

Razvoj sustava za mjerenje koncentracije etilnog alkohola

Borić, Petar Krešimir

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:502738>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE

Diplomski studij ekoinženjerstva

Diplomski rad

Razvoj sustava za mjerenje koncentracije
etilnog alkohola

Zagreb, prosinac 2022.

Petar Krešimir Borić
0035188821

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE**

Diplomski studij ekoinženjerstva

Diplomski rad

**Razvoj sustava za mjerenje koncentracije
etilnog alkohola**

Mentor: Marinko Markić, v. pred. mr. sc.

Zagreb, prosinac 2022.

Petar Krešimir Borić
0035188821

Zadatak diplomskog rada

Zadatak rada je razviti novi kapacitivni senzor za praćenje koncentracije etanola u otopini koristeći komercijalni integrirani krug za pretvorbu kapaciteta u digitalni signal te vlastito projektirani kondenzator.

Izjava o samostalnoj izradi rada

Izjavljujem da sam uz poštivanje pravila za pisanje diplomskih radova samostalno izradio ovaj rad.

Zagreb, prosinac 2022.

Ime Prezime

Zahvala

Zahvaljujem se svojem mentoru Marinku Markiću, v. pred. mr. sc. na podršci tijekom pisanja ovoga rada i korisnim raspravama i savjetima. Bivšoj asistentici i sadašnjoj doktorandici Mariji Lukić na prijateljstvu i pomoći u studiranju.

Zahvaljujem se svojem srednjoškolskom prijatelju Dominiku Bedeku koji mi je pružio mogućnost da u njegovoj tvrtki razvijem i konstruiram mjerni sustav za ovaj rad. Zahvaljujem se svojim roditeljima i ostatku obitelji. Od srca se zahvaljujem svim djelatnicima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije što su mi pružili kvalitetno obrazovanje i svijetlu budućnost.

Sadržaj

Popis slika	ix
Sažetak	1
1 Uvod	3
2 Pregled postojećih tehnologija	4
2.1 Visoko osjetljivi tankoslojni grafenski senzor	4
2.2 Amperometrijski biosenzor na bazi Au-Ag nanočestica i grafenskog oksidnog nanokompozita	6
2.3 Potenciometrijska metoda pomoću integriranog razvojnog okruženja (IDE)	8
2.4 SPR senzor s fluoridnim optičkim vlaknima te grafenskim i NaF slojevima	9
2.5 Senzor na bazi hidrogela za detekciju etanola u alkoholnim pićima	10
2.6 Kapacitivni senzor za regulaciju koncentracija nenedaturiranog etilnog alkohola	12
2.7 Spiralno spojeni pasivni mikrozonatorski senzor	13
2.8 Biosenzor na bazi etanol dehidrogenaze	14

Sadržaj

2.9	U-savijena plastična optička vlakna (BPOF) obložena grafen oksidom (GO) kao kemijski senzor za organska otapala	15
2.10	Plinska kromatografija	16
2.11	Fononski kristalni senzor	18
2.12	Hidrometar	19
2.13	Komentar na pregled literature	20
3	Temeljni pojmovi	21
3.1	Električni kapacitet i kondenzatori	21
3.2	Cilindrični kondenzator	24
3.3	Interdigitalni kondenzator	25
3.4	Elektrometrijski senzori	28
3.4.1	Kapacitivni senzori	29
3.4.2	Obilježja kemijskih senzora	29
3.5	Prijenosne značajke mjernih pretvornika	32
3.5.1	Statička karakteristika	33
3.5.2	Dinamika osjetila	34
3.5.3	Točnost i preciznost	35
3.5.4	Osjetljivost	37
3.5.5	Linearnost	37
3.5.6	Histereza	38
3.5.7	Ponovljivost	39
3.5.8	Obnovljivost	39
3.5.9	Analiza mjerne nesigurnosti	40
3.5.10	Inteligentni mjerni pretvornici	40

Sadržaj

4	Eksperimentalni dio	41
4.1	Preliminarna ispitivanja pomoću AD7746 sustava	41
4.2	Dizajn sustava	43
4.2.1	Elektroničke komponente	46
4.2.2	Arduino kod	47
4.3	Postava ispitivanja	48
4.4	Rezultati i rasprava	50
5	Zaključak	56
	Literatura	57
A	Kod za Arduino IDE	60

Popis slika

2.1	Shematski prikaz GN/BCN senzora.	5
2.2	Praćenje rada senzora GN/BCN.	6
2.3	Shematski prikaz postupnog procesa proizvodnje biosenzora za etanol.	7
2.4	Tipično postavljanje biosenzora.	7
2.5	Baza podataka o profilima signala generiranih potenciometrijskim uređajem s e-jezikom koji se sastoji od K nizova senzora svaki s N senzora, tijekom analize M uzoraka.	9
2.6	Shema ‘ZBLAN staklene jezgre – NaF sloj – Ag sloj – grafenski sloj’ konfiguracije SPR senzora sa optičkim vlaknima.	10
2.7	Shema piezorezistivnog senzora za etanol na bazi hidrogela.	11
2.8	Dizajn kapacitivnog senzora.	13
2.9	Shematski prikaz senzora. (a) Višeslojni spiralno spojena osmerokutna rezonatorska struktura ostvarena IPD obradom veličine 1 mm × 0,875 mm (b) skenirana elektronska mikroskopija (SEM); (c) Uvećani prikaz zračnog mosta. (Napomena: sve dimenzije su u mikrometrima).	14
2.10	Mehanizam za određivanje koncentracije etanola.	15
2.11	Shematski prikaz optičke postavke i BPOF (lijevo) i GO BPOF sonde (desno).	16
2.12	Shematski prikaz plinskog kromatografa.	17

Popis slika

2.13	a – raspored fononskih kristalnih senzora; b – mjereno eksperimentalno postavljanje.	18
2.14	Pivski hidrometar sa dvije skale.	19
2.15	Očitavanje hidrometra.	19
3.1	Shematski prikaz pločastog kondenzatora.	22
3.2	Električno polje između paralelnih ploča kondenzatora.	23
3.3	Gaussova površina za izračunavanje električnog polja između ploča.	24
3.4	(a) Cilindrični kondenzator. (b) Pogled s kraja na kondenzator.	25
3.5	Električna polja (a) paralelnog pločastog kondenzatora i (b) interdigitalnog kondenzatora.	26
3.6	Interdigitalni kondenzator.	26
3.7	Prikaz poprečnog presjeka opće strukture IDC-a i FEM simulacijske geometrije IDC-a i rubnih uvjeta. Prikazane su relativne permitivnosti i udaljenosti za svaki sloj s IDS okružen uzemljenom granicom. Električno polje je shematski prikazano točkastim linijama.	28
3.8	Primjer statičke karakteristike mjernog pretvornika.	33
3.9	Mjerenje temperature.	34
3.10	Odziv termometra.	34
3.11	Točnost i preciznost pri mjerenju temperature.	35
3.12	Točnost i preciznost pri mjerenju temperature.	36
3.13	Određivanje linearnosti iz statičke karakteristike mjernog pretvornika.	37
3.14	Histereza pri umjeravanju kada mjerna varijabla raste pa zatim pada.	38
3.15	Ponovljivost mjernog pretvornika pri provedbi baždarenja	39
4.1	Evaluacijska ploča Analog Devices EVAL-AD7746 EBZ.	41
4.2	Programski paket i prikaz mjerenja AD7746EBZ.	42
4.3	Blok shema mjernog sustava.	43

Popis slika

4.4	Predložena električna shema.	44
4.5	FR4-sloj PCB pločice sa vodovima i elektrodama.	45
4.6	FR4-sloj PCB pločice sa zaštitnom stražnjom pločom.	45
4.7	RCC premaz na vodovima i elektrodama.	45
4.8	Pojednostavljena shema FDC2214.	46
4.9	Arduino Nano.	47
4.10	Prikaz opreme za mjerenje koncentracije etanola.	49
4.11	Prikaz senzora sa ćelijom, sa aksijalnim kabelom i senzora bez ćelije i kabela.	50
4.12	Prikaz senzora sa ćelijom spojenog na Arduino.	51
4.13	Dijagram odziva mjernog sustava u vremenu.	53
4.14	Dijagram odziva mjernog sustava s obzirom na koncentraciju.	53
4.15	Statička karakteristika mjernog sustava.	54

Sažetak

Ovim radom razvijen je mjerni sustav za praćenje koncentracije etanola u tekućem agregatnom stanju uporabom održivih materijala i postojeće tehnologije. Odabrani digitalni konverter karakteriziraju visoka osjetljivost i linearnost što ga čini idealnim za uporabu u sustavima gdje je potrebno detektirati male promjene kapaciteta.

Mjerno osjetilo se sastoji od kapacitivno digitalnog konvertera (CDC), planarno postavljenih vodiča (elektroda), polimernog izolatora i mješavine etanola i vode kao dielektrika. Promjenom volumnog udjela etanola mijenja se kapacitet kondenzatora, što je ujedno analitička informacija. Određivanje dimenzija elektroda provedeno je u MatLab-u kako bi kondenzator imao maksimalnu osjetljivost u koncentracijskom području od 0 do 60 vol. % etanola, pritom zadovoljavajući ograničenja komercijalnog integriranog kruga. Kao model kondenzatora korištene su aproksimativne jednadžbe kapacitivnosti planarnih vodiča a vrijednosti dielektričnih konstanti za različite koncentracije etanola preuzete su iz literature. Može se zaključiti da je danom tehnologijom moguće izraditi vrlo precizne senzore koji bi mogli naći primjenu u kemijskoj i biotehnološkoj industriji.

Ključne riječi — kapacitivni senzor, etanol, kemijska industrija, biotehnologija

Abstract

Through this study a cost-effective sensor for monitoring the concentration of ethanol in the liquid state has been developed using sustainable materials and existing technology. The selected digital converter is characterized by high sensitivity and linearity, which makes it ideal for use in systems where small changes in capacity need to be detected.

The sensor consists of a capacitive digital converter, planarly placed conductors (electrodes), a polymer insulator and a mixture of ethanol and water as a dielectric. Changing the volume fraction of ethanol changes the capacity of the capacitor, which is also analytical information. Electrode sizing was performed in MatLab to give the capacitor maximum sensitivity in the concentration range of 0 to 60 vol. % Ethanol, while meeting the limitations of the commercial integrated circuit. Approximate equations of capacitance of planar conductors were used as a capacitor model and the values of dielectric constants for different ethanol concentrations were taken from the literature. We can conclude that with the given technology it is possible to make very precise sensors that could be used in the chemical and biotechnology industry.

Keywords — capacitive sensor, ethanol, chemical industry, biotechnology

Poglavlje 1

Uvod

Mjerenje koncentracije etanola prisutno je u mnogim industrijama ali prvenstveno to su kemijska, biotehnoška i prehrambena industrija. Na primjer, u kemijskoj industriji mjerenja su važna pri samoj proizvodnji etanola kao osnovne kemikalije, pri proizvodnji motornih goriva (kao dodatak ugljikovodicima) i u proizvodnji ostalih kemikalija. U prehrambenoj industriji zbog zakonske regulative potrebno je analizirati jakost alkoholnih pića te je analogno tome razvijeno više validiranih metoda i uređaja. Problematične su visoke cijene takvih uređaja ili dugotrajni postupak analize klasičnim metodama (npr. analiza hidrometrom).

Zbog toga postoji potreba za razvoj lako dostupnih i široko primjenjivih senzora koji bi mogli ubrzati proces analize. Napredak nanotehnologije omogućio je izradu osjetljivih, selektivnih i jeftinih senzora sa brzim odzivom zbog toga što je moguće koristiti veliki broj materijala uz veliki omjer površine i volumena nanostruktura što je idealno za adsorpciju molekula etanola. No, nedostatak mjernih pretvornika baziranih na nanotehnologiji je što senzori najčešće nisu dugotrajni i u slučaju analize etanola najčešće je uzorak potrebno prenijeti u plinovito agregatno stanje.

Poglavlje 2

Pregled postojećih tehnologija

Kroz ovo poglavlje opisane se neke suvremene i ne tako suvremene metode i tehnologije za utvrđivanje koncentracije etilnog alkohola u tekućem agregatnom stanju. Također, opisane su sa njihove karakteristike, konstrukcija, primjena (off-line, in-line) te prednosti i nedostaci.

2.1 Visoko osjetljivi tankoslojni grafenski senzor

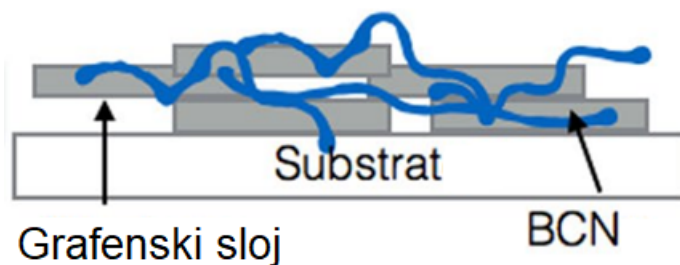
Ugradnja grafena u senzore u elektroničkim uređajima je korisna iz razloga što nudi visoku fleksibilnost, visoki vlačni modul (1TPa), visoku mobilnost nosača ($2 \cdot 10^5 cm^2 V^{-1} s^{-1}$), veliku specifičnu površinu ($2.630 m^2 g^{-1}$), dobru toplinsku vodljivost ($5000 W m^{-1} K^{-1}$) i izvrsnu optičku propusnost (93 %). Razvijeni su za otkrivanje hlapljivih i plinovitih molekula, kao što je dušikov oksid, aceton i etanol.[1]

U usporedbi s tradicionalnim pristupima za izradu uređaja koji osjete etanol pomoću metalnih oksida (Al_2O_3 , V_2O_5), grafen nudi više prednosti. Na primjer, njegova savitljivost čini senzore temeljene na grafenu fleksibilnima, svojstvo koje je relativno teško postići sa anorganskim komponentama senzorskog uređaja. Grafen je također vrlo vodljiv, pa ne zahtijeva dodatno dopiranje vodljivog punila, a njegova visoka specifična površina čini ga osjetljivim na okoliš. Iz tih razloga koriste se grafenske nanoploče (GN), koje se obično sastoje od manje od tri lista, zajedno s

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija

relativno novim građevnim blokom, bakterijskim celuloznim nanovlaknima (BCN), za sastavljanje uređaja za osjetljivost na alkohol (slika 2.1) [1].

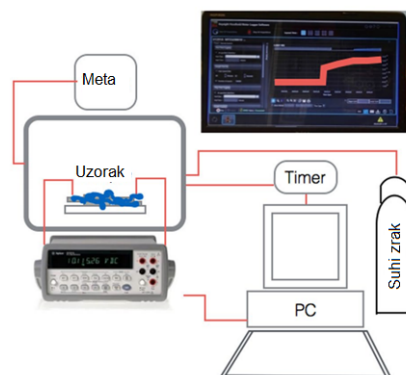
Celulozna nanovlakna (BCN) jedna su od tri nova nanomaterijalna vlakna (celulozna, ugljična i anorganska nanovlakna) koja se mogu koristiti za sastavljanje uređaja. BCN se ekstrahiraju iz hidrogela koji proizvodi bakterija *gluconacetobacter xylinus*, a koji se može sakupiti kada se bakterije uzgajaju na podlogama za kulturu. BCN-ovi sadrže polisaharide $(C_6H_{10}O_5)_n$ sastavljene od tisuća povezanih jedinica glukoze. BCN-ovi su visoko kristalni (do 90%) i imaju ultrafina vlakna (2-50 nm u promjeru) sa bogatom površinskom kemijom. Također BCN karakterizira visoka fleksibilnost, visoka vlačna čvrstoća ($>1\text{GPa}$) i visoki vlačni moduli (78-114 GPa). Njihovo visoko intrinzično upijanje vode ih čini prikladnim kao sirovina za pripremu pjene visoke poroznosti kada je voda uklonjena. Nadalje, BCN se mogu koristiti kao predlošci za uzgoj raznih anorganskih čestica, poput srebrnih nanožica (Ag) i feromagnetnih materijala (CoFe_2O_4). Na temelju ovih karakteristika, celulozna nanovlakna prihvaćena su u nekim primjenama, uključujući solarne ćelije, elektrode, tranzistore i svjetlosne diode [1].



