

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

**Ověření PID detektorů pro měření benzenu, diethyletheru a
ethylacetátu**

Jiří Daněk

Bakalářská práce

2012

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Daněk**
Osobní číslo: **C08672**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Ověření PID detektorů pro měření benzenu,
diethyletheru a ethylacetátu**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte literární rešerši zaměřenou na těkavé látky a jejich rozdělení. Popište ionizační detektory, princip a jejich využití.
2. V experimentální části se zaměřte na ověření správnosti korekčních faktorů u PID. Provedte simulaci měření v reálném prostředí.
3. Závěry kriticky zhodnoťte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Karel Ventura, CSc.

Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Petra Bajerová, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

20. února 2012

Termín odevzdání bakalářské práce:

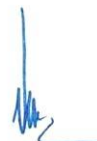
22. června 2012



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2012

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 20. 6. 2012

Jiří Daněk

Anotace

DANĚK, Jiří. *Ověření PID detektorů pro měření benzenu, diethyletheru a ethylacetátu*. Pardubice, 2012. 61 s. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

Tato práce se zabývá měřením těkavých organických látek ionizačními detektory, zmapováním technických charakteristik těchto detektorů a jejich následným zhodnocením z pohledu měření těkavých organických látek. Experimentální část práce se zabývá simulací měření těkavých organických látek v reálných podmínkách fotoionizačními detektory. Naměřené hodnoty koncentrací testovaných vzorků vybraných těkavých látek jsou zpětně ověřeny za pomoci plynového chromatografu s hmotnostním detektorem. Všechny hodnoty byly následně statisticky zpracovány a vyhodnoceny.

Klíčová slova

Těkavé organické látky, ionizační detektor, fotoionizační detektor, plynová chromatografie.

Anotation

Daněk, Jiří. Verification of the PID detectors for measuring of benzene, diethylether and ethyl acetate. Pardubice, 2012. 61 p. Bachelor thesis. University of Pardubice.

This thesis deals with the measurement of volatile organic compounds ionization detectors. Mapping the technical characteristics of these detectors and their subsequent valuation in terms of measurement of volatile organic compounds. The experimental part deals with simulation measurements of volatile organic compounds in real terms photo ionization detectors. The measured concentrations of tested samples of selected volatile compounds are re-verified using a gas chromatograph mass spectrometer. All values subsequently processed and statistically evaluated.

Keywords

Volatile organic compounds, ionization detector, photo ionization detector, gas chromatography.

Obsah

ANOTACE	5
KLÍČOVÁ SLOVA	5
ANOTATION	6
KEYWORDS	6
SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A SLOVNÍCH VÝRAZŮ	9
1 ÚVOD	10
2 TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY (VOC)	11
2.1 DEFINICE VOC	11
2.2 VÝSKYT VOC	12
2.3 VLASTNOSTI VOC	12
3 IONIZAČNÍ DETEKTORY	14
3.1 PLAMENOVÝ IONIZAČNÍ DETEKTOR (FID)	14
3.1.1 Princip FID	14
3.1.2 Výkonnostní charakteristiky FID	18
3.1.3 Charakteristika FID a použití	19
3.2 PLAMENOVÝ IONIZAČNÍ DETEKTOR SE SOLÍ ALKALICKÉHO KOVU (AFID)	19
3.2.1 Princip AFID	20
3.2.2 Použití AFID	21
3.3 IONIZAČNÍ DETEKTORY SE ZDROJEM JADERNÉHO ZÁŘENÍ	21
3.3.1 Princip argonového a heliového ionizačního detektoru	22
3.3.2 Ionizační detektor elektronového zachytu (ECD)	24
3.3.3 Průřezový ionizační detektor	26
3.4 TERMOIONIZAČNÍ DETEKTOR TID	28
3.4.1 Provozní zásady a proměnné	29
3.4.1.1 Mechanismus	29
3.4.1.2 Průtok proudu a teplo	29
3.4.1.3 Výkonnostní charakteristiky TID	30
3.4.1.4 Další důležité informace	31
3.5 FOTOIONIZAČNÍ DETEKTOR PID	31
3.5.1 Princip fotoionizace	31
3.5.2 Detekovatelné látky	33
3.5.3 Vlastnosti PID detektoru	34
3.5.3.1 Moderní konstrukce PID lampy	34
3.5.3.2 MultiRAE Plus	35
3.5.3.3 Gas Alert Micro 5 PID	36

3.5.4	<i>Konstrukční provedení PID detektoru</i>	36
3.5.4.1	Senzor s axiálním průtokem	36
3.5.4.2	Senzor „2-D“ (dvourozměrný senzor)	37
3.5.4.3	Senzor „3-D“ (trojrozměrný senzor)	37
3.5.5	<i>Kalibrace přístroje</i>	38
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
4.1	TESTOVANÉ LÁTKY	39
4.1.1	<i>Benzen</i>	39
4.1.1.1	Fyzikální a chemické vlastnosti	39
4.1.1.2	Reaktivita	40
4.1.1.3	Účinky na lidský organismus	40
4.1.1.4	Hygienické limity	40
4.1.2	<i>Diethylether</i>	41
4.1.2.1	Fyzikální a chemické vlastnosti	41
4.1.2.2	Reaktivita	41
4.1.2.3	Účinky na lidský organismus	41
4.1.2.4	Hygienické limity	41
4.1.3	<i>Ethylacetát</i>	42
4.1.3.1	Fyzikální a chemické vlastnosti	42
4.1.3.2	Reaktivita	42
4.1.3.3	Účinky na lidský organismus	42
4.1.3.4	Hygienické limity	42
4.2	POSTUP	43
4.2.1	<i>GC/MS analýza</i>	44
4.2.1.1	Přístrojové vybavení	44
4.2.1.2	Podmínky	44
4.2.1.3	Příprava standardních vzorků (GC/MS)	45
4.2.1.4	Měření zkoušených vzorků	46
4.2.2	<i>Měření testovaných vzorků PID senzory</i>	49
4.2.2.1	Postup měření PID senzory	49
4.2.3	<i>Diskuze výsledků měření</i>	52
4.2.3.1	Vyhodnocení chyby měření PID senzory	52
4.2.3.2	Vyjádření absolutní a relativní chyby měření PID senzory oproti GS/MS analýze	54
4.2.3.3	Vyhodnocení přesnosti korekčních faktorů	55
4.2.3.4	Vliv kalibrace PID senzoru	56
5	ZÁVĚR	58
	SEZNAM LITERATURY	60

Seznam symbolů, zkratek a slovních výrazů

AFID	Plamenový ionizační detektor se solí alkalického kovu
ECD	Ionizační detektor elektronového záchytu
ECN	Efektivní uhlíkové číslo
FID	Plamenový ionizační detektor
GC/MS	Plynový chromatograf ve spojení s hmotnostním detektorem
HDID	Heliový detektor s ionizací elektrickým výbojem
HID	Heliový ionizační detektor
I	Elektrický proud
KF	Korekční faktor
NPD	Dusík-fosforový detektor
NPK-P	Nejvyšší přípustná koncentrace chemických látek v pracovním prostředí
PEL	Přípustný expoziční limit
PID	Fotoionizační detektor
ppm	Parts per milion (1% = 10000 ppm)
R	Elektrický odpor
SIM	Selektivní záznam jednoho nebo více iontů
TID	Termoionizační detektor
VOC (TOL)	Těkavé organické látky

1 Úvod

Těkavé organické látky (VOC) jsou přirozenou součástí mnoha průmyslových výrob. Tyto látky s sebou nesou velkou řadu rizik pro životní prostředí. Pro živé organismy jsou některé velice nebezpečné svou vysokou toxicitou a karcinogenitou. Mezi další nebezpečné vlastnosti patří jejich těkavost, která napomáhá jejich sklonu k velké výbušnosti a hořlavosti. Proto se moderní společnost snaží o zabránění úniků do životního prostředí.

Pokud již k nějakému uniknu dojde, je nutné správně vyhodnotit rizika, která jsou s touto situací spojená. Proto je zapotřebí stanovit spolehlivou metodu, která dokáže s vysokou přesností detekovat VOC v zasaženém prostoru.

Na trhu je dnes mnoho detekčních přístrojů, které dokážou analyzovat těkavé organické látky. Tato práce se zaměřuje na užší skupinu detektorů, které pracují na principu ionizace částic detekované látky. Ani z této užší skupiny detektorů není jednoduché vybrat ten nejvhodnější pro stanovení VOC. Podmínky výskytu těchto látek jsou různé a použitelnost tohoto typu detektorů v daných podmínkách není vždy stejná. Jednotlivé detektory se liší svou odezvou na VOC, lineárním rozsahem a detekčním limitem. Použití detekčních přístrojů právě s těmito ionizačními senzory může odlišovat jejich velikost, robustnost, ovladatelnost a degradace stanovovaného vzorku. Proto není možné všechny detektory použít v terénních podmínkách, ale některé jen v analytické laboratoři.

2 Těkavé organické látky (VOC)

2.1 Definice VOC

Podle zákona o ochraně ovzduší se rozumí „těkavou organickou látkou (VOC) jakákoli organická sloučenina nebo směs organických sloučenin, s výjimkou methanu, jejíž počáteční bod varu je menší nebo roven 250 °C, při normálním atmosférickém tlaku 101,3 kPa," [1]. To znamená, že jsou to takové látky, které se za běžných podmínek snadno vypařují (těkají). Tímto způsobem snadno unikají do ovzduší.

Vyhláška 337/2010 Sb., o emisních limitech a dalších podmínkách provozu ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší emitujících a užívajících těkavé organické látky a o způsobu nakládání s výrobky obsahujícími těkavé organické látky, dělí VOC na:

- a) těkavé organické látky, které jsou klasifikovány jako látky karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci a jimž jsou přiřazeny standardní věty o nebezpečnosti H340, H350, H350i, H360D, nebo H360F, s výjimkou benzínu,
- b) těkavé organické látky, které jsou klasifikovány jako látky karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci a jimž jsou přiřazeny věty označující specifickou rizikovost R45, R46, R49, R60 nebo R61, s výjimkou benzínu,
- c) halogenované těkavé organické látky, jimž jsou přiřazeny standardní věty o nebezpečnosti H341 nebo H351,
- d) halogenované těkavé organické látky, jimž jsou přiřazeny věty označující specifickou rizikovost R40 nebo R68,
- e) benzín a těkavé organické látky, které nespádají pod písmena a) až d).

§ 5 této vyhlášky upravuje emisní limity a plán snížení emisí těkavých organických látek [2]. V Nařízení vlády č.361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, jsou v příloze 2 uvedeny chemické látky, jejich hygienické limity a postup při jejich stanovení. Hygienické limity jsou definovány takto:

- a) *přípustné expoziční limity (PEL)* je vyvážená průměrná koncentrace plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší, jimiž mohou být vystaveni zaměstnanci při osmihodinové pracovní době, aniž by došlo, i při celoživotním expozici, k poškození zdraví,

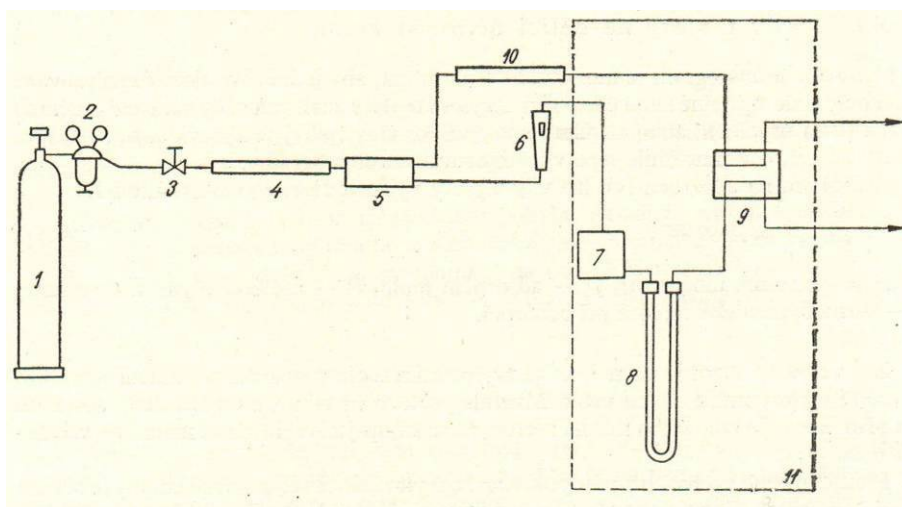
b) *nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek v pracovním ovzduší (NPK-P)* jsou koncentrace látek, kterým nesmí být zaměstnanec v žádném časovém úseku pracovní doby vystaven [3].

2.2 Výskyt VOC

Těkavé organické látky se přirozeně vyskytují v životním prostředí. Jsou to látky patřící do skupiny terpenů, např. mentol, kafr, vonné látky obsažené v ovoci a koření. Častěji jsou VOC produktem mnoha chemických výrob, jako např. ředidla a rozpouštědla používaná v barvách, lacích a lepidlech. Dále se vyskytují v osvěžovačích vzduchu, deodorantech, čistících a odmašťovacích prostředcích a pesticidech.

2.3 Vlastnosti VOC

Mnohé s těchto látek jsou vysoce hořlavé, toxické a některé i karcinogenní. Tyto účinky byly důvodem stanovení závazných národních emisních stropů. Strop pro VOC byl v roce 2010 stanoven na hodnotu 220 kt za rok [4].



Obrázek 1 - Schéma plynového chromatografu

1-tlakové láhev, 2-finimetr, 3 - redukční ventil, 4,10 - kapiláry, 5-vysoušecí trubice, 6-rotametr, 7-dávkovací zařízení, 8-chromatografická kolona, 9-čidlo, 11-termostat

Z důvodu sledování emisí těchto těkavých látek je nutné nějakým vhodným způsobem analyzovat a detekovat jejich množství v životním prostředí. Pro jejich analýzu je bezesporu nejvhodnější metoda plynové chromatografie (GC). Tato separační metoda je založena na rozdílu v distribuci látek mezi dvěma nemísitelnými fázemi. Mobilní fází je u této metody nosný plyn pohybující se skrz nebo podél stacionární fáze, která je umístěna

v koloně. Je nutné, aby látky analyzované tímto mechanismem bylo možné převést do plynné fáze za použitých teplot. A právě tuto důležitou vlastnost mají těkavé organické látky. Moderní chromatografy se skládají z dávkovacího zařízení, chromatografické kolony umístěné v termostatu, detektoru a systému na zpracování dat (obr. 1). A právě použitý detektor v chromatografu rozhoduje o tom, jestli je přístroj schopen detekovat těkavé organické látky. Spektrum používaných detektorů v plynové chromatografii je velmi široké. Tato práce se zaměřuje na užší oblast tzv. ionizačních detektorů.

