

## MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

## Měření složení plyných směsí (část 2.)

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:  
COMPOSITION MEASUREMENT OF GASEOUS MIXTURES (PART 2)

Karel Kadlec, Tomáš Bartovský – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

## Fotometrické analyzátoři

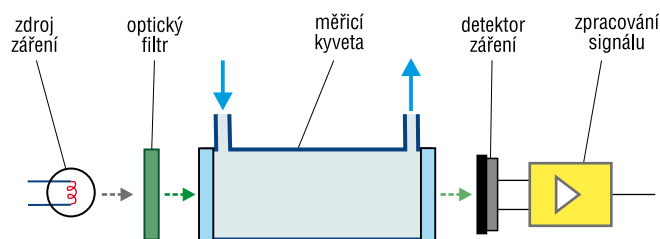
Ve fotometrických analyzátořích se měří zeslabení záření při průchodu vrstvou plynu. Teoreticky je možné použít elektromagnetické záření v širokém rozsahu vlnových délek. V průmyslových analyzátořích se z praktických důvodů uplatňuje především absorpce v ultrafialové (200–400 nm) a blízké infračervené oblasti (1–15  $\mu\text{m}$ ). V cukrovarnictví se setkáváme zejména s infračervenými analyzátoři, které budou podrobněji popsány.

Při absorpci záření určité vlnové délky se uplatňuje Lambertův-Beerův zákon vyjádřený vztahem:

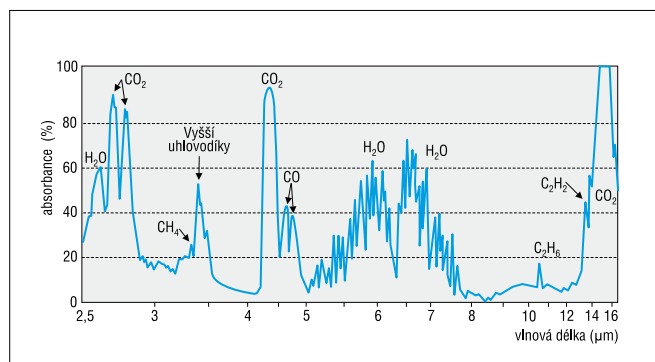
$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (1),$$

kde  $I_0$  je intenzita původního záření,  $I_1$  intenzita záření po průchodu hmotou,  $\varepsilon$  extinkční koeficient (vlastnost absorbujícího plynu),  $c$  koncentrace absorbujícího plynu,  $l$  délka absorpční dráhy.

Obr. 1. Jednoduchý fotometr



Obr. 2. Absorpční spektra různých plynů v blízké infračervené oblasti



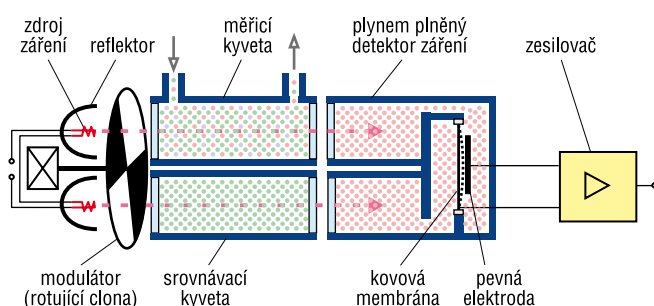
Základní součásti fotometrických analyzátořů ukazuje obr. 1. Uspořádání podle obr. 1. se v praxi již nepoužívá, protože výsledný signál je příliš závislý na stabilitě jednotlivých částí, především na intenzitě záření ze zdroje. Kompenzace kolísání intenzity zdroje záření i vlastností dalších částí systému se dosahuje srovnávacím uspořádáním. Záření při něm může být rozděleno do dvou optických drah, může být ale i v jedné optické dráze střídavě přepínáno mezi dvěma či větším počtem vlnových délek. Ve fotometrech s laserovým zdrojem záření jsou obvykle porovnávány výstupní signály při nejméně dvou vlnových délkách. Podrobnosti o různých modifikacích uspořádání fotometrů uvádí (1).

