

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

27 005

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G01N 21/62 (2006.01)

G01N 21/27 (2006.01)

G01N 21/63 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-28555**

(22) Přihlášeno: **30.09.2013**

(47) Zapsáno: **10.06.2014**

(73) Majitel:
Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální
fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Praha,
CZ
Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s.,
Praha, CZ
Centec automatika, spol. s.r.o., Praha, CZ

(72) Původce:
doc. RNDr. Juraj Dian, CSc., Praha - Modřany, CZ
RNDr. Miroslav Dienstbier, Praha, CZ
Ing. Jiří Flégl, Praha, CZ
Lukáš Adam, Praha - Řepy, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Václav Kratochvíl, Husníková 2086/22, 158 00
Praha 5

(54) Název užitého vzoru:

**Optický senzorový modul pro detekci
chemických látek v plynné fázi, zejména
diacetylu**

CZ 27005 U1

Optický senzorový modul pro detekci chemických látek v plynné fázi, zejména diacetylu

Oblast techniky

Technické řešení se týká konstrukce optického senzorového modulu pro sledování přítomnosti chemických látek v plynné fázi pomocí změn fotoluminiscence citlivého detekčního prvku. Cílem řešení je detekce diacetylu v plynné fázi, senzorový modul lze využít i pro detekci jiných chemických látek v plynné fázi. Řešení optimalizuje konstrukci měřicí komory, způsob optického buzení fotoluminiscenčního signálu detekčního prvku a sběr generovaného fotoluminiscenčního signálu z povrchu s ohledem na potlačení detekce rozptýleného budicího záření, minimalizaci interference elektrických signálů budících světelných zdrojů a signálů z optických přijímačů - fotodiod. Řešení bere v úvahu teplotní závislost senzorové odezvy citlivého fotoluminiscenčního prvku, možnost jeho snadné výměny, jakož i uspořádání více modulů do senzorového pole nezbytného pro detekci sledované látky ve směsi interferentů.

Dosavadní stav techniky

V současnosti se pro stanovení obsahu diacetylu využívají zejména metody plynové a kapalinové chromatografie, absorpční a fluorescenční spektrofotometrie a optoakustické spektroskopie.

Při chromatografické detekci, klasické nebo GC/MS verze, prochází plynná fáze po nástřiku do plynového chromatografu chromatografickou kolonou, kde je separována na jednotlivé složky a její přítomnost v nosném plynu je na výstupu detegována vhodným detektorem, například elektronového záhytu či plamenoionizačním. Kalibraci pomocí standardů lze z elučních časů přiřadit jednotlivé píky a ze srovnání výšky nebo plochy příslušných elučních křivek určit koncentraci komponent. Specializovanými plynovými chromatografy jsou i tzv. elektronické nosy. Obdobný proces nastává v kapalinovém chromatografu, kdy se deteguje sledovaná látka v toku příslušného rozpouštědla – mobilní fázi.

Spektrofotometrické stanovení se obvykle provádí rovněž v kapalně fázi a je založeno na reakci detekované látky – diacetylu – s příslušným činidlem, například s o-fenylendiaminem, a sledování změn absorpance v důsledku barevné reakce charakterizující množství vzniklých derivátů - například přítomnost chinoxalinu se měří spektrofotometricky při vlnové délce 335 nm. Obdobně se při fluorescenční detekci využívá reakci rozpuštěného diacetylu s činidly jako 2,3 diaminonaftalen, rhodamin B hydrazid, isoniazid nebo zirkoniové soli a sleduje se intenzita fluorescence vzniklých komplexů.

Další postupy používané pro detekci diacetylu rozpuštěného v kapalině jsou zejména:

a/ biosenzor využívající stanovení diacetylu enzymatickou redukcí diacetyl reduktázou. V průběhu enzymatické reakce se mění koncentrace NADPH, pomocí které se určuje koncentrace diacetylu. Koncentrace NADPH se určuje amperometricky nebo spektrofotometricky. Senzorová část detekčního zařízení je schopna pracovat cca 45 dní a poskytne 30 analýz s chybou kolem 5 až 14%.

b/ voltametrické stanovení využívající stanovení produktu reakce diacetylu a o-fenylendiaminu. Výsledný produkt – 2,3-dimethylchinoxalin – se stanoví adsorpční stripping voltametrií využitím upravené elektrochemické cely.