Slika 2.1 Shematski prikaz GN/BCN senzora.

GN/BCN senzor može detektirati različite alkohole. Na primjer, promjena otpora je najveća za metanol, a slijede etanol i izopropanol. Na slici 2.2 prikazan je postava za mjerenje pomoću GN/BCN senzora.

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija



Slika 2.2 Praćenje rada senzora GN/BCN.

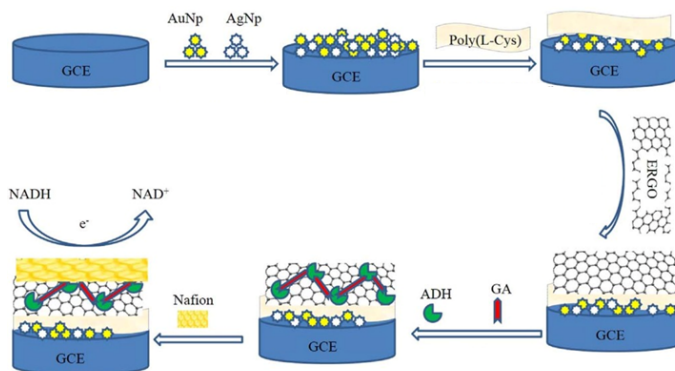
Električna ispitivanja u različitim tekućim okruženjima pokazala su da je GN/BCN senzor ultravisoko osjetljiv do 12400% kao odziv na čisti etanol u usporedbi s 920% osjetljivosti kao odziv na čistu vodu [1].

2.2 Amperometrijski biosenzor na bazi Au-Ag nanočestica i grafenskog oksidnog nanokompozita

Ovaj senzor je sastavljen od zlatno-srebrnih bimetalnih nanočestica (Au-AgNPs), poli(L-cisteina) (P(L-Cys)), elektrokemijski reduciranog grafenskog oksida (ERGO) koji je konstruiran kao modificirana staklena ugljična elektroda (slika 2.3). Modificirana elektroda koristi se kao osjetljivi etanolni biosenzor, koji je pripremljen s alkohol dehidrogenazom (ADH) preko glutaraldehida, goveđeg serumskog albumina i nafona (Naf). Ispitivanja pokazuju da postoji linearni odgovor za etanol u rasponu koncentracija od 0,017 do 1,845 mM s niskom granicom detekcije od 5,0 μM ($S/N = 3$). GCE/Au-AgNPs/P(L-Cys)-ERGO/ADH/Naf elektroda može se uspješno koristiti za određivanje etanola u različitim komercijalnim pićima [2]. Ova vrsta senzora primjenjiva je u in-line kao i off-line mjerenjima i pokazuje se kao isplativ odabir pri izboru mjernih uređaja.

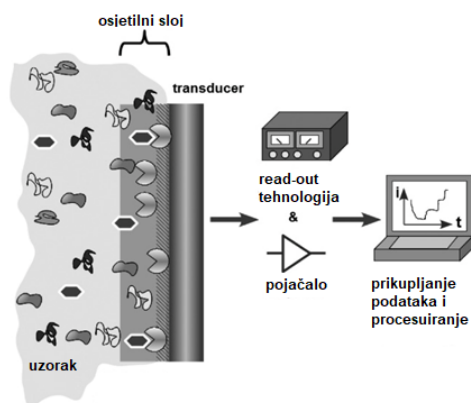
Na slici 2.4 prikazano je postavljanje biosenzora za mjerenje. Amperometrijski odziv GCE/Au-AgNPs/P(L-Cys)/ERGO/ADH/Naf zabilježen je na +0,35 V uz uzastopne dodatke etanola u miješanoj 0,1 M PBS (fosfatni pufer, pH 7,0) koji sa-

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija



Slika 2.3 Shematski prikaz postupnog procesa proizvodnje biosenzora za etanol.

drži 3,0 mM NAD^+ . Nakon svakog dodavanja etanola, dobiven je stabilan odgovor unutar 10 s. Strujni odziv raste linearno s koncentracijom etanola u rasponu od 0,017 do 1,845 mM. Senzor je kroz ispitivanja pokazao širok linearni raspon, visoku osjetljivost s vrlo niskom granicom detekcije, dobru ponovljivost i visoku stabilnost [2]. Ova tehnologija senzora za praćenje koncentracija alkohola predstavlja iznimnu sofisticiranost ali i kompliciranost što povezuje cijenu takvih senzora, a ona je visoka. Ne može se svrstati pod isplativu varijantu za mjerenje koncentracija etanola no zadovoljava kriterije za in-line kao i off-line praćenja koncentracija etanola.



Slika 2.4 Tipično postavljanje biosenzora.

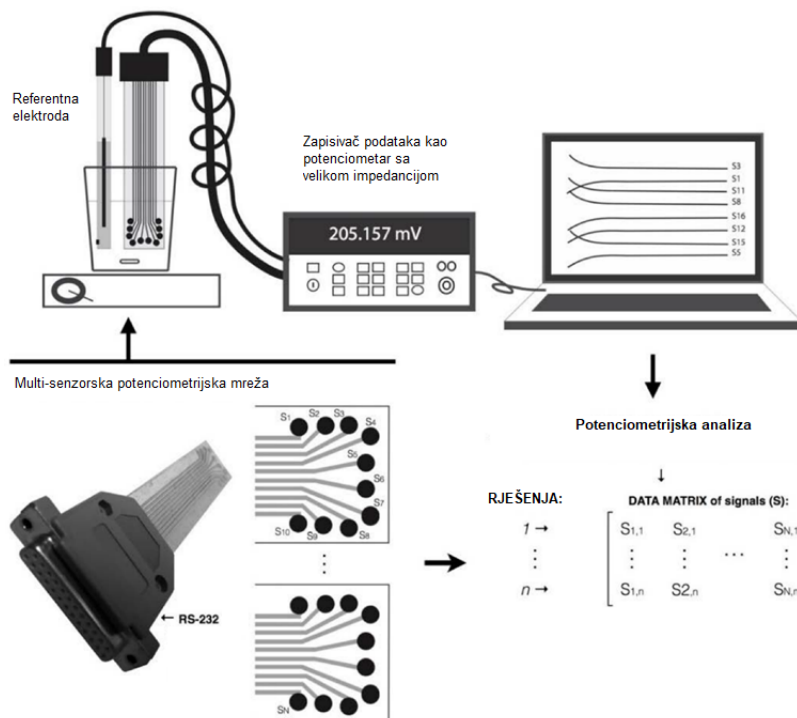
2.3 Potenciometrijska metoda pomoću integriranog razvojnog okruženja (IDE)

Prema IUPAC-ovoj definiciji elektronički jezik (e-jezik) je multisenzorski sustav sastavljen od niskoselektivnih senzora uz napredne matematičke tehnike za obradu signala temeljene na prepoznavanju uzoraka i multivarijantnoj analizi. Ti su se sustavi pojavili kao prikladan alat za razlikovanje različitih složenih kapljevityh sustava kao u analizi vina, piva, kave, onečišćujućih tvari u vodi, hrani, sokovima, mlijeku i mineralnoj vodi. Neke prednosti u odnosu na konvencionalne analitičke metode uključuju brzu, učinkovitu i jeftiniju analizu te jednostavnu interpretaciju rezultata bez potrebe za obučanim osobljem što izaziva snažan interes za industriju koja zahtijeva kontrolu kvalitete prehrambenih proizvoda. Najčešće korištene tehnike u sustavima e-jezika su potenciometrija, ciklička voltometrija, impedancija spektroskopija koje se temelje na globalnoj selektivnosti senzornih jedinica uronjenih u tekući uzorak [3].

Mjerna elektroda je sastavljena od zlatnih interdigitiranih elektroda (IDE) nanesenih na predmetno stakalce koje se sastoje od 50 pari niti duljine 5 mm, širine 10 μm , međusobno odvojenih 10 μm . Korištene su četiri senzorske jedinice: jedna gola IDE i tri elektrode obložene tankim filmovima galij-nitrata (GaN), titanijevog oksida (TiO^2) i titanijevog oksida dopiranog s 1 masenim % srebra ($\text{TiO}^2\text{-Ag}$). Takvi tanki filmovi otporni su na kemijski napad etanola i vrlo su stabilni, pa su prikladni za praktičnu primjenu [3].

E-jezik je učinkovit u razlikovanju etanola i njegove mješavine s vodom primjenom PCA analize, posebno kada voda sadrži ione, kao što je voda iz slavine. To se pripisuje ionskom karakteru nečistoća u vodi iz slavine (fluora, klora i karbonata) i otopina NaCl, utječući na dvostruki sloj koji nastaje između elektrode i elektrolita. Ova tehnologija pruža široku primjenjivost i vrlo je prilagodljiva obzirom na primjenu, također prikladna je za in-line ali i za off-line mjerenja. Nedostatak ove tehnologije jest visoka cijena izrade i komplicirana primjena (slika 2.5).

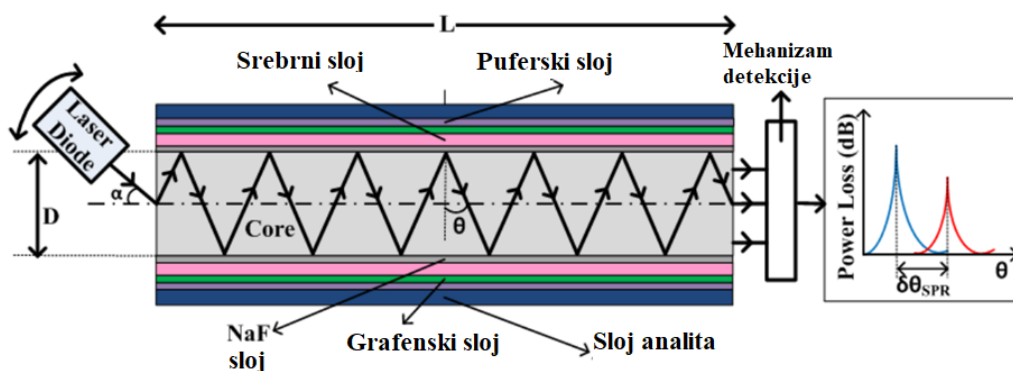
Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija



Slika 2.5 Baza podataka o profilima signala generiranih potenciometrijskim uređajem s e-jezikom koji se sastoji od K nizova senzora svaki s N senzora, tijekom analize M uzoraka.

2.4 SPR senzor s fluoridnim optičkim vlaknima te grafenskim i NaF slojevima

Tehnika senzorske površinske plazmonske rezonancije (SPR) pri čemu se elektromagnetskim (EM) zračenjima pobuđuju plazmoni u polju generiranom u području ispod granice difrakcije. Koristi se za opsežnu primjenu u nekoliko kemijskih i okolišnih procesa zbog svojih prednosti kao što su bolja selektivnosti, neinvazivnost i veća osjetljivost u usporedbi s drugim postojećim tehnikama kao što je infracrvena spektroskopija itd. Zanimljivo je da senzori s optičkim vlaknima pružaju nekoliko značajki, kao što su pasivnost i otpornost na EM smetnje, daljinsko ispitivanje, sposobnosti multipleksiranja, jeftin dizajn sonde, prenosivost itd. [4].



Slika 2.6 Shema ‘ZBLAN staklene jezgre – NaF sloj – Ag sloj – grafenski sloj’ konfiguracije SPR senzora sa optičkim vlaknima.

Rezultati simulacija A. K. Sharma et. al. pokazuju da optička sonda (slika 2.6) pruža mnogo bolje performanse u usporedbi s njenim pandanom na bazi prizme. Uvođenje PT sloja specifičnog za alkohol dovodi ne samo do poboljšanih performansi senzora, već također doprinosi specifičnosti senzora [4].

Utvrđeno je da laser treba koristiti izvore dulje valne duljine bliskog infracrvenog zračenja (NIR) jer oni vode na veći faktor kakvoće (FOM) senzora. Međutim, osjetljivost može biti nešto manja za dužu valnu duljinu ali isto može biti kompenzirano s mnogo većom točnošću. Kemijski potencijal (μ) grafena može se iskoristiti kao ključan parametar za poboljšanje performansi senzora pri dužim valnim duljinama NIR [4]. Ova tehnologija mjernog pretvornika obećava izvrsne radne karakteristike, jednostavnost izrade kao i njenu nisku cijenu. Zadovoljava kriterije in-line i off-line mjerenja. Nedostatak je što se radi o optičkim vlaknima, a ona su sama po sebi osjetljiva na mehanička opterećenja.

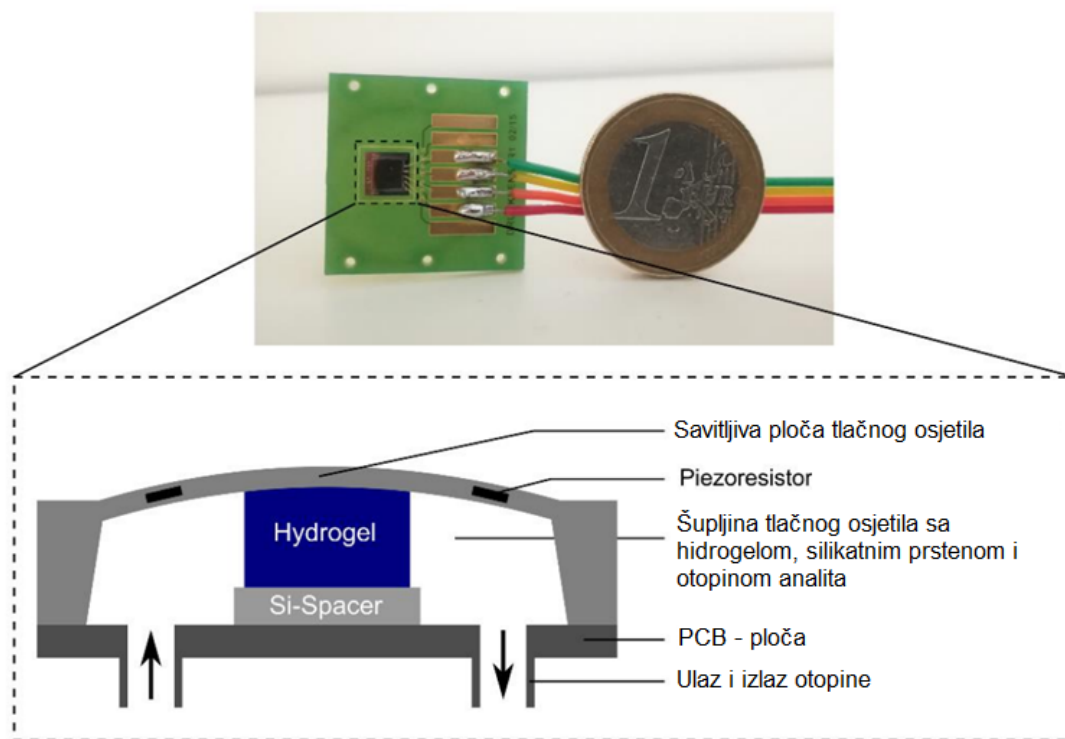
2.5 Senzor na bazi hidrogela za detekciju etanola u alkoholnim pićima

Novi pristup sensorima koji se temelji na hidrogelovima koji reagiraju na podražaje i piezorezistivnim sensorima tlaka za detekcija etanola. Zbog niskih troškova pro-

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija

izvodnje, jednostavnog postavljanja senzora i njihove in-line procesne sposobnosti, ovi senzori alkohola imaju veliki potencijal za industrijsku primjenu.