## Infračervené analyzátoři

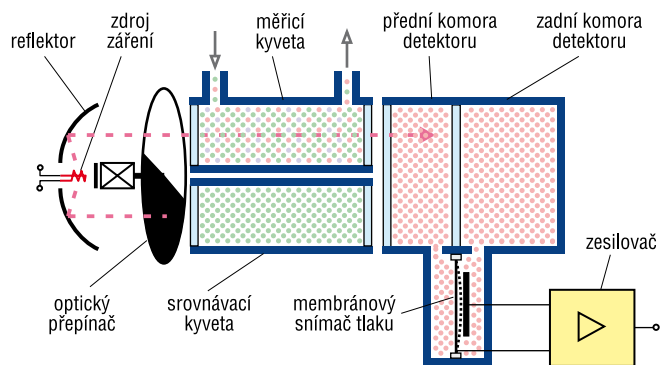
Absorpce záření v infračervené oblasti spektra je fyzikálním jevem, který slouží v mnoha směrech analytické chemie jednak pro zjišťování složení kapalných i plyných směsí, jednak pro studium prostorového uspořádání molekul. V laboratořích se pro tyto účely používají spektrofotometry, složité a nákladné přístroje, které dovolují podrobné zkoumání celého absorpčního spektra často s vysokou přesností. Absorpce v infračervené oblasti se využívá pro měření složení plyných směsí v průmyslu a dalších oblastech. Přístroje pro provozní měření jsou ale jednodušší než laboratorní spektrofotometry.

Absorpce záření v blízké infračervené oblasti (4–15  $\mu\text{m}$ ) je spojena se změnou energetického (rotačního nebo vibračního) stavu molekul, takže při normální teplotě absorbují v této oblasti pouze plyny, které mají složitější nebo nesymetrickou molekulu (obr. 2.). Podstatnou skutečností tedy je, že v infračervené oblasti neabsorbují žádné záření plyny s jednoatomovou molekulou, nebo se symetrickou dvouatomovou molekulou. V infračervené oblasti tedy není nutno počítat s rušivým vlivem dusíku ani

Obr. 3. Analyzátor URAS



Obr. 4. Analyzátor se sériovým uspořádáním komor detektoru



kyslíku, tj. složek, které jsou obsaženy ve většině reálných plynných směsí.

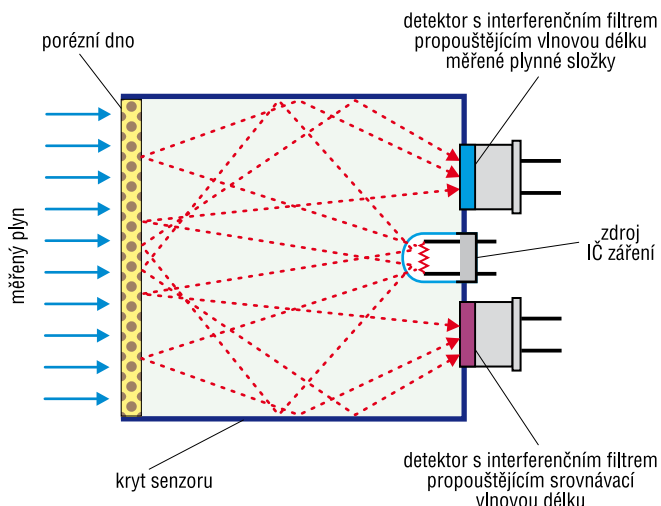
Je sice pravda, že každý plyn má v infračervené oblasti unikátní absorpční spektrum, ale při menší rozlišovací schopnosti a využití jen části spektra je nutno počítat s překrývajícími se absorpčními pásy a vzájemným rušením některých složek. Tato skutečnost může být i využita, například při měření sumárního obsahu uhlovodíkových par v plynné směsi.

Na rozdíl od laboratorních spektrofotometrů se v provozních infračervených analyzátoch nerozkládá záření na jednotlivé vlnové délky a tyto analyzátoři jsou označovány zkratkou NDIR (*Non Dispersive Infra Red*).