3 Ionizační detektory

Princip ionizačních detektorů je založen na vedení elektřiny v plynech. Základní částí detektorů je izolovaná nádoba, kterou proudí plyn přes dvě kovové desky (elektrody), mezi nimiž je elektrické pole. Za ionizační detektory můžeme považovat:

- plamenové ionizační detektory (FID, *flame ionization detector*),
- plamenové ionizační detektory se solí alkalického kovu (AFID, *alkali flame ionization detector*),
- ionizační detektory se zdrojem jaderného záření
 - heliové ionizační detektory (HID, *helium ionization detector*) a argonové ionizační detektory (*argon ionization detector*),
 - ionizační detektory elektronového záchytu (ECD, *electron capture detector*),
 - průřezové ionizační detektory (*cross-section detector*),
- termoionizační detektor (TID, *thermionic detector*),
- fotoionizační detektor (PID, *photoionization detector*),

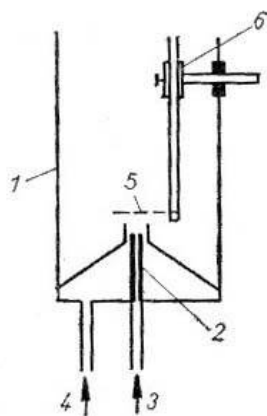
3.1 Plamenový ionizační detektor (FID)

Plamenový detektor (FID) byl představen v roce 1958. Od té doby se stal FID nejpoužívanějším detektorem pro plynovou chromatografii (GC). K jeho popularitě přispělo několik faktorů. Jako první se dá uvést, že FID reaguje prakticky se všemi organickými látkami a má na ně dobrou citlivost. Odezva detektoru není ovlivněna změnami průtoku, tlaku, ani teploty. Detektor nereaguje na běžné nečistoty nosného plynu, kterými jsou voda a oxid uhličitý [5].

3.1.1 Princip FID

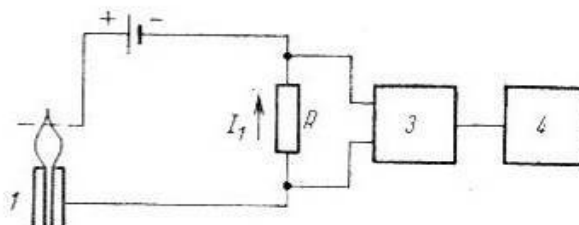
U tohoto detektoru se využívá ionizace plynu, k níž dochází v plameni. V plameni jsou pak přítomny pozitivní ionty a negativní elektrony. Je-li v něm vytvořeno elektrické pole mezi dvěma elektrodami, jsou elektrony přitahovány k anodě a kladné ionty se pohybují směrem ke katodě. Tak vzniká elektrický proud, který je úměrný množství izolovatelných složek přítomných v plameni. Do plamene zasahují dvě elektrody z platinového drátku nebo síťky, popř. jednu tvoří přímo hořák a druhou platinový drátek.

Je-li nosným plynem dusík, musí se podobně jako u Scottova detektoru přidávat vodík. Citlivost měření závisí na vzdálenosti mezi elektrodami, na průtokové rychlosti dusíku a vodíku a na napětí vloženém na elektrody.



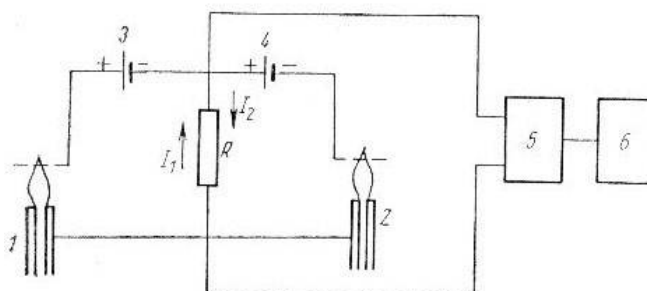
Obrázek 2 - Schéma ionizačního detektoru
 1 - plášť detektoru, 2 - hořák, 3 - přívod plynu z chromatografické kolony,
 4 - přívod vzduchu, 5 - elektroda - platinová síťka, 6 - držák

Detektor je uveden na obr. 2. Skládá se z pláště z nerezavějící oceli, jehož dnem prochází injekční jehla, sloužící jako hořák (2), do kterého se vede plyn z chromatografické kolony. Vzduch potřebný ke spalování je přiváděn otvory ve dně válce a usměrňován zvláštní čepičkou tak, aby se jeho proud rovnoměrně rozděloval kolem hořáku. Hořák je elektricky spojen s kovovým krytem a tvoří jednu elektrodu detektoru. Druhou elektrodou je platinová síťka (5), upevněná na držáku (6), jehož výšku lze vhodně nastavit. Držák platinové síťky je spojen s měřicím okruhem. Jako izolace je použit polytetrafluorethylen.



Obrázek 3 - Schéma měřícího obvodu plamenového ionizačního detektoru
 1 – hořák detektoru, 2 – zdroj stejnosměrného proudu, 3- elektronický zesilovač,
 4 – zapisovač, R – odpor, I_1 - proud

Měřicí okruh v nejjednodušší formě je znázorněn na obr. 3. Detektor je zapojen v sérii se zdrojem stejnosměrného napětí (2) a odporem R . Hodnota tohoto odporu se musí volit tak, aby byla malá ve srovnání s impedancí detektoru. Proto je proud v okruhu I_1 téměř zcela určen chováním detektoru a napětí na odporu R je lineárně závislé na proudu v okruhu. Napětí na odporu R je zesilováno elektronickým zesilovačem (3), na jehož výstupu je zapisovač (4).

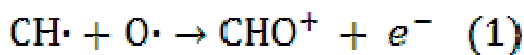


Obrázek 4 - Schéma zapojení měřicího a referenčního plamenového ionizačního detektoru
1, 2 – měřicí a referenční hořák, 3, 4 – zdroje stejnosměrného proudu, 5 – elektronický zesilovač, 6 – zapisovač, R – odpor, I_1 , I_2 - proud

Při zapojení podle obr. 4 se používá dvou hořáků, měřicího (1) a referenčního (2), které jsou se svými stejnosměrnými zdroji (3, 4) zapojeny elektricky proti sobě. Odpor R lze měnit přepínačem. Na výstupu detektoru je umístěn elektronický zesilovač (5) a zapisovač (6).

Proud detektoru je přímo úměrný množství organické látky, která vstupuje do detektoru, za předpokladu, že její koncentrace je malá. Čistý vodíkový plamen se vzduchem sám dává signál, jenž se zvětšuje se vzrůstajícím průtokem vodíku. Detektor má tedy vždy určitý malý základní signál, který lze kompenzovat elektricky. Je však zřejmé, že kolísání průtoku vodíku způsobuje na výstupu detektoru šum, jehož intenzitou je dána mez citlivosti detektoru [6].

Organické látky se teplem plamene štěpí na radikály, které s vodíkem v redukční části plamene dávají radikály $\bullet\text{CH}$. Ty se oxidují za vzniku iontů CHO^+ a elektronů (Rovnice 1), což je rozhodující pro odezvu detektoru. Ionty zanikají rekombinačními reakcemi, např. s vodou (vznik iontu H_3O^+ , který posléze zachytí elektron za vzniku vody a radikálu $\bullet\text{H}$) a s heteroatomy molekul organických sloučenin. Odezva detektoru roste s počtem uhlíkových atomů poskytujících ionty CHO^+ a klesá s přítomností heteroatomů v molekule. Proto je detektor velmi citlivý na uhlovodíky [7].



Důležitý je také výběr nosného plynu, který převádí vzorek z injektoru přes kolonu do detektoru. Je nutné, aby byl nosný plyn inertní a neabsorboval materiál kolony. Mezi nosné plyny pro FID jsou používány nejčastěji helium nebo dusík, výjimečně také vodík.

Jako pomocné plyny se používají vodík a syntetický vzduch, které slouží naopak jako palivo a oxidační plyn pro spalování. Některé nečistoty (např. uhlovodíky, kyslík a vzdušná vlhkost) obsažené v těchto plynech působí rušivě. Proto se k dosažení optimálních analytických výsledků pro analýzu pomocí FID doporučuje určitá čistota plynů (Tabulka 1).

Tabulka 1 - Doporučené hodnoty čistoty plynů používaných pro plynovou chromatografii

Plyn	He	N ₂	H ₂	Syntetický vzduch bez uhlovodíků
(použití plynu)	(nosný plyn)	(nosný plyn)	(spalovací plyn)	(oxidační plyn)
Čistota (obj. %)	≥ 99,996	≥ 99,999	≥ 99,999	20% O ₂ , 80 % N ₂
O ₂	≤ 5 ppm	≤ 3 ppm	≤ 2 ppm	
N ₂	≤ 20 ppm		≤ 3 ppm	
C _n H _m	≤ 1 ppm		≤ 0,5 ppm	≤ 0,1 ppm
H ₂ O	≤ 5 ppm	≤ 5 ppm	≤ 5 ppm	

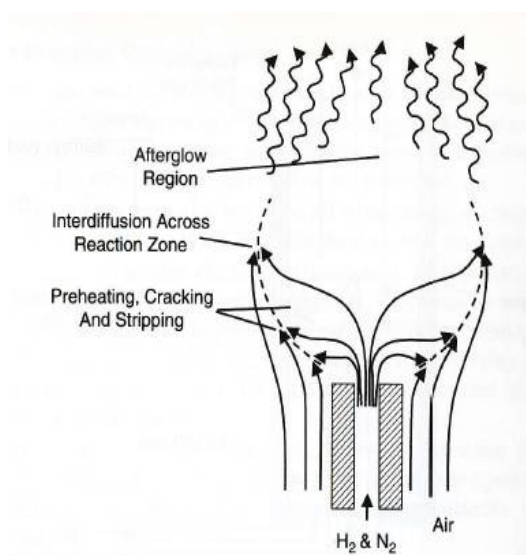
Pro výzkum a specifické kontrolní analýzy je potřebná vyšší čistota plynů, tzv. „detektorová“ kvalita [8].

Pro získání přesných výsledků je také důležité správné nastavení plamene detektoru. To se upravuje velikostí trysky, kterou je přiváděn plyn z kolony. Průměr trysky se liší podle druhu kolony. Náplňové kolony mají průměr trysky kolem 0,45 mm a u kapilárních kolon je průměr nastaven kolem 0,28 mm, což jsou velikosti trysek, které zaručují maximální citlivost FID detektorů pro jednotlivé typy kolon.

Na maximální dosažitelnou citlivost FID detektoru má také vliv průtok nosného plynu společně se spalovacím plynem. Jednotliví výrobci uvádějí ve svých manuálech průtoky kolem 30 ml za minutu. U většiny detektorů je průtok vzduchu od 300 do 500 ml za minutu. Pro stejnoměrné a laminární proudění po obou stranách plamene se vzduch přivádí přes pórovité ústí pod špicí trysky.

Důležitá je stabilní teplota detektoru. Blok detektoru by měl být ohřátý nejméně na 100 °C, aby nemohlo dojít ke kondenzaci vodních par ze vzorku. Většina PID detektorů je

provozována při teplotě 250 °C i více. Kondenzace vody může mít negativní vliv na výsledek analýzy, protože může snížit teplotu plamene a tím i změnit odezvu detektoru. Naopak v přehřátém detektoru může dojít k úniku proudu přes elektrické izolátory, což způsobuje nestabilitu výstupního proudu.



Obrázek 5 - Schematický diagram plamenného procesu ve FID detektoru [5]

3.1.2 Výkonnostní charakteristiky FID

FID je hmotnostně citlivý detektor reagující na počet atomů uhlíku vstupujících do detektoru. Faktor odezvy na detektoru je dán plochou nebo výškou píku, dělenou hmotností rozpuštěné látky (např. ampér na gram vztažený k maximální výšce píku). Plocha píku se nemění s malou změnou průtoku nosného plynu. Odezva je však ovlivněna přítomností některých heteroatomů, jako jsou O, S a halogeny. Seznam látek, které nemají žádnou nebo mají malou odezvu, je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2 - Sloučeniny s malou nebo žádnou odezvou FID

He	N ₂	H ₂ S	NO	CCl
Ar	O ₂	CS ₂	N ₂ O	SiCl ₄
Kr	CO	COS	NO ₂	CH ₃ SiCl ₃
Ne	CO ₂	SO ₂	N ₂ O ₃	SiF ₄
Xe	H ₂ O	SO ₃	NH ₃	SiF ₄
		HCN		

Pro odhad relativní odezvy FID bylo zavedeno tzv. efektivní uhlíkové číslo (ECN). Hodnota ECN nám ukazuje, že odezvu FID detektoru snižuje přítomnost některých heteroatomů. Parametr ECN je získán jako součet příspěvků od všech atomů nebo funkčních skupin v molekule.

Tabulka 3 - Příspěvek atomů nebo skupin pro Efektivní uhlíkové číslo (ECN)

Atom	Typ uhlovodíků	Příspěvek pro ECN
C	Alifatické uhlovodíky	1.0
C	Aromatické uhlovodíky	1.0
C	Olefiny	0.95
C	Acetyly	1.30
C	Karbonyly	0.0
C	Nitrily	0.3
C	Ethery	-1.0
C	Primární alkoholy	-0.6
C	Sekundární alkoholy	-0.75
C	Terciární alkoholy, estery	-0.25
Cl	Dva nebo více na alifatickém uhlíku	-0.12 každý
Cl	Na olefinickém uhlíku	0.05
N	Aminy	Podobně jako O v odpovídajících alkoholech

3.1.3 Charakteristika FID a použití

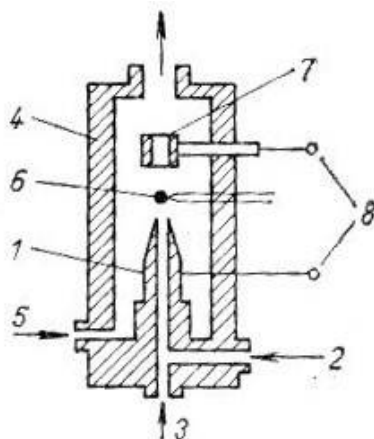
Plamenoionizační detektor je nejpoužívanějším detektorem v plynové chromatografii pro svou velkou linearitu. Lineární rozsah je až 10^7 . Přibližný detekční limit je 10^{-13} g uhlíku za sekundu. Jeho oblíbenosti přispívá robustnost a jednoduchá ovladatelnost.

3.2 Plamenový ionizační detektor se solí alkalického kovu (AFID)

Tento výraz představuje skupinu selektivních plamenových ionizačních detektorů, jejichž plamen je dopován různými alkalickými solemi, nejčastěji RbBr, RbCl, KCl, CsBr, Na₂SO₄, aj., které vytvářejí jeho selektivitu na ty organické látky, které obsahují v molekule např. dusík, fosfor, arsen, halogeny, apod., přičemž jejich signál na běžné organické látky je velmi malý. Tyto selektivní a velmi citlivé detektory se začaly v chromatografii uplatňovat od roku 1964 [6].

3.2.1 Princip AFID

K nejznámějším selektivním detektorům patří dusíkový a fosforový detektor (NPD – Nitrogen – Phosphorus Detector). V porovnání s plamenovým ionizačním detektorem FID jsou selektivní detektory NPD pětikrát citlivější na sloučeniny dusíku, 500krát citlivější na sloučeniny fosforu, 5000krát méně citlivé na uhlovodíky.