Hidrogelovi koji reagiraju na podražaje su hidrofilne trodimenzionalne polimerne mreže koje mogu bubriti i smanjivati se ovisno o određenom podražaju. Koriste se u kombinaciji s piezootporničkim sensorom tlaka gdje rezultirajući tlak bubrenja gela deformira ploču za savijanje senzora i mijenja otpor piezootpornika integriranih u njih (slika 2.7). Pomoću Wheatstoneovog mosta transformira promjenu otpora u mjerljivi izlazni napon. Rezultirajuća promjena izlaznog napona ovisi proporcionalno o koncentraciji analita [5].



Slika 2.7 Shema piezorezistivnog senzora za etanol na bazi hidrogela.

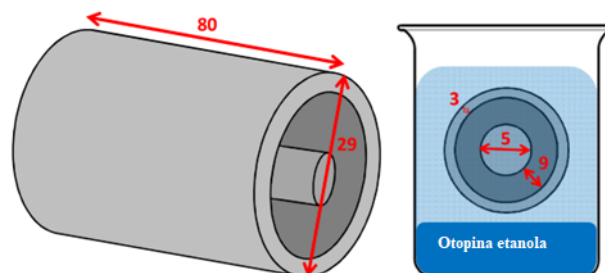
Ispitivanja J. Erfkamp et. al. pokazuju da je sensor baziran na poliakrilamidu osjetljivom na etanol vrlo osjetljiv na tipične koncentracije etanola u alkoholnim pićima u rasponu do 50 vol% etanola. Čak se i male promjene u koncentraciji alkohola mogu otkriti zbog niskog praga osjećanja (LoD, Limit of Detection) i prag količine

(LoQ, Limit of Quantity). Čimbenici poput koncentracije soli ili pH vrijednost uzorka nemaju značajan utjecaj na primjenu senzora. Nadalje, koncentracija etanola u uzorku votke zadane vrijednosti od 37,5 vol% etanola je određen kao $37,4 \pm 2,2$ vol% etanola. U usporedbi s ostalim komercijalno dostupnim sensorima, piezorezistivni senzori su jeftiniji, nemaju relevantne unakrsne osjetljivosti na sol ili pH, malih su dimenzija i mogu se koristiti in-line [5].

2.6 Kapacitivni senzor za regulaciju koncentracija nedena- turiranog etilnog alkohola

Koncentracija etanola se mjeri na temelju oscilirajućeg pravokutnog signala spojenog na cilindrični aluminijski kapacitivni senzor. Dizajnirani senzor može identificirati različite koncentracije etanola od 0 -90 vol% . Ovaj senzor karakterizira volumna koncentracija etanola kao promjenjiva vrijednost kapacitivnosti budući da će dielektrična konstanta otopine odstupati u skladu s promjenom koncentracija etanola. Senzor je implementiran korištenjem čistog i neobloženog aluminijskog materijala. Ovaj materijal ima veliku električnu vodljivost, nisku stopu korozije i paramagnetičan je, a to je važno da senzor ne oksidira zbog razine kiselosti čistog etanola. Odljev torodialnog oblika dizajniran je da drži unutarnju elektrodu na konstantnom položaju unutar vanjske elektrode (slika 2.8). Odljev je od politetrafluoroetilena (PTFE), koji je iztokaren na tokarilici za metal. Taj odljev se natapa etanolnom otopinom te je iz tog razloga odabran PTFE zbog svoje izuzetne otpornosti na većinu kemijskih spojeva sa širokim rasponom radnih temperatura [6].

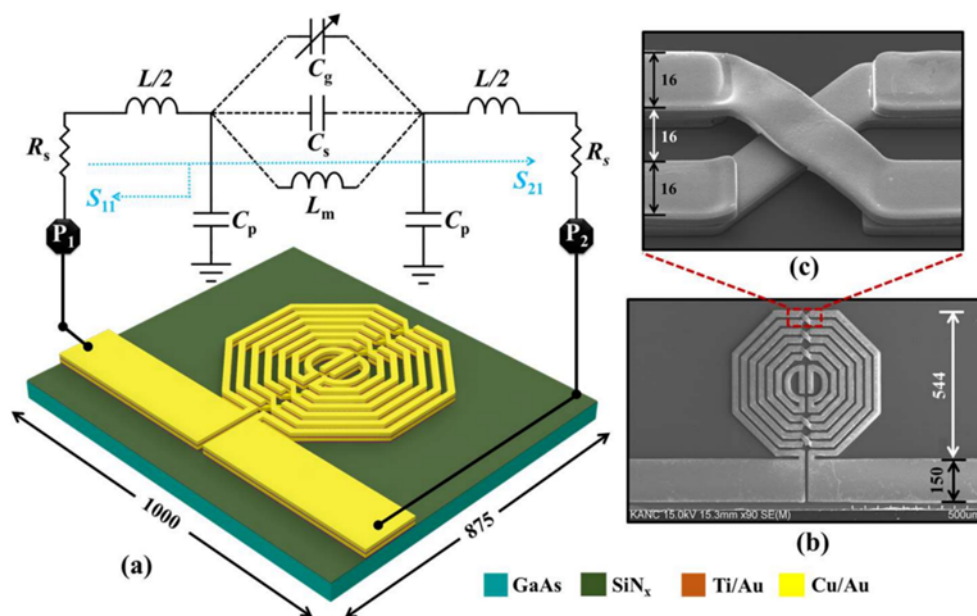
Senzor je selektivan na etanol te je pouzdan za mjerenje koncentracije etanola uz zadovoljavajuću točnost. Povećanje TDS vrijednosti ddH₂O kao otapala etanola za svaki 1 mg/kg dovodi do smanjenja vala oscilatora frekvencija za 12 kHz [6]. Jednostavnost ove izvedbe je definitivna prednost kao i njen trošak izrade, no nedostatak je u rudimentarnosti i slaboj primjenjivosti u kemijskoj i prehrambenoj industriji. Izvedba zadovoljava on-line i off-line kriterije mjerenja.



Slika 2.8 Dizajn kapacitivnog senzora.

2.7 Spiralno spojeni pasivni mikrorezonatorski senzor

Pojasno-propusni filter koji se sastoji od višeslojnih, spiralno spojenih, otvorenih, osmerokutnih rezonatora. Rezonatori završavaju sa 50Ω transmisijskim vodovima. Širina rezonatora i jaz između dvije uzastopne rezonatorske linije održana su konstantnim na $16 \mu\text{m}$ (slika 2.7). Uređaj je proizveden korištenjem IPD tehnologije u supstratu galij arsenida (GaAs) visoke otpornosti zbog širokog energetskeg pojasa, koji ima relativnu dielektričnu konstantu od 12,85 i debljinu od $200 \mu\text{m}$. Proces naknadne izrade uključivao je spajanje uređaja na tiskanu pločicu (PCB) za sigurno mjerenje i rukovanje. Realizirani senzor baziran na IPD-u pokazao se kao prikladan kandidat za osjetljivu detekciju koncentracije vode i etanola [7].



Slika 2.9 Shematski prikaz senzora. (a) Višeslojni spiralno spojena osmerokutna rezonatorska struktura ostvarena IPD obradom veličine $1 \text{ mm} \times 0,875 \text{ mm}$ (b) skenirana elektronska mikroskopija (SEM); (c) Uvećani prikaz zračnog mosta. (Napomena: sve dimenzije su u mikrometrima).

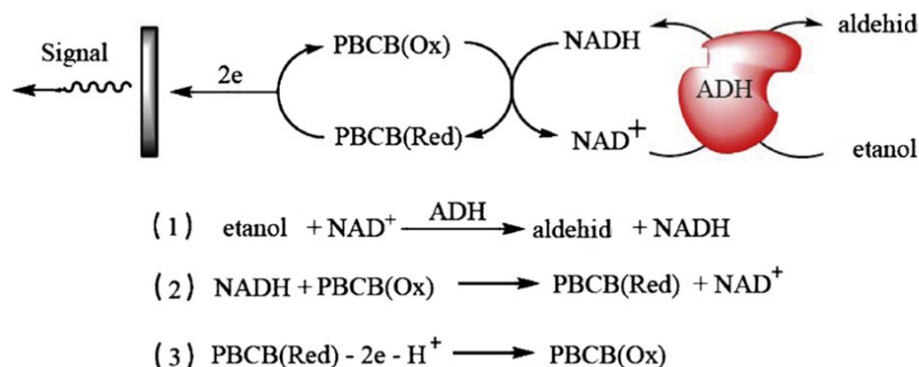
Mikrofabricirani spiralno spojeni pasivni rezonatorski senzor realiziran tehnologijom integriranih pasivnih uređaja (IPD) za osjetljivu detekciju i karakterizaciju otopine vode i etanola. Rezultati istraživanja G.R. Koirala et. al. su bili dovoljno precizni jer su pokazali prosječnu standardnu devijaciju od 0,8% i 5,15% za realnu i imaginarnu permitivnost te senzor omogućuje najmanje detektiranje koncentracija etanola (3,82 vol%) iz otopine voda-etanol. Rezultati istraživanja G.R. Koirala et. al. dokazuju da je ova metoda mjerenja koncentracije alkohola u otopini vode u stvarnom vremenu reproducibilna i pouzdana [7].

2.8 Biosenzor na bazi etanol dehidrogenaze

Ovaj biosenzor za etanol razvijen je korištenjem nanokompozitne modificirane elektrode te imobilizacijom etanol dehidrogenaze s karagenanom. Linearni odgovor kon-

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija

centracije etanola postignut je u rasponu od 0,00184% do 0,011% EtOH, a granica detekcije procijenjena je na 0,0046% EtOH (S/N = 3). PBCB/SWNT nanokompozitna elektroda je korisna za razvoj novih biosenzora, ćelija biogoriva i drugih bioelektrokemijskih uređaja [8].



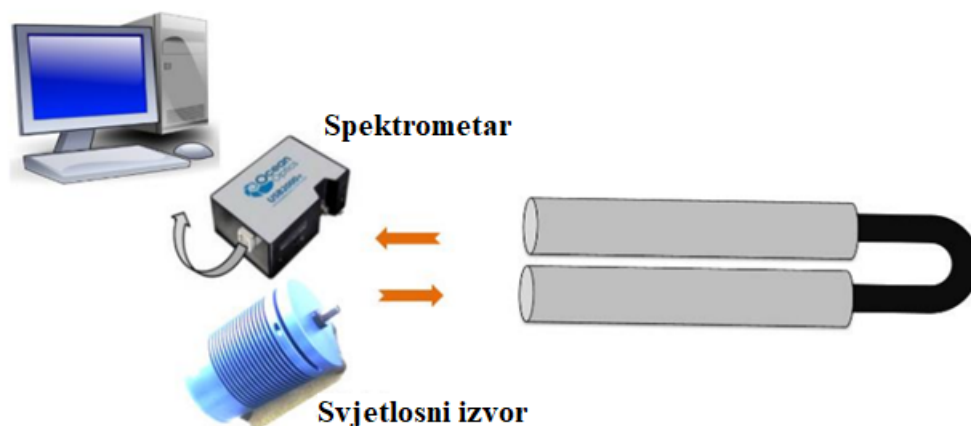
Slika 2.10 Mehanizam za određivanje koncentracije etanola.

Amperometrijska detekcija D. Yang et. al. dala je širok raspon linearne struje u odnosu na koncentraciju, brzo vrijeme odziva (unutar 5 s), visoku osjetljivost i nisku granicu detekcije. Ovaj biosenzor ima dobru stabilnost i ponovljivost, što je potrebno za određivanje koncentracije etanola [8]. Ova izvedba mjernog pretvornika predstavlja varijantu za održavanje koncentracije alkohola u mediju kao što je znoj ili krv te je primjenjiva u medicinskoj industriji. Sama izrada senzora iziskuje visoku razinu kompetencije i znanja dok je cijena za takav senzor visoka i neisplativa za potrebe osim medicinskih.

2.9 U-savijena plastična optička vlakna (BPOF) obložena grafen oksidom (GO) kao kemijski senzor za organska otapala

U-savijena plastična optička sonda prikazana na slici 2.11 (BPOF) sastavljena od 0,5 mm polimetilmetakrilatne (PMMA) jezgre sa optimalnim promjerom savijanja od 1,4 mm obložena filmom od grafen oksida (GO). GO film na površini BPOF senzora

značajno povećava indeks refrakcije (RI) senzora kao i njegovu kemijsku otpornost. [9].



Slika 2.11 Shematski prikaz optičke postavke i BPOF (lijevo) i GO BPOF sonde (desno).

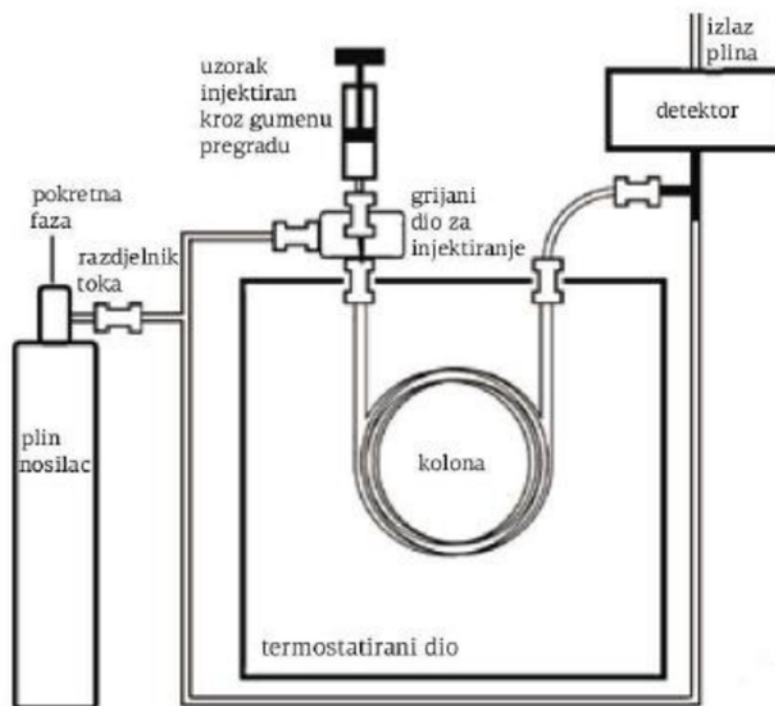
RI osjetljivosti u prisutnost organskih otapala uključujući metanol, etanol i izo-propilni alkohol su $12,75 \pm 1,19$, $9,97 \pm 0,66$ i $13,93 \pm 0,92$ (ΔA 845nm/ ΔRIU) redom. GO film nad BPOF je bio stabilan čak i nakon inkubacije sonde u alkoholima tijekom 12 sati.. Utvrđeno je da se odziv apsorbancije sonde povećava s povećanjem volumnog udjela organskih otapala. Rezultat pokazuje sposobnost GO BPOF sonde u otkrivanju organskih otapala različitih koncentracija [9].

2.10 Plinska kromatografija

Plinski kromatograf (GC) može se koristiti za odvajanje komponenti uzorka i utvrđivanje postojećih spojeva, kao i njihovu relativnu količinu, na temelju vrhova na određenim vremenima rezonancije. Mala količina uzorka se prvo uvodi u GC preko priključka za ubrizgavanje. Automatski uzorkivači tekućine također se mogu koristiti za ubrizgavanje uzorka. GC sustav može se vidjeti na slici 2.12[10].

Uzorak ulazi u peć GC-a koja isparava uzorak tako da se može kretati kroz ostatak kolone. Kolona sadrži duge cijevi, te omogućuje odvajanje raznih komponenti na

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija



Slika 2.12 Shematski prikaz plinskog kromatografa.