**Analyzátoři NDIR** prošly historickým vývojem počínaje prvním infračerveným provozním analyzátořem *URAS* z roku 1938. Zkratka *URAS* pochází z německého *Ultrarot Absorption Schreiber* – infračervený absorpční zapisovač. Vynálezem, který umožnil sestavení takového analyzátoři, byl detektor naplněný stejným plynem, jako složka, jejíž koncentrace má být měřena. Využívá toho, že plyn v detektoru absorbuje právě ty vlnové délky, které absorbuje i složka směsi v měřicí kyvetě. Záření absorbované v plynové náplni detektoru zvýší teplotu plynu a ten, při konstantním objemu, zvýší svůj tlak. Pro měření tlakových změn je v původním analyzátoři *URAS* použit citlivý membránový manometr s kapacitním snímáním pohybu membrány.

**Uspořádání analyzátoři typu *URAS*** ukazuje obr. 3. Zdrojem záření je tělísko, nejčastěji kovová spirála, vyhřívané na teplotu okolo 700 °C. Černé těleso vysílá při této teplotě záření od viditelné oblasti až po 15 μm. Maximální intenzita připadá

Obr. 5. Infračervený modul využívající interferenční filtry



na oblast okolo 3 μm. To je ideální hodnota pro měření většiny plynů absorbujících v blízké infračervené oblasti.

Záření ze zdroje prochází měřicí a srovnávací kyvetou a dopadá do měřicí a srovnávací komory detektoru. Pokud není v měřicí kyvetě měřená složka, dopadá do obou komor detektoru stejná intenzita záření. Objeví-li se v měřicí kyvetě plyn, který absorbuje stejné vlnové délky jako plyn v detektoru, sníží se intenzita záření na měřicí straně, což se projeví snížením tlaku plynu na této straně v detektoru. Změna tlaku se membránovým manometrem převede na elektrický signál a ten je po zesílení výstupním signálem analyzátoři. Plynná složka v měřicí kyvetě, která absorbuje jiné vlnové délky, se neprojeví změnou tlaku v detektoru, a tak neovlivňuje výstupní signál, nemůže tedy rušit.

Pro zlepšení stability nulového výstupního signálu je systém doplněn optickým modulátorem – rotující clonou, která přerušuje záření v obou optických drahách současně. Frekvence přerušování paprsků je relativně malá (5 až 10 Hz), aby se plyn v detektoru stačil ohřát a ochladit.

V novějších analyzátořích se místo membránového manometru používají miniaturní průtokoměry; nejčastěji založené na termickém principu. Sestávají obvykle ze dvou vyhřívávaných odporových elementů, které slouží současně jako senzory teploty. Element na straně, ze které proudí plyn, se ochlazuje, zatímco element na opačné straně má teplotu vyšší. Rozdíl teplot

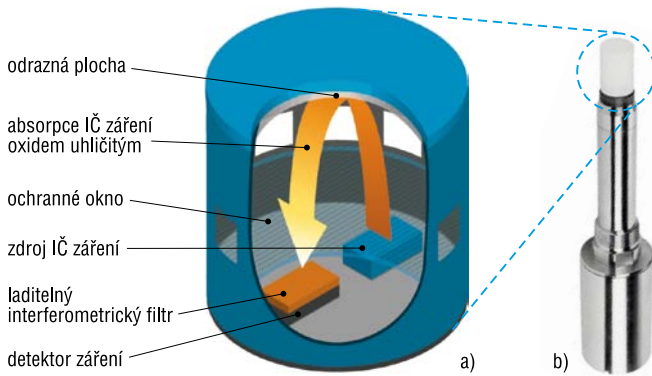
Tab. 1. Minimální rozsahy modulu *URAS 26* (3)

Látka	Minimální rozsah (ppm)
CO	0–10
CO <sub>2</sub>	0–5
NO	0–75
SO <sub>2</sub>	0–25
N <sub>2</sub> O	0–20
CH <sub>4</sub>	0–50
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0–50
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0–300

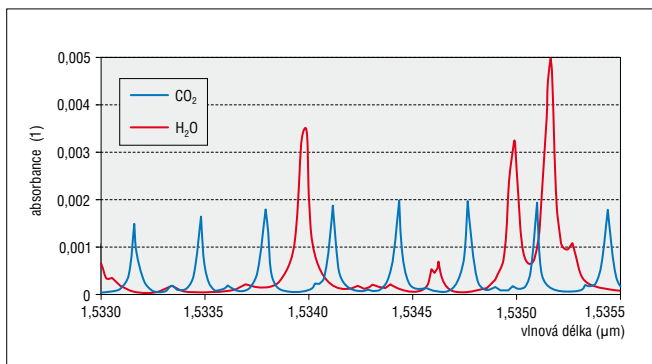
Obr. 6. Infračervené moduly firmy Dräger (www.draeger.com)



Obr. 7. Senzor Vaisala MGP261 (podle www.vaisala.com)



Obr. 8. Absorpční spektrum v oblasti využívané analyzátorů s diodovým laserem



je úměrný rychlosti proudění plynu kolem odporových elementů a tento rozdíl se projeví i rozdílným odporem a ve výsledku napětím, které je výstupním signálem systému. Výhodou takového mikroprůtokoměru jsou menší rozměry a vyšší odolnost vůči otřesům.