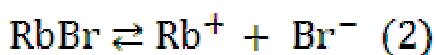


Obrázek 6 - Selektivní plamenový ionizační detektor

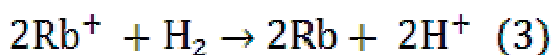
1 - hořák, 2 - přívod vodíku, 3 - přívod plynu z chromatografické kolony, 4 - kovové pouzdro, 5 - přívod vzduchu, 6 - krystal bromidu rubidného, 7 - kolektor, 8 - elektrické vývody

Schéma detektoru je uvedeno na obrázku 6. V podstatě se jedná o plamenový ionizační detektor s vodíkovým hořákem (1), s přívody vodíku (2), napojení na přívod z chromatografické kolony (3), který je umístěn v kovovém pouzdře (4), do něhož se přívodem (5) přivádí vzduch potřebný k hoření. Nad hořákem je vložen do plamene krystal RbBr (6) nebo skleněná perlička s RbBr a kolektor (7). Kolektor a hořák jsou elektrickými vývody (8) zapojeny do měřicího obvodu.

Když je krystal RbBr zahříván v plameni s velkým obsahem vodíku, část RbBr se vypařuje a dochází k jeho ionizaci (Rovnice 2):



Rubidiové ionty se ve vodíkové atmosféře redukují (Rovnice 3):



Dusíkaté látky vycházejí z chromatografické kolony, vstupují do plamene a reagují s kovovým rubidiem. Vznikají kyanidové radikály, přičemž se vytvářejí pozitivní ionty Rb^+ a kyanidové negativní ionty CN^- .

Za standardních podmínek jsou dusíkaté látky ionizovány asi z 1%, kdežto stupeň ionizace látek v plamenovém ionizačním detektoru činí pouze kolem 0,001%. Signál detektoru je úměrný počtu atomů dusíku přítomných v určované organické látce.

Teplota detektoru je přibližně 400°C, průtok nosného plynu 30 až 70 cm³ · min⁻¹, průtok vodíku 28 ± 1,5 cm³ · min⁻¹ a průtok vzduchu 160 ± 15 cm³ · min⁻¹.

Podobný reakční mechanismus a technické parametry má i fosforový detektor.

3.2.2 Použití AFID

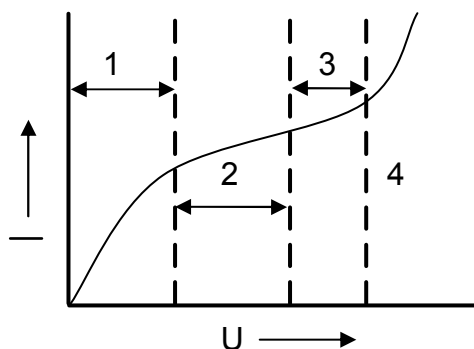
Tyto detektory umožňují např. přesně a rychle stanovení různých léčiv, narkotik, barbiturátů, aminokyselin, vitamínů, alkaloidů, karcinogenních látek, atd. Mají důležité uplatnění i v potravinářské chemii, slouží k detekci pesticidů, herbicidů a různých dalších ochranných prostředků, polymerů, nitrilů, látek schopných výbuchu, atd.

3.3 Ionizační detektory se zdrojem jaderného záření

Princip těchto detektorů je založen na schopnosti jaderného záření ionizovat různé látky. Měří se ionizační proud podobně jako u plamenových ionizačních detektorů.

Podle velikosti napětí U vkládaného na elektrody a podle procházejícího proudu I lze jaderné ionizační detektory rozdělit do tří skupin:

- argonové a heliové ionizační detektory,
- ionizační detektory elektronového záchytu (Electron Capture Detector),
- průřezové ionizační detektory (Cross-Section Detector)



Obrázek 7 - Pracovní oblasti u jednotlivých druhů ionizačních detektorů

U - napětí vkládané na elektrody, I - proud protékající elektrodami, 1 - oblast elektronového záchytu, 2 - oblast průřezového detektoru (oblast nasyceného ionizačního proudu),

3 - oblast argonového detektoru, 4 - oblast temného výboje

Na obrázku 7 jsou znázorněny pracovní oblasti jednotlivých detektorů. Oblast 1 se využívá u detektoru elektronového záhytu, oblast 2 odpovídá nasycenému ionizačnímu proudu a je využívána u průřezového ionizačního detektoru, oblast 3 se využívá u argonového a heliového detektoru, oblast 4 je oblast temného výboje.

3.3.1 Princip argonového a heliového ionizačního detektoru

Argonové a heliové ionizační detektory jsou založeny na převádění argonu nebo helia zářením β do metastabilního excitovaného stavu, který způsobuje ionizaci eluovaných složek vycházejících z chromatografické kolony. Ionizovány jsou ty složky, které mají nižší ionizační potenciál než nestabilní atomy argonu (11,8 eV) nebo helia (20,6 eV). Argonové a heliové detektory se od sebe liší hodnotami excitačních potenciálů; heliové detektory jsou univerzálnější.

Argonovým detektorem nelze určovat dusík (15,6 eV), oxid uhličitý (14,4 eV), kyslík (13,6 eV), methan (13,2 eV), vodu (12,8 eV). Tyto látky však lze určovat heliovým detektorem.

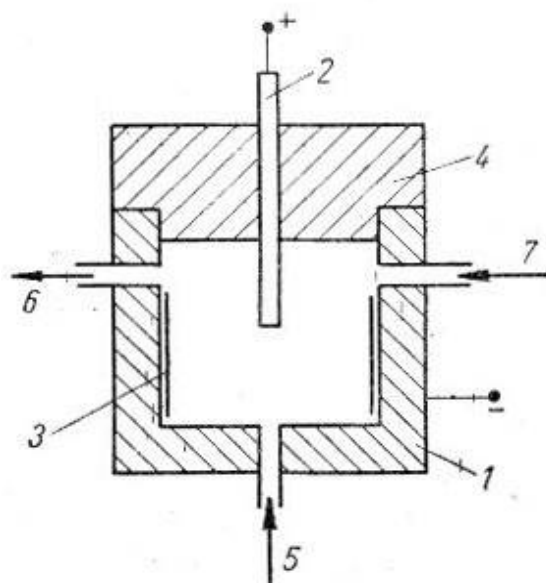
Detektory mají dvě elektrody, na které se vkládá elektrické napětí 300 až 2000 V. Vkládané napětí orientuje a urychluje transport elektronů od anody ke katodě, čímž se omezuje možnost rekombinace iontů s elektrony na neutrální molekuly. Proud procházející mezi elektrodami je úměrný koncentraci ionizovaných eluovaných složek.

V praxi je volba optimálního napětí vkládaného na elektrody do jisté míry určována tvarem a rozměry komůrky detektoru a tokem záření zářiče β .

Různé úpravy konstrukce detektorů umožňují jejich použití jak pro náplňové, tak kapilární kolony. Schéma jednoduché konstrukce argonového ionizačního detektoru je uvedeno na obr.8.

Těleso komůrky detektoru (1) je zhotoveno z mědi nebo z nerezavějící oceli a tvoří současně katodu detektoru. Anoda (2) je umístěna ve středu komůrky a je od ní izolována polytetrafluorethylenem. V komůrce (1) jsou otvory pro přívod a odvod analyzovaného plynu. Pokud se argon neužívá přímo jako nosný plyn, přivádí se do detektoru jako pomocný plyn přívodem (7). Detektor je svorkami označenými plus a minus připojen na zdroj stejnosměrného napětí, v jeho okruhu je zapojen zesilovač se zapisovačem (na obrázku není zakreslen); jeho výchylka je úměrná koncentraci určovaných složek.

Při použití detektoru pro kapilární kolony se plyn, který opouští kolonu, vede do kapilárního vstupu detektoru, kdežto argon je přiváděn přívodem ve víku detektoru v průtoku asi 50 ml min^{-1} . Vývod plynů je v boční stěně detektoru.



Obrázek 8 - Schéma argonového ionizačního detektoru

- 1 - těleso detektoru sloužící současně jako katoda, 2 - anoda detektoru, 3 - zdroj radioaktivního záření, 4 - izolátor, 5 - přívod plynu z chromatografické kolony, 6 - odvod plynu z detektoru, 7 - přívod argonu

Citlivost detektoru klesá s rostoucí relativní molekulovou hmotností určované složky. Uhlovodíky s rovným řetězcem dávají větší signál než uhlovodíky s řetězcem rozvětveným. Uplatňuje se též vliv struktury jednotlivých látek.

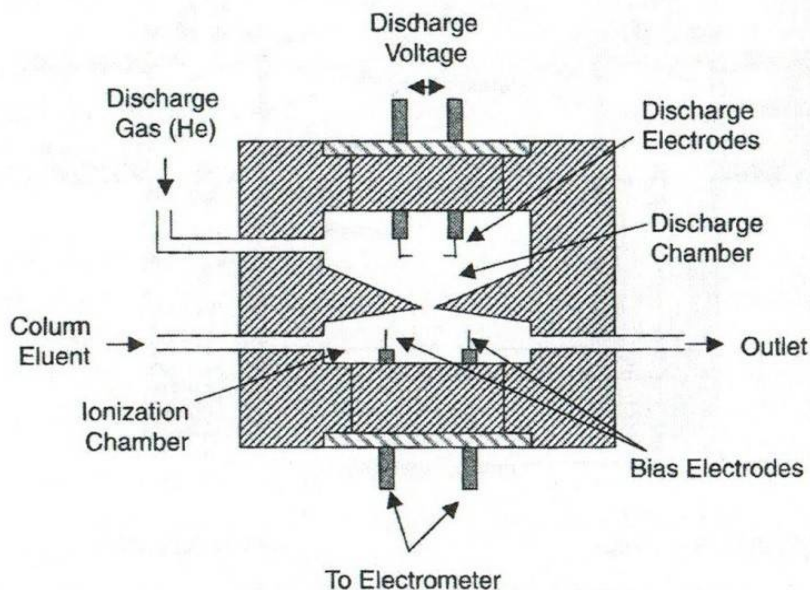
Stabilita základní nulové výchylky těchto detektorů není ovlivňována malými změnami okolní teploty, tlaku a průtoku plynu. Nepříznivě však působí např. nečistoty v argonu – hlavně vodní páru je nutno pečlivě odstraňovat. Nejlépe se argon vysuší vymrazováním tuhým oxidem uhličitým, popř. vysoušením chloristanem hořečnatým nebo tzv. molekulovými sítí. K propojování jednotlivých součástí se nedoporučuje používat pryžové hadičky ani hadičky s plastů, jelikož jimi difundují překvapivě velká množství vzduchu.

Závislost údaje detektoru na koncentraci určovaných složek v měřícím rozsahu objemových zlomků od 2 do 80 ppm je lineární. Argonové detektory jsou pro plynovou chromatografii velmi vhodné. Osvědčují se zejména tam, kde se vyžaduje extrémně velká citlivost měření [6].

Princip heliového ionizačního detektoru prodělal různé inovace, a vznikly nové detektory s lepší citlivostí na některé látky. Jako příklad můžeme uvést heliový výbojový ionizační detektor (HDID).

Heliový výbojový ionizační detektor (HDID, Helium Discharge Ionization Detector), používá k zahájení ionizace atomů hélia elektrický výboj. Ionizační proces zde

nezávisí výhradně na metastabilitě atomů hélia, ale také zde hraje významnou roli fotoionizace. Detektor je podrobně popsán na obrázku 9.



Obrázek 9 - Schéma Heliového výbojového ionizačního detektoru (5)

Detektor se v podstatě skládá ze dvou komor. V první komoře je iniciován výboj a v další komoře jsou eluované molekuly ionizovány. Vývoj je iniciován ve chvíli, kdy plyn helia prochází přes komoru obsahující dvě elektrody s rozdílem potenciálu 500 V. Dále plyn z výbojové komory prochází do druhé komory, kde je helium neseno k výstupu eluátu z chromatografické kolony. V horní komoře je nastaven vyšší průtok heliového plynu z důvodu jejího čištění. Aktivovaný heliový plyn vstoupí do druhé komory, kde poskytuje energii k ionizaci. Ionty jsou shromažďovány na sběrných elektrodách v ionizační komoře. Na nich vytváří napětí (cca 150 V), které je zaznamenáváno měřicím zařízením. Plyny nakonec odchází z ionizační komory.

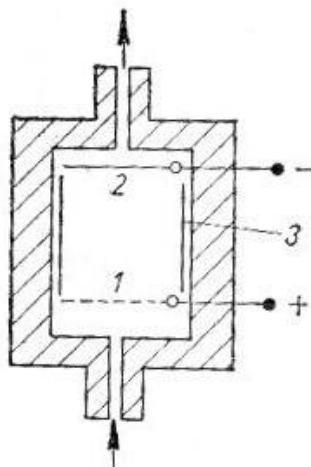
Odezva HID je velmi citlivá na nečistoty v nosném plynu a závislá na zkreslení napětí na sběrné elektrodě. Pro optimální výkon je nutné použít plyn helia o vysoké čistotě (tj. 99,9999%).

HDID technologie ukázala vysokou citlivost na permanentní plyny (tj., CH₄, O₂, Ar, N₂, H₂, CO, CO₂). Mez detekce je v rozsahu 10-20 ppm a linearita je 10⁶ [5].

3.3.2 Ionizační detektor elektronového záchytu (ECD)

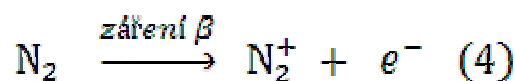
U těchto detektorů (Electron Capture Detector) se k ionizaci používají zářiče, nanášené na stěny detektoru. Na elektrody 1 a 2 se vkládá stejnosměrné napětí, které nesmí být příliš vysoké, aby nebyl rušen záchyt volných elektronů (viz oblast 1 na obr.10).

V okruhu elektrod je zapojen přístroj na měření elektrického proudu, jehož signál je úměrný koncentraci jednotlivých složek analyzované látky.

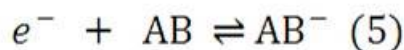


Obrázek 10 - Schéma ionizačního detektoru elektronového záchytu
1 - anoda, 2 - katoda, 3 - radioaktivní látka

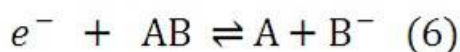
Zářič β způsobuje ionizaci inertního plynu za vzniku volných elektronů (Rovnice 4):



Napětí vložené na elektrody způsobuje, že nastává transport elektronů k anodě a mezi elektrodami začne proud procházet. Tento jev lze vysvětlit tím, že pohyblivost volných elektronů je větší než pohyblivost kladných iontů, takže volné elektrony dosáhnou anody dříve, než dojde k jejich rekombinaci. Přejde-li do detektoru elektrofilní látka, dochází k těmto reakcím (Rovnice 5 a 6):



(nedochází k disociaci)



(dochází k disociaci)

Tak jsou pohyblivé elektrony nahrazeny málo pohyblivými zápornými ionty. Pomalým záporným iontům trvá déle, než dosáhnou anody, a proto s větší pravděpodobností než elektrony rekombinují s pozitivními ionty před dosažením anody. Konečným výsledkem přítomnosti elektrofilních látek je *pokles proudu* mezi elektrodami v ionizační komůrce.

K elektrofilním látkám patří především ty, které obsahují v molekule atomy kyslíku nebo halogenů. Málo energetické záření β tritia neumožňuje dostatečnou ionizaci všech přítomných látek, nýbrž jen těch, které mají dostatečnou afinitu k elektronům. V tomto případě je detektor značně selektivní.

Při použití stroncia jako zářiče β mají elektrony mnohem větší energii, detektor přestává být selektivní, ale má širší použití.