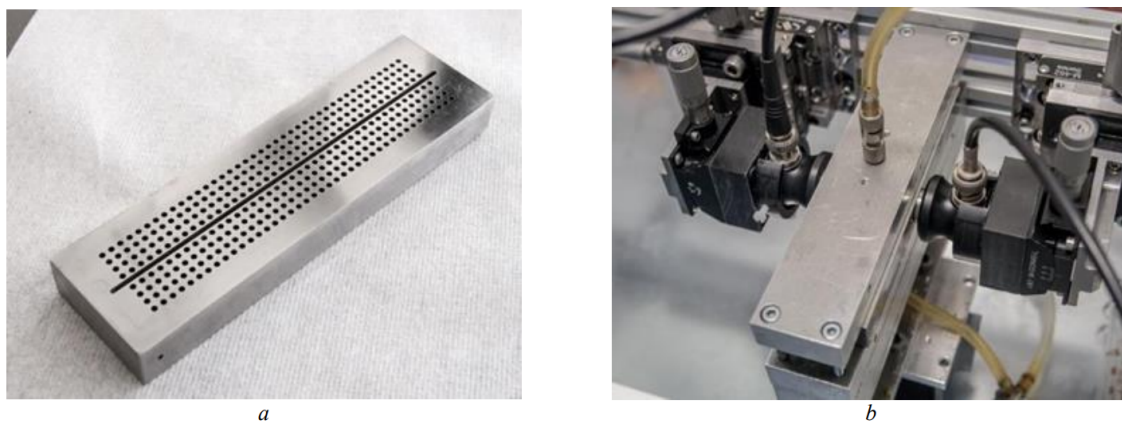
temelju volatilnosti. Te pojedinačne komponente se zatim nose kroz cijev pomoću plina nosača, helija, gdje hlapljivije vrste dosežu masni spektrometar prije od teže hlapljivih spojeva. Prvi dio masenog spektrometra je ionizacijski plameni detektor, koji se napaja iz vodika i struje zraka i miješa se s uzorkom. Izgaranjem ove smjese nastaju ioni, koji zatim ulaze u analizator mase. Ovaj odjeljak sadrži elektromagnetno polje koje odbija ione na temelju mase i naboja. Konačno, odvojeni ioni ulaze u detektor mase koji mjeri količinu svakog iona pri danoj masi. Plinski kromatograf je vrlo precizan u određivanju koncentracija ugljikovodika no unatoč tome njegova cijena je iznimno visoka te zahtijeva puno znanja i iskustva kako bi se ispravno i sigurno mogao koristiti [10].

2.11 Fononski kristalni senzor

Određivanje koncentracije etanola u mješavinama benzina i etanola je važan zadatak koji dovodi do razvoja različitih tehnika i senzora. U novije vrijeme primjena akustičnih metamaterijala za senzore tekućinske namjene, tzv. fononski kristalni senzori, pokazali su se kao inovativnim pristup koji pokazuju određene prednosti. Omogućuje provođenje analize samo uz akustičnu vezu s gorivom. Ova značajka omogućuje minimiziranje rizika od eksplozije u hitnim slučajevima i omogućuje primjenu takvih senzora za in-line analizu bez ikakve opasnosti. Sama metoda je temeljena na analizi volumetrijskih svojstava tekućina, kao što su brzina zvuka i gustoća. Mjereni sustav pruža cjelovite informacije o volumetrijskim svojstvima analita koja odražavaju međumolekulsku interakciju složenih tekućih smjesa.

Fononski kristalni senzor izveden je kao a periodički strukturirani dvodimenzionalni raspored. Spajanje fononskog kristalnog senzora izvodi se samo na vanjski mjerni krug uz pomoć vanjskih ultrazvučnih pretvarača (slika 2.13).

Mjerenja raznih mješavina benzina i etanola pokazuju da senzor ima značajnu osjetljivost za razlikovanje regularnih goriva, mješavina na bazi benzina kao i prisutnost aditiva u standardnim gorivima. Fononski kristalni senzor može biti vrijedan za primjenu u industriji goriva [11].



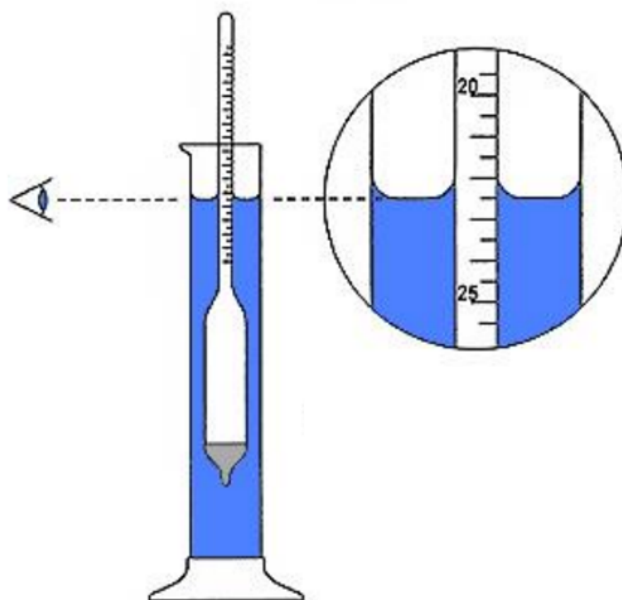
Slika 2.13 a – raspored fononskih kristalnih senzora; b – mjerno eksperimentalno postavljanje.

2.12 Hidrometar

Hidrometar (slika 2.14) je mjerni alat za određivanje relativne gustoće tekućine. Hidrometar je obično izrađen od zrakom ispunjene graduirane staklene cijevi koja je na dnu ima olovni uteg kako bi instrument bio djelomično potopljen u tekućini. Za očitavanje vrijednosti gustoće hidrometar ima mjerne podioke na gornjoj polovici cijevi te je potrebno pričekati kada hidrometar dosegne svoju ravnotežnu točku u tekućini. Kada hidrometar ispravno pluta, dno meniskusa očitovat će točnu specifičnu vrijednost težine tekućine koja se želi izmjeriti. Pravilna metoda za očitavanje hidrometra je prikazana na slici 2.15. Ova specifična težina također se može nazvati relativna gustoća, jer gustoća mjerene tekućine određena je njezinom gustoćom u usporedbi s gustoćom vode [12].



Slika 2.14 Pivski hidrometar sa dvije skale.



Slika 2.15 Očitavanje hidrometra.

Postoji nekoliko različitih mjernih raspona za hidrometre, tako da se mogu ko-

Poglavlje 2. Pregled postojećih tehnologija

ristiti za razne tekućine različite gustoće. Također, većina hidrometara se kalibrira očitavanjem gustoće vode na određenoj temperaturi, obično 16°C. Tekućina koja se ispituje treba biti na istoj temperaturi s kojom je kalibriran hidrometar, ako nije, onda se moraju napraviti odgovarajući izračuni kako bi se kompenzirala promjena temperature za točne rezultate. Ova metoda ne iziskuje visoke troškove no nije primjenjiva za automatsko mjerenje i vođenje procesa.

2.13 Komentar na pregled literature

Kroz istraživanje i pregled literature može se zaključiti da postoji potreba za razvoj mjernog pretvornika za kontinuirano praćenje koncentracije etanola, kako bi se omogućilo lakše automatsko vođenje procesa. U većini slučajeva uobičajeno je da se mjeri plinovita faza, što u ovom radu nije predmet ispitivanja. Kao referentnu metodu ispitivanja odabran je hidrometar zbog prikladnosti i lake dostupnosti, ali i zadovoljavajuće pogreške mjerenja od $\pm 0.5\%$. Najčešća metoda za mjerenje koncentracije etanola je upravo uz pomoć hidrometra koja se primjenjuje u vinarstvu, pivarstvu i industriji žestokih pića.

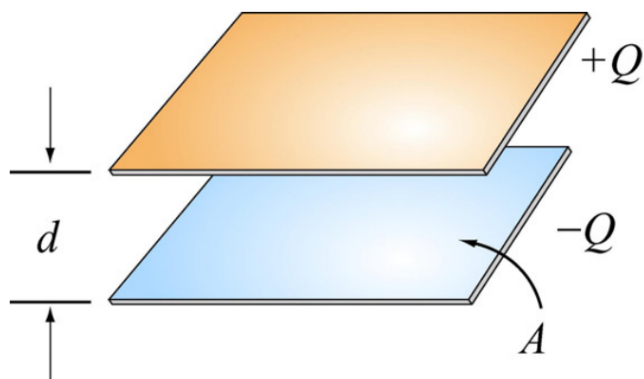
Poglavlje 3

Temeljni pojmovi

Kroz ovo poglavlje opisani su temeljni pojmovi iz polja elektrotehnike i kemijske odnosno elektrokemijske sensorike potrebni za realizaciju zadatka ovog rada. U prvom dijelu poglavlja objašnjene su osnove kondenzatora i tipova kondenzatora, u drugom dijelu sažeto su opisani kemijski odnosno elektrokemijski senzori, dok su u trećem dijelu ovog poglavlja opisane prijenosne značajke mjernih pretvornika.

3.1 Električni kapacitet i kondenzatori

Električni kapacitet tijela je količina naboja koje tijelo može primiti (skladištiti) kada je izloženo razlici potencijala od jednog volta. Električni kondenzator može biti izveden na različite načine a najčešće se koristi izvedba s dvije paralelne ploče i dielektrikom. Ploče su napravljene od električki vodljivog materijala dok je dielektrik električki nevodljivih svojstava (keramika, plastika, zrak, vakuum) [13].



Slika 3.1 Shematski prikaz pločastog kondenzatora.

Eksperimenti pokazuju da je količina naboja Q pohranjena u kondenzatoru linearno proporcionalna ΔV , odnosno razlici električnog potencijala između ploča. Dakle, može se pisati:

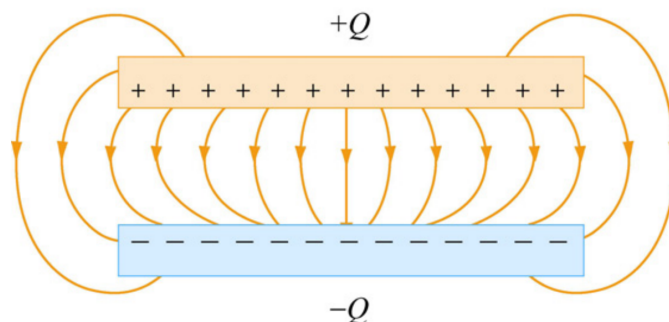
$$Q = C|\Delta V| \quad (3.1)$$

gdje je C pozitivna konstanta proporcionalnosti koja se naziva kapacitivnost. Fizikalno, kapacitivnost je mjera kapaciteta pohranjivanja električnog naboja za danu razliku potencijala ΔV . SI jedinica kapacitivnosti je *farad* (F):

$$1 \text{ F} = 1 \text{ farad} = 1 \text{ coulomb/volt} = 1 \text{ C/V}$$

Kapacitivnost se može lako izračunati u sustavima s jednostavnom geometrijom. Ako su dvije metalne ploče jednake površine A odvojene razmakom d (slika 3.1), kao što je prikazano na slici 3.3 u nastavku. Gornja ploča nosi naboj $+Q$ dok donja ploča nosi naboj $-Q$. Punjenje ploča može se postići pomoću baterije koja proizvodi razliku potencijala [13, 14].

Da bi se odredio kapacitet C , prvo se mora znati električno polje između ploča. Dakle, linije električnog polja na rubu ploča nisu ravne linije, odnosno, polje nije u cijelosti sadržano između ploča. Ovo je poznato kao rubni efekt, a neujednačena polja u blizini ruba nazivaju se rubna polja. Na slici 3.2 linije polja su nacrtane



Slika 3.2 Električno polje između paralelnih ploča kondenzatora.

uzimajući u obzir rubne efekte. Međutim, u nastavku se zanemaruju takvi učinci i pretpostavlja idealizirana situacija, gdje su linije polja između ploča ravne linije [14].

U granici gdje su ploče beskonačno velike, sustav ima planarnu simetriju te se može svugdje izračunati električno polje koristeći Gaussov zakon:

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{A} = \frac{q_z}{\epsilon_0}$$

Odabirom Gaussovog pravokutnika s površinom A' za skupljanje naboja na pozitivnoj ploči (slika 3.3), električno polje u području između ploča je:

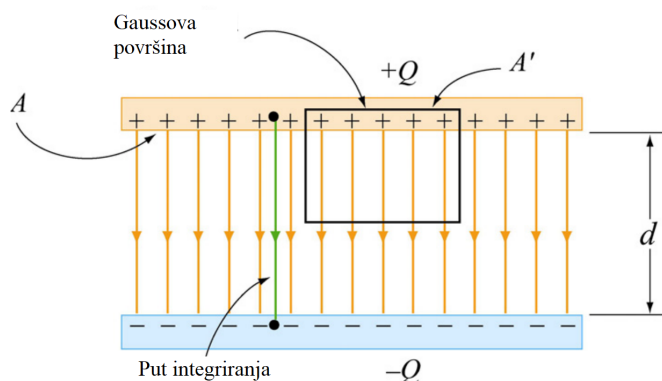
$$EA' = \frac{q_z}{\epsilon_0} = \frac{\sigma A'}{\epsilon_0} \Rightarrow E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (3.2)$$

Razlika potencijala između ploča je:

$$\Delta V = V_- - V_+ = - \int_+^- \vec{E} \cdot d\vec{s} = -E \cdot d \quad (3.3)$$

gdje je put integracije ravna linija od pozitivne ploče do negativne ploče prateći linije polja (slika 5.2.2). Budući da su linije električnog polja uvijek usmjerene od višeg potencijala prema nižem potencijalu, $V_- < V_+$. Računajući kapacitet C , relevantna veličina je razlika potencijala:

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi



Slika 3.3 Gaussova površina za izračunavanje električnog polja između ploča.

$$\Delta V = E \cdot d \quad (3.4)$$

a njezin predznak je nebitan. Iz definicije kapacitivnosti, slijedi:

$$C = \frac{Q}{|\Delta V|} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (3.5)$$

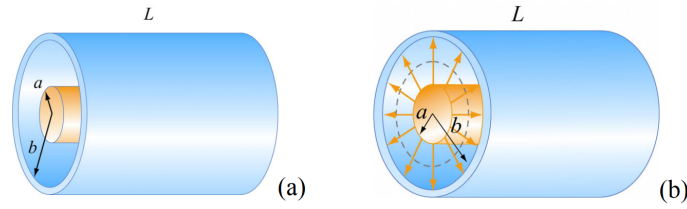
što vrijedi samo za paralelne ploče [14].

3.2 Cilindrični kondenzator

Razmotrimo sljedeći čvrsti cilindrični vodič polumjera a okružen koaksijalnom cilindričnim vodičem unutarnjeg radijusa b , kao što je prikazano na slici 3.4. Duljina oba cilindra je L i ovu duljinu uzimamo da je mnogo veća od $b - a$ (razmak cilindara) tako da se rubni efekti mogu zanemariti. Kondenzator je nabijen kada unutarnji cilindar ima naboj $+Q$ dok vanjska ljuska ima naboj $-Q$ [14].

Da bi se izračunala kapacitivnost ovakvog kondenzatora, potrebno je izračunati električno polje. Zbog cilindrične simetrije sustava, odabiremo našu Gaussovu površinu da bude na koaksijalnom cilindru duljine $l < L$ i polumjera r gdje je $a < r < b$. Koristeći Gaussov zakon, slijedi:

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi



Slika 3.4 (a) Cilindrični kondenzator. (b) Pogled s kraja na kondenzator.

$$\oiint_S \vec{E} \cdot d\vec{A} = EA = E(2\pi rl) = \frac{\lambda l}{\epsilon_0} \Rightarrow E = \frac{\lambda}{2\pi r l} \quad (3.6)$$

gdje je $\lambda = \frac{Q}{L}$ naboj po jedinici duljine. Električno polje postoji samo u području $a < r < b$. Za $r < a$, zatvoreni naboj je $q_z = 0$ jer se svaki neto naboj u vodiču mora nalaziti na njegovoj površini. Slično, kada je $r > b$, zatvoreni naboj je $q_z = \lambda l - \lambda l = 0$ budući da Gaussova površina obuhvaća jednake, ali suprotne naboje iz oba vodiča (unutarnje i vanjske elektrode) [14].