Diacetyl v plynné fázi vykazuje vlastní fluorescenci a fosforescenci ve viditelné oblasti. S ohledem na intenzitu emitovaného záření při běžných koncentracích diacetylu v plynné fázi se však měření těchto veličin pro jeho detekci v praxi nevyužívají.

Pro detekci diacetylu v plynné fázi lze využít optoakustické detekce, kdy je plyn uzavřený v měřicí komoře osvětlován periodicky modulovaným budicím zářením o vlnové délce charakteristické pro absorpci molekul plynu - nejčastěji v infračervené oblasti. V důsledku termálních relaxací dochází k termální expanzi plynu na frekvenci modulace budicího záření a takto vzniklé zvukové vlnění je detegováno obvykle vestavěným citlivým mikrofonom.

Nevýhodou všech výše uvedených postupů je buď materiálová a časová náročnost předpřípravy vzorků, technická složitost a tím vysoká cena použité přístrojové techniky a ve většině případů potřeba školené obsluhy. Tyto faktory pak přispívají k vysoké ceně zařízení pro provádění analýz.

5 Podstata technického řešení

Podstatou technického řešení dle předkládaného užitého vzoru je sledování fotoluminiscence vyzařované z povrchu citlivého aktivního detekčního prvku umístěného v uzavřeném prostoru měřicí komory sensorového modulu. Povrch detekčního prvku přichází do styku s plynným diacetylem, který v důsledku interakce s povrchovou strukturou detekčního prvku mění intenzitu jím vyzařované luminiscence. Jako detekčního prvku je použito destičky na bázi porézního křemíku. Při interakci s diacetylem v plynné fázi dochází k tzv. zhášení luminiscence – tj. ke snížení intenzity záření emitovaného z povrchu.

Jako zdroje excitačního záření pro buzení luminiscence je použita běžná komerčně dostupná výkonná svítící LED či laserová dioda vhodného typu s malou rozbíhavostí svazku - do 17° , která emituje záření z blízké UV oblasti, tj. 360 až 400 nm. LED dioda je napájena z externího stabilizovaného stejnosměrného elektrického zdroje.

Záření emitované z povrchu citlivého detekčního prvku je vedeno svazkovým světlovodem k opto-elektrickému měniči – velkoplošné křemíkové fotodiodě případně citlivému fotonásobiči umístěnému v bloku vyhodnocovací elektroniky mimo těleso modulu senzoru. Použitím svazkového světlovodu, který prochází hermeticky utěsněnou stěnou modulu, je minimalizována možná interference mezi elektrickými signály obvodů napájení budící světelné diody a obvodů detekčních prvků luminiscenčního záření.

Pro potlačení vlivu excitačního záření rozptýleného v měřicí komoře, které proniklo do světlovodu a může být detegováno optickým přijímačem jako rušivý signál spolu s luminiscencí, se použije barevný hranový optický filtr, který propouští maximum luminiscenčního záření a potlačuje záření excitační. Tento filtr lze umístit na libovolné straně sběrného světlovodu.

Minimalizaci podílu excitačního záření ve sběrném světlovodu zajišťuje i vzájemné geometrické uspořádání budícího optického svazku vůči detektoru a povrchu detekčního sensorového prvku, kdy světelná či laserová dioda je zabudována ve stěně sensorového modulu tak, že její záření dopadá na povrch detekčního prvku pod úhlem blízkým 45° . Reflektovaná část budícího záření se zrcadlově odráží k protější stěně, kde lze rovněž realizovat pro jeho zachycení účinnou optickou past, a nevstupuje přímo do světlovodu, který díky malé numerické apertuře optických vláken sbírá luminiscenční záření, které je emitováno z povrchu detekčního prvku všesměrově do polo-prostoru. Difuzní část reflektovaného budícího záření je při cestě do fotodetektoru potlačena barevným optickým filtrem.