I v přístroji URAS může další složka, jejíž absorpční spektrum se částečně překrývá se spektrem měřené složky, působit rušivě. Běžně se takové směsi vyskytují v kouřových plynech, ve kterých

Obr. 9. Analyzátor TDLS Tunable Diode Laser Spectrometer TDLS8000 (www.yokogawa.com)



se nachází oxid uhelnatý vedle oxidu uhličitého. Absorpční pásy těchto dvou složek se v určité oblasti překrývají. Při měření koncentrace oxidu uhličitého nepatrné rušení od oxidu uhelnatého obvykle příliš nevádí, ale koncentrace oxidu uhelnatého je vždy výrazně nižší než koncentrace oxidu uhličitého a rušivý vliv oxidu uhličitého zanedbatelný není.

V současných analyzátoch se pro řešení tohoto problému přešlo na uspořádání detektoru s dvěma komorami za sebou (obr. 4.). Využívá se toho, že v první komoře se z absorpčního pásu zachytí veškerá energie středních vlnových délek, zatímco méně absorbované okrajové vlnové délky procházejí do druhé komory a vyrovnávají účinek absorpce okrajových vlnových délek v první komoře. Ve výsledku se jakoby zúží absorpční pás detektoru. Vhodnou volbou poměru délek přední a zadní komory tak lze dosáhnout v určitém rozsahu koncentrací měřené a rušivé složky úplné kompenzace rušivého vlivu. Některé typy analyzátorů s komorami detektoru za sebou umožňují změnit poměr mezi účinným objemem přední a zadní komory, a tím nastavit optimální kompenzaci vlivu rušivé složky.

Příkladem analyzátoru s absorpcí infračerveného záření je přístroj *Advance Optima AO2000 (2)* s modulem *URAS 26*. Jedná se o kontinuální bezdisperzní (NDIR) provozní fotometr, který může měřit selektivně koncentraci současně až čtyř složek ve směsi. Přístroj měří v rozsahu vlnových délek 2,5 až 8 µm. Měřené složky a příslušné minimální rozsahy jsou uvedeny v tab. I.

Typické aplikace jsou: kontrola výrobních procesů v průmyslu, kontrola fermentačních procesů, optimalizace spalovacích procesů, měření emisí, sledování plynů na skládkách, kontrola čistoty vyráběných plynů a další.

Modul NDIR infračerveného analyzátoru je součástí systému procesních analyzátorů *X-STREAM* od společnosti EMERSON. Systém *X-STREAM* je určen pro vícesložkovou provozní analýzu a obsahuje vedle modulu nedisperzní infračervené analýzy moduly pro ultrafialovou a viditelnou fotometrii (UV/VIS), modul tepelné vodivosti, případně další moduly jako paramagnetický a elektrochemický pro měření koncentrace kyslíku aj. (4).

Modul NDIR s označením *MULTOR* nabízí společnost SICK v rámci produktové řady *GM800*. Tento systém lze využít např. pro analýzu plynu na výstupu z fermentačního procesu, kde se nepřetržitě zjišťují koncentrace CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> (5).

NDIR analyzátor typ ZFP X společnosti Fuji Electric je určen pro měření koncentrace CO<sub>2</sub> ve sklenících, ventilačních systémech, skladovacích zařízeních apod. Měřicí rozsahy jsou 0–0,2 až 20 % obj, opakovatelnost ±0,5 % z rozsahu (6).

Vedle výše popsaných typů infračervených analyzátorů typu URAS, které jsou označovány také jako analyzátoři s pozitivní filtrací, se používají i analyzátoři s negativní filtrací a analyzátoři s interferenčními filtry; podrobnosti popisuje (1).