Razlika potencijala dana je sa:

$$\Delta V = V_b - V_a = - \int_a^b E_r dr = - \frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.7)$$

gdje je odabran put integracije uzduž smjera silnica električnog polja. Vanjski vodič s negativnim nabojem ima manji potencijal. Što daje:

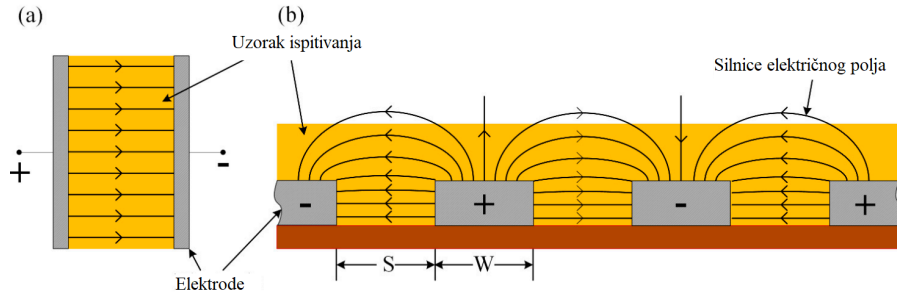
$$C = \frac{Q}{|\Delta V|} = \frac{\lambda L}{\frac{\lambda}{2\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{b}{a}\right)} = \frac{2\pi\epsilon_0 L}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (3.8)$$

Vidljivo je da kapacitivnost C ovisi samo o geometrijskim faktorima L , a i b .

3.3 Interdigitalni kondenzator

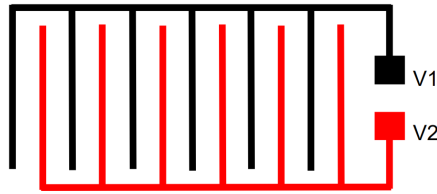
Interdigitalni kapacitivni senzor sastoji se od pogonskih elektroda, senzorskih elektroda, sloja dielektrika te metalne stražnje ploče. Periodičnost je definirana kao udaljenost između susjedne elektrode istog polariteta [15].

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi



Slika 3.5 Električna polja (a) paralelnog pločastog kondenzatora i (b) interdigitalnog kondenzatora.

Na slici 3.5 je prikazana konfiguracija koplanarne strukture impedancijske ćelije. Interdigitalni kondenzatorski senzor periodičnog uzorka elektroda položenih na tiskanu pločicu (PCB) izgleda kao dva isprepletена češlja [15].



Slika 3.6 Interdigitalni kondenzator.

Kao što je prikazano na slici 3.6, senzor se sastoji od dvije elektrode u xy ravnini, svaka se elektroda sastoji od N grana. Primjenom različitih potencijala na interdigitalne elektrode $V1$ i $V2$ generirano električno polje uspostavlja iz jedne elektrode, prodirući kroz dielektrični film kao i supstrat ispod elektroda, na drugu elektrodu prikazano na slici 3.7. Kapacitivnost izmjerena između elektrode ovisi o dielektričnim konstantama supstrata i dielektričnog filma. Obrubni kapacitet između interdigitalnih elektroda ovisi o širini elektroda, gdje transverzalni kapacitet ovisi o debljini elektrode i udaljenosti između susjedne elektrode. Kada je dielektrični film od izotropnog materijala, kapacitet jedinične ćelije po duljini je dan formulom [16]:

$$C_{uc} = \varepsilon_0(\varepsilon_r + \varepsilon_k) \frac{k(\sqrt{1 - (\frac{a}{b})^2})}{k(\frac{a}{b})} + 2\varepsilon_0\varepsilon_k \frac{t}{a} \quad (3.9)$$

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi

gdje je:

ε_0 - dielektrična konstanta slobodnog prostora (zrak/vakuum)

ε_r - dielektrična konstanta substrata (FR4)

ε_k - dielektrična konstanta dielektričnog filma (bakar)

k - potpuni eliptični integral 1. vrste

t - debljina elektrode

a - širina elektrode

b - udaljenost između elektroda

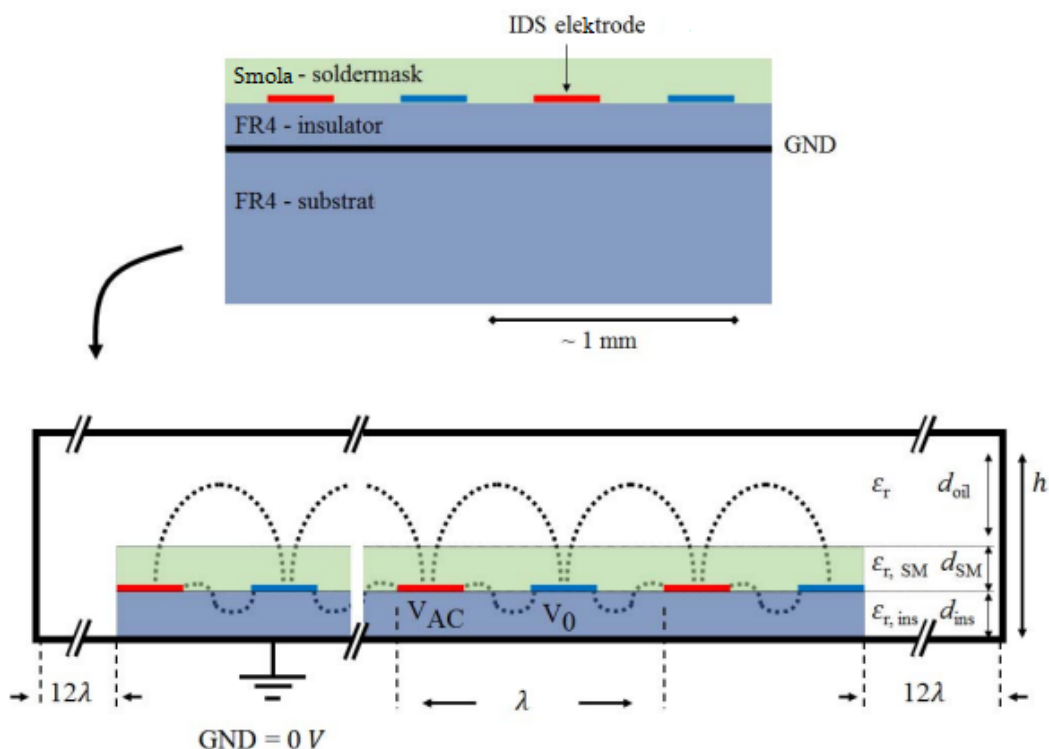
Punim korištenjem simetrije i zanemarivanjem kapacitivnosti rubova, ukupni kapacitet IDC-a se izračunava prema:

$$C_{TOTAL} = C_{uc}(N - 1)L \quad (3.10)$$

gdje je:

N - broj jediničnih ćelija IDC

L - duljina elektrodnih grana



Slika 3.7 Prikaz poprečnog presjeka opće strukture IDC-a i FEM simulacijske geometrije IDC-a i rubnih uvjeta. Prikazane su relativne permitivnosti i udaljenosti za svaki sloj s IDS okružen uzemljenom granicom. Električno polje je shematski prikazano točkastim linijama.

Interdigitalni kondenzatori (IDC) uključeni su u mnoge senzorske aplikacije, na primjer interdigitalni senzori se koriste u telekomunikaciji, biotehnologiji, kemijskim sensorima, dielektričnom snimanju, akustičkim sensorima i mikro elektromehaničkim sustavima (MEMS) [1-3]. Kapacitivni senzor je idealan za karakterizaciju dielektričnih materijala zbog linearnog odnosa s relativnom permitivnosti (dielektričnom konstantom) materijala, te neovisnosti o primijenjenom naponu [16].

3.4 Elektrometrijski senzori

Senzorom odnosno mjernim osjetilom nazivamo sredstvo ili napravu kojim se ustanovljuje postojanje, određenog mjerljivog svojstva i utvrđuje vrijednost te fizikalne

veliĉine. Naprava se pobuđuje jednim oblikom pobude (kemijski aktivitet, energija, elektriĉna struja, napon, tlak, temperatura, gibanje itd.) i daje izlaznu veliĉinu iste ili razliĉite vrste od signala pobude. Kao istoznaĉnica upotrebljava se i naziv transducer (engl. Transducer), tj. pretvornik. Tako oftalmolozi govore da u oku postoje optoelektriĉni transduceri. Ne postoji opća suglasnost oko naziva. Naime, neki transduceri jesu senzori, a neki nisu. Mi ćemo rabiti naziv senzor u širem znaĉenju; senzor je (malena) naprava kojom se detektira i kvantificira vrijednost mjerljivog svojstva tvari (masa, koncentracija, intenzitet svjetla itd.). U elektrometrijskih senzora izlazni signal jest elektriĉna veliĉina (jakost struje, napon, naboj ili frekvencija) [17].

3.4.1 Kapacitivni senzori

Kapacitivni senzori su temeljeni na promjeni kapaciteta uĉinkom mjerene veliĉine. Promjena kapaciteta mođe biti uzrokovana promjenom razmaka između ploĉa kondenzatora, promjenom površine ploĉa ili promjenom dielektriĉne konstante dielektrika. To su npr. kapacitivni senzori za tlak, razinu tekućine, za mjerenje dielektriĉne konstante tvari [17].

3.4.2 Obilježja kemijskih senzora

U opisu općih obilježja senzora zadržat ćemo na kemijskim i biokemijskim senzozima, koji ĉine i najbrojniju skupinu senzora. Kemijski senzor mala je naprava, mjesto osjetilo, s pomoću koje se ustanovljuje postojanje (kvalitativno) ili koliĉina odnosno koncentracija određene molekulske vrste - analita (kvantitativno). Kemijski senzor opetovano i kvantitativno pretvara kemijsko svojstvo (koncentraciju molekulske vrste) u elektriĉni signal. Kemijski senzor mođe biti:

- *specifiĉan* za određeni analit i
- *globalan* (polispecifiĉan), koji istovremeno daje analitiĉki signal o multianalitom sustavu.

Kemijski senzor neizbježiv je dio svakoga kemijskog analizatora, instrumenta

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi

koji može još obavljati sljedeće operacije (funkcije): uzorkovanje, prijenos uzorka, obradbu signala i obradbu podataka. Kemijski analizator može opet biti dio automatiziranoga sustava. Analizator koji radi po točno unaprijed određenom planu tijekom duljeg vremena služi za motrenje ili nadgledanje.

Specifični senzor čini pretvorbu koncentracije jedne molekulske vrste (analita) ili druge specifične fizikalne veličini u električni signal.

Globalni (višeanalitni) senzori i matični senzori jesu senzori koji daju globalni (zbrojni) signal u kojem je (analitička) informacija o više analita i u kojima se selektivnost postiže kemometričkim metodama razdvajanja (rezolucije) signala ili postoji matrica specifičnih senzora pa njihov ukupni signal treba prikupiti i analizirati kemometričkim metodama.

Trajni zahtjevi analitičke kemije jesu poboljšati osjetljivost i selektivnost, razvoj novih (instrumentalnih) tehnika, dobivanje informacije na molekulskoj (atomske) razini, mikroelektronička integracija, razvoj spregnutih tehnika (simultanih multi-tehnika), automatizacija, robotizacija, sustavi s umjetnom inteligencijom, ekspertni sustavi i dr [17].

Karakteristike koje bi trebao zadovoljiti idealni senzor su:

- osjetljivost u interesnom koncentracijskom području
- selektivnost za ciljni analit,
- široko dinamičko područje,
- reverzibilnost,
- robustnost i pouzdanost,
- ne prečesta kalibracija,
- neovisnost osnovne linije signala o vremenu,
- brz odziv,
- neovisnost o podrijetlu uzorka,
- mogućnost nenadgledanog rada,
- mogućnost automatizacije i robotizacije,

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi

- pristupačnost korisniku,
- mala veličina,
- jeftina izrada,
- nepotrebno uzorkovanje,
- nepotrebno (ili minimalno) postupanje s uzorkom (npr. samo razrjeđivanje),
- dobivanje podataka u realnom vremenu,
- fleksibilnost.

Nedostatci kod realnih senzora su:

- ograničena osjetljivost,
- usko analitičko područje (iznimka je staklena elektroda koja mjeri aktivitet (koncentraciju) iona H^+ unutar barem 10 redova veličine),
- ovisnost o matrici (uzorka),
- ovisnost određivanja o agregatnom stanju uzorka.

[17]

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi

Prednosti elektrokemijskih senzora su:

- visoka osjetljivost,
- široko dinamičko područje,
- kompaktnost (mogućnost minijaturizacije),
- niska potrošnja električne energije (instrumenti se mogu napajati i s baterijom, što je važno za terenske analize),
- izvrsno ponašanje u otopinama elektrolita (manja je primjena u određivanju sadržaja plinova i krutina), određivanje aktiviteta (koncentracije).

Nedostatci elektrokemijskih senzora su:

- difuzijski potencijal,
- skidanje (trošenje) senzorskog materijala u realnim uzorcima,
- osjetljivost na elektromagnetska polja,
- zagađivanje površine,
- ograničena selektivnost.

[17]

3.5 Prijenosne značajke mjernih pretvornika

Mjerno osjetilo (senzor) dio je mjernog sustava koji je u neposrednom kontaktu s fizičkom karakteristikom koja se mjeri, a mjerni pretvornik je komponenta koja pretvara energiju iz jednog oblika u drugi oblik kako bi mogli odrediti promjenu u svrhu mjerenja. Možemo reći da pretvornik prima informacije u određenom fizičkom obliku, modificira tu informaciju te šalje signal regulatoru ili akvizitoru podataka. Veličine kao što su temperatura, tlak, protok, razina, vlažnost, pH, vodljivost i sl. pretvara u prikladni, obično električni mjerni signal.

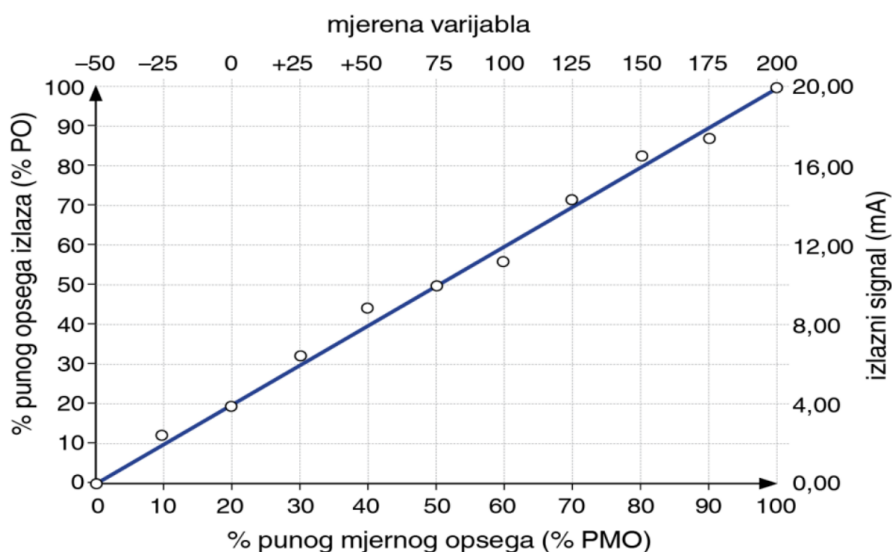
Značajke mjernih pretvornika dijelimo na ulazne, izlazne te prienosne. Ulazne su definirane veličinom koja se mjeri, mjernim područjem i mjernim rasponom koji predstavlja razliku između najveće i najmanje mjerene vrijednosti. Izlazne značajke

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi

definirane su vrstom mjernog signala (strujni, naponski, pneumatski, analogni/digitalni), područjem mjernog signala (npr. 4 – 20 mA, 1 – 5 V, 20 – 100 kPa) i još nekim karakteristikama bitnim za prijenos signala (kao što su ulazni i izlazni otpor, mjerni šum, brzina uzorkovanja itd.). Najvažnije su prijenosne značajke. One karakteriziraju kvalitetu pretvorbe veličine koja se mjeri u mjerni signal. U njih spada statička karakteristika, osjetljivost, linearnost, histereza, točnost i preciznost, ponovljivost i obnovljivost te klizanje karakteristike [18].

