239	0,281	0,954	0,967	0,963	0,957
TGS 825	0,075	0,089	0,239	0,263	0,946	0,962	0,959	0,956
TGS 826	0,438	0,724	0,728	0,731	0,883	0,917	0,913	0,911
TGS 830	0,264	0,074	0,165	0,246	0,895	0,910	0,865	0,827
TGS 832	0,088	0,226	0,408	0,415	0,968	0,977	0,968	0,962
TGS 842	0,475	0,533	0,512	0,338	0,723	0,789	0,772	0,720
TGS 2180	0,233	0,274	0,223	0,343	0,749	0,880	0,749	0,640
TGS 2600	0,543	0,532	0,558	0,577	0,521	0,556	0,582	0,594
TGS 2602	0,295	0,295	0,298	0,301	0,183	0,135	0,121	0,067
TGS 2620	0,479	0,484	0,554	0,613	0,408	0,545	0,603	0,672
TGS 2104	0,453	0,425	0,446	0,464	0,357	0,474	0,581	0,715
TGS 2201-B1	0,460	0,436	0,457	0,442	0,223	0,359	0,487	0,519
TGS 2201-D1	0,521	0,513	0,508	0,488	0,167	0,216	0,326	0,425
TGS 2201-B2	0,377	0,570	0,456	0,583	0,418	0,431	0,293	0,472
TGS 2201-D2	0,549	0,548	0,536	0,530	0,210	0,238	0,241	0,305

^aPogrubeńiem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

Wpływ technik korekty linii bazowej na liniowość zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów badanych mieszanin

Możliwość liniowego opisywania zależności parametrów sygnałów czujnikowych od stężeń badanych substancji sprawdzono również dla danych uzyskanych po korekcie linii bazowej. Sprawdzone warianty pokazały ogólną możliwość dopasowania funkcji liniowych do otrzymanych parametrów sygnałów pomiarowych pewnych czujników, choć wpływ konkretnej metody korekty był niejednoznaczny.

W pomiarach mieszanin toluenu w powietrzu o zawartości wilgoci w przedziale 4–12 g/kg p.s. (tabela 8.8) z całą pewnością ilorazowa metoda korekty linii bazowej dała niezadowalające rezultaty – dla żadnego czujnika nie osiągnięto dobrego dopasowania liniowych modeli (współczynniki determinacji miały wartość niższą niż 0,8). Z kolei w metodzie opartej na odejmowaniu linii bazowej od wartości parametrów sygnałów, dla niektórych sensorów osiągnięto w zasadzie lepsze efekty dopasowania omawianych modeli niż w przypadku „surowych” wartości parametrów sygnałów (por. tab. 8.1 oraz tab. 8.8 dla czujników TGS 823, TGS 842). Z drugiej strony, dla czujnika TGS 826, w zakresie bardzo małych stężeń odnotowano niewielką poprawę dopasowania modelu, a już dla stężeń powyżej 1,5 ppm zabiegi wykonywane na linii bazowej w znaczący sposób pogarszały jakość dopasowania.

Tabela 8.8. Współczynniki determinacji R^2 dla liniowych modeli zależności między parametrami sygnałów uzyskanymi po korekcie linii bazowej a stężeniami toluenu w wybranych zakresach, przy zawartości pary wodnej w zakresie 4–12 g/kg p.s.^a

Nazwa katalogowa czujnika	Różnicowa metoda korekty linii bazowej				Ilorazowa metoda korekty linii bazowej			
	Zakres bardzo niskich stężeń	Zakres niskich stężeń	Zakres średnich stężeń	Zakres wysokich stężeń	Zakres bardzo niskich stężeń	Zakres niskich stężeń	Zakres średnich stężeń	Zakres wysokich stężeń
	0–1,447 ppm	1,447–11,899 ppm	11,899–47,605 ppm	47,605–296,910 ppm	0–1,447 ppm	1,447–11,899 ppm	11,899–47,605 ppm	47,605–296,910 ppm
TGS 800	0,709	0,843	0,919	0,840	0,657	0,679	0,753	0,553
TGS 822	0,758	0,924	0,880	0,461	0,238	0,289	0,149	0,123
TGS 823	0,858	0,962	0,975	0,902	0,538	0,669	0,570	0,374
TGS 825	0,869	0,964	0,967	0,813	0,405	0,548	0,429	0,263
TGS 826	0,842	0,744	0,249	0,075	0,008	0,049	0,078	0,041
TGS 830	0,431	0,692	0,638	0,573	0,521	0,715	0,656	0,600
TGS 832	0,764	0,921	0,933	0,882	0,578	0,662	0,559	0,582
TGS 842	0,847	0,916	0,927	0,902	0,622	0,723	0,738	0,693
TGS 2180	0,888	0,915	0,912	0,924	0,469	0,078	0,112	0,097
TGS 2600	0,161	0,029	0,015	0,306	0,279	0,336	0,027	0,030
TGS 2602	0,137	0,131	0,424	0,509	0,501	0,658	0,484	0,489
TGS 2620	0,014	0,370	0,284	0,114	0,180	0,269	0,163	0,250
TGS 2104	0,166	0,076	0,306	0,590	0,576	0,554	0,369	0,438
TGS 2201-B1	0,704	0,726	0,390	0,385	0,286	0,099	0,127	0,272
TGS 2201-D1	0,252	0,156	0,372	0,331	0,423	0,303	0,081	0,230
TGS 2201-B2	0,608	0,620	0,402	0,313	0,110	0,295	0,128	0,279
TGS 2201-D2	0,267	0,130	0,339	0,323	0,325	0,181	0,084	0,204

^aPogrubeńiem wyróżniono współczynniki charakteryzujące dobre ($R^2 > 0,8$) i bardzo dobre ($R^2 > 0,9$) dopasowanie modeli

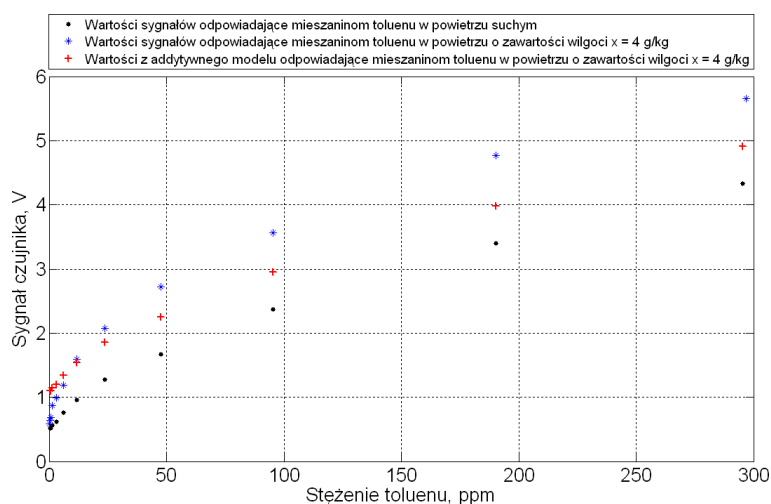
W przypadku mieszanin benzenu w powietrzu o zawartości wilgoci 4–12 g/kg p.s., gdy stężenia analitu były wyższe od 1 ppm, korekta linii bazowej powodowała nieznaczną poprawę dopasowania funkcji liniowych do parametrów sygnałów tylko kilku czujników i w większości przypadków otrzymano niższe wartości współczynnika determinacji niż dla danych niepodlegających tym zabiegom. Wyjątek stanowił jednakże czujnik TGS 2104. Z kolei w zakresie bardzo niskich stężeń benzenu, odjęcie linii bazowej poprawiło jakość dopasowania dla modelu TGS 826, a korekta ilorazowa okazała się skuteczna np. dla TGS 823 oraz TGS 824.

Wpływ korekty linii bazowej na liniowość zależności parametrów sygnałów od stężeń komponentów mieszanin był także niejasny dla przypadku mieszanin zawierających oba analizowane LZO. W rozpatrywanych przedziałach niskich i średnich stężeń obu związków, rezultaty osiągnięte po korekcie linii bazowej były w przeważającej części gorsze niż w przypadku braku korekty. Natomiast dla przedziału bardzo niskich stężeń, dla kilku czujników (TGS 822, TGS 823, TGS, 824, TGS 830, TGS 832, TGS 842) stwierdzono poprawę dopasowania modeli liniowych do parametrów sygnałów uzyskanych po korekcie (dowolną metodą) linii bazowej.

8.2.3. Addytywność sygnałów czujników

Addytywność w pomiarach toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Sprawdzono możliwość tworzenia modeli sygnałów czujnikowych dla mieszanin gazowych o różnej zawartości wilgoci za pomocą sumowania sygnałów pochodzących z pomiarów powietrza z pojedynczymi składnikami tych mieszanin. Przyjęto, że wartość sygnału uzyskanego, przykładowo, podczas pomiaru mieszaniny powietrza o zawartości wilgoci równej 4 g/kg p.s. i stężeniu toluenu równym 95,352 ppm powinna być równa sumie sygnałów uzyskanych z pomiarów: mieszaniny czystego powietrza o zawartości wilgoci 4 g/kg p.s. oraz mieszaniny suchego powietrza z toluenem o stężeniu 95,352 ppm. Wyniki przeprowadzonych pomiarów nie potwierdziły jednak możliwości sumowania sygnałów w badanym zakresie stężeń toluenu. Otrzymywane modele addytywne w znaczącym stopniu odbiegały od sygnałów pomiarowych uzyskanych dla mieszanin gazowych. Przykładowe rozbieżności przedstawiono na rysunku 8.15.

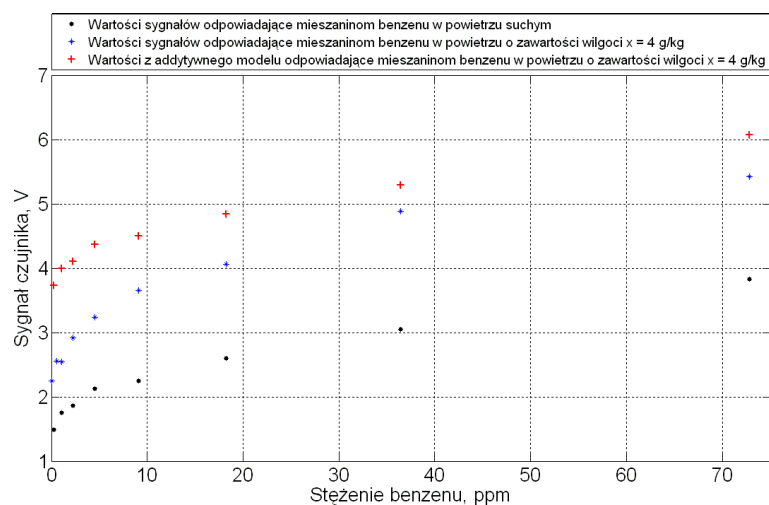


Rys. 8.15. Przykład rozbieżności pomiędzy wartościami sygnałów pochodzących z pomiarów mieszanin powietrza z toluenem a wartościami z modelu addytywnego dla czujnika TGS 823. Znaczniki (●) i (*) przedstawiają uśrednione wartości sygnałów zarejestrowane w 420 s ekspozycji

Addytywność w pomiarach benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Sprawdzono także możliwość tworzenia addytywnych modeli sygnałów czujnikowych dla mieszanin powietrza o różnej zawartości wilgoci z benzenem. Wyniki pomiarów nie potwierdziły możliwości prostego sumowania sygnałów w badanym zakresie stężeń benzenu. Otrzymywane modele addytywne w znaczącym stopniu odbiegały od sygnałów pomiarowych uży-

skanych dla mieszanin powietrza z benzenem i parą wodną. Przykładowe różnice ukazano na rysunku 8.16.



Rys. 8.16. Przykład rozbieżności pomiędzy wartościami sygnałów pochodzących z pomiarów mieszanin powietrza z benzenem a wartościami z modelu addytywnego dla czujnika TGS 832. Znaczniki (●) i (*) przedstawiają uśrednione wartości sygnałów zarejestrowane w 420 s ekspozycji

Addytywność w pomiarach LZO w obecności innych LZO

Nie stwierdzono możliwości prostego sumowania sygnałów czujnikowych w celu tworzenia modeli dla czujników ekspozowanych na mieszaniny gazowe zawierające kilka LZO. Podobnie jak w poprzednich wypadkach, otrzymywane modele addytywne w znaczącym stopniu odbiegają od rzeczywistych sygnałów pomiarowych.

Ze względu na formułowane w literaturze przedmiotu założenia o addytywności sygnałów w niskich zakresach stężeń LZO, sprawdzono efektywność takiego podejścia dla zakresu, w którym stężenie każdej z badanych substancji było niższe od 1,5 ppm. Podstawą do konstrukcji modeli były wyrażenia (8.5) i (8.6), dla których przyjęto wartość współczynnika przesunięcia b równą średniej z wartości sygnałów odpowiadających linii bazowej. Do wyznaczenia wartości współczynników kierunkowych równań a (charakteryzujących czułość na poszczególne komponenty mieszanin) posłużono się metodą regresji liniowej i oszacowano te parametry metodą najmniejszych kwadratów. Korzystając ze współczynników wyznaczonych dla pojedynczych substancji utworzono modele zależności sygnałów czujników od stężeń rozpatrywanych LZO występujących w mieszaninie (według zasady superpozycji liniowej – równanie (8.7)). Do oceny modeli posłużono się współczynnikami determinacji. Uzyskane wyniki (tabela 8.9) okazały się niesatysfakcjonujące. Dla większości badanych sensorów otrzymano ujemne wartości współczynnika determinacji. Sytuację taką

powodowały wartości sygnałów pochodzące z modeli, które w znacznym stopniu odbiegały od wartości uzyskanych empirycznie. Na tej podstawie stwierdzono brak możliwości liniowego składania sygnałów czujnikowych według zasady superpozycji liniowej.

Tabela 8.9. Współczynniki determinacji dla addytywnych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu i benzenu w zakresie bardzo niskich stężeń obu substancji

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres stężeń toluenu: 0–1,447 ppm benzenu: 0–1,064 ppm
TGS 800	-0,295
TGS 822	-0,669
TGS 823	-1,570
TGS 825	-1,393
TGS 826	-0,865
TGS 830	-2,058
TGS 832	-0,562
TGS 842	0,257
TGS 2180	-1,229
TGS 2600	-0,004
TGS 2602	-1,034
TGS 2620	0,004
TGS 2104	0,129
TGS 2201-B1	-0,063
TGS 2201-D1	-0,040
TGS 2201-B2	0,263
TGS 2201-D2	0,310

Wpływ trybu pracy matrycy na addytywność sygnałów czujnikowych

Rozważono możliwość liniowego składania sygnałów czujnikowych dla mieszanin zawierających benzen oraz toluen dla innych punktów czasowych procedury pomiarowej. Sprawdzane warianty nie potwierdziły efektywności modeli addytywnych. W analizowanych punktach czasowych trybu *stop-flow* (tabela 8.10) otrzymano bardzo małe lub ujemne wartości współczynnika determinacji. Rezultaty takie świadczyły o bardzo słabym dopasowaniu wartości sygnałów z modeli do rzeczywistych danych czujnikowych.

Wpływ technik korekty linii bazowej na addytywność sygnałów czujnikowych

Zabiegi wykonywane na linii bazowej nie umożliwiły liniowego składania sygnałów czujnikowych. Modele tworzone na podstawie parametrów sygnałów po korekcie linii bazowej były w ogólności słabo dopasowane do rzeczywistych danych pomiarowych (tabela 8.11). W żadnym przypadku nie otrzymano dobrego dopasowania modeli, a tylko dla jednego czujnika (TGS 842) otrzymane współczynniki R^2 były na poziomie 0,6.

Tabela 8.10. Współczynniki determinacji z wybranych punktów czasowych dla addytywnych modeli zależności sygnałów czujników od stężeń toluenu i benzenu w zakresie bardzo niskich stężeń obu substancji

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres stężeń toluenu: 0–1,447 ppm benzenu: 0–1,064 ppm			
	Punkt czasowy ekspozycji			
	120 s	420 s	630 s	840 s
TGS 800	-0,276	-0,295	-35,461	-33,132
TGS 822	-0,252	-0,669	-0,118	-0,701
TGS 823	-0,484	-1,570	0,201	-0,086
TGS 825	-0,330	-1,393	0,068	-1,161
TGS 826	-0,302	-0,865	-0,715	-0,295
TGS 830	-0,917	-2,058	-0,603	-0,572
TGS 832	-0,527	-0,562	-0,111	-4,764
TGS 842	0,163	0,257	0,440	-0,226
TGS 2180	-1,329	-1,229	-2,780	-10,588
TGS 2600	0,001	-0,004	0,397	0,404
TGS 2602	-0,997	-1,034	-0,890	-0,707
TGS 2620	0,085	0,004	0,499	0,321
TGS 2104	0,102	0,129	0,320	-0,065
TGS 2201-B1	-0,015	-0,063	-0,168	-0,267
TGS 2201-D1	-0,018	-0,040	-0,313	-0,430
TGS 2201-B2	0,266	0,263	0,172	-0,160
TGS 2201-D2	0,315	0,310	-0,144	-0,431

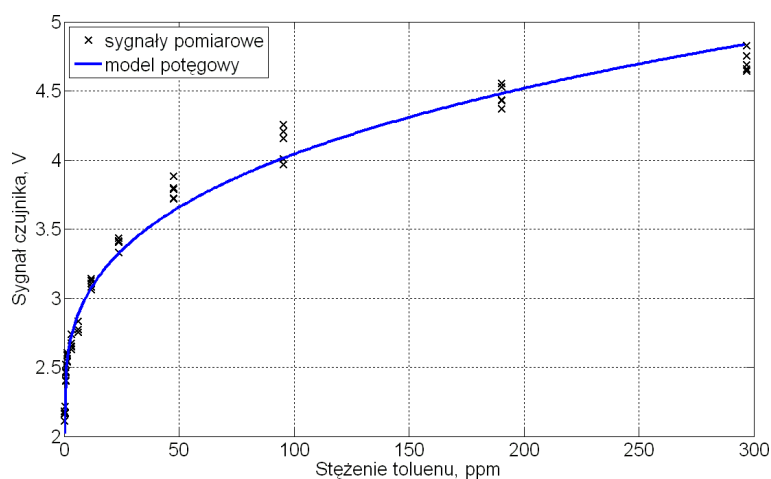
Tabela 8.11. Współczynniki determinacji dla addytywnych modeli utworzonych na podstawie parametrów sygnałów uzyskanych po korekcie linii bazowej

Nazwa katalogowa czujnika	Zakres stężeń toluenu: 0–1,447 ppm benzenu: 0–1,064 ppm	
	Różnicowa metoda korekty linii bazowej	Ilorazowa metoda korekty linii bazowej
TGS 800	-1,808	-2,360
TGS 822	-1,780	-0,717
TGS 823	-2,412	-1,407
TGS 825	-2,134	-1,004
TGS 826	-0,449	-0,242
TGS 830	0,526	0,586
TGS 832	-0,018	0,310
TGS 842	0,618	0,606
TGS 2180	-0,144	-0,217
TGS 2600	-0,195	-0,218
TGS 2602	-1,143	-0,769
TGS 2620	-1,738	-1,707
TGS 2104	0,010	0,014
TGS 2201-B1	-0,018	-0,023
TGS 2201-D1	-0,398	-0,382
TGS 2201-B2	-0,260	-0,308
TGS 2201-D2	-0,170	-0,160

8.2.4. Powtarzalność wskazań czujników

Powtarzalność wskazań w pomiarach toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

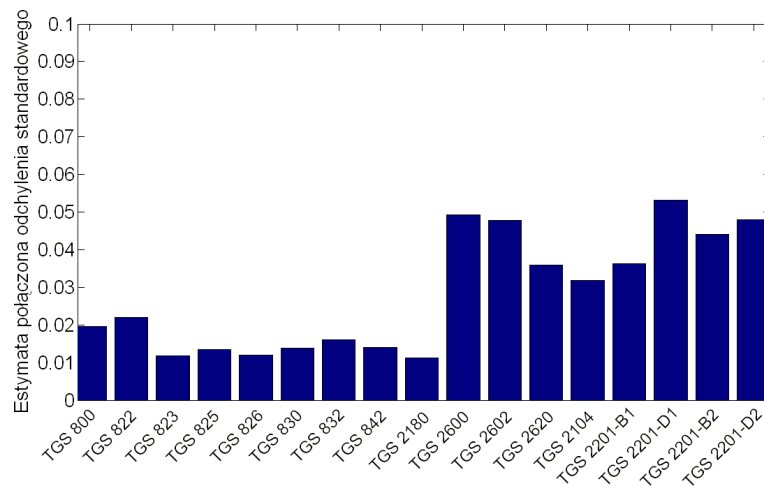
Wyniki przeprowadzonych pomiarów pokazały, że czujniki półprzewodnikowe wykazują pewien rozrzut sygnałów pomiarowych podczas ekspozycji na mieszaninę o ściśle określonym składzie. Rozproszenie parametrów sygnałów obserwowane było w szerokim zakresie stężeń toluenu. Na rysunku 8.17 przedstawiono przykładowy rozrzut wskazań dla czujnika TGS 842, eksponowanego na mieszaniny toluenu w powietrzu o zawartości wilgoci 10 g/kg p.s. Rozrzut wartości sygnałów pomiarowych posłużył do zbadania powtarzalności wskazań czujników półprzewodnikowych.



Rys. 8.17. Przykład rozrzutu wartości sygnałów pomiarowych dla czujnika TGS 842, eksponowanego na mieszaniny toluenu w powietrzu o zawartości wilgoci 10 g/kg p.s. Znaczniki (x) przedstawiają wartości sygnałów czujnikowych zarejestrowane w 420 s ekspozycji

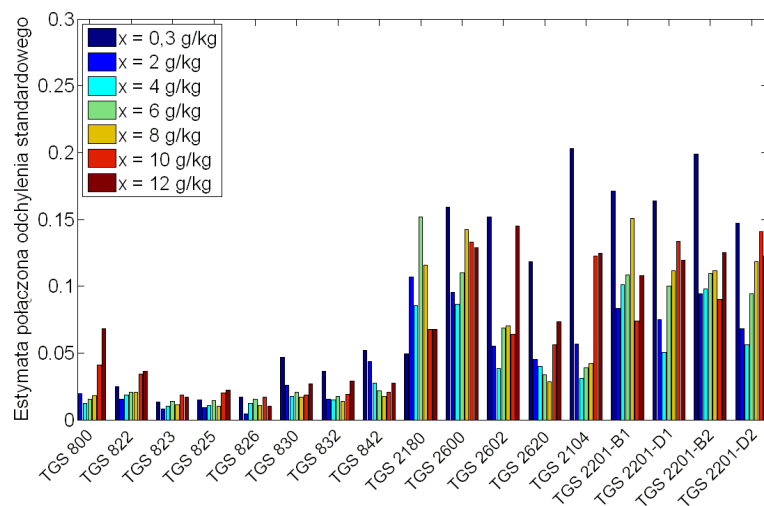
Bazując na wartościach estymat połączonych odchylenia standardowego dla parametrów sygnałów czujnikowych zarejestrowanych w czasie ekspozycji na mieszaniny z całego zakresu stężeń toluenu (0–296,91 ppm) i pary wodnej (0,3–12 g/kg p.s.) stwierdzono zróżnicowanie powtarzalności wskazań wśród badanych modeli czujników półprzewodnikowych (rysunek 8.18). Najlepszą powtarzalnością (najniższą wartością obliczanych estymat) charakteryzowały się kolejno czujniki: TGS 2180, TGS 823, TGS 826, TGS 825, TGS 830, TGS 842, TGS 832.

Dodatkowo stwierdzono, że zasadniczo lepszą powtarzalnością w pomiarach toluenu w szerokim zakresie stężeń przy różnej zawartości pary wodnej odznaczały się czujniki serii TGS 800. Dla urządzeń z drugiej z badanych serii zaobserwowano zdecydowanie większy rozrzut wskazań (oprócz modelu TGS 2180).



Rys. 8.18. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych eksponowanych na mieszaniny powietrza z toluenem w zakresie stężeń 0–296,91 ppm i parą wodną w zakresie zawartości wilgoci 0,3–12 g/kg p.s.

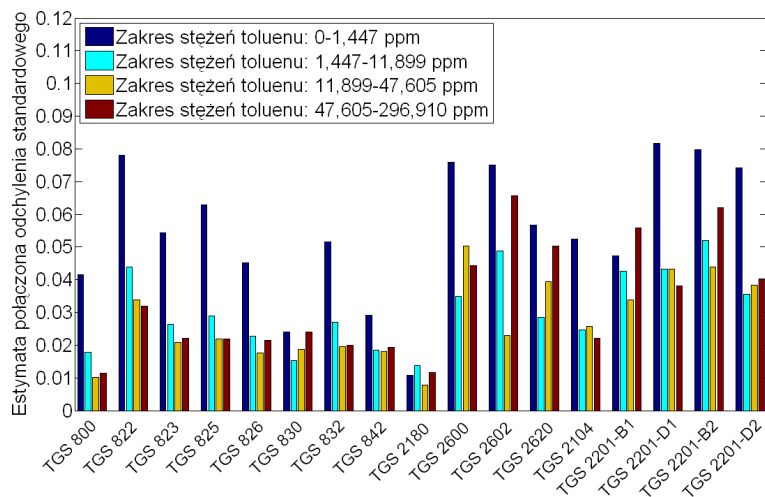
Rozpatrywano także wpływ interferentu (pary wodnej) na powtarzalność wskazań czujników. W tym celu wzięto pod uwagę wartości estymat odchylenia standardowego dla poszczególnych poziomów zawartości wilgoci (rysunek 8.19). Zauważono, że część badanej puli sensorów charakteryzowała się większą powtarzalnością wskazań w suchym powietrzu niż przy dużej zawartości wilgoci (TGS 800, TGS 822, TGS 2180). Jednak kilka czujników wykazało mniejszy rozrzut wskazań, gdy były eksponowane na mieszaniny wilgotne (m.in. TGS 830, TGS 832, TGS 842, TGS 2104, TGS 2620). Nie stwierdzono jednoznacznie, by zawartość pary wodnej wpływała na powtarzalność wskazań czujników.



Rys. 8.19. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych eksponowanych na mieszaniny powietrza z toluenem w zakresie stężeń 0–296,91 ppm dla różnych poziomów zawartości wilgoci (oznaczenie x w legendzie)

Zdecydowanie bardziej wyraźne różnice w powtarzalności wskazań czujników dostrzeżono przy rozważaniu różnych zakresów stężeń analitu (rysunek 8.20). Dla przeważającej części

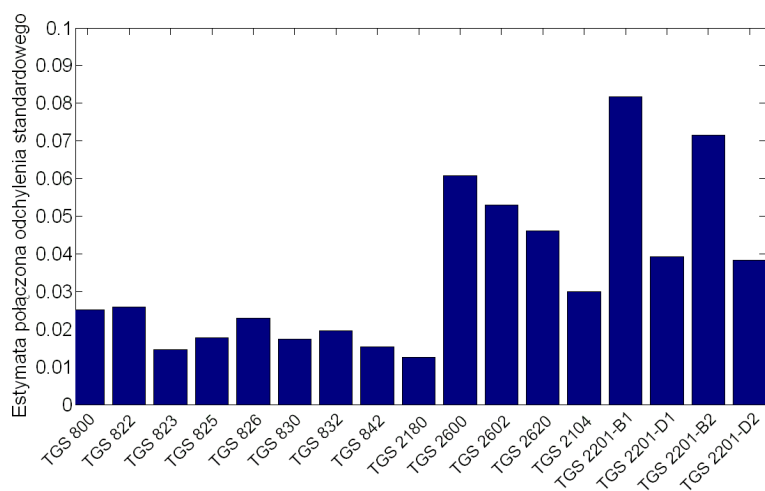
czujników największym rozrzutem wskazań odznaczał się zakres bardzo niskich stężeń toluenu (poniżej 1,5 ppm). Sytuacja ta była widoczna zarówno dla sensorów serii 800 jak i 2000. Stwierdzono, że duże rozproszenie sygnałów czujników w tym przedziale wpłynęło negatywnie na jakość dopasowania liniowych modeli, co było omawiane na podstawie wyników z tabeli 8.1.



Rys. 8.20. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych eksponowanych na mieszaniny powietrza z toluenem w różnych zakresach stężeń, przy zawartości wilgoci w zakresie 0,3–12 g/kg p.s.

Powtarzalność wskazań w pomiarach benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

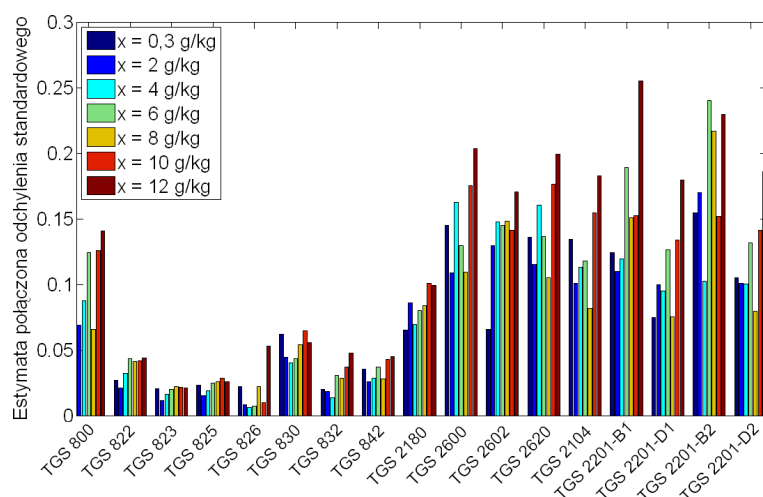
Zróznicowanie w powtarzalności wskazań czujników widoczne było również w przypadku mieszanin powietrza z benzenem – sytuację tę pokazano dla całego zakresu stężeń benzenu (0–72,817 ppm) i zawartości wilgoci (0,3–12 g/kg p.s.) na rysunku 8.21.



Rys. 8.21. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych eksponowanych na mieszaniny powietrza z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm i parą wodną w zakresie zawartości wilgoci 0,3–12 g/kg p.s.

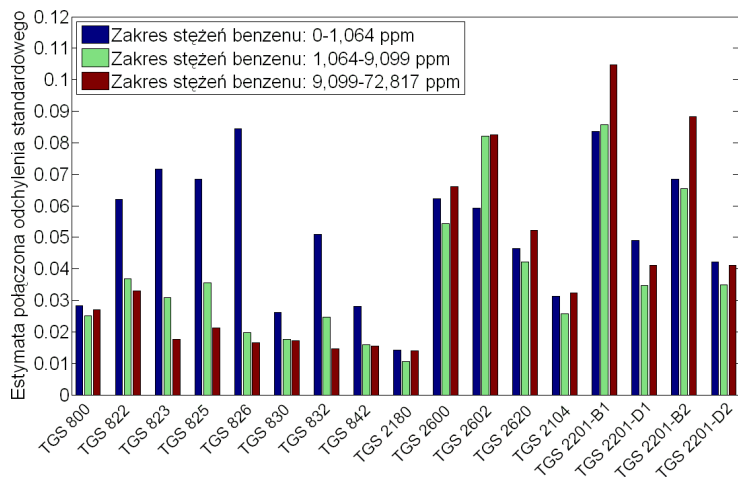
Jako czujniki o najlepszej powtarzalności wytypowano identyczny zbiór czujników, jak w przypadku mieszanin powietrza z toluenem, tj.: TGS 2180, TGS 823, TGS 842, TGS 830, TGS 825, TGS 832 oraz TGS 826. Ponadto potwierdzono, że zasadniczo czujniki z serii TGS 2000 odznaczały się większym rozrzutem wskazań w porównaniu z serią 800.

Wyniki pomiarów nie wykazały natomiast, by zawartość interferentu, jakim była para wodna, w wyraźny sposób wpływała na powtarzalność parametrów sygnałów czujnikowych (rysunek 8.22). Rozrzut wyników dla niektórych czujników (np. TGS 2602, TGS 800, TGS 822) był zasadniczo większy w pomiarach mieszanin powietrza wilgotnego. Wiele modeli (np. TGS 823, TGS 825, TGS 842, TGS 830) charakteryzowało się jednakże podobnym rozrzutem, niezależnym od zawartości wilgoci w badanych próbkach gazowych.



Rys. 8.22. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych ekspozycyjnych na mieszaniny powietrza z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm dla różnych poziomów zawartości wilgoci (oznaczenie x w legendzie)

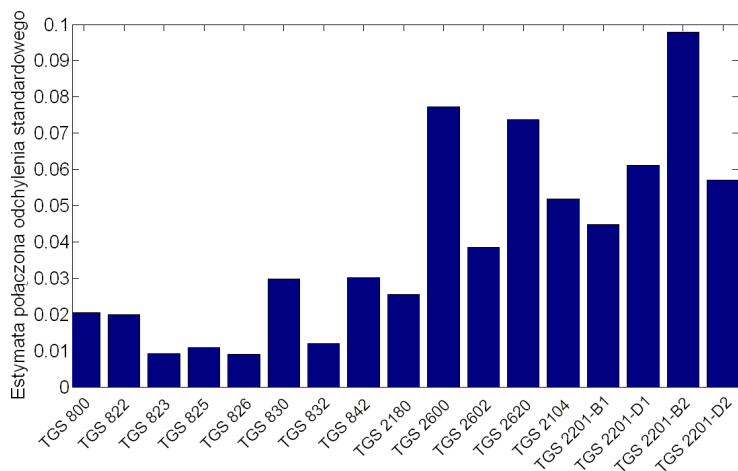
Na rysunku 8.23 przedstawiono wartości estymat wyliczonych na podstawie wskazań czujników zarejestrowanych podczas ekspozycji na mieszaniny powietrza z benzenem w trzech zakresach stężeń, dla całego przebadanego zakresu pary wodnej: 0,3–12 g/kg p.s. W pomiarach tych nie stwierdzono, by w zakresach bardzo niskich stężeń czujniki charakteryzowały się najmniejszą powtarzalnością wskazań. Jak wynika z rysunku 8.23 taka sytuacja widoczna była wyraźnie jedynie dla kilku sensorów serii 800 (TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 830, TGS 832, TGS 842). Pozostałe czujniki cechowały się podobną powtarzalnością dla wszystkich rozpatrywanych zakresów stężeń, choć niektóre modele (np. TGS 2201 z warstwą sensorową dedykowaną detekcji gazów spalinowych silników benzynowych) odznaczały się większym rozproszeniem wskazań dla stężeń benzenu większych od 10 ppm.



Rys. 8.23. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych ekspozycyjnych na mieszaniny powietrza z benzenem w różnych zakresach stężeń, przy zawartości wilgoci w zakresie 0,3–12 g/kg p.s.

Powtarzalność wskazań w pomiarach LZO w obecności innych LZO

Badania powtarzalności wskazań w czasie pomiarów mieszanin powietrza, w których jako anality i interferenty rozpatrywano lotne związki organiczne, wykazały zróżnicowanie w rozrzuć parametrów sygnałów wytypowanych czujników (rysunek 8.24).

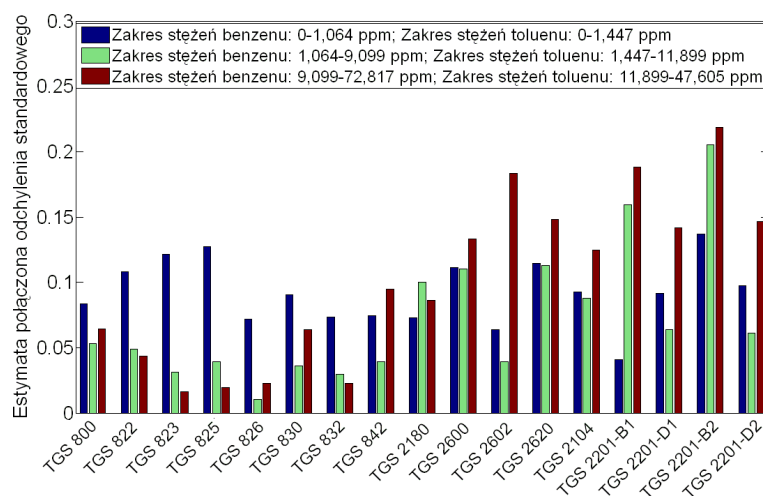


Rys. 8.24. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych ekspozycyjnych na mieszaniny powietrza z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm i toluenem w zakresie stężeń 0–296,910 ppm

W całym zakresie przebadanych stężeń (toluen: 0–296,910 ppm, benzen: 0–72,817 ppm) najlepszą powtarzalnością wykazały się sensory: TGS 826, TGS 823, TGS 825 i TGS 832. Inaczej niż w poprzednio analizowanych przypadkach, w tej grupie nie znalazły się modele TGS 830, TGS 842, TGS 2180. Generalnie jednak zauważalna była ponownie lepsza powtarzalność wskazań czujników TGS z serii 800, niż urządzeń z nowszej serii 2000.

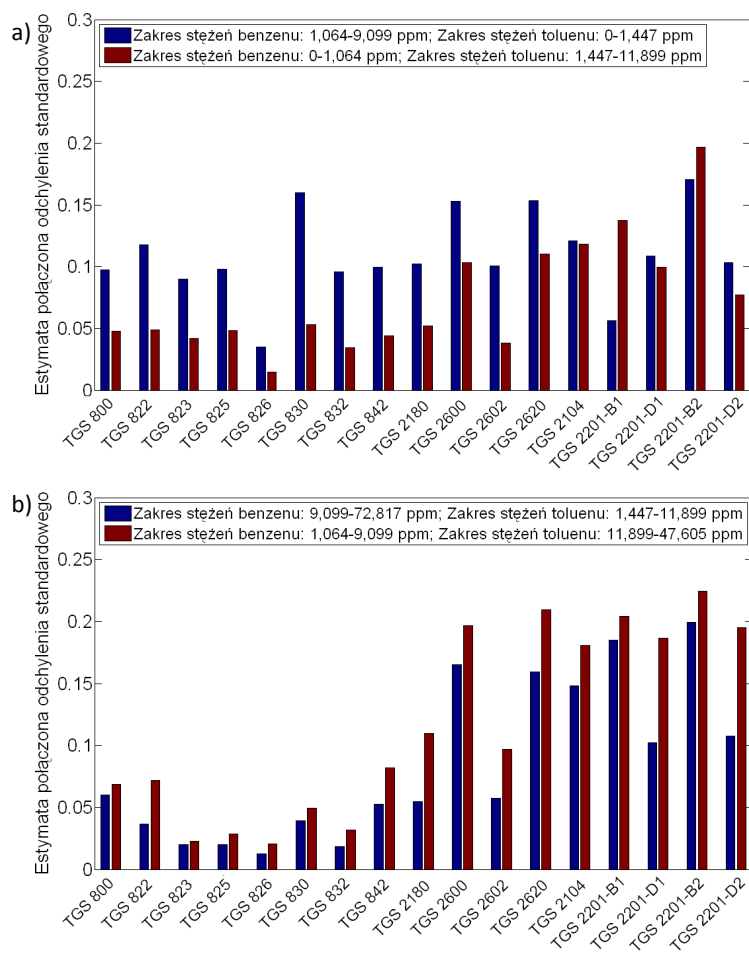
Powtarzalność wskazań czujników rozpatrzono także dla kilku zakresów stężeń badanych związków. W pierwszej kolejności pod uwagę wzięto przedziały, w których analizowane

związki występowały w podobnych zakresach stężeń, tj. stężeń bardzo niskich (od 0 ppm do ok. 1 ppm każdego LZO), niskich (od ok. 1 ppm do ok. 10 ppm) i średnich (od ok. 10 ppm do ok. 50 ppm lub 70 ppm). Różnice w powtarzalności wskazań czujników w wymienionych zakresach pokazano na rysunku 8.25. Każdy z przebadanych czujników charakteryzował się inną powtarzalnością wskazań w analizowanych przedziałach. Generalnie czujniki TGS serii 800 cechowały się największym rozrzutem w przedziale bardzo małych stężeń obu LZO (wyjątek stanowił TGS 842), natomiast większość modeli z serii 2000 wykazała gorszą powtarzalność wskazań dla zakresu średnich stężeń.



Rys. 8.25. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych eksponowanych na mieszaniny powietrza z benzenem i toluenem w podobnych zakresach stężeń obu substancji

Powtarzalność wskazań sprawdzono również w mieszaninach gazowych, w których jeden z analizowanych LZO był czynnikiem dominującym pod względem stężenia. W przypadku zakresu stężeń czynnika dominującego od ok. 1 ppm do ok. 10 ppm i czynnika zdominowanego poniżej ok. 1 ppm, zasadniczo mniejszą powtarzalność wskazań uzyskano, gdy mieszaniny zawierały więcej benzenu (rysunek 8.26a). Duży rozrzut sygnałów czujnikowych w tym przedziale stężeń wyjaśniał słabe dopasowania liniowych modeli, co opisano w rozdziale 8.2.2 (tabela 8.4). Odwrotną sytuację zauważono natomiast przy wyższych stężeniach badanych substancji (rysunek 8.26b). Gdy czynnik dominujący występował w stężeniach od ok. 10 ppm do 50 ppm lub 70 ppm, a czynnik zdominowany w zakresie od ok. 1 ppm do 10 ppm, większy rozrzut wskazań występował w mieszaninach zawierających większe stężenia toluenu.

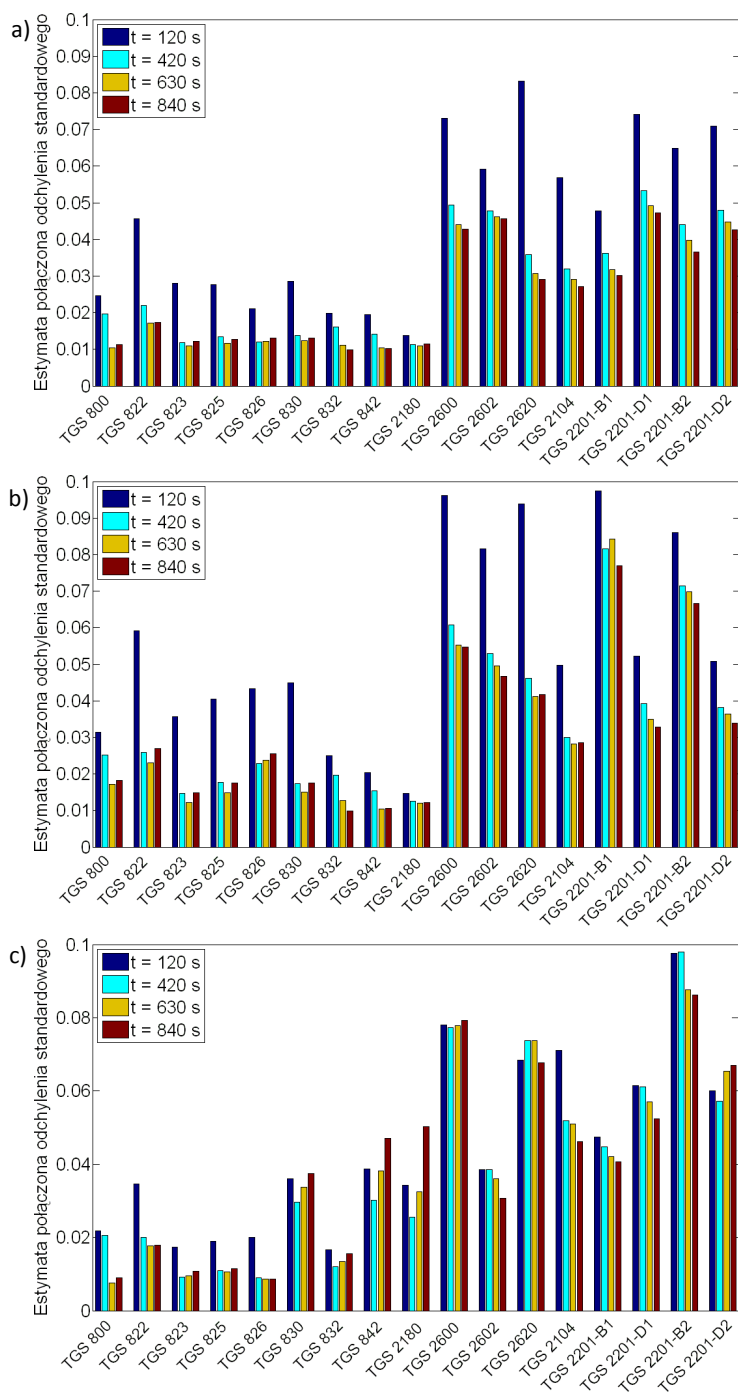


Rys. 8.26. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych ekspozycyjnych na mieszaniny powietrza z benzenem i toluenem w przedziałach stężeń, w których jeden ze składników dominował ilościowo

Wpływ trybu pracy matrycy na powtarzalność wskazań czujników

Powtarzalność wskazań czujników sprawdzono również w innych niż stan ustalony/kwazi-ustalony etapach ekspozycji próbek gazowych. Na rysunku 8.27 przedstawiono wartości estymat s_p dla czterech wybranych punktów czasowych przyjętej procedury pomiarowej, obliczonych dla wszystkich przebadanych mieszanin gazowych.

W przypadku mieszanin powietrza z toluenem i parą wodną (rys. 8.27a) stwierdzono, że wszystkie czujniki wykazywały największe rozproszenie wskazań w początkowym etapie ekspozycji (120 sekunda). Dla wielu modeli najlepszą powtarzalność osiągnięto z kolei w etapie zatrzymania przepływu gazów przez komórki pomiarowe (TGS 800, TGS 822, TGS 832, TGS 842, TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620, TGS 2104, TGS 2201). Dla pozostałych czujników nie stwierdzono wyraźnych różnic w powtarzalności w stanie ustalonym/kwazi-ustalonym i podczas zatrzymania przepływu.



Rys. 8.27. Powtarzalność wskazań wśród modeli czujników półprzewodnikowych eksponowanych na: a) mieszaniny powietrza z toluenem w zakresie stężeń 0–296,910 ppm i parą wodną w zakresie zawartości wilgoci 0,3–12 g/kg p.s., b) mieszaniny powietrza z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm i parą wodną w zakresie zawartości wilgoci 0,3–12 g/kg p.s., c) mieszaniny powietrza suchego z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm i toluenem w zakresie stężeń 0–296,910 ppm

W pomiarach mieszanin powietrza z benzenem i parą wodną czujniki wykazywały również najgorszą powtarzalność wskazań w początkowym etapie ekspozycji próbki (rys. 8.27b). Wartości estymat s_p obliczonych dla 120 sekundy były w wielu przypadkach znacząco większe niż dla pozostałych punktów czasowych. Zastosowanie dynamicznego trybu pracy i zmia-

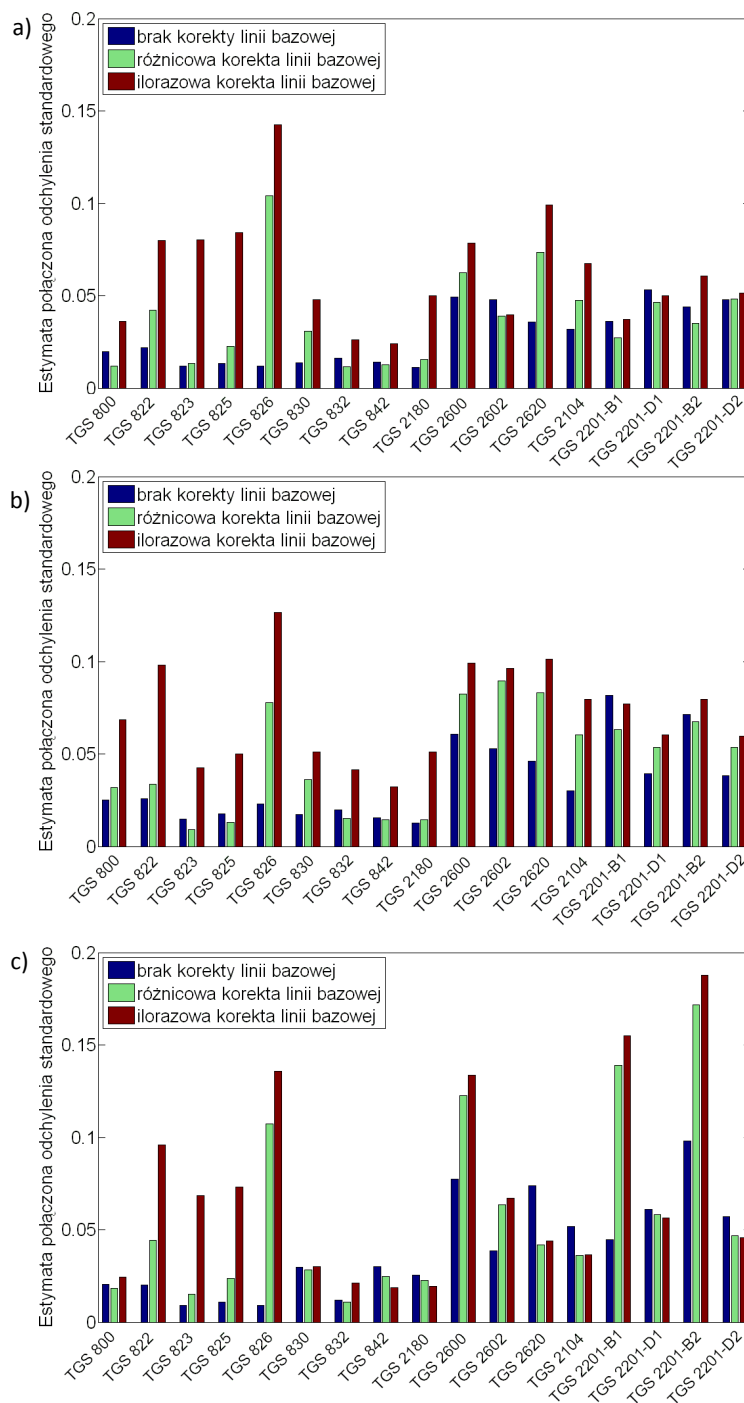
na warunków ekspozycji czujników poprzez zatrzymanie przepływu, wyraźnie wpłynęła na zmniejszenie rozrzutu wartości parametrów sygnałów dla czujników: TGS 800, TGS 832, TGS 842, TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620, TGS 2104, TGS 2201.

Największy rozrzut wskazań w początkowej fazie procedury pomiarowej nie był natomiast tak wyraźnie obserwowalny w pomiarach mieszanin zawierających oba rozpatrywane LZO (rys. 8.27c). Najgorszą powtarzalność sygnałów dla 120 sekundy zanotowano jedynie dla sensorów TGS 800, TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 2104. Wykorzystanie etapu zatrzymania przepływu spowodowało wzrost powtarzalności wskazań dla modeli: TGS 800, TGS 822, TGS 2602, TGS 2104 i TGS 2201 (oprócz elementu 2201-D2). Inne zachowanie niż w poprzednio rozważanych przypadkach mieszanin obserwowano z kolei dla: TGS 830, TGS 832, TGS 842, TGS 2180 i TGS 2201-D2. Wymienione czujniki miały większy rozrzut wskazań w etapie zatrzymania przepływu niż pod koniec dynamicznej ekspozycji próbki.

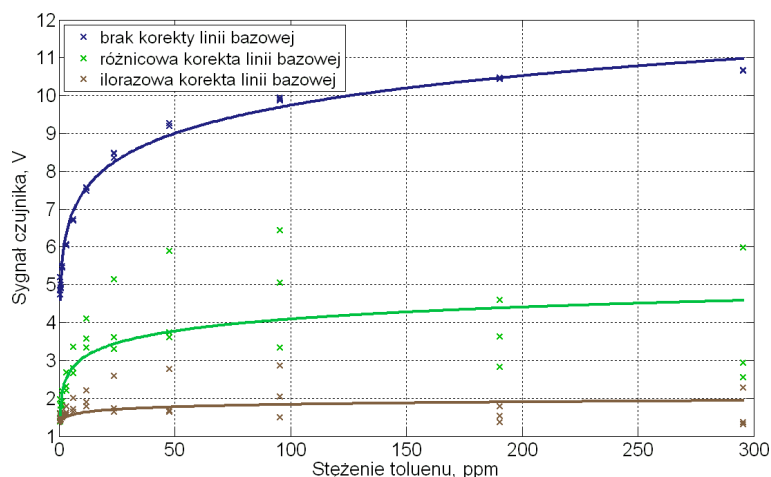
Wpływ technik korekty linii bazowej na powtarzalność wskazań czujników

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że operacja korekty linii bazowej ma znaczący wpływ na parametr powtarzalności wskazań czujników półprzewodnikowych. Biorąc pod uwagę dane z pomiarów mieszanin powietrza z toluenem i parą wodną (rys. 8.28a), benzenem i parą wodną (rys. 8.28b) oraz mieszanin powietrza suchego z obydwoma LZO (rys. 8.28c), dla większości sensorów operacja korekty linii bazowej zwiększała rozrzut parametrów sygnałów pomiarowych. Jak wynika z zestawień zamieszczonych na rysunku 8.28, ilorazowa korekta sygnałów najczęściej i w największym stopniu wpływała na wzrost rozproszenia wskazań czujnikowych. Również zabieg odejmowania linii bazowej od sygnałów wyjściowych czujników nie wpływał na ogół pozytywnie na parametry powtarzalności. Jako jeden z nielicznych wyjątków wymienić można czujnik TGS 832, dla którego estymaty s_p przyjmowały niższą wartość, gdy sygnały poddano korekcie różnicowej.

Stwierdzono ponadto, że korekta linii bazowej ma wpływ nie tylko na parametr powtarzalności wskazań czujnika, ale także zmienia w istotny sposób sam charakter pracy czujnika, tzn. zmienia charakter zależności między parametrami sygnału a wartościami stężeń komponentów mieszaniny. Zmiana taka przekłada się bezpośrednio na obserwowaną czułość czujnika. Najbardziej dobitnym tego przykładem są zależności pomiarowe sensora TGS 826, przedstawione na rysunku 8.29, które sporządzone zostały na podstawie parametrów uwzględniających korektę linii bazowej.



Rys. 8.28. Porównanie powtarzalności parametrów sygnałów, wyliczonych na podstawie różnych metod korekty linii bazowej, dla czujników półprzewodnikowych eksponowanych na: a) mieszaniny powietrza z toluenem w zakresie stężeń 0–296,910 ppm i parą wodną w zakresie zawartości wilgoci 0,3–12 g/kg p.s., b) mieszaniny powietrza z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm i parą wodną w zakresie zawartości wilgoci 0,3–12 g/kg p.s., c) mieszaniny powietrza suchego z benzenem w zakresie stężeń 0–72,817 ppm i toluenem w zakresie stężeń 0–296,910 ppm

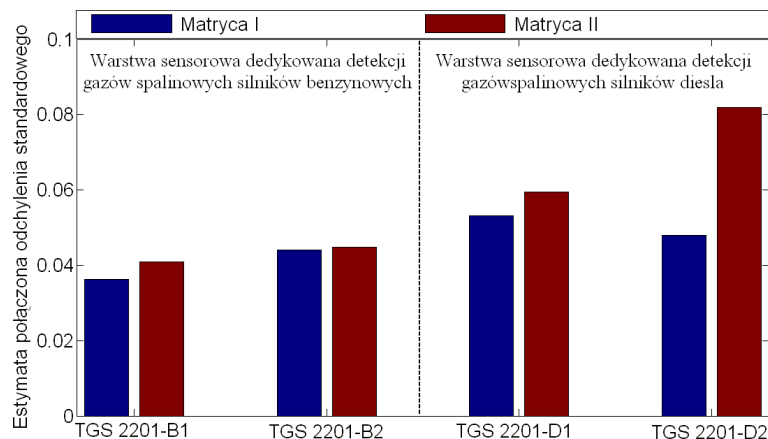


Rys. 8.29. Przykład rozrzutu wartości parametrów sygnałów pomiarowych oraz charakterystyk pomiarowych wyznaczonych na podstawie różnych metod korekty linii bazowej dla czujnika TGS 826 ekspozowanego na mieszaniny toluenu w suchym powietrzu. Znaczniki (x) przedstawiają wartości sygnałów czujnikowych zarejestrowane w 420 s ekspozycji

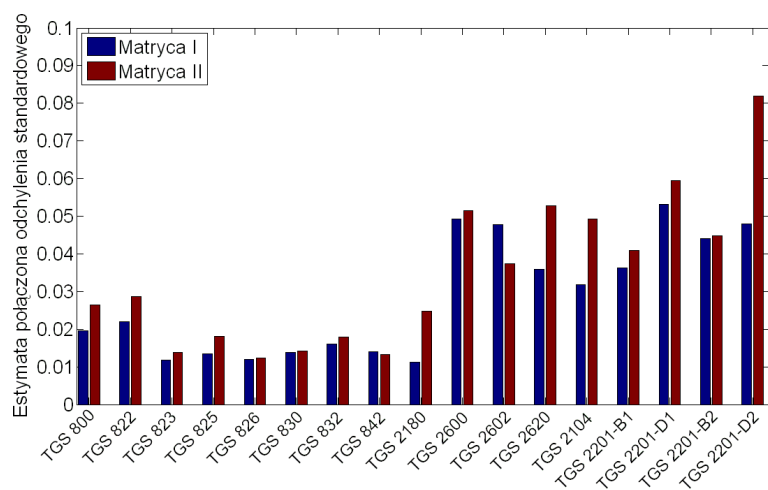
8.2.5. Powtarzalność wskazań i różnice w działaniu wśród egzemplarzy tego samego modelu czujnika

Określanie powtarzalności wskazań czujników półprzewodnikowych pozwoliło stwierdzić, że poszczególne egzemplarze tego samego modelu czujnika różnią się od siebie. Taka sytuacja widoczna była już w przypadku sensorów należących do jednej matrycy czujnikowej, mianowicie dla modelu TGS 2201 z dwoma niezależnymi elementami chemicznie czułymi. Różnice w rozrzucie wskazań pomiędzy elementami TGS 2201-B1 a TGS 2201-B2 oraz między TGS 2201-D1 a TGS 2201-D2 widoczne były dla wszystkich przebadanych mieszanin gazowych (np. rys. 8.18, 8.21, 8.24). Zróżnicowanie działania tych czujników było jednak bardziej widoczne przy porównywaniu parametrów powtarzalności czujników należących do dwóch, równoległe pracujących, matryc czujnikowych. Przykładowo, w pomiarach toluenu w mieszaninach powietrza o różnej wilgotności, największe różnice w wartościach estymat s_p zaobserwowano dla warstw dedykowanych detekcji gazów spalinowych silników diesla (TGS 2201-D1 i TGS 2201-D2 na rysunku 8.30).