Pro zvýšení přesnosti kvantitativních údajů a zvýšení citlivosti detektoru byl vyvinut „pulzní režim“. Při tomto způsobu provozu se na elektrody detektoru vkládá místo konstantního napětí série napěťových pulsů. Doba pulsů se obvykle volí mnohem kratší než interval mezi pulsy, takže po většinu času je vkládané napětí nulové. Toto uspořádání způsobuje, že mechanismus elektronového záchytu je jen nepatrně ovlivňován, takže údaje detektoru jsou přesnější a dosahuje se citlivější detekce. Citlivost pulzního detektoru bude vzrůstat s prodloužením intervalu mezi pulsy až do stavu, kdy přirozená rekombinace kladných a záporných iontů další vzrůst citlivosti omezí.

Nevýhodou pulzního režimu je omezený lineární měřicí rozsah. Pro zlepšení byl navržen pulzní modulový režim. Vychází se z poznatku, že měří-li se interval pulsů v průběhu kvantitativního určování složek vycházejících z chromatografické kolony tak, aby proud procházející mezi elektrodami detektoru byl konstantní, pak interval pulsů je lineární ve vztahu ke koncentraci určované složky. Změna v intervalech pulsů se sleduje a zapisuje na standardním zapisovači. Vedle rozšíření lineárního rozsahu detektoru je další výhodou tohoto provedení i menší citlivost k nečistotám, které u pulzního systému mohou při větším nahromadění vyřadit detektor z činnosti.

Uvedená konstrukce detektoru je poměrně složitá, ale vyznačuje se značnou citlivostí a funkční spolehlivostí [6].

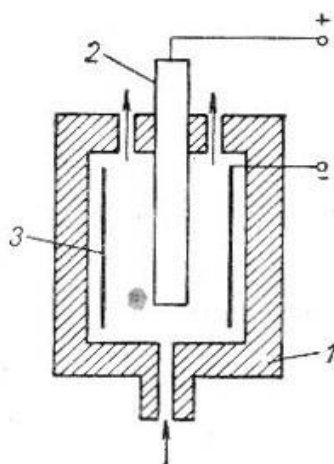
3.3.3 Průřezový ionizační detektor

Průřezový ionizační detektor (Cross-Section Detector) má jako zdroj ionizačního záření ^{90}Sr . Působí-li záření β izotopu ^{90}Sr na jakýkoliv plyn, vytváří se určitý počet N izotopových párů, který je úměrný koncentraci plynu a jeho účinnému průřezu. Platí vztah

$$N \sim k \sum xS \quad (7)$$

kde x je molární zlomek určované plynné složky, S - účinný průřez určované složky, k – konstanta úměrnosti (Rovnice 7). Účinný průřez S je charakteristický pro každou látku a závisí na energii zářiče β .

Jaderné záření je nejméně absorbováno vodíkem a héliem, jež se proto nejlépe hodí u tohoto detektoru jako nosné plyny. Naproti tomu jiné plyny a páry, zejména organického původu, silně absorbují jaderné záření a vytvářejí ve velké míře iontové páry. Při vhodném konstrukčním uspořádání lze detekovat i permanentní plyny (např. kyslík, dusík) a další plyny (např. oxid uhličitý, methan).



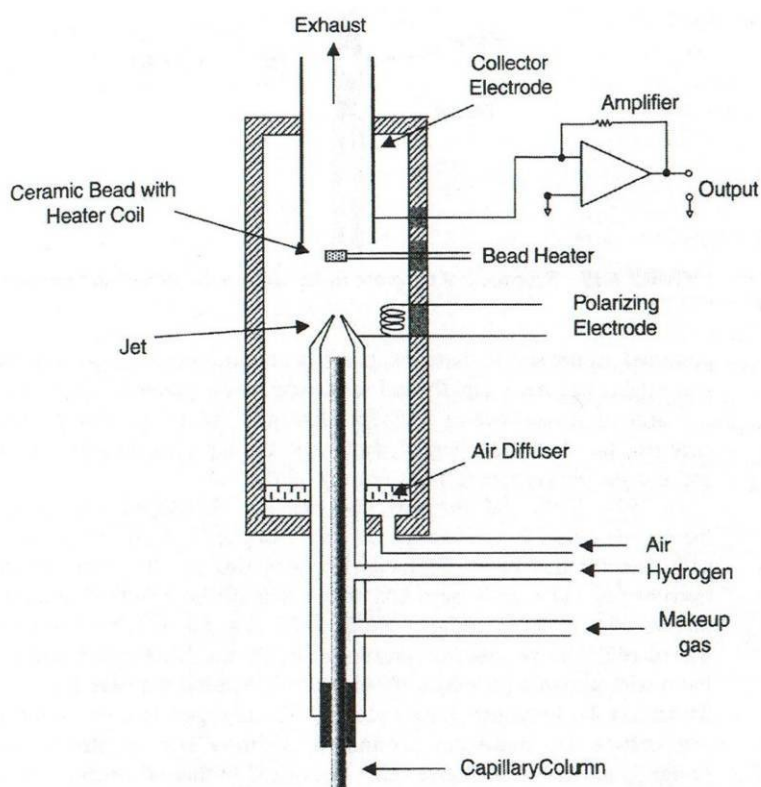
Obrázek 11 - Schéma průřezového ionizačního detektoru
1 - kovové pouzdro, 2 - anoda, 3 - katoda s radioaktivní látkou

Detektor, schematicky znázorněný na obr. 11 se skládá z kovového pouzdra (1), ve kterém je anoda (2) a katoda (3) s naneseným ^{90}Sr . Na elektrody se vkládá konstantní stejnosměrné napětí a v okruhu elektrod je zapojen měřicí přístroj, udávající koncentraci určovaných složek.

Velký význam mají vnitřní rozměry detektoru. Při ionizaci probíhají současně i rekombinace, a proto je nutné volit vhodný poměr průměru ionizační komůrky k průměru anody a optimální napětí vkládané na elektrody. Velikost napětí vkládaného na elektrody závisí na použitém nosném plynu. U vodíku je to asi 150 V, u dusíku asi 300 V. Pokud je znám účinný průřez složek přítomných v chromatograficky analyzované látce, lze vypočítat i signál detektoru. Výhodou popsaného detektoru je jeho značná citlivost a lineární závislost signálu i poměrně velkých koncentracích určovaných složek [6].

3.4 Termoionizační detektor TID

Termoionizační detektor (TID, *thermoionic detector*) je také znám jako dusík-fosforový detektor (NPD, *nitrogen-phosphorous detector*) je založen na jevu, při kterém kovová anoda emituje pozitivní ionty v zahřátém plynu. Je to běžně používaný detektor v plynové chromatografii pro selektivní stanovení organických sloučenin obsahujících atomy dusíku a fosforu. Mezi tyto detekované organické sloučeniny patří léčiva, pesticidy a látky znečišťující životní prostředí. Může se zdát, že detektor funguje podobně jako FID. Nicméně jeho činnost je založena na základě úplně rozdílného principu.



Obrázek 12 - Schematický náčrt NPD [5]

Termoionizační detektor vznikl z již dříve vyvinutého z plamenoionizačního detektoru se solí alkalického kovu (AFID). Tento detektor ukázal svoji funkčnost pro molekuly fosforu a halogenů, ale jeho selektivita na ně je velice špatná.

V roce 1974 byl Kolbem a Bischoffem navržen moderní termoionizační detektor specifický pro detekci sloučenin dusíku a fosforu. Nový detektor měl tři významné prvky, které jsou základem pro moderní přístroje:

1. místo pilulky z alkalického kovu byla použita skleněná perla z křemičitanu rubidného
2. plamen je nahrazen elektrickým topným drátkem umístěným v keramické perle,
3. odezva na dusík a fosfor je při průtoku vodíku jen několik mililitrů za minutu, a to vše bez účasti plamene.

Schematický náčrtek NPD je znázorněn na obrázku 12. Ve srovnání s AFID má termoionizační detektor delší životnost alkalicky impregnovaných součástí, lepší stabilitu, lépe reprodukovatelnou odezvu a lepší kontrolu klíčových provozních parametrů.

3.4.1 Provozní zásady a proměnné

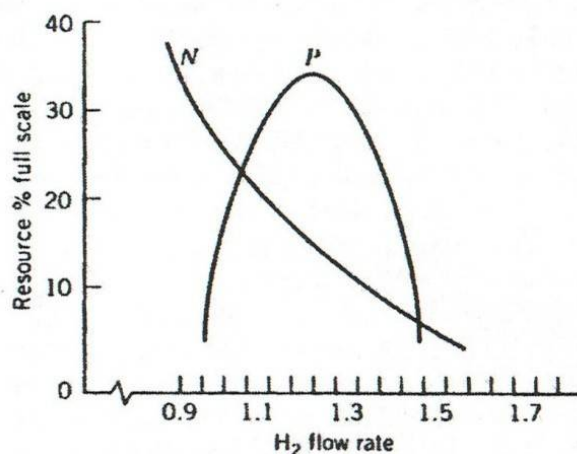
3.4.1.1 Mechanismus

Lze namítat, že systém zapojení termoionizačního detektoru je složitý, a že komplexní teorie tohoto principu neexistuje. Původně bylo na TID pohlíženo jako na další modifikaci AFID, kde k procesu ionizace dochází ve vrstvě přímo přilehlé k horkému termoionizačnímu zdroji. Později však bylo dokázáno, že složité povrchové jevy doopravdy probíhají. To vypovídá o tom, že k procesu povrchové ionizace dochází na horkém povrchu termoionizačního zdroje. K ionizaci rozkladných produktů probíhá tak, že se vzorkové sloučeniny při vstupu do detektoru rozloží na chemicky aktivní povrchové vrstvě. Plynné prostředí detektoru je tvořeno zředěnou směsí vodíku ve vzduchu. Detektor nezačne fungovat do té doby, dokud není v detektoru dostatečně velká tepelná energie, při které dojde k řadě řetězových reakcí. V tomto vysoce reaktivním prostředí se štěpí molekuly H_2 na vysoce reaktivní radikál $H\cdot$. Tepelná energie je vytvářena tepelnými účinky elektrického proudu procházejícího cívkou termoionizačního zdroje. Pokud je topný proud vypnut, vrstva na povrchu zdroje zaniká a reakce je ukončena. K realizaci chemického procesu na povrchu termoionizačního zdroje přispělo lepší pochopení klíčových parametrů na jeho povrchu. Mezi tyto parametry patří výstupní práce na povrchu termoionizačního zdroje, kterou ovlivňuje chemické složení povrchu. Dále teplota povrchu a složení plynů v blízkosti povrchu termoionizačního zdroje. Nastavení těchto klíčových parametrů pomáhá provozování TID detektoru v různých režimech nad rámec režimu pro detekci dusíku a fosforu. Nicméně nejvíce používané je nastavení módu pro detekci dusíku a fosforu .

3.4.1.2 Průtok proudu a teplo

Schopnost detekce a vlastnosti detektoru jsou závislé na průtoku vodíku a velikosti proudu, který zajišťuje ohřev detektoru. Průtok vodíkového plynu ovlivňuje koncentraci vodíkových atomů v reaktivní vrstvě kolem termoionizačního detektoru a ta ovlivňuje následně odezvu detektoru. Účinek průtoku je znázorněn na obrázku 13. Zvýšení hodnoty topného proudu termoionizačního zdroje pro zahájení reakce vodíku a vzduchu nad základní hodnoty může vést ke zvýšení detekčního faktoru na hodnotu 10. Teplota zdroje

je ovlivněna velikostí topného proudu, pomocného ohřevu, teplotě stěn detektoru, tepelné vodivosti směsi plynů proudících kolem nich a objemu plynů. Stabilita těchto parametrů je většinou důležitá, protože zdroj musí být natolik horký, aby bylo udrženo reaktivní chemické prostředí. Teplotní gradient mezi stěnou detektoru a termoionizačním zdrojem by měl být minimalizován přidavným ohřevem. To také minimalizuje průchod vzorku o vysokých koncentracích detektorem. Pokud se helium používá jako nosný plyn namísto dusíku, je zapotřebí větší teplota zdroje vytápění z důvodu mnohem větší tepelné vodivosti helia. Vodíkové a nosné plyny se v trysce detektoru míchají s eluátem vystupujícím s kolony. Plyny opouštějící trysku se smíchají se vzduchem a pak jsou ohřívány na zdroji, kde dochází k termoionizačnímu rozkladu. Ionty se pak shromažďují na kolektoru elektrody, na kterém je udržován potenciál několik set voltů.



Obrázek 13 - Vliv průtoku na selektivitu pro TID v režimu NPD [5]

Typické toky plynu jsou 3-4 ml za minutu pro vodíkový plyn, 100 – 200 ml za minutu pro vzduch nebo kyslík a 30 – 40 ml za minutu pro nosný plyn (obvykle helium). Reakce TID se s časem zhoršuje, což je hlavní nevýhodou tohoto detektoru. To je způsobeno ubýváním rubidia nebo cesia během provozu detektoru. Proto je nutná pravidelná výměna keramické perly, která je zdrojem termoionizačního rozkladu. Tato skutečnost znemožňuje nepřetržitý provoz detektoru.

3.4.1.3 Výkonnostní charakteristiky TID

Faktor odezvy termoionizačního detektoru je přímo závislý na experimentálních podmínkách a liší se při výběru režimu pro sloučeniny dusíku nebo fosforu s přítomnými heteroatomy. Selektivita typická pro poměr dusíku k uhlíku je v rozmezí

10^3 až 10^5 $\text{gN}\cdot\text{gC}^{-1}$. Pro fosfor je rozsah v rozmezí $1\cdot 10^4$ až $5\cdot 10^5$ $\text{gP}\cdot\text{gC}^{-1}$. Lineární dynamický rozsah se pohybuje od 10^3 do 10^5 a liší se pro každou zkoumanou směs. Například pomocí vhodné kolony a správně nastavených parametrů detektoru je možné snadno určit i stopová množství herbicidů (okolo 0,5 ng).

3.4.1.4 Další důležité informace

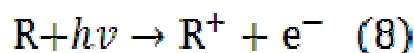
- Je třeba se vyhnout stacionárním kapáním fázím, které obsahují dusík nebo fosfor, např. OV-225, OV-275, FFAP, XE-60, TCEP [1,2.3-tris(cyanoethoxy)propan], TCEPE [1,2.3-tris(cyanoethoxy)propan].
- Halogenovaná rozpouštědla je nutné nepoužívat, aby se předešlo jejich rozkladu a změně ionizačního působení.
- Vyhnout se sylačním činidlům, protože mohou odstranit reaktivní vrstvu na povrchu termoionizačního detektoru a způsobit tím ztrátu odezvy detektoru.
- Pokud se nejde vyhnout použití halogenovaných nebo elačních rozpouštědel, tak lze jejich účinky minimalizovat vypnutím přívodu proudu do keramické perly, a to nejméně 2 minuty před jejich vstupem do detektoru [5].

3.5 Fotoionizační detektor PID

Fotoionizační detektor (PID, *photoionization detector*) využívá UV záření k rozkladu molekul obsažených v analitu vystupujícího z chromatografické kolony. Tento detektor byl představen v roce 1960 Lovelockem v uspořádání, které používalo jako zdroj UV záření argonové výbojky. Detektor nebyl populární, protože musel být provozován ve vakuu, byl nestabilní, snadno se zanášel krvácením kolony a vyžadoval vysoce kvalifikovanou obsluhu. Téměř o patnáct let později se objevil v lepším konstrukčním návrhu, kde byl zdroj energie oddělen od ionizační komory, což poskytovalo jeho lepší stabilitu. Po dalších úpravách detektor vykazoval lepší lineární rozsah (tj. 10^7), snížila se odezva na pozadí a odbouralo se zanášení detektoru při krvácení kolony. Tato technická zlepšení přispěla k rozšíření termoionizačního detektoru pro komerční využití.