V posledních letech jsou k dispozici **interferenční úzkopásmové filtry**, které dovolují řešit rušení interferujících složek zařazením filtru zachycujícího okrajové části absorpčního pásu a propouštějícího jen prostřední vlnové délky absorpčního pásu. Interferenční filtry spolu s pyroelektrickými detektory umožnily výraznou miniaturizaci celé soustavy a řada výrobců dodává moduly, které těchto výhod využívají. Schéma uspořádání takového modulu ukazuje obr. 5.

Takové infračervené moduly se s výhodou využívají u přenosných přístrojů. Vnější vzhled modulů firmy Dräger je na obr. 6. Modul lze vybrat pro měření metanu, propanu a etylenu (zahrnuje typicky většinu uhlovodíků), nebo oxidu uhličitého s možností nastavení alarmu na libovolné úrovni v celém

měřicím rozsahu. Senzory Dräger mohou pracovat při teplotách od  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ve vlhké atmosféře. Provedení je nevybušné schválené v mnoha zemích. Pro měření  $\text{CO}_2$  jsou k dispozici rozsahy 0–5 % obj. s rozlišením 0,01 % obj., až 0–100 % obj. s rozlišením 0,2 % obj. (7).

Senzor *MGP261* od společnosti Vaisala (8) využívá elektricky laditelný interferometrický filtr (*Fabry-Perot interferometer filter*) vyrobený mikromechanickou technologií. Princip funkce senzoru pro měření koncentrace  $\text{CO}_2$  je patrný z obr. 7.a. IČ záření ze zdroje prochází prostorem měřicí komory, do které difunduje měřený plyn. Záření se odráží od odrazné plochy směrem k detektoru. Před detektorem je zařazen laditelný interferometrický filtr, který umožňuje měřit jednak při vlnové délce odpovídající absorpci  $\text{CO}_2$ , jednak při referenční vlnové délce, při níž se neprojeví absorpce  $\text{CO}_2$ , ale kompenzují se případné změny intenzity světelného zdroje, znečištění měřeného plynu či akumulace nečistot v optické dráze. Díky pokročilé technologii má senzor miniaturní rozměry a celé kompaktní zařízení je součástí malých sond jak ukazuje obr. 7.b. Senzor *MGP261* je určen pro měření *in-situ* při procesu zpracování bioplynu a může měřit současně koncentraci  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  v rozsahu 0–100 % obj., dále i vlhkost a teplotu.

**Analyzátory s laditelným diodovým laserem** patří k nejmodernější přístrojové technice. Jako zdroj záření využívají laditelnou laserovou diodu a podle toho mají označení TDLS (*Tunable Diode Laser Spectroscopy*).

Záření produkované laserem se čočkou soustředí do svazku, který prochází analyzovaným plynem a dopadá pak na detektor. Důležitými součástmi systému jsou elektronické obvody, které řídí laser, vyhodnocují výstupní signál z detektoru a převádí ho na výstupní signál odpovídající koncentraci měřené složky v plynné směsi.

V provozních přístrojích TDLS se obvykle pracuje s kratšími vlnovými délkami, v oblasti 1–1,5  $\mu\text{m}$ . V této oblasti se nacházejí harmonické kmitočty základních absorpčních pásů. Absorpce na těchto harmonických kmitočtech je sice výrazně nižší, ale při dostatečně dlouhé absorpční dráze dovoluje měřit i koncentrace v řádu ppb. Jako detektor prošlého záření je možno v této oblasti také použít běžnou fotodiodu. Obr. 8. ukazuje příklad malého úseku absorpčního spektra v oblasti využívané v analyzátoch s diodovým laserem.

Možnost přeladění vyzařovaného kmitočtu se využívá dvěma způsoby. Změnou teploty laserového čipu se zajišťuje, aby vrchol absorpční křivky měřené složky byl uprostřed periodicky přeladované oblasti vlnových délek. Změnou procházejícího proudu se záření přeladuje tak, aby průběh výstupního signálu detektoru obsahoval kromě absorpčního vrcholu i postranní vlnové délky neabsorbované měřenou složkou.