Problem braku powtarzalności wskazań wśród egzemplarzy czujników dotyczył szerokiego grona modeli badanych czujników. Porównanie wskaźników rozrzutu parametrów sygnałów czujników dwóch matryc z pomiarów mieszanin powietrza z toluenem i parą wodną zamieszczono na rysunku 8.31. Pomijając opisane wcześniej czujniki TGS 2201, najbardziej widoczne w tym przypadku były różnice w działaniu czujników: TGS 800, TGS 822, TGS 825, TGS 2180, TGS 2602, TGS 2620 oraz TGS 2104.



Rys. 8.30. Różnice w powtarzalności wskazań między egzemplarzami czujnika TGS 2201, ekspozowanego na mieszaniny toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

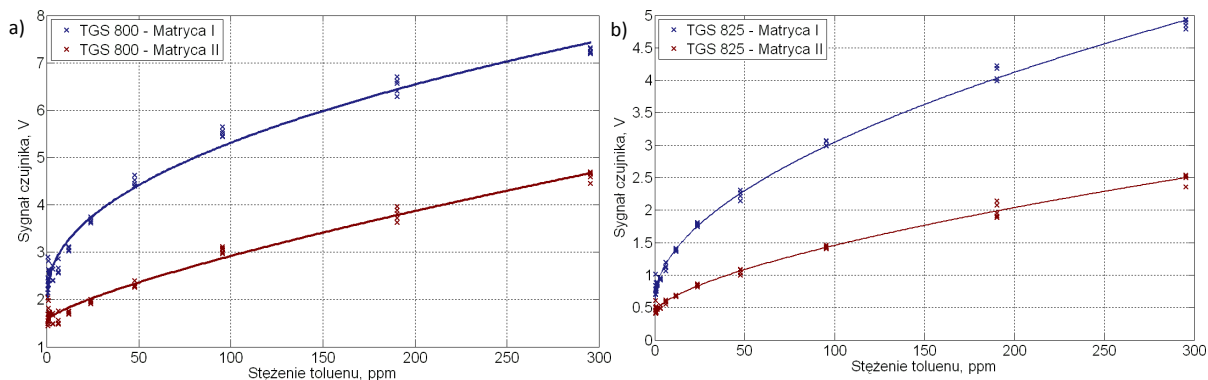


Rys. 8.31. Różnice w powtarzalności wskazań między egzemplarzami czujników z dwóch równolegle pracujących matryc czujnikowych, ekspozowanych na mieszaniny toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Stwierdzone różnice w powtarzalności wskazań między jednostkami tego samego modelu pozwoliły zwrócić uwagę na podstawowe charakterystyki działania poszczególnych czujników. Na rysunku 8.32 przedstawiono zależności parametrów sygnałów od stężeń toluenu dla dwóch wybranych modeli czujników z dwóch matryc pomiarowych. Wybrane zależności pokazują dobitnie, że poszczególne egzemplarze tego samego modelu czujnika mogą różnić się w znaczący sposób nie tylko rozrzutem wskazań, ale również samym charakterem pracy podczas oznaczania mieszanin gazowych. W obu przedstawionych przypadkach czujniki pracujące jednocześnie w dwóch matrycach wykazywały odmienną czułość i nawet inny charakter zależności pomiędzy parametrami sygnałów a stężeniami komponentów próbek.

Różnice w działaniu egzemplarzy jednego modelu widoczne były w pomiarach dla wszystkich analizowanych mieszanin gazowych, dla wszystkich etapów przyjętej procedury. Brak powtarzalności otrzymywanych sygnałów dotyczył przeważającej części badanych mo-

deli sensorów, choć należy zaznaczyć, że niektóre z nich cechowały się bardzo dobrą powtarzalnością działania wśród poszczególnych egzemplarzy (np. TGS 826).



Rys. 8.32. Przykłady różnic w działaniu egzemplarzy tego samego modelu czujnika: a) TGS 800, b) TGS 825, eksponowanych na mieszaniny toluenu w suchym powietrzu

8.3. Czynniki wpływające na błędy pomiarowe

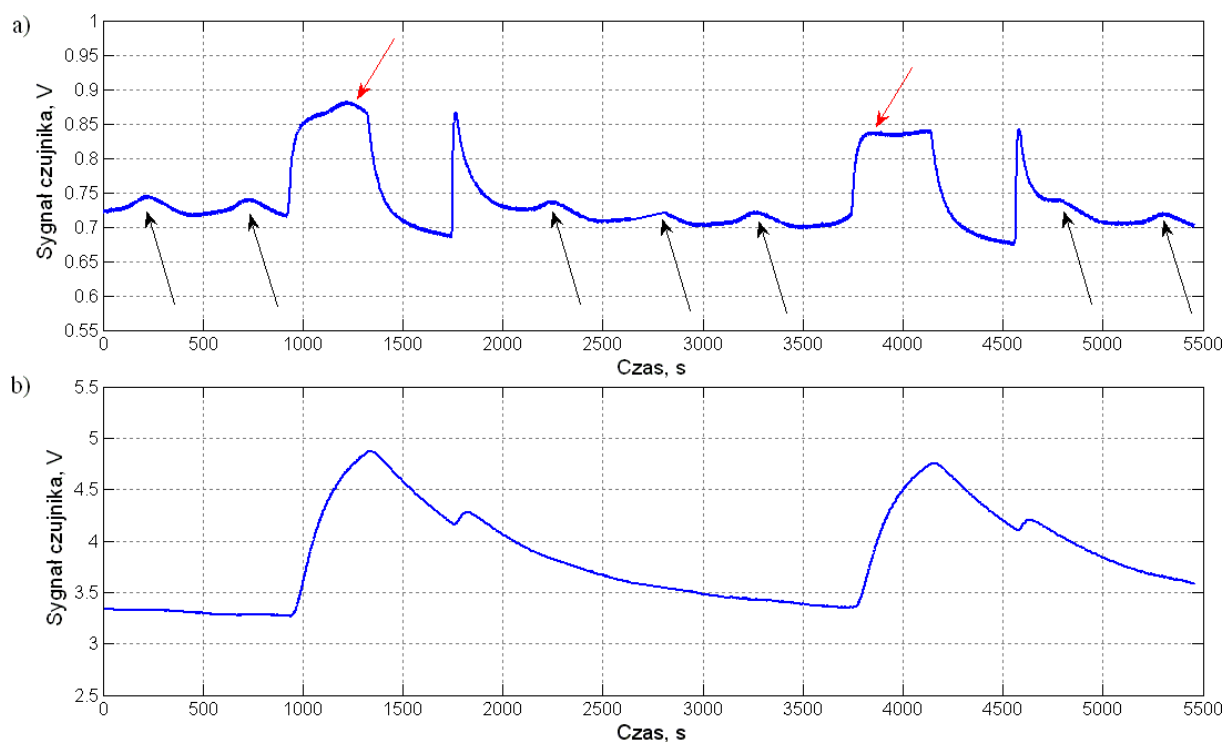
8.3.1. Wpływ pracy urządzenia pneumatycznego na stabilność sygnałów czujnikowych

Za jedną z możliwych przyczyn rozrzutu wskazań czujników uznano pulsacje ciśnienia w przewodach przesyłowych gazów, wywoływane przez sprężarkę. Stwierdzono, że w pracy wykorzystywanej sprężarki tłokowej występowało okresowe (co ok. 8–10 minut) włączanie silnika i napełnianie zbiornika buforowego. Zmiany ciśnienia zauważalne na manometrze reduktora, umieszczonego przez zestawem filtrów, wynosiły w tym okresie maksymalnie 0,2–0,3 bar. W tym czasie nie zauważono znaczących zmian natężenia przepływu gazów na rotametrah. Maksymalne wahania, możliwe do odczytania z podziałki manometru, wynosiły 0,01 dm³/min, czyli 1 % założonego strumienia.

W rejestrowanych sygnałach czujnikowych obserwowano natomiast chwilowy wzrost ich wartości, występujący z częstotliwością podobną do częstotliwości włączeń układu sprężającego. Przykład takich zaburzeń przedstawiono na rysunku 8.33. Niestabilność sygnału widoczna była najwyraźniej podczas płukania komórek czujnikowych powietrzem zerowym (czarne strzałki na rys 8.33a). Jednak chwilowy wzrost sygnału obserwowano także w etapach ekspozycji na mieszaniny wzorcowe (czerwone strzałki na rys 8.33a). Występowanie takich skoków wpłynęło z całą pewnością na powtarzalność sygnałów czujnikowych w rozpatrywanych momentach czasowych.

Omawiany problem był dostrzegalny zwłaszcza w przypadku pomiarów niewielkich stężeń gazów, gdy sygnały wyjściowe czujników miały małe wartości. Takie zachowanie było nato-

miast mniej widoczne, gdy sygnały czujnikowe były stosunkowo wysokie. Jako przykład podać można sensor TGS 826 – pomimo braku stabilności linii bazowej (występowania chwilowych przyrostów sygnału podczas płukania), w pomiarach już bardzo niskich stężeń LZO nie zaobserwowano znaczących zmian przebiegu sygnału czujnikowego (rys 8.33b).



Rys. 8.33. Przebieg sygnałów wyjściowych czujników: a) TGS 842, b) TGS 826, w czasie kolejnych pomiarów mieszaniny powietrza suchego z toluenem o stężeniu 0,354 ppm. Strzałkami zaznaczono momenty wzrostu sygnału czujnikowego czujnika TGS 842 związane z pulsacją ciśnienia w przewodach przesyłowych gazów

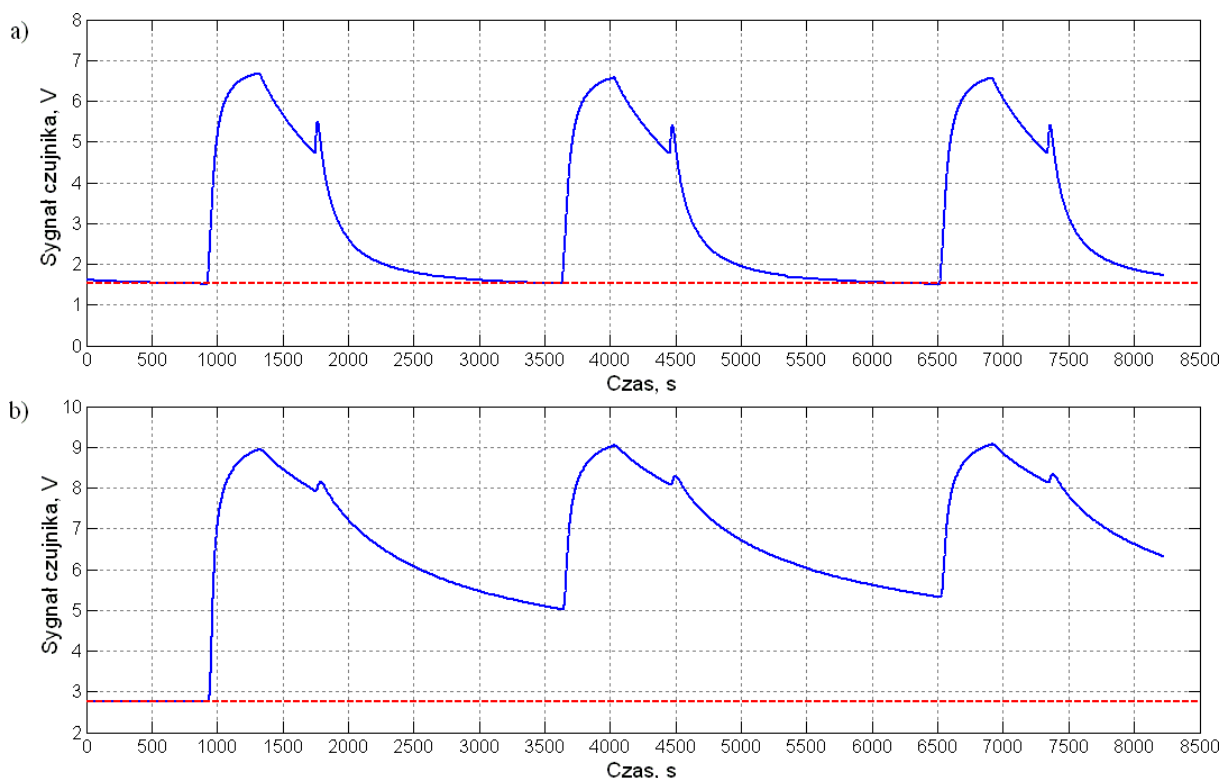
8.3.2. Wpływ krótkookresowego dryftu sygnałów elektrycznych na parametry powtarzalności wskazań czujników

Jedną z możliwych przyczyn rozrzutu wskazań czujnika półprzewodnikowego może być brak pełnej regeneracji takiego urządzenia po ekspozycji na kolejne mieszaniny gazowe. W takim wypadku niepełna desorpcja produktów reakcji, zachodzących na elemencie chemicznie czułym, może skutkować zmianą położenia linii bazowej, zmianą szybkości odpowiedzi oraz czułości sensora, co w ostateczności może mieć wpływ na wyniki wykonywanych oznaczeń. Zjawiska takie związane są często z krótkookresowym dryftem sygnałów i tzw. efektem pamięci.

W pomiarach przeprowadzonych według przyjętej procedury pomiarowej czas pomiędzy końcem statycznej ekspozycji czujnika na badaną mieszaninę (końcem etapu zatrzymania przepływu) a początkiem dynamicznej ekspozycji na kolejną mieszaninę (wpuszczeniem kolejnej mieszaniny do komórek przepływowych) wynosił minimalnie 30 minut. Wyniki pomia-

rów pokazały, że dla wielu czujników czas ten był niewystarczający do zregenerowania warstw sensorowych.

Na rysunku 8.34a zamieszczono przebieg sygnałów pomiarowych czujnika TGS 832 w czasie trzech kolejnych pomiarów określonej mieszaniny gazowej. W tym wypadku czas płukania czujnika pozwalał na jego regenerację – wartość sygnału odpowiadająca linii bazowej była praktycznie taka sama przed każdym pomiarem. Odmianą sytuację zaobserwowano z kolei dla czujnika TGS 826 (rys. 8.34b) – wartość sygnału przyjęta za linię bazową w znaczący sposób zmieniała się w czasie pomiarów. Co istotne, nie zaobserwowano przy tym tak dużego wzrostu wartości sygnałów w analizowanych punktach czasowych (np. w końcowym etapie dynamicznej ekspozycji czujnika na mieszaninę). Rejestrowane wartości sygnałów były w dużym stopniu powtarzalne. Nie stwierdzono zatem, by zmiana położenia linii bazowej po ekspozycji na mieszaninę gazową wpływała na rozrzut zarejestrowanych wartości sygnałów w rozpatrywanych momentach czasowych.



Rys. 8.34. Przebieg sygnałów wyjściowych czujników: a) TGS 832, b) TGS 826, w czasie kolejnych pomiarów mieszaniny powietrza o zawartości wilgoci 8 g/kg p.s. z toluenem o stężeniu 47,605 ppm. Czerwoną linią kreskową zaznaczono wartość sygnału odpowiadającą linii bazowej przed pierwszym pomiarem

Omówione zachowanie tłumaczy natomiast duży rozrzut wartości sygnałów po korekcie linii bazowej. Mała powtarzalność tak określonych sygnałów była widoczna dla wielu czujników. Największe różnice pomiędzy rozrzutem sygnałów „surowych” a sygnałów poddanych

korekcie zaobserwowano dla wspomnianego już czujnika TGS 826; niewielkie z kolei dla czujnika TGS 832 (rozdział 8.2.4, rysunek 8.28).

Zdolność regeneracji czujników w założonym czasie płukania, pomiędzy kolejnymi ekspozycjami, zmieniała się w zależności od stężeń komponentów badanych mieszanin. W przypadku małej zawartości substancji wpływających na sygnały czujników, zaobserwowano możliwość szybszego powrotu sygnału do stanu przed ekspozycją. Po pomiarach mieszanin powietrza zawierających duże stężenia analitów i interferentów sygnały traktowane jako linia bazowa cechowały się mniejszą powtarzalnością.

8.3.3. Weryfikacja działania generatora gazów wzorcowych

Za jedną z możliwych przyczyn rozrzutu wskazań czujników uznano zmiany składu ilościowego mieszanin gazowych wytwarzanych metodą permeacyjną w generatorze KIN-TEK. Do zweryfikowania działania generatora gazów wzorcowych wykorzystano przenośny detektor fotojonizacyjny (PID) PhoCheck TIGER firmy Ion Science. Urządzenie kalibrowane było fabrycznie mieszaninami powietrza syntetycznego z izobutylenem. Zakres pomiarowy deklarowany przez producenta wynosił 1 ppb – 10000 ppm, a niedokładność wskazań określono na poziomie $\pm 5\%$ w.m. ± 1 cyfra. W pamięci urządzenia znajdowała się biblioteka współczynników korekcyjnych, umożliwiających określenie stężeń substancji innych niż gaz kalibracyjny. Ze względu na nieselektywną zasadę działania detektora PID, sprawdzenia składu ilościowego dokonywano jedynie dla mieszanin zawierających pojedynczy lotny związek organiczny.

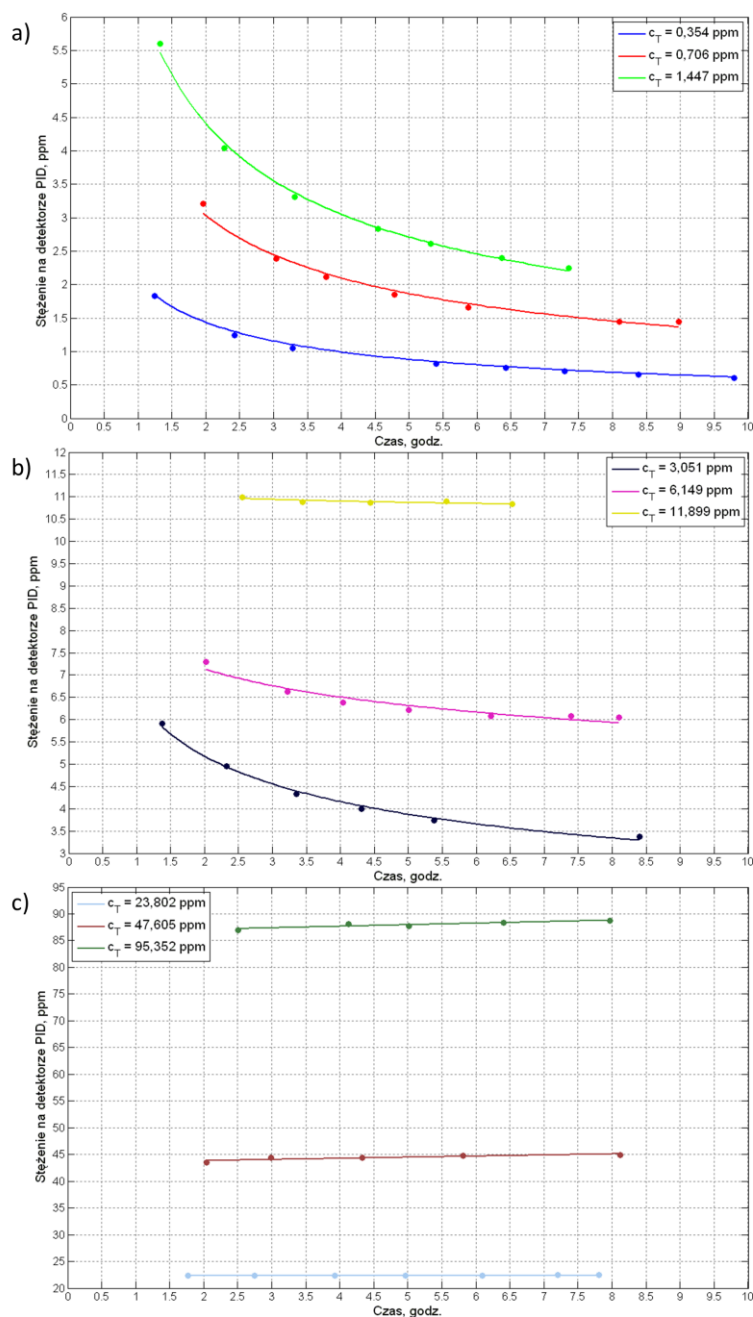
Podczas procedury sprawdzającej, otwór wlotowy miernika podłączano do trójnika zamontowanego za generatorem KIN-TEK (element T3 na rys. 7.3.). Wewnętrzna mikropompka miernika PID zasysała część strumienia gazu wytworzonego w generatorze. Zmierzone wartości stężeń LZO (po zastosowaniu współczynnika korekcyjnego) rejestrowane były w pamięci urządzenia.

Weryfikację składu mieszanin wykonano dla kilku poziomów stężeń wybranego LZO (toluenu), po umieszczeniu odpowiedniej rurki permeacyjnej w termostatowanym piecyku modułu generatora. Próbkę pobierano w wybranych momentach czasu, który liczono od chwili osiągnięcia przez piecyk określonej temperatury pracy. Pobieranie próbek i akwizycja danych trwała od 10 do 20 minut – do analizy wykorzystano dane zarejestrowane w ostatniej sekundzie takiego pomiaru.

Ze względu na fakt kalibrowania detektora PID na gaz inny niż oznaczany oraz brak informacji o niedokładności pomiaru po zastosowaniu współczynnika korekcyjnego, w bada-

niach skupiono się na charakterze zmian składu tworzonych mieszanin, a nie na samych wartościach wykrywanych stężeń.

Na podstawie zebranych danych sporządzono zależności generowanych stężeń od czasu pracy generatora. Wyniki weryfikacji dla trzech przedziałów stężeń przedstawiono na rysunku 8.35.



Rys. 8.35. Wyniki weryfikacji działania generatora gazów wzorcowych. Zmiany: a) bardzo niskich, b) niskich, c) średnich i wysokich stężeń toluenu w czasie pracy generatora

Jak wynika z przedstawionych zależności, sugerowany przez producenta generatora, minimalny czas oczekiwania na stworzenie stabilnej mieszaniny wzorcowej (od 2 do 4 godzin)

był niewystarczający. Problem ten był dostrzegalny szczególnie dla stężeń niższych od ok. 3 ppm (rys. 8.35a i 8.35b). Wykrywane w tym przedziale czasowym stężenia toluenu w znacznym stopniu odbiegały od stężeń zarejestrowanych w późniejszym czasie. Hipotetyczny czas oczekiwania na wygenerowanie stabilnej mieszanki wynosił w takim wypadku ok. 9–10 godzin. Taki czas oczekiwania był niemożliwy do zrealizowania w warunkach prowadzonych badań.

W przypadku stężeń wyższych od ok. 10 ppm (rys. 8.35b i 8.35c), czas stabilizacji układu był znacznie krótszy. Stężenia zmierzone detektorem PID już w przedziale 3–4 godzin były w zadowalającym stopniu powtarzalne.

W przeprowadzonych pomiarach, najmniejszą powtarzalność wskazań czujników obserwowano najczęściej w zakresach bardzo niskich stężeń (rozdział 8.2.4: rys. 8.20, 8.23). Stwierdzono, że różnice w składzie wytwarzanych mieszanek z całą pewnością wpłynęły na rozrzut sygnałów czujnikowych.

8.4. Podsumowanie pomiarów

Przeprowadzone badania potwierdziły nieselektywność czujników półprzewodnikowych – urządzenia te reagowały na substancje spoza zakresu ich przeznaczenia, określonego przez producenta. Cecha ta umożliwiła tym samym pomiary wybranych lotnych związków organicznych: toluenu i benzenu. Wyniki przedstawione w rozdziale 8.2.1 uwydatniły natomiast problem wpływu interferentów na sygnały czujnikowe w pomiarach lotnych związków organicznych.

Jako najważniejszy interferent, występujący w próbkach środowiskowych, uznano parę wodną. Stwierdzono, że obecność tego czynnika w oznaczanej mieszaninie gazowej powodowała znaczącą zmianę sygnałów czujnikowych. Zasadniczo, wraz ze wzrostem zawartości wilgoci w mieszaninach powietrza obserwowano wzrost sygnałów czujnikowych. Uzyskanie wiarygodnych informacji o stężeniu analitu z sygnału pojedynczego czujnika było wobec tego niemożliwe. Obserwowane zachowanie wykazało, że oznaczanie lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów jest w niewielkim stopniu selektywne w obecności pary wodnej.

Podobne wnioski wyciągnięto z pomiarów mieszanin powietrza, w których lotne związki organiczne traktowano zarówno jako anality, jak i interferenty. Wzrost stężenia interferentu powodował generalnie zwiększanie sygnału wyjściowego czujnika podczas pomiaru analitu w takiej mieszaninie. Pokazano zatem, że selektywne oznaczanie lotnych związków orga-

nicznych w obecności innych substancji z tej grupy jest niemożliwe za pomocą półprzewodnikowych czujników gazów.

Wyniki przedstawione w rozdziale 8.2.2 wskazały z kolei na nieliniowy charakter zależności sygnałów pomiarowych czujników od stężeń analitów. Problem ten dotyczył szerokich zakresów stężeń badanych substancji. Ponadto brakiem liniowości cechowały się także zależności sygnałów od zawartości interferentów w badanych mieszaninach. W ogólności, zaprezentowane przykłady ukazały zdecydowanie nieliniowy charakter zależności sygnałów czujników półprzewodnikowych od składników próbek, wpływających na odpowiedź czujników.

Pomimo przedstawionego problemu ogólnej nieliniowości charakterystyk pomiarowych, stwierdzono występowanie liniowości w pewnych podzakresach stężeń komponentów mieszanin. W wytypowanych przedziałach zawartości rozpatrywanych substancji wykazano możliwość dobrego dopasowania liniowych modeli do danych pomiarowych.

Nie stwierdzono natomiast efektywności sumowania sygnałów czujnikowych generowanych przez substancje tworzące mieszaninę gazów (rozdział 8.2.3). Również modele oparte na liniowym składaniu sygnałów w zakresach bardzo niskich stężeń LZO (według zasady superpozycji) nie odzwierciedlały w dostatecznym stopniu danych pomiarowych.

Przeprowadzone pomiary pozwoliły zwrócić uwagę także na powtarzalność wskazań czujników rezystancyjnych (rozdział 8.2.4). Uznano, że rozproszenie wskazań z całą pewnością wpłynęło na jakość dopasowania modeli liniowych. Najbardziej niezadowolające wyniki otrzymano w zakresach bardzo niskich stężeń LZO. Ustalono, że duży wpływ na otrzymane rezultaty miała niepoprawna praca generatora gazów wzorcowych (rozdział 8.3.3), jak również zaburzenia wynikające z pracy układu tłoczącego powietrze (rozdział 8.3.1).

Niezależnie od zauważonych problemów pomiarowych stwierdzono, że poszczególne modele czujników różniły się rozrzutem sygnałów wyjściowych. Co więcej, poszczególne egzemplarze tego samego modelu cechowały się różną powtarzalnością, a nawet zdecydowanie odmiennym charakterem zależności między sygnałami a stężeniami komponentów mieszanin. Przedstawiono zatem problem braku powtarzalności wykonania i powtarzalności działania czujników półprzewodnikowych.

Z danych pomiarowych wynikało ponadto, że czujniki Figaro z serii TGS 800 lepiej sprawdziły się w założonym zadaniu pomiarowym. Sensory z nowszej serii TGS 2000 (nawet te dedykowane ściśle do pomiarów rozpuszczalników organicznych) cechowały się dużym rozrzutem sygnałów wyjściowych, przez co opis zależności sygnałów od stężeń rozpatrywanych substancji był problematyczny.

Pomiary przeprowadzone według procedury opartej na dynamicznym trybie pracy (*stop-flow*) pokazały, że zmiany warunków ekspozycji czujników w istotny sposób wpływały na takie parametry pomiarowe jak powtarzalność wskazań czujników i liniowość zależności sygnałów od stężeń badanych substancji. Na tej podstawie można stwierdzić, że dla każdego sensora, w zależności od rodzaju i stężeń substancji oznaczanych, możliwe jest dobranie warunków pracy zapewniających jak najlepszą charakterystykę pomiarową takiego urządzenia.

Zastosowana procedura pomiarowa nie umożliwiała natomiast pełnej regeneracji wszystkich czujników po ekspozycji na badane mieszaniny. W takiej sytuacji metody korekty linii bazowej okazały się nieprzydatne (rozdział 8.3.2). W ogólnym rozrachunku sygnały uzyskane po zabiegach na linii bazowej cechowały się większym rozrzutem wartości, co uznano za cechę niekorzystną.

9. Metoda oznaczania LZO półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów

Przedstawione w poprzednim rozdziale problemy wpływu interferentów, liniowości sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin jedynie w niewielkich zakresach stężeń, braku addytywności sygnałów czujnikowych oraz występowania rozrzutu wskazań sensorów stanowiły podstawę do sformułowania założeń do opracowania metody kalibracji czujnikowego systemu pomiarowego oraz metody oznaczania prób gazowych z wykorzystaniem maczyc półprzewodnikowych czujników gazów.

9.1. Założenia do opracowania metody kalibracji

Zgodnie z powszechnie przyjętą wiedzą uznano, że oznaczanie lotnych związków organicznych za pomocą systemu opartego na półprzewodnikowych czujnikach gazów może odbywać się tylko i wyłącznie po przeprowadzeniu operacji kalibracji. Ogólnym celem tej operacji jest ustalenie zależności pomiędzy sygnałami czujników maczycy a wartościami stężeń analitów w roztworach wzorcowych.

Przyjęto, że przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych może odbywać się dowolną metodą, pod warunkiem, że gwarantuje ona powtarzalne wytwarzanie mieszanin o stężeniach składników, które mogą być znane z dużą dokładnością. Biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczno-użytkowe, mieszaniny powinny być wytwarzane jak najmniejszym kosztem i w jak najkrótszym czasie.

Zważywszy na fakt nieselektywności czujników półprzewodnikowych, stwierdzono, że skład mieszanin wzorcowych powinien w jak największym stopniu odwzorowywać skład badanych próbek. Oznacza to, że do mieszanin kalibracyjnych konieczne jest dodanie substancji interferujących. W niniejszej pracy ograniczono się do rozważenia przypadku mieszanin zawierających analit oraz jeden interferent.

Założono, że próby wzorcowe (kalibracyjne) muszą być przesyłane w sposób aktywny (dynamiczny) do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe. Przyjęto także, że podczas przekształcania informacji chemicznych na sygnały analityczne, system będzie pracował w trybie dynamicznym, bazującym na zmianie warunków ekspozycji czujników. Konieczne jest w takim wypadku przyjęcie identycznych parametrów trybu pracy systemu podczas operacji kalibracji i oznaczania prób gazowych.

Zadecydowano, że na uzyskiwanych sygnałach pomiarowych nie będzie przeprowadzana korekta linii bazowej – działanie systemu oparte będzie na „surowych” wartościach sygnałów czujnikowych.

Ponadto ustalono, że kalibracja powinna być wykonywana dla zakresów, w których zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów próbki mogą być z dobrym przybliżeniem opisywane funkcjami liniowymi. Operacja kalibracji systemu czujnikowego do oznaczeń LZO może być przeprowadzana przez:

- producenta/projektanta/serwis systemu pomiarowego,
- operatora/użytkownika systemu pomiarowego.

W pierwszym przypadku, przed przeprowadzeniem kalibracji, konieczne jest wyznaczenie zakresów, w których występuje liniowość zależności sygnałów od stężeń komponentów mieszanin. Zadaniem producenta/projektanta/serwisu jest także wskazanie punktów czasowych (lub etapów ekspozycji czujników) założonej procedury pomiarowej, w których liniowość ma najsilniejszy charakter. W przypadku drugim, kalibracja przeprowadzana jest dla uprzednio wyznaczonych przedziałów liniowości, dla wskazanych momentów ekspozycji czujników. Jeśli mieszaniny zawierają analit oraz jeden interferent, wyrażenie (8.1) opisujące liniową zależność między wartością sygnału czujnika a stężeniami komponentów próbki przyjmuje postać równania płaszczyzny:

$$S = a_1 \cdot c_1 + a_2 \cdot c_2 + a_0, \quad (9.1)$$

gdzie:

S – wartość sygnału czujnika w wyniku ekspozycji na mieszaninę dwuskładnikową,

c_1, c_2 – stężenia (zawartość) substancji w mieszaninie dwuskładnikowej,

a_1, a_2 – współczynniki kierunkowe równania, związane z odpowiednimi składnikami mieszaniny,

a_0 – współczynnik przesunięcia.

W takim wypadku właściwym celem operacji kalibracji jest wyznaczenie współczynników kierunkowych oraz współczynników przesunięcia płaszczyzn dla sensorów matrycy. Do określenia takich parametrów konieczne jest doprowadzenie do matrycy czujnikowej kilku mieszanin wzorcowych. W przypadku prób zawierających analit oraz jeden interferent (mieszaniny dwuskładnikowe), dla pojedynczego przedziału liniowości, wystarczające jest podanie trzech mieszanek wzorcowych o różnej zawartości rozpatrywanych substancji. Sygnały pojedynczego czujnika w wybranym punkcie czasowym wynoszą po takiej ekspozycji:

$$\begin{cases} S^1 = a_1 \cdot c_1^1 + a_2 \cdot c_2^1 + a_0 \\ S^2 = a_1 \cdot c_1^2 + a_2 \cdot c_2^2 + a_0, \\ S^3 = a_1 \cdot c_1^3 + a_2 \cdot c_2^3 + a_0 \end{cases} \quad (9.2)$$

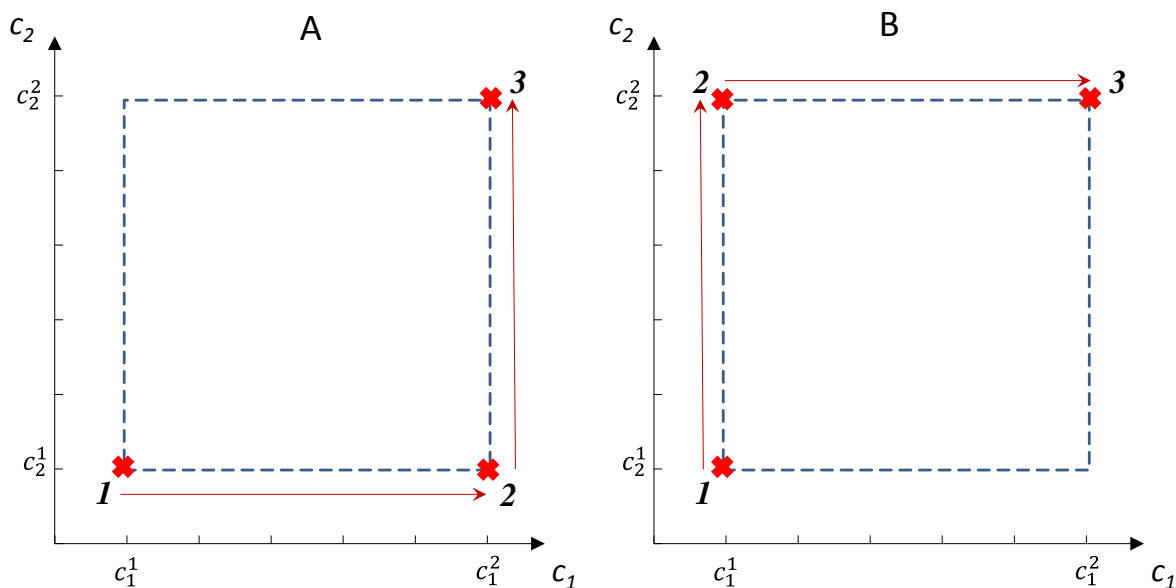
gdzie indeks górny (1, 2, 3) odnosi się do numeru mieszaniny wzorcowej.

Współczynniki a_1 , a_2 , a_0 wyznaczone są zatem poprzez rozwiązanie powyższego układu równań. Proponowaną kolejność wprowadzania mieszanin pokazano na rysunku 9.1. Stwierdzono, że stężenia substancji w mieszaninach kalibracyjnych powinny mieć wartości odpowiadające wartościom granicznych stężeń, wyznaczających przedział liniowości. Kolejne mieszaniny wprowadzane powinny być zgodnie ze wzrostem sumarycznej zawartości składników próbki (sposób A lub sposób B na rys. 9.1). Zasadniczo operacja kalibracji może odbywać się:

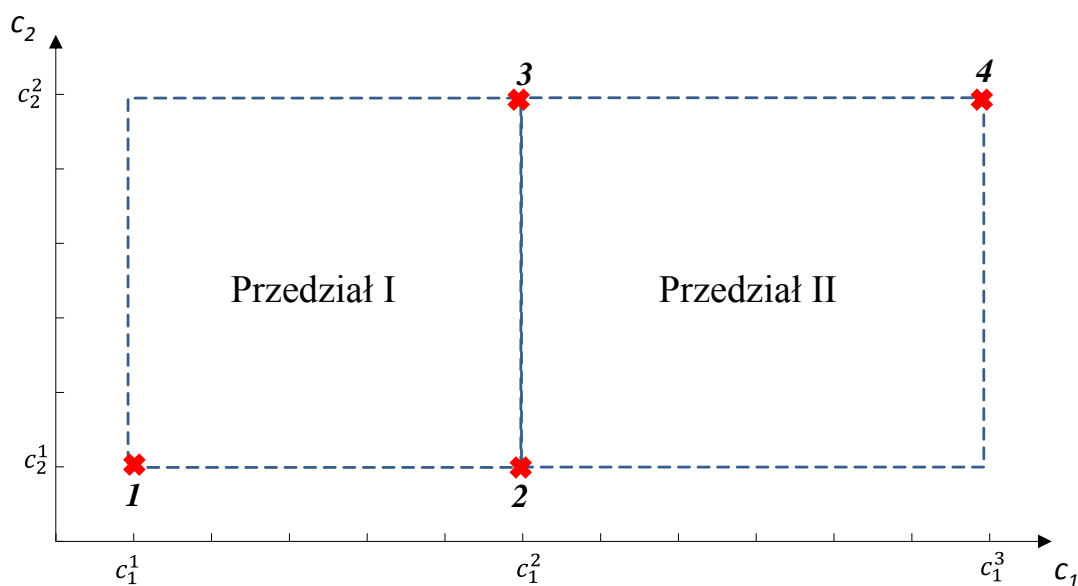
- tylko dla jednego zakresu, w którym występuje liniowość zależności sygnałów od stężeń komponentów mieszanin (przypadek systemu jednozakresowego);
- dla kilku zakresów, w których występuje liniowość zależności sygnałów od stężeń komponentów mieszanin (przypadek systemu wielozakresowego).

W drugim z wymienionych przypadków, współczynniki równania płaszczyzny dla każdego zakresu muszą być wyznaczone także po wprowadzeniu trzech mieszanek kalibracyjnych. Dopuszcza się jednak sytuację, by mieszaniny o stężeniach stanowiących granice jednego przedziału liniowości były wspólne dla kolejnego (sąsiadującego z nim) przedziału liniowości. Przykład takiej sytuacji zamieszczono na rysunku 9.2. Przy takim podejściu możliwe jest wprowadzenie mniejszej sumarycznej liczby mieszanin wzorcowych dla kilku zakresów liniowości.

Gotowy system pomiarowy musi mieć jednak możliwość automatycznego przełączania się między zakresami. Z tego powodu proponuje się, by podczas operacji kalibracji przeprowadzana była także kalibracja odpowiedniego algorytmu klasyfikacji. Korzystając ze współczynników określających zależności sygnałów czujników od stężeń substancji w określonych zakresach wyliczony może być zestaw teoretycznych (modelowych) wartości sygnałów czujnikowych dla każdego przedziału. Do każdego elementu z takiego zbioru przypisywana jest etykieta, charakteryzująca jego przynależność do konkretnego przedziału. Działanie takie ma na celu określenie tzw. granic decyzyjnych, oddzielających poszczególne zakresy pomiarowe systemu. Zestawy danych z etykietami przechowywane są w „bibliotece” systemu.



Rys. 9.1. Proponowane sposoby wprowadzania mieszanin wzorcowych do systemu pomiarowego. Oznaczenia: c_1 – stężenie pierwszego komponentu mieszaniny (analitu), c_2 – stężenie drugiego komponentu mieszaniny (interferentu). Linia kreskową niebieską zaznaczono przedział stężeń, w którym zakłada się liniową zależność sygnału czujnika od stężeń komponentów mieszaniny. Znaczniki (x) określają stężenia substancji w mieszaninach wzorcowych



Rys. 9.2. Proponowany sposób wprowadzania mieszanin wzorcowych do systemu wielozakresowego. Oznaczenia: c_1 – stężenie pierwszego komponentu mieszaniny (analitu), c_2 – stężenie drugiego komponentu mieszaniny (interferentu). Linia kreskową niebieską zaznaczono przedziały stężeń, w których zakłada się liniową zależność sygnału czujnika od stężeń komponentów mieszaniny. Znaczniki (x) określają stężenia substancji w mieszaninach wzorcowych

9.2. Założenia do opracowania metody oznaczania prób gazowych

Celem operacji oznaczania prób gazowych jest wyznaczenie nieznanego stężenia analitu w badanej próbce gazowej. Wartość ta może być określona na podstawie sygnałów pomiaro-

wych uzyskanych w wyniku ekspozycji matrycy czujnikowej na mieszaninę o nieznanym składzie ilościowym. Założono, że sygnały czujnikowe rejestrowane są po aktywnym (dynamicznym) pobraniu i przesłaniu próby do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe. Próby pobierane mogą być w sposób aktywny bezpośrednio z badanego obiektu lub z wykorzystaniem metody izolacyjnej i dostarczaniem prób do systemu w dalszej kolejności. W czasie oznaczania mieszanin gazowych system pracuje w trybie dynamicznym, opartym na zmianach warunków ekspozycji sensorów. Konieczne jest przyjęcie identycznych parametrów trybu pracy systemu jak podczas operacji kalibracji.

Dla rozważanego przypadku mieszanin zawierających analit oraz jeden interferent, po przekształceniu informacji chemicznej, uzyskuje się sygnały czujników zależne od stężeń (zawartości) obu składników próbki. Dla sprecyzowanego przez producenta/projektanta/serwis momentu czasowego procedury pomiarowej otrzymuje się sygnały:

$$\begin{aligned} S^I &= a_1^I \cdot c_1 + a_2^I \cdot c_2 + a_0^I \\ S^{II} &= a_1^{II} \cdot c_1 + a_2^{II} \cdot c_2 + a_0^{II}, \\ &\vdots \\ S^n &= a_1^n \cdot c_1 + a_2^n \cdot c_2 + a_0^n \end{aligned} \quad (9.3)$$

gdzie indeks górny (I, II, \dots, n) odnosi się do kolejnych czujników matrycy,

c_1, c_2 – stężenia (zawartość) substancji w mieszaninie,

a_1, a_2 – współczynniki kierunkowe równań, związane z odpowiednimi składnikami mieszaniny i odpowiednimi czujnikami matrycy,

a_0 – współczynniki przesunięcia związane z odpowiednimi czujnikami matrycy.

Do uzyskania informacji o zawartości analitu w badanej próbce wystarczające jest jednak rozwiązanie układu dwóch równań liniowych:

$$\begin{cases} S^p = a_1^p \cdot c_1 + a_2^p \cdot c_2 + a_0^p \\ S^q = a_1^q \cdot c_1 + a_2^q \cdot c_2 + a_0^q \end{cases} \quad (9.4)$$

gdzie indeks górny (p, q) odnosi się do wybranych czujników matrycy.

Konieczne jest przy tym skorzystanie z odpowiedniej kombinacji czujników, wybranej przez producenta/projektanta/serwis i gwarantującej jak najmniejszy błąd oznaczenia analitu.

Dla przypadku systemu wielozakresowego, przed wyznaczeniem stężenia analitu, niezbędne jest określenie przynależności uzyskanych sygnałów pomiarowych do odpowiedniego przedziału stężeń. Zadanie to realizuje algorytm klasyfikatora na podstawie zgromadzonych danych z przypisanymi im etykietami przynależności do konkretnych przedziałów pracy systemu.

9.3. Analiza danych pomiarowych

Celem analizy danych było sprawdzenie możliwości wykonania kalibracji matrycy czujnikowej w kilku zakresach stężeń wybranych substancji oraz ocena skuteczności tej operacji podczas wyznaczania stężeń analitów w próbach gazowych. Analizę danych zrealizowano w środowisku obliczeń naukowo-technicznych MATLAB, na podstawie założeń sformułowanych w rozdziałach 9.1 oraz 9.2.

Obliczenia przeprowadzono, mając na uwadze:

- kalibrację i oznaczanie LZO w założonych zakresach pomiarowych systemu czujnikowego;
- kalibrację klasyfikatorów i określanie przynależności sygnałów czujnikowych do założonych zakresów pomiarowych systemu czujnikowego.

Ze względu na problemy związane z wytwarzaniem mieszanin wzorcowych o bardzo małych stężeniach LZO i zaobserwowanym dużym rozrzutem wskazań czujników półprzewodnikowych w zakresach bardzo małych stężeń LZO z analiz wykluczono zbiory danych, w których: stężenia toluenu były niższe od 1,447 ppm; stężenia benzenu były niższe od 1,064 ppm.

9.3.1. Analiza danych pod kątem wyznaczania stężeń LZO w mieszaninach gazowych

Analizę danych wykonano dla punktów czasowych, pochodzących ze wszystkich etapów trybu pracy *stop-flow*. Do analizy przyjęto sygnały czujnikowe zarejestrowane w co piątej sekundzie, zaczynając od chwili wpuszczenia mieszanin gazowych do komórek czujnikowych. Tym samym przeanalizowano 348 momentów czasowych.

Analizę danych przeprowadzono dla zakresów stężeń, w których wykazano możliwość opisanie charakterystyk pomiarowych czujników funkcjami liniowymi (patrz tab. 8.1–8.4). Uwzględniono przy tym możliwy rozrzut wskazań czujników półprzewodnikowych. Z tego powodu zdecydowano się na zastosowanie procedury $2p$ -krotnej walidacji krzyżowej (kroswalidacji), gdzie p było liczbą powtórzeń każdego pomiaru, a wartość liczbowa 2 odnosiła się do możliwości przeprowadzenia kalibracji dla każdego zakresu liniowości dwoma sposobami (wg rys. 9.1).

Przyjęto, że mieszaniny gazowe wytwarzane w generatorze KIN-TEK traktowane będą zarówno jako mieszaniny kalibracyjne, jak i mieszaniny gazowe podlegające oznaczeniu ilo-

ściowemu. W tym celu dane pomiarowe z każdego przedziału liniowości podzielono na $2p$ zestawów. Przyjęto, że w każdym zestawie za dane związane z mieszaninami kalibracyjnymi posłużą sygnały uzyskane po ekspozycji czujników na mieszaniny gazowe o stężeniach komponentów wyznaczających zakresy liniowości. Dane takie pochodziły z jednego z kolejnych powtórzeń pomiarów, według jednego z rozpatrywanych sposobów kalibracji (A lub B na rys. 9.1). Tym sposobem utworzono zbiory uczące – w każdym zbiorze znalazły się 3 wektory sygnałów czujnikowych uzyskanych po ekspozycji na 3 mieszaniny wzorcowe wraz z etykietami liczbowymi, określającymi zawartość komponentów mieszanin. Na podstawie tak zestawionych danych dla każdego czujnika wyznaczano wartości współczynników równań płaszczyzn (układ równań (9.2)). Pozostałe sygnały traktowano jako dane, dla których wyznaczane były wartości stężeń analitów. Sygnały te weszły w skład zbiorów walidacyjnych.

Dla danych walidacyjnych, do określenia zawartości substancji w mieszaninach konieczne było rozwiązywanie układów równań liniowych dla różnych kombinacji czujników. W analizowanym przypadku mieszanin dwukomponentowych w skład każdej kombinacji wchodziła para czujników należąca do tej samej matrycy czujnikowej. Układy równań rozwiązywane były zatem na podstawie dwuelementowych wektorów sygnałów czujników oraz wartości współczynników równań płaszczyzn dla wybranych sensorów (równanie (9.4)). Przeanalizowano wszystkie możliwe kombinacje czujnikowe dla każdej z wykorzystywanych matryc. Dla 17 czujników wziętych do analizy w obrębie jednej matrycy uzyskano 136 różnych kombinacji. Zrealizowano w ten sposób przeszukiwanie zupełne zbioru cech czujnikowych.

Do oceny skuteczności pomiarowej kombinacji czujników wykorzystano podejście opakowane, w którym posłużono się dwoma miarami:

- średnim błędem pomiaru odniesionym do zakresu pomiarowego (AE – od ang. *average error*), który dla procedury kroswalidacji wyrażono równaniem:

$$AE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N AE_i, \quad (9.5)$$

$$AE_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{|c_j - \hat{c}_j|}{c_{max} - c_{min}} \cdot 100 \%, \quad (9.6)$$

gdzie:

N – liczba przeprowadzanych kroswalidacji ($N = 2p$, gdzie p to liczba powtórzeń każdego pomiaru),

AE_i – średni błąd pomiaru odniesiony do zakresu pomiarowego, wyliczony dla jednego powtórzenia krosvalidacji,

n – liczba obliczanych stężeń w danym przedziale liniowości,

c_j – rzeczywiste stężenie analitu w próbce gazowej,

\hat{c}_j – obliczone stężenie analitu w próbce gazowej,

c_{max} – maksymalne stężenie analitu w danym przedziale liniowości (górną granicą zakresu pomiarowego),

c_{min} – minimalne stężenie analitu w danym przedziale liniowości (dolną granicą zakresu pomiarowego).

- maksymalnym błędem pomiaru odniesionym do zakresu pomiarowego (ME – od ang. *maximum error*), który dla procedury krosvalidacji wyrażono równaniem:

$$ME = \max_{i \in [N]} (ME_i), \quad (9.7)$$

$$ME_i = \max_{j \in [n]} \left(\frac{|c_j - \hat{c}_j|}{c_{max} - c_{min}} \right) \cdot 100 \%, \quad (9.8)$$

gdzie:

$$[N] = \{1, \dots, N\},$$

ME_i – maksymalny błąd pomiaru odniesiony do zakresu pomiarowego, wyliczony dla jednego powtórzenia krosvalidacji,

$$[n] = \{1, \dots, n\}.$$

Pierwsza z miar (AE) wyraża przeciętną wartość błędu pomiaru analitu (wyznaczenia wartości stężenia), odniesioną do zakresu pomiarowego, w którym odbywa się pomiar. Druga miara (ME) określa największy błąd pomiaru (błąd graniczny) odniesiony do zakresu pomiarowego i jest ekwiwalentem klasy dokładności.

Do znalezienia najlepszych kombinacji czujników przyjęto 2 kryteria oceny działania systemu:

- kryterium 1: $AE \leq 10 \%$ oraz $ME \leq 30 \%$,
- kryterium 2: $AE \leq 15 \%$ oraz $ME \leq 40 \%$.

Ogólny schemat blokowy algorytmu obliczeń, prowadzonych dla pojedynczej matrycy czujnikowej i w określonym przedziale liniowych zależności sygnałów od stężeń komponentów mieszanin, zamieszczono w załączniku 6.

9.3.2. Analiza danych pod kątem określania przedziałów stężeń LZO

Drugą część analizy danych wykonano jedynie dla wybranych punktów czasowych z etapu dynamicznej ekspozycji czujników na mieszaniny gazowe oraz z etapu statycznej ekspozycji. Wytypowano następujące punkty czasowe: 120 s, 420 s, 630 s, 840 s. Czas liczono od chwili wpuszczenia próbek na matrycę. Rozłożenie tych punktów w czasie procedury pomiaru pokazano na rysunku 8.3 (rozdział 8.2).

W analizie danych zastosowano procedurę $2p$ -krotnej walidacji krzyżowej, opisaną w punkcie 9.3.1. Obliczenia wykonano na podstawie opisanych wcześniej zbiorów danych uczących oraz walidujących. Dane ze zbiorów uczących służyły do wyznaczania wartości współczynników równań płaszczyzn dla przyjętych zakresów pracy systemu. Na podstawie współczynników płaszczyzn wyznaczano w następnym kroku wartości modelowych sygnałów czujnikowych z każdego zakresu pomiarowego. W każdym zakresie przyjęto siatkę 5×5 punktów, rozmieszczonych równomiernie. Do modelowych wartości sygnałów przypisywano w kolejnym etapie etykiety informujące o przynależności do konkretnych przedziałów stężeń. Tym sposobem tworzone były zestawy uczące, służące do budowy klasyfikatora. Rozważono wektory danych złożone z sygnałów pochodzących od jednego, dwóch lub trzech czujników matrycy. Rzeczywiste sygnały pomiarowe ze zbiorów walidacyjnych służyły z kolei do tworzenia wektorów danych sprawdzających działanie klasyfikatorów. Wektorom tym przyporządkowano również etykiety określające ich przynależność do zakresów pracy systemu.

Efektywność wskazywania zakresów pomiarowych sprawdzono dla dwóch popularnych algorytmów. Pierwszym z nich był nieliniowy klasyfikator oparty na nieparametrycznej estymacji rozkładów prawdopodobieństwa w klasach – metoda k -najbliższych sąsiadów (k -NN) [5]. Do obliczeń wykorzystano funkcję `knnclassify` programu MATLAB [236]. Wartości parametru k wybrano arbitralnie i wynosiły one: 1, 3 oraz 5. Przyporządkowanie wektora sygnałów ze zbioru walidacyjnego do klasy charakteryzującej zakres stężeń polegało na znalezieniu jego najbliższych sąsiadów wśród wektorów zbioru uczącego i określeniu klasy przynależności według zasady większościowej (tzn. do klasy liczniej reprezentowanej przez sąsiadów ze zbioru uczącego). Najbliżsi sąsiedzi wyznaczani byli na podstawie metryki euklidesowej.

Drugim algorytmem wziętym pod uwagę była liniowa analiza dyskryminacyjna (LDA), będąca w odróżnieniu od k -NN klasyfikatorem parametrycznym [5]. Na podstawie macierzy kowariancji w klasach danych ze zbioru uczącego wyznaczana była odpowiednia liniowa funkcja dyskryminacyjna. Walidacyjny wektor sygnałów przypisywany był do klasy, w której

wartość funkcji dyskryminacyjnej była największa. W obliczeniach skorzystano z funkcji *classify* programu MATLAB [237].

Skuteczność działania klasyfikatorów oceniano na podstawie udziału poprawnych klasyfikacji (CCR – od ang. *correct classification rate*):

$$CCR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N CCR_i, \quad (9.9)$$

$$CCR_i = \frac{n_{CCI}}{n_i}, \quad (9.10)$$

gdzie:

N – liczba przeprowadzanych krosvalidacji,

CCR_i – udział poprawnych klasyfikacji w i -tym powtórzeniu krosvalidacji,

n_{CCI} – liczba wektorów danych poprawnie sklasyfikowanych w i -tym powtórzeniu krosvalidacji,

n_i – sumaryczna liczba testowych wektorów danych w i -tym powtórzeniu krosvalidacji.

Jako poprawną klasyfikację uznawano przyporządkowanie wektora sygnałów ze zbioru walidacyjnego do klasy określonej w jego etykiecie. W przypadku sygnałów zarejestrowanych w wyniku ekspozycji czujników na mieszaniny o stężeniach komponentów znajdujących się na granicach zakresów liniowości, za właściwą klasyfikację uznawano przyporządkowanie do któregośkolwiek z tych zakresów.

Ogólny schemat blokowy algorytmu analiz, prowadzonych dla pojedynczej matrycy czujnikowej dla wybranego klasyfikatora, zamieszczono w załączniku 7.