3.5.1 Statička karakteristika

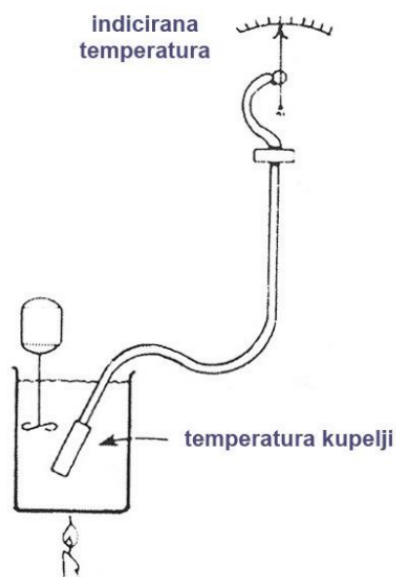
Drugim riječima prijenosna funkcija mjernog pretvornika predstavlja funkcijsku ovisnost mjernog signala o mjerenoj veličini. mjernog signala (izlaz) o mjerenoj varijabli (ulaz). Ona se određuje postupkom umjeravanja (baždarenja ili kalibriranja), odnosno eksperimentalnim određivanjem stvarne statičke karakteristike mjernog pretvornika. Na slici 3.8 prikazan je primjer linearne statičke karakteristike mjernog pretvornika mjernog područja od -50 do 200 i mjernog signala od 0 do 20 mA [19].



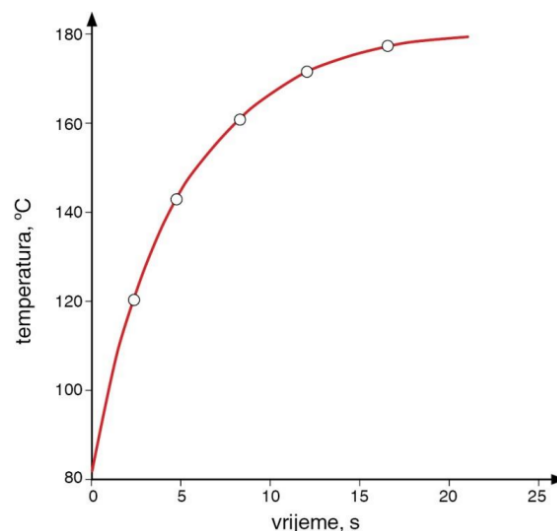
Slika 3.8 Primjer statičke karakteristike mjernog pretvornika.

3.5.2 Dinamika osjetila

Brzina odziva važan je čimbenik koji utječe na djelovanje regulacijskog kruga. Stoga je važno dobro poznavati dinamičko vladanje osjetila. Vođenje procesa je kontinuirano, a brzina kojom se mjeri promjena vođene veličine presudna je za ukupno djelovanje sustava. Na slici 3.9 vidimo sliku jednostavnog termometra u tuljcu koji je potopljen u kupki kojoj mjeri temperaturu.



Slika 3.9 Mjerenje temperature.



Slika 3.10 Odziv termometra.

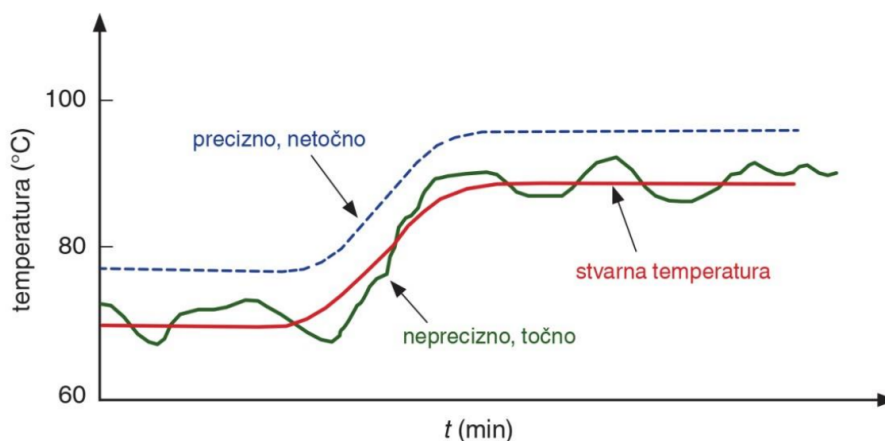
Uranjanjem sonde temperatura sonde raste s temperature okoline na temperaturu kupke, a kazaljka termometra se pomiče. Krivulja prikazana na slici 3.10 je eksponencijalnog oblika i približava se asimptotski stvarnoj vrijednosti temperature kupke.

Ova krivulja naziva se odzivna krivulja i karakterizira dinamički odziv, u ovom slučaju, mjernog pretvornika temperature. Vremenska konstanta se definira kao vrijeme potrebno da odzivna krivulja dosegne 63,2 % konačne vrijednosti. Vremenska konstanta očitana na slici 3.10 iznosi približno 5 sekundi. Prema tome, u regulacijski krug uvodi se stanovita zadržka zbog tromosti osjetila. Osjetilo s brzim odzivom omogućuju regulatoru da brzo djeluje. Osjetilo s velikom vremenskom konstantom je

sporo i loše utječe na ukupno djelovanje regulacijskog kruga. Stoga, prilikom izbora i ugradnje osjetila, treba obavezno razmotriti njihove dinamičke karakteristike [18].

3.5.3 Točnost i preciznost

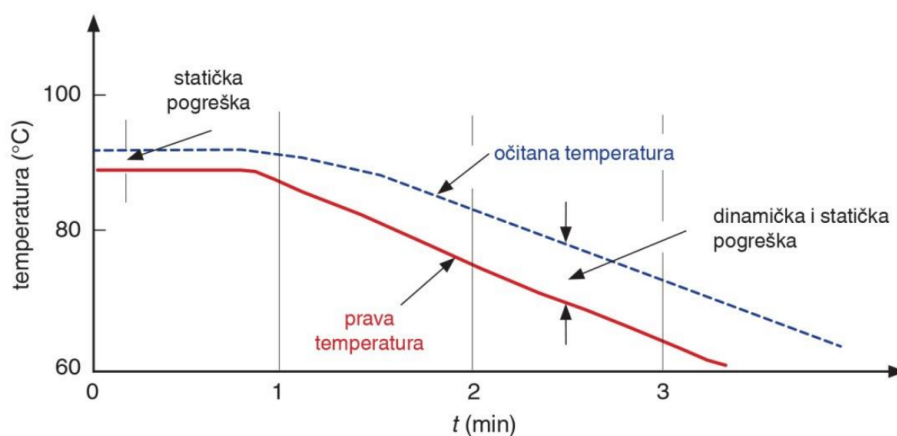
Točnost mjerenja definira se kao razlika mjerenja od prave vrijednosti mjerene veličine. Preciznost je mjera veličine slučajne pogreške. Pri svakom mjerenju, izvori slučajnih pogrešaka dodavat će rezultatu svoju nepoznatu komponentu. Međutim, ponavljanjem mjerenja pri istim uvjetima taj se rezultat stohastički mijenja. Uobičajeni pojam povezan s preciznošću je ponovljivost. Kod vođenja procesa, preciznost i ponovljivost često su važnije od točnosti. Drugim riječima, važnije je izmjeriti veličinu precizno nego s velikom točnosti. Razlika je prikazana na slici 3.11.



Slika 3.11 Točnost i preciznost pri mjerenju temperature.

Crvena krivulja na slici 3.11 predstavlja stvarnu temperaturu, isprekidana plava linija prikazuje precizno, ali netočno mjerenje, dok puna zelena linija prikazuje neprecizno, ali točno mjerenje [19].

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi



Slika 3.12 Točnost i preciznost pri mjerenju temperature.

Praktičari razlikuju statičku točnost i dinamičku točnost. Statička točnost je blizina primicanja mjerene vrijednosti stvarnoj vrijednosti kad je stvarna vrijednost konstantna. Dinamička točnost je blizina primicanja mjerene vrijednosti kad se stvarna vrijednost mijenja. Ovi pojmovi su ilustrirani na slici 3.12. Iznos dinamičke točnosti ovisi o prirodi dinamičke promjene nastale mjerenjem trenutne vrijednosti mjerene veličine. Utjecaj će imati i značajke samog mjernog sustava. Ispitivanje se obično izvodi pravčastom pobudom, poput one prikazane na slici 3.12. Iznos dinamičke točnosti dan je s dinamičkom pogreškom koja nastaje tijekom pravčaste pobude [18].

3.5.4 Osjetljivost

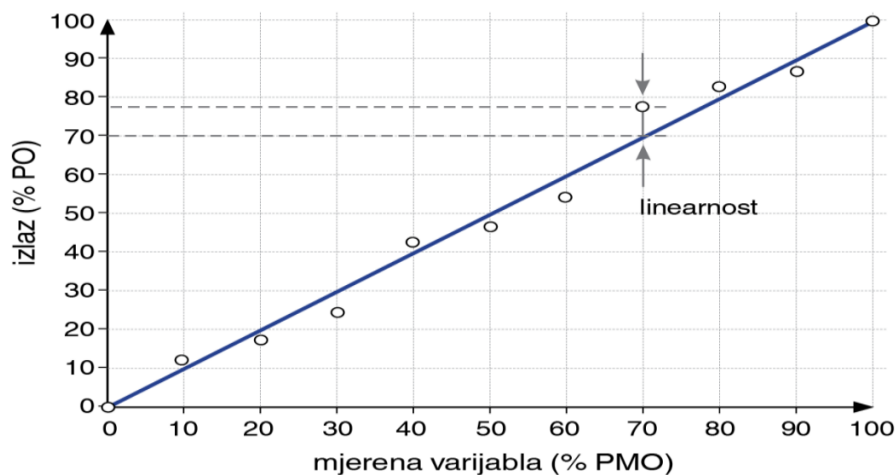
Osjetljivost je definirana kao omjer promjene izlaznog signala (dPV) i promjene mjerene veličine (dCV). Mjerna jedinica osjetljivosti definirana je jedinicama izlaznog signala podijeljenim s jedinicama ulaznog signala te što je veća promjena izlaznog signala za istu promjenu ulaznog signala, veća je osjetljivost mjernog pretvornika. Osjetljivost se definira pri uvjetima stacionarnog stanja.

$$S = \frac{dy}{du} = \frac{dPV}{dCV}$$

Za pretvornike s linearnom ovisnosti signala: $S = \frac{\Delta y}{\Delta u} = konst.$ [18]

3.5.5 Linearnost

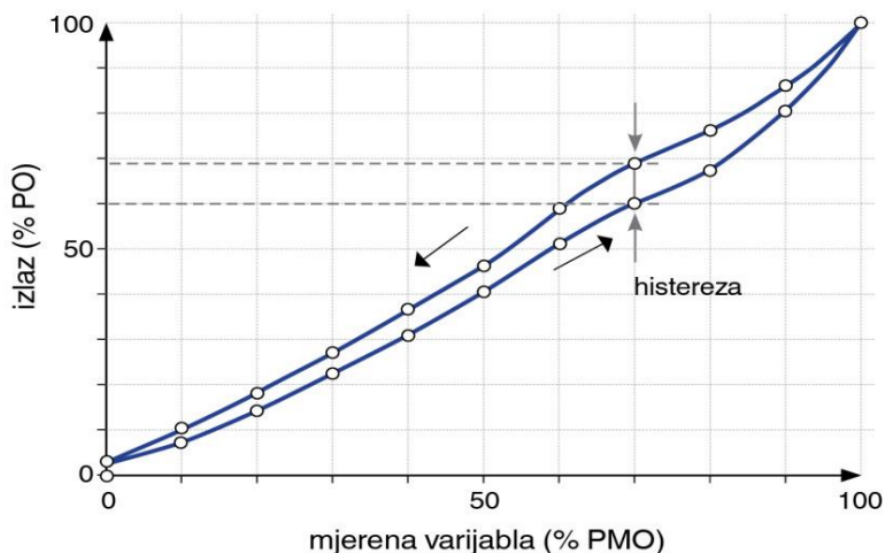
Linearnost je maksimalno odstupanje pojedinih mjerenja od pravca koji predstavlja statičku karakteristiku mjernog pretvornika. Određuje se tijekom umjeravanja mjernog pretvornika. Obično se izražava u postocima puno opsega (% PO), slika 3.13 [19].



Slika 3.13 Određivanje linearnosti iz statičke karakteristike mjernog pretvornika.

3.5.6 Histereza

Histereza je razlika u vrijednostima izlazne veličine za istu vrijednost mjerene varijable kad se mjerena varijabla mijenja tako da najprije raste, a zatim se smanjuje. Izražava se najvećom ustanovljenom razlikom vrijednosti izlazne veličine ili u postocima punog opsega (npr. $\pm 0,5\%$ PO), slika 3.14. Uzroke te pojave nalazimo u mrtvom pojasu, elastičnim deformacijama, utjecaju trenja, feromagnetskim pojavama, vezanju molekula senzora vlage na molekule vode i slično [19].



Slika 3.14 Histereza pri umjeravanju kada mjerna varijabla raste pa zatim pada.

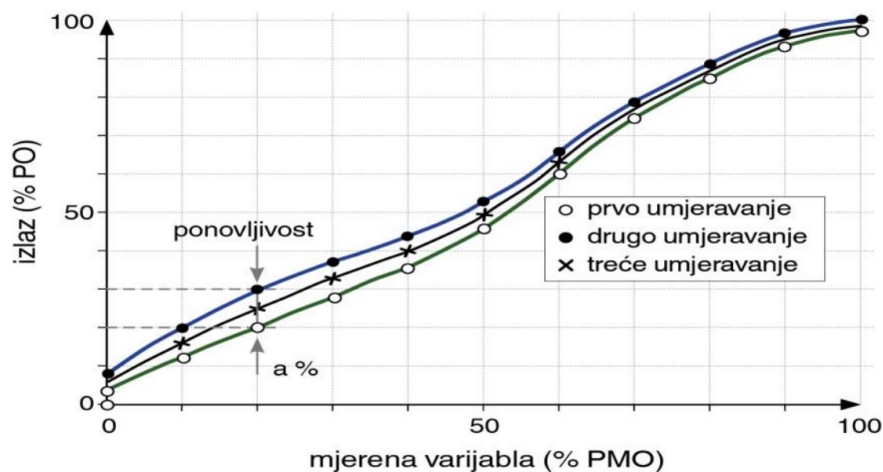
3.5.7 Ponovljivost

Ponovljivost je sposobnost pretvornika da ponovi izlaz kad se ista mjerna vrijednost mjeri veći broj puta uzastopno, pod istim uvjetima i u istom smjeru, prikazano na slici 3.15. Izražava se kao najveća uočena razlika u postocima punog mjernog opsega (PMO) ili postotku mjernog opsega (razlike između najveće i najmanje vrijednosti). Prema literaturi "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results" uvjeti za ponovljivost su:

- isti mjerni postupak
- isti motritelj
- isti mjerni instrument pod istim uvjetima
- ista lokacija i ponavljanje u kratkom vremenskom periodu [19].

3.5.8 Obnovljivost

Obnovljivost je sposobnost pretvornika da ponovi izlazni signal kad se mjerna vrijednost mjeri veći broj puta za istu vrijednost ulaza pri istim radnim uvjetima u određenom vremenskom periodu. Obnovljivost uključuje histerezu, mrtvi pojas, klijanje i ponovljivost [19].