Těleso sensorového modulu je zhotoveno z nerezové oceli. Tento materiál – ve srovnání s plasty nebo jinými kovy – vykazuje minimální adsorpci diacetylu na stěnách modulu a současně zajišťuje rovnoměrné rozdělení teploty v tělese modulu při jeho teplotě.

Stabilní teplotu modulu, která je nezbytná s ohledem na teplotní závislost kvantového výtěžku luminiscence u detekčního prvku, lze realizovat např. s využitím topného elementu a teplotního čidla připevněných k vnějšímu plášti modulu. S jejich využitím se pomocí zpětnovazebního řídicího prvku udržuje teplota modulu na hodnotě o min 10°C nad teplotou okolí s přesností na $\pm 1^\circ\text{C}$ tak, aby se zamezilo případné kondenzaci diacetylu na stěnách modulu. Současně se eliminuje vliv teplotní závislosti luminiscence citlivého sensorového detekčního prvku.

Senzorový prvek tvořený destičkou z porézního křemíku je umístěn v zahlučení ve válcovém nosiči – pístu, pod přitlačným závitovým kroužkem, který jednak tuto destičku udržuje v konstantní poloze a jednak na ní vymezuje aktivní plochu, která je osvětlována excitačním zářením a z níž se snímá emitované záření luminiscenční. Umístění sensorového prvku a způsob jeho uchycení zajišťují, že sensorový prvek lze jednoduše vyměnit při zachování jeho polohy

v měřicí komoře, což je důležité pro zachování konstantních parametrů geometrie budícího záření a sběru záření luminiscenčního při výměně detekčních prvků. Sensorové detekční prvky v průběhu používání podléhají postupné degradaci v procesu detekce a je třeba počítat s jejich pravidelnou výměnou.

- 5 Válcový nosič se do tělesa sensorového modulu zasouvá či zašroubovává a vnitřní prostor modulu je hermeticky utěsněn od okolního prostředí pomocí tzv. „O-kroužků“ z vhodného materiálu. O-kroužky jsou buď navlečeny na tělese nosiče, nebo jsou sevřeny mezi jeho základnou a tělesem modulu.

- 10 Pro získání kvantitativní informace o koncentraci diacetylu ve směsi s dalšími plyny, které mohou rovněž reagovat s povrchem sensorového detekčního prvku a vyvolávat tak nežádoucí interference v měřené signálové odezvě, je nezbytné použít několik jednotlivých sensorových modulů a vytvořit tak sensorové pole. Zařízení může pracovat jak v dávkovém tak průtokovém režimu. V jednotlivých modulech se pak použijí sensorové citlivé detekční prvky, které poskytují odlišné odezvy na jednotlivé plynné složky. Tyto detekční prvky musí mít zaveden do procesu detekce
15 nejčastěji chemický systém vykazující molekulární rozpoznávání. Tento se realizuje vhodnou chemickou modifikací nebo imobilizací povrchu citlivého detekčního prvku z porézního křemíku.

- Moduly v sensorovém poli mohou být zařazeny v paralelním nebo sériovém uspořádání a to buď v provedení, kdy jsou jednotlivé moduly vzájemně propojeny vhodnými plynotěsnými propojkami nebo jsou moduly vytvořeny v jednom kompaktním tělese a jsou navzájem spojeny otvory.
20 Příklady obou provedení jsou uvedeny níže.

Objasnění obrázků na výkresech

- 25 Sensorový modul pro fotoluminiscenční detekci diacetylu a jiných chemických látek v plynné fázi podle tohoto technického řešení bude podrobněji popsán na konkrétním příkladu provedení s pomocí přiložených výkresů, kde na obr. 1 je znázorněn v nárysu v řezu, na obr. 2 v bokorysu v částečném řezu, na obr. 3 v půdorysu a na obr. 4 v axonometrickém pohledu příkladný sensorový modul pro propojení do sensorového pole pomocí přírub. Na obr. 5 je znázorněno v pohledu shora, z boku a zdola a na obr. 6 v axonometrickém pohledu kompaktní sériové uspořádání čtyř sensorových modulů – sériového sensorového pole - v jediném kompaktním tělese. Na obr. 7 je
30 v axonometrickém pohledu znázorněn držák sensorových prvků.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1.