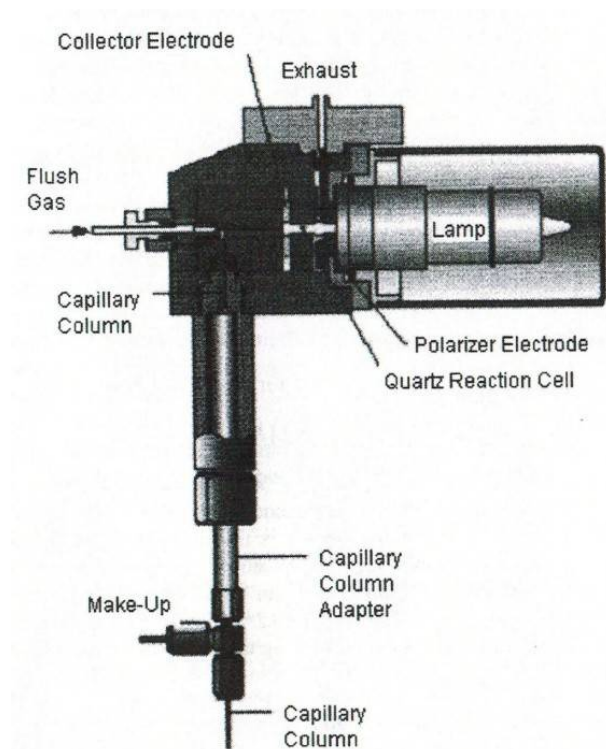
3.5.1 Princip fotoionizace

Absorbuje-li molekula foton o dostatečné světelné energii, vznikne odštěpením elektronu z molekuly iont:



Ionty produkované fotoionizačním procesem jsou shromažďovány na elektrodách detektoru, kde je proud generován. Proud je úměrný druhu ionizovaných molekul. Excitace ionizovaných molekul je také závislá na plynu ve zdroji UV záření. Lampy s nižší ionizační energií (plyn krypton nebo xenon) jsou selektivní, protože ionizují jen omezené množství sloučenin. Lampy o vyšší energii plněné argonem nebo vodíkem excitují větší množství molekul. Nejvíce používané jsou lampy s energií v rozmezí od 8,3 do 11,7 eV.

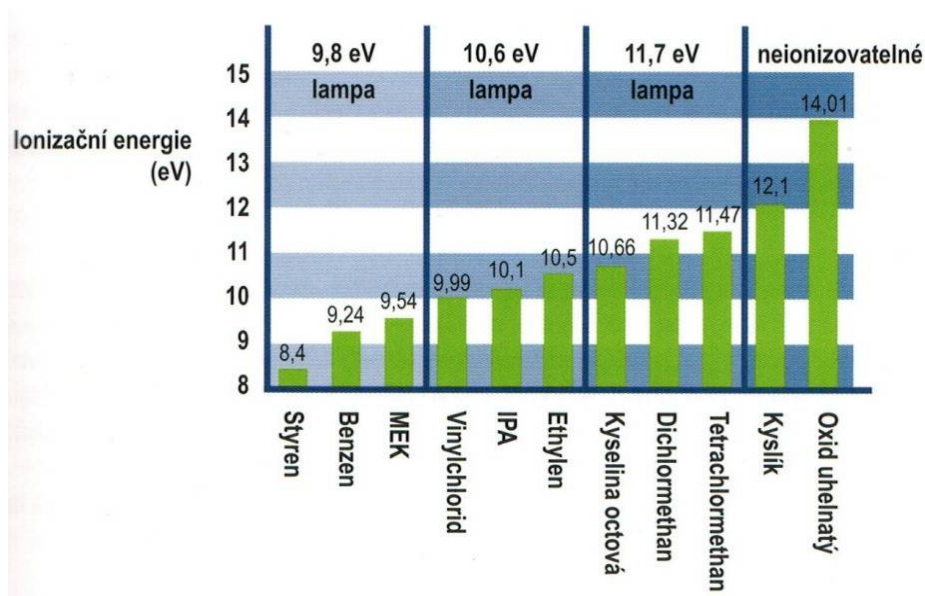
Typický fotoionizační detektor (PID) se skládá z UV lampy umístěné na dně cely, která je temperovaná (obr. 14).



Obrázek 14 - Schematický nákres PID [5]

Zdroj a ionizační komora musí být odděleny opticky průhledným oknem. Jako okna jsou použity krystaly alkalických zemin nebo fluoridy kovů alkalických zemin, protože sklo a křemen nepropouští fotony UV spektra. Druh krystalu závisí na emisním spektru použitého plynu. Nejčastěji je používána lampa o energii 10,2 eV plněná vodíkem s oknem z fluoridu hořečnatého, který vykazuje nejvyšší fotonový tok a proto i nejlepší citlivost. Lampa svým UV zářením ionizuje pouze ty druhy eluovaných sloučenin vycházejících z chromatografické kolony, které vykazují nižší ionizační potenciál než má dodávaná lampa. Není však tak univerzální jako lampa s energií 11,7 eV, která je plněná argonem [5].

Chceme-li zjistit, jaká UV lampa je vhodná pro ionizaci určité sloučeniny, najdeme ionizační potenciály v tabulkách (obr 15).



Obrázek 15 - Ionizační potenciál různých sloučenin vztažený k ionizační energii lampy [9]

3.5.2 Detekovatelné látky

Všechny atomy a molekuly se dají ionizovat, avšak každá z nich vyžaduje jiné množství energie. Tato energie, která je potřebná pro odštěpení elektronu z valenční vrstvy, bývá označována jako ionizační potenciál (nově ionizační energie). Díky tomu PID detektor dokáže měřit takové atomy a molekuly, jejichž ionizační energie (IE) je nižší než energie UV záření emitovaného UV lampou.

Nejširší skupinou detekovanou PID detektory jsou organické sloučeniny, především:

- aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny),
- aldehydy a ketony (aceton, methylethylketon, acetaldehyd),
- aminy a amidy (diethylamin),
- chlorované uhlovodíky (trichlorethylen, tetrachlorethylen),
- sloučeniny síry (merkaptany, sulfidy)
- nenasycené uhlovodíky (butadien, isobutylen),
- alkoholy (isopropanol, etanol)
- nasycené uhlovodíky (butan, oktan).

Kromě organických sloučenin detekuje PID některé anorganické sloučeniny, jako např. amoniak, arsin, fosfin, sirovodík, oxid dusnatý, brom, jód.

Fotoionizační detektor není naopak schopen detekovat:

- permanentní plyny (kyslík, dusík)
- vodní páru
- běžné toxické plyny (kyanovodík, oxid siřičitý, oxid uhelnatý a uhličitý)
- zemní plyn (methan, ethan)
- kyseliny (chlorovodík, fluorovodík, kyselina dusičná)
- ostatní (freony, ozon, peroxid vodíku).

3.5.3 Vlastnosti PID detektoru

3.5.3.1 Moderní konstrukce PID lampy

Jak již bylo uvedeno v předchozím textu, první detektory obsahovaly výbojku s elektrodou. Vnitřní elektrody výbojky však erodovaly díky usazeninám a snižovaly tak její výkon. V průběhu stárnutí lampy docházelo k tmavnutí konců fluorescenčních trubic. Pokles intenzity světla lampy o 10% nebyl detekovatelný lidským zrakem a přitom měl významný vliv na chování přístroje. Ten vyžadoval častější kalibrace a výrazně snižoval životnost UV lampy. Navíc bylo technologicky velmi složité dosáhnout kvalitního spojení skla a kovu. Tento spoj je velmi citlivý na mechanické poškození. Proto je tento typ lampy málo robustní.

Moderní konstrukce detektoru používají bezelektrodovou výbojku. Elektrody jsou umístěny z boku na vnějším plášti lampy. Lampa je vložena do nízkoenergetického radiofrekvenčního pole ($RF < 100$), které nepřímou excituje plyn uvnitř UV lampy. Díky práci s nízkoenergetickým radiofrekvenčním polem má výbojka velmi nízkou spotřebu energie, takže je vhodná pro použití v přenosných přístrojích. Protože nejsou u tohoto typu výbojky uvnitř lampy umístěny elektrody, nemá detektor problém s vnitřní kontaminací.

Moderní UV lampy vynikají vysokou robustností. V konstrukci výbojky neexistuje spojení sklo-kov, ale krystal fluoridu hořečnatého je přitaven přímo ke sklu. Proto vyniká UV lampa vysokou mechanickou odolností. To umožňuje použít takto zkonstruovaný detektor v přenosných přístrojích (obr. 16 a 17). Mezi přenosné přístroje s moderní

konstrukcí PID senzoru patří například: Těmito přístroji s moderní konstrukcí PID detektoru se věnují následující kapitoly.

3.5.3.2 *MultiRAE Plus*

MultiRAE Plus je flexibilní pětikanálový detektor plynů, určený pro detekci plynů v uzavřených prostorech, při zásazích záchranářů, k měření pro účely průmyslové hygieny a pro mnoho dalších aplikací. Přístroj s velmi jednoduchou obsluhou kombinuje „standardní“ senzory pro měření kyslíku, oxidu uhelnatého, sirovodíku, hořlavých plynů a senzor využívající moderní technologii – fotoinizační detektor (PID). Ten umožňuje monitorování nejen toxicity široké škály plynů, ale i mnohem citlivější dolní meze výbušnosti uhlovodíků. PID detektor je vhodný pro měření těkavých organických látek (TOL), bez kterého dnes není možné zajistit skutečně bezpečný vstup do uzavřených prostorů.

PID detektor přístroje je schopen měřit TOL až do 2000 ppm, a to ve dvou režimech rozlišení. První režim od 0 do 200 ppm při rozlišení 0,1 ppm a druhý režim od 200 do 2000 ppm při rozlišení 1 ppm [9]. PID detektor je osazen stabilní lampou 10,6 eV. Přístroj je bez možnosti nastavení korekčních faktorů.



Obrázek 16 - Přenosný PID MultiRAE Plus



Obrázek 17 - Přenosný PID detektor Gas Alert Micro 5 PID

3.5.3.3 Gas Alert Micro 5 PID

Tento přenosný detektor je unikátní tím, že kombinuje použití elektro-chemických a fotoionizačního senzoru. PID senzor je možno nahradit infračerveným senzorem (NDIR). Využívá tak výhody a vlastnosti obou typů senzorů. Fotoionizační senzor je schopen detekovat organické těkavé látky ve velmi nízkých koncentracích a v široké škále. Rozsah detekce PID senzoru je od 0-1000 ppm při rozlišení 1 ppm. Umí detekovat i některé bojové látky. Detektor je osazen lampou o výkonu 10,6 eV. Senzor je vybaven „čistící“ elektrodou, takže interval údržby se velmi prodloužil a lze ho provádět jednoduše při kalibraci senzoru (cca po půl roce). Infračervený senzor je schopen detekovat a monitorovat úroveň CO₂.

3.5.4 Konstrukční provedení PID detektoru

Fotoionizační senzory jsou vyráběny ve třech základních konstrukčních provedeních.

3.5.4.1 Senzor s axiálním průtokem

Je konstruován tak, že vzorek plynu vstupuje čelem k centrální anodě UV lampy a katodu obtéká. Proud plynu je směřován čelem k výbojce. Tento senzor má velký vnitřní objem, má pomalejší odezvu a dlouhou dobu ustálení. Díky dlouhé dráze vzorku se zde výrazně projevuje vliv vlhkosti. Axiální průtok způsobuje i znečištění čelní plochy výbojky a je zde tedy nutnost častého čištění.

3.5.4.2 Senzor „2-D“ (dvourozměrný senzor)

Má proud vzorku veden podél čelní strany výbojky (jedná se o první rozměr). Světlo přicházející z výbojky je v úhlu 90° vůči směru proudění vzorku a je paralelní s tokem iontů (druhý rozměr). Dohromady tedy tvoří dvourozměrné uspořádání. Umístění senzoru v těsné blízkosti okénka výbojky vytváří velmi malý vnitřní objem, což má za následek extrémně rychlou odezvu ($T_{90} = 3$ s pro 2000 ppm), která je u detektorů plynů neobvyklá. Prostor s UV lampou a senzorem je utěsněný o-kroužkem, takže ustálení senzoru (i z vysokých koncentrací k nízkým) je velmi rychlé. Laminární proudění senzorem kolem okénka UV lampy významně snižuje citlivost na vlhkost vzorku. Senzor vyžaduje i méně častou údržbu.

3.5.4.3 Senzor „3-D“ (trojrozměrný senzor)

Využívá výhody předchozího typu senzoru. Je rozšířen o třetí dimenzi – proud iontů je veden kolmo k směru průtoku vzorku a světlu přicházejícímu z UV lampy. 3-D senzor eliminuje styl vzorku s velkou plochou elektrod, na kterých může u 2-D senzoru docházet ke kondenzaci. Je-li ve vzorku vysoký obsah vlhkosti, může docházet ke kondenzaci vody na elektrodách a ke zkreslení elektrického signálu. Trojrozměrný senzor je tedy minimálně citlivý na vlhkost vzorku. 3-D konstrukce rozlišuje linearitu detektoru až na rozsah 0 až 10 000 ppm při zvýšení rychlosti odezvy ($T_{90} < 3$ s pro 10 000 ppm). Tento typ senzoru používá např. firma RAE ve svých velmi citlivých detektorech MiniRAE 3000 a ppbRAE 3000.

Výbojky nejčastěji používané ve fotoionizačních monitorech mají energii 9,8; 10,6 nebo 11,7 eV. Výběr vhodné UV lampy je závislý na požadované aplikaci. Se vzrůstající energií má detektor širší záběr sloučenin, na druhou stranu však klesá jeho selektivita. UV lampy s energií 9,8 a 10,6 eV mají životnost několik let. Naproti tomu výbojka 11,7 eV má mnohem kratší životnost a nižší citlivost. Důvodem je krystal fluoridu lithného, který nemá takovou propustnost jako ostatní typy UV lamp. Fluorid lithný je navíc obtížné přitavit ke sklu výbojky a je hygroskopický. Absorbuje tedy vodu nejen ze vzorku, ale i v případě, že se nepoužívá. Navíc je degradován UV zářením (čím více se přístroj používá, tím více se výbojka poškozuje). To má za následek velmi krátkou životnost – obvykle 2 až 6 měsíců. Výbojky 9,8 a 10,6 eV mají naproti tomu obvyklou životnost 24 až 36 měsíců. UV lampa 11,7 eV je vhodná pro sloučeniny, které mají ionizační potenciál vyšší než 10,6 eV, např. dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, chlor.