Slika 3.15 Ponovljivost mjernog pretvornika pri provedbi baždarenja .

Poglavlje 3. Temeljni pojmovi

Drugim riječima, preciznost je stupanj obnovljivosti. Kažemo li „mjerenje je precizno“ rekli smo zapravo „isto mjerenje ponovljeno je nekoliko puta, a rezultati su vrlo blizu jedni drugima“ [18].

3.5.9 Analiza mjerne nesigurnosti

Analiza mjerne nesigurnosti je numerička, objektivna metoda za definiranje moguće pogreške svih komponenata u mjernom lancu. Da bismo razumjeli pravo stanje procesa važno je poznavati mjernu nesigurnost s kojom se mjeri određena veličina. Pri analizi nesigurnosti mjerenja, pogreške se smatraju slučajnim (pogreške preciznosti) ili sustavnim (pogreške otklona). Slučajna pogreška dodaje mjerenju nepoznatu komponentu, no ponovljenim mjerenjima mijenja se stohastički. Takve slučajne pogreške opisane su Gausovom normalnom razdiobom. Nesigurnosti kod mjerenja uzrokovane su prednaponom, pomakom ili pogreškom zbog pomaka skale, raspona i statičke osjetljivosti mjernog pretvornika, promjenom osjetljivosti i zbog nelinearnosti. Uzroci slučajnim pogreškama su također mjerni šum, vibracije i nemogućnost dovoljnog razlučivanja. Nije dovoljno usredotočiti se samo povećanje preciznosti, potrebno je razumjeti i reducirati sustavne pogreške. Sustavne pogreške su konstantne u smislu da utječu na svako mjerenje jednako (istom veličinom), no one nisu izravno vidljive kod samog mjerenja [18].

3.5.10 Inteligentni mjerni pretvornici

Inteligentna ili pametna osjetila odnose se na ona mjerila koja u sebi imaju integriran mikroprocesor. Kad takvo mjerilo detektira signal, šalje ga u pretvornik koji ga pretvara u digitalni oblik (diskretizira). Obrada i pretvorba signala provode se digitalno, uz to provodi se i automatska kompenzacija shodna promjeni npr. tlaka i temperature u sustavu. Na ovaj način ostvaruje se veća točnost i linearnost mjernog pretvornika. Izlaz iz pretvornika može biti digitalan ili se može konvertirati u strujni signal 4 - 20 mA. Inteligentna osjetila mogu se računalno programirati da djeluju autonomno unutar regulacijskog kruga [18].

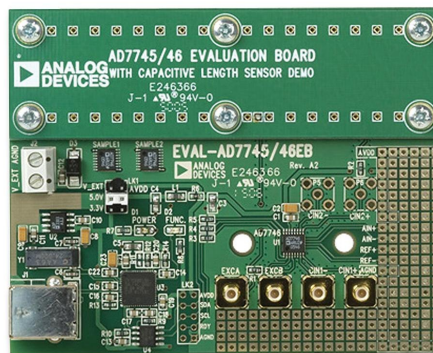
Poglavlje 4

Eksperimentalni dio

U ovom poglavlju opisani su dizajn, sastavne komponente i njihove karakteristike, programski kod te problemi i prepreke koji su naišli prilikom izrade i same provedbe ispitivanja.

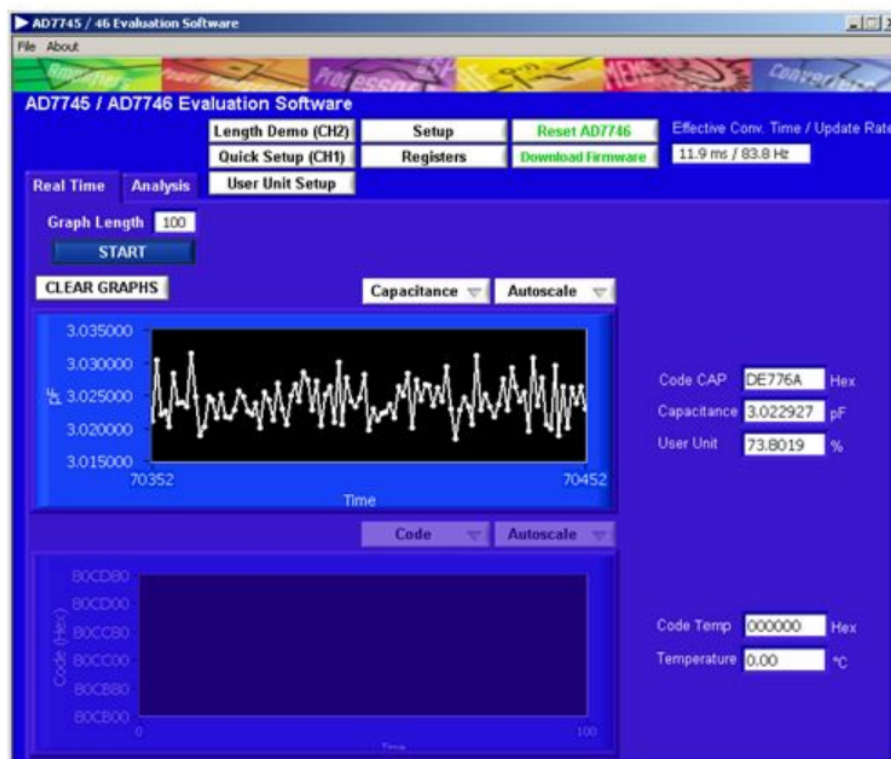
4.1 Preliminarna ispitivanja pomoću AD7746 sustava

Kroz pregled literature i tehničkih specifikacija postojećih tehnologija dobiven je uvid na koji način je potrebno konstruirati zadani sustav uz poštivanje prava nad intelektualnim vlasništvom kao i poštivanje standardiziranih normi.



Slika 4.1 Evaluacijska ploča Analog Devices EVAL-AD7746 EBZ.

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio



Slika 4.2 Programski paket i prikaz mjerenja AD7746EBZ.

Korištenjem evaluacijske ploče Analog Devices EVAL-AD7746 EBZ prikazane na slici 4.1 uvideni su nedostaci koji karakteriziraju ovakvo rješenje. Zbog prevelike razlike šumova (± 0.1 pF) i uskog ulaznog raspona kapaciteta (± 4 pF) koji se vide na slici 4.2 odabran je drugačiji sustav sa boljim karakteristikama.

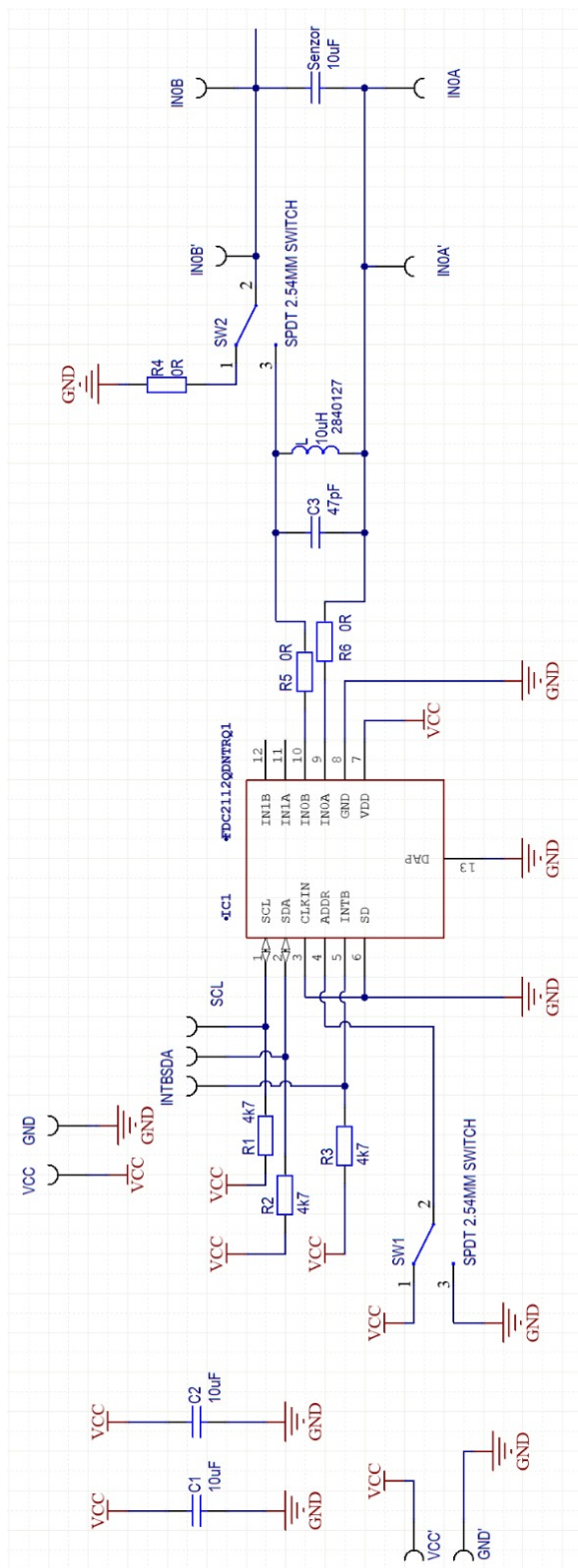
4.2 Dizajn sustava

Interdigitalno osjetilo je odabrano iz razloga što se IDC elektrode koriste za povećanje efektivnog kapaciteta strukture i povećanje efektivne aktivne površine senzora. Drugim riječima, povećanjem kapacitivnosti smanjuje se vlastita rezonantna frekvencija strukture. Također, upotrebom IDC strukture povećava se osjetljivost pretvarača na vanjske parametre koji utječu na kapacitivnost. IDC-ovi također mogu pomoći u učinkovitijem ograničavanju električnog polja u slojevima polimernog premaza koji se nanose na vrhu. Programski alat za dizajn tiskane pločice (PCB) koji je korišten u ove svrhe zove se CircuitStudio. Na slici 4.3 prikazana je blok shema mjernog sustava dok su na slici 4.4 prikazane sve komponente sustava, što je u nastavku detaljnije opisano.



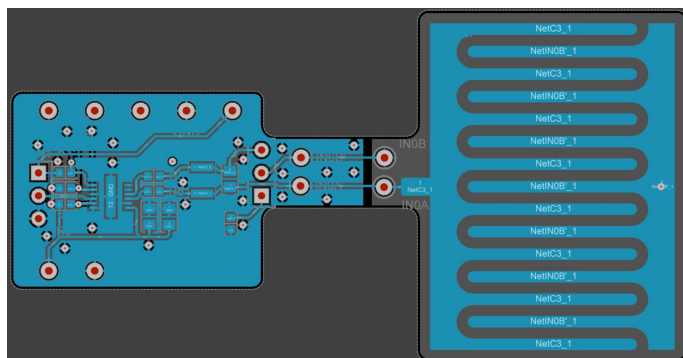
Slika 4.3 Blok shema mjernog sustava.

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio

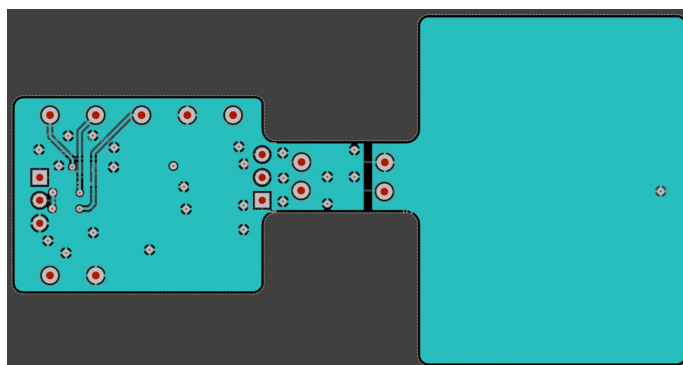


Slika 4.4 Predložena električna shema.

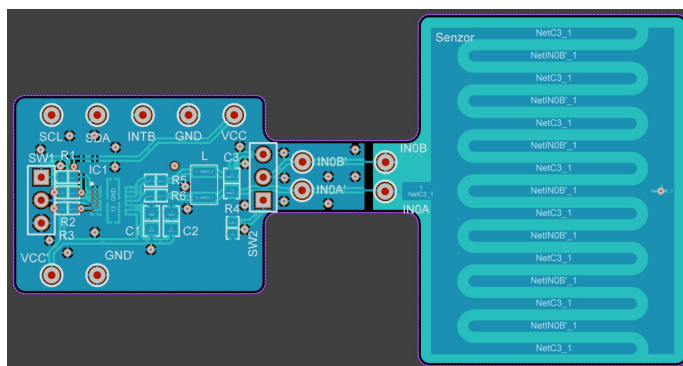
Poglavlje 4. Eksperimentalni dio



Slika 4.5 FR4-sloj PCB pločice sa vodovima i elektrodama.



Slika 4.6 FR4-sloj PCB pločice sa zaštitnom stražnjom pločom.

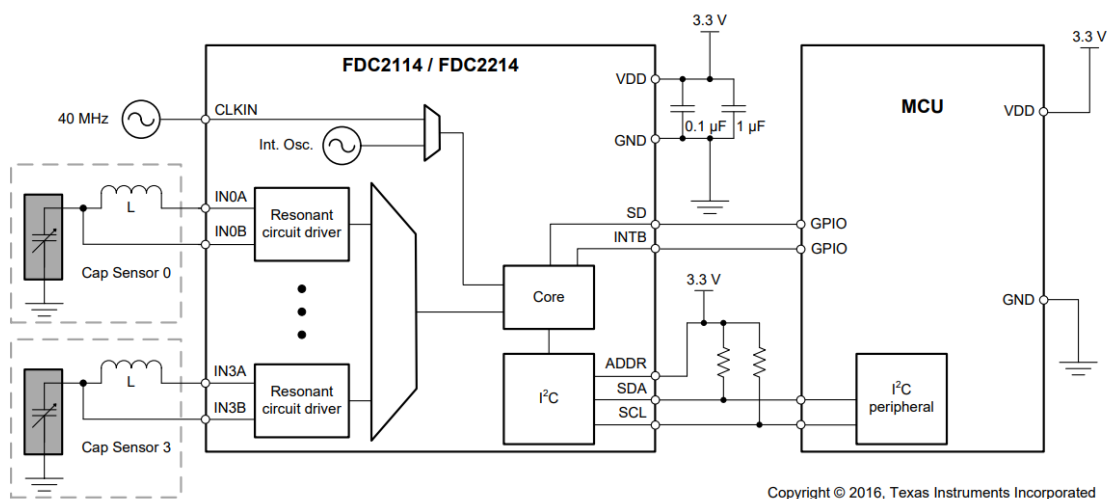


Slika 4.7 RCC premaz na vodovima i elektrodama.

Nakon konstruiranja električne sheme dizajnirana je troslojna PCB pločica sa substratom od epoksidnog staklenog platna (FR4) i zaštitnog premaza vodova (RCC).