- Příkladný jednotlivý sensorový modul pro detekci chemických látek v plynné fázi, konkrétně pro detekci diacetylu je na obr. 1 až obr. 4. Modul je vyroben z nerezové oceli. Sestává se z vlastního
35 tělesa 1, ve kterém je umístěn pohyblivý píst 2. Na konci pístu 2 je umístěn fotoluminiscující sensorový prvek 3. Polohu pístu 2 v tělese 1 modulu lze nastavit pomocí šroubu 4 jednak v rozebraném, jednak složeném stavu. Těsnost aparatury zabezpečují O-kroužky 5. Světelná nebo laserová dioda je umístěna v předvrtaném otvoru 6, budící světlo dopadá pod úhlem cca 45° na sensorový prvek 3 a odráží se do optické pasti 7, kterou lze využít i pro vizuální kontrolu. Vybu-
40 zené fotoluminiscenční záření je sbíráno svazkovým světlovodem - není znázorněn na obrázku, jehož konec je zaveden do měřicí komory přes hermeticky utěsněný SMA konektor 8. Teplotní stabilitu sensorového modulu zabezpečuje topné těleso umístěné na tělese 1 modulu a řízené pomocí teplotního čidla 9 umístěného v otvoru. Moduly se vzájemně propojují do sestavy sensorového pole prostřednictvím přírub 10.

45 Příklad 2

Příkladné kompaktní těleso se čtyřmi sensorovými moduly v sériovém uspořádání – sensorové pole – je zachyceno na obr. 5 až 7. Sensorové pole je vyrobeno z nerezové oceli. Sestává z vlastního tělesa 11 sensorového pole, které obsahuje čtyři sensorové moduly. Citlivé detekční

senzorové prvky 12 jsou umístěny v nepohyblivém držáku 13, který se upevní do tělesa 11 senzorového pole šroubováním. Těsnost aparatury zabezpečují O-kroužky, umístěné ve vybrání. Citlivý detekční prvek 12 je buzen světelnou nebo laserovou diodou, umístěnou v předvrtaném otvoru 15. Geometrie uspořádání je optimalizována tak, že světelný paprsek dopadá pod úhlem cca 45° na střed citlivého detekčního prvku 13. Detekční citlivý prvek 13 je upevněn v držáku 13 pomocí fixačního členu 16. Vybuzené fotoluminiscenční záření je sbíráno světlovodem, umístěným nad vzorkem a upevněným v SMA konektoru v horní části tělesa senzorového modulu 17. Teplotní stabilitu senzorového modulu 17 zabezpečuje topné těleso umístěné na tělese modulu a řízené pomocí teplotního čidla umístěného v otvoru 18. Výhodou tohoto kompaktního provedení je menší vnitřní objem senzorového pole ve srovnání se senzorovým polem složeným s jednotlivých senzorových modulů podle příkladu 1.

Průmyslová využitelnost

Senzorový modul podle tohoto technického řešení nalezne využití pro kontinuální detekci přítomnosti diacetylu případně jiných organických látek v plynné fázi všude tam, kde je třeba průběžně kontrolovat jejich koncentraci – např. v potravinářství pro diacetyl při výrobě umělých máslových příchutí. Moduly lze využít pro konstrukci senzorových polí a detegovat tak přítomnost diacetylu, případně jiné organické látky, i ve směsi s dalšími plyny. Jako příklad použití navrhovaného řešení je určování koncentrace diacetylu vznikajícího v průběhu hlavního kvašení při výrobě piva.