9.4. Wyniki analizy danych i ich dyskusja

9.4.1. Wyniki analizy danych dla pomiarów toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Analizę danych przeprowadzono dla następujących przypadków systemu wielozakresowego:

Przypadek T-I. Trzy zakresy pracy systemu:

- zakres 1) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 1,447–11,899 ppm;
- zakres 2) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 11,899–47,605 ppm;
- zakres 3) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 47,605–296,910 ppm.

Przypadek T-II. Trzy zakresy pracy systemu:

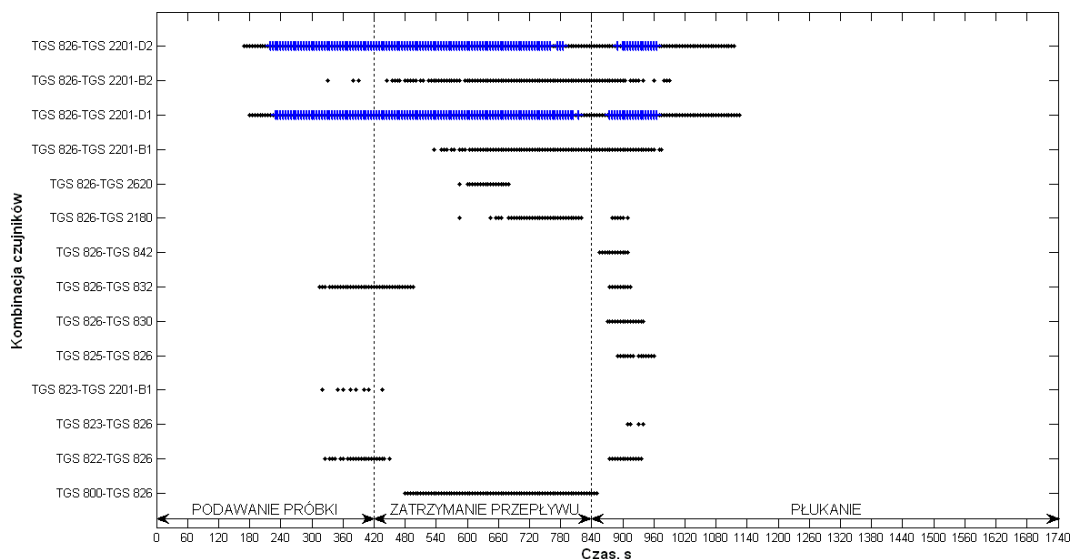
- zakres 1) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 1,447–11,899 ppm;
- zakres 2) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 11,899–95,352 ppm;
- zakres 3) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 95,352–296,910 ppm.

Przypadek T-III. Trzy zakresy pracy systemu:

- zakres 1) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 1,447–23,802 ppm;
- zakres 2) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 23,802 –95,352 ppm;
- zakres 3) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie toluenu: 95,352–296,910 ppm.

Wyniki analizy danych dla przypadku T-I

Dla przedziału zawartości toluenu: 1,447–11,899 ppm, spośród 136 możliwych kombinacji czujników matrycy I, wyznaczono 14 par, dla których średni błąd oszacowania stężenia toluenu (AE) był niższy od 15 % zakresu pomiarowego, a błąd maksymalny (ME) wynosił poniżej 40 % zakresu pomiarowego. Wśród tych kombinacji istniały jedynie dwie, dla których błąd AE był niższy od 10 % zakresu, a ME od 30 % zakresu. Momenty czasowe trybu *stop-flow*, dla których pary czujnikowe spełniały wymienione kryteria pokazano na rysunku 9.3.

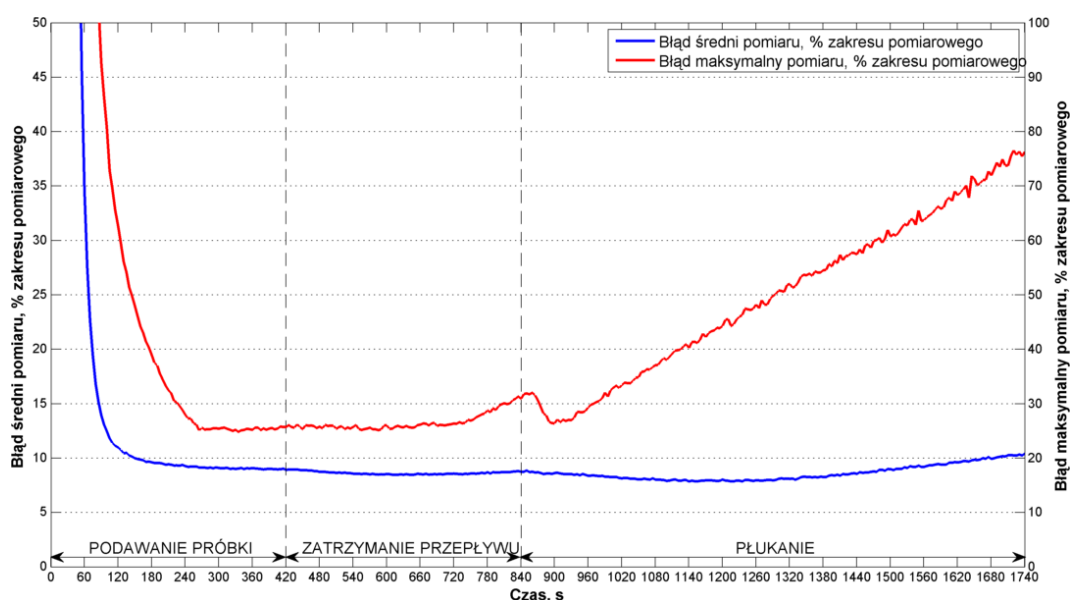


Rys. 9.3. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek T-I/zakres 1. Znaczniki (•) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15\%$ oraz $ME \leq 40\%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 10\%$ oraz $ME \leq 30\%$

Najwięcej wektorów sygnałów spełniających założenia stwierdzono dla etapu zatrzymania przepływu, choć również znacząca ich liczba widoczna była w początkowej fazie etapu regeneracji, gdy czujniki ekspozowane były chwilowo na pozostałe w martwej części układu po-

miarowego mieszaniny gazowe. Nie znaleziono natomiast żadnej kombinacji, dla której średni błąd pomiaru byłby niższy od 5 % zakresu pomiarowego.

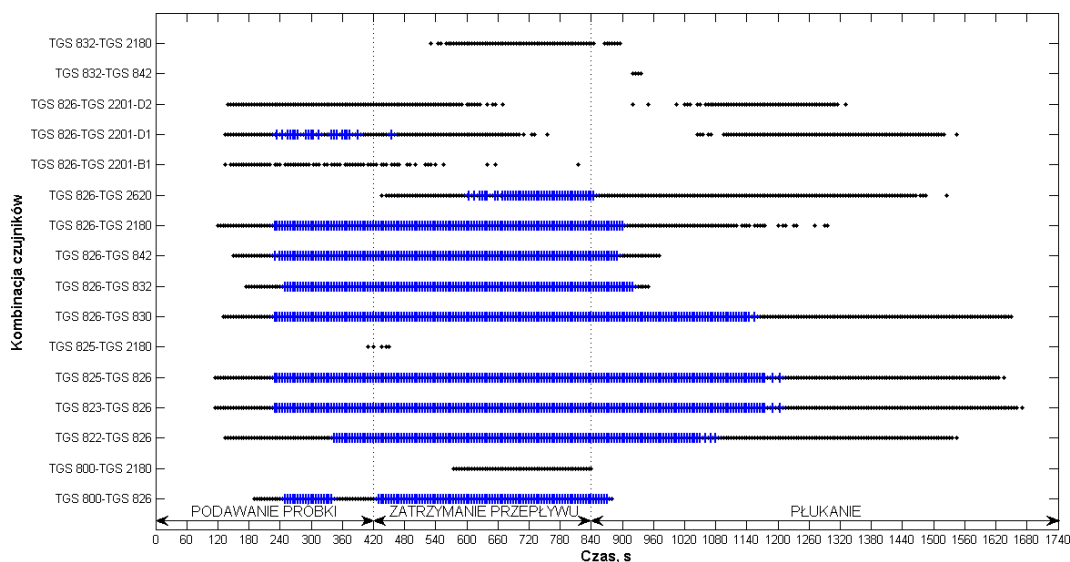
Jako najlepszą kombinację sensorów wskazano parę: TGS 826–TGS 2201-D1. Zmiany błędów określania stężeń dla tej kombinacji w czasie procedury pomiarowej pokazano na rysunku 9.4. Zaobserwowano, że najlepsze wyniki uzyskuje się dla tej pary pod koniec etapu podawania mieszanin gazowych, przez większą część etapu zatrzymania przepływu oraz w początkowej fazie etapu płukania czujników. W przedziale czasowym 225–810 s uzyskano błąd średni na poziomie 8–9 % zakresu pomiarowego, a błąd maksymalny w granicach 25–30 %. W początkowej fazie etapu podawania próbek oraz w etapie płukania maksymalny błąd pomiaru analitu miał natomiast bardzo duże wartości. Jako przyczynę tej sytuacji stwierdzono duży rozrzut sygnałów pomiarowych w opisanych etapach ekspozycji.



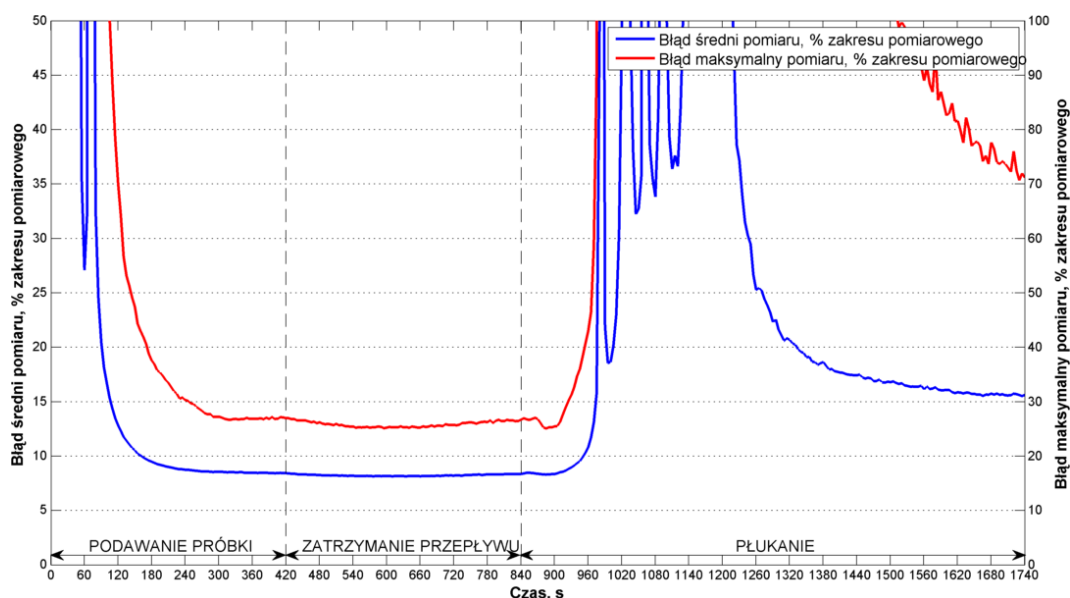
Rys. 9.4. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 1,447–11,899 ppm dla kombinacji czujników TGS 826–TGS 2201-D1

Dla zakresu stężeń toluenu: 11,899–47,605 ppm znaleziono 16 kombinacji spełniających kryterium błędu średniego niższego od 15 %, a wśród nich wytypowano aż 10 par spełniających kryterium błędu średniego poniżej 10 %. Rozmieszczenie wektorów sygnałów gwarantujących spełnienie wymienionych kryteriów zamieszczono na rysunku 9.5. Najwięcej wektorów pozwalających na najlepsze określenie stężenia toluenu znaleziono w etapie zatrzymania przepływu. Zauważono ponadto, że niemała liczba wektorów spełniających założone kryteria ulokowana była w etapie płukania matrycy czujnikowej. Sytuację tę powiązano z efektem pamięci czujników i słabą regeneracją czujników po ekspozycji na badane mieszaniny gazowe.

Dla rozpatrywanego zakresu najlepszą kombinacją okazała się para czujników TGS 826-TGS 832. Podobnie jak w poprzednim przedziale, najlepszą efektywność działania sensorów stwierdzono pod koniec dynamicznej ekspozycji na badane mieszaniny, przez cały etap ekspozycji statycznej i w początkowej fazie etapu płukania. W czasie 240–925 s błąd średni wynosił 8,2–8,7 % zakresu, z kolei błąd maksymalny 25–30 % zakresu pomiarowego. Zmiany błędów określania stężeń pokazano na rysunku 9.6.



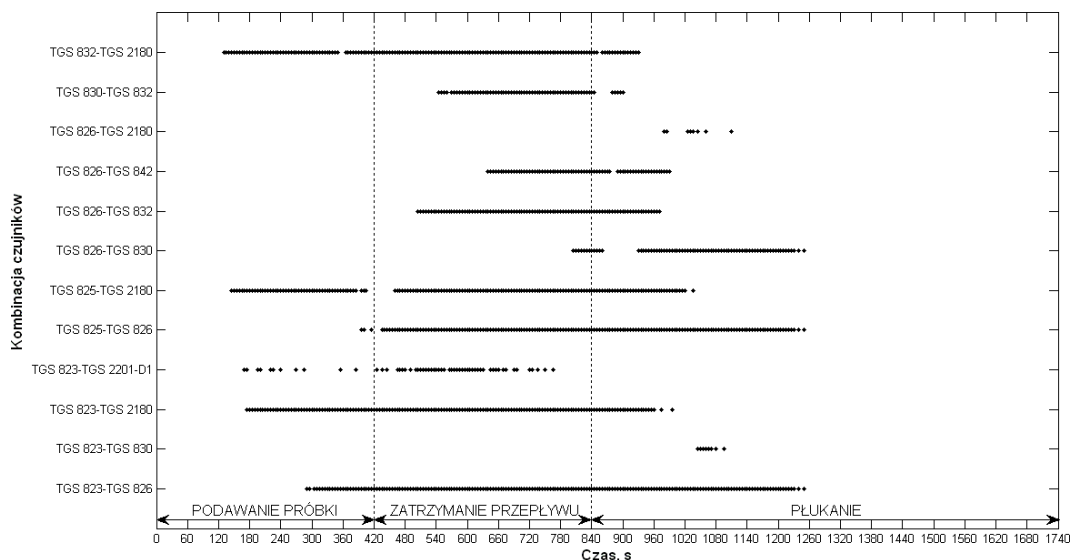
Rys. 9.5. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek T-I/zakres 2. Znaczniki (*) odnoszą się do kryterium: $10\% < AE \leq 15\%$ oraz $30\% < ME \leq 40\%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $5\% < AE \leq 10\%$ oraz $15\% < ME \leq 30\%$



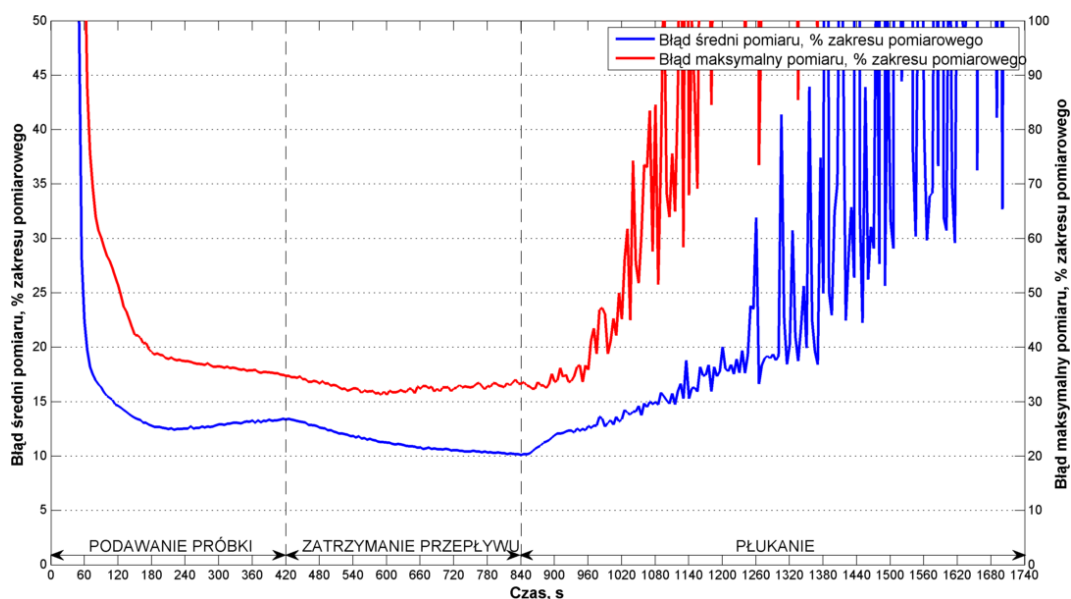
Rys. 9.6. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 11,899–47,605 ppm dla kombinacji czujników TGS 826–TGS 832

Nieco gorsze efekty określania zawartości toluenu osiągnięto w zakresie najwyższych stężeń tej substancji: 47,605–296,910 ppm. W tym przedziale stwierdzono występowanie kombinacji czujnikowych, które zapewniały oznaczanie tej substancji jedynie z błędem średnim w granicach 10–15 % i błędem maksymalnym 30–40 % zakresu. Rozmieszczenie wektorów sygnałów 12 takich kombinacji pokazano na rysunku 9.7.

Za najlepszą kombinację uznano TGS 823-TGS 2180. Na rysunku 9.8 pokazano charakter zmian błędów obliczania stężenia toluenu dla tej pary w czasie pomiaru trybem *stop-flow*.



Rys. 9.7. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek T-I/zakres 3. Znaczniki (♦) odnoszą się do kryterium: $10\% < AE \leq 15\%$ oraz $30\% < ME \leq 40\%$



Rys. 9.8. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 47,605–296,910 ppm dla kombinacji czujników TGS 823-TGS 2180

Dla opisywanej kombinacji zdecydowanie najlepsze wyniki osiągnięto w etapie zatrzymania przepływu gazów przez komórki pomiarowe matrycy. W przedziale czasowym 530–850 s, błąd średni pomiaru wynosił 10,2–12 % zakresu pomiarowego, a błąd maksymalny wahał się w granicach 31–33 %.

Analizę danych pomiarowych przeprowadzono także dla drugiej z wykorzystywanych matryc czujnikowych. W jej przypadku również nie stwierdzono możliwości oznaczania toluenu ze średnim błędem poniżej 5 % zakresu i błędem maksymalnym niższym od 20 % zakresu. Znaleziono jednak wiele wektorów sygnałów pozwalających na spełnienie pozostałych kryteriów działania systemu. Liczbę wykrytych kombinacji czujnikowych, realizujących założone kryteria, zestawiono dla obu matryc w tabeli 9.1. Podobnie jak dla pierwszej matrycy, większość takich wektorów z matrycy drugiej związana było z etapem zatrzymania przepływu gazów. Stwierdzono jednakże istnienie o wiele liczniejszej niż dla pierwszej matrycy grupy wektorów w etapie płukania.

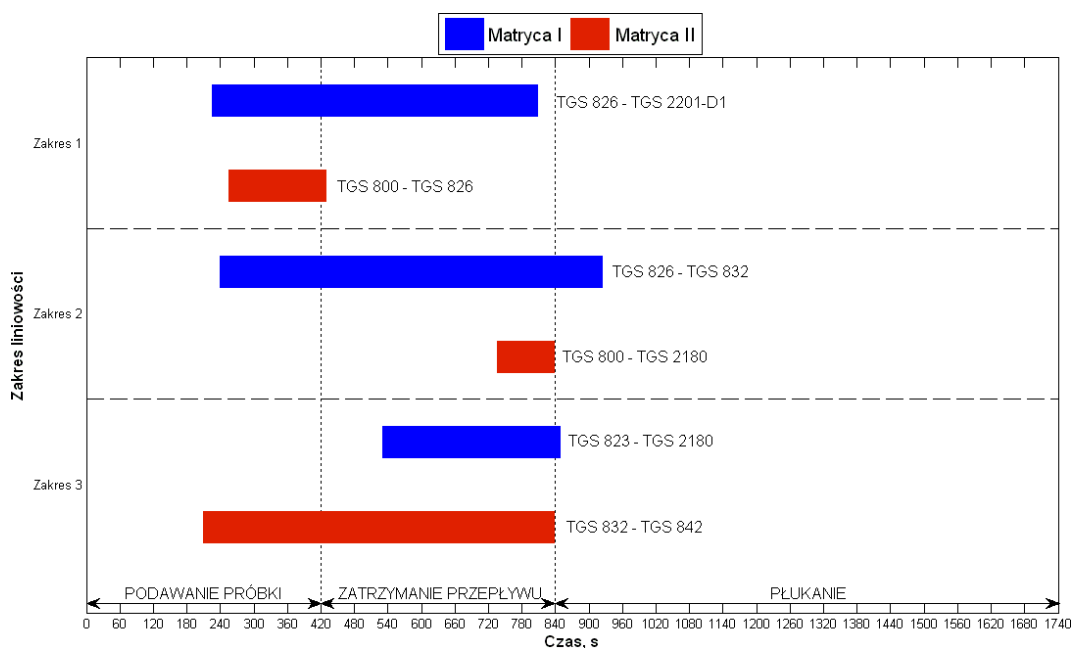
Tabela 9.1. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek T-I pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Toluen: 1,447–11,899 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	2	3	14	15
2) Toluen: 11,899–47,605 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	10	7	16	19
3) Toluen: 47,605–296,910 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	0	0	12	1

Na rysunku 9.9 zaznaczono schematycznie przedziały czasowe procedury pomiarowej, w których stwierdzono najlepszą zdolność oznaczania toluenu w różnych zakresach pomiarowych systemu. W każdej matrycy, dla każdego zakresu, wyznaczono inne pary sensorów w największym stopniu spełniające określone wymagania oznaczeń toluenu. Wynik ten potwierdził ogólny brak powtarzalności działania wśród egzemplarzy czujników półprzewodnikowych.

Zasadniczo najlepsze rezultaty pomiaru toluenu osiągnięto, gdy czujniki znajdowały się w stanie ustalonym/kwazi-ustalonym etapu dynamicznej ekspozycji na mieszaniny gazowe oraz w stanie nieustalonym statycznej ekspozycji (podczas braku przepływu gazów przez ko-

mórki pomiarowe). Błędy pomiaru toluenu dla obu matryc czujnikowych porównano w tabeli 9.2.



Rys. 9.9. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek T-I pracy systemu

Tabela 9.2. Błędy oznaczeń toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek T-I pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Toluen: 1,447–11,899 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 826-TGS 2201-D1 $\tau = 225-810$ s	8–9	25–30	TGS 800-TGS 826 $\tau = 255-430$ s	11	31–32
2) Toluen: 11,899–47,605 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 826-TGS 832 $\tau = 240-925$ s	8,2–8,7	25–30	TGS 800-TGS 2180 $\tau = 735-840$ s	11–12	26–30
3) Toluen: 47,605–296,910 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 823-TGS 2180 $\tau = 530-850$ s	10,2–12	31–33	TGS 832-TGS 842 $\tau = 210-840$ s	13–14	32,8–38

Kombinacje czujników z obu matryc wykazały podobną zdolność określania zawartości toluenu w mieszaninach powietrza wilgotnego (z lekką przewagą matrycy I). Generalnie dla

każdego zakresu pomiarowego osiągnięto średni błąd oszacowania toluenu na poziomie 10 % zakresu i błąd maksymalny na poziomie 30 % zakresu.

Przeanalizowano także możliwość automatycznego określania zakresów pomiarowych systemu przez wytypowane algorytmy klasyfikujące: k -NN i LDA. W macierzy I istniały trzy sensory, których sygnały wykorzystane do konstrukcji klasyfikatorów pozwoliły uzyskać udział poprawnych klasyfikacji powyżej wartości 0,990 (czyli skuteczność rzędu 99,0 %). Były to modele TGS 800, TGS 826 i TGS 832. Ponadto klasyfikatory oparte o sygnały dwóch czujników aż w 44 przypadkach kombinacji wykazały również taką skuteczność. Wśród tej grupy istniało 8 par, w których nie występował żaden z wymienionych wcześniej czujników. W tabeli 9.3 przedstawiono skuteczność klasyfikatorów dla najlepszych przypadków kombinacji złożonych z sygnałów jednego czujnika oraz dla wybranych kombinacji dwóch czujników, z których żadnego nie wymieniono w kombinacjach jednoelementowych. Jak wynika z zamieszczonych informacji, w wielu rozważonych przypadkach osiągnięto pełną skuteczność wybierania zakresów pracy systemu (CCR = 1,000). Taką możliwość wykazywały przede wszystkim klasyfikatory skonstruowane w oparciu o sygnały czujnika TGS 826.

Tabela 9.3. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu T-I – wybrane kombinacje czujników z macierzy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k -NN			LDA	k -NN			LDA	k -NN			LDA	k -NN			LDA
	$k = 1$	$k = 3$	$k = 5$		$k = 1$	$k = 3$	$k = 5$		$k = 1$	$k = 3$	$k = 5$		$k = 1$	$k = 3$	$k = 5$	
TGS 800	0,805	0,819	0,819	0,885	0,856	0,885	0,875	0,920	0,950	0,982	0,977	0,977	0,952	0,975	0,989	0,995
TGS 826	0,999	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,936	0,956	0,960	0,960	0,966	0,979	0,978	0,980	0,969	0,993	0,994	1,000	0,967	0,997	0,999	1,000
TGS 823- TGS 2180	0,971	0,962	0,958	0,944	1,000	0,996	0,996	1,000	1,000	0,993	0,994	1,000	0,995	0,986	0,984	0,993
TGS 825- TGS 2180	0,964	0,956	0,956	0,972	0,997	0,998	0,998	1,000	0,997	0,996	0,998	1,000	0,996	0,995	0,994	1,000
TGS 830- TGS 2180	0,962	0,968	0,964	0,997	0,984	0,984	0,978	1,000	0,986	0,996	0,995	1,000	0,985	0,995	0,995	1,000

^aPogrubiением wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Wśród algorytmów działających na podstawie dwóch czujników dużą skuteczność wykazały także te związane z TGS 2180. Spośród sprawdzonych klasyfikatorów nieznacznie lepsza okazała się liniowa analiza dyskryminacyjna (LDA). Z kolei momenty czasowe, w których klasyfikacja przebiegała najpomyślniej, związane były zarówno z końcowym etapem wpuszczania mieszanin gazowych (420 s), jak i z etapem zatrzymania przepływu gazów (630 s i 840 s). Jedynie opcja czujnika TGS 826 umożliwiała bezbłędną klasyfikację już po 2 minutach dynamicznej ekspozycji na mieszaniny gazowe.

Klasyfikatory bazujące na sygnałach pojedynczych czujników TGS 800, TGS 826 oraz TGS 832 okazały się bardzo skuteczne także w przypadku matrycy II. Dla tych sensorów stwierdzono udział poprawnych klasyfikacji przewyższający 0,990. Taki wynik osiągnęło również 45 klasyfikatorów operujących na sygnałach dwóch czujników, z czego 5 kombinacji nie zawierało żadnego ze wspomnianych już sensorów. Skuteczność klasyfikatorów dla wybranych kombinacji czujników w czterech punktach czasowych ekspozycji przedstawiono w tabeli 9.4.

Tabela 9.4. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu T-I – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 800	0,592	0,633	0,635	0,688	0,704	0,702	0,699	0,749	0,937	0,951	0,955	0,955	0,988	0,994	0,996	1,000
TGS 826	0,998	0,997	0,997	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,888	0,926	0,934	0,934	0,961	0,968	0,968	0,969	0,972	0,992	0,995	1,000	0,952	0,985	0,988	0,998
TGS 822-TGS 2620	0,861	0,875	0,874	0,870	0,942	0,961	0,967	0,977	0,963	0,989	0,996	0,986	0,965	0,993	0,996	0,998
TGS 822-TGS 842	0,820	0,832	0,838	0,841	0,935	0,940	0,942	0,944	0,969	0,990	0,991	0,987	0,982	0,993	0,993	0,994
TGS 822-TGS 2600	0,862	0,873	0,874	0,829	0,935	0,958	0,964	0,944	0,948	0,985	0,992	0,934	0,961	0,992	0,995	0,949

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Tak jak dla matrycy I, najbardziej efektywne były rozwiązania oparte na sygnałach sensora TGS 826, choć te związane z TGS 800 i TGS 832 także wykazywały skuteczność na pozio-

mie 100 %. Natomiast algorytmy bazujące na sygnałach dwóch czujników, z których żaden nie był w grupie wcześniej wymienionych, odznaczały się w macyry II niższą skutecznością (CCR był mniejszy niż 1,000). Przewaga metody LDA nad *k*-NN była w przypadku macyry II także niewielka. Najlepsze wyniki osiągnano z reguły dla punktów czasowych związanych z etapem zatrzymania przepływu.

Wyniki analizy danych dla przypadku T-II

W przypadku T-II rozważono możliwość oznaczania prób gazowych w innych zakresach średnich i wysokich stężeń toluenu. W tabeli 9.5 porównano liczby wektorów sygnałów czujnikowych obu badanych macyry, które spełniały założone kryteria działania systemu pomiarowego. Rozważany podział zakresów pomiarowych skutkował lepszymi rezultatami działania drugiej macyry. Dla niej bowiem znaleziono więcej wektorów sygnałów umożliwiających pomiary toluenu.

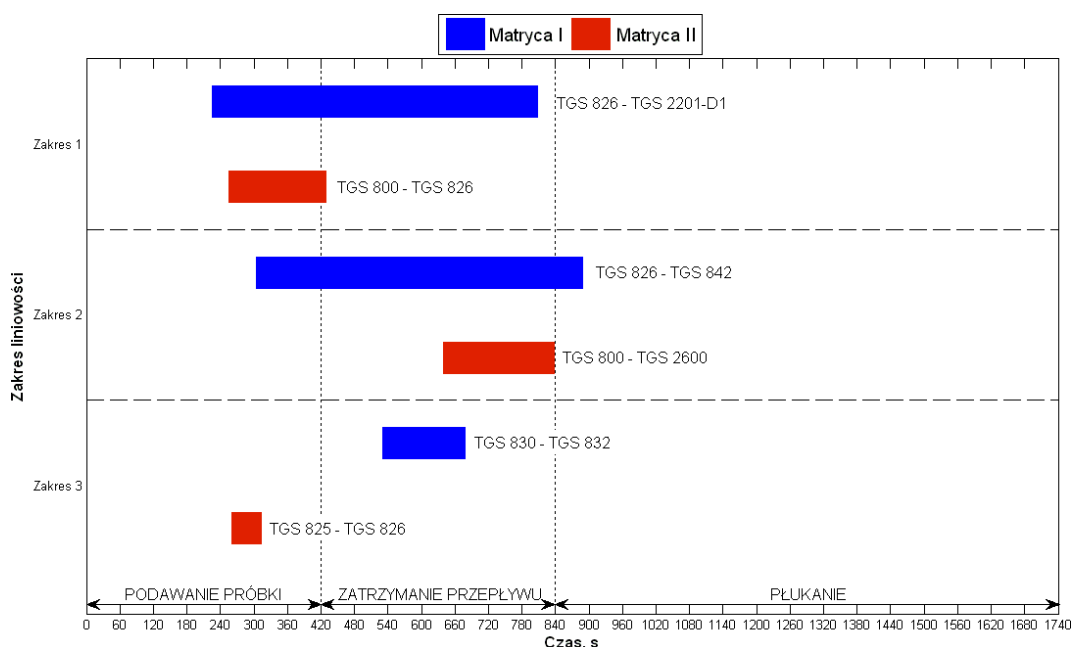
Tabela 9.5. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek T-II pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer macyry			
	I	II	I	II
1) Toluen: 1,447–11,899 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	2	3	14	15
2) Toluen: 11,899–95,352 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	0	2	16	15
3) Toluen: 95,352–296,910 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	0	0	1	4

Kombinacje czujników, które w najlepszy sposób pozwoliły oszacować stężenia toluenu w określonych przedziałach czasowych procedury pomiaru pokazano na rys. 9.10, natomiast w tabeli 9.6 zestawiono wartości błędów pomiarowych dla wybranych kombinacji obu macyry.

Podobnie jak dla poprzedniego przypadku systemu wielozakresowego, dla każdej macyry wytypowano inne pary czujników. Również przewaga stanów ustalonych/kwazi-ustalonych ekspozycji dynamicznej i etapu zatrzymania przepływu była widoczna w tym przypadku. W zakresie średnich stężeń toluenu (11,899–95,352 ppm) lepsze wyniki oznaczeń uzyskano dla pary czujników pochodzącej z drugiej macyry, choć już w przypadku wyższych stężeń (95,352–296,910 ppm) błędy uzyskane z obu macyry były na podobnym poziomie. Zasadni-

czo, podobnie jak dla przypadku I, największe wartości błędów odniesionych do zakresu pomiarowego uzyskano właśnie dla najwyższych stężeń analitu. W pozostałych przedziałach stężeń błędy średnie były na poziomie kilku/kilkunastu procent zakresu, a błędy maksymalne na poziomie 30 % zakresu pomiarowego.



Rys. 9.10. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek T-II pracy systemu

Tabela 9.6. Błędy oznaczeń toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek T-II pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Toluen: 1,447– 11,899 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 826- TGS 2201-D1 $\tau = 225\text{--}810$ s	8–9	25–30	TGS 800- TGS 826 $\tau = 255\text{--}430$ s	11	31–32
2) Toluen: 11,899– 95,352 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 826- TGS 842 $\tau = 305\text{--}890$ s	13–14	32,5–34	TGS 800- TGS 2600 $\tau = 640\text{--}840$ s	8,5–9	22,5–25
3) Toluen: 95,352– 296,910 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 830- TGS 832 $\tau = 530\text{--}680$ s	10,6–11	38–40	TGS 825- TGS 826 $\tau = 260\text{--}315$ s	14	40

Dla przypadku T-II stwierdzono, że poprawne określenie zakresu pracy systemu pomiarowego może odbywać się poprzez działanie klasyfikatora opartego na sygnałach jednego z czujników: TGS 800, TGS 826 lub TGS 832. Dla niektórych z przetestowanych algorytmów udział poprawnych klasyfikacji w przypadku tych czujników wynosił więcej niż 0,990. Ponadto dla każdego z wymienionych czujników znaleziono konfigurację pozwalającą na bezbłędną klasyfikację.

W macierzy I, wśród klasyfikatorów skonstruowanych na bazie sygnałów dwóch czujników, w 49 przypadkach zauważono skuteczność większą od 99,0 %. W grupie tej, w 9 parach nie występowało żadne z trzech wymienionych wcześniej urządzeń, lecz jedynie dla jednej takiej kombinacji uzyskano udział poprawnych klasyfikacji równy 1,000. W macierzy II, dla 37 par otrzymano wartość CCR powyżej 0,990, choć nie znaleziono żadnej kombinacji, spełniającej takie kryterium, w skład której nie wchodził żaden z opisanych wcześniej sensorów.

Udział poprawnych klasyfikacji dla algorytmów bazujących na sygnałach wybranych kombinacji czujników macierzy I przedstawiono w tabeli 9.7. Analogiczne zestawienie dla wybranych kombinacji z macierzy II zawarto w tabeli 9.8. Zasadniczo, dla obu tych bloków czujnikowych, lepsze rezultaty osiągnęto przy zastosowaniu klasyfikatora liniowego (LDA). Natomiast etapem procedury pomiaru, związanym z najlepszym działaniem klasyfikatorów, był etap zatrzymania przepływu. Należy jednak zaznaczyć, że dla rozwiązań opartych na czujniku TGS 826 skuteczne wyznaczanie przedziałów pracy systemu możliwe było na wcześniejszym etapie ekspozycji czujników.

Tabela 9.7. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu T-II – wybrane kombinacje czujników z macierzy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 800	0,828	0,853	0,860	0,897	0,861	0,894	0,887	0,919	0,952	0,987	0,984	0,995	0,961	0,992	0,998	1,000
TGS 826	0,996	0,997	0,998	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,944	0,966	0,966	0,973	0,967	0,988	0,986	0,995	0,960	1,000	1,000	1,000	0,965	0,995	0,998	0,985
TGS 830-TGS 2180	0,970	0,977	0,976	0,994	0,981	0,993	0,982	0,999	0,983	1,000	0,999	1,000	0,973	0,999	0,992	0,992

^aPogrubiением wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Tabela 9.8. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu T-II – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 800	0,592	0,633	0,635	0,688	0,704	0,702	0,699	0,749	0,937	0,951	0,955	0,955	0,988	0,994	0,996	1,000
TGS 826	0,998	0,997	0,997	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,888	0,926	0,934	0,934	0,961	0,968	0,968	0,969	0,972	0,992	0,995	1,000	0,952	0,985	0,988	0,998

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Wyniki analizy danych dla przypadku T-III

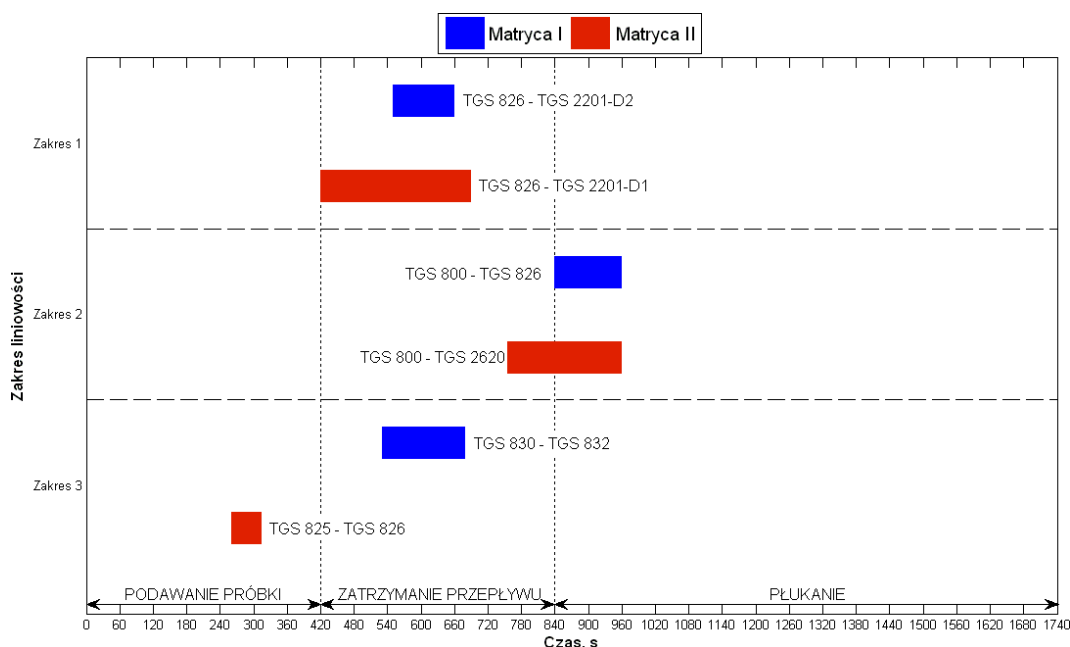
W trzecim z rozważanych przypadków pracy systemu czujnikowego uzyskano najmniej korzystne rezultaty oznaczeń toluenu. Liczbę kombinacji czujników obu matryc wypełniających założone kryteria przedstawiono w tabeli 9.9. Bardzo słabe rezultaty osiągnięto dla kryterium pierwszego: dla zakresu najniższych stężeń znaleziono jedynie jeden zestaw odpowiednich czujników w matrycy I i żadnego zestawu w matrycy II, dla drugiego zakresu pomiarowego – tylko jedną parę z matrycy II i żadnej w matrycy I. Stosunkowo dużo kombinacji czujników spełniało drugie kryterium pracy systemu dla dwóch pierwszych przedziałów stężeń. Stwierdzono jednak przy tym, że duża liczba wektorów sygnałów realizujących to kryterium związana była z etapem płukania czujników (w szczególności w zakresie 1.).

Tabela 9.9. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek T-III pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Toluenu: 1,447–23,802 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	1	0	20	16
2) Toluenu: 23,802 –95,352 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	0	1	16	17
3) Toluenu: 95,352–296,910 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	0	0	1	4

Wytypowane kombinacje czujników i przedziały czasu, w których zaobserwowano ich najlepsze działanie pokazano na rysunku 9.11. Oznaczanie toluenu z zakresu stężeń 1,447–23,802 ppm było najskuteczniejsze na początku i środku etapu zatrzymania przepływu. Z ko-

lei dla wyższego zakresu stężeń toluenu (23,802–95,352 ppm), najlepsze rezultaty osiągnięto pod koniec tego etapu i w pierwszej fazie etapu płukania, związanej z chwilową ekspozycją czujników na pozostałości mieszanin w układzie pomiarowym. W zakresie stężeń wyższych od 95,352 ppm kombinacje czujników z obu matryc wykazały zgoła odmienne działanie: dla kombinacji z matrycy I lepsze rezultaty obserwowane były w etapie zatrzymania przepływu, a dla pary z matrycy II podczas podawania próbek gazowych. Błędy pomiaru stężeń toluenu, odniesione do zakresu pomiarowego, miały najniższe wartości w drugim z rozpatrywanych przedziałów (tabela 9.10). Dla szerszego niż w poprzednio omawianych przypadkach zakresu stężeń niskich uzyskano większe błędy – średnie błędy pomiarowe były na poziomie kilkunastu procent, a błędy maksymalne na poziomie 30 %.



Rys. 9.11. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek T-III pracy systemu

W przypadku konfiguracji T-III i matrycy I stwierdzono możliwość określania zakresów pracy systemu dla kilku klasyfikatorów zbudowanych na podstawie sygnałów pomiarowych tylko jednego czujnika. Algorytmy oparte na sygnałach TGS 800, TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 826 i TGS 832 wykazały udział poprawnych klasyfikacji na poziomie wyższym od 0,990. Bezбłędne działanie umożliwiały z kolei tylko te oparte na czujnikach TGS 800, TGS 825, TGS 826 oraz TGS 832. Wśród 136 możliwych par czujników, aż 75 spełniało warunek udziału poprawnych klasyfikacji powyżej wartości 0,990. Dwie z nich złożone były z sensorów innych niż wcześniej wymienione i również zapewniały klasyfikację na poziomie 100 %. Wyniki działania wybranych klasyfikatorów z matrycy I zaprezentowano w tabeli

9.11. Wszystkie sprawdzone algorytmy bazujące na czujniku TGS 826 wykazały bezbłędną klasyfikację. Rezultaty te były widoczne już w pierwszej fazie procedury pomiarowej i utrzymywały się także w etapie zatrzymania przepływu. W pozostałych przypadkach lepsze wyniki osiągnęto dla LDA, choć przewaga tej metody nad *k*-NN była niewielka. Zatrzymanie przepływu gazów nie było także konieczne do osiągnięcia najwyższych wyników klasyfikacji dla rozwiązań opartych na TGS 832 lub kombinacjach TGS 830-TGS 2180 i TGS 842-TGS 2180.

W macierzy II, wartości CCR powyżej 0,990 zanotowano w przypadkach algorytmów bazujących na sygnałach pięciu pojedynczych czujników. Rezultaty takie zapewniały: TGS 800, TGS 822, TGS 823, TGS 826 oraz TGS 832. Natomiast dla par czujnikowych, takie wyniki osiągnięto dla 55 przypadków. Z tej grupy trzy rozwiązania oparte były na czujnikach innych niż wcześniej wspomniane. Żadna z nich nie zapewniła jednak bezbłędnej klasyfikacji.

W tabeli 9.12 przedstawiono wartości CCR dla wytypowanych algorytmów bazujących na sygnałach pojedynczych czujników macierzy II. Podobnie jak dla pierwszego bloku czujnikowego, wszystkie sprawdzone algorytmy związane z TGS 826 osiągnęły udział poprawnych klasyfikacji na poziomie 1,000 we wszystkich analizowanych momentach czasowych. Najlepsze wyniki dla klasyfikatorów opartych na TGS 800 osiągnięto dla etapu zatrzymania przepływu, z kolei dla TGS 832 zarówno pod koniec ekspozycji dynamicznej, jak i w czasie ekspozycji statycznej. Klasyfikator liniowy ponownie okazał się lepszy w większości przypadków.

Tabela 9.10. Błędy oznaczeń toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników obu macryc – przypadek T-III pracy systemu

Zakres	Macryca I			Macryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Toluen: 1,447– 23,802 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 826- TGS 2201-D2 $\tau=840-960$ s	11–12	27,2–28	TGS 826- TGS 2201-D1 $\tau=755-960$ s	14,4–15	31–32,7
2) Toluen: 23,802– 95,352 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 800- TGS 826 $\tau=450-745$ s	10	30–35	TGS 800- TGS 2620 $\tau=810-845$ s	8	26,6–30
3) Toluen: 95,352– 296,910 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 830- TGS 832 $\tau=530-680$ s	10,6–11	38–40	TGS 825- TGS 826 $\tau=260-315$ s	14	40

Tabela 9.11. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu T-III – wybrane kombinacje czujników z matrycy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 800	0,891	0,878	0,877	0,876	0,912	0,909	0,904	0,910	0,988	0,999	0,998	1,000	0,981	0,998	1,000	1,000
TGS 822	0,850	0,886	0,895	0,926	0,922	0,964	0,987	0,993	0,927	0,960	0,981	0,993	0,914	0,954	0,975	0,989
TGS 823	0,925	0,946	0,951	0,955	0,962	0,993	0,995	0,995	0,943	0,982	0,984	0,989	0,937	0,968	0,975	0,978
TGS 825	0,943	0,975	0,977	0,977	0,965	0,996	0,997	1,000	0,953	0,988	0,989	0,996	0,938	0,979	0,985	0,991
TGS 826	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,977	0,999	1,000	1,000	0,998	1,000	1,000	1,000	0,975	1,000	1,000	1,000	0,977	0,999	1,000	1,000
TGS 830- TGS 2180	0,997	0,999	1,000	1,000	0,979	0,997	0,991	1,000	0,979	0,994	1,000	1,000	0,986	0,998	1,000	1,000
TGS 842- TGS 2180	0,969	0,984	0,980	0,996	0,990	0,995	0,988	1,000	0,979	0,990	0,979	0,999	0,984	0,989	0,985	0,997

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Tabela 9.12. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu T-III – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 800	0,691	0,703	0,673	0,741	0,810	0,782	0,762	0,814	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 822	0,818	0,853	0,855	0,879	0,928	0,966	0,970	0,962	0,953	0,980	0,990	0,992	0,957	0,979	0,985	0,991
TGS 823	0,895	0,922	0,938	0,953	0,947	0,984	0,990	0,991	0,934	0,972	0,983	0,984	0,936	0,962	0,972	0,979
TGS 826	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,946	0,985	0,989	0,992	0,983	1,000	1,000	1,000	0,989	1,000	1,000	1,000	0,961	0,994	0,998	1,000

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

9.4.2. Wyniki analizy danych dla pomiarów benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci

Analizę danych przeprowadzono dla następujących przypadków systemu wielozakresowego:

Przypadek B-I. Dwa zakresy pracy systemu:

- zakres 1) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 1,064–9,099 ppm;
- zakres 2) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 9,099–72,817 ppm.

Przypadek B-II. Dwa zakresy pracy systemu:

- zakres 1) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 1,064–18,205 ppm;
- zakres 2) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 18,205–72,817 ppm.

Przypadek B-III. Trzy zakresy pracy systemu:

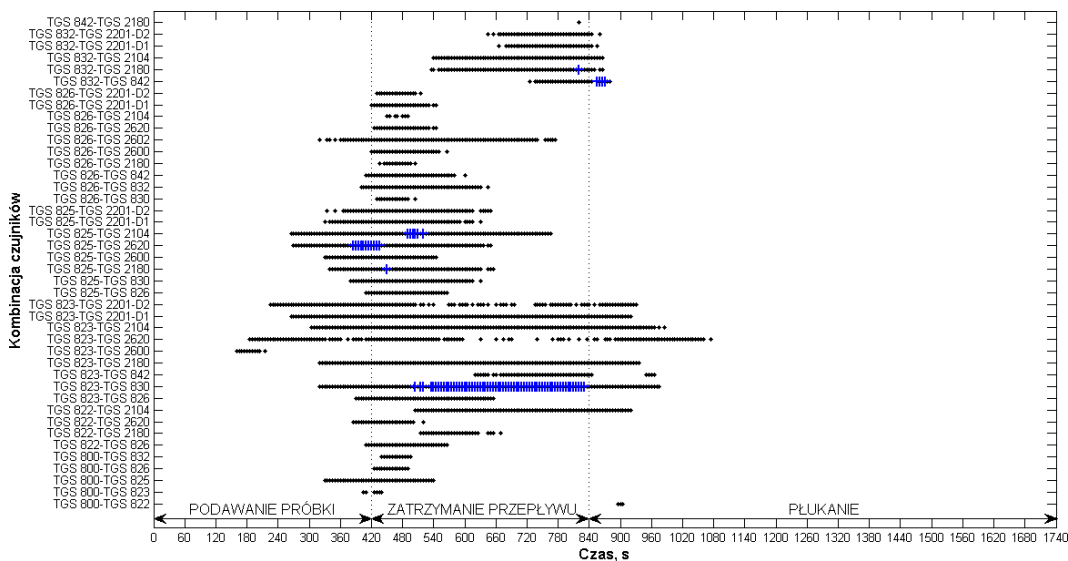
- zakres 1) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 1,064–4,544 ppm;
- zakres 2) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 4,544–18,205 ppm;
- zakres 3) zawartość pary wodnej: 4–12 g/kg p.s., stężenie benzenu: 18,205–72,817 ppm.

Wyniki analizy danych dla przypadku B-I

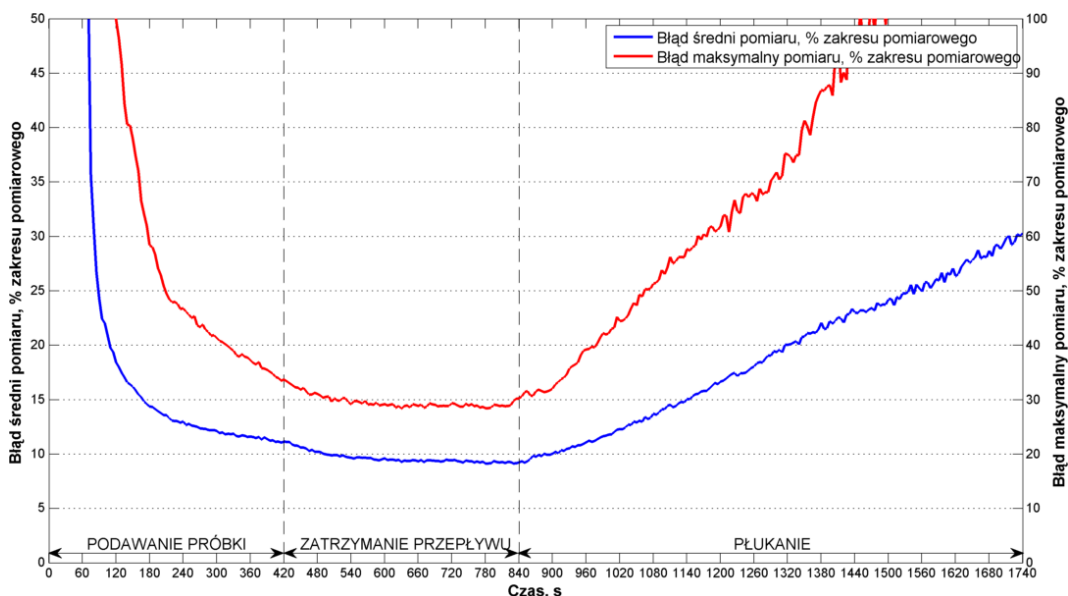
Dla przedziału niskich stężeń benzenu (1,064–9,099 ppm) wśród 136 możliwych kombinacji czujnikowych z matrycy I istniały aż 42, dla których średni błąd określania stężenia benzenu był niższy od 15 % zakresu, a błąd maksymalny niższy od 40 %. Wśród tej grupy znajdowało się jednak tylko 6 par, które umożliwiały obliczenie stężenia benzenu z błędem średnim poniżej 10 % i maksymalnym poniżej 30 % zakresu. Większość wektorów sygnałów podpadających pod wymienione kryteria (rys. 9.12) związana była z etapem zatrzymania przepływu, choć liczna grupa pochodziła także z ostatniej fazy etapu podawania próbki (czyli ze stanów ustalonych/kwazi-ustalonych) oraz początku etapu płukania komórek, w której obserwowano krótkotrwałą ekspozycję czujników na pozostałości mieszanin z objętości martwej układu badawczego.

Za najlepszą kombinację czujników w tym zakresie stężeń uznano TGS 823-TGS 830. Błędy określania stężenia benzenu za pomocą tej kombinacji pokazano na rysunku 9.13. Pod koniec etapu podawania próbki średni błąd pomiaru benzenu wynosił ok. 11 %, a błąd maksymalny ok. 33 % zakresu, ale dla etapu zatrzymania przepływu otrzymano już lepszą zdolność pomiarową tej kombinacji czujników – błąd średni wynosił nieco ponad 9 % zakresu,

błąd maksymalny był na poziomie 28,3–29,7 %. W fazie płukania obserwowano pogorszenie możliwości pomiarowych omawianej pary sensorów.



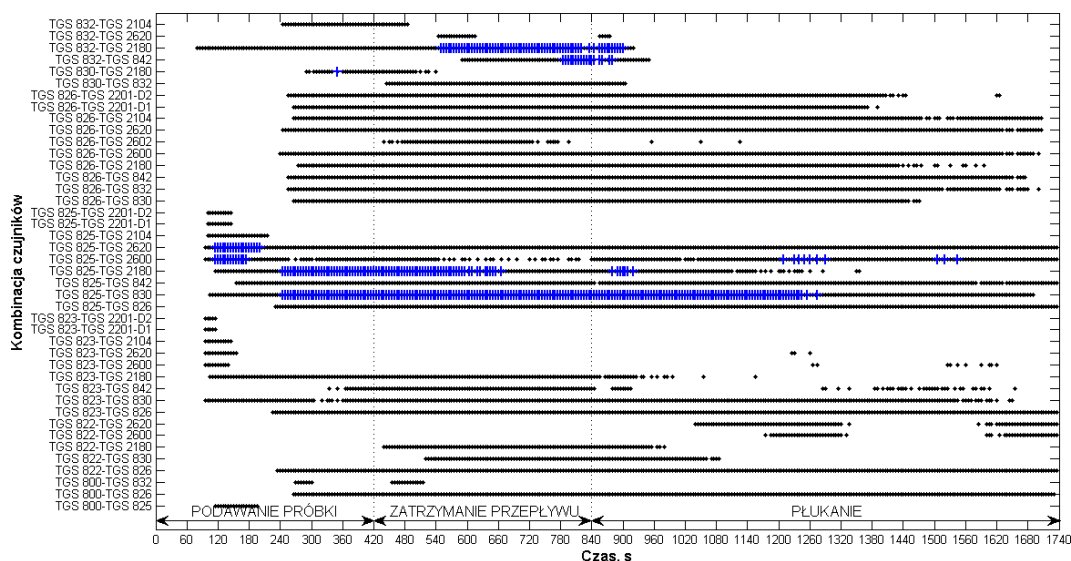
Rys. 9.12. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek B-I/zakres 1. Znaczniki (•) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15\%$ oraz $ME \leq 40\%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 10\%$ oraz $ME \leq 30\%$



Rys. 9.13. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu z zakresu 1,064–9,099 ppm dla kombinacji czujników TGS 823–TGS 830

W zakresie stężeń 9,099–72,817 ppm znaleziono także 42 pary czujników spełniających kryterium błędu średniego poniżej 15 % i maksymalnego niższego od 40 % zakresu, z czego aż 36 kombinacji było takich samych jak dla pierwszego zakresu. 7 spośród wyznaczonych par pozwalało na oznaczanie toluenu z błędem średnim niższym od 10 % i maksymalnym mniejszym od 30 % zakresu (4 takie same jak dla zakresu pierwszego). Etapem procedury

pomiarowej związanym z występowaniem dużej liczby wektorów sygnałów, umożliwiającym pomiary toluenu, był etap zatrzymania przepływu (rys. 9.14).