Příkladem analyzátoru s laditelným diodovým laserem je *Tunable Diode Laser Spectrometer TDLS8000* firmy Yokogawa (obr. 9.), který je schopen měřit řadu plynů absorbujících v blízké infračervené oblasti i v obtížných provozních podmínkách. Může měřit plyny s vysokou teplotou při vysokém tlaku, plyny korozivní, agresivní a s vysokým obsahem pevných částic. U řady aplikací se měří přímo ve výrobním nebo dopravním zařízení (*in situ*). Většinou je měření rychlé (s dobou odezvy 5 s) a bez rušivých vlivů. Analyzátor *TDLS8000* může měřit  $\text{O}_2$  a  $\text{CO}$  při spalovacích procesech, přičemž teplota v provozním zařízení může být až  $1\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , měřicí rozsah mezi 1 % a 100 %  $\text{O}_2$ , měřicí rozsah pro  $\text{CO}$  buď na úrovni stovek ppm nebo v procentech.

Tab. II. Vybrané měřicí rozsahy analyzátoru ZSS-S

Složka	Min. měřicí rozsah	Max. měřicí rozsah
$\text{CO}$	2 % obj	50 % obj
$\text{CO}_2$	2 % obj.	50 % obj.
$\text{CH}_4$	100 ppm	50 % obj.
$\text{O}_2$	4 % obj.	100 % obj.

Jiný příklad analyzátoru s diodovým laserem, který měří absorpci v blízké infračervené oblasti do 2 250 nm je přístroj ZSS-S firmy Fuji-Electric (9) – v Česku dodává Amtek, spol. s r. o., ([www.amtek.cz/cs/fuji](http://www.amtek.cz/cs/fuji)). Uspořádání analyzátoru znázorňuje obr. 10. Nabídka měřicích rozsahů analyzátoru ZSS-S je velmi široká, v tab. II. jsou uvedeny jako příklad rozsahy pro několik vybraných složek při teplotě až do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Podobné vlastnosti vykazuje i analyzátor *LDS 6* od firmy Siemens (10). Analyzátor je použitelný v různých aplikacích, umožňuje měřit jednu nebo dvě plynové komponenty přímo v procesním zařízení.

Analyzátory s diodovým laserem vykazují vysokou selektivitu a jejich snímače jsou uzpůsobeny pro provoz v drsných podmínkách prostředí (vysoké teploty, prach, agresivní atmosféra). Jsou vhodné pro měření a řízení spalovacích procesů, výrobních procesů i pro měření v ochraně životního prostředí.

## Souhrn

V příspěvku jsou popsány fotometrické analyzátory, které lze využít pro měření koncentrace plyných směsí v provezech cukrovarnického průmyslu. Stručně je vysvětlena základní funkce fotometru a podrobně jsou popsána různá uspořádání bezdisperzních infračervených analyzátorů. Dále je popsán infračervený modul s interferenčními filtry, který je využíván u přenosných přístrojů. V závěrečné části článku je vysvětlena funkce moderních analyzátorů s laditelným diodovým laserem. U každého popsaného typu fotometru jsou uvedeny příklady vybraných komerčně dostupných analyzátorů a jejich funkční vlastnosti.

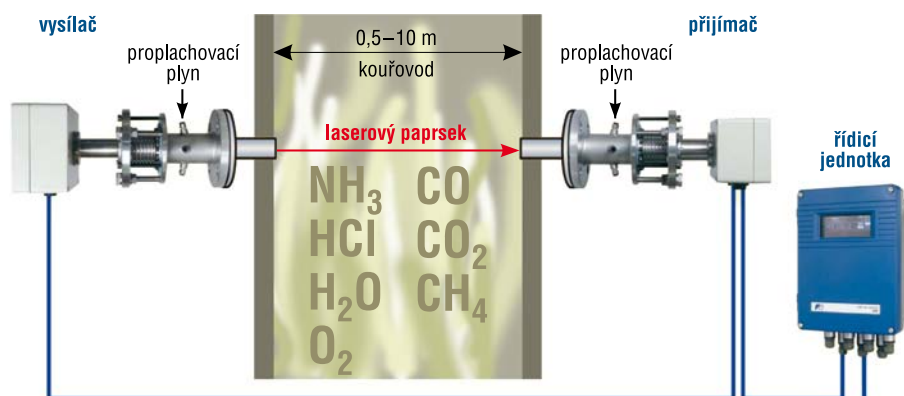
**Klíčová slova:** fotometrické analyzátory, infračervené analyzátory, analyzátory NDIR, analyzátory typu URAS, analyzátory s laditelným diodovým laserem, měření koncentrace oxidů uhlíku.