20

NÁROKY NA OCHRANU

1. Optický senzorový modul pro detekci chemických látek v plynné fázi, zejména diacetylu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že je tvořen tělesem (1) opatřeným měřicí komorou, ve které je umístěn aktivní senzorový prvek (3) tvořený destičkou z porézního křemíku a opatřenou zařízením pro sledování změn luminiscence vyzařované z povrchu aktivního senzorového prvku (3) pro detekci přítomnosti dané látky.

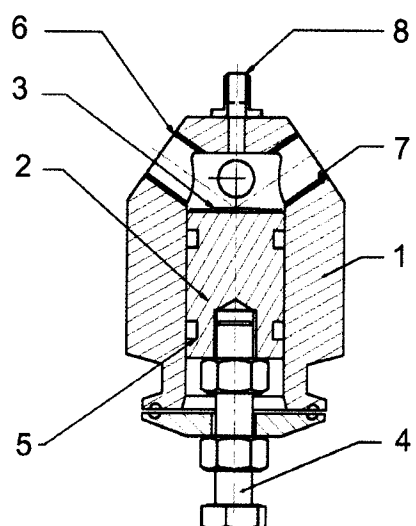
2. Optický senzorový modul podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že je tvořen tělesem (1) s hermeticky uzavřenou měřicí komorou, ve kterém je umístěn pohyblivý píst (2), na jehož konci je umístěn fotoluminiscující senzorový prvek (3), na jedné straně tělesa (1) je v otvoru (6) pod úhlem 40 až 55° k ose pístu (2) umístěn zdroj excitačního záření, jehož budící světlo je směřováno na senzorový prvek (3) a na protilehlé straně tělesa (1) je optická past (7) pro budící světlo odražené od senzorového prvku (3) a v horní části tělesa (1) je připojen svazkový světlovod pro sbírání vybuzeného fotoluminiscenčního záření, přičemž senzorový prvek (3) je vždy ve stejné poloze v komoře vůči zdroji optického záření a sběrnému optickému světlovodu.

3. Optický senzorový modul podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zdrojem excitačního záření je LED a/nebo laserová dioda s rozbíhavostí svazku do 17° emitující záření z blízké UV oblasti 360 až 400 nm, která je napájena z externího stabilizovaného stejnosměrného elektrického zdroje a pro sběr luminiscenčního záření z povrchu senzorového prvku a jeho přenosu k opto-elektrickému měniči signálu je použito svazkového světlovodu, který je na jedné své straně opatřený barevným hranovým optickým filtrem pro umožnění průchodu luminiscenčního záření a potlačení excitačního záření.

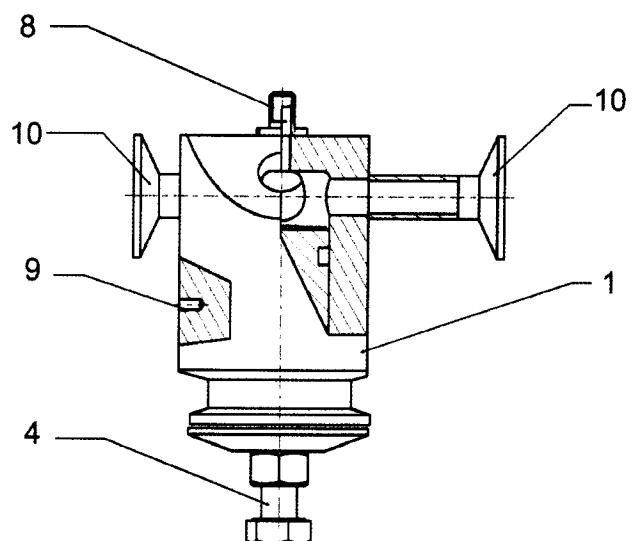
4. Optický senzorový modul podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že osa svazkového světlovodu je kolmá k rovině povrchu senzorového prvku (3) a konec světlovodu je v takové vzdálenosti od povrchu senzorového prvku (3), že jeho numerická apertura odpovídá vzdálenosti senzorového vzorku (3) a sběrné ploše fotoluminiscenční stopy.