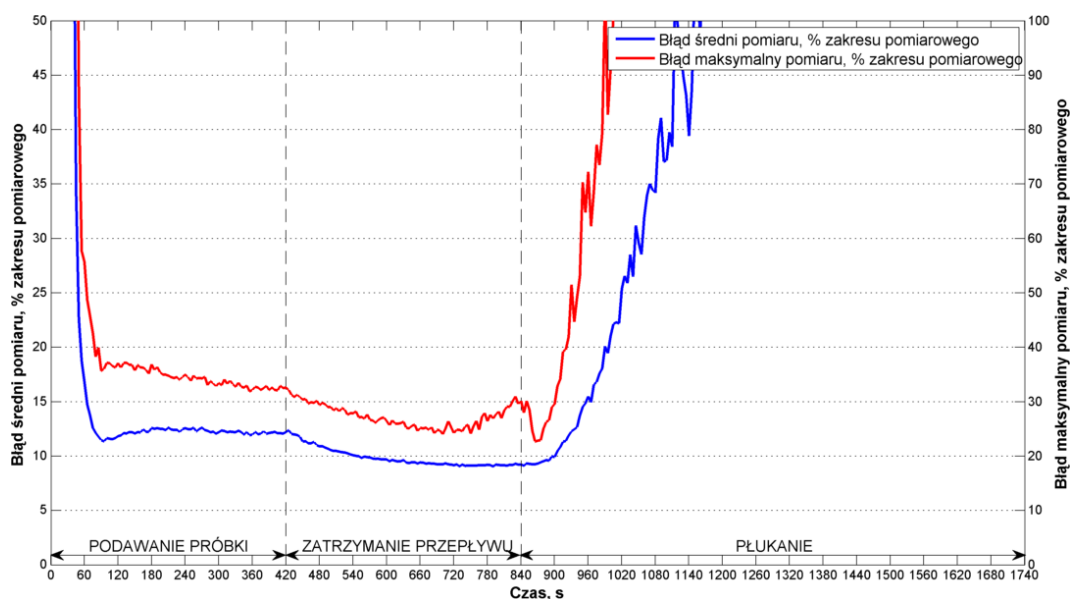


Rys. 9.14. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek B-I/zakres 2. Znaczniki (*) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15\%$ oraz $ME \leq 40\%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 10\%$ oraz $ME \leq 30\%$

W przeciwieństwie jednak do poprzednio omówionego zakresu, dla stężeń benzenu powyżej 9,099 ppm bardzo liczna grupa takich wektorów została zidentyfikowana dla etapu płukania czujników. Określanie stężeń benzenu było możliwe nawet dla końcowych partii etapu płukania, gdzie teoretycznie czujniki powinny być zregenerowane. Dla wielu kombinacji stan ustalony/kwazi-ustalony etapu podawania mieszanin był również odpowiedni do określania stężeń analitu, choć w kilku przypadkach również w przedziale czasowym 90–180 s (stan nieustalony dla większości sensorów) istniała możliwość oznaczania benzenu z zadowalającą efektywnością.

Jako najbardziej skuteczną kombinację czujników uznano parę TGS 832-TGS 2180. Określanie stężeń toluenu z najniższym błędem ($9\% < AE \leq 10\%$, $25\% < ME \leq 30\%$) było możliwe podczas etapu ekspozycji statycznej i na początku etapu płukania, gdzie zaobserwowano nagły spadek błędu maksymalnego do wartości ok. 23 % zakresu pomiarowego (rys. 9.15).

Analizę błędów pomiarowych kombinacji czujników przeprowadzono także dla matrycy II. Jak wynika z zestawienia liczby kombinacji czujników, spełniających określone kryteria działania systemu (tabela 9.13), w matrycy II wykryto znacznie mniej takich par. Dla każdego zakresu pracy systemu w matrycy II istniał tylko jeden zestaw dający średni błąd pomiaru benzenu niższy od 10 % zakresu i błąd maksymalny niższy od 30 %.

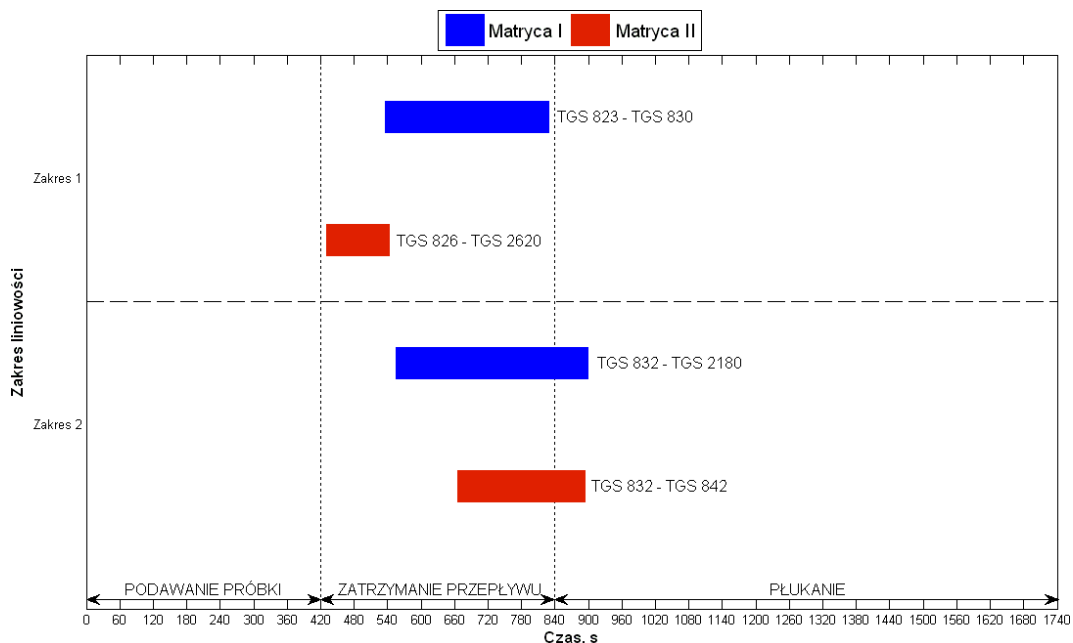


Rys. 9.15. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu z zakresu 9,099–72,817 ppm dla kombinacji czujników TGS 832–TGS 2180

Tabela 9.13. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek B-I pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–9,099 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	6	1	42	20
2) Benzen: 9,099–72,817 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	7	1	42	22

Przedziały czasowe, w których te kombinacje sprawdzały się najlepiej porównano z przedziałami kombinacji z matrycy I na rysunku 9.16. W każdej matrycy wytypowano inne kombinacje dla poszczególnych zakresów pracy systemu czujnikowego, co świadczyło o braku powtarzalności działania wśród egzemplarzy czujników tego samego modelu. Wszystkie kombinacje pozwalały jednak na najlepsze określanie stężeń toluenu na etapie zatrzymania przepływu gazów w układzie pomiarowym, ewentualnie na samym początku etapu płukania (przy wyższych stężeniach benzenu). Średnie błędy pomiarowe sprawdzanych systemów czujnikowych były na poziomie 10 % zakresu, a błędy maksymalne na poziomie 30 % zakresu (tabela 9.14).



Rys. 9.16. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek B-I pracy systemu

Tabela 9.14. Błędy oznaczeń benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek B-I pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 9,099 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 823- TGS 830 $\tau = 535\text{--}830$ s	9,1–9,7	28,3–29,8	TGS 826- TGS 2620 $\tau = 430\text{--}545$ s	10	30,4–31,6
2) Benzen: 9,099– 72,817 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 832- TGS 2180 $\tau = 555\text{--}900$ s	9,1–10	22,7–31	TGS 832- TGS 842 $\tau = 665\text{--}895$ s	9–10	21,4–29

Dla systemu czujnikowego do pomiarów benzenu w powietrzu wilgotnym rozważono także możliwość automatycznej zmiany zakresów pomiarowych. W tym celu sprawdzono skuteczność klasyfikatorów zbudowanych w oparciu o sygnały kombinacji złożonych z jednego lub dwóch sensorów. Udział poprawnych klasyfikacji sygnałów do zakresów pomiarowych powyżej wartości 0,990 stwierdzono dla algorytmów opartych na pojedynczych czujnikach TGS 822, TGS 823, TGS 825 oraz TGS 826 z matrycy I. Ponadto taką skuteczność zapewniały algorytmy oparte na 65 kombinacjach dwóch czujników, z czego 9 kombinacji nie zawierało żadnego z czterech wymienionych urządzeń. W tabeli 9.15 zestawiono wartości CCR dla

wybranych kombinacji czujnikowych z matrycy I. Z zamieszczonych danych wynika, że w wielu przypadkach możliwa była bezbłędna klasyfikacja sygnałów do założonych zakresów pomiarowych systemu. Duże możliwości wykazały przede wszystkim algorytmy bazujące na sygnałach czujnika TGS 826. Z par czujnikowych wyróżnić można z kolei te, w których znajdował się sensor TGS 832. Poprawny wybór zakresów pomiarowych umożliwiały sygnały pochodzące już z etapu podawania próbek gazowych oraz te z etapu zatrzymania przepływu gazów.

Tabela 9.15. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu B-I – wybrane kombinacje czujników z matrycy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 822	0,886	0,873	0,894	0,883	0,937	0,974	0,982	0,983	0,957	1,000	0,997	0,993	0,980	0,995	0,997	0,993
TGS 823	0,967	0,952	0,957	0,921	0,946	0,998	0,990	0,941	0,964	0,995	0,993	0,941	0,980	0,995	0,995	0,924
TGS 825	0,936	0,936	0,936	0,921	0,954	0,995	0,997	0,977	0,983	1,000	1,000	0,980	0,988	1,000	1,000	0,977
TGS 826	0,987	0,985	0,987	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,998	1,000	1,000
TGS 830- TGS 832	0,913	0,932	0,974	0,934	0,987	1,000	1,000	1,000	0,998	0,995	1,000	1,000	0,993	0,987	0,998	1,000
TGS 832- TGS 842	0,959	0,985	0,977	1,000	0,974	1,000	0,997	1,000	0,993	0,993	0,977	1,000	0,998	0,993	0,969	1,000
TGS 832- TGS 2180	0,974	0,988	0,985	1,000	0,979	1,000	1,000	1,000	0,998	1,000	0,990	1,000	1,000	0,993	0,985	1,000

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

W tabeli 9.16 pokazano udziały poprawnych klasyfikacji dla algorytmów opartych na wybranych kombinacjach czujników matrycy II. W tym bloku czujnikowym rozwiązania obliczeniowe oparte na sygnałach jednego czujnika sprawdzały się dobrze tylko dla TGS 826. Mimo tego, algorytmy związane z parami czujników w 32 przypadkach kombinacji wykazały skuteczność określania przedziałów pracy powyżej 99,0 %. W 24 kombinacjach nie znajdował się czujnik TGS 826, a dla 17 z tej grupy udało się osiągnąć bezbłędną klasyfikację. Sprawdzone algorytmy wykazywały dużą skuteczność przede wszystkim dla sygnałów pochodzących z etapu zatrzymania przepływu, choć końcowa faza etapu dynamicznej ekspozycji (420 s) również umożliwiała bezbłędną klasyfikację.

Tabela 9.16. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu B-I – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 826	0,992	0,988	0,988	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 823- TGS 2201- D2	0,988	0,990	0,990	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 825- TGS 830	0,990	0,987	0,988	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 823- TGS 2201- B1	0,983	0,988	0,990	0,988	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

W obu matrycach czujnikowych różnice między skutecznością klasyfikatora liniowego a nieliniowego były niewielkie – przewaga któregośkolwiek z nich zależała od przypadku kombinacji czujnikowej i punktu czasowego ekspozycji.

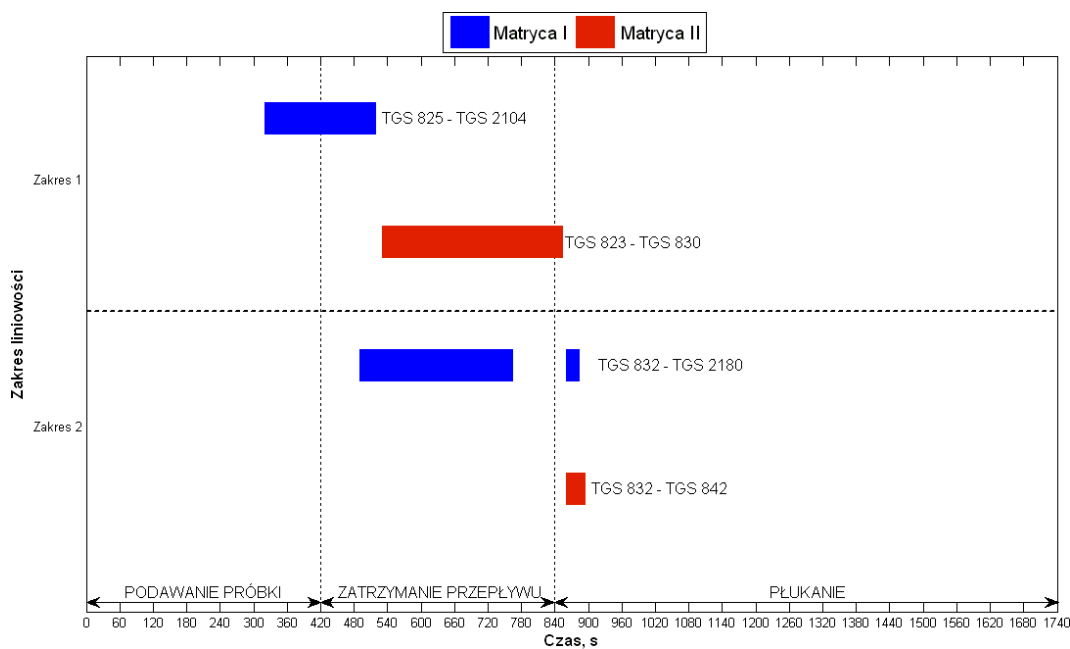
Wyniki analizy danych dla przypadku B-II

W tabeli 9.17 zamieszczono liczby kombinacji czujnikowych z obu matryc, pozwalających na pomiary benzenu w zakresach stężeń: 1,064–18,205 ppm oraz 18,205–72,817 ppm. Dla matrycy I, w każdym z rozważanych zakresów, znaleziono kombinacje pozwalające na pomiary benzenu z błędem średnim poniżej 10 % zakresu i błędem maksymalnym niższym od 30 % zakresu. Natomiast dla matrycy II omawiany podział na zakresy liniowości nie był zbyt trafny. W zakresie niższych stężeń nie było żadnej kombinacji spełniającej pierwsze kryterium działania systemu. Z kolei dla zakresu drugiego znaleziono aż 16 kombinacji spełniających wspomniane kryterium. Momenty czasowe, w których kombinacje czujników sprawdzały się najlepiej związane były na ogół z etapem zatrzymania przepływu, choć również pod koniec etapu podawania próbek i na początku etapu płukania znaleziono wiele wektorów sygnałów spełniających założenia pomiarowe. Dla drugiego zakresu pomiarowego (stężenia powyżej 18,205 ppm) wiele wektorów sygnałów pozwalało na określanie stężeń toluenu nawet pod koniec etapu płukania czujników. Wyniki takie potwierdzały problematykę słabej regeneracji sensorów.

Tabela 9.17. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek B-II pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–18,205 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	13	0	38	23
2) Benzen: 18,205–72,817 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	2	16	20	17

Pary czujników, które wytypowano do oznaczeń benzenu przedstawiono na rys. 9.17. Dla każdego zakresu stężeń i w każdej matrycy kombinacje te były różne. Dla drugiego przedziału wybrano kombinacje identyczne jak w przypadku systemu B-I (por. rys. 9.16 i rys. 9.17). Wyłonione kombinacje pozwalały na pomiary stężeń benzenu z błędem średnim poniżej 10 % zakresu (nawet na poziomie 7 %) i błędem maksymalnym od ok. 20 % do ok. 30 %. Szczegółowe wyniki analiz pokazano w tabeli 9.18.



Rys. 9.17. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek B-II pracy systemu

Tabela 9.18. Błędy oznaczeń benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek B-II pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 18,205 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 825- TGS 2104 $\tau = 320\text{--}520$ s	6,7–7,4	23,5–29,8	TGS 823- TGS 830 $\tau = 530\text{--}855$ s	8,9–10	30,9–34,1
2) Benzen: 18,205– 72,817 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 832- TGS 2180 $\tau = 490\text{--}765$ s / 860–885 s	7,2–7,8 / 6,9–7,8	22–27,9 / 20,6–27,9	TGS 832- TGS 842 $\tau = 860\text{--}895$ s	6,9–8	16,3–28,5

Wyznaczanie zakresów pomiarowych systemu B-II możliwe było dzięki zastosowaniu klasyfikatora opartego na sygnałach pojedynczego czujnika. W matrycy I takie działanie zapewniały TGS 822, TGS 823, TGS 825 oraz TGS 826. Dla każdego z tych urządzeń możliwe było skonstruowanie bezbłędnego klasyfikatora. Ponadto dla 68 par czujnikowych sprawdzone algorytmy wykazały udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990. 10 takich kombinacji nie zawierało żadnego ze wspomnianych wcześniej sensorów, a połowa z tej grupy wykazała również skuteczność rzędu 100 %. W tabeli 9.19 zamieszczono udziały poprawnych klasyfikacji sygnałów do określonych zakresów pracy systemu BT-II dla wybranych zestawów czujników matrycy I. Wytypowane algorytmy określały zakresy pomiarowe najskuteczniej na podstawie sygnałów pochodzących z etapu ekspozycji statycznej (630 s i 840 s), jak również z ostatniej fazy wcześniejszego etapu procedury pomiarowej (420 s). Różnice w klasyfikacji metodami liniowymi i nieliniowymi były niewielkie, choć metoda LDA zazwyczaj sprawdzała się najlepiej.

W matrycy II, klasyfikatory bazujące jedynie na sygnałach TGS 823, TGS 825 oraz TGS 826 wykazały skuteczność powyżej 99,0 %. Jednak bezbłędne określanie zakresów umożliwiały jedynie te związane z sensorem TGS 826. Ponadto 53 pary czujników z matrycy II umożliwiły konstrukcję klasyfikatorów o udziale poprawnych klasyfikacji powyżej wartości 0,990. W 11 takich kombinacjach nie występował żaden z trzech wymienionych wcześniej sensorów, a 2 takie zestawy również bezbłędnie rozpoznawały zakresy działania systemu. Zestawienie wartości CCR dla najistotniejszych kombinacji z matrycy II zamieszczono w tabeli 9.20.

Tabela 9.19. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu B-II – wybrane kombinacje czujników z matrycy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 822	0,908	0,917	0,929	0,931	0,965	0,985	0,988	0,983	0,977	0,998	1,000	1,000	0,977	0,993	0,998	1,000
TGS 823	0,975	0,974	0,977	0,983	0,974	0,993	0,995	1,000	0,982	0,997	0,998	1,000	0,982	0,997	0,998	1,000
TGS 825	0,962	0,965	0,965	0,974	0,985	0,998	1,000	1,000	0,997	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 826	0,993	0,995	0,993	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832- TGS 2180	0,985	0,997	0,993	1,000	0,995	1,000	1,000	1,000	0,983	1,000	1,000	1,000	0,983	0,993	1,000	1,000
TGS 832- TGS 842	0,977	1,000	0,993	1,000	0,987	1,000	1,000	1,000	0,995	0,997	1,000	1,000	0,983	0,988	1,000	1,000
TGS 842- TGS 2180	0,983	0,985	0,983	1,000	0,985	0,988	0,988	1,000	0,983	0,983	0,988	1,000	0,993	0,992	0,990	1,000

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Tabela 9.20. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu B-II – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 823	0,919	0,917	0,921	0,911	0,955	0,975	0,983	0,987	0,970	0,987	0,992	0,997	0,974	0,990	0,995	0,997
TGS 825	0,886	0,894	0,903	0,904	0,952	0,969	0,979	0,983	0,957	0,987	0,992	0,997	0,952	0,992	0,982	0,997
TGS 826	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832- TGS 842	0,985	1,000	0,995	1,000	0,998	0,998	1,000	1,000	0,998	1,000	1,000	1,000	0,995	0,995	1,000	1,000
TGS 830- TGS 832	0,875	0,919	0,922	0,853	0,997	1,000	1,000	1,000	0,992	1,000	1,000	1,000	0,987	0,995	1,000	1,000

^aPogrubieniem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Określenie przewagi któregośkolwiek z klasyfikatorów było problematyczne – w wielu przypadkach wykazywały taką samą skuteczność. Punkty czasowe, w których wyznaczanie zakresów było najbardziej sprawne, związane były zarówno z etapem przepływu mieszanin przez matrycę, jak i etapem zatrzymania tego przepływu. Dla przypadku TGS 826 bardzo efektywne działania klasyfikatorów obserwowano już na wczesnym etapie podawania próbek (120 s).

Wyniki analizy danych dla przypadku B-III

W przypadku B-III rozważono możliwość pracy systemu trójzakresowego. Liczbę kombinacji czujnikowych spełniających określone kryteria błędu oznaczeń benzenu dla tego systemu zaprezentowano w tabeli 9.21. Jak wynika z przedstawionych informacji, przyjęte zakresy pomiarowe okazały się niezbyt odpowiednie dla matrycy I. W przedziale niskich stężeń (1,064–4,544 ppm) żadna kombinacja czujników nie pozwalała na określanie stężeń benzenu z błędem średnim poniżej 10 % zakresu. W pozostałych przedziałach stwierdzono występowanie kombinacji spełniających to kryterium. Przypadek B-III okazał się natomiast bardziej satysfakcjonujący dla drugiej matrycy sensorów. W każdym zakresie pomiarowym znaleziono po kilkanaście par czujnikowych, dla których średni błąd pomiaru przyjmował wartości poniżej 10 % zakresu, a błąd maksymalny nie przekraczał 30 %.

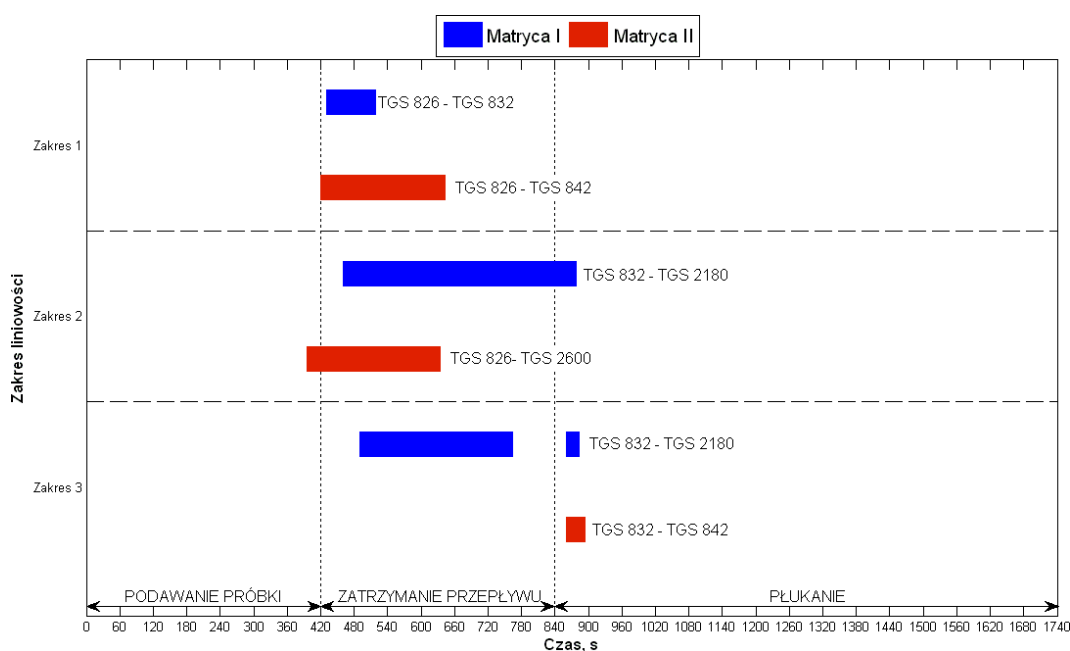
Tabela 9.21. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek B-III pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–4,544 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	0	13	14	15
2) Benzen: 4,544–18,205 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	19	16	24	16
3) Benzen: 18,205–72,817 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	2	16	20	17

Dla pierwszego zakresu pomiarowego większość wektorów sygnałów, pozwalających na określanie stężeń benzenu z największą dokładnością, związana była z końcowym etapem podawania próbek i z pierwszą połową etapu zatrzymania przepływu. Etap zatrzymania przepływu odgrywał także znaczącą rolę w pozostałych zakresach pomiarowych. Duże znaczenie miały dla tych przedziałów także: ostatnia faza podawania próbek (stan ustalony/kwazi-

ustalony) oraz początek etapu płukania (chwilowa ekspozycja na pozostałości mieszanin gazowych).

Pary czujników z obu matryc, które przyjęto za najbardziej przydatne do celów oznaczeń benzenu, zestawiono na rysunku 9.18. W każdym zakresie wytypowano odmienne dla obu matryc zestawy. W przypadku matrycy II, do każdego zakresu dobrano inną parę czujników. Z kolei w matrycy I, w przedziale 2) oraz 3) najlepsze wyniki osiągnięto dla tej samej kombinacji (TGS 832-TGS 2180). Momenty czasowe, w których wybrane kombinacje wypełniały najlepiej założone zadania pomiarowe związane były przede wszystkim z etapem zatrzymania przepływu, a dla najwyższych stężeń również z początkiem etapu płukania czujników.



Rys. 9.18. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci – przypadek B-III pracy systemu

W tabeli 9.22 zebrano wartości błędów pomiarowych wybranych kombinacji czujników. Dla każdej matrycy, w każdym przedziale, średnie błędy oznaczeń benzenu zawierały się w granicach 7–9 % zakresu pomiarowego. Błędy maksymalne miały z kolei wartości od kilkudziesięciu do 30 % zakresu. Wyjątkiem był zakres najniższych stężeń dla pierwszej matrycy czujnikowej, gdzie błąd maksymalny sięgał wartości 35 %.

Działanie trójzakresowego systemu B-III umożliwiały także klasyfikatory określające przynależność zmierzonych sygnałów czujnikowych do poszczególnych przedziałów pomiarowych. Dzięki czujnikom z matrycy I: TGS 823, TGS 825, TGS 826 oraz TGS 822 możliwe było uzyskanie udziału poprawnych klasyfikacji na poziomie wyższym od 0,990. Bez błędnej klasyfikację umożliwiały z kolei algorytmy oparte tylko na sygnałach trzech pierwszych sensorów. Oprócz takich rozwiązań, klasyfikowanie ze skutecznością powyżej 99,0 % możliwe

było również dla 48 par czujnikowych. W skład 6 z nich nie wchodziły żadne z wymienionych wcześniej sensorów. W tabelicy 9.23 przedstawiono udziały poprawnych klasyfikacji dla algorytmów związanych z sygnałami wytypowanych pojedynczych czujników oraz wybranych par czujnikowych zapewniających bezbłędną klasyfikację. Z przedstawionych danych wynika, że najczęściej klasyfikator liniowy (LDA) zapewniał największą skuteczność wyznaczania zakresów pomiarowych. Najlepsze wyniki osiągnięto poza tym w etapie zatrzymania przepływu, chociaż obliczenia wykonywane w oparciu o sygnały TGS 826 były bardzo efektywne już w 120 sekundzie pomiaru.

W macierzy II, jedynie sensor TGS 826 umożliwiał tworzenie klasyfikatorów opartych o działanie jednego czujnika i wykazujących udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990. Stwierdzono jednakże możliwość tak skutecznej klasyfikacji dla 21 kombinacji dwóch czujników. W grupie tej istniało 6 par niezawierających czujnika TGS 826. Wyniki klasyfikacji dla najbardziej skutecznych spośród nich wraz z wynikami dla TGS 826 pokazano w tabeli 9.24. Liniowa analiza dyskryminacyjna w większości przypadków wykazała największe możliwości poprawnej klasyfikacji. Podobnie jak dla macierzy I, bardzo efektywna klasyfikacja na podstawie wskazań TGS 826 możliwa była już na wczesnym etapie podawania próbek gazowych. Algorytmy skonstruowane w oparciu o pozostałe kombinacje wykazywały największą skuteczność w etapie zatrzymania przepływu gazów.

Tabela 9.22. Błędy oznaczeń benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników obu macryc – przypadek B-III pracy systemu

Zakres	Macryca I			Macryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 4,544 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 826- TGS 832 $\tau = 430\text{--}520$ s	6,9	32,9–35	TGS 826- TGS 842 $\tau = 420\text{--}645$ s	8,2–8,7	25,4–29,4
2) Benzen: 4,544– 18,205 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 832- TGS 2180 $\tau = 460\text{--}880$ s	7–9,3	19–30	TGS 826- TGS 2600 $\tau = 395\text{--}635$ s	7	17,8–19,5
3) Benzen: 18,205– 72,817 ppm Para wodna: 4–12 g/kg p.s.	TGS 832- TGS 2180 $\tau = 490\text{--}765$ s / 860–885 s	7,2–7,8 / 6,9–7,8	22–27,9 / 20,6–27,9	TGS 832- TGS 842 $\tau = 860\text{--}895$ s	6,9–8	16,3–28,5

Tabela 9.23. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu B-III – wybrane kombinacje czujników z matrycy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 822	0,718	0,747	0,757	0,810	0,858	0,912	0,917	0,945	0,893	0,953	0,983	0,993	0,930	0,972	0,993	1,000
TGS 823	0,877	0,898	0,902	0,913	0,915	0,958	0,950	0,947	0,943	0,980	0,977	0,980	0,937	0,987	0,987	0,993
TGS 825	0,830	0,842	0,858	0,882	0,897	0,958	0,960	0,963	0,972	0,997	0,998	1,000	0,967	0,998	0,998	1,000
TGS 826	0,968	0,995	0,995	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832- TGS 2180	0,948	0,960	0,942	0,990	0,982	0,985	0,972	0,993	0,985	0,998	0,995	1,000	0,990	0,995	0,995	1,000
TGS 832- TGS 842	0,943	0,965	0,948	0,992	0,967	0,985	0,975	0,990	0,973	0,987	0,987	1,000	0,980	0,993	0,988	1,000
TGS 832- TGS 2104	0,905	0,952	0,958	0,987	0,952	0,975	0,978	0,998	0,968	0,978	0,980	1,000	0,973	0,980	0,985	1,000
TGS 830- TGS 832	0,862	0,887	0,890	0,880	0,977	0,988	0,985	1,000	0,987	0,993	0,997	1,000	0,995	0,993	0,998	1,000

^aPogrubicciem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

Tabela 9.24. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu B-III – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 826	0,992	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832- TGS 842	0,912	0,942	0,927	0,967	0,960	0,968	0,955	0,987	0,972	0,997	0,988	1,000	0,983	0,993	0,998	1,000
TGS 800- TGS 832	0,890	0,918	0,922	0,985	0,917	0,945	0,940	0,993	0,982	0,997	0,985	1,000	0,982	0,983	0,988	0,975
TGS 830- TGS 832	0,763	0,815	0,820	0,775	0,945	0,980	0,962	0,990	0,977	0,993	0,988	1,000	0,985	0,992	1,000	1,000

^aPogrubicciem wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

9.4.3. Wyniki analizy danych dla pomiarów LZO w obecności innych LZO

Analizę danych przeprowadzono dla następujących przypadków systemu wielozakresowego:

Przypadek BT-I. Cztery zakresy pracy systemu:

- zakres 1) stężenie benzenu: 1,064–9,098 ppm, stężenie toluenu: 1,447–11,899 ppm;
- zakres 2) stężenie benzenu: 9,098–72,817 ppm, stężenie toluenu: 1,447–11,899 ppm;
- zakres 3) stężenie benzenu: 1,064–9,098 ppm, stężenie toluenu: 11,899–47,605 ppm;
- zakres 4) stężenie benzenu: 9,098–72,817 ppm, stężenie toluenu: 11,899–47,605 ppm.

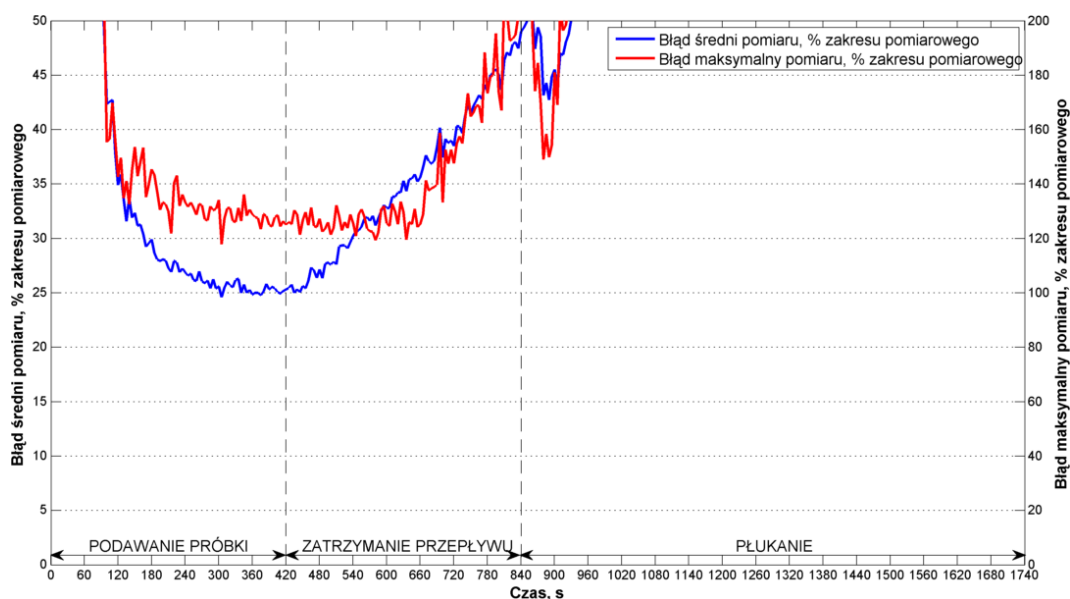
Przypadek BT-II. Dwa zakresy pracy systemu:

- zakres 1) stężenie benzenu: 1,064–18,238 ppm, stężenie toluenu: 1,447–23,802 ppm;
- zakres 2) stężenie benzenu: 18,238–72,817 ppm, stężenie toluenu: 1,447–23,802 ppm;
- zakres 3) stężenie benzenu: 1,064–18,238 ppm, stężenie toluenu: 23,802–95,352 ppm;
- zakres 4) stężenie benzenu: 18,238–72,817 ppm, stężenie toluenu: 23,802–95,352 ppm.

W obu przypadkach, w przedziałach 1) oraz 4) lotne związki organiczne występowały w podobnych zakresach stężeń – odpowiednio: od ok. 1 ppm do ok. 10 ppm lub 20 ppm oraz od ok. 10 ppm lub 20 ppm do ok. 50 ppm lub 100 ppm. W przedziałach 2) oraz 3) jeden z LZO dominował ilościowo nad drugim – odpowiednio: benzen nad toluenem oraz toluen nad benzenem. W wyznaczonych przedziałach, każdy z LZO rozpatrywano jako analit oraz jako interferent.

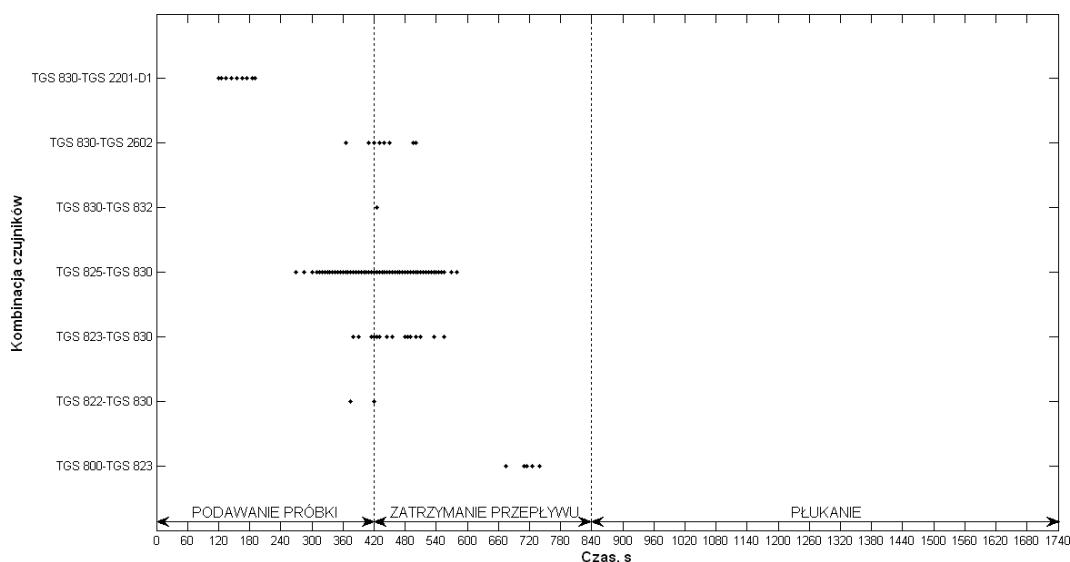
Wyniki analizy danych dla przypadku BT-I

W zakresie niskich stężeń obu LZO, gdy przyjęto benzen za analit, a toluen za interferent, nie znaleziono żadnej kombinacji czujników z matrycy I, pozwalającej na pomiary benzenu ze średnim błędem niższym od 20 % zakresu. Nie spełniono tym samym żadnego z założonych kryteriów działania systemu czujnikowego. Parą czujnikową, dla której średni błąd pomiaru był najniższy (24,6–27 % zakresu) była TGS 825-TGS 830. Zmiany błędów określania stężeń benzenu dla tej kombinacji pokazano na rysunku 9.19. Najlepsze wyniki oznaczeń uzyskano pod koniec etapu wpuszczania mieszanin gazowych. Bardzo niekorzystne były jednak dla tej pary wartości błędów maksymalnych – w trakcie całej procedury pomiarowej przyjmowały one wartości wyższe niż 100 % zakresu. W obrębie matrycy I nie istniała kombinacja z niższą wartością błędu maksymalnego.



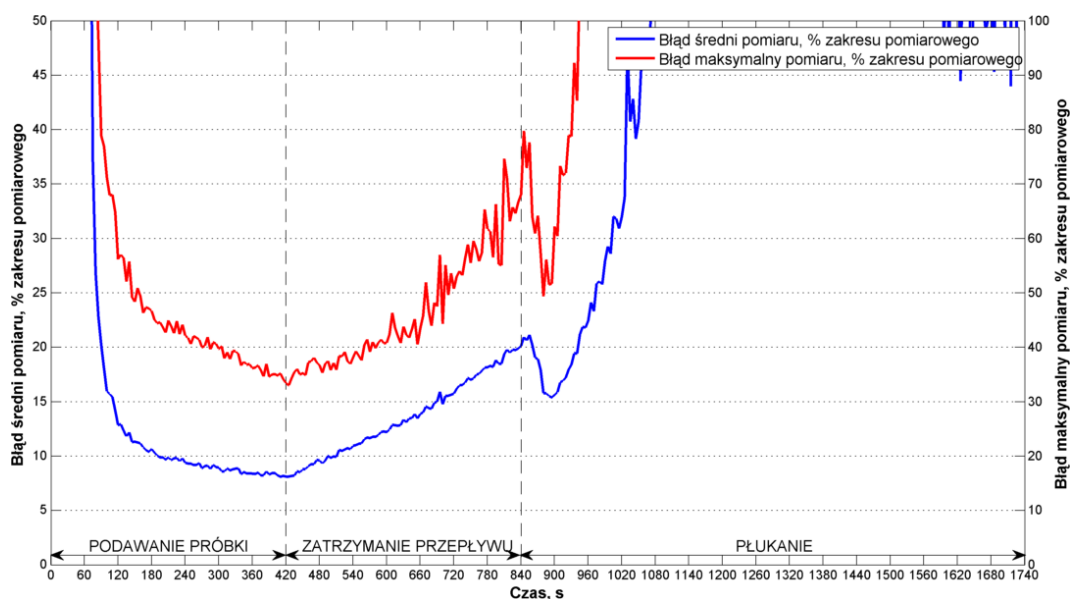
Rys. 9.19. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu z zakresu 1,064–9,098 ppm dla kombinacji czujników TGS 825–TGS 830

Zdecydowanie lepsze rezultaty osiągnięto, gdy za analit przyjęto toluen. Wprawdzie żadna kombinacja nie pozwalała na oznaczenie toluenu z błędem maksymalnym poniżej 30 %, to w tym przypadku istniało 7 kombinacji, dla których wartość błędu ME była niższa od 40 %. Punkty czasowe, w których stwierdzono możliwość oznaczania toluenu według drugiego kryterium działania systemu przedstawiono na rysunku 9.20. Większość takich punktów związana była z końcówką etapu dynamicznej ekspozycji czujników na mieszaniny gazów oraz z początkiem etapu, w którym przepływ mieszanin przez komórki był zatrzymany.



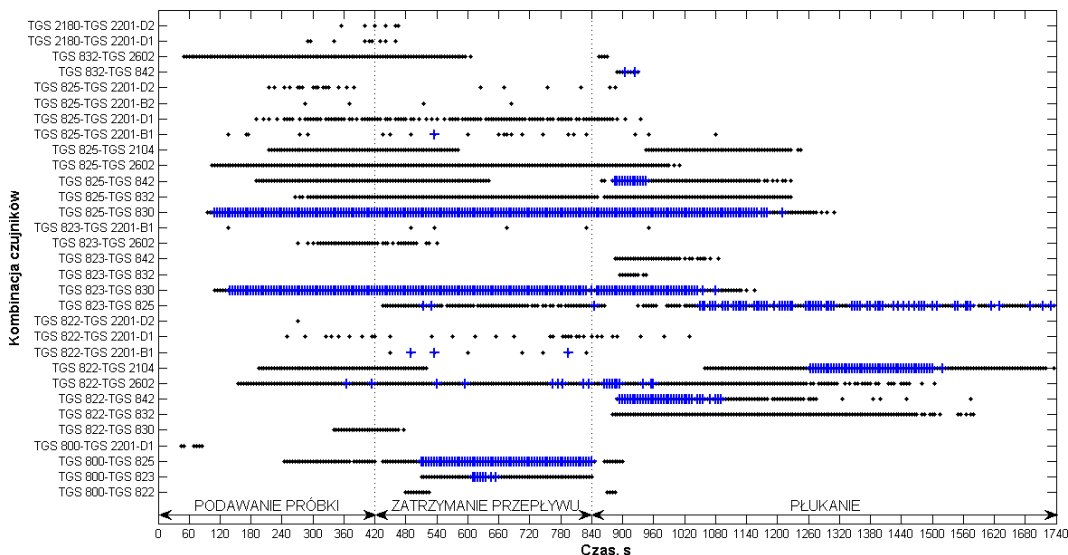
Rys. 9.20. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek BT-I/zakres 1/toluen jako analit. Znaczniki (•) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15 \%$ oraz $ME \leq 40 \%$

Kombinacją czujnikową, która w najlepszy sposób pozwalała na wyznaczenie stężeń toluenu była para TGS 825-TGS 830, czyli para, którą uznano za najbardziej odpowiednią także w pomiarach benzenu. Jednak w przeciwieństwie do oznaczeń tej substancji, oznaczanie toluenu przebiegało z błędem średnim poniżej 10 % zakresu i błędem maksymalnym niższym od 40 % zakresu. Przebieg zmian błędów dla tej kombinacji w trakcie procedury pomiarowej pokazano na rysunku 9.21. Rozpatrywane błędy przyjmowały najniższe wartości, gdy czujniki znajdowały się w stanach ustalonych/kwazi-ustalonych etapu podawania próbek.



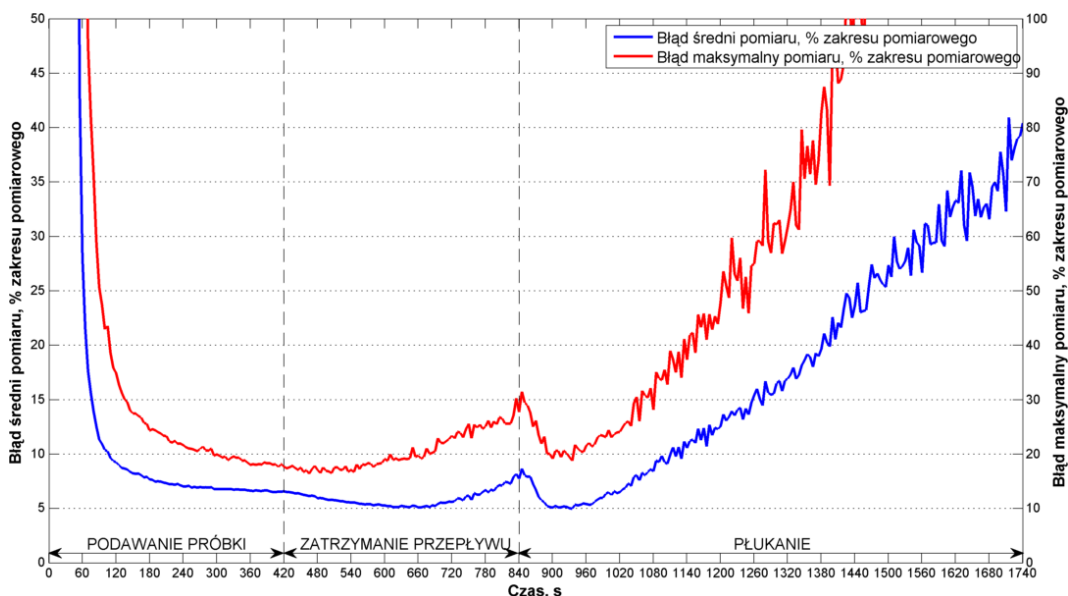
Rys. 9.21. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 1,447–11,899 ppm dla kombinacji czujników TGS 825–TGS 830

W drugim zakresie pracy systemu, gdy substancją oznaczaną był benzen i występował on w stężeniach wyższych niż interferent (toluen), znaleziono 31 dwuelementowych kombinacji sensorów, pozwalających na wyznaczenie stężeń benzenu z błędem średnim poniżej 15 % i błędem maksymalnym poniżej 40 % zakresu. Wśród tej grupy znajdowało się 12 par spełniających kryterium błędu średniego poniżej 10 % i błędu maksymalnego mniejszego od 30 % zakresu. Rozmieszczenie wektorów sygnałów z wybranych kombinacji czujnikowych przedstawiono na rysunku 9.22. Duża część takich wektorów związana była z etapem zatrzymania przepływu gazów. Jednakże kilka kombinacji pozwalało na wyznaczenie stężeń benzenu ze skutkiem zadowalającym już na etapie podawania próbki, począwszy nawet od 90 sekundy ekspozycji (np. TGS 825-TGS 830, TGS 823-TGS 830). Ponadto pewna liczba kombinacji sensorów umożliwiała określenie zawartości analitu nawet w końcowych fazach płukania układu pomiarowego. Zatem problem słabej regeneracji czujników i efekt pamięci obserwowane były również dla omawianych mieszanin.



Rys. 9.22. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek BT-I/zakres 2/benzen jako analit. Znaczniki (•) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15 \%$ oraz $ME \leq 40 \%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 10 \%$ oraz $ME \leq 30 \%$

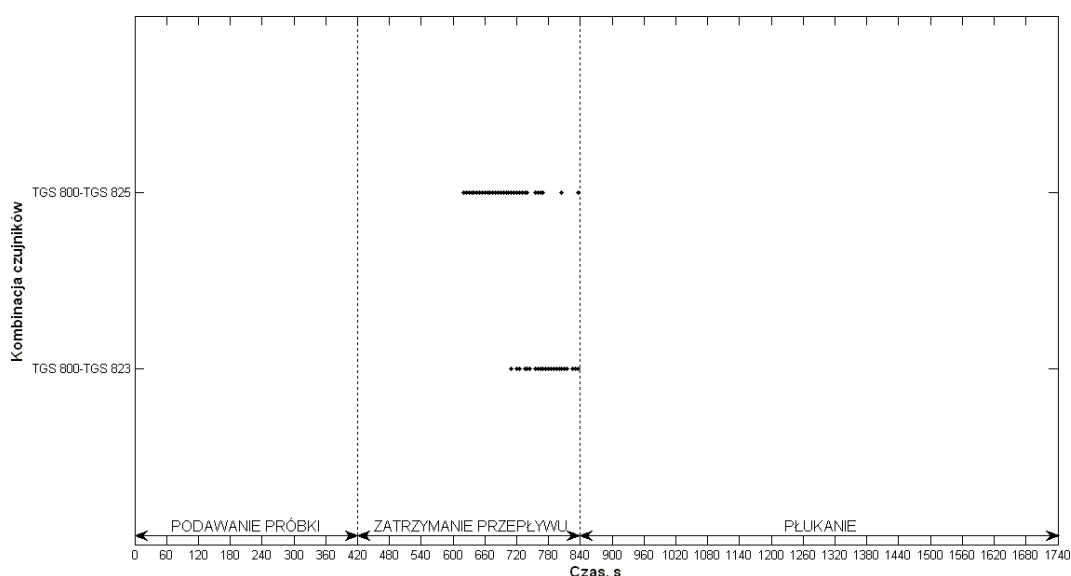
Na rysunku 9.23 przedstawiono charakter zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu w trakcie trwania procedury pomiaru dla pary czujników TGS 823-TGS 830. Tę właśnie kombinację wytypowano jako najbardziej odpowiednią w oznaczaniu benzenu w zakresie stężeń 9,098–72,817 ppm. Pod koniec etapu podawania próbek i w początkowej fazie etapu zatrzymania przepływu wartości błędu maksymalnego wynosiły poniżej 20 % zakresu pomiarowego. W tym czasie średni błąd oznaczeń był na poziomie 5–7 % zakresu.



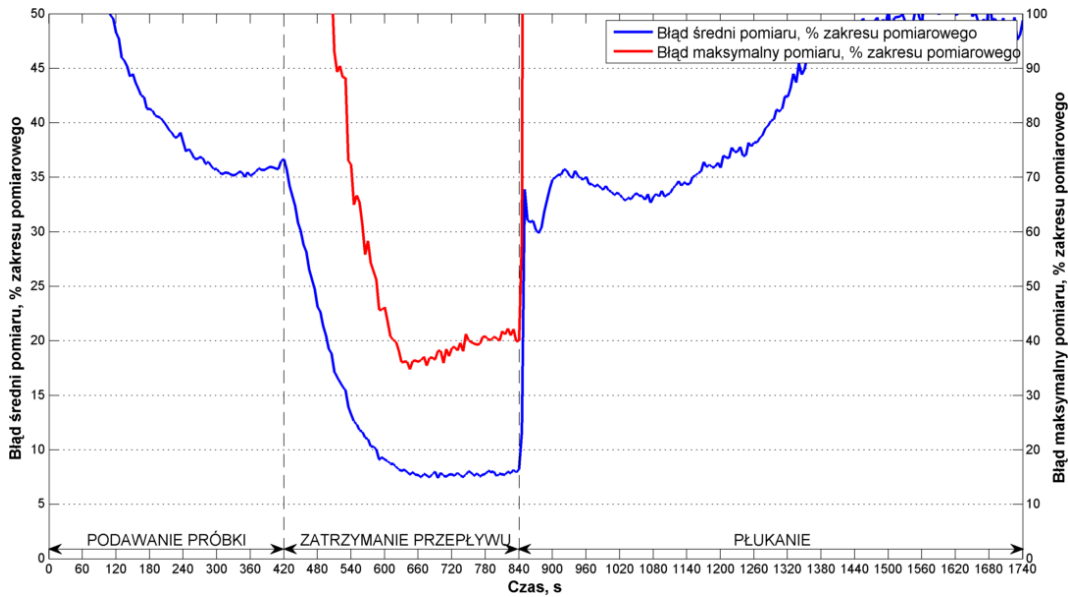
Rys. 9.23. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu z zakresu 9,098–72,817 ppm dla kombinacji czujników TGS 823–TGS 830

Pomimo faktu występowania w przedziale 2) stężeń benzenu przewyższających stężenia toluenu, oznaczanie tego ostatniego nie było bezskuteczne. W matrycy I znaleziono dwie kombinacje czujników pozwalające na pomiary toluenu z błędem średnim poniżej 15 % i błędem maksymalnym poniżej 40 %. Kombinacje te umożliwiły oznaczanie toluenu w drugiej połowie etapu zatrzymania przepływu. Dokładne położenie wektorów sygnałów wykrytych kombinacji pokazano na rysunku 9.24. Lepszą z tych dwóch par okazała się TGS 800-TGS 825, dla której najmniejsze wartości błędu średniego wynosiły ok. 8 %, przy czym błąd maksymalny był na poziomie 35–40 % zakresu pomiarowego. Jak wynika z zamieszczonego na rysunku 9.25 przebiegu zmian błędów dla tej kombinacji, etap zatrzymania przepływu gazów miał szczególne znaczenie w pomiarach toluenu. W nim bowiem obserwowano spadek obu rodzajów błędów, które w pozostałych etapach pomiaru miały niebagatelnie wyższe wartości.

W trzecim zakresie pomiarowym systemu substancją dominującą był toluen. Możliwości oznaczania benzenu w takim przypadku były bardzo ograniczone. Błąd maksymalny popełniany przez wszystkie kombinacje sensorów przekraczał 100 % zakresu pomiarowego. Zestawem zdolnym do określania stężeń benzenu z najmniejszym błędem średnim była para czujników TGS 825-TGS 830. Wartości błędów popełnianych przez tą kombinację w trakcie procedury pomiaru pokazano na rysunku 9.26. W etapie statycznej ekspozycji na badane mieszaniny, wartości błędu średniego były poniżej 40 % zakresu, jednak obserwowany błąd maksymalny przekraczał poziom 250 %.

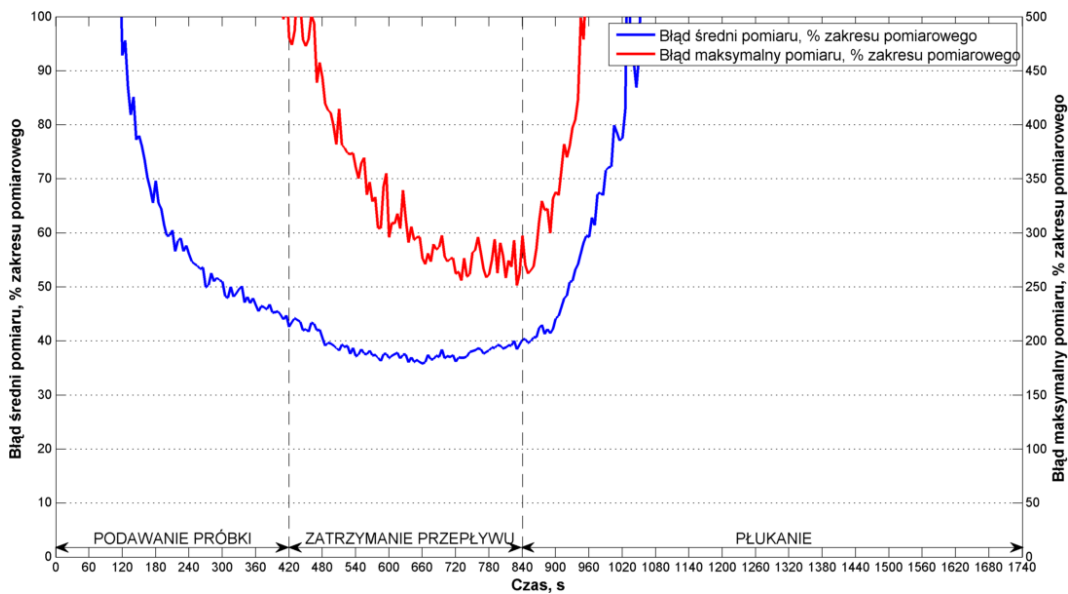


Rys. 9.24. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek BT-I/zakres 2/toluen jako analit. Znaczniki (♦) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15 \%$ oraz $ME \leq 40 \%$

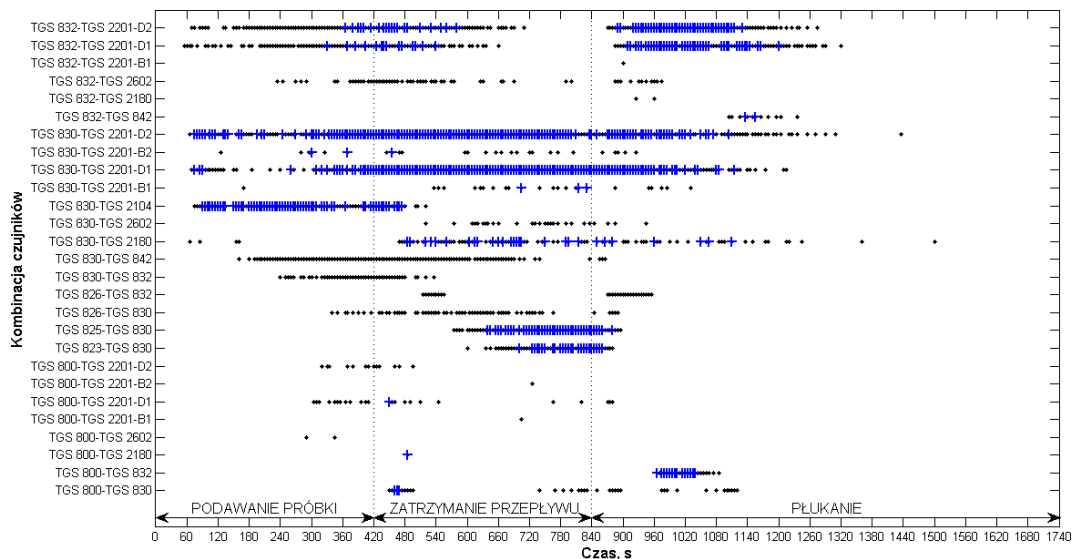


Rys. 9.25. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 1,447–11,899 ppm dla kombinacji czujników TGS 800–TGS 825

Oznaczanie toluenu w tym zakresie uznano z kolei za udane. Znalaziono 27 kombinacji spełniających drugie kryterium działania systemu, spośród których 15 spełniało kryterium pierwsze. Położenie wektorów sygnałów tych kombinacji pokazano na rysunku 9.27. Kombinacje czujników pozwalające na najdokładniejsze oznaczenia toluenu sprawdzały się najlepiej w drugim etapie trybu *stop-flow*, choć dla kilku par czujnikowych stwierdzono możliwość wykonywania oznaczeń podczas podawania próbek gazowych (już od ok. 75 lub 90 sekundy ekspozycji) oraz w etapie płukania czujników.