3.5.5 Kalibrace přístroje

Pro PID se používá kalibrační plyn isobutylen. Tento plyn byl zvolen z několika důvodů. Odezva PID senzoru na isobutylen leží přibližně uprostřed jeho odezvy na sloučeniny. Jeho příprava je snadná, kalibrační směsi jsou stabilní a v nízkých koncentracích je nehořlavý. Isobutylen vytěsnil dříve často používaný benzen, u něhož byly prokázány karcinogenní účinky. V případě potřeby je však možné PID kalibrovat libovolným plynem o známé koncentraci. Moderní přístroje používají knihovny s korekčními faktory. Tyto korekční faktory určují relativní odezvu PID detektoru na daný plyn při kalibraci isobutylenem, což je velké usnadnění, jelikož není nutné používat jiné kalibrační plyny [9].

4 Experimentální část

V experimentální části se práce zaměřuje na ověření korekčních faktorů zvolených vzorků VOC pro PID senzor. Pro experiment byl zvolen multifunkční detektor GasAlert Micro 5 PID, jehož technická data byla zmíněna v teoretické části textu. Pro přesné ověření koncentrací při přípravě vzorků a následně i pro kontrolu měřených vzorků bylo použito GC/MS analýzy. Jako přístrojové vybavení pro GC/MS analýzu byl zvolen plynový chromatograf GC-17A, obsahující hmotnostní selektivní detektor QP 5050A (Shimadzu, Tokio, Japonsko) s kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem.

4.1 Testované látky

Látky byly vybrány tak, aby odpovídaly definici pro těkavé organické látky (TOL) a jejich korekční faktory (KF) splňovaly svými hodnotami tři různé definiční obory:

- 1) korekční faktor s hodnotou menší než 0,6 (benzen KF = 0,54)
- 2) korekční faktor kolem hodnoty 1 (diethylether KF = 1,1)
- 3) korekční faktor s hodnotou větší než 3 (ethylacetát KF = 5,1)

4.1.1 Benzen

Bezbarvá kapalina s aromatickou vůní. Při teplotách do 6°C je v pevném skupenství. Látka je klasifikována jako toxická a karcinogenní. Ve skupenství kapalném je vysoce hořlavá.

4.1.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Tabulka 4 – Fyzikální a chemické vlastnosti benzenu

Bod varu [°C]	80
Tenze par [kPa při 20°C]	10,1
Hustota par [g·l ⁻¹]	2,7
Bod tání [°C]	6
Hustota [g·cm ⁻³]	0,88
Molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]	78,12
Teplota vzplanutí [°C]	-11
Meze výbušnosti [obj. %]	1,4 – 8
Teplota vznícení [°C]	562,2
Viskozita [mPa při 20°C]	0,66

4.1.1.2 Reaktivita

Látka sama je za normální teploty nereaktivní. Páry jsou velmi snadno zápalné. Se vzduchem tvoří jedovaté a výbušné směsi těžší než vzduch. Drží se při zemi a při jejich zapálení se oheň rychle šíří do velkých vzdáleností.

Ve vodě se látka rozpouští jen málo a plave na hladině. Nad hladinou se tvoří výbušné a jedovaté směsi se vzduchem. Ke vznícení může dojít působením horkých povrchů, jisker nebo otevřeného ohně.

Voda nasycená benzenem odpařuje v uzavřeném prostoru takové množství benzenu, že vznikají výbušné směsi se vzduchem.

Škodlivé účinky par působí dříve, než je benzen cítit. Pryž může být po delším působení korodována a rozpouštěna. Látka reaguje při kontaktu se silnými oxidačními činidly, koncentrovanými minerálními kyselinami, halogeny, tavenou sírou a čistým kyslíkem.

4.1.1.3 Účinky na lidský organismus

Látka při akutní otravě působí depresi centrálního nervového systému. Při masivní expozici může nastat smrt v důsledku paralýzy dýchání nebo cirkulačního kolapsu. Smrt může způsobit i krátkodobý pobyt v koncentraci 1%. U citlivých jedinců mohou mít i ojedinělé akutní otravy stejné následky jako chronická expozice. Podle některých výzkumů poškození organismu nastává již v koncentraci 1 ppm. Benzen se vstřebává kůží, kůži dráždí, po vniknutí do oka může způsobit poškození rohovky. Opakovaný kontakt způsobuje vznik alergických kožních chorob. Při chronické expozici je nejzávažnějším účinkem poškození krvetvorby (může být manifestováno krvácivostí, snížením obranyschopnosti organismu) nebo i vznik nádorového onemocnění. Nejčastěji se jedná různé typy leukémie.

Onemocnění může propuknout po létech latence po přerušení expozice. Poškození jater je uváděno vzácněji.

4.1.1.4 Hygienické limity

Nejvyšší přípustný expoziční limit (PEL): $3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Nejvyšší přípustná koncentrace v ovzduší pracovišť (NPK-P): $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [11].

4.1.2 Diethylether

Bezbarvá kapalina s ostrým nasládlým zápachem. Látka je klasifikována jako extrémně hořlavá. Karcinogenita nebyla u člověka prokázána. Je často používaným rozpouštědlem. V dřívějších dobách se používal jako celkové anestetikum.

4.1.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Tabulka 5 - Fyzikální a chemické vlastnosti diethyletheru

Bod varu [°C]	34
Tenze par [kPa při 20°C]	58,7
Hustota par [g·l ⁻¹]	2,55
Bod tání [°C]	-116
Hustota [g·cm ⁻³]	0,71
Molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]	74,14
Teplota vzplanutí [°C]	-40
Meze výbušnosti [obj. %]	1,7 – 36
Teplota vznícení [°C]	170
Viskozita [mPa při 20°C]	0,23

4.1.2.2 Reaktivita

Látka je při zahřátí nestálá. Páry jsou lehce zápalné a se vzduchem tvoří výbušné směsi těžší než vzduch. Při jejich zapálení se oheň rychle šíří do velkých vzdáleností. Ke vznícení může dojít působením horkých povrchů, jisker nebo otevřeného ohně. K iniciaci může dojít i působením jiskry elektrostatické energie. Látka prudce reaguje s oxidačními činidly. Na vzduchu a na světle se mohou tvořit výbušné peroxidy. Nebezpečné jsou rovněž vyprázdňené nádoby, obsahující pevné zbytky látky.

4.1.2.3 Účinky na lidský organismus

Vdechování výparů vyvolá omámenost a stavy opojení. Zprvu vyvolá pocit veselosti a příjemného stavu, pak ospalosti až ztráty vědomí. Technický produkt obsahuje lokálně dráždicí substance. Při dráždění cest dýchacích může způsobit až bronchopneumonii, při styku s tekutinou kožní zánět.

4.1.2.4 Hygienické limity

Nejvyšší přípustný expoziční limit (PEL): 300 mg·m⁻³. Nejvyšší přípustná koncentrace v ovzduší pracovišť (NPK-P): 600 mg·m⁻³ [11].

4.1.3 Ethylacetát

Čirá bezbarvá kapalina s charakteristickou příjemnou ovocnou vůní. Látka je klasifikována jako silně hořlavá. Látka se používá jako rozpouštědlo a ředidlo. Je oblíbená pro svou nízkou výrobní cenu a malou toxicitu.

4.1.3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Tabulka 6 - Fyzikální a chemické vlastnosti ethylacetátu

Bod varu [°C]	77
Tenze par [kPa při 20°C]	10,24
Hustota par [g·l ⁻¹]	3,04
Bod tání [°C]	-84
Hustota [g·cm ⁻³]	0,90
Molekulová hmotnost [g·mol ⁻¹]	88,12
Teplota vzplanutí [°C]	-4
Meze výbušnosti [obj. %]	2,1 – 11,5
Teplota vznícení [°C]	460
Viskozita [mPa při 20°C]	0,44

4.1.3.2 Reaktivita

Hořlavá kapalina, která se rychle odpařuje. Její páry jsou snadno vznětlivé a tvoří se vzduchem výbušné směsi těžší než vzduch. Páry se drží při zemi a při vzplanutí mohou šlehat na velké vzdálenosti. Vzplanutí je možné působením horkých povrchů, jisker nebo otevřeného plamene.

Ve styku s oxidačními činidly dochází k prudké reakci. Při styku s hydridem lithnohlinitým je nebezpečí výbuchu. Látka může vzplanout za normální teploty. Při zahřátí je nestabilní.

4.1.3.3 Účinky na lidský organismus

Páry a kapalina dráždí cesty dýchací a oči. Při vyšších koncentracích se dostaví narkotický účinek (bolest hlavy, závrať, zvracení, bezvědomí) s eventuelními smrtelnými následky.

4.1.3.4 Hygienické limity

Nejvyšší přípustný expoziční limit (PEL): 700 mg·m⁻³. Nejvyšší přípustná koncentrace v ovzduší pracovišť (NPK-P): 900 mg·m⁻³ [11].

4.2 Postup

Experiment probíhal následujícím postupem. Nejdříve byly připraveny standardní vzorky o koncentraci dle teoretického výpočtu. Tyto koncentrace byly ověřeny metodou GC/MS analýzy. V dalším kroku byly připraveny testované vzorky a na základě standardizovaných vzorků stanovena jejich přesná koncentrace. Poté byla provedena soustava měření, která měla ověřit na základě GC/MS analýzy přesnost detekce PID senzorů a také přesnost stanovení korekčních faktorů (KF stanoveny výrobcem).

Tabulka 7 - Testované koncentrace zvolených VOC

Látka	Zkoušená koncentrace [ppm]	Odměřovaný objem do 25 l tedlarového vaku [μl]
benzen	4,41	0,4
diethylether	37,46	4
ethylacetát	99,91	10

Koncentrace testovaných vzorků byly přepočítány na odměřovaný objem tímto způsobem:

- 1) V prvním kroku výpočtu byla přepočtena koncentrace uvedená v jednotkách ppm na $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ podle vzorce:

$$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3} = \text{ppm} \times \frac{M_w}{22,4} \times \frac{273,15}{(273,15+t)} \times \frac{p}{1013}$$

,kde M_w je molární hmotnost, p je tlak v definovaném prostředí.

- 2) Výsledek z kroku jedna byla přepočtena na objem tedlarového vaku, který byl 25 litrů (výsledek vynásoben 0,025).
- 3) Výsledná hmotnost z kroku dvě byla přepočtena na objem v jednotkách μl na 25 litrů dle vzorce:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

,kde V je objem látky, m je hmotnost z kroku dvě a ρ je hustota kapalné látky.

4.2.1 GC/MS analýza

4.2.1.1 Přístrojové vybavení

Plynový chromatograf GC-17A, obsahující hmotnostní selektivní detektor QP 5050A (Shimadzu, Tokio, Japonsko) s kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem.

4.2.1.2 Podmínky

- technika dávkování: „splitless“ (nedochází k ředění nadávkovaného vzorku, celé množství vzorku je nadávkováno na kolonu)
- teplota dávkovacího prostoru: 180 °C
- teplota převodníku a iontového zdroje: 230 °C
- teplota kolony: izoterma 100 °C
- lineární rychlost průtoku nosného plynu: 30 cm·s⁻¹
- kolona MDN-5 o rozměrech 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm (délka kolony x vnitřní průměr x tloušťka filmu stacionární fáze),
- čas zdržení „cut time“ sběru dat od začátku analýzy: 0 minut
- doba analýzy pro:
 - benzen: 2,5 minuty
 - diethylether: 2,0 minuty
 - ethylacetát: 2,2 minuty
- dávkování manuální pomocí plynotěsné injekční stříkačky v množství:
 - benzen: 0,5 ml pro standardní i zkoušený vzorek
 - diethylether: 0,5 ml pro standardní i zkoušený vzorek
 - ethylacetát: 1,0 ml pro standardní i zkoušený vzorek.
- měření v modu „SIM“ (selektivní záznam jednoho nebo více iontů – Selected Ion Monitoring) – pro danou látku podle MS spekter z knihovny spekter jsou vybrány obvykle 3 nejintenzivnější ionty (není to pravidlem) o daných hodnotách m/z a pouze tyto hmoty jsou měřeny
- zvýšení citlivosti:
 - benzen: zvoleny hmoty 51, 52, 78 m/z
 - diethylether: zvoleny hmoty 59, 73, 74 m/z
 - ethylacetát: zvoleny hmoty 61 a 70 m/z

Měření nakonec vyhodnocováno z celkového iontového chromatogramu (TIC). Metoda „SIM“ byla zvolena jen pro zvýšení citlivosti, zmenšení rozmytí píků a odstranění typických iontů látek ve vzduchu.

Měření bylo vyhodnocováno metodou „standardního vzorku“, kdy byly připraveny vzorky v tedlarových vacích o známé koncentraci a změřeny jejich plochy píků. Ze změřených ploch analyzovaných látek ve zkoušených vzorcích na základě přímé úměry byly vypočítány přesné koncentrace látek ve zkoušených vzorcích. Tyto hodnoty byly pak porovnány s údaji naměřenými PID detektory.

4.2.1.3 Příprava standardních vzorků (GC/MS)

Zvolené koncentrace testovaných VOC byly připraveny tak, že množství VOC bylo odměřeno plynotěsnou injekční stříkačkou a následně vstříknuto do tedlarových vaků. Objem vzduchu byl odměřen plynovým hodinovým průtokoměrem.

1) *Benzen*

Odměřeno 0,4 µl benzenu p.a. do 25,2 l vzduchu (v tedlarovém vaku). Výpočet koncentrace proveden dle tatulky č. 7, kde 0,4 µl odpovídá koncentraci 4,41 ppm, což odpovídá objemu vzduchu 25,0 l. Skutečný objem byl 25,2 l, proto hodnota konečné koncentrace byla stanovena výpočtem (nepřímou úměrou) na **4,38 ppm**.

Tabulka 8 - Naměřené hodnoty píků benzenu

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	\bar{x}
14995	23661	15854	21339	18885	18928,8

Koncentrace **4,38 ppm** a plocha píku **18928,8** brány pro výpočet koncentrace ve zkoušeném vzorku.

2) *Diethylether*

Odměřeno 4 µl benzenu p.a. do 25,5 l vzduchu (v tedlarovém vaku). Výpočet koncentrace proveden dle tatulky č. 7, kde 4 µl odpovídá koncentraci 36,74 ppm, což odpovídá objemu vzduchu 25,0 l. Skutečný objem byl 25,5 l, proto hodnota konečné koncentrace byla stanovena výpočtem (nepřímou úměrou) na **36,73 ppm**.

Tabulka 9 - Naměřené hodnoty píků diethyletheru

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	\bar{x}
28166	58802	64140	37291	26694	43018,6

3) Ethylacetát

Odměřeno 10 μ l benzenu p.a. do 25,6 l vzduchu (v tedlarovém vaku). Výpočet koncentrace proveden dle tabulky č. 4, kde 10 μ l odpovídá koncentraci 99,91 ppm, což odpovídá objemu vzduchu 25,0 l. Skutečný objem byl 25,6 l, proto hodnota konečné koncentrace byla stanovena výpočtem (nepřímou úměrou) na **97,57 ppm**.

Tabulka 10 - Naměřené hodnoty píků ethylacetátu

x_1	x_2	x_3	\bar{x}
149836	122141	148900	140292,3

Uvažovány jsou pouze 3 plochy, protože měření ethylacetátu je velmi problematické (docházelo často k velkému rozmytí píku). Pro výpočet koncentrace ethylacetátu byla uvažována koncentrace **97,57 ppm** a plocha píku **140292,3**.