## Literatura

- BARTOVSKÝ, T.; KADLEC, K.; KADLEC, P.: *Měření složení*. In KADLEC, K.; KMÍNEK, M.; KADLEC, P. (EDIT.) ET AL.: *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů*. Ostrava: Key Publishing, 2017, s. 433–446.
- Kontinuální analýza plynů s analyzátory ABB. *Automa*, 2015 (5), s. 40–41.
- EasyLine EL3060 Series*. Katalog firmy ABB, [on line] <https://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/continuous-gas-analyzers/advance-optima-and-easyline-series/el3060>, cit. leden 2019.
- ROSEMOUNT Analytical: *Process Gas Analysis Solutions*. March 2013. [on line] [www.emerson.com/documents/automation/flyer-process-gas-analyzer-solutions-rosemount-en-70322.pdf](http://www.emerson.com/documents/automation/flyer-process-gas-analyzer-solutions-rosemount-en-70322.pdf), cit. leden 2019.



Obr. 10. Uspořádání analyzátoru s laserovou diodou, typ ZSS-S firmy Fuji-Electric – upraveno podle (9)



### Kadlec K., Bartovský T.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Composition Measurement of Gaseous Mixtures (Part 2)

The paper describes photometric analyzers that can be used for the measurement of gaseous mixtures concentration in sugar factories. The basic functions of a photometer are briefly explained. Various configurations of non-dispersive infrared analyzers are described in detail. An infrared module with interference filters that is used in portable devices is also described. The final part of the paper explains the function of modern analyzers with tunable diode laser. Examples of selected commercially available analyzers and their functional properties are

5. *Analýza plynu na výstupu z fermentačního procesu*. SICK, [on line] [www.sick.com/cz/cs/odvetvi/odpad-a-recyklace/bioplnovanostance/fermentace/analiza-plynu-na-vystupu-z-fermentacniho-procesu/c/p371243](http://www.sick.com/cz/cs/odvetvi/odpad-a-recyklace/bioplnovanostance/fermentace/analiza-plynu-na-vystupu-z-fermentacniho-procesu/c/p371243), cit. leden 2019.
6. *NDIR CO<sub>2</sub> Controller*. Fuji Electric, [on line] [www.fujielectric.com/products/instruments/products/anlz\\_gas/ZFP9.html](http://www.fujielectric.com/products/instruments/products/anlz_gas/ZFP9.html), cit. leden 2019.
7. *DrägerSensor & Portable Instruments Handbook*. Dräger Safety AG & Co. KGaA Lübeck, Germany, 2016.
8. *MGP261 Multigas Probe*. [on line] [www.vaisala.com/sites/default/files/documents/MGP261%20Datasheet%20in%20English%20B211728EN.pdf](http://www.vaisala.com/sites/default/files/documents/MGP261%20Datasheet%20in%20English%20B211728EN.pdf), cit. leden 2019.
9. *Laser Gas Analyzer ZSS* [on line] [www.fujielectric.com/products/instruments/products/anlz\\_gas/ZSS.html](http://www.fujielectric.com/products/instruments/products/anlz_gas/ZSS.html), cit. leden 2019.
10. *Continuous Gas Analyzer, In-situ*. Katalog firmy Siemens AG, 2011.

presented for each type of photometer whose function is described in the paper.

**Key words:** photometric analyzers, infrared analyzers, NDIR analyzers, URAS type analyzers, tunable diode laser spectrometers, measurement of carbon oxides.

#### Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Karel Kadlec, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, e-mail: [karel.kadlec@vscht.cz](mailto:karel.kadlec@vscht.cz)

## Úchvatný svět Brendana Jamisona z kostek cukru

BRENDAN JAMISON'S BREATHTAKING WORLD OF SUGAR CUBES

*Postavit něco z kostek cukru zkusil snad každý. Brendan Jamison, čtyřicetiletý umělec původem z Irska, však dokázal z tohoto netradičního materiálu vytvořit díla, která složitostí konstrukce, rozměry či naopak propracovaností detailů vyvolávají údiv diváků po celém světě.*