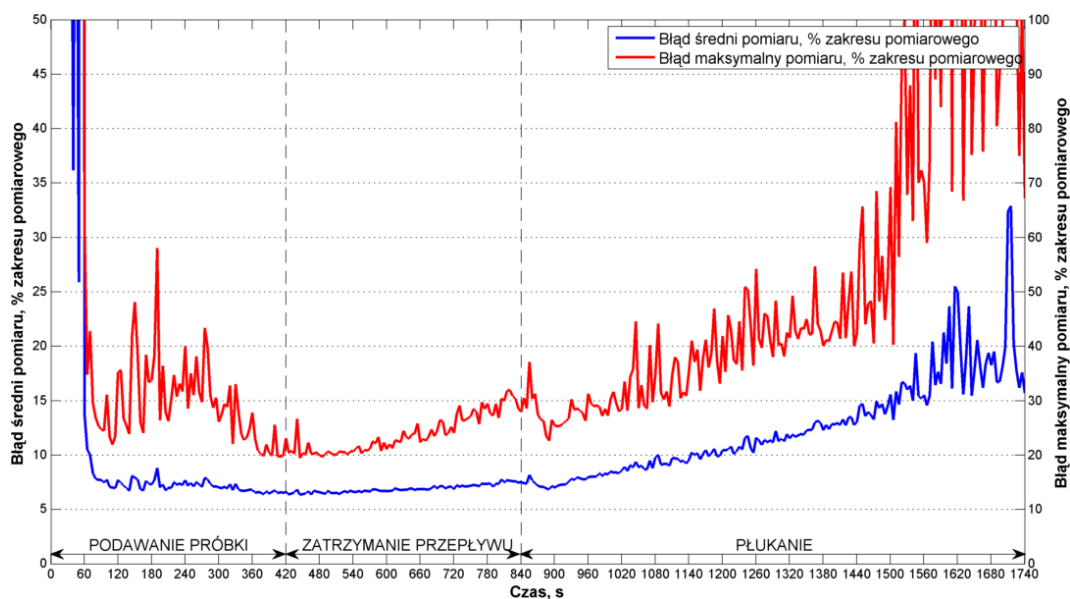


Rys. 9.26. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu z zakresu 1,064–9,098 ppm dla kombinacji czujników TGS 825–TGS 830



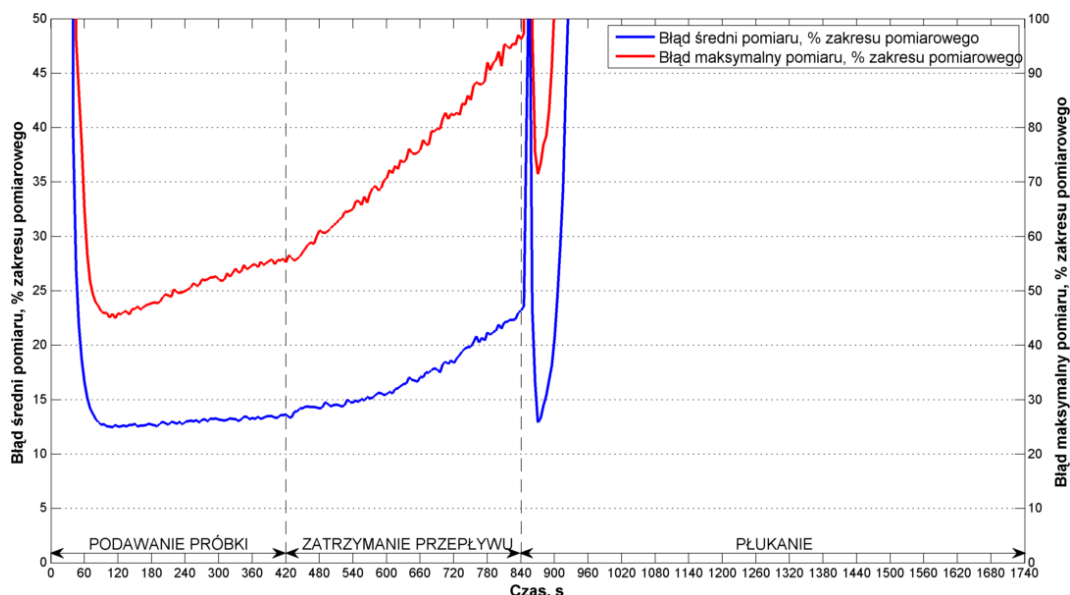
Rys. 9.27. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek BT-I/zakres 3/toluen jako analit. Znaczniki (♦) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15\%$ oraz $ME \leq 40\%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 10\%$ oraz $ME \leq 30\%$

Kombinacją uznaną za stosowną do oznaczeń toluenu była para TGS 830-TGS 2201-D2. Błędy popełniane przez nią w trakcie procedury pomiaru uwidoczniono na rysunku 9.28. Podczas przepływu mieszanek przez komórki pomiarowe i w czasie płukania ich powietrzem zerowym obserwowano duże wahania błędu maksymalnego. Fluktuacje te miały przebieg zdecydowanie bardziej łagodny w etapie zatrzymania przepływu gazów. Wtedy też wartości obu rodzajów błędów były najniższe i wynosiły: AE na poziomie 7 % zakresu, ME w granicach 19,7–30 %.



Rys. 9.28. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 11,899–47,605 ppm dla kombinacji czujników TGS 830–TGS 2201-D2

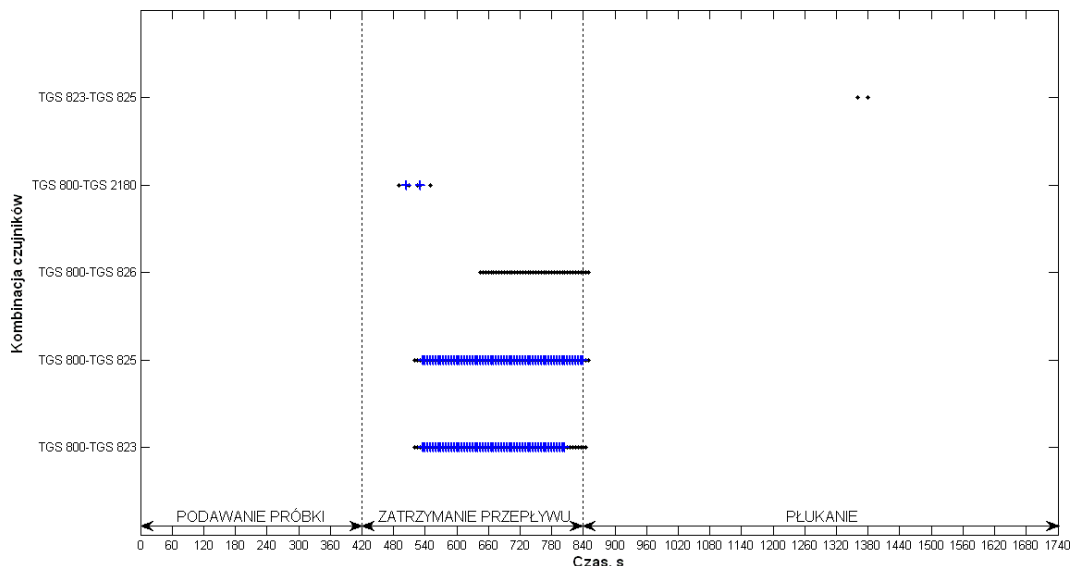
W przedziale 4) zakresy stężeń obu LZO były podobne. Wyznaczanie wartości stężeń benzenu nie było jednak zbyt efektywne. W przedziale tym znaleziono co prawda kombinacje, dla których średni błąd pomiaru był niższy od 15 % zakresu, jednak błąd maksymalny był zawsze wyższy od 40 % zakresu. Za najlepszą kombinację uznano TGS 830-TGS 832, której charakterystykę zmian błędów w czasie procedury pomiaru przedstawia rysunek 9.29.



Rys. 9.29. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń benzenu z zakresu 9,098–72,817 ppm dla kombinacji czujników TGS 830–TGS 832

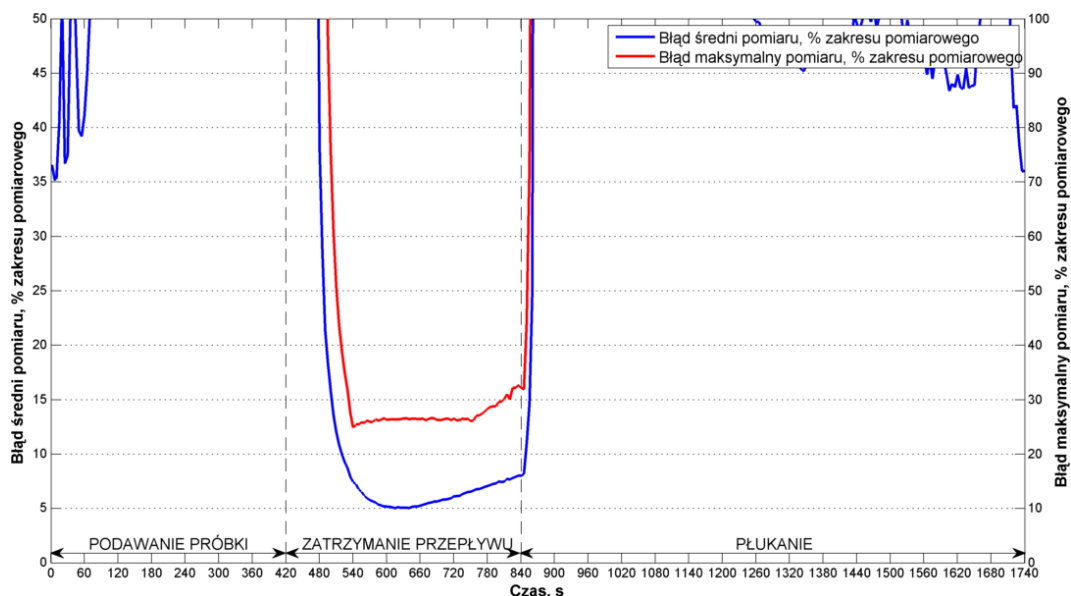
W tym przypadku określanie stężeń benzenu przebiegało najbardziej pomyślnie w etapie podawania próbek gazów, począwszy od ok. 90 sekundy ekspozycji, a skończywszy na początku etapu zatrzymania przepływu gazów. W przedziale tym średni błąd oznaczeń był na poziomie 13–14 % zakresu, z kolei błąd maksymalny wynosił ok. 45–55 %. Nagły spadek wartości błędów widoczny był dla pierwszej fazy etapu płukania, gdy czujniki eksponowane były ponownie na pozostałości mieszanin z martwej objętości układu badawczego. Obserwowane zachowanie nie wpłynęło jednakże w istotny sposób na poprawę zdolności pomiarowych tej kombinacji

W zakresie pomiarowym 4) stężenia toluenu, jako analitu, mogły być wyznaczane za pomocą 5 kombinacji czujników z błędem średnim niższym od 15 %, z czego 3 kombinacje gwarantowały średni błąd pomiaru poniżej 10 % zakresu i błąd maksymalny o wartości niższej od 30 %. Momenty czasowe procedury pomiarowej, związane z tymi kombinacjami, pokazano na rysunku 9.30.



Rys. 9.30. Położenie wektorów sygnałów kombinacji czujników spełniających założone kryteria pracy systemu pomiarowego – przypadek BT-I/zakres 4/toluen jako analit. Znaczniki (•) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 15\%$ oraz $ME \leq 40\%$; znaczniki (+) odnoszą się do kryterium: $AE \leq 10\%$ oraz $ME \leq 30\%$

Najlepsze pary czujników umożliwiały pomiaru toluenu pod koniec etapu zatrzymania przepływu gazów. Przykładem tego jest para TGS 800-TGS 823, której przebieg zmian błędów wyznaczania toluenu przedstawia rysunek 9.31. Przy pomocy tej pary możliwe było określanie zawartości toluenu w próbkach gazów z błędem średnim w zakresie 5–8 % zakresu, przy błędzie maksymalnym w granicach 25–27 %



Rys. 9.31. Przebieg zmian błędów wyznaczania stężeń toluenu z zakresu 11,899–47,605 ppm dla kombinacji czujników TGS 800–TGS 823

Tabela 9.25 przedstawia podsumowanie liczby kombinacji czujnikowych obu matryc, które spełniały określone kryteria funkcjonowania systemu do oznaczeń benzenu w powietrzu zawierającym również toluen. Zasadniczo określanie stężeń benzenu z błędem średnim poni-

żej 15 % możliwe było jedynie w przedziale 2), w którym związek ten dominował ilościowo nad interferentem. W obu matrycach istniało 12 kombinacji pozwalających na wyznaczenie zawartości benzenu z błędem średnim poniżej 10 % zakresu i błędem maksymalnym poniżej 30 % zakresu. W pozostałych zakresach stężeń, oznaczanie benzenu okazało się bardzo problematyczne. Jedynie jedna kombinacja czujników z matrycy II umożliwiała pomiary benzenu z błędem średnim niższym od 15 % również w zakresie 4), gdzie stężenia obu LZO były na podobnych poziomach (powyżej 10 ppm).

Tabela 9.25. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania benzenu w powietrzu z różną zawartością toluenu – przypadek BT-I pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–9,098 ppm Toluen: 1,447–11,899 ppm	0	0	0	0
2) Benzen: 9,098–72,817 ppm Toluen: 1,447–11,899 ppm	12	12	31	18
3) Benzen: 1,064–9,098 ppm Toluen: 11,899–47,605 ppm	0	0	0	0
4) Benzen: 9,098–72,817 ppm Toluen: 11,899–47,605 ppm	0	0	0	1

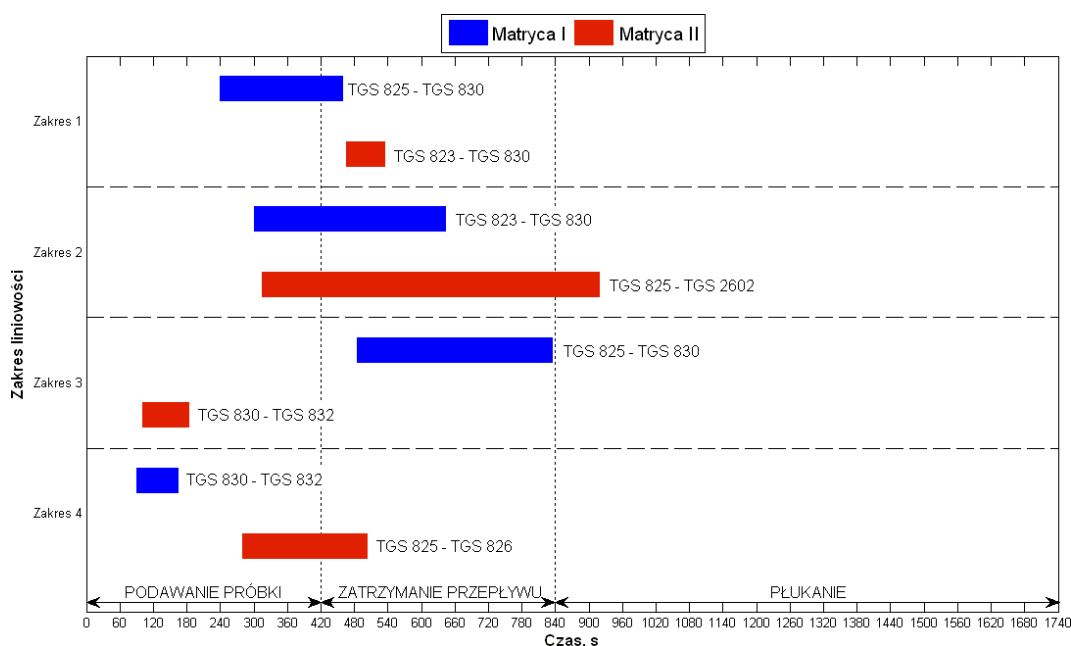
Zestawienie liczby par sensorów umożliwiających wyznaczenie stężeń toluenu, w powietrzu zawierającym różne stężenia benzenu, zamieszczono w tabeli 9.26. W przypadku tego LZO, w każdej matrycy istniały kombinacje, dla których średni błąd pomiaru toluenu przyjmował wartości niższe od 15 % zakresu, niezależnie od poziomu stężeń benzenu. Ponadto w zakresie 3), gdzie toluen dominował ilościowo nad interferentem, kombinacje czujników z obu matryc wykazały możliwość określania zawartości analitu z błędem średnim poniżej 10 % i błędem maksymalnym nie przekraczającym 30 % zakresu pomiarowego. Kryterium to spełniane było także dla zakresu 4), lecz jedynie dla kombinacji z matrycy I.

Kombinacje czujników, które pozwalały na obliczanie stężeń benzenu w obecności interferentu z najmniejszym błędem przedstawia rysunek 9.32. Zasadniczo, dla każdej matrycy wybrano inne pary sensorów do oznaczania benzenu w wytypowanych przedziałach stężeń. W obrębie matrycy I istniała jednak para (TGS 825-TGS 830), którą uznano za najbardziej skuteczną w zakresie 1) oraz w zakresie 3). Momenty czasowe, w których osiągnięto najlepsze rezultaty były dość zróżnicowane. Pochodziły one zarówno ze stanów ustalonych/kwazi-

ustalonych ekspozycji dynamicznej oraz stanów nieustalonych etapu zatrzymania przepływu, jak i stanów nieustalonych etapu podawania próbki oraz początkowej fazy etapu płukania.

Tabela 9.26. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania toluenu w powietrzu z różną zawartością benzenu – przypadek BT-I pracy systemu

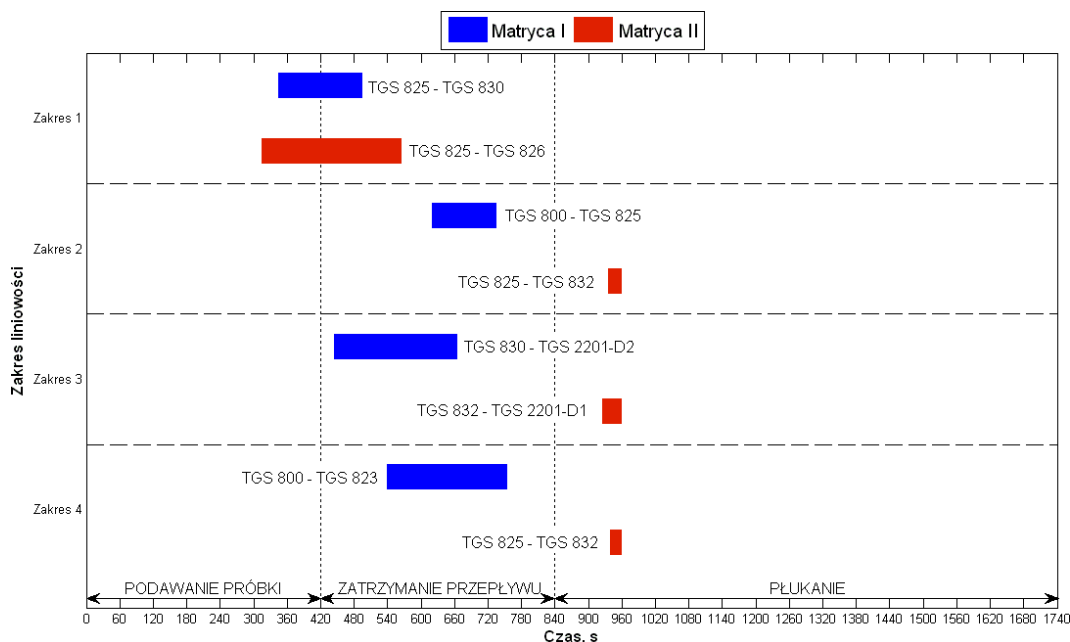
Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–9,098 ppm Toluen: 1,447–11,899 ppm	0	0	7	3
2) Benzen: 9,098–72,817 ppm Toluen: 1,447–11,899 ppm	0	0	2	1
3) Benzen: 1,064–9,098 ppm Toluen: 11,899–47,605 ppm	15	9	27	32
4) Benzen: 9,098–72,817 ppm Toluen: 11,899–47,605 ppm	3	0	5	1



Rys. 9.32. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia benzenu w powietrzu z różną zawartością toluenu – przypadek BT-I pracy systemu

Kombinacje czujników i przedziały czasowe, w których stwierdzono najlepszą możliwość oznaczania toluenu w obecności interferentu przedstawiono na rysunku 9.33. Dla każdego zakresu, z każdej matrycy, wybrano inne zestawy sensorów. Tym razem jedna kombinacja z matrycy II (TGS 825-TGS 832) była użyteczna dla dwóch zakresów stężeń – 2) oraz 4). W przypadku matrycy I oznaczanie toluenu było najbardziej skuteczne, gdy sygnały czujnikowe pochodziły z etapu zatrzymania przepływu gazów. Z kolei dla matrycy II duże zdolno-

ści pomiarowe zaobserwowano na początku etapu płukania, gdy następowała chwilowa ekspozycja czujników na mieszaniny zgromadzone w martwej objętości układu.



Rys. 9.33. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia toluenu w powietrzu z różną zawartością benzenu – przypadek BT-I pracy systemu

Błędy pomiaru benzenu dla kombinacji czujnikowych obu matryc zestawiono w tabeli 9.27. W przedziale 1), w którym zakresy stężeń analitu i interferentu były podobne (ok. 1–10 ppm) kombinacje występujące w obu matrycach pozwalały na określanie stężeń benzenu z niewielkim skutkiem. Średnie błędy pomiaru przewyższały poziom 20 %, a błędy maksymalne przekraczały wartości 75 % lub 100 % zakresu pomiaru. Tak duże błędy obserwowane były także w zakresie 3), gdzie interferent przewyższał ilościowo analit. Dobre zdolności pomiarowe wykazano w zakresie 3), gdzie analit dominował ilościowo nad interferentem. Kombinacje z obu matryc zapewniały pomiary ze średnim błędem poniżej 7 % zakresu i błędem maksymalnym na poziomie 20 % zakresu. Trochę gorsze rezultaty osiągnięto w zakresie 4), dla stężeń obu LZO przewyższających ok. 10 ppm. Średni błąd pomiaru dla par z obu matryc wynosił mniej niż 14 %, przy czym lepsze wyniki w odniesieniu do błędu maksymalnego dostrzeżono przy kombinacji z matrycy II – błąd ten był niższy od 40 %, podczas gdy w matrycy I przekroczone ten poziom wartości.

Tabela 9.27. Błędy oznaczeń benzenu w powietrzu z różną zawartością toluenu dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek BT-I pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 9,098 ppm Toluen: 1,447– 11,899 ppm	TGS 825- TGS 830 $\tau = 240\text{--}460$ s	24,6–27	> 100	TGS 823- TGS 830 $\tau = 465\text{--}535$ s	20,1–21,6	> 75
2) Benzen: 9,098– 72,817 ppm Toluen: 1,447– 11,899 ppm	TGS 823- TGS 830 $\tau = 300\text{--}645$ s	5,1–6,8	16,4–20	TGS 825- TGS 2602 $\tau = 315\text{--}920$ s	6,2–6,9	18,3–22,6
3) Benzen: 1,064– 9,098 ppm Toluen: 11,899– 47,605 ppm	TGS 825- TGS 830 $\tau = 485\text{--}835$ s	35,8–40	> 100	TGS 830- TGS 832 $\tau = 100\text{--}185$ s	28,6–40	> 100
4) Benzen: 9,098– 72,817 ppm Toluen: 11,899– 47,605 ppm	TGS 830- TGS 832 $\tau = 90\text{--}165$ s	12,5	45–47	TGS 825- TGS 826 $\tau = 280\text{--}505$ s	13,3	33,8–36

Zestawienie błędów pomiarów toluenu dla kombinacji wybranych z obu matryc zamieszczono w tabeli 9.28. Przedstawione wyniki świadczą o lepszych możliwościach oznaczania toluenu przy obecności benzenu w porównaniu z oznaczaniem benzenu w obecności toluenu systemem czujnikowym. Generalnie wszystkie wytypowane pary sensorów umożliwiały określanie stężeń toluenu z błędem maksymalnym poniżej 40 % zakresu. Kombinacje z matrycy I okazały się jednakże lepsze, ze względu na niższe wartości średnich błędów pomiarowych. W matrycy I nie przekraczały one 10 % zakresu, podczas gdy w matrycy II, dla dwóch pierwszych przedziałów, błędy te były na poziomie kilkunastu procent. Podobnie jak w przypadku oznaczeń benzenu, oznaczanie toluenu było najbardziej efektywne w zakresie, w którym związek ten dominował ilościowo nad interferentem (przedział 3). Dla kombinacji z obu matryc otrzymano błędy średnie poniżej 7 % zakresu pomiarowego i błędy maksymalne poniżej 23 %.

W tabeli 9.29 zamieszczono wartości udziałów poprawnych klasyfikacji podczas wyznaczania zakresów pomiarowych systemu BT-I dla wybranych kombinacji czujnikowych z ma-

trycy I. Analogiczne zestawienie dla kombinacji pochodzących z matrycy II przedstawiono w tabeli 9.30.

Tabela 9.28. Błędy oznaczeń toluenu w powietrzu z różną zawartością benzenu dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek BT-I pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 9,098 ppm Toluen: 1,447– 11,899 ppm	TGS 825- TGS 830 $\tau = 345-495$ s	8,1–10	33–38	TGS 825- TGS 826 $\tau = 315-565$ s	15,6–16	33–36
2) Benzen: 9,098– 72,817 ppm Toluen: 1,447– 11,899 ppm	TGS 800- TGS 825 $\tau = 620-735$ s	7,4–8,5	34,7–40	TGS 825- TGS 832 $\tau = 935-960$ s	12,1–13,5	35,2–38,2
3) Benzen: 1,064– 9,098 ppm Toluen: 11,899– 47,605 ppm	TGS 830- TGS 2201-D2 $\tau = 445-665$ s	6,5	19,7–23	TGS 832- TGS 2201-D1 $\tau = 925-960$ s	5,5–6,2	17,2–21
4) Benzen: 9,098– 72,817 ppm Toluen: 11,899– 47,605 ppm	TGS 800- TGS 823 $\tau = 540-755$ s	5,1–7,4	24,8–26,5	TGS 825- TGS 832 $\tau = 940-960$	8,9–10	37,9–41,7

Tabela 9.29. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu BT-I – wybrane kombinacje czujników z matrycy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 822	0,640	0,664	0,669	0,687	0,702	0,711	0,723	0,672	0,680	0,674	0,734	0,705	0,698	0,661	0,730	0,708
TGS 800- TGS 826	0,752	0,784	0,789	0,787	0,780	0,810	0,817	0,798	0,879	0,871	0,893	0,866	0,858	0,883	0,904	0,949
TGS 825- TGS 830- TGS 832	0,879	0,901	0,906	0,953	0,887	0,899	0,910	0,959	0,865	0,898	0,897	0,953	0,854	0,879	0,875	0,941

^aPogrubieniem wyróżniono maksymalną wartość udziału poprawnych klasyfikacji dla każdej kombinacji

Tabela 9.30. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu BT-I – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 822	0,590	0,616	0,595	0,610	0,647	0,623	0,623	0,716	0,647	0,643	0,661	0,731	0,639	0,647	0,668	0,726
TGS 825-TGS 830	0,886	0,909	0,919	0,893	0,955	0,963	0,968	0,945	0,948	0,955	0,966	0,946	0,933	0,945	0,957	0,942
TGS 800-TGS 825-TGS 830	0,804	0,839	0,846	0,853	0,883	0,920	0,921	0,894	0,949	0,967	0,977	0,909	0,955	0,972	0,979	0,928

^aPogrubieniem wyróżniono maksymalną wartość udziału poprawnych klasyfikacji dla każdej kombinacji

Zasadniczo w przypadku rozbudowanego, czterozakresowego systemu pomiarowego, klasyfikatory LDA i *k*-NN ujawniły mniejszą skuteczność niż dla wcześniej omawianych systemów. Algorytmy oparte na sygnałach pojedynczych czujników (TGS 822) z obu matryc wykazały największą wartość udziału poprawnych klasyfikacji na poziomie 0,73. Rozwiązania bazujące na sygnałach dwóch czujników pozwoliły na osiągnięcie lepszych wyników: dla kombinacji z matrycy I osiągnięto udział równy 0,949, a dla pary z matrycy II wartość 0,968. W odniesieniu do rezultatów klasyfikacji w poprzednio omawianych systemach wartości te były niesatysfakcjonujące. Z tego powodu zdecydowano się na sprawdzenie skuteczności klasyfikatorów związanych z sygnałami trzech czujników. Jednak to rozwiązanie również nie pozwalało na bezbłędne typowanie zakresów pomiarowych systemu. Najlepsze kombinacje pochodzące z matrycy I oraz II zapewniły udziały poprawnych klasyfikacji wynoszące odpowiednio: 0,959 i 0,979.

Wyniki analizy danych dla przypadku BT-II

Podobnie jak dla wariantu BT-I, oznaczanie benzenu w obecności toluenu systemem czujnikowym w konfiguracji BT-II uznano za problematyczne. Liczbę kombinacji czujnikowych z obu matryc, zdolnych do spełnienia założonych kryteriów pomiarowych, ujęto w tabeli 9.31. Jedynie dla zakresu 2), gdzie stężenia analitu dominowały nad stężeniami interferentu, możliwe było zrealizowanie pomiarów w zadowalający sposób. Jednak w każdej matrycy znaleziono jedynie po jednej kombinacji pozwalającej na osiągnięcie błędu średniego poniżej

10 % i błędu maksymalnego poniżej 30 % zakresu pomiarowego. Dodatkowo, kombinacja z matrycy I charakteryzowała się małymi wartościami błędów dopiero pod koniec etapu płukania. W pozostałych przedziałach nie występowały pary sensorów zdolne do pomiarów stężeń benzenu z błędem średnim niższym nawet od 15 % (wyjątkiem był ostatni zakres, gdzie dla matrycy I znaleziono jedną kombinację).

Tabela 9.31. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania benzenu w powietrzu z różną zawartością toluenu – przypadek BT-II pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–18,238 ppm Toluen: 1,447–23,802 ppm	0	0	0	0
2) Benzen: 18,238–72,817 ppm Toluen: 1,447–23,802 ppm	1	1	2	5
3) Benzen: 1,064–18,238 ppm Toluen: 23,802–95,352 ppm	0	0	0	0
4) Benzen: 18,238–72,817 ppm Toluen: 23,802–95,352 ppm	0	0	1	0

Oznaczanie toluenu w przypadku BT-II uznano z kolei za satysfakcjonujące. Rezultaty analiz wyznaczających liczbę kombinacji czujników, spełniających założone kryteria, zestawiono w tabeli 9.32.

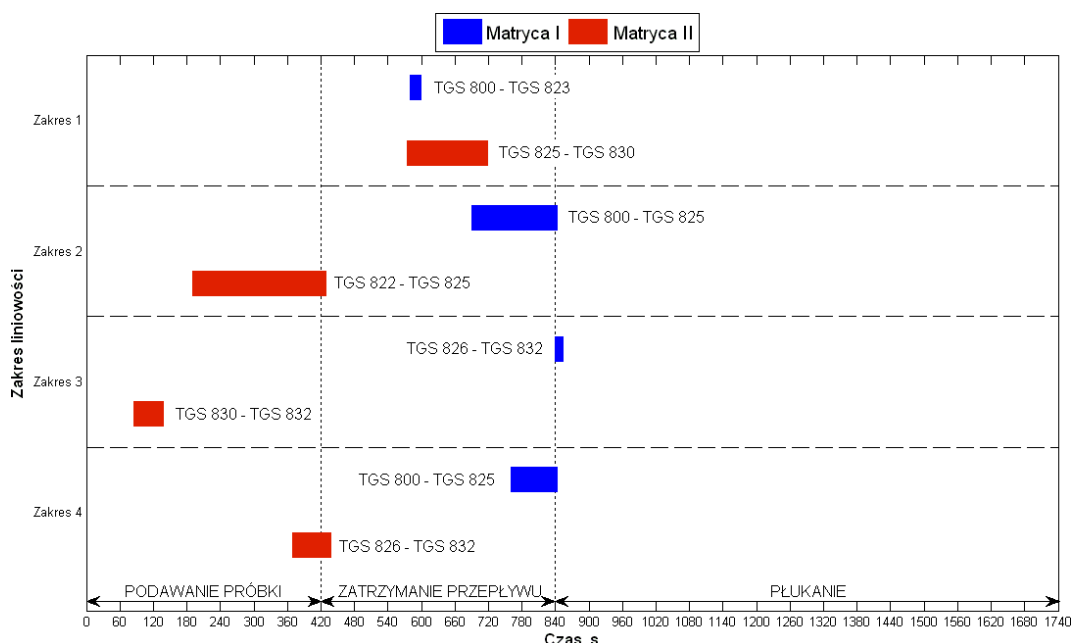
Tabela 9.32. Liczba kombinacji czujnikowych spełniających założone kryteria działania systemu czujnikowego do oznaczania toluenu w powietrzu z różną zawartością benzenu – przypadek BT-II pracy systemu

Zakres	Liczba kombinacji czujnikowych spełniająca kryterium:			
	AE ≤ 10 % ME ≤ 30 %		AE ≤ 15 % ME ≤ 40 %	
	Numer matrycy			
	I	II	I	II
1) Benzen: 1,064–18,238 ppm Toluen: 1,447–23,802 ppm	1	0	4	0
2) Benzen: 18,238–72,817 ppm Toluen: 1,447–23,802 ppm	3	1	4	2
3) Benzen: 1,064–18,238 ppm Toluen: 23,802–95,352 ppm	7	3	21	20
4) Benzen: 18,238–72,817 ppm Toluen: 23,802–95,352 ppm	3	2	6	9

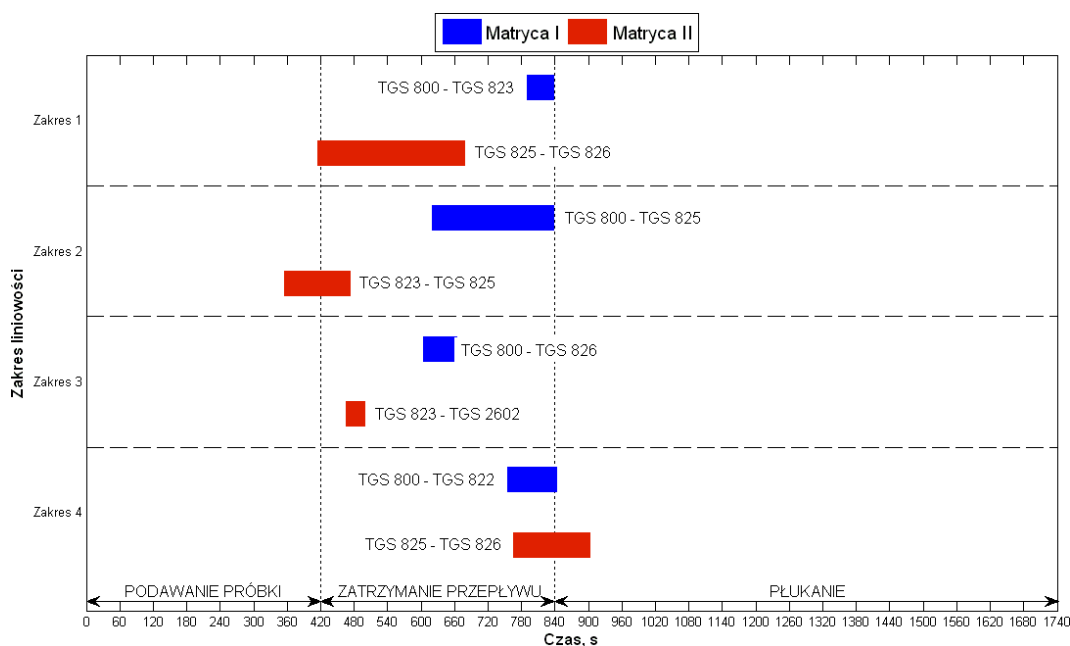
Dla matrycy I w każdym przedziale stężeń (bez względu na udział ilościowy analitu w mieszaninie) istniały kombinacje sensorów pozwalające na określanie zawartości toluenu

z błędem średnim niższym od 10 % zakresu, przy błędzie maksymalnym poniżej 30 % zakresu. Podobne rezultaty osiągnięto dla matrycy II, choć w tym przypadku nie znaleziono żadnej kombinacji umożliwiającej pomiar z błędem średnim poniżej 15 % w przedziale 1), gdzie zakresy stężeń obu LZO były większe niż dla wariantu BT-I.

Na rysunku 9.34 przedstawiono kombinacje czujników obu matryc oraz przedziały czasowe, w których stwierdzono najlepsze wyniki oznaczeń benzenu. Zasadniczo, dla każdego przedziału pracy systemu wytypowano inne kombinacje z każdej matrycy. Charakter działania czujników i par czujnikowych był więc odmienny i mało powtarzalny. Niektóre kombinacje z obrębu jednej matrycy były jednakże skuteczne w kilku przedziałach – przykładem jest para TGS 800-TGS 825 z matrycy I, która sprawdzała się najlepiej w zakresie 2) oraz 4). Momenty czasowe procedury pomiarowej, w których wybrane zestawy czujników zapewniały najniższe błędy pomiarowe były bardzo zróżnicowane. Oprócz etapu zatrzymania przepływu, również etap dynamicznej ekspozycji na próbki gazowe (w szczególności dla matrycy II) okazał się skuteczny. Zestawienie kombinacji czujników pozwalających na pomiary toluenu zamieszczono z kolei na rysunku 9.35. Dla tego LZO obie matryce również wykazały zasadniczo odmiennie działanie. Pomimo tego, tym razem kombinacja TGS 825-TGS 826 z matrycy II okazała się skuteczna w dwóch zakresach: 1) oraz 4). Określanie stężeń toluenu najczęściej powiązane było z etapem zatrzymania przepływu gazów.



Rys. 9.34. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia benzenu w powietrzu z różną zawartością toluenu – przypadek BT-II pracy systemu



Rys. 9.35. Przedziały czasowe, w których wybrane kombinacje czujników obu matryc odznaczały się najlepszą zdolnością określania stężenia toluenu w powietrzu z różną zawartością benzenu – przypadek BT-II pracy systemu

W tabeli 9.33 zestawiono wartości błędów pomiaru benzenu w obecności toluenu dla kombinacji czujników z obu matryc. Analogiczne zestawienie dotyczące wyznaczania stężeń toluenu w powietrzu zawierającym benzen zamieszczono w tabeli 9.34.

Oznaczanie benzenu było najmniej skuteczne w zakresie 3), gdzie związek ten był zdominowany przez interferent. Także w przedziale 1), gdzie zakresy obu LZO były zbliżone, wartości błędów uznano za niekorzystne. Najlepsze wyniki osiągnięto w przedziale 2), gdzie stężenia benzenu były większe od stężeń toluenu. Dla matrycy II wartości błędu średniego były niższe niż 9 % zakresu, wartości błędu maksymalnego wynosiły mniej niż 28 %. Kombinacja wybrana z matrycy I charakteryzowała się jednak gorszymi parametrami – błędy średnie były na poziomie 14 %, a błędy maksymalne na poziomie 40 % zakresu pomiarowego. W zakresie najwyższych stężeń obu LZO (przedział 4), średnie błędy oznaczeń benzenu wynosiły ok. 11–12 %. Kombinacja z matrycy II odznaczała się jednakże dość dużym błędem maksymalnym: 48,6–50 % w porównaniu z błędem rzędu 33–36 % dla pary z matrycy I.

Średnie błędy pomiaru toluenu były natomiast na ogół niższe od 10 % zakresu. Znaczącym wyjątkiem był zakres 1), gdzie kombinacja czujników z matrycy II pozwalała na pomiary tej substancji z błędem średnim równym 25 % zakresu. Rezultat warty podkreślenia odnotowano dla kombinacji z matrycy I, w zakresie 3), gdzie toluen dominował ilościowo nad interferentem. Średni błąd pomiaru wyniósł 3,2–4,1 % zakresu, a błąd maksymalny 11,3–15 % zakresu, co stanowiło najlepszy wynik we wszystkich rozważonych przypadkach.

Tabela 9.33. Błędy oznaczeń benzenu w powietrzu z różną zawartością toluenu dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek BT-II pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 18,238 ppm Toluen: 1,447– 23,802 ppm	TGS 800- TGS 823 $\tau = 580\text{--}600$ s	15,5–17,2	49–59,5	TGS 825- TGS 830 $\tau = 575\text{--}720$ s	21,4–22,4	73–80
2) Benzen: 18,238– 72,817 ppm Toluen: 1,447– 23,802 ppm	TGS 800- TGS 825 $\tau = 690\text{--}845$ s	13,9–14,4	39,5–42	TGS 822- TGS 825 $\tau = 190\text{--}430$ s	7,6–8,6	23,6–27,6
3) Benzen: 1,064– 18,238 ppm Toluen: 23,802– 95,352 ppm	TGS 826- TGS 832 $\tau = 840\text{--}855$ s	29,5–33	> 85	TGS 830- TGS 832 $\tau = 85\text{--}140$ s	38–40	> 100
4) Benzen: 18,238– 72,817 ppm Toluen: 23,802– 95,352 ppm	TGS 800- TGS 825 $\tau = 760\text{--}845$ s	11,2–12,3	33–36	TGS 826- TGS 832 $\tau = 370\text{--}440$ s	11,7–12,2	48,6–50

W czterozakresowym systemie pomiarowym BT-II nie wykazano możliwości bezbłędnego określania przedziałów pracy. Udziały poprawnych klasyfikacji sygnałów do zakresów pomiarowych dla najlepszych kombinacji czujników z matrycy I przedstawiono w tabeli 9.35. W tabeli 9.36 przedstawiono natomiast wyniki klasyfikacji dla kombinacji uznanych za najlepsze w matrycy II.

Dla matrycy I osiągnięto maksymalny udział poprawnych klasyfikacji równy 0,790, gdy działania klasyfikatora oparte było na sygnałach pojedynczego czujnika (TGS 823). Niezadowolający efekt osiągnięto również dla matrycy II – algorytm bazujący na sygnałach TGS 825 wykazał udział poprawnych klasyfikacji równy 0,766. Wykorzystanie kombinacji dwóch czujników poprawiło skuteczność typowania zakresów pomiarowych. Dla pary z pierwszego bloku czujników otrzymano wartość CCR równą 0,947, natomiast dla pary z drugiej matrycy 0,987. Zastosowanie kombinacji trzech czujników nie pozwoliło natomiast na osiągnięcie skuteczności rzędu 100 %. Dla zestawu czujników wytypowanych z matrycy I maksymalny udział poprawnych klasyfikacji wyniósł 0,951. W drugim bloku czujników

znaleziono z kolei kombinację pozwalającą na wyznaczenie przedziałów pracy systemu z wysoką skutecznością: 99,1 %.

Tabela 9.34. Błędy oznaczeń toluenu w powietrzu z różną zawartością benzenu dla najlepszych kombinacji czujników obu matryc – przypadek BT-II pracy systemu

Zakres	Matryca I			Matryca II		
	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego	Kombinacja czujników i przedział czasowy	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Benzen: 1,064– 18,238 ppm Toluen: 1,447– 23,802 ppm	TGS 800- TGS 823 $\tau = 790\text{--}840$ s	5	24–26	TGS 825- TGS 826 $\tau = 415\text{--}680$ s	25	53
2) Benzen: 18,238– 72,817 ppm Toluen: 1,447– 23,802 ppm	TGS 800- TGS 825 $\tau = 620\text{--}840$ s	6,5–8,5	21–25	TGS 823- TGS 825 $\tau = 355\text{--}475$ s	10	26,2–30
3) Benzen: 1,064– 18,238 ppm Toluen: 23,802– 95,352 ppm	TGS 800- TGS 826 $\tau = 605\text{--}665$ s	3,2–4,1	11,3–15	TGS 823- TGS 2602 $\tau = 465\text{--}500$ s	11,5	32–40
4) Benzen: 18,238– 72,817 ppm Toluen: 23,802– 95,352 ppm	TGS 800- TGS 822 $\tau = 755\text{--}845$ s	8,3–9,2	28–31	TGS 825- TGS 826 $\tau = 765\text{--}905$	7,3–7,5	25–26,6

Tabela 9.35. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu BT-II – wybrane kombinacje czujników z matrycy I^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 823	0,727	0,727	0,728	0,741	0,708	0,722	0,717	0,790	0,712	0,728	0,727	0,765	0,718	0,705	0,698	0,732
TGS 800- TGS 2180	0,668	0,650	0,670	0,790	0,738	0,742	0,714	0,947	0,741	0,722	0,719	0,776	0,691	0,701	0,707	0,692
TGS 800- TGS 825- TGS 2600	0,742	0,756	0,775	0,675	0,806	0,835	0,829	0,754	0,894	0,913	0,951	0,833	0,886	0,921	0,945	0,851

^aPogrubieniem wyróżniono maksymalną wartość udziału poprawnych klasyfikacji dla każdej kombinacji

Tabela 9.36. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu BT-II – wybrane kombinacje czujników z matrycy II^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	120 s				420 s				630 s				840 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 825	0,718	0,711	0,750	0,754	0,752	0,763	0,731	0,754	0,741	0,746	0,752	0,744	0,766	0,766	0,755	0,746
TGS 822- TGS 825	0,877	0,892	0,901	0,972	0,921	0,964	0,967	0,987	0,941	0,954	0,955	0,982	0,937	0,945	0,948	0,973
TGS 822- TGS 825- TGS 826	0,816	0,846	0,840	0,958	0,914	0,960	0,938	0,991	0,918	0,951	0,925	0,974	0,903	0,933	0,918	0,969

^aPogrubieniem wyróżniono maksymalną wartość udziału poprawnych klasyfikacji dla każdej kombinacji

9.5. Podsumowanie analizy danych

Celem przeprowadzonych obliczeń było sprawdzenie możliwości wykonania operacji kalibracji systemu oraz operacji oznaczania analitów w założonych zakresach liniowych zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin gazowych. Analizę przeprowadzono dla różnych wariantów pracy czujnikowych systemów pomiarowych.

Dla systemów wykorzystywanych do pomiarów toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci rozważono trzy przypadki trójzakresowych konfiguracji. Zasadniczo dla każdej konfiguracji, w każdym z rozważanych zakresów działania, możliwe było wytypowanie kombinacji czujników, które umożliwiały określanie stężeń toluenu ze średnim błędem na poziomie kilku do kilkunastu procent zakresu pomiarowego i błędem maksymalnym nie przekraczającym 40 % zakresu pomiarowego (w większości przypadków 30 %). Ponadto możliwe było skonstruowanie prostego klasyfikatora (*k*-NN lub LDA), opartego na sygnałach pojedynczego czujnika, pozwalającego na bezbłędne wskazywanie zakresów pracy każdego systemu.

W przypadku systemów przeznaczonych do pomiarów benzenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci rozważono dwie konfiguracje oparte na dwóch zakresach pomiarowych oraz jedną z trzema zakresami pracy. W każdym z opisanym rozwiązań możliwe było znalezienie dla każdego zakresu pomiarowego par czujnikowych, dzięki którym średnie błędy oznaczeń benzenu były poniżej 10 % zakresu pomiarowego, a maksymalne błędy poniżej poziomu 30–35 % zakresu pomiarowego. Klasyfikatory oparte na sygnałach pojedynczego sensora pozwalały na wskazywanie zakresów pracy ze skutecznością 100 %.

Możliwość oznaczania lotnych związków organicznych w obecności innych związków z tej grupy rozpatrzono na przykładzie dwóch LZO oraz dwóch systemów pomiarowych. Każdy z systemów miał złożoną, czterozakresową strukturę działania. Rozważono przedziały pracy, w których zakresy stężeń LZO były do siebie podobne oraz przedziały, w których jeden z LZO dominował ilościowo nad drugim. Zasadniczo oznaczanie benzenu w obecności toluenu okazało się dość problematyczne. Satysfakcjonujące rezultaty osiągnięto jedynie dla przedziałów, w których związek ten przeważał ilościowo nad toluenem. Średnie błędy pomiarów były zazwyczaj niższe od kilku procent zakresu pomiarowego, a błędy maksymalne nie przekraczały 30 % zakresu pomiarowego. Z kolei w przypadku traktowania toluenu jako analitu, średnie błędy oznaczeń nie przekraczały zazwyczaj 10 % zakresu, a błędy maksymalne poziomu 30–40 % zakresu – niezależnie od rozpatrywanego poziomu stężeń interferentu. Dla przyjętych konstrukcji systemów niezadowolającą skuteczność wykazały proste klasyfikatory oparte na kombinacjach sygnałów jednego, dwóch lub trzech czujników. W żadnym ze sprawdzonych przypadków nie udało się uzyskać bezbłędnego przypisania sygnałów do zakresów pracy systemu. Stwierdzono, że warianty tak złożonych układów pomiarowych wymagają systemu rozpoznawania wzorców opartego na kilkustopniowej klasyfikacji lub bardziej zaawansowanych algorytmów klasyfikujących.

Wykonane analizy wykazały, że oznaczanie lotnych związków organicznych w obecności interferentów możliwe jest za pomocą systemów opartych na macierzach czujników gazów, w których konkretne zadania pomiarowe realizowane są za pomocą wybranych do tych celów kombinacji czujnikowych (podzbiorów macryc). Jednakże kombinacje te spełniają swoje funkcje tylko w ściśle określonych momentach czasowych (lub etapach ekspozycji czujników) założonej procedury pomiarowej. Obliczenia wykonywane według przyjętych algorytmów pozwalały na typowanie takich kombinacji i związanych z nimi odpowiednich punktów czasowych. Stwierdzono, że zaproponowana analiza danych jest jednym z niezbędnych etapów konfigurowania czujnikowego systemu pomiarowego.

Założenia oraz wyniki analizy danych umożliwiły sformułowanie opisu metody kalibracji systemu czujnikowego oraz metody oznaczania lotnych związków organicznych takim systemem.

9.6. Opis metody kalibracji czujnikowego systemu do oznaczeń LZO w obecności interferentów

Celem kalibracji czujnikowego systemu do pomiarów lotnych związków organicznych w obecności interferentów jest wyznaczenie zależności między sygnałami czujników przeznaczonych do konkretnego zadania pomiarowego a stężeniami komponentów mieszanin wzorcowych. Kalibracja przeprowadzana jest w przedziałach (zakresach pracy systemu), w których zależności sygnałów wybranych czujników od stężeń składników mieszanin gazowych mają w przybliżeniu charakter liniowy.

Operacja kalibracji poprzedzona jest operacją konfigurowania systemu pomiarowego, przeprowadzaną przez producenta/projektanta/serwis. Operacja ta ma na celu profilowanie matrycy do konkretnych zadań pomiarowych. Do czynności wykonywanych podczas tej operacji zalicza się:

- 1) przygotowanie szeregu gazowych mieszanin wzorcowych, których skład uwzględnia anality i interferenty obecne w rzeczywistych próbach gazowych;
- 2) dostarczenie gazowych mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe (matrycy czujników);
- 3) przekształcenie informacji chemicznych według założonego trybu pracy systemu;
- 4) pomiar i rejestrację uzyskanych sygnałów analitycznych;
- 5) wytypowanie zakresów, w których zależności sygnałów czujników od stężeń składników mieszanin gazowych mają w przybliżeniu charakter liniowy;
- 6) przeprowadzenie analizy danych, której rezultatem jest:
 - a) wskazanie zakresów pracy systemu, w których możliwe jest wykonywanie kalibracji oraz oznaczanie analitów w próbach gazowych;
 - b) wskazanie parametrów mieszanin wzorcowych (stężeń analitów i interferentów) niezbędnych do wykonania operacji kalibracji;
 - c) wskazanie kombinacji czujników oraz momentów czasowych procedury pomiarowej, które posłużą:
 - do wyznaczenia zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin wzorcowych podczas kalibracji;
 - do wyznaczenia stężeń analitów podczas operacji oznaczania prób gazowych;
 - d) wskazanie kombinacji czujników oraz momentów czasowych procedury pomiarowej, które posłużą:

- do wyznaczenia modelowych wartości sygnałów, wchodzących w skład zbiorów uczących klasyfikator (algorytm ustalający zakresy pracy systemu);
 - do wskazania zakresów pracy systemu podczas operacji oznaczania prób gazowych;
- d) określenie możliwych błędów/niedokładności pomiarowych popełnianych przez system.

Operacja kalibracji systemu czujnikowego, przeznaczonego do konkretnego zadania pomiarowego, składa się z:

- 1) przygotowania szeregu gazowych mieszanin wzorcowych, których skład jakościowy uwzględnia anality i interferenty obecne w rzeczywistych próbach gazowych, a których skład ilościowy uwzględnia wyznaczone granice zakresów pracy systemu – mieszaniny przygotowywane są według specyfikacji producenta/projektanta/serwisu systemu;
- 2) dostarczenia przygotowanych mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe (matrycy czujników) – mieszaniny wprowadzane są do systemu według kolejności sprecyzowanej przez producenta/projektanta/serwis systemu;
- 3) przekształcenia informacji chemicznych według założonego trybu pracy systemu;
- 4) pomiaru i rejestracji uzyskanych sygnałów analitycznych;
- 5) wyznaczenia zależności kalibracyjnych, tj. wyliczenia wartości współczynników liniowych zależności między sygnałami czujników wchodzących w skład kombinacji wytypowanych do konkretnego zadania i zarejestrowanych w ściśle określonych punktach czasowych procedury pomiarowej a stężeniami komponentów w mieszaninach wzorcowych – współczynniki wyznaczone są poprzez rozwiązanie układu równań liniowych, opisujących wartości sygnałów czujników po ekspozycji na mieszaniny kalibracyjne;
- 6) utworzenia zbiorów uczących klasyfikator, służący do określania zakresów pracy systemu (kalibracja klasyfikatora) – wyznaczone są zestawy modelowych wartości sygnałów czujników wchodzących w skład kombinacji wytypowanych do zadania klasyfikacji zakresów pracy z odpowiednich momentów czasowych procedury pomiarowej, którym przypisuje się etykiety charakteryzujące zakresy pracy systemu.

9.7. Opis metody oznaczania LZO półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów

Celem operacji oznaczania prób gazowych jest wyznaczenie nieznanego stężenia analitu w badanej próbce gazowej. Oznaczanie prób gazowych odbywa się w przedziałach (zakresach pracy systemu), w których zależności sygnałów wybranych czujników od stężeń składników mieszanin gazowych mają w przybliżeniu charakter liniowy.

Operacja oznaczania próby gazowej składa się z:

- 1) pobrania reprezentatywnej próbki gazu;
- 2) dostarczenia badanej mieszaniny gazowej do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe (matrycy czujników)
- 3) przekształcenia informacji chemicznych według założonego trybu pracy systemu;
- 4) pomiaru i rejestracji uzyskanych sygnałów analitycznych;
- 5) wyznaczenia zakresu pracy systemu przez klasyfikator działający na podstawie sygnałów czujników odpowiedniej kombinacji, zarejestrowanych w ściśle określonym punkcie czasowym;
- 6) wyznaczenia stężenia analitu na podstawie sygnałów pomiarowych czujników wchodzących w skład kombinacji przypisanej do konkretnego zakresu pracy systemu, zarejestrowanych w odpowiednim momencie czasowym – stężenie wyliczane jest poprzez rozwiązanie układu równań liniowych, opisujących zależność sygnałów czujników kombinacji od stężeń komponentów mieszaniny.

10. Weryfikacja metody oznaczania LZO półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów

Metodę oznaczania lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów zweryfikowano w serii pomiarów przeprowadzonych w czasie procesu technologicznego w skali laboratoryjnej. Pomiarów wykonano w czasie procesów unieszkodliwiania gleb skażonych LZO, podczas których występuje emisja zanieczyszczeń gazowych. Takie niekontrolowane uwalnianie substancji organicznych stanowi zagrożenie dla zdrowia pracowników ciągu technologicznego. Z tego powodu konieczne jest opracowanie systemów pomiarowych, pozwalających na informowanie o niebezpieczeństwie i właściwe prowadzenie procesów unieszkodliwiania.