4.2.1.4 Měření zkoušených vzorků

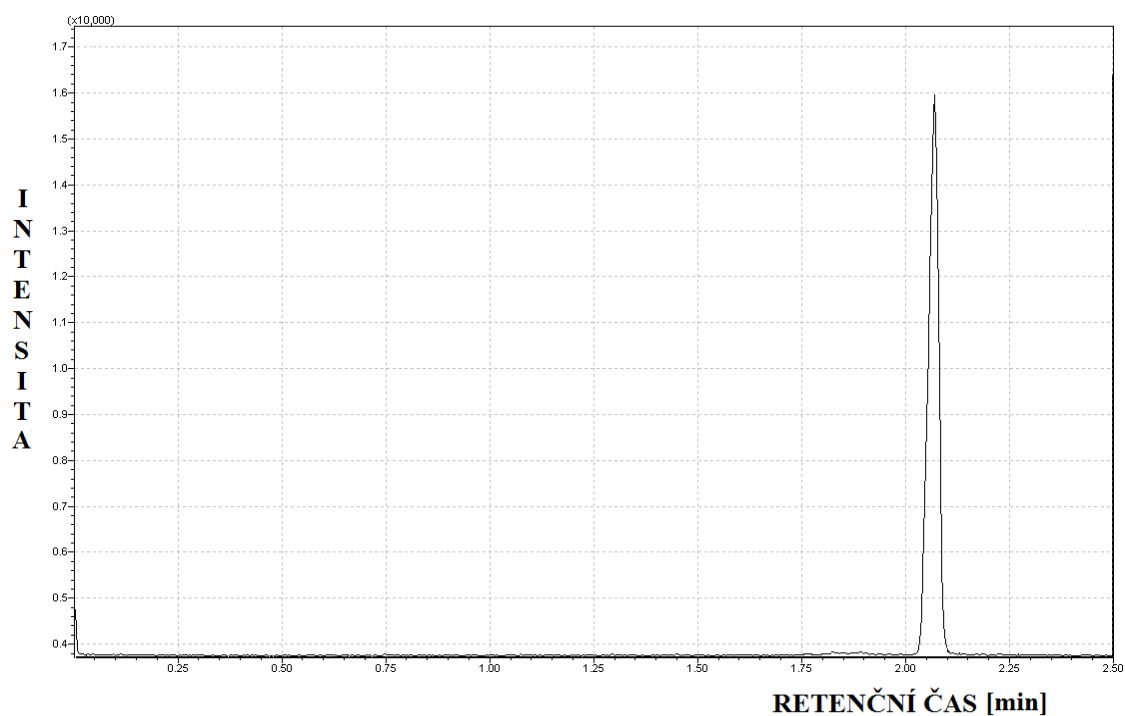
1) Benzen

Odměřeno 0,4 μ l benzenu p.a. do 25,8 l vzduchu (v tedlarovém vaku). Vzorek změřen stejným postupem jako standardní vzorek benzenu včetně objemu dávkovaného vzorku.

Tabulka 11 - Naměřené hodnoty píku benzenu

x_1	x_2	x_3	\bar{x}
19357	22715	19866	20646

Postačily 3 měření, plochy píků byly směřovány k sobě. Ze znalosti, že standardní vzorek benzenu o přesné koncentraci 4,38 ppm má plochu píku 18928,8 lze přímou úměrou vypočítat na základě plochy píku benzenu ve zkoušeném vzorku, že koncentrace benzenu v něm obsaženém je **4,78 ppm**.



Obrázek 18 - Chromatogram benzenu

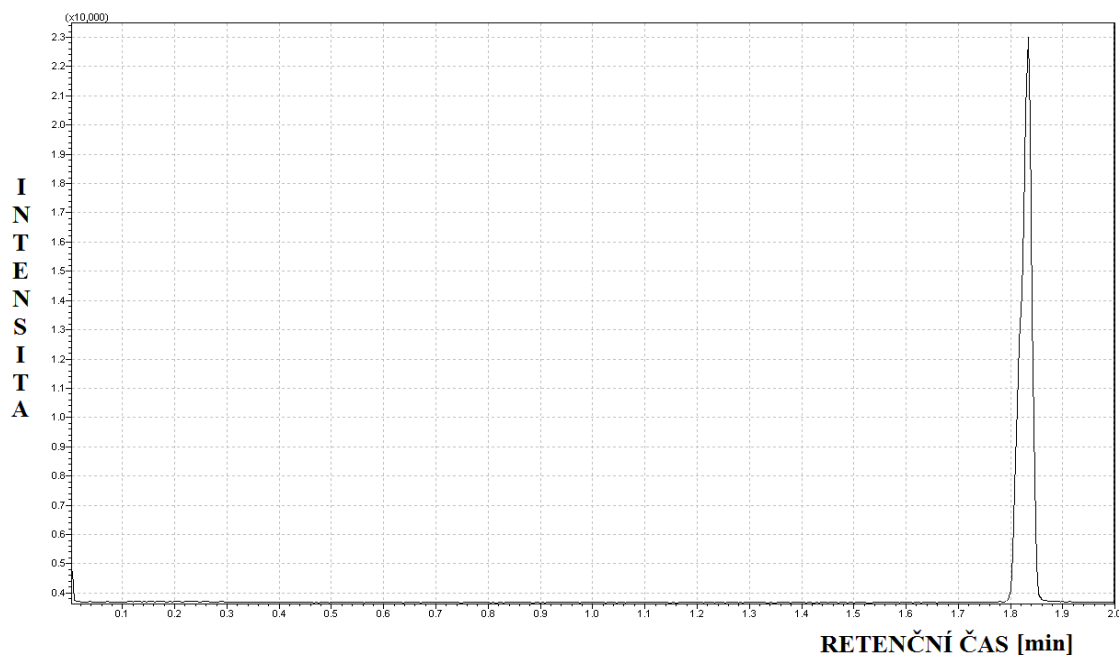
2) Diethylether

Odměřeno 4 μl diethyletheru p.a. do 26,3 l vzduchu (v tedlarovém vaku). Vzorek změřen stejným postupem jako standardní vzorek benzenu včetně objemu dávkovaného vzorku.

Tabulka 12 - Naměřené hodnoty píku diethyletheru:

x_1	x_2	x_3	\bar{x}
43732	46895	48229	46285,3

Postačily 3 měření, plochy píků byly směřovány k sobě.



Obrázek 19 - Chromatogram diethyletheru

Ze znalosti, že standardní vzorek diethyletheru o přesné koncentraci 36,73 ppm má plochu píku 46285,3 lze přímou úměrou vypočítat na základě plochy píku diethyletheru ve zkoušeném vzorku, že koncentrace diethyletheru v něm obsaženém je **39,52 ppm**.

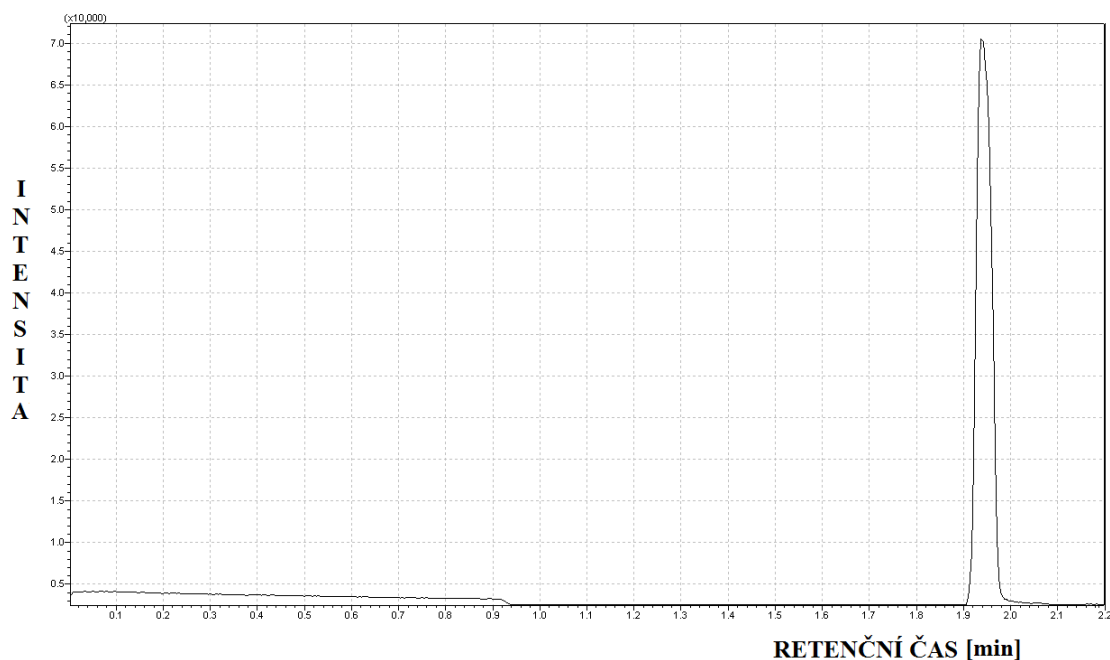
3) Ethylacetát

Odměřeno 10 μl diethyletheru p.a. do 25,6 l vzduchu (v tedlarovém vaku). Vzorek změřen stejným postupem jako standardní vzorek ethylacetátu včetně objemu dávkovaného vzorku.

Tabulka 13 - Naměřené hodnoty píku ethylacetátu

x_1	x_2	x_3	\bar{x}
142235	135951	143704	140630

Postačily 3 měření, plochy píků byly směřovány k sobě.



Obrázek 20 - Chromatogram ethylacetátu

Ze znalosti, že standardní vzorek ethylacetátu o přesné koncentraci 97,57 ppm má plochu píku 140292,3 lze přímou úměrou vypočítat na základě plochy píku benzenu ve zkoušeném vzorku, že koncentrace ethylacetátu v něm obsaženého je **97,80 ppm**.

4.2.2 Měření testovaných vzorků PID senzory

Pro měření bylo použito dvou multifunkčních přenosných přístrojů GasAlert Micro 5 PID od společnosti BW technologies (by Honeywell), zapůjčených od Hasičského záchranného sboru Královéhradeckého a Pardubického kraje. U obou přístrojů se podstatně lišila doba od poslední kalibrace (přístroje jsou dle výrobce kalibrovány na 180 dní):

přístroj č. 1 – 85 dnů po kalibraci (čas zbývající do další kalibrace 95 dnů)

přístroj č. 2 – 126 dnů po kalibraci (čas zbývající do další kalibrace 55 dnů)

Kalibrace PID senzoru přístroje je prováděna na isobutylen (KF – 1).

4.2.2.1 Postup měření PID senzory

Při měření byly použity dva různé způsoby měření:

1. způsob měření:

Při prvním způsobu bylo simulováno měření přes odběrovou sondu, která je dodávána s přístrojem. Postupovalo se tak, že na pumpu přístroje byl přes polyetylenovou hadičku (simulovala odběrovou sondu) napojen přímo tedlarový vak s testovanými vzorky.

Měření přes hadičku se provádělo tak, že byly nejprve měřeny všechny tři testované vzorky, a to na obou přístrojích, které měly nastaveny korekční faktor na hodnotu 1. Poté

se korekční faktor přenastavil (v menu přístroje) na korekční faktor daného testovaného vzorku. Odečet byl proveden vždy po ustálení hodnoty koncentrací na displeji přístroje. Tento postup měření umožnil v experimentu ověřit hodnoty korekčních faktorů (nastavené výrobcem).



Obrázek 21 - Simulace měření přes odběrovou sondu

2. způsob měření

Tento způsob měření simuloval reálné podmínky měření těkavých organických látek ve volném prostoru. Pro tento způsob byla použita speciálně upravená odběrová nádoba „myš“ (obr.22).



Obrázek 22 - Odběrová „myš“ upravená pro simulaci odběru ve volném prostoru

Odběrová nádoba na plyny o vodním objemu 1 litr byla při výrobě opatřená dvěma připojeními se zábrusovými kohouty, ústím opatřeným septem a otvorem pro vložení ústí pumpy multifunkčního detektoru. Ústí se septem mělo sloužit ke vstříknutí těkavé kapaliny plynotěsnou stříkačkou do vnitřního prostoru myši. Tohoto způsobu nebylo při experimentu využito.



Obrázek 23 - Sestava pro simulaci měření v reálných podmínkách

Měření bylo prováděno tak, že vývod tedlarového vaku byl připojen přes polyethylenovou hadičku na připojení odběrové „myši“. Hadička byla připojená na straně vzdálenější od otvoru pro ústí pumpy detektoru. Tento způsob připojení byl zvolen pro dokonalejší ustálení koncentrace testovaných vzorků. Druhé připojení mělo permanentně uzavřený zábrusový kohout.

Proudění plynu z tedlarového vaku do odběrové myši bylo zajištěno tak, že na tedlarový vak byla položena deska 25 x 25 cm a na ní působilo závaží o hmotnosti 1 kg. Po přiložení závaží se koncentrace v odběrové myši nechala po dobu 30 sekund vyrovnat. Poté se do otvoru pro ústí pumpy vložil detektor. Měření se provádělo do té doby, než došlo k ustálení hodnot na displeji přístroje. Měření přes odběrovou myš bylo prováděno také na obou přístrojích. Korekční faktor byl nastaven na hodnotu daného měřeného plynu v knihovně přístroje.

Po provedení měření všech testovaných vzorků oběma přístroji se provedlo překalibrování druhého přístroje. Kalibraci provedl zástupce firmy GES CZ, s.r.o, která na experimentu spolupracovala. Tímto překalibrovaným přístrojem se provedlo měření všech testovaných vzorků.

Na konci experimentu bylo provedeno měření na tzv. “slepý vzorek“, které mělo za úkol ověřit sorbování těkavých látek do materiálu tedlarového vaku a polyethylenové hadičky. Postup byl následující: Nejdříve se tedlarový vak po diethyletheru propláchl čistým vzduchem a poté se provedlo měření přístrojem č.1. Korekční faktor byl při tomto měření nastaven na hodnotu, která odpovídala diethyletheru (KF = 1,1). Sorbce látek na povrchu vaku a polyethylenové hadičky byla tímto měřením vyvrácena.

Tabulka 14 - Souhrn naměřených dat

VOC	GC/MS analýza	PID	Nekalibrované přístroje		Překalibrováno	
			KF = 1 (přepočteno)	KF měřeného plynu		
Nast.KF			Měření přes hadičku		Měření přes odběrovou „mys“	
Způsob měření						
Benzen	4,78 ppm	přístroj č.1	4 ppm (2,16 ppm)	2 ppm	2 ppm	3 ppm
KF = 0,54		přístroj č.2	4 ppm (2,16 ppm)	3 ppm	3 ppm	--
Diethylether	39,52 ppm	přístroj č.1	26 ppm (28,6 ppm)	28 ppm	27 ppm	32 ppm
KF = 1,1		přístroj č.2	26 ppm (28,6 ppm)	29 ppm	29 ppm	--
Ethylacetát	97,80 ppm	přístroj č.1	19 ppm (96,9 ppm)	96 ppm	95 ppm	96 ppm
KF = 5,1		přístroj č.2	19 ppm (96,9 ppm)	96 ppm	95 ppm	--
Slepý vzorek	0 ppm	přístroj č.1	--	0 ppm	--	--
KF = 1,1		přístroj č.2	--	--	--	--

4.2.3 Diskuse výsledků měření

Experiment, jehož cílem bylo ověřit přesnost měření těkavých látek multifunkčním PID detektorem, simulovat při měření reálné podmínky a ověřit přesnost korekčních faktorů, přinesl zajímavá data vhodná k dalšímu přezkoumání.