5. Optický senzorový modul podle kteréhokoli z předchozích nároků, **v y z n a ě u j í c í s e t ě m**, že těleso (1) modulu je opatřeno topným tělesem s teplotním čidlem (9) pro stabilizaci teploty tělesa (1) modulu k eliminaci vlivu teplotní závislosti kvantového výtěžku luminiscence senzorového prvku (3).

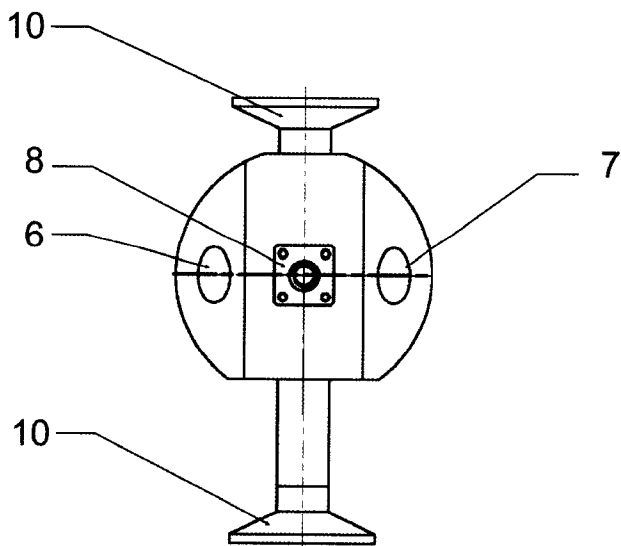
Obr. 1



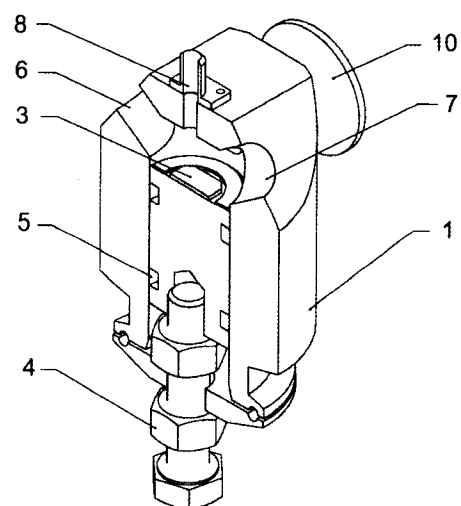
Obr. 2



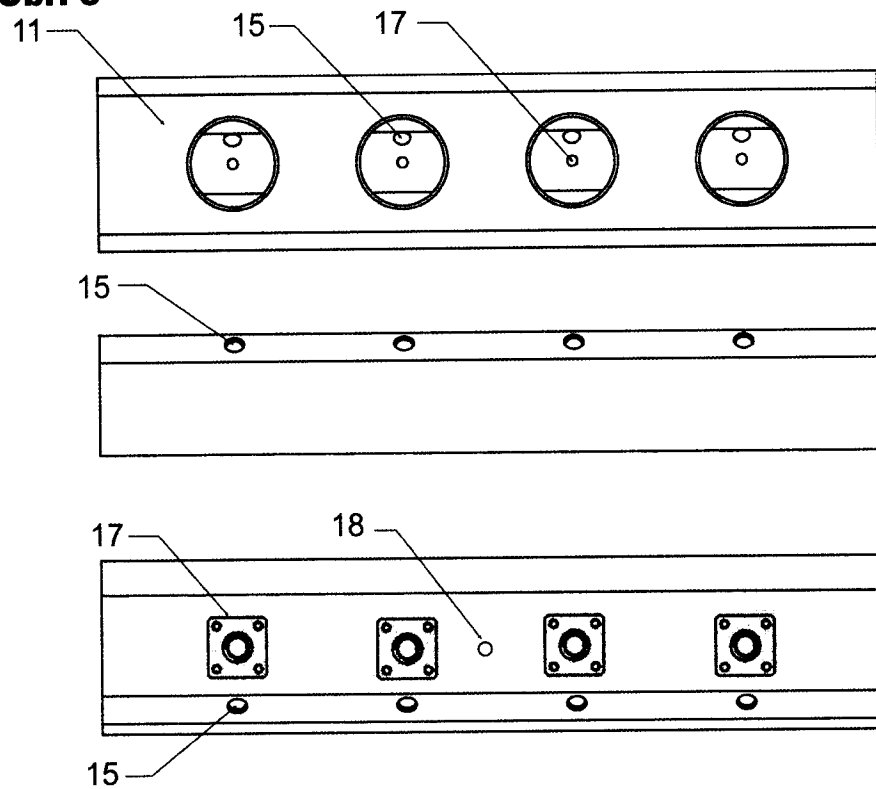
Obr. 3



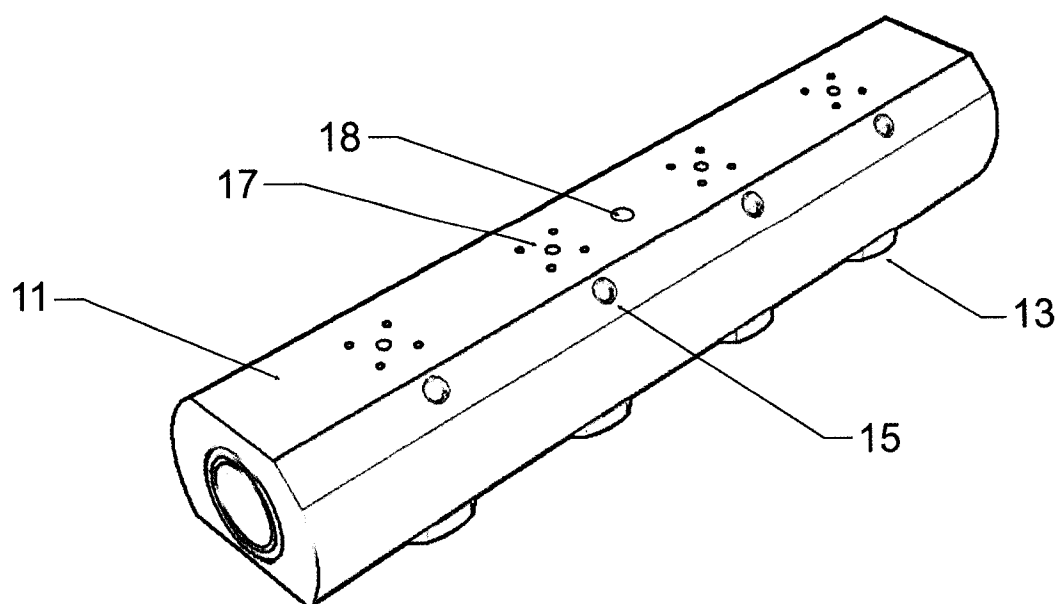
Obr. 4



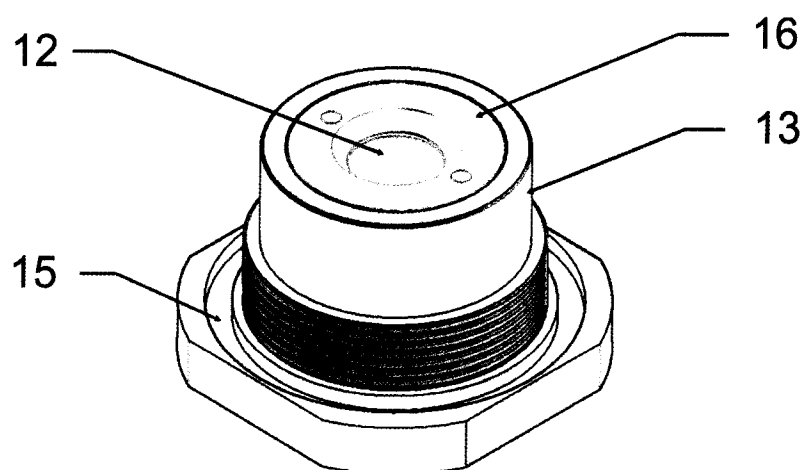
Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7



Konec dokumentu