W badaniach wykorzystano przenośny przyrząd pomiarowy, działający na podstawie matrycy czujnikowej. Wyniki pomiarów skonfrontowano z wynikami otrzymanymi dzięki zastosowaniu przyrządu referencyjnego – komercyjnego analizatora całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

10.1. Charakterystyka procesu unieszkodliwiania gleb skażonych węglowodorami aromatycznymi

Jedną z możliwych technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych są procesy stabilizacji/zestalania (S/Z, ang. *stabilization/solidification* – S/S). Celem takich procesów jest uzyskanie materiałów niestanowiących zagrożenia dla środowiska. Procesy S/Z polegają na unieruchomieniu (immobilizacji) szkodliwych składników odpadów za pomocą komponentów stabilizujących dodawanych do gleby. Do tego celu najczęściej wykorzystuje się mieszaniny bazujące na spoiwach hydraulicznych [238, 239].

Badania przeprowadzono na laboratoryjnym ciągu technologicznym, znajdującym się w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. W eksperymentach wykorzystano próbki gleby, które preparowano laboratoryjnie toluenem.

10.1.1. Przygotowanie materiału glebowego

W badaniach wykorzystano glebę suchą (uwodnienie na poziomie 3,5 %), o małej spoistości i dużej przepuszczalności. Gleba była uboga w materię organiczną, która stanowiła ok. 1,97 %_{sm}.

Próbki gleby o masie 200 g umieszczano w pojemnikach, do których wprowadzono toluen w fazie ciekłej w objętości 0,5 ml. Rozpuszczalnik wkraplano za pomocą pipety automatycznej. Pojemniki szczelnie zamykano i umieszczano na wytrząsarce Heidolph Reax 20/8. Czas wytrząsania i rozprowadzania zanieczyszczenia wynosił 2 minuty. Próbki przechowywano przed procesami S/Z przez 24 godziny w temperaturze 21 °C.

10.1.2. Charakterystyka materiału wiążącego i parametry serii eksperymentalnych

Do unieszkodliwiania próbek gleby wykorzystano cement portlandzki CEM II 32,5 R. Eksperymenty przeprowadzono w trzech seriach, dla dawek cementu wynoszących: 100 g, 200 g oraz 400 g. W każdej serii wykonano trzy powtórzenia dla każdej dawki spoiwa. Wykonano także próbę zerową, podczas której do gleby nie dodawano cementu.

Do przeprowadzenia procesów S/Z niezbędne było dodanie do mieszaniny reakcyjnej wody zarobowej. Objętość wody związana była z uwodnieniem materiału glebowego i dawką spoiwa – dobrano ją w oparciu o wcześniejsze badania urabialności mieszanin cementu i skażonej gleby. Charakterystykę serii badawczych przedstawiono w tabeli 10.1.

Tabela 10.1. Charakterystyka serii eksperymentalnych procesów stabilizacji/zestania gleb skażonych toluenem

Seria	Dawka skażenia, ml	Dawka gleby, g	Dawka spoiwa, g	Dawka wody zarobowej, ml
0	0,5	200	0	-
1	0,5	200	100	80
2	0,5	200	200	125
3	0,5	200	400	200

10.1.3. Charakterystyka procesu stabilizacji/zestania

Procesy unieszkodliwiania gleby prowadzono w reaktorze do zapraw cementowych B 205/X5 firmy TECNOTEST. Ciąg technologiczny zbudowano w laboratorium z wentylacją mechaniczną, zapewniającą stały kierunek przepływu oraz ciągłą wymianę powietrza. Każdy proces S/Z składał się z następujących operacji:

1. umieszczenie skażonej gleby w misie reaktora,
2. umieszczenie mieszaniny wiążącej w reaktorze,
3. mieszanie komponentów w celu ujednorodnienia mieszaniny reakcyjnej (faza homogenizacji, 5 min),
4. wprowadzenie wody zarobowej w celu zainicjowania procesu hydratacji i dalsze mieszanie (faza hydratacji, 5 min),

5. zakończenie mieszania, opróżnienie i wyczyszczenie reaktora,
6. formowanie kompozytów odpadowo-cementowych.

W fazie homogenizacji i hydratacji reagenty mieszano ze stałą prędkością 140 obr/min. Proces S/Z był źródłem emisji toluenu. Występowała ona podczas mieszania reagentów, zarówno w fazie homogenizacji, jak i w fazie hydratacji.

10.1.4. Aparatura do pobierania próbek gazów

W badaniach zastosowano izolacyjną metodę pobierania próbek gazowych. Próbki pobierano do worków tedlarowych wykorzystując „zasadę płuca” (opis w rozdziale 4.1.2). Użyto zestawu złożonego z:

- walizki „próżniowej” VAC-U-Chamber firmy SKC (model 231-939),
- membranowej pompki uniwersalnej firmy SKC (model 224-PCXR4),
- worków tedlarowych firmy SKC,
- przewodów teflonowych,
- filtra przeciwpyłowego,
- stopera.

Zestaw do pobierania próbek firmy SKC przedstawiono na rysunku 10.1.



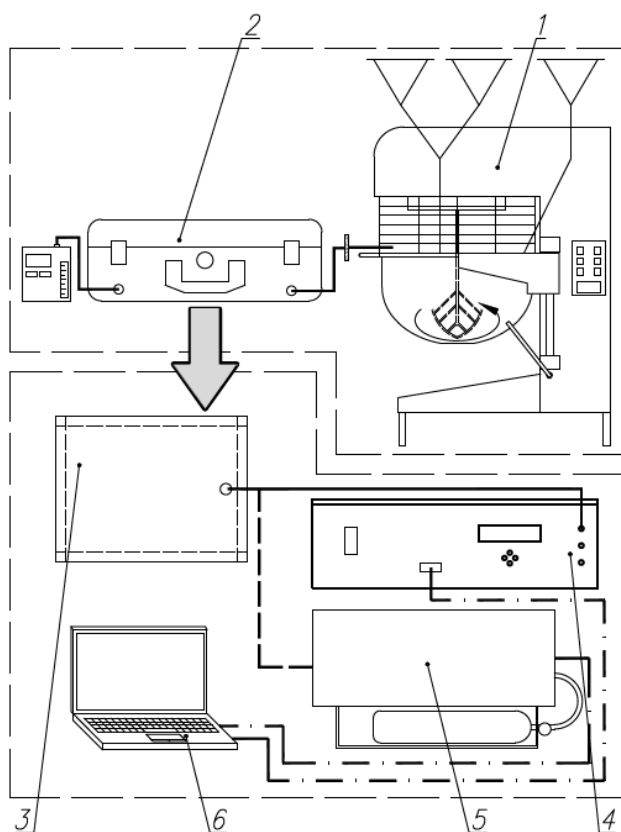
Rys. 10.1. Zestaw firmy SKC do pobierania próbek gazowych z wykorzystaniem „zasady płuca”. Na zdjęciu widoczny jest worek tedlarowy (po lewej), pompka membranowa (w środku) oraz sztywna walizka, w której wytwarzane jest podciśnienie (po prawej)

10.1.5. Stanowisko eksperymentalne i metodyka pobierania prób gazowych

Schemat stanowiska eksperymentalnego przedstawiono na rysunku 10.2. Sondę z filtrem zamocowano nad krawędzią miski reaktora. Gazy transportowano do walizki z workiem teflonowym przewodem teflonowym. Natężenie przepływu wynosiło $(2,00 \pm 0,25) \text{ dm}^3/\text{min}$ i kontrolowane było na rotametrze pompki.

Próby gazowe pobierano w czasie fazy homogenizacji i fazy hydratacji. Czas pobierania każdej próby wynosił 4,5 minuty. Pobieranie próby w fazie homogenizacji rozpoczynało się wraz z początkiem mieszania reagentów. Po określonym czasie następowała wymiana worka i kolejna próba pobierana była od momentu wprowadzenia wody zarobowej.

Po każdym procesie S/Z sonda czyszczona była w celu usunięcia zanieczyszczeń pyłowych. Szczelnie zamknięte worki z próbkami gazowymi transportowano do Laboratorium Technik Sensorowych i Badań Jakości Powietrza Wewnętrznego. Próby oznaczano wykorzystując przyrząd pomiarowy działający na podstawie matrycy czujników oraz analizator bazujący na detekcji płomieniowo-jonizacyjnej.



Rys. 10.2. Schemat stanowiska badawczego: 1 – reaktor TECNOTEST B 205/X5 z manualnymi dozownikami gleby, spoiwa i wody zarobowej, 2 – zestaw do pobierania prób gazów z nad powierzchni reaktora, 3 – worek teflonowy z próbą gazową, 4 – przyrząd pomiarowy działający na podstawie matrycy czujnikowej, 5 – analizator całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, 6 – komputer osobisty

W czasie każdego procesu S/Z rejestrowano parametry temperatury i wilgotności względnej powietrza laboratoryjnego. Wykorzystano do tego celu miernik HD21AB17 firmy Delta OHM. Średnia temperatura powietrza w czasie opisywanych eksperymentów wynosiła 26,5 °C; średnia wilgotność względna – 38,5 %; średnia zawartość wilgoci – 8,4 g/kg p.s.

10.2. Aparatura pomiarowa

10.2.1. Przyrząd pomiarowy działający na podstawie matrycy czujnikowej

W pomiarach wykorzystano urządzenie integrujące matrycę czujników, pneumatyczny układ pobierania prób gazowych, układ zasilania grzejników czujników, układ pomiarowy sygnałów analitycznych oraz układ akwizycji danych. Matryca składała się z 18 sensorów firmy Figaro: TGS 800, TGS 822, TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 830, TGS 832, TGS 842, TGS 2180, TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620, TGS 2104, TGS 2444, TGS 2201-B1, TGS 2201-D1, TGS 2201-B2, TGS 2201-D2 (oznaczenia jak w tabeli 7.2.). Czujniki umieszczone były w odseparowanych od siebie komórkach pomiarowych. Komórki znajdowały się z kolei w jednolitym aluminiowym bloku, zaopatrzonym w króćce wlotowe i wylotowe oraz system kolektorów i kanałów transportujących gazy. Blok stabilizowany był termicznie, co zapewniało stałą temperaturę w otoczeniu czujników. Przyłącza elektryczne czujników połączone były z układem zasilania oraz układem pomiarowym. Dane pomiarowe przesyłane były do mikrokontrolera i zapisywane w pamięci nieulotnej. Sygnały pomiarowe rejestrowano z rozdzielczością 1 sekundy.

Przepływ gazów w urządzeniu wymuszany był przez pompę membranową o wysokiej odporności chemicznej i możliwości regulacji mocy działania. Pompa ulokowana była przed blokiem czujnikowym, który pracował w tej konfiguracji w nadciśnieniu. Przed układem tłoczącym znajdował się elektromagnetyczny zawór trójdrogowy, który umożliwiał przepływ gazów przez tor odniesienia (referencyjny) lub tor pomiarowy. W torze odniesienia zamontowano filtr z warstwą węgla aktywnego i żeluz krzemionkowego. Zestaw ten pozwalał na oczyszczanie powietrza z pyłu, zanieczyszczeń organicznych i pary wodnej. W ten sposób otrzymywano powietrze zerowe, stosowane do okresowej regeneracji warstw chemicznie czułych. Tor odniesienia i tor pomiarowy wyposażone były w szybkozłącza, dające możliwość podłączenia odpowiednich źródeł gazów. Elementy układu pneumatycznego połączone były zestawem przewodów, wykonanych z tworzyw sztucznych o wysokiej odporności chemicznej.

Opisane elementy urządzenia wraz z zasilaczem i układem elektroniki umieszczono w obudowie ochronnej typu walizkowego. Obsługę układu umożliwiała klawiatura i wyświetlacz LCD znajdujące się na płycie czołowej urządzenia. Urządzenie było przystosowane do pracy w trybie autonomicznym, w którym realizowało algorytm pomiaru zdefiniowany przez użytkownika i zapisany w pamięci mikrokontrolera. Inny tryb działania polegał na bieżącym ustawianiu parametrów pomiarowych z poziomu aplikacji sterującej. Działanie takie możliwe było dzięki komunikacji układu z komputerem poprzez interfejs USB. Oprogramowanie komputerowe umożliwiała również odczytywanie zgromadzonych w urządzeniu danych pomiarowych lub ich rejestrację w trybie *on-line*. Wygląd przyrządu czujnikowego połączonego z komputerem przedstawiono na rysunku 10.3.



Rys. 10.3. Przenośny przyrząd pomiarowy działający na podstawie matrycy czujników wraz z przenośnym komputerem osobistym. Na zdjęciu widoczna jest płyta czołowa przyrządu umieszczonego w obudowie walizkowej (po prawej) oraz komputer typu laptop (po lewej), służący do konfigurowania systemu i odczytywania wyników pomiarów

10.2.2. Przenośny analizator całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

W pomiarach wykorzystano analizator 3030PM firmy Signal Group Ltd. Urządzenie wyposażone było w układ detekcji płomieniowo-jonizacyjnej (FID), pompę oraz zestaw zaworów umożliwiających zmiany torów pomiarowych. Detektor FID był nieselektywny, a jego sygnał pomiarowy proporcjonalny do liczby atomów węgla w badanych próbkach. Urządzenie przystosowane było zatem do oznaczeń całkowitej zawartości węglowodorów (ang. *total hydrocarbon* – THC). Analizator kalibrowano standardowo przy użyciu mieszaniny propanu w powietrzu syntetycznym. Stężenia zawartości węglowodorów wyrażane były w jednostkach: ppm ekwiwalentu propanu.

Obsługę urządzenia umożliwiała klawiatura i wyświetlacz LCD na płycie czołowej. Szeregowe łącze RS-232 pozwalało z kolei na komunikację z komputerem i przesyłanie danych pomiarowych. Akwizycja danych odbywała się przy pomocy oprogramowania napisanego w środowisku MATLAB przez autora pracy. Wyniki pomiarów rejestrowano co 1 sekundę.

10.3. Kalibracja aparatury pomiarowej

10.3.1. Przygotowanie gazowych mieszanin wzorcowych

Do kalibracji aparatury niezbędne było wytworzenie gazowych mieszanin wzorcowych. Mieszaniny te składały się z powietrza o określonej zawartości wilgoci i pożądanym stężeniu toluenu. Zastosowano metodę polegającą na odparowaniu ściśle określonej objętości ciekłej fazy LZO w strumieniu czystego powietrza i umieszczeniu jej w worku tedlarowym. Porcję cieczy niezbędną do uzyskania założonego stężenia wyliczano na podstawie jej gęstości oraz objętości mieszaniny w worku. Do stworzenia mieszanin wykorzystano produkty firmy Sigma-Aldrich (charakterystykę zamieszczono w tabeli 7.4). Powietrze wilgotne otrzymywano poprzez zastosowanie barbotażu w płuczkach wypełnionych wodą destylowaną.

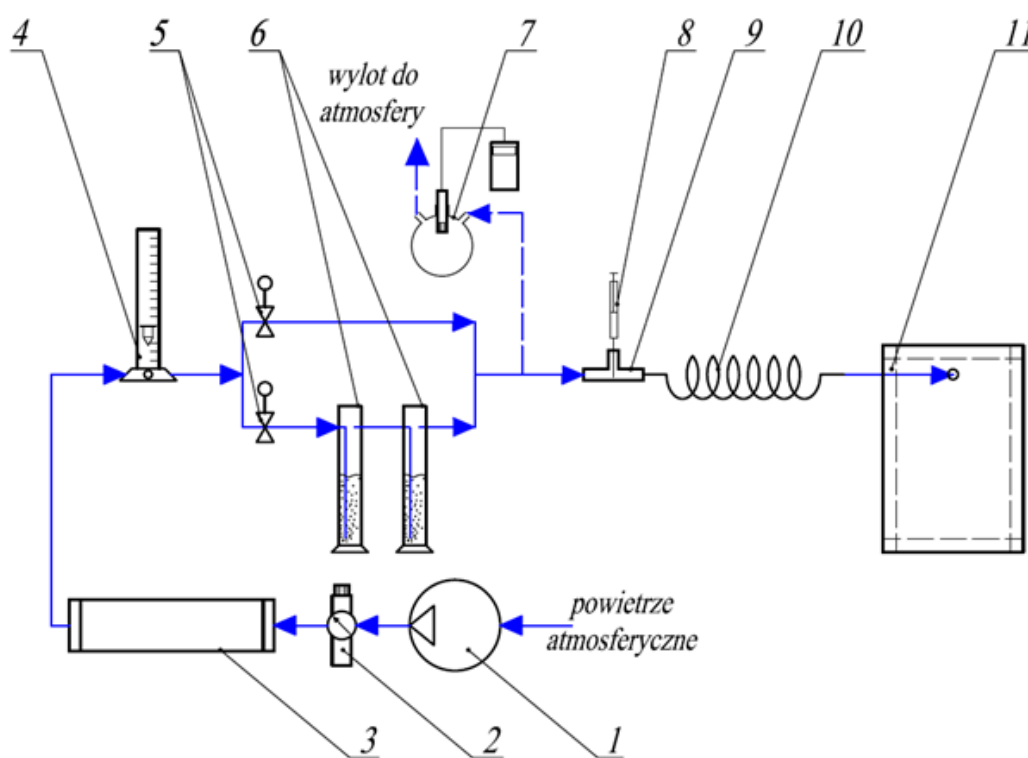
Schemat aparatury wykorzystywanej podczas przygotowywania mieszanin wzorcowych przedstawiono na rysunku 10.4. Źródłem powietrza był generator powietrza zerowego, złożony ze sprężarki tłokowej bezolejowej, reduktora i zestawu filtrów (opis w rozdziale 7.2.1). Powietrze w całym układzie tłoczone było systemem przewodów teflonowych. Natężenie przepływu powietrza kontrolowano za pomocą rotametu laboratoryjnego ROS 06 firmy ROTAMETR.

Powietrze przepływające przez zestaw płuczek barbotażowych było nasycone parą wodną. Do wyznaczenia zawartości wilgoci w powietrzu posłużono się zestawem pomiarowym, złożonym ze szklanego zbiornika buforowego i sondy termohigrometru, połączonej z panelem odczytowym (opis w rozdziale 7.2.2). Przed wytworzeniem każdej mieszaniny wzorcowej przewód transportujący powietrze wilgotne podłączano do tego układu. Po ustabilizowaniu się wskazań na panelu, notowano wartości temperatury, wilgotności względnej oraz temperatury punktu rosy. Na podstawie tych wartości wyliczano zawartość pary wodnej w powietrzu. Zmianę zawartości wilgoci w gazach umożliwiały ręczne regulatory przepływu – za ich pomocą modyfikowano stosunek powietrza wilgotnego do powietrza suchego.

Po uzyskaniu pożądaných parametrów powietrza wilgotnego strumień gazów kierowano do szklanego trójnika, za którym umieszczono wężownicę wykonaną z przewodu teflonowego. Jedno z ramion trójnika zaopatrzone w uszczelkę chromatograficzną, w którą wprowa-

dzono igłę strzykawki z dawką zanieczyszczenia. W badaniach wykorzystano mikrostrzykawki firmy HAMILTON. Powietrze przepływające przez trójnik i węzownicę powodowało odparowanie wkroplonej substancji. Mieszanki takie kierowano do worka tedlarowego. W badaniach użyto worków firm SKC oraz CRS. Objętość powietrza w worku (niezbędną do uzyskania pożądanego stężenia LZO) określano na podstawie natężenia przepływu gazów i czasu napełniania, zmierzonego stoperem.

Wytwarzano mieszanki wzorcowe o zawartości wilgoci na poziomach: 4 g/kg p.s., 7 g/kg p.s. oraz 10 g/kg p.s. Pożądane poziomy stężenie toluenu wynosiły: 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm. Każdą mieszaninę wytworzono w trzech powtórzeniach.



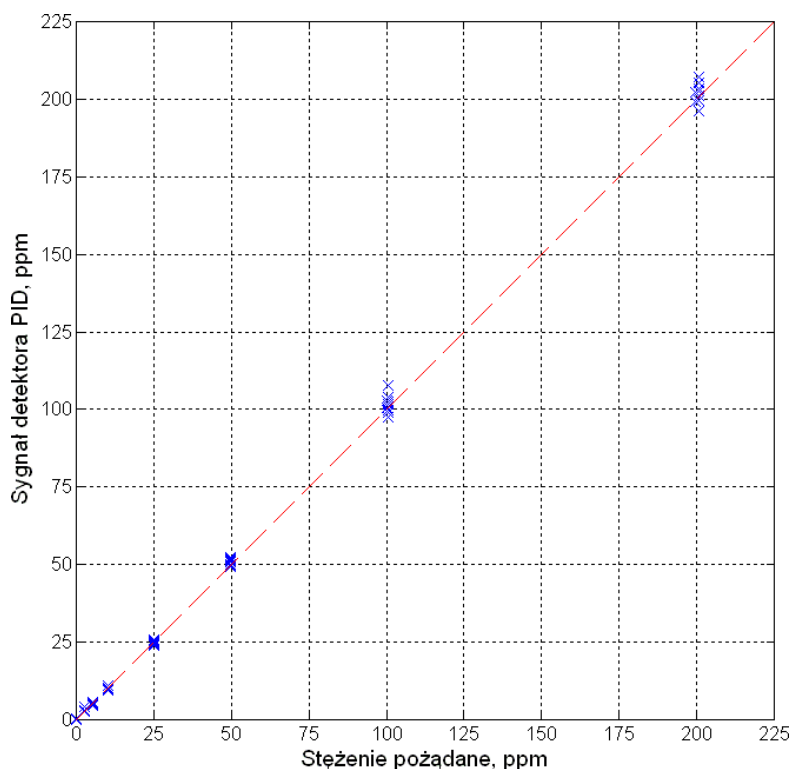
Rys. 10.4. Schemat aparatury do przygotowania gazowych mieszanin wzorcowych: 1 – sprężarka bezolejowa, 2 – filtro-reduktor, 3 – zestaw filtrów wysokociśnieniowych, 4 – rotometr, 5 – ręczne regulatory przepływu, 6 – płuczki barbotażowe z wodą destylowaną, 7 – układ pomiaru zawartości wilgoci w powietrzu, 8 – mikrostrzykawka, 9 – szklany trójnik, 10 – węzownica teflonowa, 11 – worek tedlarowy

10.3.2. Weryfikacja stężeń LZO w mieszaninach wzorcowych

Stężenia toluenu w wytworzonych mieszaninach sprawdzono za pomocą detektora fotojonizacyjnego PhoCheck TIGER firmy Ion Science (charakterystyka urządzenia w rozdziale 8.3.3). Otwór wlotowy miernika podłączano do zaworu worka tedlarowego i zasysano porcję gazu za pomocą mikropompki urządzenia. Próbkę pobierano przez 2 minuty. Wartości stężeń

toluenu (po zastosowaniu współczynnika korekcyjnego) rejestrowano w pamięci urządzenia co 1 sekundę.

Na rysunku 10.5 przedstawiono zależność uśrednionych sygnałów pomiarowych detektora PID od wartości pożądanych stężeń toluenu. Uzyskane wyniki były zbliżone do idealnego przebiegu liniowej zależności sygnałów od stężeń. Współczynnik korelacji wyliczony na podstawie danych pomiarowych wynosił 0,9997. Stwierdzono, że dokładność sporządzania mieszanin była bardzo dobra. Mieszaniny wzorcowe charakteryzowały się ponadto wysoką powtarzalnością wykonania.



Rys. 10.5. Zależność sygnałów detektora fotojonizacyjnego od pożądanych stężeń toluenu w mieszaninach wzorcowych. Niebieskie znaczniki (x) odnoszą się do średnich wartości zarejestrowanych sygnałów, czerwoną linią kreskową zaznaczono idealny przebieg zależności sygnałów od stężeń

10.3.3. Kalibracja przyrządu opartego na matrycy czujników

Przyjęto wariant kalibracji przeprowadzanej przez producenta/projektanta/serwis systemu czujnikowego.

Kalibracja przyrządu pomiarowego opartego na matrycy czujników składała się z następujących etapów:

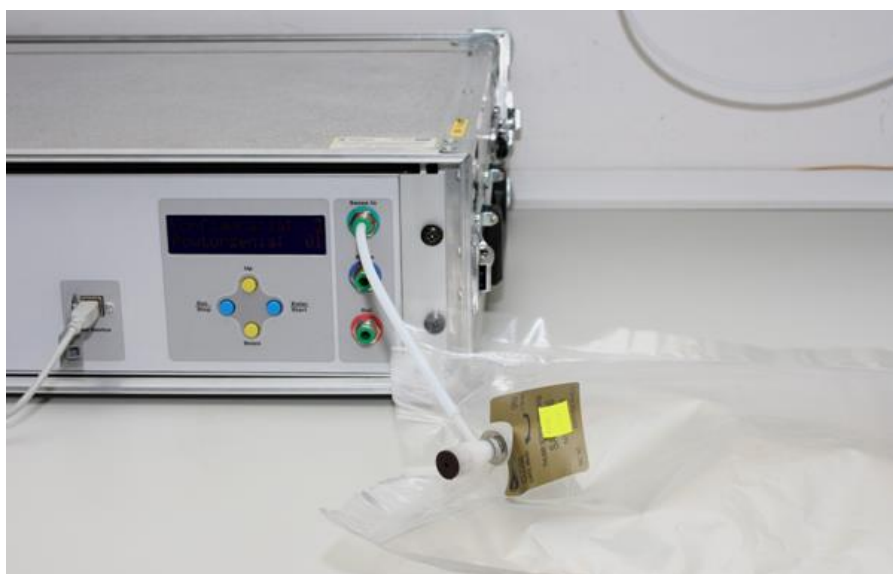
1. dostarczenie gazowych mieszanin wzorcowych do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe,
2. przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych,

3. wytypowanie zakresów (przedziałów), w których zależności sygnałów czujników od stężeń składników mieszanin gazowych mają w przybliżeniu charakter liniowy,
4. wyznaczenie kombinacji czujników oraz momentów czasowych przyjętej procedury pomiarowej, dla których należy przeprowadzić kalibrację przyrządu,
5. przeprowadzenie kalibracji właściwej – wyznaczenie zależności sygnałów wybranych czujników z odpowiednich momentów czasowych procedury od stężeń komponentów mieszanin wzorcowych,
6. przeprowadzenie kalibracji klasyfikatora – wyznaczenie modelowych wartości sygnałów wybranych czujników z odpowiednich momentów czasowych i utworzenie zbiorów uczących klasyfikatora.

Dostarczenie gazowych mieszanin wzorcowych do matrycy czujników

Do kalibracji przyrządu wykorzystano gazowe mieszaniny wzorcowe, umieszczone w workach tedlarowych. Otwór wylotowy zaworu worka łączono z otworem wlotowym toru pomiarowego przyrządu za pomocą fragmentu węża teflonowego. Po otwarciu zaworu mieszaniny wzorcowe przetłaczano do bloku matrycy czujników za pomocą pompki urządzenia. Sposób łączenia worków z przyrządem czujnikowym pokazano na rysunku 10.6.

Każdą mieszaninę o założonym stężeniu toluenu i zawartości pary wodnej wprowadzano do układu trzykrotnie.



Rys. 10.6. Sposób podłączenia worków tedlarowych z mieszaninami gazowymi do przyrządu pomiarowego opartego na matrycy czujnikowej

Przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych

Przyjęto procedurę pomiarową opartą na dynamicznym trybie pracy systemu. Wykorzystano tryb pracy *stop-flow* złożony z następujących etapów:

- przepływ mieszaniny gazowej przez komórki czujnikowe (ekspozycja dynamiczna) – czas trwania etapu: 2 minuty, natężenie przepływu gazów: $(2,00 \pm 0,1) \text{ dm}^3/\text{min}$;
- zatrzymanie przepływu gazów przez komórki czujnikowe (ekspozycja statyczna) – czas trwania etapu: 2 minuty;
- płukanie czujników powietrzem zerowym (ekspozycja dynamiczna) – czas trwania etapu: 5 minut, natężenie przepływu gazów: $(2,00 \pm 0,1) \text{ dm}^3/\text{min}$.

Dodatkowo, przed każdym pomiarem czujniki płukane były powietrzem zerowym. Sygnały pomiarowe rejestrowano w pamięci urządzenia. W dalszej kolejności przesyłano je do komputera w celu przeprowadzenia analizy danych.

Wytypowanie zakresów liniowości

Na podstawie obserwacji sygnałów pomiarowych, stwierdzono możliwość występowania liniowych zależności sygnałów od stężeń komponentów mieszanin w zakresach stężeń toluenu:

- 1) 2,5 ppm – 10 ppm,
- 2) 10 ppm – 50 ppm,
- 3) 50 ppm – 200 ppm,

przy zawartości pary wodnej w zakresie: 4 g/kg p.s. – 10 g/kg p.s.

Wyznaczenie kombinacji czujników oraz momentów czasowych do przeprowadzenia kalibracji

Wykonano analizę danych według algorytmu opisanego w rozdziale 9.3.1. Obliczenia przeprowadzono w środowisku MATLAB. Przyjęto procedurę $2p$ -krotnej walidacji krzyżowej, gdzie liczba powtórzeń pomiarów $p = 3$.

Najlepsze kombinacje czujników i przedziały czasowe, w których otrzymano najniższe wartości błędów oznaczeń toluenu przedstawiono w tabeli 10.2. Wszystkie wytypowane pary czujników charakteryzowały się średnimi błędami pomiarowymi niższymi od 7,1 % zakresu. W każdym z rozważanych przypadków maksymalny błąd oszacowania stężenia toluenu był niższy od 21,4 % zakresu pomiarowego. W przypadku pierwszego zakresu pomiarowego, wybrana para sprawdzała się najlepiej w drugiej części etapu dynamicznej ekspozycji czujni-

ków na mieszaniny gazowe. W fazie tej sygnały czujników znajdowały się w stanie ustalonym. Dla przedziału drugiego i trzeciego bardzo dobre wyniki otrzymywano zarówno w etapie podawania próbek gazowych jak i podczas zatrzymania przepływu gazów.

Tabela 10.2. Błędy oznaczeń toluenu w powietrzu o różnej zawartości wilgoci dla najlepszych kombinacji czujników z matrycy przyrządu pomiarowego

Zakres	Kombinacja czujników i przedział czasowy*	Błąd średni, % zakresu pomiarowego	Błąd maksymalny, % zakresu pomiarowego
1) Toluenu: 2,5–10 ppm Para wodna: 4–10 g/kg p.s.	TGS 826-TGS 842 $\tau = 50-130$ s	6,3–6,5	20,0–20,5
2) Toluenu: 10–50 ppm Para wodna: 4–10 g/kg p.s.	TGS 822-TGS 826 $\tau = 50-245$ s	6,5–7,1	17,5–21,4
3) Toluenu: 50–200 ppm Para wodna: 4–10 g/kg p.s.	TGS 825-TGS 826 $\tau = 50-255$ s	3,1–4,8	12,8–15,8

* Czas liczono od chwili wpuszczenia próbek do bloku matrycy

Do wykonania kalibracji czujnikowego przyrządu pomiarowego wyznaczono następujące kombinacje czujnikowe i punkty czasowe:

zakres 1) para TGS 826–TGS 842 w punkcie $\tau = 120$ s;

zakres 2) para TGS 822–TGS 826 w punkcie $\tau = 145$ s;

zakres 3) para TGS 825–TGS 826 w punkcie $\tau = 240$ s.

Wyznaczenie kombinacji czujników oraz momentów czasowych do przeprowadzenia kalibracji klasyfikatora

Wykonano analizę danych w środowisku MATLAB według algorytmu opisanego w rozdziale 9.3.2. Do obliczeń wybrano punkty czasowe z etapu podawania mieszanin gazowych: 60 s i 120 s oraz punkty z etapu zatrzymania przepływu gazów: 180 s i 240 s. Czas liczono od chwili wpuszczenia próbek do bloku matrycy.

W tabeli 10.3 przedstawiono wartości udziałów poprawnych klasyfikacji sygnałów wybranych czujników do wyznaczonych przedziałów pracy przyrządu pomiarowego. W przypadku siedmiu czujników możliwe było stworzenie algorytmów bezbłędnie klasyfikujących sygnały pomiarowe. Zdecydowanie najlepsze działanie przypisano sensorowi TGS 826. Wszystkie klasyfikatory bazujące na jego sygnałach wykazały skuteczność wskazywania zakresów pomiarowych na poziomie 100 %.

Do działania systemu wybrano klasyfikator k -NN, przyjęto $k = 1$. Do wykonania kalibracji klasyfikatora wyznaczono czujnik TGS 826 i punkt czasowy $\tau = 120$ s.

Tabela 10.3. Udział poprawnych klasyfikacji podczas określania przynależności do zakresów pracy systemu pomiarowego opartego na matrycy czujników^a

Kombinacja czujników	Punkt czasowy ekspozycji															
	60 s				120 s				180 s				240 s			
	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA	k-NN			LDA
	k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5		k = 1	k = 3	k = 5	
TGS 800	0,897	0,971	0,968	0,966	0,934	0,989	0,991	1,000	0,977	1,000	1,000	1,000	0,948	0,974	0,966	1,000
TGS 822	0,957	0,989	0,968	0,989	0,963	1,000	0,994	0,989	0,997	1,000	1,000	1,000	0,983	1,000	1,000	1,000
TGS 823	0,951	1,000	0,974	1,000	0,974	1,000	1,000	1,000	0,980	1,000	1,000	1,000	0,966	1,000	1,000	1,000
TGS 825	0,943	0,971	0,948	0,960	0,980	0,994	0,966	0,983	0,980	1,000	1,000	1,000	0,974	1,000	1,000	1,000
TGS 826	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TGS 832	0,951	0,977	0,966	0,977	0,943	0,983	0,977	0,977	0,974	0,983	1,000	1,000	0,966	0,991	1,000	1,000
TGS 2602	0,983	0,994	0,997	1,000	0,989	0,997	1,000	1,000	0,994	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

^aPogrubiением wyróżniono udział poprawnych klasyfikacji powyżej 0,990

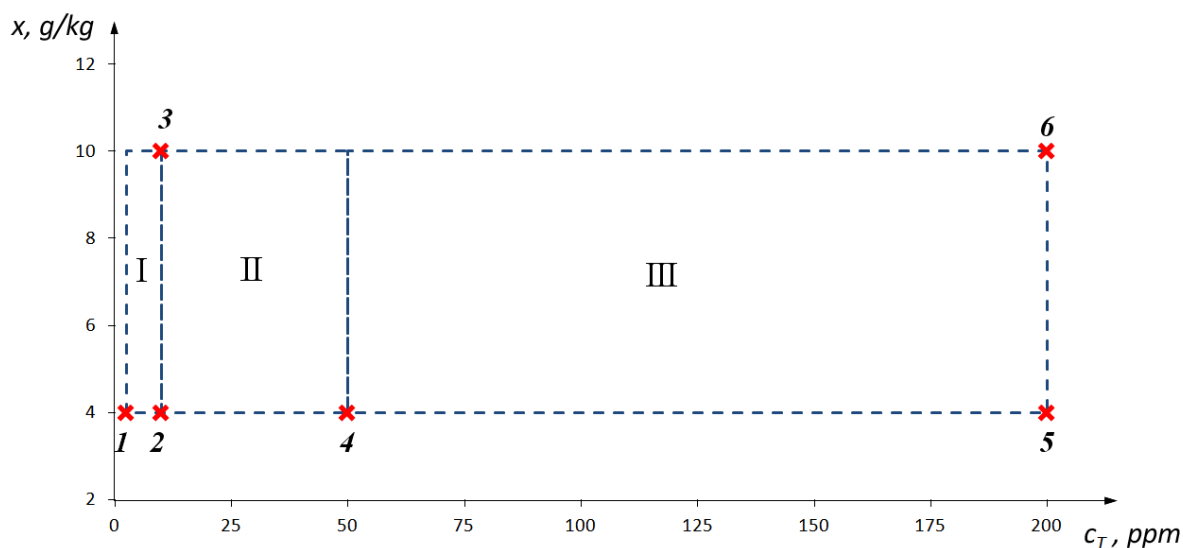
Przeprowadzenie kalibracji właściwej

Kalibracja właściwa polegała na wyznaczeniu wartości współczynników opisujących liniowe zależności sygnałów wytypowanych czujników (w wybranych punktach czasowych) od zawartości komponentów mieszanin wzorcowych. Jako mieszaniny kalibracyjne wybrano mieszaniny o stężeniach wytyczających granice zakresów pomiarowych przyrządu. Dla urządzenia bazującego na trzech zakresach pomiarowych konieczne było wprowadzenie 6 mieszanek wzorcowych. Przyjęto następującą kolejność wprowadzania mieszanin do układu pomiarowego:

1. stężenie toluenu: 2,5 ppm, zawartość pary wodnej: 4 g/kg p.s.;
2. stężenie toluenu: 10 ppm, zawartość pary wodnej: 4 g/kg p.s.;
3. stężenie toluenu: 10 ppm, zawartość pary wodnej: 10 g/kg p.s.;
4. stężenie toluenu: 50 ppm, zawartość pary wodnej: 4 g/kg p.s.;
5. stężenie toluenu: 200 ppm, zawartość pary wodnej: 4 g/kg p.s.;
6. stężenie toluenu: 200 ppm, zawartość pary wodnej: 10 g/kg p.s.

Kolejność wprowadzania mieszanek przedstawiono na rysunku 10.7. Dzięki przyjętej metodyce, współczynniki opisujące równanie płaszczyzny w każdym zakresie wyznaczano na podstawie sygnałów uzyskanych po ekspozycji na trzy mieszaniny kalibracyjne. Współczyn-

niki określano rozwiązując układ trzech równań liniowych (9.2). Wyliczone współczynniki zapisano w pamięci komputera.



Rys. 10.7. Proponowany sposób wprowadzania mieszanin wzorcowych do trójzakresowego przyrządu pomiarowego. Oznaczenia: I,II,III – zakresy pomiarowe systemu, 1–6 – numery mieszanek wzorcowych, c_T – stężenie toluenu (analitu), x – zawartość wilgoci (interferentu). Linia kreskową niebieską zaznaczono przedziały stężeń, w których zakłada się liniową zależność sygnałów wybranych czujników od stężeń komponentów mieszanin. Znaczniki (x) określają stężenia substancji w mieszaninach wzorcowych

Przeprowadzenie kalibracji klasyfikatora

Kalibrację klasyfikatora wykonano po wyznaczeniu wartości współczynników opisujących zależności sygnałów wytypowanego czujnika (w wybranym punkcie czasowym) od zawartości komponentów mieszanin wzorcowych. Na podstawie równań płaszczyzn, w każdym zakresie pracy, wyliczono wartości modelowych sygnałów czujnikowych. W każdym zakresie wartości sygnałów wyznaczano dla siatki 5×5 równomiernie rozłożonych punktów. Punktom przypisano etykiety przynależności sygnałów do przedziałów pracy systemu. Stworzone zbiory uczące zapisano w pamięci komputera.

10.3.4. Kalibracja analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

Kalibracja analizatora całkowitej zawartości węglowodorów, bazującego na detekcji płomieniowo-jonizacyjnej, składała się z następujących etapów:

1. dostarczenie gazowych mieszanin wzorcowych do komory palnika detektora,
2. przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych,
3. przeprowadzenie kalibracji właściwej – wyznaczenie zależności sygnałów detektora od stężeń komponentów mieszanin wzorcowych.

Dostarczenie gazowych mieszanin wzorcowych do komory palnika detektora

Otwór wylotowy zaworu worka teklarowego łączono z otworem wlotowym toru pomiarowego analizatora za pomocą węża teflonowego. Po otwarciu zaworu, mieszaniny wzorcowe przetłaczano do komory palnika detektora za pomocą pompki wbudowanej w urządzenie.

Każdą mieszaninę o założonym stężeniu toluenu i zawartości pary wodnej wprowadzono do układu trzykrotnie.

Przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych

Wzorcowe próbki gazów zaciągano z worków przez 1 minutę. Sygnały pomiarowe analizatora przesyłano do komputera i rejestrowano w celu wyznaczenia zależności kalibracyjnej.

Przeprowadzenie kalibracji właściwej

Kalibracja właściwa polegała na wyznaczeniu wartości współczynników opisujących liniową zależność sygnału analizatora od stężenia toluenu w mieszaninach wzorcowych. Operację przeprowadzono na podstawie uśrednionych wartości sygnałów pomiarowych urządzenia. Zależność kalibracyjną wyznaczono na podstawie regresji liniowej, przy czym parametry równania oszacowano metodą najmniejszych kwadratów.

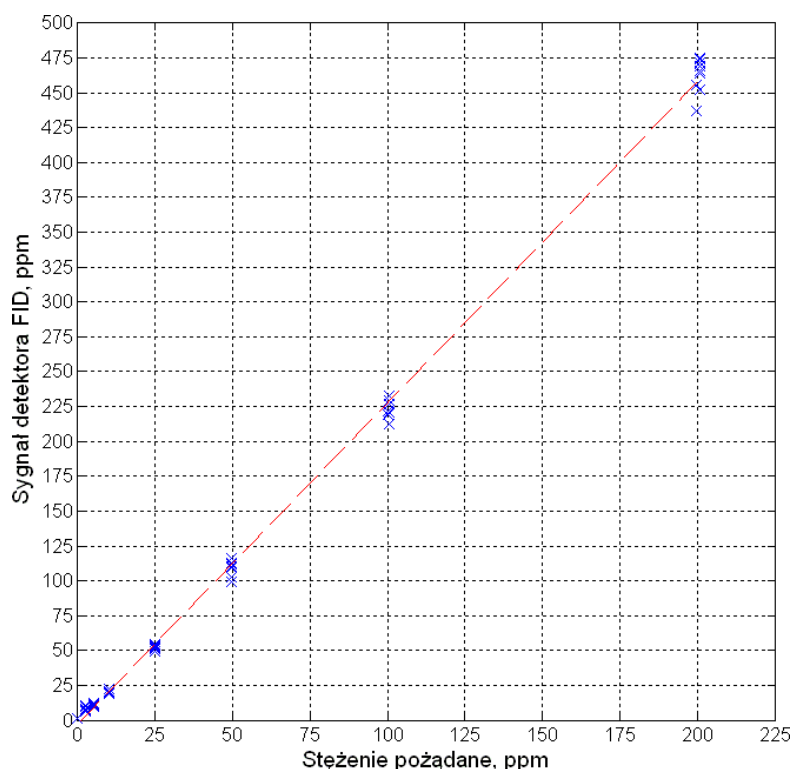
Na rysunku 10.8 przedstawiono zależność uśrednionych sygnałów pomiarowych analizatora z detektorem FID od wartości pożądanych stężeń toluenu. Zgodnie z oczekiwaniami wyznaczona zależność miała charakter liniowy. Współczynnik determinacji wyliczony na podstawie danych wynosił 0,9985. Do określania nieznanymi stężeń toluenu w próbkach gazowych przyjęto zależność:

$$c_T = 0,4339 \cdot S_{FID} + 0,8327, \quad (10.1)$$

gdzie:

c_T – stężenie toluenu w badanej mieszaninie, ppm,

S_{FID} – wartość sygnału analizatora w wyniku ekspozycji na badaną mieszaninę, ppm.



Rys. 10.8. Zależność sygnałów analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym od pożądanych stężeń toluenu w mieszaninach wzorcowych. Niebieskie znaczniki (x) odnoszą się do średnich wartości zarejestrowanych sygnałów; czerwoną linią kreskową zaznaczono przebieg wyznaczonej zależności sygnałów analizatora od stężeń analitu

10.4. Oznaczanie stężeń toluenu w próbach gazowych

10.4.1. Oznaczanie stężeń toluenu za pomocą przyrządu opartego na matrycy czujników

Oznaczenie stężenia toluenu w każdej próbce gazowej pobranej podczas procesu S/Z składało się z następujących etapów:

1. dostarczenie badanej mieszaniny gazowej do bloku przekształcania informacji chemicznej na sygnały pomiarowe,
2. przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych,
3. wyznaczenie zakresu pracy systemu,
4. wyznaczenie stężenia analitu w mieszaninie gazowej.

Dostarczenie badanych mieszanin gazowych do matrycy czujników

Badane mieszaniny dostarczane były do bloku czujnikowego w sposób identyczny jak podczas operacji kalibracji przyrządu. Otwór wylotowy zaworu każdego worka łączono z otworem wlotowym toru pomiarowego urządzenia za pomocą fragmentu węża teflonowego.

Po otwarciu zaworu, mieszaniny przetłaczano do bloku matrycy czujników za pomocą pompki urządzenia.

Przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych

Przyjęto identyczną procedurę pomiarową jak podczas operacji kalibracji przyrządu. Wykorzystano dynamiczny tryb pracy *stop-flow*, zachowując wszystkie parametry wspomnianej procedury. Sygnały pomiarowe rejestrowano w pamięci urządzenia. W kolejnym kroku przesyłano je do komputera w celu wyznaczenia nieznanymi stężeń toluenu.

Wyznaczenie zakresów pracy systemu

Zakresy pracy systemu wyznaczano na podstawie sygnałów czujnika TGS 826, zarejestrowanych w 120 sekundzie ekspozycji. Do określenia przedziałów wykorzystano klasyfikator oparty na metodzie *k*-NN oraz zbiór uczący, zawierający modelowe wartości sygnałów sensora TGS 826 dla każdego zakresu działania przyrządu. Wyniki klasyfikacji dla badanych mieszanin przedstawiono w tabeli 10.4.

Tabela 10.4. Wyniki klasyfikacji sygnałów czujnika TGS 826, uzyskanych po ekspozycji na badane mieszaniny gazowe, do zakresów pracy systemu pomiarowego

Numer worka tedlarowego z mieszaniną	Seria eksperymentalna/powtórzenie eksperymentu/faza procesu S/Z	Dawka spoiwa, g	Wyznaczony zakres pracy systemu
1	0/1/faza homogenizacji	0	2
2	1/1/faza homogenizacji	100	2
3	1/1/faza hydratacji	100	1
4	1/2/faza homogenizacji	100	2
5	1/2/faza hydratacji	100	1
6	1/3/faza homogenizacji	100	2
7	1/3/faza hydratacji	100	1
8	2/1/faza homogenizacji	200	1
9	2/1/faza hydratacji	200	1
10	2/2/faza homogenizacji	200	1
11	2/2/faza hydratacji	200	1
12	2/3/faza homogenizacji	200	2
13	2/3/faza hydratacji	200	1
14	3/1/faza homogenizacji	400	1
15	3/1/faza hydratacji	400	1
16	3/2/faza homogenizacji	400	1
17	3/2/faza hydratacji	400	1
18	3/3/faza homogenizacji	400	1
19	3/3/faza hydratacji	400	1

Wyznaczenie stężeń analitu w próbach gazowych

Stężenia toluenu w badanych mieszaninach wyznaczano na podstawie sygnałów pomiarowych czujników wchodzących w skład kombinacji przypisanych do konkretnych zakresów

pracy systemu, zarejestrowanych w odpowiednim momencie czasowym. Zawartość analitu wyliczono rozwiązując układ dwóch równań liniowych (9.4). Stężenia toluenu w badanych mieszaninach wyliczone za pomocą sygnałów kombinacji czujnikowych przedstawiono w tabeli 10.5.

Tabela 10.5. Stężenia toluenu w mieszaninach gazowych wyliczone za pomocą sygnałów czujnikowych

Numer worka tedralowego z mieszaniną	Zakres pracy systemu	Kombinacja czujników i punkt czasowy procedury pomiarowej	Wyznaczone stężenie toluenu, ppm
1	2	TGS 822–TGS 826, $\tau = 145$ s	36,8
2	2	TGS 822–TGS 826, $\tau = 145$ s	31,0
3	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	8,2
4	2	TGS 822–TGS 826, $\tau = 145$ s	33,7
5	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	6,4
6	2	TGS 822–TGS 826, $\tau = 145$ s	22,0
7	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	4,5
8	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	9,6
9	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	3,9
10	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	11,2
11	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	3,4
12	2	TGS 822–TGS 826, $\tau = 145$ s	12,7
13	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	4,5
14	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	2,8
15	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	3,4
16	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	3,0
17	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	1,9
18	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	3,4
19	1	TGS 826–TGS 842, $\tau = 120$ s	3,7

10.4.2. Oznaczanie stężeń toluenu za pomocą analizatora z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

Oznaczenie stężenia toluenu w każdej próbce gazowej pobranej podczas procesu S/Z składało się z następujących etapów:

1. dostarczenie badanej mieszaniny gazowej do komory palnika detektora,
2. przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych,
3. wyznaczenie stężenia analitu w mieszaninie gazowej.

Dostarczenie gazowych mieszanin wzorcowych do komory palnika detektora

Przyjęto procedurę analogiczną do zastosowanej podczas operacji kalibracji analizatora.

Przekształcenie informacji chemicznych, pomiar i rejestracja sygnałów analitycznych

Przyjęto procedurę analogiczną do zastosowanej podczas operacji kalibracji analizatora.

Wyznaczenie stężenia analitu w mieszaninie gazowej.

Stężenia toluenu określano na podstawie uśrednionych wartości sygnałów analizatora z detektorem FID. W wyliczeniach wykorzystano zależność kalibracyjną (10.1). Stężenia toluenu w badanych mieszaninach wyliczone za pomocą zależności kalibracyjnej analizatora przedstawiono w tabeli 10.6.

Tabela 10.6. Stężenia toluenu w mieszaninach gazowych wyliczone za pomocą analizatora z detektorem FID

Numer worka tedlarowego z mieszaniną	Wyznaczone stężenie toluenu, ppm
1	33,9
2	27,2
3	8,1
4	30,3
5	6,4
6	19,1
7	4,7
8	9,4
9	4,4
10	11,1
11	4,1
12	12,4
13	4,7
14	3,7
15	4,0
16	3,7
17	3,0
18	3,9
19	4,1

10.4.3. Porównanie wyników oznaczeń

W tabeli 10.7 porównano wyniki oznaczeń toluenu wykonanych za pomocą przyrządu opartego na matrycy czujników i analizatora całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem FID. Maksymalna bezwzględna różnica wskazań przyrządów wynosiła 3,8 ppm. W przypadku różnic wyliczanych w odniesieniu do wskazań przyrządu referencyjnego (analizatora z detektorem FID), maksymalna różnica wyniosła 36,7 % wskazania przyrządu, a różnica średnia 11,1 % wskazania przyrządu. Dla różnic wskazań odnoszonych do zakresów pracy przyrządu czujnikowego otrzymano:

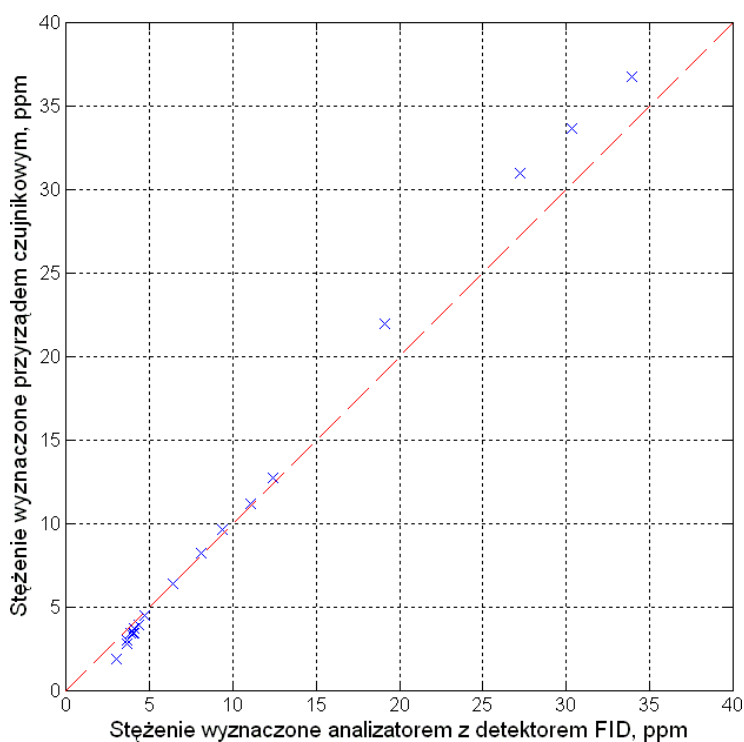
dla zakresu 1) średnią wartość błędu: 5,9 %; maksymalną wartość błędu: 14,7 % zakresu,
dla zakresu 2) średnią wartość błędu: 6,7 %; maksymalną wartość błędu: 9,5 % zakresu.

Różnice między wskazaniami rozpatrywanych przyrządów zobrazowano na rysunku 10.9. Odchylenia od idealnego przebiegu zależności obserwowano zarówno w zakresie stężeń niższych od 10 ppm, jak i wyższych od tej wartości. Zasadniczo jednak, charakter zależności

wskazań obu przyrządów był liniowy (współczynnik korelacji na poziomie 0,9991) i zbliżony do przebiegu idealnego.

Tabela 10.7. Porównanie wyników oznaczeń toluenu wykonanych przyrządem czujnikowym i analizatorem z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

Numer worka tedlarowego z mieszaniną	Stężenie toluenu wyznaczone za pomocą przyrządu czujnikowego, ppm	Stężenie toluenu wyznaczone za pomocą analizatora z detektorem FID, ppm	Różnica wskazań przyrządów, ppm	Różnica wskazań odniesiona do wskazań przyrządu referencyjnego, %	Różnica wskazań odniesiona do zakresu pracy przyrządu czujnikowego, %
1	36,8	33,9	2,9	8,6	7,3
2	31,0	27,2	3,8	14,0	9,5
3	8,2	8,1	0,1	1,2	1,3
4	33,7	30,3	3,4	11,2	8,5
5	6,4	6,4	0,0	0,0	0,0
6	22,0	19,1	2,9	15,2	7,3
7	4,5	4,7	0,2	4,3	2,7
8	9,6	9,4	0,2	2,1	2,7
9	3,9	4,4	0,5	11,4	6,7
10	11,2	11,1	0,1	0,9	1,3
11	3,4	4,1	0,7	17,1	9,3
12	12,7	12,4	0,3	2,4	0,7
13	4,5	4,7	0,2	4,3	2,7
14	2,8	3,7	0,9	24,3	12,0
15	3,4	4,0	0,6	15,0	8,0
16	3,0	3,7	0,7	18,9	9,3
17	1,9	3,0	1,1	36,7	14,7
18	3,4	3,9	0,5	12,8	6,7
19	3,7	4,1	0,4	9,8	5,3



Rys. 10.9. Zależność stężeń toluenu wyznaczonych za pomocą sygnałów przyrządu bazującego na matrycy czujników od stężeń wyznaczonych za pomocą przyrządu referencyjnego. Czerwoną linią kreskową zaznaczono idealny przebieg zależności

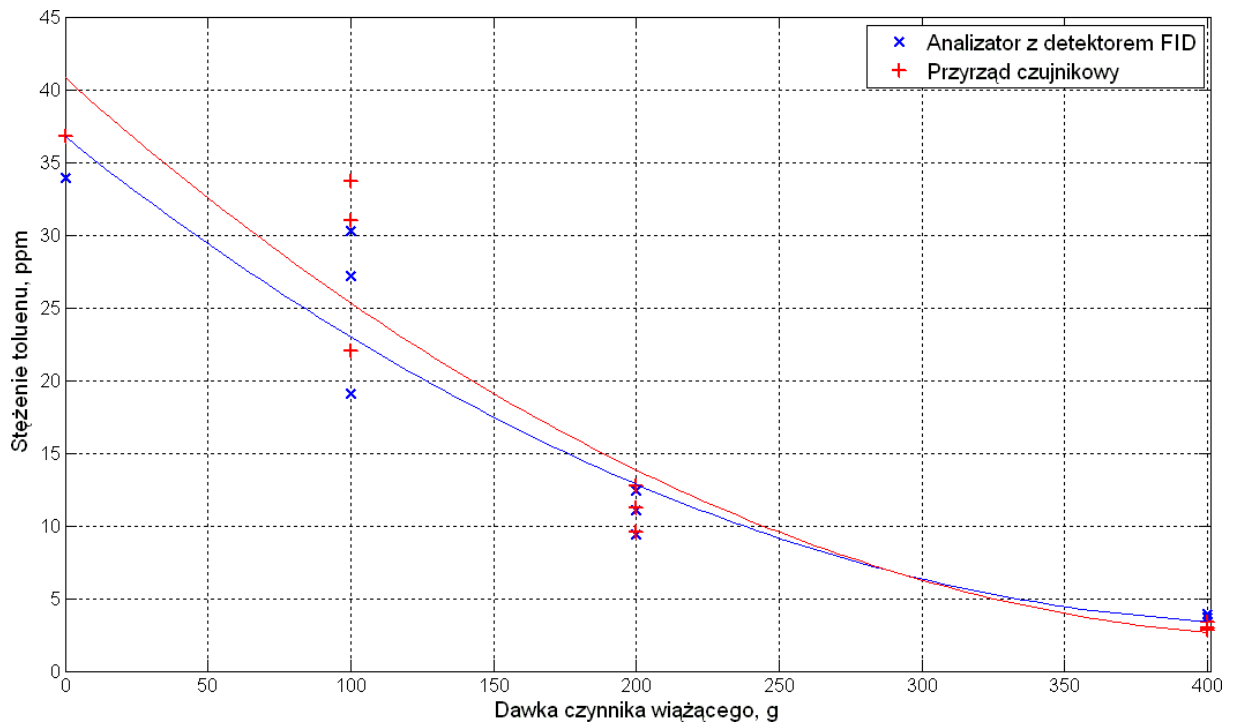
10.5. Podsumowanie weryfikacji metody

Metodę oznaczania lotnych związków organicznych przy pomocy półprzewodnikowych czujników gazów zweryfikowano podczas pomiarów emisji toluenu w procesach stabilizacji/zestalania (S/Z) odpadów niebezpiecznych. Pomiary przeprowadzono w trybie *off-line*. Próbkę gazową podczas procesów pobierano metodą izolacyjną do worków tedlarowych i transportowano do laboratorium oddalonego od miejsca pobierania prób.