4.2.3.1 Vyhodnocení chyby měření PID senzory

Chyba měření získaných hodnot PID senzory lze vyjádřit podle vzorce:

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n \cdot (n - 1)}}$$

kde x vyjadřuje hodnoty jednotlivých naměřených hodnot a n počet naměřených hodnot.

a) Benzen

Tabulka 15 – Naměřené hodnoty koncentrace benzenu s výpočtem chyby měření

n	x	Δx	Δx^2
1	2,16	-0,3	0,0961
2	2	-0,5	0,2209
3	2	-0,5	0,2209
4	3	0,5	0,2809
5	2,16	-0,3	0,0961
6	3	0,5	0,2809
7	3	0,5	0,2809
		0,0	0
		0,0	0
		0,0	0
7	$\bar{x} = 2,5$	$\sum \Delta x = 0,0$	$\sum \Delta x^2 = 88$

výsledný zápis: **2 ppm ± 6%**

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n \cdot (n-1)}} = 5,6\%$$

b) Diethylether

Tabulka 16 – Naměřené hodnoty koncentrace diethyletheru s výpočtem chyby měření

n	x	Δx	Δx^2
1	28,6	-0,3	0,0841
2	28	-0,9	0,7921
3	27	-1,9	3,5721
4	32	3,1	9,6721
5	28,6	-0,3	0,0841
6	29	0,1	0,0121
7	29	0,1	0,0121
		0,0	0
		0,0	0
		0,0	0
7	$\bar{x} = 28,9$	$\sum \Delta x = 0,0$	$\sum \Delta x^2 = 1204$

výsledný zápis: **29 ppm ± 2%**

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n \cdot (n-1)}} = 2,0\%$$

c) Ethylacetát

Tabulka 17 – Naměřené hodnoty koncentrace ethylacetátu s výpočtem chyby měření

n	x	Δx	Δx^2
1	96,9	0,9	0,8649
2	96	0,0	0,0009
3	95	-1,0	0,9409
4	96	0,0	0,0009
5	96,9	0,9	0,8649
6	96	0,0	0,0009
7	95	-1,0	0,9409
		0,0	0
		0,0	0
		0,0	0
7	$\bar{x} = 96,0$	$\sum \Delta x = 0$	$\sum \Delta x^2 = 1,8$

výsledný zápis: **96 ppm ± 0%**

$$s = \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{n \cdot (n - 1)}} = 0,2\%$$

Výsledek zpracování dat naměřených hodnot PID senzory vypovídá o tom, že chyba měření se zmenšuje se vzrůstající koncentrací testovaných vzorků. Různý způsob měření přes odběrovou sondu nebo přímo bez odběrové sondy ve voleném prostoru nemá významný vliv na přesnost naměřených hodnot.

4.2.3.2 Vyjádření absolutní a relativní chyby měření PID senzory oproti GS/MS analýze

Za předpokladu, že hodnoty koncentrací získané metodou GS/MS analýzy uvažovány za konvenčně správné (referenční), lze vyjádřit z hodnot naměřených PID senzory:

1. absolutní chybu měření

$$\Delta = MH - SH$$

kde Δ je absolutní chyba měření, MH je naměřená hodnota, SH je referenční hodnota,

2. relativní chybu měření

$$\delta = \frac{\Delta}{SH} * 100$$

kde δ je relativní chyba měření, Δ je absolutní chyba měření, SH je referenční hodnota.

Tabulka 18 - Naměřené hodnot PID s vyjádřenou chybou měření

Testovaný vzorek	Benzen [ppm]		Diethylether [ppm]		Ethylacetát [ppm]	
Výstup hodnot PID detektorů [ppm]	n1	2,16	n1	28,6	n1	96,9
	n2	2	n2	28	n2	96
	n3	2	n3	27	n3	95
	n4	3	n4	32	n4	96
	n5	2,16	n5	28,6	n5	96,9
	n6	3	n6	29	n6	96
	n7	3	n7	29	n7	95
MH-Průměr PID hodnot [ppm]	2,47		28,89		95,97	
SH-GC/MS analýza [ppm]	4,78		39,52		97,80	
Absolutní chyba měření [ppm]	-2,31		-10,63		-1,83	
Relativní chyba měření [%]	-48,24%		-26,91%		-1,87%	

Statistickým porovnáním obou metod z naměřených hodnot vyplynulo, že k největší absolutní chybě došlo u vzorku Diethyletheru, a to o **10,63 ppm**.

Relativní chyba měření se snižovala se vzrůstající koncentrací testovaných vzorků. To vypovídá o skutečnosti, že odezva PID senzoru se zvětšuje se zvyšující se koncentrací měřené látky.

4.2.3.3 *Vyhodnocení přesnosti korekčních faktorů*

Z výsledků uvedených v tabulce plyne, že při měření PID detektory s nastaveným korekčním faktorem 1 (na isobutylene) a posléze jeho přepočtení na hodnotu měřeného plynu vykazuje odchylku (absolutní chybu) v intervalu od -0,44 ppm do 1,30 ppm.

Relativní chyba klesá v intervalu od -16,92 % k 1,36 %, a to směrem ke zvyšujícím se koncentracím.

Z těchto výsledků lze odvodit, že měření neznámého vzorku a následný přepočtení při jeho dodatečné identifikaci může způsobit odchylku kolem 1,74 ppm, což při měřicím rozsahu přístroje 1000 ppm je chyba 0,174 %. Dále je nutno si uvědomit, že chyba je nejvíce ovlivněna snižující se citlivostí přístroje s klesající koncentrací měřené látky, jak již bylo dokázáno při stanovení chyby měření PID senzorů v kapitole 4.2.3.1.

Tabulka 19 - Naměřené hodnot PID s korekčním faktorem s vyjádřenou chybou měření

Testovaný vzorek	Benzen [ppm]		Diethylether [ppm]		Ethylacetát [ppm]	
Korekční faktor	0,54		1,1		5,1	
Měření PID s nastavením KF měřeného plynu [ppm]	n1	2	n1	28	n1	96
	n2	2	n2	27	n2	95
	n3	3	n3	32	n3	96
	n4	3	n4	29	n4	96
	n5	3	n5	29	n5	95
SH -Průměr hodnot KF měřeného plynu [ppm]	2,60		29,00		95,60	
Měření testovaných vzorků na KF=1	4		26		19	
MH -Přepočet na hodnotu měřeného plynu [ppm]	2,16		28,6		96,9	
Absolutní chyba měření [ppm]	-0,44		-0,40		1,30	
Relativní chyba měření [%]	-16,92%		-1,38%		1,36%	

4.2.3.4 Vliv kalibrace PID senzoru

Tabulka 20 - Naměřené hodnot PID s provedenou kalibrací

Testovaný vzorek	Benzen [ppm]	Diethylether [ppm]	Ethylacetát [ppm]
SH -GC/MS analýza [ppm]	4,78	39,52	97,80
Stanovení chyb měření před kalibrací			
MH -Průměr PID hodnot [ppm]	2,47	28,89	95,97
Absolutní chyba měření [ppm]	-2,31	-10,63	-1,83
Relativní chyba měření [%]	-48,24%	-26,91%	-1,87%
Stanovení chyb měření po kalibraci			
MH -Hodnoty naměřené po kalibraci [ppm]	3,00	32,00	96,00
Absolutní chyba měření [ppm]	-1,78	-7,52	-1,80
Relativní chyba měření [%]	-37,24%	-19,03%	-1,84%

Kalibrace přístroje přispěla ke snížení chyb měření přístroje, a to nejzřetelněji při detekci vzorků o nízkých koncentracích. Při měření bylo navíc pozorováno značné zrychlení reakce PID senzoru. Tuto skutečnost je možné vysvětlit tím, že při kalibraci isobutylenem dochází k dokonalému pročistění senzoru a jeho následné rychlejší odezvě.

5 Závěr

Tato práce se zamýšlí nad možnostmi detekce těkavých organických látek paletou běžně používaných ionizačních detektorů, které jsou dnes používány v moderních analytických metodách. Bylo zde zmapováno velké množství detektorů pracujících na principu ionizace látek. Z předchozího textu je však zřejmé, že všechny uvedené detektory pracující na principu ionizace látek a není je možné využít pro detekci VOC.

V podmínkách analytické laboratoře je nejvhodnějším detektorem pro stanovení VOC plamenový ionizační detektor. Tento detektor je nejpoužívanějším detektorem v plynové chromatografii a to pro svou velkou linearitu, dobrý detekční limit, robustnost a jednoduchou ovladatelnost. Bohužel není moc vhodný pro detekci v přenosných detektorech, a to z důvodu svých nekompaktních rozměrů, kterých dosahuje ve spojení plynovým chromatogramem. Jedinou možností použití pro rychlou detekci v terénních podmínkách jsou pojízdné laboratoře. Proto ho nemůžeme najít ve vybavení organizací (např. Hasičský záchranný sbor, Zdravotní ústav ČR, atd.), které se zabývají detekcí látek v terénních podmínkách. Dále není vhodný pro analýzy, kde nesmí docházet ke zničení detekovaného vzorku.

Mezi nejčastěji používané detekční senzory v terénních podmínkách patří PID detektor. Tento detektor při svých kompaktních rozměrech umožňuje detekovat velkou škálu organických sloučenin včetně VOC a některých bojových látek. Mezi jeho kladné vlastnosti patří to, že nedegraduje testovaný vzorek.

Ostatní ionizační detektory zmiňované v této práci neprokázaly vhodnost pro stanovení těkavých organických látek. Jedná se o detektory selektivní na jiné než těkavé organické látky. AFID detektory prokazují svou selektivitu k organickým látkám, obsahujícím ve své molekule např. dusík, fosfor, arsen a halogeny. NPD detektory jsou používány v plynové chromatografii pro selektivní stanovení organických sloučenin obsahujících ve své molekule dusík a fosfor. Dále mezi ionizační detektory patří DID (vodíkový a argonový ionizační detektor), HDID a průřezový ionizační detektor, které jsou používány v GC pro svou citlivost k permanentním plynům. Jako poslední detektor lze zmínit ECD detektor, který je selektivní na elektronegativní atomy, a to zejména na halogenidy.

Experimentální část této práce se zabývala měřením těkavých látek pomocí PID detektorů. Snažila se ověřit přesnost měření PID detektoru srovnáním s druhou referenční

metodou. Jako referenční metody bylo použito GC/MS analýzy. Při měřeních byly nasimulovány reálné podmínky měření ve volném prostoru a měření přes odběrovou sondu. Statistickým zpracováním naměřených hodnot se zjistilo, že relativní chyba měření se snižuje se zvyšující se koncentrací VOC obsažených v testovaných vzorcích. Z výsledků dále vyplynulo, že korekční faktory stanovené výrobcem jsou zasaženy chybou 0,174 %. Je nutno si však uvědomit, že na tuto chybu může mít velký vliv stoupající relativní chyba měření při snižující se koncentraci. Poslední část experimentu měla ověřit vliv kalibrace na přesnost naměřených hodnot. Zde se prokázalo, že doba od poslední kalibrace má vliv na relativní chybu měření a to nejvíce v hladinách s nízkou koncentrací VOC. Kalibrace měla dále vliv na rychlost odezvy PID senzoru. Tento jev se dá vysvětlit tak, že při kalibraci dojde k dokonalému pročištění PID senzoru a tím i jeho rychlejší odezvě.

Celkově se dá říci, že PID a FID detektory jsou nejvíce vhodné pro stanovení těkavých organických látek. Důležitým kritériem pro rozhodování při pořízení těchto přístrojů je, v jakých podmínkách budou provozovány a jakým způsobem bude prováděn odběr VOC.

Snahou této práce bylo pomoci zorientovat se v množství nabízených ionizačních detektorů a ulehčit tak výběr vhodného přístrojového vybavení pro detekci VOC.

Seznam literatury

Pro vypracování této práce bylo nutné prostudovat mnoho materiálů. Některé pro získání celkového přehledu, jiné pro nalezení konkrétní informace. Dalšími zdroji informací se staly propagační materiály a katalogy firem zabývajících se detekcí těkavých organických látek a plynovou chromatografií. Další informace byly získány pouze s konzultací s odborníky na základě ústního podání.

- [1] **Parlament České republiky.** Zákon 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů . *Portál veřejné správy České republiky.* [Online] 14. Únor 2002. [Citace: 27. Prosinec 2011.] <http://portal.gov.cz>.
- [2] **Ministersvo životního prostředí.** vyhl.337/2010 Sb. o emisních limitech a dalších podmínkách ostatních zdrojů znečišťování ovzduší emitujících a užívajících těkavé organické látky a o způsobu nakládání s výrobky obsahujícími těkavé organické látky. *Portál veřejné správy České republiky.* [Online] 2010. [Citace: 3. květen 2012.] <http://portal.gov.cz>.
- [3] **Vláda české republiky.** Nařízení 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci. *Portál veřejné správy.* [Online] 1. leden 2008. [Citace: 12. březen 2012.] <http://portal.gov.cz>.
4. Zákon 351/2002 Sb. závazné emisní stropy pro některé látky znečišťující ovzduší. *Portál veřejné správy České republiky.* [Online] 3.. července 2002. [Citace: 29.. prosinec 2011.] www.portal.gov.cz.
- [5] **Robert L. Grob, Eugene F. Barry.** *Modern practice of gas chromatography (fourth edition).* New Jersey, USA : John Wiley & Sons,, 2004.
- [6] **Ing. Jaroslav Váňa CSc.** *Analyzátory plynů a kapalin, druhé, přepracované a doplněné vydání.* Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [7] **Klouda, Pavel.** *Moderní analytické metody.* Ostrava : Pavel Klouda, 2003.
- [8] HiQ speciální plyny v plynové chromatografii-aplikační list. *Linde gas.* [Online] Duben 2009. [Citace: 6. Duben 2012.] <http://www.linde-gas.cz/>.
- [9] **Chromservis, s.r.o.** DETEKČNÍ SYSTÉMY-Monitorování plynů a radiace (produktový katalog). místo neznámé : Chromservis, s.r.o.
- [10] **Doc. Ing. Milan Pop, DrSc., Prom. fyz. Jan Fahrnich, CSc.** *Analytická chemie životního prostředí.* Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999.

- [11] **MEDISTYL, s.r.o.** *MEDIS-ALARM 111 D*. Praha, Česká republika : autor neznámý, 30. květen 2012.
- [12] **Vlády České republiky**. Nařízení 351/2002 Sb., kterým se stanoví závazné emisní stropy pro některé látky znečišťující ovzduší a způsob přípravy a uvádění emisních inventur a emisních projekcí. *Portál veřejné správy České republiky*. [Online] 3.. července 2002. [Citace: 29.. prosinec 2011.] <http://portal.gov.cz>.
- [13] **doc. RNDr. Petr Linhart, CSc., Ing. Tomáš Čapoun, CSc.** *Systém chemického průzkumu a laboratorní kontroly v HZS ČR*. Praha : Ministersvo vnitra generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, 2005.
- [14] **Ministersvo vnitra - Generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR.** *Řád chemické služby Hasičského záchranného sboru ČR*. Praha : Ministersvo vnitra generální ředitelství Hasičského záchranného sboru ČR, 2007.