Przyrząd pomiarowy oparty na matrycy czujników wykalibrowano dzięki gazowym mieszaninom wzorcowym, wytworzonym metodą odparowania ściśle określonej ilości analitu w strumieniu powietrza. W mieszaninach kalibracyjnych uwzględniono obecność interferentu jakim była para wodna, występująca w rzeczywistych próbkach gazowych. Kalibrację przyrządu czujnikowego wykonano w wytypowanych przedziałach liniowych zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin. Kalibrację przeprowadzono dla wybranych w toku analizy danych kombinacji czujnikowych i odpowiednich momentów czasowych założonej procedury pomiarowej. Na podobnej zasadzie stworzono również klasyfikator, pozwalający na automatyczne wyznaczanie zakresów pracy przyrządu.

Sygnały czujników wytypowanych kombinacji z odpowiednich punktów czasowych procedury wykorzystano podczas oznaczania prób gazowych. Wyniki pomiarów toluenu porównano z rezultatami oznaczeń wykonanych za pomocą przyrządu referencyjnego – analizatora całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Stwierdzono wysoki stopień zbieżności otrzymanych wyników.

Zaproponowana metoda oznaczeń LZO pozwoliła na sprawdzenie skuteczności unieszkodliwiania gleb skażonych substancjami organicznymi. Wyniki oznaczeń wykazały, że dodatek komponentów stabilizujących umożliwia obniżenie niezorganizowanej emisji zanieczyszczeń w trakcie fazy homogenizacji odpadów procesów S/Z. Zależność średniego stężenia toluenu w czasie fazy homogenizacji od dawki czynnika wiążącego przedstawiono na rysunku 10.10. Charakter zmian stężeń wyznaczonych przyrządem czujnikowym i analizatorem z detektorem FID był bardzo zbliżony. Metoda pomiarowa bazująca na półprzewodnikowych sensorach gazów stanowiła wobec tego dobrą alternatywę do jednej z tradycyjnych technik pomiarowych LZO. Wykazano tym samym, że proponowana metoda może stanowić podstawę do opracowania systemów pomiarowych m.in. na instalacjach unieszkodliwiania gleb skażonych substancjami organicznymi.



Rys. 10.10. Zależność stężeń toluenu, wyznaczonych za pomocą analizatora całkowitej zawartości węglowodorów z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz za pomocą przyrządu działającego na podstawie matrycy czujników, od dawek czynnika wiążącego w fazie homogenizacji odpadów procesu S/Z

11. Podsumowanie

Zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego stanowią jeden z najistotniejszych tematów podejmowanych w obrębie ochrony środowiska oraz bezpieczeństwa i higieny pracy. Dużą rolę w kształtowaniu jakości powietrza wewnętrznego odgrywają lotne związki organiczne. Ta niezwykle różnorodna grupa zanieczyszczeń chemicznych występuje powszechnie zarówno w środowiskach mieszkaniowych, jak i na przemysłowych stanowiskach pracy. Niekorzystne dla zdrowia właściwości wielu z nich przyczyniły się do powstania wytycznych i aktów prawnych dotyczących ograniczania ich emisji. Problematyka obecności LZO w powietrzu wewnętrznym jest jednak wciąż aktualna, a pozyskiwanie informacji o zawartości tych związków w powietrzu uwarunkowane jest prawnie.

Wiele spośród tradycyjnych metod oznaczania LZO (np. chromatograficznych, spektroskopowych, opartych na detekcji płomieniowo-jonizacyjnej lub fotojonizacyjnej) uznaje się za zbyt kosztowne do stworzenia powszechnie dostępnych przyrządów pomiarowych lub rozbudowanych systemów monitorujących środowisko. Duże nadzieje w rozwoju takich układów wiąże się natomiast z techniką czujnikową. Dużą popularność w pomiarach gazów zdobyły czujniki półprzewodnikowe (rezystancyjne). Stosowane obecnie technologie pozwalają na wytwarzanie półprzewodnikowych warstw chemicznie czułych na masową skalę, niskim kosztem. Możliwość miniaturyzacji, prostota budowy oraz stosunkowo wysoka czułość i szybki czas odpowiedzi wymieniane są jako główne zalety tych urządzeń.

W zagadnieniach poruszanych przez autora pracy skupiono się jednak na właściwościach czujników półprzewodnikowych uznawanych za problematyczne. Szczególną uwagę poświęcono wpływowi interferentów na sygnały pomiarowe tych urządzeń. Możliwości i ograniczenia czujników półprzewodnikowych w oznaczaniu LZO w obecności substancji interferujących zaprezentowano na podstawie wyników przeprowadzonych badań laboratoryjnych. Przeanalizowano przypadki mieszanin powietrza z toluenem (analit) i parą wodną (interferent), benzenem (analit) i parą wodną (interferent) oraz powietrza suchego z toluenem i benzenem, w których składniki te rozważano jako anality bądź jako interferenty.

Zmiany sygnałów wywoływane przez interferenty, występowanie liniowych zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów mieszanin jedynie w niewielkich zakresach stężeń, brak addytywności sygnałów czujnikowych oraz istnienie pewnego rozrzutu wskazań sensorów pozwoliły na sformułowanie założeń koniecznych do opracowania metody pomiarów lotnych związków organicznych za pomocą matryc czujnikowych. Stwierdzono, że oznaczanie lotnych związków organicznych za pomocą systemu opartego na półprzewodnikowych

czujnikach gazów może odbywać się tylko i wyłącznie po jego odpowiedniej kalibracji. Jako warunki konieczne do wykonania tej operacji przyjęto obecność interferentów w mieszaninach wzorcowych oraz wykonywanie kalibracji dla zakresów, w których zależności sygnałów czujników od stężeń komponentów próbki mogą być z dobrym przybliżeniem opisywane funkcjami liniowymi. Wykonana analiza danych pomiarowych wykazała, że oznaczanie lotnych związków organicznych w obecności interferentów możliwe jest za pomocą systemów opartych na matrycach czujników gazów, w których konkretne zadania pomiarowe realizowane są za pomocą wybranych do tych celów kombinacji czujnikowych oraz sygnałów pozytywnych w ściśle określonych momentach czasowych założonej procedury pomiarowej. Według przyjętej metody, oznaczanie LZO odbywało się wyłącznie w przedziałach liniowych zależności sygnałów czujnikowych od stężeń składników próbek gazowych. Na podstawie rezultatów analizy danych stwierdzono, że podczas pomiarów LZO w obecności interferentów należy liczyć się z błędami pomiarowymi na poziomie kilku/kilkunastu procent zakresu pomiarowego systemu. W rozważonych przypadkach pomiarów lotnego związku organicznego w powietrzu zawierającym parę wodną uzyskiwano na ogół średnie błędy pomiarowe na poziomie niższym od 10 % zakresu pomiarowego. Natomiast podczas oznaczania lotnego związku organicznego w powietrzu zawierającym inny związek z tej grupy, podobne rezultaty osiągnęto zazwyczaj wtedy, gdy oznaczany związek przeważał ilościowo nad interferentem.

Metoda pomiarów LZO w obecności interferentów została zweryfikowana na podstawie prób gazowych pobranych w czasie procesu technologicznego. Uzyskane wyniki potwierdziły słuszność opracowanej koncepcji. Pomiaru prowadzone z wykorzystaniem matrycy czujnikowej stanowiły alternatywę (przede wszystkim pod względem finansowym) do jednej z tradycyjnych technik pomiarowych LZO. Stwierdzono możliwość oznaczania lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów przy uwzględnieniu obecności interferentów.

Uznano ponadto, że opracowana metoda, oparta na liniowości charakterystyk pomiarowych czujników, może zostać wykorzystana do oznaczania mieszanin zawierających większą liczbę składników i przyczynić się do opracowania nowoczesnych systemów pomiarów zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego.

Literatura

- [1] Light E., Nathanson T., *Strategies and methodologies to investigate buildings*, [w:] *Indoor Air Quality Handbook*, red. J. D. Spengler, J. M. Samer, J. F. McCarthy, McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2001, s. 1107-1124.
- [2] Zabiegała B., Partyka M., Namieśnik J., *Jakość powietrza wewnętrznego – analiza i monitoring*, [w:] *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, red. J. Namieśnik, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk, 2003, s. 540-562.
- [3] Fine G. F., Cavanagh L. M., Afonja A., Binions R., *Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring*, *Sensors*, Vol. 10, 2010, s. 5469-5502.
- [4] Szczurek A., *Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- [5] Maciejewska M., *Analiza danych w czujnikowych pomiarach zanieczyszczeń powietrza*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2012.
- [6] Wolkoff P., *Trends in Europe to reduce the indoor air pollution of VOCs*, *Indoor Air*, Vol. 13, 2003, s. 5-11.
- [7] Wolkoff P., Nielsen G. D., *Organic compounds in indoor air—their relevance for perceived indoor air quality?*, *Atmospheric Environment*, Vol. 35 (26), 2001, s. 4407-4417.
- [8] Tucker W. G., *Volatile Organic Compounds*, [w:] *Indoor Air Quality Handbook*, red. J. D. Spengler, J. M. Samer, J. F. McCarthy, McGraw-Hill Companies, Inc, New York, 2001, s. 711-730.
- [9] *Dyrektywa 2004/42/WE parlamentu europejskiego i rady z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE*, (Dz. Urz. UE L 143 z 30.04.2004, str. 87).
- [10] *Rozporządzenie ministra gospodarki z dnia 16 stycznia 2007 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia emisji lotnych związków organicznych powstających w wyniku wykorzystywania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz w preparatach do odnawiania pojazdów*, (Dz.U. 2007 nr 11 poz. 72).
- [11] *Dyrektywa parlamentu europejskiego i rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona)*, (Dz.U. UE L 334 z 17.12.2010).
- [12] World Health Organization, *Indoor air quality: organic pollutants*, [w:] *Euro Reports and Studies No. 111*, 1989.
- [13] *Dyrektywa parlamentu europejskiego i rady 2001/81/WE z dnia 23 października 2001 r. w sprawie krajowych poziomów emisji dla niektórych rodzajów zanieczyszczenia powietrza*, (Dz.U. L 309 z 27.11.2001, str. 22).
- [14] *Protokół do konwencji z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości dotyczący kontroli emisji lotnych związków organicznych lub ich transgranicznego przemieszczania z 1991 r.*
- [15] U.S. Environmental Protection Agency, *Code of Federal Regulations, 40: Chapter 1, Subchapter C, Part 51, Subpart F, 51100*, <http://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/51.100> [dostęp: 20.01.2014].
- [16] U.S. Environmental Protection Agency, *Volatile Organic Compounds (VOCs), Technical Overview*, <http://www.epa.gov/iaq/voc2.html> [dostęp: 20.01.2014].

- [17] Ayoko A. G., *Volatile Organic Compounds in Indoor Environments*, [w:] *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 4, Part F (Indoor Air Pollution)*, red. P. Pluschke, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004, s. 1-35.
- [18] Wang S., Ang H. M., Tade M. O., *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art*, *Environment International*, Vol. 33 (5), 2007, s. 694-705.
- [19] Brightman H. S., Moss N., *Sick building syndrome and the compilation of normative and comparative values*, [w:] *Indoor Air Quality Handbook*, red. J. D. Spengler, J. M. Samer, J. F. McCarthy, McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 2001, s. 43-74.
- [20] Pohanish R. P., *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, Sixth Edition*, Elsevier, 2012.
- [21] Revah S., Morgan-Sagastume J. M., *Methods of Odor and VOC Control*, [w:] *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, red. Z. Shareefdeen, A. Singh, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2005, s. 29-63.
- [22] Zabiegała B., *Organic Compounds in Indoor Environments*, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 15 (3), 2006, s. 383-393.
- [23] Rezazadeh Azari M., Naghavi Konjin Z., Zayeri F., Salehpour S., Seyedi M. D., *Occupational exposure of petroleum depot workers to BTEX compounds*, *The International Journal of Occupational and Environmental Medicine*, Vol. 3, 2012, s. 39-44.
- [24] Kopstein M., *Potential Uses of Petrochemical Products Can Result in Significant Benzene Exposures: MSDSs Must List Benzene as an Ingredient*, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, Vol. 3 (1), 2006, s. 1-8.
- [25] Liu H., Liang Y., Bowes S., Xu H., Zhou Y., Armstrong T. W., Wong O., Schnatter A. R., Fang J., Wang L., Nie L., Fu H., Irons R., *Benzene Exposure in Industries Using or Manufacturing Paint in China—A Literature Review, 1956–2005*, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, Vol. 6 (11), 2009, s. 659-670.
- [26] Wu C., Feng C., Lo Y., Lin T., Lo J., *Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS*, *Chemosphere*, Vol. 56 (1), 2004, s. 71-80.
- [27] Domański W., Makles Z., *Zagrożenia substancjami chemicznymi podczas prac z klejami rozpuszczalnikowymi*, *Medycyna Pracy*, Vol. 63 (1), 2012, s. 31-38.
- [28] Bråtveit M. I., Hollund B. E., Moen B. E., *Reduced exposure to organic solvents by use of water-based paint systems in car repair shops*, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, Vol. 77, 2004, s. 31-38.
- [29] Vitali M., Ensabella F., Stella D., Guidotti M., *Exposure to organic solvents among handicraft car painters: A pilot study in Italy*, *Industrial Health*, Vol. 44 (2), 2006, s. 310-317.
- [30] Ligor T., Gorczyca P., Buszewski B., *Using Gas Chromatography for Indoor-Air Quality Control in Conservation and Renovation Studios*, *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics (JOSE)*, Vol. 11 (3), 2005, s. 251-261.
- [31] Caro J., Gallego M., *Environmental and biological monitoring of volatile organic compounds in the workplace*, *Chemosphere*, Vol. 77 (3), 2009, s. 426-433.
- [32] *Dyrektywa 94/63/WE parlamentu europejskiego i rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie kontroli emisji lotnych związków organicznych (LZO) wynikających ze składowania paliwa i jego dystrybucji z terminali do stacji paliw*, (Dz.U. L 365 z 31.12.1994, str. 24).
- [33] *Rozporządzenie ministra gospodarki z dnia 21 listopada 2005 r., w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi przesyłowe dalekosiężne służące do transportu ropy naftowej i produktów naftowych i ich usytuowanie*, (Dz.U. 2005 nr 243 poz. 2063).

- [34] *Rozporządzeniem ministra gospodarki z dnia 20 sierpnia 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać bazy i stacje paliw płynnych, rurociągi przesyłowe dalekosiężne służące do transportu ropy naftowej i produktów naftowych i ich usytuowanie*, (Dz.U. 2013 poz. 1018).
- [35] *Dyrektywa rady 1999/13/WE z dnia 11 marca 1999 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych spowodowanej użyciem organicznych rozpuszczalników podczas niektórych czynności i w niektórych urządzeniach*, (Dz.U. L 85 z 29.3.1999, str. 1).
- [36] *Rozporządzenie ministra środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji*, (Dz.U. 2011 nr 95 poz. 558).
- [37] *ISO 16000-6:2011, indoor air - part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and test chamber air by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS or MS-FID*.
- [38] *ISO 16000-9:2006, indoor air -- part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- emission test chamber method*.
- [39] *Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych*, (Dz.U. 2005 r., nr 11, poz. 86 ze zmianą w Dz.U. 2008 r., nr 203, poz. 1275).
- [40] *Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy* (Dz.U. 2012, nr 0, poz. 890).
- [41] *Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy*. (Dz.U. z 2002 r., nr 217, poz. 1833 wraz z późniejszymi zmianami: Dz.U. 2005 nr 212 poz. 1769, Dz.U. 2007 nr 161 poz. 1142, Dz.U. 2009 nr 105 poz. 873, Dz.U. 2010 nr 141 poz. 950, Dz.U. 2011 nr 274 poz. 1621).
- [42] *Zarządzenie ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 12 marca 1996 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi*, (M.P. 1996 nr 19 poz. 231).
- [43] World Health Organization, *Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition*, 2000.
- [44] World Health Organization, *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*, 2010.
- [45] Møhlhave L., Nielsen G. D., *Interpretation and Limitations of the Concept "Total Volatile Organic Compounds" (TVOC) as an Indicator of Human Responses to Exposures of Volatile Organic Compounds (VOC) in Indoor Air*, Indoor Air, Vol. 2 (2), 1992, s. 65-77.
- [46] Seifert B., *Regulating indoor air*, Indoor Air '90, Proceedings of the 5th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, 1990, 5, s. 35-49.
- [47] Joint Committee on Guides for Metrology (JCGM), *International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM), 3rd Edition*, 2012.
- [48] Lisowski M., *Podstawy metrologii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2011.
- [49] U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, *Background Indoor Air Concentrations of Volatile Organic Compounds in North American Residences (1990–2005): A Compilation of Statistics for Assessing Vapor Intrusion*, Washington, DC, 2011.
- [50] Zabiegała B., Partyka M., Zygmunt B., Namieśnik J., *Determination of Volatile Organic Compounds in Indoor Air in the Gdansk Area Using Permeation Passive Samplers*, Indoor and Built Environment, Vol. 18 (6), 2009, s. 492-504.

- [51] Ohura T., Amagai T., Shen X., Li S., Zhang P., Zhu L., *Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs*, Atmospheric Environment, Vol. 43 (40), 2009, s. 6352-6359.
- [52] Hinwood A. L., Berko H. N., Farrar D., Galbally I. E., Weeks I. A., *Volatile organic compounds in selected micro-environments*, Chemosphere, Vol. 63 (3), 2006, s. 421-429.
- [53] Chan W., Lee S., Chen Y., Mak B., Wong K., Chan C., Zheng C., Guo X., *Indoor air quality in new hotels' guest rooms of the major world factory region*, International Journal of Hospitality Management, Vol. 28 (1), 2009, s. 26-32.
- [54] Occupational Safety and Health Administration, *OSHA Technical Manual, Section II: Chapter 3, Technical Equipment: On-site Measurements*, https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_ii/otm_ii_3.html [dostęp: 20.01.2014].
- [55] Smith J. J., Hicks J. F., *Direct reading tubes: a guide to their use and applicability in the measurement of hazardous contaminants*, Ontario Ministry of the Environment, 1981,
- [56] Namieśnik J., Zaslawska L., Jamrógiewicz Z., *Urządzenia do pomiaru stężenia substancji toksycznych na stanowiskach pracy*, [w:] *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, red. J. Namieśnik, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998, s. 422-430.
- [57] Przyjazny A., Gazda K., *Chromatograficzne oznaczanie związków organicznych*, [w:] *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, red. J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998
- [58] Gromiec J. P., *Pomiary i ocena stężeń czynników chemicznych i pyłów w środowisku pracy. Wytyczne i zalecenia.*, Centralny Instytut Ochrony Pracy, Warszawa, 2004.
- [59] AMP-Cherokee, *FTIR Spectroscopy CEM Systems*, <http://www.ampcherokee.com/ftir.html> [dostęp: 20.01.2014].
- [60] Environmental Technology Best Practice Programme - Envirowise, *Monitoring VOC emissions: choosing the best option (Guide)*, http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/GG203%20Revised_v5.pdf [dostęp:20.01.2014].
- [61] Ho C. K., Itamura M. T., Kelley M., Hughes R. C., *Review of Chemical Sensors for In-Situ Monitoring of Volatile Contaminants*, Sandia National Laboratories, USA, 2001.
- [62] RAE Systems Inc. U., *Comparison of Photoionization Detectors (PIDs) and Flame Ionization Detectors (FIDs)*, Application Note AP-226, http://www.raesystems.com/sites/default/files/downloads/FeedsEnclosure-AP-226_PID_vs_FID_Comparison.pdf [dostęp: 20.01.2014].
- [63] Szczurek A., Maciejewska M., *Koncepcja systemu do pomiaru zawartości lotnych związków organicznych w gazach działającego na podstawie matrycy czujnikowej*, Ochrona Środowiska, Vol. 35 (1), 2013, s. 39-46.
- [64] Hulanicki A., Głab S., Ingman F., *Chemical sensors: definitions and classification*, Pure and Applied Chemistry, Vol. 63 (9), 1991, s. 1247-1250.
- [65] Toshniwal Sensors Pvt. Ltd., *Gas Sensors*, <http://www.tsdpl.com/gas-sensors.htm> [dostęp: 20.01.2014].
- [66] Szczurek A., *Systemy czujnikowe w ocenie jakości powietrza wewnętrznego*, [w:] *Nowoczesne rozwiązania w inżynierii i ochronie środowiska. T. 2*, red. S. Anisimov, Instytut Klimatyzacji i Ogrzewnictwa. Wydział Inżynierii Środowiska. Politechnika Wrocławska, Wrocław, 2011, s. 261-272.
- [67] Yamazoe N., Shimanoe K., *New perspectives of gas sensor technology*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 138 (1), 2009, s. 100-107.
- [68] FIGARO Engineering Inc., *Gas Sensors*, http://www.figaro.co.jp/en/pdf/digest_e1208.pdf [dostęp: 20.01.2014].

- [69] Sabaté N., Gràcia I., Santander J., Cerdà J., Vilà A., Morante J. R., Cané C., *Multisensor chip for gas concentration monitoring in a flowing gas mixture*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 107 (2), 2005, s. 688-694.
- [70] Szczurek A., Maciejewska M., Flisowska-Wiercik B., Bodzój L., *Application of a sensor system for determining the kind and quantity of two component VOC mixtures in air after the use of solvents*, Journal of Environmental Monitoring: JEM, Vol. 11 (11), 2009, s. 1942-1951.
- [71] Wilson A. D., Baietto M., *Applications and Advances in Electronic-Nose Technologies*, Sensors, Vol. 9, 2009, s. 5099-5148.
- [72] Arshak K., Moore E., Lyons G. M., Harris J., Clifford S., *A review of gas sensors employed in electronic nose applications*, Sensor Review, Vol. 24 (2), 2004, s. 181-198.
- [73] Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R., *Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors*, Sensors, Vol. 10 (3), 2010, s. 2088-2106.
- [74] Delpha C., Lumbreras M., Siadat M., *Discrimination and identification of a refrigerant gas in a humidity controlled atmosphere containing or not carbon dioxide: application to the electronic nose*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 98 (1), 2004, s. 46-53.
- [75] Delpha C., Siadat M., Lumbreras M., *Humidity dependence of a TGS gas sensor array in an air-conditioned atmosphere*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 59 (2-3), 1999, s. 255-259.
- [76] Hoa N. D., El-Safty S. A., *Highly sensitive and selective volatile organic compound gas sensors based on mesoporous nanocomposite monoliths*, Analytical Methods, Vol. 3, 2011, s. 1948-1956.
- [77] Wongchoosuk C., Choopun S., Tuantranont A., Kerdcharoen T., *Au-doped zinc oxide nanostructure sensors for detection and discrimination of volatile organic compounds*, Materials Research Innovations, Vol. 13 (3), 2009, s. 185-188.
- [78] Stegmeier S., Fleischer M., Hauptmann P., *Stepwise improvement of room temperature VOC sensing layers by addition of catalysts on micro- and nanoscale*, Sensors, 2009 IEEE, 2009, s. 2025-2030.
- [79] Ryzhikov A., Labeau M., Gaskov A., *Selectivity improvement of semiconductor gas sensors by filters*, Sensors for Environment, Health and Security. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies, Vichy, France, 16-27.09.2007, red. Baraton M.-I., 2009, s. 141-157.
- [80] Gutierrez-Osuna R., Gutierrez-Galvez A., Powar N., *Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93 (1-3), 2003, s. 57-66.
- [81] Huang J. R., Gu C. P., Meng F. L., Li M. Q., Liu J. H., *Detection of volatile organic compounds by using a single temperature-modulated SnO₂ gas sensor and artificial neural network*, Smart Materials and Structures, Vol. 16 (3), 2007, s. 701.
- [82] Maziarz W., Potempa P., Sutor A., Pisarkiewicz T., *Dynamic response of a semiconductor gas sensor analysed with the help of fuzzy logic*, Thin Solid Films, Vol. 436 (1), 2003, s. 127-131.
- [83] Zhang W., Hu J., Song W., Wan L., *Detection of VOCs and their concentrations by a single SnO₂ sensor using kinetic information*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 123 (1), 2007, s. 454-460.
- [84] Szczurek A., Maciejewska M., Flisowska-Wiercik B., Bodzój L., *The stop-flow mode of operation applied to a single chemiresistor*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 148 (2), 2010, s. 522-530.
- [85] Namieśnik J., Szefer P., *Preparing samples for analysis - the key to analytical success*, Ecological Chemistry and Engineering. S, Vol. 15 (2), 2008, s. 167-244.

- [86] Winiecki W., *Organizacja komputerowych systemów pomiarowych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
- [87] Namieśnik J., *Pobieranie i przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, [w:] *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, red. J. Namieśnik, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998, s. 19-39.
- [88] Przyk E., Zabiegała B., Namieśnik J., *Volatile organic compounds based assessment of indoor air quality*, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, Vol. 8 (8-9), 2001, s. 917-924.
- [89] Szczurek A., Maciejewska M., *Gas sensing method applicable to real conditions*, *Measurement Science and Technology*, Vol. 24 (4), 2013, s. 045103.
- [90] Ras M. R., Borrull F., Marcé R. M., *Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28 (3), 2009, s. 347-361.
- [91] Król S., Zabiegała B., Namieśnik J., *Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29 (9), 2010, s. 1101-1112.
- [92] Szczurek A., Maciejewska M., *Gas sensor array with broad applicability*, [w:] *Sensor array*, red. W. Yang, InTech, Rijeka, 2012, s. 81-108.
- [93] FIGARO Engineering Inc., *General Information for TGS Sensors*, [www.figarosensor.com/products/common\(1104\).pdf](http://www.figarosensor.com/products/common(1104).pdf) [dostęp: 20.01.2014].
- [94] GAZEX, *Detektor gazów DEX*, http://www.gazex.pl/br_dex_fa.htm [dostęp: 20.01.2014].
- [95] Vergara A., Fonollosa J., Mahiques J., Trincavelli M., Rulkov N., Huerta R., *On the performance of gas sensor arrays in open sampling systems using Inhibitory Support Vector Machines*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 185 (0), 2013, s. 462-477.
- [96] Monroy J. G., Lilienthal A., Blanco J. L., Gonzalez-Jimenez J., Trincavelli M., *Calibration of MOX gas sensors in open sampling systems based on gaussian processes*, *Sensors*, 2012 IEEE, 2012, s. 1-4.
- [97] Hierlemann A., Weimar U., Baltes H., *Hand-held and Palm-Top Chemical Microsensor Systems for Gas Analysis*, [w:] *Handbook of machine olfaction: Electronic nose technology*, red. T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, s. 201-230.
- [98] Gardner J. W., Cole M., *Integrated Electronic Noses and Microsystems for Chemical Analysis*, [w:] *Handbook of machine olfaction: Electronic nose technology*, red. T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, s. 231-266.
- [99] Sugimoto I., Nagaoka T., Seyama M., Nakamura M., Takahashi K., *Classification and characterization of atmospheric VOCs based on sorption/desorption behaviors of plasma polymer films*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 124 (1), 2007, s. 53-61.
- [100] Daqi G., Shuyan W., Yan J., *An electronic nose and modular radial basis function network classifiers for recognizing multiple fragrant materials*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 97 (2-3), 2004, s. 391-401.
- [101] Gao D., Mingming C., Ji Y., *Simultaneous estimation of classes and concentrations of odors by an electronic nose using combinative and modular multilayer perceptrons*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 107 (2), 2005, s. 773-781.
- [102] Trincavelli M., Coradeschi S., Loutfi A., *Odour classification system for continuous monitoring applications*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 139 (2), 2009, s. 265-273.
- [103] CEM Specialties Inc., *Heated Sample Tubing & Umbilicals*, <http://www.cemsi.on.ca/umbilicals.htm#heatedsampleline> [dostęp: 20.01.2014].

- [104] Das D., Gaur V., Verma N., *Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber*, Carbon, Vol. 42 (14), 2004, s. 2949-2962.
- [105] Wang C. -, Chung T. -, Huang C. -, Wu H., *Adsorption Equilibria of Acetate Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite*, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 50 (3), 2005, s. 811-816.
- [106] Wang C. -, Chang K. -, Chung T. -, *Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite*, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 49 (3), 2004, s. 527-531.
- [107] PERMA PURE INC., *All About Nafion*, <http://www.permapure.com/support/all-about-nafion-and-faq/> [dostęp: 20.01.2014].
- [108] Welp L. R., Keeling R. F., Weiss R. F., Paplawsky W., Heckman S., *Design and performance of a Nafion dryer for continuous operation at CO₂ and CH₄ air monitoring sites*, Atmospheric Measurement Techniques, Vol. 6, 2013, s. 1217-1226.
- [109] Stetter J. R., Strathmann S., McEntegart C., Decastro M., Penrose W. R., *New sensor arrays and sampling systems for a modular electronic nose*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 69 (3), 2000, s. 410-419.
- [110] Lozano J., Santos J. P., Gutiérrez J., Horrillo M. C., *Comparative study of sampling systems combined with gas sensors for wine discrimination*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 126 (2), 2007, s. 616-623.
- [111] Sobański T., Szczurek A., Nitsch K., Licznarski B. W., Radwan W., *Electronic nose applied to automotive fuel qualification*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 116 (1-2), 2006, s. 207-212.
- [112] Maciejewska M., Kolodziejczak K., Szczurek A., *Discrimination of coatings on wooden materials using the gas sensor system*, Talanta, Vol. 68 (1), 2005, s. 138-145.
- [113] FIS Inc., *Sensor Gas Chromatograph*, <http://www.fisinc.co.jp/en/products/sgc.html> [dostęp: 20.01.2014].
- [114] Barié N., Bücking M., Rapp M., *A novel electronic nose based on miniaturized SAW sensor arrays coupled with SPME enhanced headspace-analysis and its use for rapid determination of volatile organic compounds in food quality monitoring*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 114 (1), 2006, s. 482-488.
- [115] Byun H. G., Persaud K. C., Pisanelli A. M., *Wound-State Monitoring for Burn Patients Using E-Nose/SPME System*, ETRI Journal, Vol. 32 (3), 2010, s. 440-446.
- [116] Villanueva S., Vegas A., Fernandez-Escudero J. A., Iñiguez M., Rodríguez-Mendez M. L., de Saja J. A., *SPME coupled to an array of MOS sensors: Reduction of the interferences caused by water and ethanol during the analysis of red wines*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 120 (1), 2006, s. 278-287.
- [117] Krivetzskiy V. V., Panteleev M. A., Logvin L. A., Smirnov A. V., Rumyantseva M. N., Semenov S. Y., Gaskov A. M., *Semiconductor gas sensing coupled with pre-sampling system for public security*, IMCS 2012 - 14th International Meeting on Chemical Sensors, 20-23.05.2012, Nürnberg/Nuremberg, Germany, 2012, s. 1301-1304.
- [118] Haas T., Lammers P. S., Diekmann B., Horner G., Boeker P., *A method for online measurement of odour with a chemosensor system*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 132 (2), 2008, s. 545-550.
- [119] Bender F., Barié N., Romoudis G., Voigt A., Rapp M., *Development of a preconcentration unit for a SAW sensor micro array and its use for indoor air quality monitoring*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93 (1-3), 2003, s. 135-141.
- [120] AIR TOXICS LTD., *Canisters and Tedlar Bags. Guide to Air Sampling & Analysis*, <http://www.airtoxics.com/literature/AirToxicsLtdSamplingGuide.pdf> [dostęp: 20.01.2014].

- [121] SKC Inc., *Sample Bags*, <http://www.skcinc.com/prod/samplebag.asp> [dostęp: 20.01.2014].
- [122] IDEC Canada Inc., *Sample Bags*, http://www.scentroid.ca/?page_id=1480 [dostęp: 20.01.2014].
- [123] ALS Environmental, *Holding Times & Container Types*, <http://www.caslab.com/Holding-Times-Container-Types/> [dostęp: 20.01.2014].
- [124] Coyne L., Kuhlman C., Zovack N., *The Stability of Sulfur Compounds, Low Molecular Weight Gases, and VOCs in Five Air Sample Bag Materials*, SKC Inc., Eighty Four, USA, 2011.
- [125] U.S. Environmental Protection Agency, *Volatile Organic Compound (VOCs) in Ambient Air Using Summa Canister Sampling and Gas Chromatography (GC) Analysis*, www.epa.gov/region9/qa/pdfs/aircrf.pdf [dostęp: 20.01.2014].
- [126] Paul C. J., *Loss/Gain of VOCs from tedlar bags and other sampling equipment*, 17th Annual Association for Environmental Health and Sciences (AEHS) Meeting, Workshop on Soil-Gas Sample Collection and Analysis, San Diego, CA, March 21 – 22, 2007.
- [127] Szczurek A., Maciejewska M., *Recognition of benzene, toluene and xylene using TGS array integrated with linear and non-linear classifier*, *Talanta*, Vol. 64 (3), 2004, s. 609-617.
- [128] Szczurek A., Maciejewska M., Ochromowicz Ł., *Sensor array data profiling for gas identification*, *Talanta*, Vol. 78 (3), 2009, s. 840-845.
- [129] Maciejewska M., Szczurek A., Ochromowicz Ł., *The characteristics of a “stop-flow” mode of sensor array operation using data with the best classification performance*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 141 (2), 2009, s. 417-423.
- [130] Szczurek A., Maciejewska M., Flisowska-Wiercik B., *Method of gas mixtures discrimination based on sensor array, temporal response and data driven approach*, *Talanta*, Vol. 83 (3), 2011, s. 916-923.
- [131] Szczurek A., Maciejewska M., *Assessment of VOCs in air using sensor array under various exposure conditions*, 2012 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS), Brescia, Italy, 2012, s. 1-5.
- [132] Wolfrum E. J., Meglen R. M., Peterson D., Sluiter J., *Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 115 (1), 2006, s. 322-329.
- [133] Llobet E., Brezmes J., Vilanova X., Sueiras J. E., Correig X., *Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 41 (1-3), 1997, s. 13-21.
- [134] Negri R. M., Reich S., *Identification of pollutant gases and its concentrations with a multisensor array*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 75 (3), 2001, s. 172-178.
- [135] Srivastava A. K., *Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO₂ gas-sensor array and artificial neural network*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 96 (1-2), 2003, s. 24-37.
- [136] Lee D., Jung J., Lim J., Huh J., Lee D., *Recognition of volatile organic compounds using SnO₂ sensor array and pattern recognition analysis*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 77 (1-2), 2001, s. 228-236.
- [137] Maciejewska M., Szczurek A., Bodzój L., Flisowska-Wiercik B., *Sensor array and stop-flow mode applied to discrimination and quantification of gas mixtures*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 150 (1), 2010, s. 93-98.

- [138] Szczurek A., Maciejewska M., Bodzój L., Flisowska-Wiercik B., *A Concept of a Sensor System for Determining Composition of Organic Solvents*, Sensors Journal, IEEE, Vol. 10 (5), 2010, s. 924-933.
- [139] Hines E. L., Boilot P., Gardner J. W., Gongora M. A., *Pattern Analysis for Electronic Noses*, [w:] *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*, red. T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, s. 133-160.
- [140] Arnold C., Harms M., Goschnick J., *Air quality monitoring and fire detection with the Karlsruhe electronic micronose KAMINA*, Sensors Journal, IEEE, Vol. 2 (3), 2002, s. 179-188.
- [141] Blaschke M., Tille T., Robertson P., Mair S., Weimar U., Ulmer H., *MEMS Gas-Sensor Array for Monitoring the Perceived Car-Cabin Air Quality*, Sensors Journal, IEEE, Vol. 6 (5), 2006, s. 1298-1308.
- [142] Bitter F., Müller B., Müller D., *Estimation of odour intensity of indoor air pollutants from building materials with a multi-gas sensor system*, Building and Environment, Vol. 45 (1), 2010, s. 197-204.
- [143] Daqi G., Wei C., *Simultaneous estimation of odor classes and concentrations using an electronic nose with function approximation model ensembles*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 120 (2), 2007, s. 584-594.
- [144] Szczurek A., Maciejewska M., *Relationship between odour intensity assessed by human assessor and TGS sensor array response*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 106 (1), 2005, s. 13-19.
- [145] Brattoli M., de Gennaro G., de Pinto V., Loiotile A. D., Lovascio S., Penza M., *Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors*, Sensors, Vol. 11 (5), 2011, s. 5290-5322.
- [146] Sugimoto I., Nagaoka T., Seyama M., Nakamura M., Takahashi K., *Classification and characterization of atmospheric VOCs based on sorption/desorption behaviors of plasma polymer films*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 124 (1), 2007, s. 53-61.
- [147] Martinelli E., Santonico M., Pennazza G., Paollesse R., D'Amico A., Di Natale C., *Short time gas delivery pattern improves long-term sensor reproducibility*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 156 (2), 2011, s. 753-759.
- [148] Santos J. P., Fernández M. J., Fontecha J. L., Lozano J., Aleixandre M., García M., Gutiérrez J., Horrillo M. C., *SAW sensor array for wine discrimination*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 107 (1), 2005, s. 291-295.
- [149] Cai Q., Park J., Heldsinger D., Hsieh M., Zellers E. T., *Vapor recognition with an integrated array of polymer-coated flexural plate wave sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 62 (2), 2000, s. 121-130.
- [150] Ködderitzsch P., Bischoff R., Veitenhansl P., Lorenz W., Bischoff G., *Sensor array based measurement technique for fast-responding cigarette smoke analysis*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 107 (1), 2005, s. 479-489.
- [151] Walt D. R., Dickinson T., White J., Kauer J., Johnson S., Engelhardt H., Sutter J., Jurs P., *Optical sensor arrays for odor recognition*, Biosensors and Bioelectronics, Vol. 13 (6), 1998, s. 697-699.
- [152] Pardo M., Kwong L. G., Sberveglieri G., Brubaker K., Schneider J. F., Penrose W. R., Stetter J. R., *Data analysis for a hybrid sensor array*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 106 (1), 2005, s. 136-143.
- [153] Boholt K., Andreasen K., den Berg F., Hansen T., *A new method for measuring emission of odour from a rendering plant using the Danish Odour Sensor System (DOSS) artificial nose*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 106 (1), 2005, s. 170-176.

- [154] Sironi S., Capelli L., Céntola P., Del Rosso R., *Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: Focus on training, data processing and results validation methods*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 124 (2), 2007, s. 336-346.
- [155] Raman B., Meier D. C., Evju J. K., Semancik S., *Designing and optimizing microsensor arrays for recognizing chemical hazards in complex environments*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 137 (2), 2009, s. 617-629.
- [156] Ehrmann S., Jüngst J., Goschnick J., *Automated cooking and frying control using a gas sensor microarray*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 66 (1-3), 2000, s. 43-45.
- [157] FIGARO Engineering Inc., *FIGARO Product Listing by Target Gas*, <http://www.figarosensor.com/gaslist.html> [dostęp: 20.01.2014].
- [158] FIS Inc., *Gas sensors*, <http://www.fisinc.co.jp/en/products/basic.html> [dostęp: 20.01.2014].
- [159] Zhang S., Xie C., Zeng D., Li H., Liu Y., Cai S., *A sensor array optimization method for electronic noses with sub-arrays*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 142 (1), 2009, s. 243-252.
- [160] Gardner J. W., Boilot P., Hines E. L., *Enhancing electronic nose performance by sensor selection using a new integer-based genetic algorithm approach*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 106 (1), 2005, s. 114-121.
- [161] Menzel R., Goschnick J., *Gradient gas sensor microarrays for on-line process control — a new dynamic classification model for fast and reliable air quality assessment*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 68 (1-3), 2000, s. 115-122.
- [162] Cané C., Gràcia I., Götz A., Fonseca L., Lora-Tamayo E., Horrillo M. C., Sayago I., Robla J. I., Rodrigo J., Gutiérrez J., *Detection of gases with arrays of micromachined tin oxide gas sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 65 (1-3), 2000, s. 244-246.
- [163] Guo B., Bermak A., Chan P. C. H., Yan G., *A monolithic integrated 4 × 4 tin oxide gas sensor array with on-chip multiplexing and differential readout circuits*, Solid-State Electronics, Vol. 51 (1), 2007, s. 69-76.
- [164] Vergara A., Martinelli E., Llobet E., Giannini F., D'Amico A., Di Natale C., *An alternative global feature extraction of temperature modulated micro-hotplate gas sensors array using an energy vector approach*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 124 (2), 2007, s. 352-359.
- [165] Flitti F., Guo B., Far A., Bermak A., *A new gas recognition technique using on chip sensor array measurements*, Electronics, Circuits and Systems, 2007. ICECS 2007. 14th IEEE International Conference on, 2007, s. 50-53.
- [166] Vembu S., Vergara A., Muezzinoglu M. K., Huerta R., *On time series features and kernels for machine olfaction*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 174 (0), 2012, s. 535-546.
- [167] García M., Horrillo M. C., Santos J. P., Aleixandre M., Sayago I., Fernández M. J., Arés L., Gutiérrez J., *Artificial olfactory system for the classification of Iberian hams*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 96 (3), 2003, s. 621-629.
- [168] Delpha C., Siadat M., Lumbreras M., *An electronic nose for the identification of Forane R134a in an air conditioned atmosphere*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 69 (3), 2000, s. 243-247.
- [169] Maciejewska M., Szczurek A., Kerényi Z., *Utilisation of first principal component extracted from gas sensor measurements as a process control variable in wine fermentation*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 115 (1), 2006, s. 170-177.
- [170] Tian X. Y., Cai Q., Zhang Y. M., *Rapid classification of hairtail fish and pork freshness using an electronic nose based on the PCA method*, Sensors, Vol. 12 (1), 2012, s. 260-277.

- [171] Di Francesco F., Falcitelli M., Marano L., Pioggia G., *A radially symmetric measurement chamber for electronic noses*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 105 (2), 2005, s. 295-303.
- [172] Llobet E., Brezmes J., Vilanova X., Fondevila L., Correig X., *Quantitative vapor analysis using the transient response of non-selective thick-film tin oxide gas sensors*, Solid State Sensors and Actuators, 1997. TRANSDUCERS '97 Chicago., 1997 International Conference on, 1997, 2, s. 971-974 vol.2.
- [173] Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Sueiras J. E., Correig X., *Transient response of thick-film tin oxide gas-sensors to multicomponent gas mixtures*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 47 (1-3), 1998, s. 104-112.
- [174] Vergara A., Llobet E., Martinelli E., Di Natale C., D'Amico A., Correig X., *Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 122 (1), 2007, s. 219-226.
- [175] Bahraminejad B., Basri S., Isa M., Hambli Z., *Real-time gas identification by analyzing the transient response of capillary-attached conductive gas sensor*, Sensors, Vol. 10 (6), 2010, s. 5359-5377.
- [176] Singh P., Yadava R. D. S., *Feature Extraction by Wavelet Decomposition of Surface Acoustic Wave Sensor Array Transients*, Defence Science Journal, Vol. 60 (4), 2010, s. 377-386.
- [177] Gajdošík L., *The concentration measurement with gas sensor operated in the dynamic regime*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 106 (2), 2005, s. 691-699.
- [178] Maciejewska M., Szczurek A., *Discrimination abilities of transient signal originating from single gas sensor*, [w:] *Advances in sensors, signals, visualization, imaging and simulation: Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Sensors and Signals (SENSIG '12); Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Visualization, Imaging and Simulation (VIS '12)*, Sliema, Malta, September 7-9, 2012, red. R. S. Choraś, S. Oprisan, WSEAS Press, 2012, s. 107-112.
- [179] Muezzinoglu M. K., Vergara A., Huerta R., Rabinovich M. I., *A sensor conditioning principle for odor identification*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 146 (2), 2010, s. 472-476.
- [180] Lee A. P., Reedy B. J., *Temperature modulation in semiconductor gas sensing*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 60 (1), 1999, s. 35-42.
- [181] Gramm A., Schütze A., *High performance solvent vapor identification with a two sensor array using temperature cycling and pattern classification*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 95 (1-3), 2003, s. 58-65.
- [182] El Barbri N., Duran C., Brezmes J., Cañellas N., Ramírez J. L., Bouchikhi B., Llobet E., *Selectivity Enhancement in Multisensor Systems Using Flow Modulation Techniques*, Sensors, Vol. 8, 2008, s. 7369-7379.
- [183] Gouws G. J., Gouws D. J., *Analyte identification using concentration modulation and wavelet analysis of QCM sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 91 (1-3), 2003, s. 326-332.
- [184] Llobet E., Vilanova X., Brezmes J., Alcubilla R., Calderer J., Sueiras J. E., Correig X., *Conductance-transient analysis of thick-film tin oxide gas sensors under successive gas-injection steps*, Measurement Science and Technology, Vol. 8 (10), 1997, s. 1133.
- [185] Szczurek A., Maciejewska M., *"Artificial sniffing" based on induced temporary disturbance of gas sensor response*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 186 (0), 2013, s. 109-116.
- [186] Szczurek A., Krawczyk B., Maciejewska M., *VOCs classification based on the committee of classifiers coupled with single sensor signals*, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol. 125 (0), 2013, s. 1-10.

- [187] Szczurek A., Maciejewska M., *Single gas sensor measurement system with different signal sub-sampling approaches*, [w:] *Advances in sensors, signals, visualization, imaging and simulation: Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Sensors and Signals (SENSIG '12); Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Visualization, Imaging and Simulation (VIS '12)*, Sliema, Malta, September 7-9, 2012, red. R. S. Choraś, S. Oprisan, WSEAS Press, 2012, s. 97-102.
- [188] Gutierrez-Osuna R., Nagle H. T., Kermani B., Schiffman S. S., *Signal Conditioning and Preprocessing*, [w:] *Handbook of machine olfaction: Electronic nose technology*, red. T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, s. 105-132.
- [189] Chueh H., Hatfield J. V., *A real-time data acquisition system for a hand-held electronic nose (H2EN)*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 83 (1-3), 2002, s. 262-269.
- [190] Pisarkiewicz T., *Mikrosensory gazów*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2007.
- [191] Grassi M., Malcovati P., Baschirotto A., *A 160 dB Equivalent Dynamic Range Auto-Scaling Interface for Resistive Gas Sensors Arrays*, *Solid-State Circuits, IEEE Journal of*, Vol. 42 (3), 2007, s. 518-528.
- [192] Arshak K., Lyons G. M., Cunniffe C., Harris J., Clifford S., *A review of digital data acquisition hardware and software for a portable electronic nose*, *Sensor Review*, Vol. 23 (4), 2003, s. 332-344.
- [193] Holmberg M., Artursson T., *Drift Compensation, Standards, and Calibration Methods*, [w:] *Handbook of machine olfaction: Electronic nose technology*, red. T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, s. 325-346.
- [194] Gutierrez-Osuna R., *Pattern analysis for machine olfaction: a review*, *Sensors Journal, IEEE*, Vol. 2 (3), 2002, s. 189-202.
- [195] González Martín Y., Cerrato Oliveros M. C., Pérez Pavón J. L., García Pinto C., Moreno Cordero B., *Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors and pattern recognition techniques: characterisation of vegetable oils*, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 449 (1-2), 2001, s. 69-80.
- [196] Balasubramanian S., Panigrahi S., Logue C. M., Marchello M., Doetkott C., Gu H., Sherwood J., Nolan L., *Spoilage Identification of Beef Using an Electronic Nose System*, *Transactions of the ASAE*, Vol. 47 (5), 2004, s. 1625-1633.
- [197] Chen Q., Zhao J., Chen Z., Lin H., Zhao D., *Discrimination of green tea quality using the electronic nose technique and the human panel test, comparison of linear and nonlinear classification tools*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 159 (1), 2011, s. 294-300.
- [198] Sironi S., Capelli L., Céntola P., Del Rosso R., Il Grande M., *Continuous monitoring of odours from a composting plant using electronic noses*, *Waste Management*, Vol. 27 (3), 2007, s. 389-397.
- [199] Haddi Z., Amari A., Alami H., El Bari N., Llobet E., Bouchikhi B., *A portable electronic nose system for the identification of cannabis-based drugs*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 155 (2), 2011, s. 456-463.
- [200] Taurino A. M., Distante C., Siciliano P., Vasanelli L., *Quantitative and qualitative analysis of VOCs mixtures by means of a microsensors array and different evaluation methods*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 93 (1-3), 2003, s. 117-125.
- [201] Wilson D. M., Dunman K., Roppel T., Kalim R., *Rank extraction in tin-oxide sensor arrays*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 62 (3), 2000, s. 199-210.
- [202] Aleixandre M., Sayago I., Horrillo M. C., Fernández M. J., Arés L., García M., Santos J. P., Gutiérrez J., *Analysis of neural networks and analysis of feature selection with ge-*

- netic algorithm to discriminate among pollutant gas*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 103 (1–2), 2004, s. 122-128.
- [203] Kumar R., Das R. R., Mishra V. N., Dwivedi R., *A Neuro-Fuzzy Classifier-Cum-Quantifier for Analysis of Alcohols and Alcoholic Beverages Using Responses of Thick-Film Tin Oxide Gas Sensor Array*, Sensors Journal, IEEE, Vol. 10 (9), 2010, s. 1461-1468.
- [204] Osowski S., Linh T. H., Brudzewski K., *Neuro-Fuzzy Network for Flavor Recognition and Classification*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 53 (3), 2004, s. 638-644.
- [205] Xu Z., Shi X., Wang L., Luo J., Zhong C., Lu S., *Pattern recognition for sensor array signals using Fuzzy ARTMAP*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 141 (2), 2009, s. 458-464.
- [206] Stankova M., Ivanov P., Llobet E., Brezmes J., Vilanova X., Gràcia I., Cané C., Hubalek J., Malysz K., Correig X., *Sputtered and screen-printed metal oxide-based integrated micro-sensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 103 (1–2), 2004, s. 23-30.
- [207] Cho J. H., Kurup P. U., *Decision tree approach for classification and dimensionality reduction of electronic nose data*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 160 (1), 2011, s. 542-548.
- [208] Ni R., Zhang X., Liu W., Shen G., Yu R., *Piezoelectric quartz crystal sensor array with optimized oscillator circuit for analysis of organic vapors mixtures*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 88 (2), 2003, s. 198-204.
- [209] Kai Song, Qi Wang, Hongquan Zhang, Yingguo Cheng, *Design and implementation a real-time electronic nose system*, Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2009. I2MTC '09. IEEE, 2009, s. 589-592.
- [210] Hoefler U., Böttner H., Felske A., Kühner G., Steiner K., Sulz G., *Thin-film SnO₂ sensor arrays controlled by variation of contact potential—a suitable tool for chemometric gas mixture analysis in the TLV range*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 44 (1–3), 1997, s. 429-433.
- [211] Badura M., Szczurek A., Szczówka P. M., *Statistical assessment of quantification methods used in gas sensor system*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 188 (0), 2013, s. 815-823.
- [212] Song K., Wang Q., Liu Q., Zhang H., Cheng Y., *A wireless electronic nose system using a Fe₂O₃ gas sensing array and least squares support vector regression*, Sensors, Vol. 11 (1), 2011, s. 485-505.
- [213] Szczurek A., Szczówka P. M., Licznarski B. W., *Application of sensor array and neural networks for quantification of organic solvent vapours in air*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 58 (1–3), 1999, s. 427-432.
- [214] Micone P. G., Guy C., *Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 120 (2), 2007, s. 628-637.
- [215] Zampolli S., Elmi I., Ahmed F., Passini M., Cardinali G. C., Nicoletti S., Dori L., *An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 101 (1–2), 2004, s. 39-46.
- [216] Cho J. H., Kim Y. W., Na K. J., Jeon G. J., *Wireless electronic nose system for real-time quantitative analysis of gas mixtures using micro-gas sensor array and neuro-fuzzy network*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 134 (1), 2008, s. 104-111.
- [217] Gulbag A., Temurtas F., *A study on quantitative classification of binary gas mixture using neural networks and adaptive neuro-fuzzy inference systems*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 115 (1), 2006, s. 252-262.

- [218] Kościelniak P., *Metody kalibracyjne – nomenklatura i klasyfikacja*, [w:] *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, red. J. Namieśnik, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk, 2003, s. 96-112.
- [219] Namieśnik J., *Analiza śladowych ilości organicznych zanieczyszczeń atmosfery*, [w:] *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*, red. J. Namieśnik, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1998, s. 366-402.
- [220] Słomińska M., Konieczka P., Namieśnik J., *Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29 (5), 2010, s. 419-429.
- [221] Konieczka P., Świtaj-Zawadka A., Namieśnik J., *Gaseous standard mixtures – the challenge of obtaining small amounts of measurands*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 23 (6), 2004, s. 450-458.
- [222] Chou J., *Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications*, McGraw-Hill Professional, 1999.
- [223] Bulska E., *Metrologia chemiczna. Sztuka prowadzenia pomiarów*, Wydawnictwo Malmut, Warszawa, 2008.
- [224] Bro R., *Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemist?*, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 500 (1–2), 2003, s. 185-194.
- [225] Olivieri A. C., Faber N. M., Ferré J., Boqué R., Kalivas J. H., Mark H., *Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 78 (3), 2006, s. 633-661.
- [226] HORIBA, *ZGG-370 Zero Gas Generator*, <http://www.horiba.com/pl/process-environmental/products/systems/details/zgg-370-zero-gas-generator-15045/> [dostęp: 20.01.2014].
- [227] KIN-TEK, *Model 491M Gas Standards Generator*, http://kin-tek.com/491mb_base_module.html [dostęp: 20.01.2014].
- [228] KIN-TEK, *Trace Source Permeation Tubes LFH Operations Manual*, LaMarque, USA
- [229] KIN-TEK, *491 M-HG Standard Humidification Module*, kin-tek.com/pdf/10491_MHGHumid_Module.pdf [dostęp: 20.01.2014].
- [230] Rutkowski B., *System sekwencyjnego sterowania stanowiskiem do testowania matryc czujników gazu. Praca magisterska*, Politechnika Wroclawska, Wrocław, 2009 (niepublikowane).
- [231] FIGARO Engineering Inc., *Figaro Gas Sensors 1-Series, 8-Series, Product Catalogue*
- [232] FIGARO Engineering Inc., *Figaro Gas Sensors 2000-Series, Product Catalogue*
- [233] FIGARO Engineering Inc., *Gas sensors. Product listing*, <http://www.figaro.co.jp/en/product/index.php?mode=search&kbn=1> [dostęp:20.01.2014].
- [234] Vessman J., Stefan R. I., Van Staden J. F., Danzer K., Lindner W., Burns D. T., Falgelj A., Müller H., *Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001)*, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73 (8), 2001, s. 1381-1386.
- [235] Shurmer H. V., Gardner J. W., Chan H. T., *The application of discrimination technique to alcohols and tobaccos using tin-oxide sensors*, *Sensors and Actuators*, Vol. 18 (3–4), 1989, s. 361-371.
- [236] The MathWorks Inc., *Classify data using nearest neighbor method - MATLAB knnclassify*, <http://www.mathworks.com/help/bioinfo/ref/knnclassify.html> [dostęp: 20.01.2014].
- [237] The MathWorks Inc., *Discriminant analysis - MATLAB classify*, <http://www.mathworks.com/help/stats/classify.html> [dostęp: 20.01.2014].
- [238] Bone B. D., Barnard L. H., Boardman D. I., Carey P. J., Hills C. D., Jones H. M., MacLeod C. L., Tyrer M., *Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges (Sci-*

- ence Report SC980003/SR2*), Environment Agency, United Kingdom, 2004. publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCHO0904BIFP-e-e.pdf
- [239] Marcinkowski T., Banaszkiewicz K., Badura M., Sobianowska-Turek A., Turek B., *Przetwarzanie gleb skażonych benzenem, [w:] Kompleksowe zarządzanie gospodarką odpadami*, red. P. Manczarski, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań, 2013, s. 547-560.

Politechnika Wrocławska
Wydział Inżynierii Środowiska

***Oznaczanie lotnych związków organicznych
półprzewodnikowymi czujnikami gazów
w obecności interferentów***

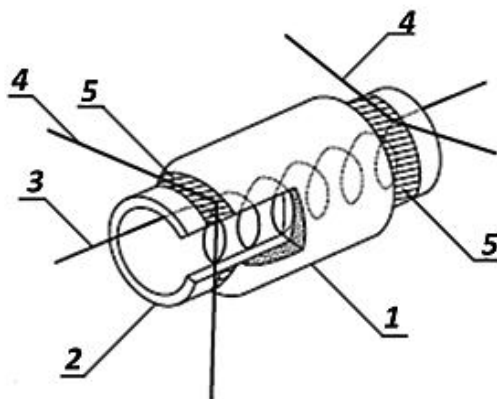
Rozprawa doktorska - załącznik

mgr inż. Marek Badura

Promotor: dr hab. Andrzej Szczurek

Załącznik 1 – Budowa czujników TGS firmy FIGARO

We wszystkich czujnikach rezystancyjnych firmy FIGARO do wytworzenia warstw czułych chemicznie wykorzystano tlenki metali z różnymi domieszkami (przede wszystkim metalami szlachetnymi). Precyzyjne informacje o wykorzystanych materiałach były jednak niedostępne i należały do tajemnic handlowych firmy. Jak wynika z kart katalogowych producenta [231], w czujnikach serii 800 podstawowym materiałem był SnO_2 , który nanoszono na cienkościennie podłoża ceramiczne i następnie wypalano. Podłoża występowały w postaci rurek o średnicy wewnętrznej około 1 mm i długości około 3,5 mm, wykonanych z alundu (krystaliczny Al_2O_3). Materiał ten charakteryzuje się bardzo dobrą przewodnością cieplną i odpornością na uszkodzenia mechaniczne. Na przeciwległych końcach rurki wypalane były złote elektrody, do których doprowadzono przewody pomiarowe. Wewnątrz rurki znajdował się natomiast element grzejny wykonany z cienkiego (średnica ok. 0,06 mm) drutu oporowego o rezystancji rzędu kilkudziesięciu omów. Budowę czujników TGS serii 800 przedstawiono na rysunku Z.1. [4].



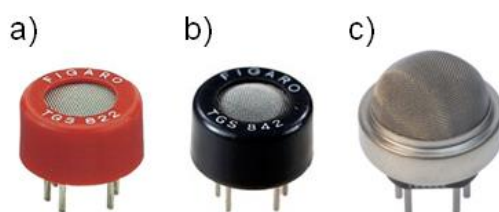
Rys. Z.1. Budowa czujników TGS serii 800: 1 – spiek SnO_2 , 2 – rurka alundowa, 3 – spirala grzejnika, 4 – doprowadzenia elektrod, 5 – złote elektrody [4]:

Wszystkie czujniki TGS umieszczone były w specjalnych iskrobezpiecznych obudowach, stanowiących ochronę przed zapłonem gazów łatwopalnych. W niektórych modelach serii 800 obudowy te wykonane były z Nylonu 66, charakteryzującego się odpornością na wysokie temperatury i agresywne związki chemiczne (obudowy typu R). W takich urządzeniach badane gazy dostawały się do powierzchni chemicznie czulej poprzez niewielkie okrągłe okienka zabezpieczone podwójną siateczką ze stali nierdzewnej SUS 316 o oczkach rzędu 100 mesh (100 oczek na długości 1 cala). Okienka z siateczką znajdowały się również w nylonowych podstawach, w których zamontowane były niklowe nóżki ze zgrzanymi wyprowadzeniami

elektrod i grzejnika czujnika. Obudowy tego typu miały średnice ok. 17 mm i wysokość ok. 10 mm (z podstawą, bez nóżek). W matrycach znalazły się następujące czujniki typu *R*: TGS 800, TGS 822 oraz TGS 842.

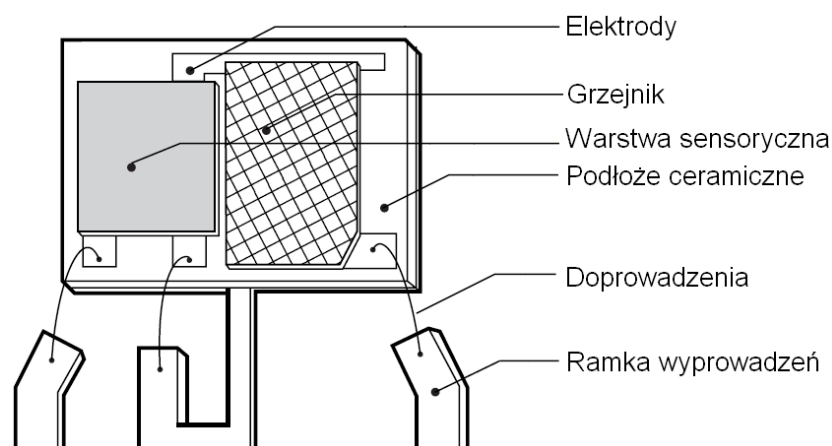
Inne czujniki tej serii przytwierdzone były do nóżek z kowaru (stop niklu, kobaltu i żelaza), w podstawach wykonanych z ceramiki korundowej (Al_2O_3) i zabezpieczone kopulastymi obudowami z siateczek o wyżej wymienionych parametrach (obudowy typu *C*). Siatki przytwierdzone były do podstaw pierścieniami z mosiądzu niklowanego. Takie obudowy miały średnice ok. 19,5 mm, a ich wysokość z podstawą wynosiła ok. 17 mm [231]. Do badań wybrano następujące czujniki typu *C*: TGS 823, TGS 825, TGS 826, TGS 830 i TGS 832.

Wygląd omówionych sensorów serii 800 w obudowach przedstawiono na rysunku Z.2.



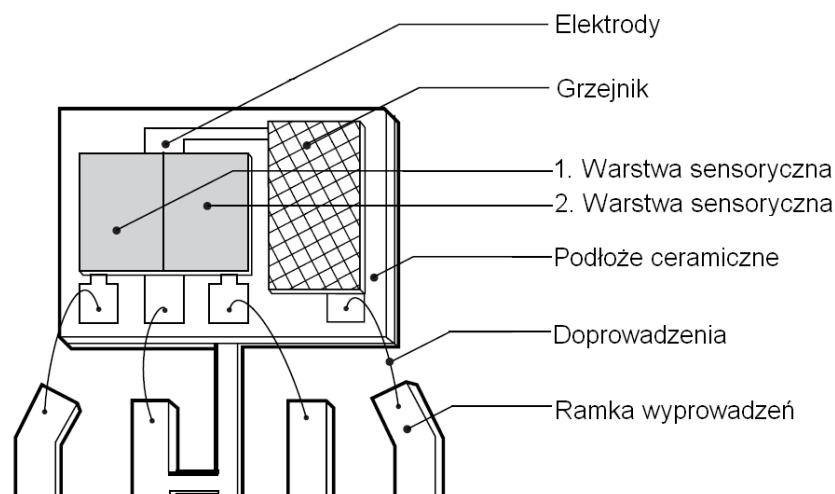
Rys. Z.2. Czujniki serii TGS 800 w obudowach:
a) i b) typu *R*, wykonanych z Nylonu 66,
c) typu *C*, kopulastych z siateczki stalowej

Czujniki TGS z drugiej z wykorzystanych w badaniach serii (2000) różniły się zasadniczo od poprzednio omówionych technologią wytwarzania. Katalogi producenta informują, że w tej nowszej serii sensorów, oprócz SnO_2 , zastosowano również inne tlenki metali, które nanoszono techniką sitodruku na płaskie podłoża ceramiczne ze zintegrowanymi grzejnikami [232]. W serii wyróżnić można było kilka konfiguracji urządzeń. Czujniki typu *S1* (schemat budowy przedstawiono na rysunku Z.3.) posiadały pojedynczą warstwę chemicznie czułą naniesioną na ceramiczne podłożo ($2,2\text{ mm} \times 3,2\text{ mm}$) obok płaskiej warstwy grzejnika. Elektrody i grzejnik połączone były z ramką wyprowadzeń (nóżek). Tego rodzaju czujniki umieszczone były w cylindrycznych obudowach wykonanych z plastiku P3, zaopatrzonych w okrągłe okienka z siateczkami ze stali nierdzewnej. Średnica urządzeń wynosiła ok. 12 mm, a wysokość obudów bez nóżek 11,5 mm. Czujnikami tego typu w matrycach były: TGS 2180 oraz TGS 2104.



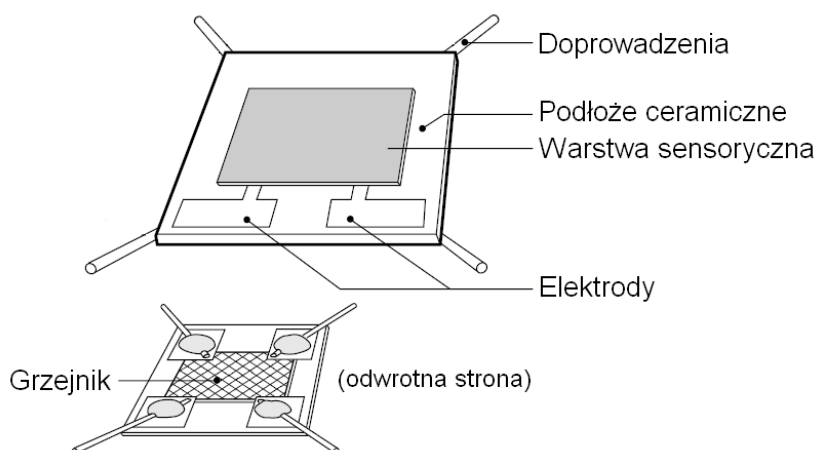
Rys. Z.3. Budowa czujników TGS serii 2000 typu S1 (na podstawie [232])

Czujniki typu S2 (schemat budowy przedstawiono na rysunku Z.4.) odznaczały się podobną budową, jednak w ich przypadku na podłożu naniesione były obok siebie dwie warstwy chemoczułe. Elektrody i grzejnik połączone były z czterema wyprowadzeniami. Plastikowe obudowy miały średnicę ok. 14,5 mm i wysokość ok. 13 mm. W każdej matrycy umieszczono po dwa czujniki tego typu: TGS 2201.



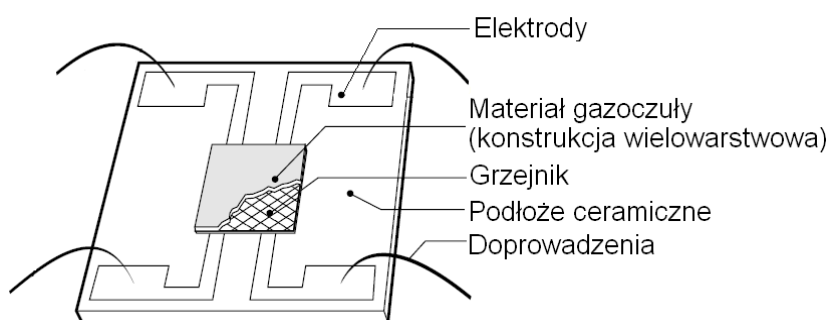
Rys. Z.4. Budowa czujników TGS serii 2000 typu S2 (na podstawie [232])

W czujnikach typu D1 (schemat budowy pokazano na rysunku Z.5.) warstwa sensoryczna naniesiona była na jedną stronę podłoża (1,5 mm × 1,5 mm), a płaski grzejnik znajdował się pod nią z drugiej strony podłoża. Urządzenia posiadały cztery nóżki wyprowadzeń i umieszczone były w cylindrycznych obudowach typu MO-5 wykonanych z metalu. Średnica obudów wynosiła ok. 8,1 mm (przy podstawie 9,2 mm), a ich wysokość ok. 7,8 mm. Z tego typu wykorzystano w matrycach: TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620. W przypadku dwóch pierwszych modeli, badane gazy dostawały się w otoczenie czujników przez 6 otworków o średnicy 0,5 mm, natomiast ostatni model posiadał okrągłe okienko z siateczką ze stali nierdzewnej.



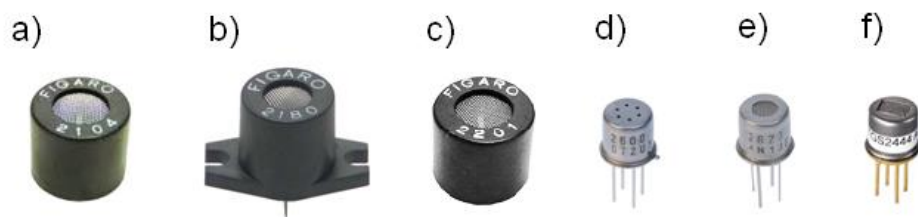
Rys. Z.5. Budowa czujników TGS serii 2000 typu *DI* (na podstawie [232])

Ostatni typ urządzeń – *MI* (schemat budowy na rysunku Z.6.) – charakteryzował się konstrukcją wielowarstwową – na podłożu ceramicznym (2,5 mm × 2,5 mm) nadrukowana była warstwa szklana, stanowiąca izolator termiczny, na której znajdował się płaski element grzejny (RuO₂). Warstwa chemicznie czuła nadrukowana była na warstwie izolatora elektrycznego pokrywającego grzejnik. Złote elektrody, położone na warstwie izolatora elektrycznego, połączone były z czterema nóżkami, a całość sensora umieszczona była w metalowej obudowie typu MO-5 o wyżej opisanych parametrach. W matrycy wykorzystano jedno urządzenie tego typu: TGS 2444, posiadające w obudowie warstwę węgla aktywnego, która miała za zadanie zredukować wpływ innych gazów na oznaczenia.



Rys. Z.6. Budowa czujników TGS serii 2000 typu *MI* (na podstawie [232])

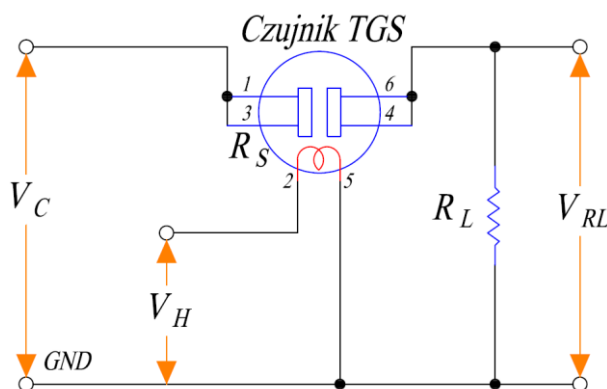
Wygląd sensorów serii 2000 w obudowach pokazano na rysunku Z.7.



Rys. Z.7. Czujniki serii TGS 2000: a) i b) typ *SI*, c) typ *S2*, d) i e) typ *DI*, f) typ *MI*

Załącznik 2 – Układy pomiarowe czujników TGS

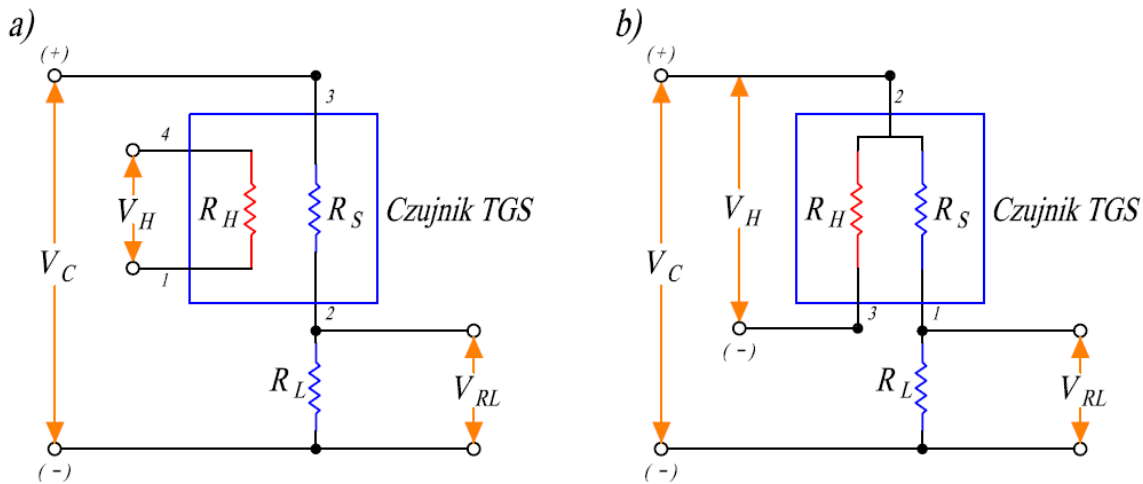
Typowy obwód elektryczny dla czujnika TGS serii 800 przedstawiono na rysunku Z.8. Urządzenia z tej serii posiadały sześć wyprowadzeń: dwa dla spirali grzejnej oraz dwie pary dla elektrod pomiarowych. Wyprowadzenia elektrod były ze sobą połączone. Dla wszystkich czujników tej serii zastosowano napięcie 5 V dla obwodów grzejników. Pobór mocy grzejników był jednak zróżnicowany w zależności od modelu – zwyczajowe zużycie mocy wynosiło około 660 mW lub 835 mW. Obwody pomiarowe zasilano natomiast napięciem 12 V – dzięki zastosowaniu rezystorów referencyjnych, dobranych według zaleceń producenta czujników, pobór mocy był niższy niż 15 mW.



Rys. Z.8. Obwód elektryczny czujnika TGS serii 800 z zastosowanym rezystorem obciążenia: R_S – rezystancja czujnika TGS, R_L – rezystancja obciążenia, V_C – napięcie zasilania układu pomiarowego, V_H – napięcie zasilania grzejnika, V_{RL} – napięcie wyjściowe (pomiarowe), GND – masa, 1, 3, 4, 6 – wyprowadzenia elektrod, 2 i 5 – wyprowadzenia grzejnika (na podstawie [232])

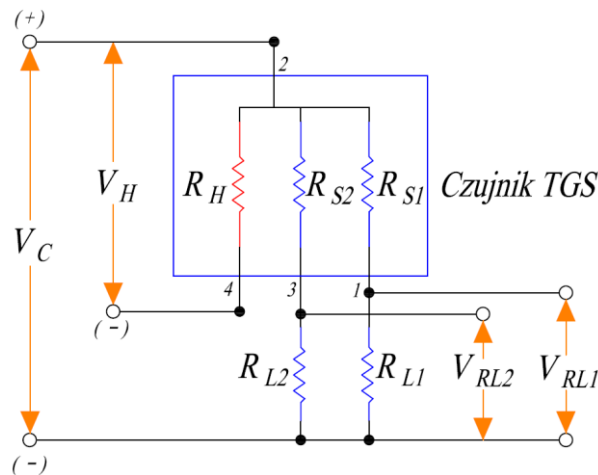
Ze względu na zróżnicowanie budowy czujników serii TGS 2000, konieczne było zastosowanie różnych obwodów pomiarowych. Dla sensorów typu *DI* (TGS 2600, TGS 2602, TGS 2620) oraz typu *SI* z czterema wyprowadzeniami (TGS 2104) zastosowano układy przedstawione na rysunku Z.9a. Obwody pomiarowe i grzejne urządzeń typu *DI* zasilano napięciem 5 V. Zużycie mocy przez elementy grzejne zależało od modelu czujnika (210 mW lub 280 mW). Do grzejnika czujnika TGS 2104 doprowadzano napięcie 7 V, natomiast do elektrod 12 V. Pobór mocy przez element grzejny wynosił ok. 640 mW.

Rysunek Z.9b obrazuje z kolei obwód elektryczny dla czujnika typu *SI* z trzema wyprowadzeniami (TGS 2180). Napięcie zasilania obwodów pomiarowych oraz grzejnika wynosiło 5 V; pobór mocy przez element grzejny 830mW.



Rys. Z.9. Obwody elektryczne czujników TGS serii 2000: a) typu D1 oraz S1 z 4 wyprowadzeniami (1 i 4 – wyprowadzenia grzejnika, 2 i 3 – wyprowadzenia elektrody), b) typu S1 z 3 wyprowadzeniami (1 – wyprowadzenie elektrody, 2 – wyprowadzenie wspólne, 3 – wyprowadzenie grzejnika); R_S – rezystancja czujnika, R_H – rezystancja grzejnika, R_L – rezystancja obciążenia, V_C - napięcie zasilania układu pomiarowego, V_H – napięcie zasilania grzejnika, V_{RL} – napięcie wyjściowe (pomiarowe) (na podstawie [232])

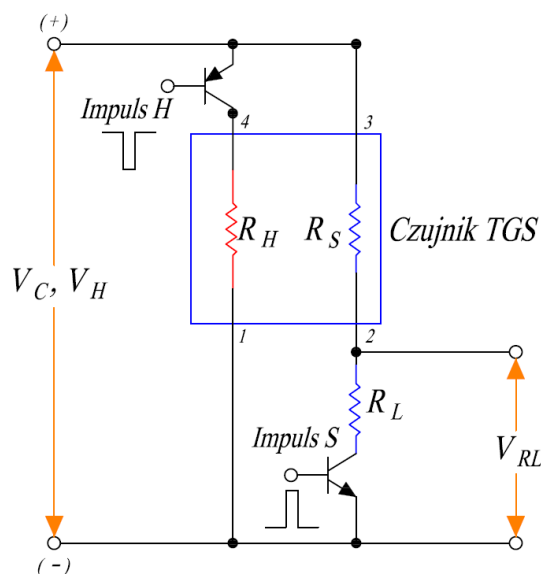
Czujniki posiadające dwie warstwy chemicznie czułe (typ S2) włączono w obwody przedstawione na rysunku Z.10. Do zasilania grzejników zastosowano napięcie 5 V, a dla elektrod pomiarowych 12 V. Grzejniki czujników TGS 2201 zużywały około 502 mW mocy.



Rys. Z.10. Obwody elektryczne czujników TGS serii 2000 typu S2: 1 i 3 – wyprowadzenia elektrody, 2 – wyprowadzenie wspólne, 4 – wyprowadzenie grzejnika, R_{S1} – rezystancja 1. warstwy sensorycznej, R_{S2} – rezystancja 2. warstwy sensorycznej, R_H – rezystancja grzejnika, R_{L1} – rezystancja obciążenia 1, R_{L2} – rezystancja obciążenia 2, V_C - napięcie zasilania układu pomiarowego, V_H – napięcie zasilania grzejnika, V_{RL1} , V_{RL2} – napięcia wyjściowe (pomiarowe) (na podstawie [232])

Wykorzystywane w matrycach czujniki serii 2000 typu M1 (TGS 2444) wymagały sterowania impulsowego. Źródłem impulsów dla każdego czujnika był generator dwóch przebiegów prostokątnych: impulsy S sterowały obwodem pomiarowym czujnika, zaś impulsy H sterowały obwodem grzejnikowym. Obwody grzejnika i elektrod zasilano napięciem 4,8 V.

Zasilanie impulsowe czujników znacząco obniżało pobór mocy przez grzejniki czujników – średnie zużycie wynosiło 56 mW. Schemat rozwiązania zamieszczono na rysunku Z.11.



Rys. Z.11. Obwody elektryczne czujników TGS serii 2000 typu M1:
 1 i 4 – wyprowadzenia grzejnika, 2 i 3 – wyprowadzenia elektrod, R_S – rezystancja czujnika, R_H – rezystancja grzejnika, R_L – rezystancja obciążenia, V_C - napięcie zasilania układu pomiarowego, V_H - napięcie zasilania grzejnika, V_{RL} – napięcie wyjściowe (pomiarowe), Impuls H – impuls sterujący obwodem grzejnikowym, Impuls S – impuls sterujący obwodem pomiarowym (na podstawie [232])

Załącznik 3 – Obliczenia zawartości wilgoci w mieszaninach gazowych

Wzory wyjściowe

Zawartość wilgoci w mieszaninach gazowych tworzonych przy zastosowaniu generatora KIN-TEK wyznaczano z zależności:

$$x = 0,622 \cdot \frac{p_p}{p - p_p}, \quad (\text{Z-1})$$

gdzie:

x – zawartość wilgoci, kg/kg p.s.,

p_p – ciśnienie cząstkowe pary wodnej w powietrzu w danej temperaturze, kPa,

p – ciśnienie powietrza wilgotnego, kPa.

Ciśnienie cząstkowe pary wodnej wyliczono z zależności wyrażającej wilgotność względną w danej temperaturze:

$$\varphi = \frac{p_p}{p_s}, \quad (\text{Z-2})$$

gdzie:

φ – wilgotność względna,

p_s – ciśnienie cząstkowe pary wodnej w stanie nasycenia, kPa.

Z kolei ciśnienie cząstkowe pary w stanie nasycenia ($\varphi = 1$), obliczano według:

$$\log p_s = 30,59051 - 8,2 \log T + 2,4804 \cdot 10^{-3}T - \frac{3142,31}{T}, \quad (\text{Z-3})$$

gdzie:

T – temperatura powietrza według termometru suchego, K; przy czym $T = t + 273,16$ dla temperatury t wyrażanej w °C.

Uwzględniając równania (Z-2) i (Z-3) wyrażenie na zawartość wilgoci w kg/kg p.s. przyjęło postać:

$$x = 0,622 \cdot \frac{\varphi \cdot 10^{30,59051 - 8,2 \log T + 2,4804 \cdot 10^{-3}T - 3142,31/T}}{p - \varphi \cdot 10^{30,59051 - 8,2 \log T + 2,4804 \cdot 10^{-3}T - 3142,31/T}}. \quad (\text{Z-4})$$

Przykład obliczenia zawartości wilgoci w mieszaninie

Zawartość pary wodnej w tworzonych mieszaninach gazowych określana była na podstawie wskazań modułu pomiarowego zawierającego termohigrometr firmy LAB-EL z panelem odczytowym. Sonda urządzenia umożliwiała pomiar wartości temperatury i wilgotności

względnej mieszaniny gazowej przepływającej przez zbiornik buforowy. Ze względu na brak możliwości precyzyjnego pomiaru ciśnienia wewnątrz zbiornika, na potrzeby obliczeń przyjęto wartość ciśnienia powietrza równą 100 kPa, która odpowiada przeciętnemu ciśnieniu atmosferycznemu.

Dla przykładowych wartości temperatury $t = 20,2$ °C oraz wilgotności względnej $\varphi = 66,8$ % zawartość wilgoci wyznaczona ze wzoru (Z-4) wyniosła:

$$\begin{aligned}
 x &= 0,622 \cdot \frac{\varphi \cdot 10^{30,59051-8,2 \log T + 2,4804 \cdot 10^{-3} T - \frac{3142,31}{T}}}{p - \varphi \cdot 10^{30,59051-8,2 \log T + 2,4804 \cdot 10^{-3} T - \frac{3142,31}{T}}} = \\
 &= 0,622 \cdot \frac{\varphi \cdot 10^{30,59051-8,2 \log(t+273,16) + 2,4804 \cdot 10^{-3}(t+273,16) - \frac{3142,31}{t+273,16}}}{p - \varphi \cdot 10^{30,59051-8,2 \log(t+273,16) + 2,4804 \cdot 10^{-3}(t+273,16) - \frac{3142,31}{t+273,16}}} = \\
 &= 0,622 \cdot \frac{0,668 \cdot 10^{30,59051-8,2 \log(20,2+273,16) + 2,4804 \cdot 10^{-3}(20,2+273,16) - \frac{3142,31}{20,2+273,16}}}{100 - 0,668 \cdot 10^{30,59051-8,2 \log(20,2+273,16) + 2,4804 \cdot 10^{-3}(20,2+273,16) - \frac{3142,31}{20,2+273,16}}} = \\
 &= 0,0100 \text{ kg/kg p.s.} = 10,0 \text{ g/kg p.s.}
 \end{aligned}$$

Załącznik 4 – Obliczenia stężeń lotnych związków organicznych w mieszaninach wzorcowych

Wzory wyjściowe

Stężenia substancji w mieszaninach kalibracyjnych wyznaczano korzystając z równania podanego przez firmę KIN-TEK:

$$C = \frac{E}{F}, \quad (\text{Z-5})$$

gdzie:

C – stężenie substancji w mieszaninie, ppm,

E – szybkość permeacji dla rurki LFH w temperaturze pracy, nl/min,

F – strumień objętości gazu nośnego (mierzony w warunkach normalnych: $t = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$,

$p = 1013,25 \text{ hPa}$), ml/min.

Wskaźniki szybkości permeacji dla temperatur innych niż podane na świadectwach certyfikacji wyznaczano wykorzystując poniższe równanie (ważne w zakresie temperatur określonym przez producenta):

$$E_i = B \cdot \exp\left(\frac{-a}{T_i}\right), \quad (\text{Z-6})$$

gdzie:

E_i – szybkość permeacji w temperaturze T_i , nl/min,

T_i – wybrana temperatura pracy, K,

a, B – stałe równania.

Stale w powyższym równaniu wyliczono według zależności:

$$a = \frac{\ln \frac{E_1}{E_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (\text{Z-7})$$

oraz

$$B = \frac{E_1}{\exp\left(\frac{-a}{T_1}\right)}, \quad (\text{Z-8})$$

gdzie:

E_1, E_2 – wskaźniki szybkości permeacji w temperaturach T_1 oraz T_2 ,

T_1, T_2 – znane temperatury pracy (podane na certyfikatach kalibracji), K.

Przykład obliczenia stężenia toluenu w mieszaninie

Założenia:

Strumień objętości gazu nośnego:

$$F = 2,71 \text{ l/min} = 2710 \text{ ml/min}$$

Temperatura pracy piecyka:

$$t = 70,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T = 273 + 70 = 343 \text{ K}$$

Wskaźniki emisji związku dla temperatur podanych na certyfikatach kalibracyjnych:

$$E_1 = 1771 \text{ nl/min, dla } T_1 = 303 \text{ K,}$$

$$E_2 = 528500 \text{ nl/min, dla } T_2 = 393 \text{ K.}$$

Obliczenie stałych równania (Z-6) za pomocą wyrażeń (Z-7) i (Z-8):

$$a = \frac{\ln \frac{E_1}{E_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{1771}{528500}}{\frac{1}{393} - \frac{1}{303}} = 7540 \text{ K,}$$

$$B = \frac{E_1}{\exp\left(\frac{-a}{T_1}\right)} = \frac{1771}{\exp\left(\frac{-7540}{303}\right)} = 113490795677375 \text{ nl/min.}$$

Obliczenie szybkości permeacji E dla temperatury $T = 343 \text{ K}$ ze wzoru (Z-6):

$$E = B \cdot \exp\left(\frac{-a}{T}\right) = 113490795677375 \cdot \exp\left(\frac{-7540}{343}\right) = 32246 \text{ nl/min.}$$

Wyliczenie stężenia toluenu w mieszaninie z równania (Z-5):

$$C = \frac{E}{F} = \frac{32246}{2710} = 11,899 \text{ ppm.}$$

Przykład obliczenia stężenia benzenu w mieszaninie

Założenia:

Strumień objętości gazu nośnego:

$$F = 2,34 \text{ l/min} = 2340 \text{ ml/min}$$

Temperatura pracy piecyka:

$$t = 91,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T = 273 + 91 = 364 \text{ K}$$

Wskaźniki emisji związku dla temperatur podanych na certyfikatach kalibracyjnych:

$E_1 = 1299$ nl/min, dla $T_1 = 303$ K,

$E_2 = 140714$ nl/min, dla $T_2 = 373$ K.

Obliczenie stałych równania (X-2) za pomocą wyrażeń (X-3) i (X-4):

$$a = \frac{\ln \frac{E_1}{E_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{\ln \frac{1299}{140714}}{\frac{1}{373} - \frac{1}{303}} = 7564 \text{ K},$$

$$B = \frac{E_1}{\exp\left(\frac{-a}{T_1}\right)} = \frac{1299}{\exp\left(\frac{-7564}{303}\right)} = 90324065399376 \text{ nl/min}.$$

Obliczenie szybkości permeacji E dla temperatury $T = 364$ K ze wzoru (Z-6):

$$E = B \cdot \exp\left(\frac{-a}{T}\right) = 90324065399376 \cdot \exp\left(\frac{-7564}{364}\right) = 85226 \text{ nl/min}.$$

Wyliczenie stężenia benzenu w mieszaninie z równania (Z-5):

$$C = \frac{E}{F} = \frac{85226}{2340} = 36,421 \text{ ppm}.$$

Załącznik 5 – Macierze planu pomiarów

Pomiary mieszanin gazów na potrzeby pracy wykonano według przedstawionych poniżej planów (rysunki Z.12–Z.14). Plany te miały postać macierzy, w polach których zamieszczono etykiety ilościowe rozpatrywanych komponentów. W dwóch pierwszych przypadkach kolumny odpowiadały kolejnym poziomom stężeń składników oznaczanych (analitów): toluenu lub benzenu. Wiersze natomiast poziomom substancji interferującej: parze wodnej. W trzecim przypadku, w polach macierzy zawarto wartości stężeń obu rozpatrywanych lotnych związków organicznych w powietrzu suchym – mogły być one rozpatrywane bądź jako anality bądź jako interferenty. Kolumny oraz wiersze odpowiadały kolejnym poziomom stężeń tych zanieczyszczeń, odpowiednio: benzenowi oraz toluenowi. Pomiar każdej mieszaniny wykonywany był kilkakrotnie. W przypadku mieszanin powietrza o zmiennej wilgotności i toluenu zastosowano pięciokrotne powtórzenia, z kolei dla pozostałych przypadków każdą mieszaninę mierzono trzykrotnie. Pomiary wykonywane były zasadniczo w kierunku wzrastających stężeń. W dwóch pierwszych przypadkach pomiary rozpoczynano od poziomów składników towarzyszących o najniższych wartościach (powietrze suche o zawartości wilgoci $x \approx 0,3$ g/kg p.s.) i dla tak przyjętego poziomu (wiersza macierzy) wykonywano kolejne pomiary, uwzględniając wzrost stężenia składnika oznaczanego. Po dojściu do ostatniego stężenia na danym poziomie przechodzono do kolejnego wiersza, rozpoczynając pomiary od najniższego stężenia składnika zainteresowania. W ostatnim przypadku przyjęto podobną zasadę: pomiary rozpoczynano od najniższego poziomu stężeń toluenu i dla przyjętego wiersza dokonywano pomiarów mieszanin o coraz wyższych stężeniach benzenu.

kierunek wzrostu zawartości wilgoci

kierunek wzrostu stężenia toluenu

$x \approx 0,3$	$c_T = 0,354$	$x \approx 0,3$	$c_T = 0,706$	$x \approx 0,3$	$c_T = 1,447$	$x \approx 0,3$	$c_T = 3,051$	$x \approx 0,3$	$c_T = 6,149$	$x \approx 0,3$	$c_T = 11,899$	$x \approx 0,3$	$c_T = 23,802$	$x \approx 0,3$	$c_T = 47,605$	$x \approx 0,3$	$c_T = 95,352$	$x \approx 0,3$	$c_T = 190,310$	$x \approx 0,3$	$c_T = 295,251$												
$c_T = 0$	$c_T = 0,354$	$c_T = 0,706$	$c_T = 1,447$	$c_T = 3,051$	$c_T = 6,149$	$c_T = 11,899$	$c_T = 23,802$	$c_T = 47,605$	$c_T = 95,352$	$c_T = 190,310$	$c_T = 296,910$	$x = 2,0$	$c_T = 0,354$	$x = 2,0$	$c_T = 0,706$	$x = 2,0$	$c_T = 1,447$	$x = 2,0$	$c_T = 3,051$	$x = 2,0$	$c_T = 6,149$	$x = 2,0$	$c_T = 11,899$	$x = 2,0$	$c_T = 23,802$	$x = 2,0$	$c_T = 47,605$	$x = 2,0$	$c_T = 95,352$	$x = 2,0$	$c_T = 190,310$	$x = 2,0$	$c_T = 296,910$
$x = 2,0$	$c_T = 0,354$	$x = 2,0$	$c_T = 0,706$	$x = 2,0$	$c_T = 1,447$	$x = 2,0$	$c_T = 3,051$	$x = 2,0$	$c_T = 6,149$	$x = 2,0$	$c_T = 11,899$	$x = 2,0$	$c_T = 23,802$	$x = 2,0$	$c_T = 47,605$	$x = 2,0$	$c_T = 95,352$	$x = 2,0$	$c_T = 190,310$	$x = 2,0$	$c_T = 296,910$												
$c_T = 0$	$c_T = 0,354$	$c_T = 0,706$	$c_T = 1,447$	$c_T = 3,051$	$c_T = 6,149$	$c_T = 11,899$	$c_T = 23,802$	$c_T = 47,605$	$c_T = 95,352$	$c_T = 190,310$	$c_T = 296,910$	$x = 4,0$	$c_T = 0,354$	$x = 4,0$	$c_T = 0,706$	$x = 4,0$	$c_T = 1,447$	$x = 4,0$	$c_T = 3,051$	$x = 4,0$	$c_T = 6,149$	$x = 4,0$	$c_T = 11,899$	$x = 4,0$	$c_T = 23,802$	$x = 4,0$	$c_T = 47,605$	$x = 4,0$	$c_T = 95,352$	$x = 4,0$	$c_T = 190,310$	$x = 4,0$	$c_T = 296,910$
$x = 4,0$	$c_T = 0,354$	$x = 4,0$	$c_T = 0,706$	$x = 4,0$	$c_T = 1,447$	$x = 4,0$	$c_T = 3,051$	$x = 4,0$	$c_T = 6,149$	$x = 4,0$	$c_T = 11,899$	$x = 4,0$	$c_T = 23,802$	$x = 4,0$	$c_T = 47,605$	$x = 4,0$	$c_T = 95,352$	$x = 4,0$	$c_T = 190,310$	$x = 4,0$	$c_T = 296,910$												
$c_T = 0$	$c_T = 0,354$	$c_T = 0,706$	$c_T = 1,447$	$c_T = 3,051$	$c_T = 6,149$	$c_T = 11,899$	$c_T = 23,802$	$c_T = 47,605$	$c_T = 95,352$	$c_T = 190,310$	$c_T = 296,910$	$x = 6,0$	$c_T = 0,354$	$x = 6,0$	$c_T = 0,706$	$x = 6,0$	$c_T = 1,447$	$x = 6,0$	$c_T = 3,051$	$x = 6,0$	$c_T = 6,149$	$x = 6,0$	$c_T = 11,899$	$x = 6,0$	$c_T = 23,802$	$x = 6,0$	$c_T = 47,605$	$x = 6,0$	$c_T = 95,352$	$x = 6,0$	$c_T = 190,310$	$x = 6,0$	$c_T = 296,910$
$x = 6,0$	$c_T = 0,354$	$x = 6,0$	$c_T = 0,706$	$x = 6,0$	$c_T = 1,447$	$x = 6,0$	$c_T = 3,051$	$x = 6,0$	$c_T = 6,149$	$x = 6,0$	$c_T = 11,899$	$x = 6,0$	$c_T = 23,802$	$x = 6,0$	$c_T = 47,605$	$x = 6,0$	$c_T = 95,352$	$x = 6,0$	$c_T = 190,310$	$x = 6,0$	$c_T = 296,910$												
$c_T = 0$	$c_T = 0,354$	$c_T = 0,706$	$c_T = 1,447$	$c_T = 3,051$	$c_T = 6,149$	$c_T = 11,899$	$c_T = 23,802$	$c_T = 47,605$	$c_T = 95,352$	$c_T = 190,310$	$c_T = 296,910$	$x = 8,0$	$c_T = 0,354$	$x = 8,0$	$c_T = 0,706$	$x = 8,0$	$c_T = 1,447$	$x = 8,0$	$c_T = 3,051$	$x = 8,0$	$c_T = 6,149$	$x = 8,0$	$c_T = 11,899$	$x = 8,0$	$c_T = 23,802$	$x = 8,0$	$c_T = 47,605$	$x = 8,0$	$c_T = 95,352$	$x = 8,0$	$c_T = 190,310$	$x = 8,0$	$c_T = 296,910$
$x = 8,0$	$c_T = 0,354$	$x = 8,0$	$c_T = 0,706$	$x = 8,0$	$c_T = 1,447$	$x = 8,0$	$c_T = 3,051$	$x = 8,0$	$c_T = 6,149$	$x = 8,0$	$c_T = 11,899$	$x = 8,0$	$c_T = 23,802$	$x = 8,0$	$c_T = 47,605$	$x = 8,0$	$c_T = 95,352$	$x = 8,0$	$c_T = 190,310$	$x = 8,0$	$c_T = 296,910$												
$c_T = 0$	$c_T = 0,354$	$c_T = 0,706$	$c_T = 1,447$	$c_T = 3,051$	$c_T = 6,149$	$c_T = 11,899$	$c_T = 23,802$	$c_T = 47,605$	$c_T = 95,352$	$c_T = 190,310$	$c_T = 296,910$	$x = 10,0$	$c_T = 0,354$	$x = 10,0$	$c_T = 0,706$	$x = 10,0$	$c_T = 1,447$	$x = 10,0$	$c_T = 3,051$	$x = 10,0$	$c_T = 6,149$	$x = 10,0$	$c_T = 11,899$	$x = 10,0$	$c_T = 23,802$	$x = 10,0$	$c_T = 47,605$	$x = 10,0$	$c_T = 95,352$	$x = 10,0$	$c_T = 190,310$	$x = 10,0$	$c_T = 296,910$
$x = 10,0$	$c_T = 0,354$	$x = 10,0$	$c_T = 0,706$	$x = 10,0$	$c_T = 1,447$	$x = 10,0$	$c_T = 3,051$	$x = 10,0$	$c_T = 6,149$	$x = 10,0$	$c_T = 11,899$	$x = 10,0$	$c_T = 23,802$	$x = 10,0$	$c_T = 47,605$	$x = 10,0$	$c_T = 95,352$	$x = 10,0$	$c_T = 190,310$	$x = 10,0$	$c_T = 296,910$												
$c_T = 0$	$c_T = 0,354$	$c_T = 0,706$	$c_T = 1,447$	$c_T = 3,051$	$c_T = 6,149$	$c_T = 11,899$	$c_T = 23,802$	$c_T = 47,605$	$c_T = 95,352$	$c_T = 190,310$	$c_T = 296,910$	$x = 12,0$	$c_T = 0,354$	$x = 12,0$	$c_T = 0,706$	$x = 12,0$	$c_T = 1,447$	$x = 12,0$	$c_T = 3,051$	$x = 12,0$	$c_T = 6,149$	$x = 12,0$	$c_T = 11,899$	$x = 12,0$	$c_T = 23,802$	$x = 12,0$	$c_T = 47,605$	$x = 12,0$	$c_T = 95,352$	$x = 12,0$	$c_T = 190,310$	$x = 12,0$	$c_T = 296,910$
$x = 12,0$	$c_T = 0,354$	$x = 12,0$	$c_T = 0,706$	$x = 12,0$	$c_T = 1,447$	$x = 12,0$	$c_T = 3,051$	$x = 12,0$	$c_T = 6,149$	$x = 12,0$	$c_T = 11,899$	$x = 12,0$	$c_T = 23,802$	$x = 12,0$	$c_T = 47,605$	$x = 12,0$	$c_T = 95,352$	$x = 12,0$	$c_T = 190,310$	$x = 12,0$	$c_T = 296,910$												

Rys. Z.12. Macierz planu pomiarów dla mieszanin powietrza o różnej zawartości wilgoci i toluenu. Oznaczenia w polach: x – zawartość wilgoci w mieszaninie wyrażona w g/kg p.s., c_T – stężenie toluenu w mieszaninie wyrażone w ppm

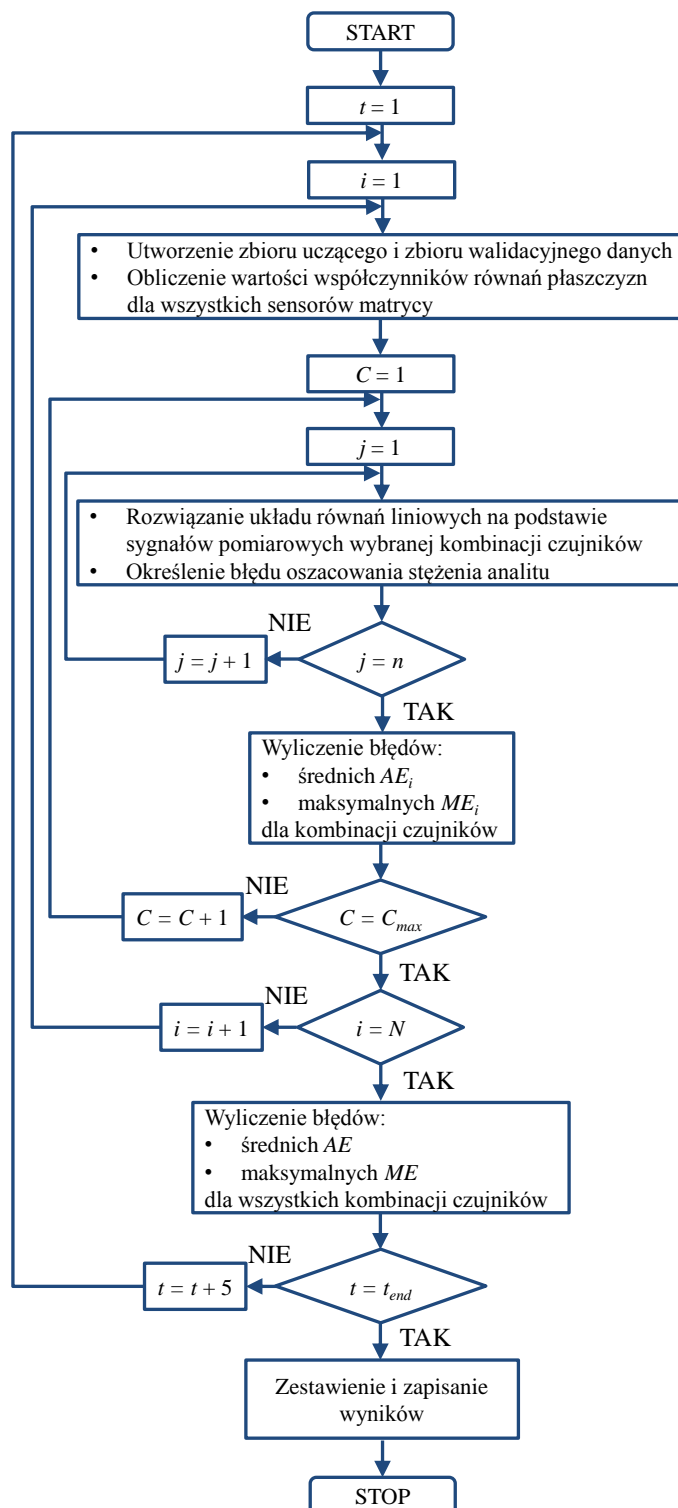
kierunek wzrostu zawartości wilgoci

kierunek wzrostu stężenia benzenu

$c_B = 0,260$ $x \approx 0,3$	$c_B = 0,518$ $x \approx 0,3$	$c_B = 1,064$ $x \approx 0,3$	$c_B = 2,249$ $x \approx 0,3$	$c_B = 4,544$ $x \approx 0,3$	$c_B = 9,098$ $x \approx 0,3$	$c_B = 18,205$ $x \approx 0,3$	$c_B = 36,421$ $x \approx 0,3$	$c_B = 72,817$ $x \approx 0,3$
$c_B = 0,260$ $x = 2,0$	$c_B = 0,518$ $x = 2,0$	$c_B = 1,064$ $x = 2,0$	$c_B = 2,249$ $x = 2,0$	$c_B = 4,544$ $x = 2,0$	$c_B = 9,098$ $x = 2,0$	$c_B = 18,205$ $x = 2,0$	$c_B = 36,421$ $x = 2,0$	$c_B = 72,817$ $x = 2,0$
$c_B = 0,260$ $x = 4,0$	$c_B = 0,518$ $x = 4,0$	$c_B = 1,064$ $x = 4,0$	$c_B = 2,249$ $x = 4,0$	$c_B = 4,544$ $x = 4,0$	$c_B = 9,098$ $x = 4,0$	$c_B = 18,205$ $x = 4,0$	$c_B = 36,421$ $x = 4,0$	$c_B = 72,817$ $x = 4,0$
$c_B = 0,260$ $x = 6,0$	$c_B = 0,518$ $x = 6,0$	$c_B = 1,064$ $x = 6,0$	$c_B = 2,249$ $x = 6,0$	$c_B = 4,544$ $x = 6,0$	$c_B = 9,098$ $x = 6,0$	$c_B = 18,205$ $x = 6,0$	$c_B = 36,421$ $x = 6,0$	$c_B = 72,817$ $x = 6,0$
$c_B = 0,260$ $x = 8,0$	$c_B = 0,518$ $x = 8,0$	$c_B = 1,064$ $x = 8,0$	$c_B = 2,249$ $x = 8,0$	$c_B = 4,544$ $x = 8,0$	$c_B = 9,098$ $x = 8,0$	$c_B = 18,205$ $x = 8,0$	$c_B = 36,421$ $x = 8,0$	$c_B = 72,817$ $x = 8,0$
$c_B = 0,260$ $x = 10,0$	$c_B = 0,518$ $x = 10,0$	$c_B = 1,064$ $x = 10,0$	$c_B = 2,249$ $x = 10,0$	$c_B = 4,544$ $x = 10,0$	$c_B = 9,098$ $x = 10,0$	$c_B = 18,205$ $x = 10,0$	$c_B = 36,421$ $x = 10,0$	$c_B = 72,817$ $x = 10,0$
$c_B = 0,260$ $x = 12,0$	$c_B = 0,518$ $x = 12,0$	$c_B = 1,064$ $x = 12,0$	$c_B = 2,249$ $x = 12,0$	$c_B = 4,544$ $x = 12,0$	$c_B = 9,098$ $x = 12,0$	$c_B = 18,205$ $x = 12,0$	$c_B = 36,421$ $x = 12,0$	$c_B = 72,817$ $x = 12,0$

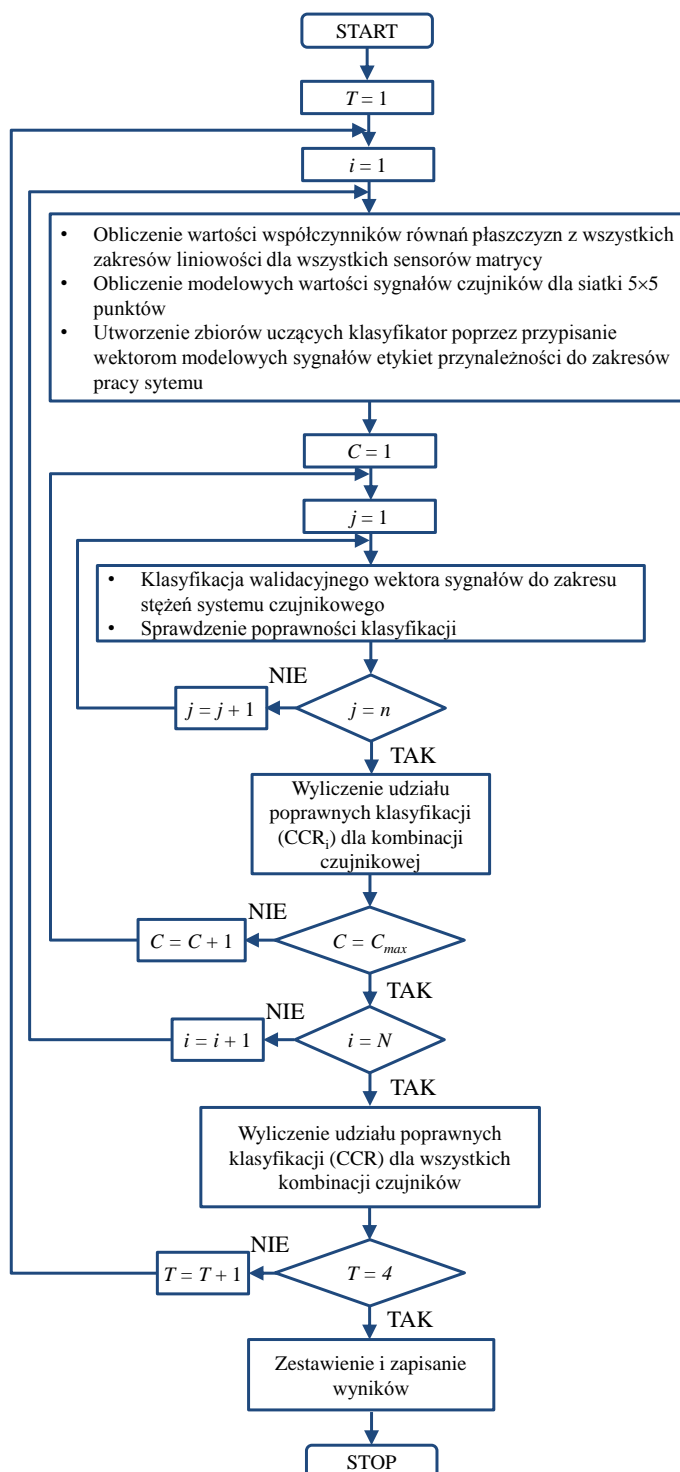
Rys. Z.13. Macierz planu pomiarów dla mieszanin powietrza o różnej zawartości wilgoci i benzenu. Oznaczenia: x – zawartość wilgoci w mieszaninie wyrażona w g/kg p.s., c_B – stężenie benzenu w mieszaninie wyrażone w ppm

Załącznik 6 – Algorytm obliczeń prowadzonych pod kątem wyznaczania stężeń LZO w mieszaninach gazowych



Rys. Z. 15. Schemat blokowy algorytmu obliczeń przeprowadzanych dla jednej matrycy czujnikowej dla jednego przedziału liniowości. Oznaczenia: t – punkt czasowy procedury pomiarowej, t_{end} – ostatni punkt czasowy procedury pomiarowej, i – powtórzenie krosvalidacji, N – sumaryczna liczba powtórzeń krosvalidacji, C – numer kombinacji czujników, C_{max} – liczba wszystkich kombinacji czujników, j – mieszanina gazowa, dla której wyznaczane jest stężenie analitu, n – sumaryczna liczba obliczanych stężeń dla mieszanin gazowych w danym przedziale liniowości

Załącznik 7 – Algorytm obliczeń prowadzonych pod kątem określania przedziałów stężeń LZO



Rys. Z. 16. Schemat blokowy algorytmu obliczeń przeprowadzanych dla jednej matrycy czujnikowej dla jednego klasyfikatora. Oznaczenia: T – wybrany punkt czasowy procedury pomiarowej: $T = \{120, 420, 630, 840\}$, i – powtórzenie kroswalidacji, N – sumaryczna liczba powtórzeń kroswalidacji, C – numer kombinacji złożonej z sygnałów jednego, dwóch lub trzech czujników, C_{max} – liczba wszystkich kombinacji czujnikowych, j – mieszanina gazowa, dla której określana jest przynależność do przedziału stężeń, n – sumaryczna liczba mieszanin, dla których określana jest przynależność do przedziałów stężeń

Determination of volatile organic compounds using semiconductor gas sensors in the presence of interferents

It is generally assumed that indoor air quality (IAQ) has great impact on health and well-being of man. Air quality in indoor spaces is influenced by many factors, especially different pollutants: biological, physical and chemical. Volatile organic compounds (VOCs) are considered to be one of the most important group of indoor contaminants. Exposure to some VOCs can result in adverse health effects depending on the type, level and duration of contact. The issue of VOCs is significant because they are very common in everyday life. This group of chemicals could be emitted from different materials and equipment: paints, lacquers, glues, insulation materials, furniture, office machines. Emissions in industrial facilities, where different solvents are used, are also problematic.

There are a number of methods of VOCs determination. Those based on gas chromatography or spectrophotometry are sensitive, accurate and precise. But they are also expensive, time-consuming and require skilled personnel. For that reason alternative methods are being looked for. One of them is based on gas sensors. Especially metal-oxide semiconductor gas sensors appear to be useful in the measurements of VOCs. Their production costs are low, they have small size and simple construction and relatively high sensitivity. However, they also have disadvantages – the most important is poor selectivity. This means that sensors signals are strongly affected by interferents (substances whose presence interfere with measurement procedure and generate incorrect results).

The aim of the dissertation was to develop a method for determination of volatile organic compounds using semiconductor gas sensors in the presence of interferents. Air mixtures with following substances were analyzed: toluene (analyte) and water vapor (interferent), benzene (analyte) and water vapor (interferent). Mixtures of dry air with toluene and benzene were taken into account as well – in this case both VOCs were treated as analytes or interferents. Figaro gas sensors from *TGS 800* and *TGS 2000* series were used in experiments. Important measuring properties were considered in researches: influence of interferents on sensors signals, character of the relationship between sensors signals and concentrations of analytes and interferents, additivity of signals and repeatability of signals.

Method of VOCs determination was proposed for sensor system based on sensor array. Calibration of such system was considered crucial. Developed method of calibration was based on: 1) presence of interferents in mixtures of gas standards, 2) active type of gas sampling and gas delivery, 3) dynamic mode of sensor array operation, 4) calibration in ranges where sensors signals depend linearly on mixtures components concentrations, 5) appropriate selection of combination of sensors and signals from time points of measurement procedure. Data analysis showed that mean error of VOCs concentration prediction was at the level of 10 % of measuring range of system.

VOCs determination method was verified in a set of experiments performed during technological process (stabilization/solidification of soils contaminated with toluene). It was found that evolved method was a good alternative to traditional VOCs measurement method based on flame-ionization.

Described method of VOCs measurements in the presence of interferents may contribute to the development of modern sensor systems for indoor air quality assessment.