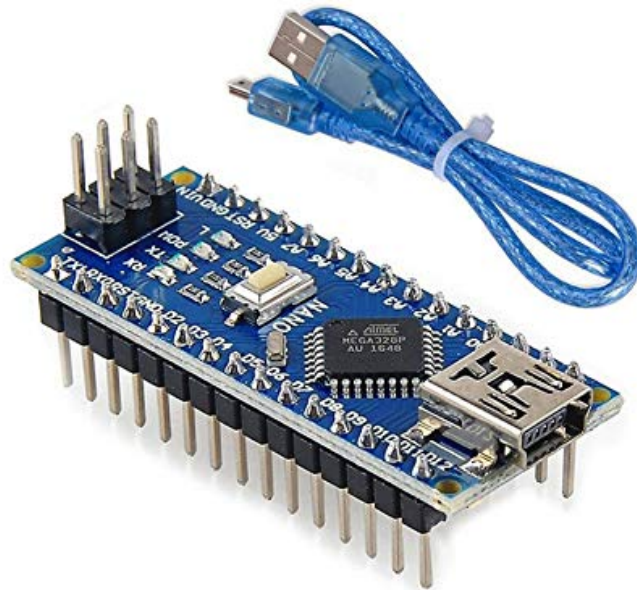
4.2.1 Elektroničke komponente

Što se tiče odabira komponenti nastojalo se koristiti SMT (Surface-mount Technology) komponente koje su bitno manjih dimenzija od klasičnih komponenti. Komponente su naručene preko distributera Mouser Electronics i Premier Farnell Ltd. Kao centralnu komponentu odabran je kapacitivno-digitalni pretvarač (CDC) FDC2214-Q1 kojeg karakterizira inovativna EMI (Electromagnetic interference) otporna arhitektura pri čemu su performanse održane čak i u prisutnosti velikih šumova. Kod ovog CDC-a moguće je korištenje kapacitivnog senzora do 250 nF.



Slika 4.8 Pojednostavljena shema FDC2214.

Za mikrokontrolersku jedinicu (MCU) odabran je Arduino Nano (slika 4.9). To je mala, kompletna ploča temeljena na ATmega328 procesoru, a radi s Mini-B USB kabelom umjesto standardnog.



Slika 4.9 Arduino Nano.

Ostale komponente su:

SMT otpornici R1, R2, R3 sa nazivnom vrijednosti otpora od $4.7\text{ k}\Omega$

SMT kondenzatori sa vrijednostima kapaciteta $C1 = C2 = 10\ \mu\text{F}$ i $C3 = 47\text{pF}$

SMT zavojnica (L) sa induktivitetom od $10\ \mu\text{H}$.

4.2.2 Arduino kod

Arduino software (IDE) je open-source odnosno programski jezik otvorenog koda koji služi za pisanje koda i upload na Arduino pločice. IDE stoji za Integrated development environment. Arduino IDE je programski jezik temeljen na C i C++, posebno dizajniran za interakciju s hardverom. Koristi se za stvaranje interaktivnih projekata kao što su roboti, elektroničke igračke i drugi ugrađeni sustavi. Ima pojednostavljenu sintaksu, što ga čini lakim za učenje i korištenje. Arduino IDE koristi se za pisanje skica, koje se zatim učitavaju na Arduino ploču kako bi se kontrolirala njezina funkcionalnost. Skice obično uključuju upute za treptanje svjetla na ploči, pomicanje motora, očitavanje senzora i još mnogo toga.

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio

Na početku pisanja koda uključuju se standardne ili korisnički definirane datoteke u program pomoću naredbe `#include`. Ovu direktivu čita predprocesor i naređuje mu da umetne sadržaj korisnički definirane ili sistemске datoteke zaglavlja u sljedeći program.

Kod prikazan u dodatku ovog rada uključuje dva library-a i inicijalizira FDC2214. Postavlja I2C komunikaciju s brzinom takta od 400 000 Hz i pokreće serijsku komunikaciju s brzinom prijenosa podataka od 115 200 bit/s. Zatim pokreće FDC2212 s dva kanala, automatskim skeniranjem dva kanala, deglitchom od 10MHz i unutarnjim oscilatorom. U petlji pohranjuje 16-bitne podatke iz FDC2214 u varijablu i ispisuje ih na serijski priključak u formatu koji je čitljiv aplikaciji SerialPlot. Zatim izračunava kapacitet, koncentraciju etanola i dielektričnu konstantu i ispisuje ih na serijski priključak. Konačno, odgađa petlju za 100 ms.

4.3 Postava ispitivanja

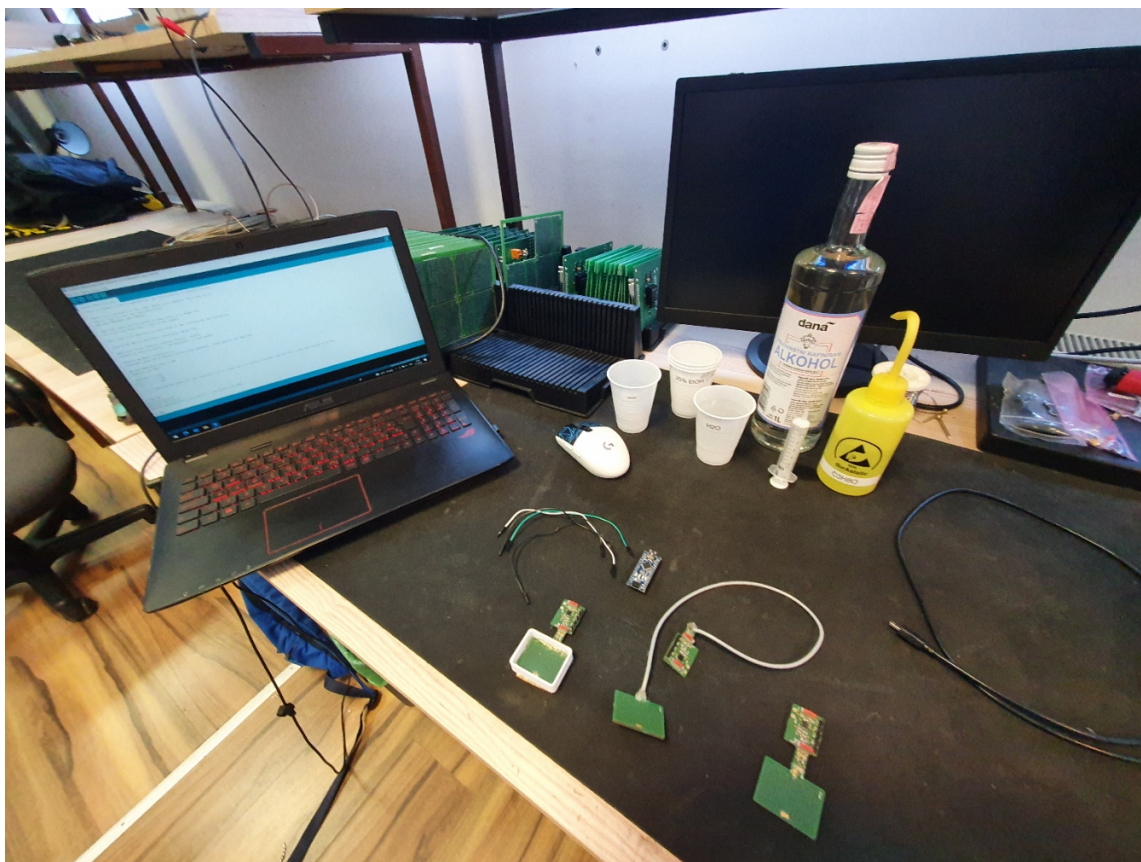
Nakon dizajna i konstrukcije sustava, pri standardnim uvjetima koristeći digitlni multimetar Metex M-3270D izmjerena je približna vrijednost kapaciteta IDC senzora koja iznosi 25 pF. Ta vrijednost je bitna kako bi se izračunala vrijednost kapaciteta otopine i analogno tome njena relativna permitivnost preko koje možemo saznati koncentraciju etanola u otopini vode. Također kao izlazni signal dobivena je rezonantna frekvencija RLC kruga unutar FDC2214 koja se mijenja obzirom na promjenu kapaciteta senzora.

Mjerenje je provedeno pri standardnim uvjetima uz primjenu prijenosnog računala za akviziciju i grafički prikaz podataka te Mini-B USB kabel za spajanje mjernog sustava na računalo (slika 4.10).

Za pripremu otopina voda-etanol korištena je deionizirana voda (DI) i 96 vol.% etanol. Otopine su koncentracije od 0 do 96 vol.% EtOH.

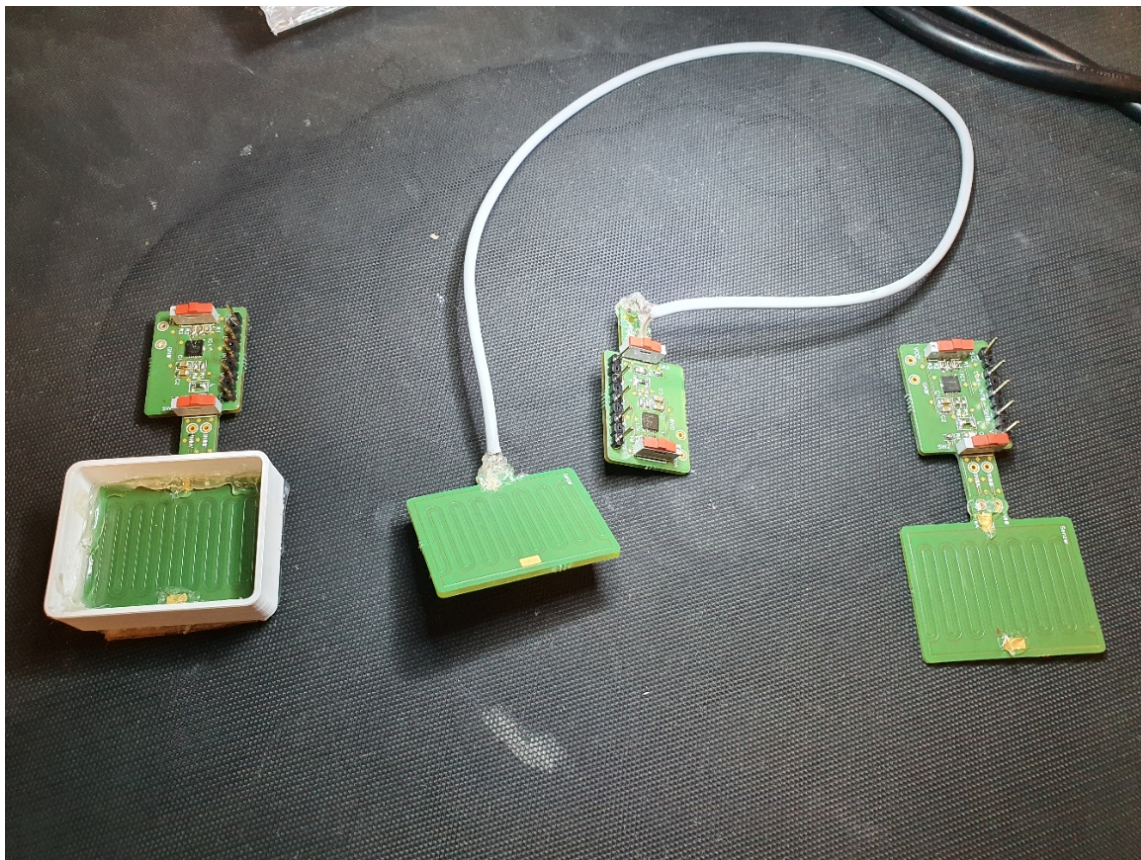
Kako bi se ustanovio utjecaj parazitnih kapaciteta koji nastaju zbog kablova i/ili kućišta, konstruirane su tri varijante senzora (slika 4.11). Senzor sa ćelijom od polimljične kiseline (PLA) isprintane na 3D printeru marke Original Prusa i3 MK3S+.

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio



Slika 4.10 Prikaz opreme za mjerenje koncentracije etanola.

Iako PLA filament nije u potpunosti otporan na etanol i vodu, naime ukoliko dulje vremena (više dana) stoji u kontaktu sa vodom dolazi do bubrenja materijala, za ovu namjenu je prihvatljiv kao lako dostupan materijal za izradu ćelije. Ćelija je zabrtvljena vrućim ljepilom za senzor koje je također otporno na etanol i vodu. Druga varijanta senzora je konstruirana sa koaksijalnim kabelom spojenim na IDC elektrode i na FDC2112 gdje su spojne točke izolirane vrućim ljepilom. Treća varijanta senzora je bez modifikacija odnosno bez ćelije i bez spojnih kabela.



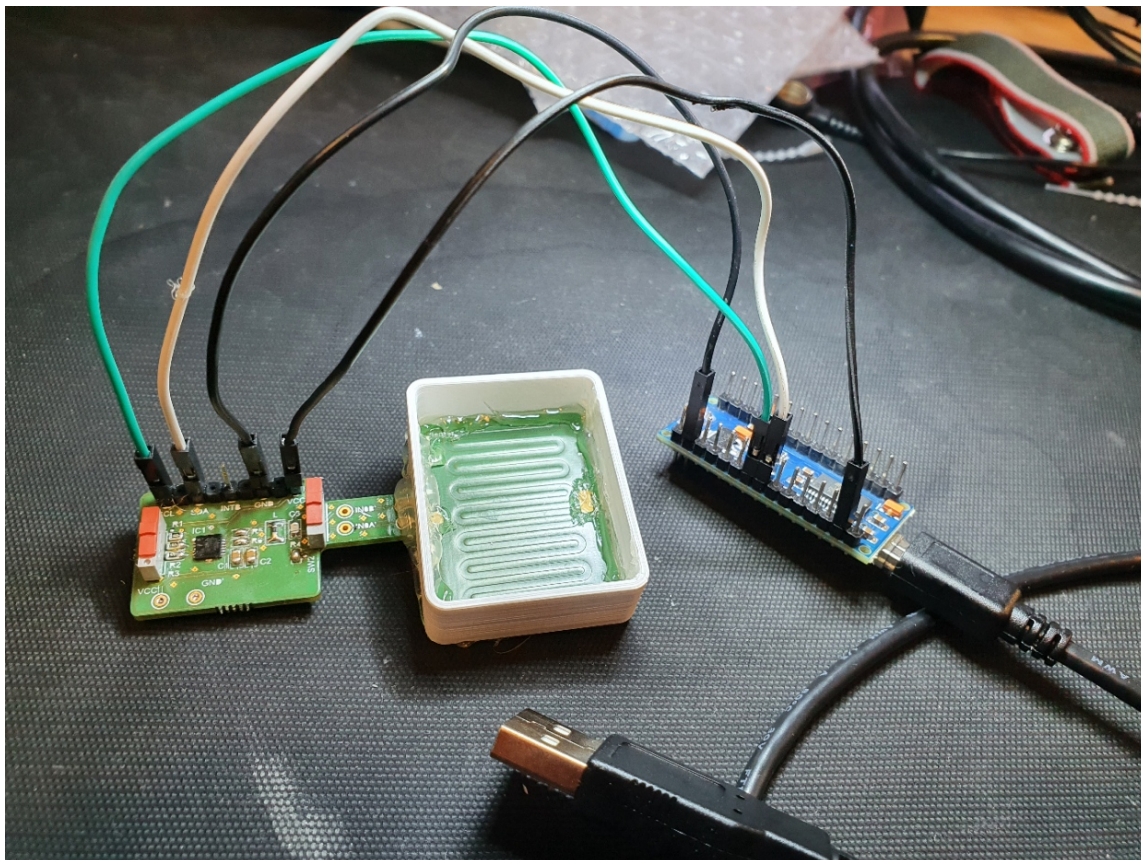
Slika 4.11 Prikaz senzora sa ćelijom, sa aksijalnim kabelom i senzora bez ćelije i kabela.

Na slici 4.12 je prikazan sustav za mjerenje koji se sastoji od IDC senzora sa integriranim CDC pretvaračem spojenim sa spojnim vodovima na Arduino Nano mikrokontroler.

4.4 Rezultati i rasprava

Kako bi se utvrdila točnost razvijenog mjernog uređaja u određivanju postotka etanola, dobiveni rezultati su uspoređeni s mjerenjima hidrometrom. Specifična težina mjerenja je korigirana korištenjem tablice gustoće etanola pri različitim temperaturama. [20]

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio



Slika 4.12 Prikaz senzora sa ćelijom spojenog na Arduino.

Sva mjerenja su provedena pri standardnim uvjetima (25°C , 1 bar) te su dobiveni podaci prikazani u tablici 4.2.

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio

Tablica 4.1 Smjese etanola i vode - gustoće u odnosu na temperaturu [20]

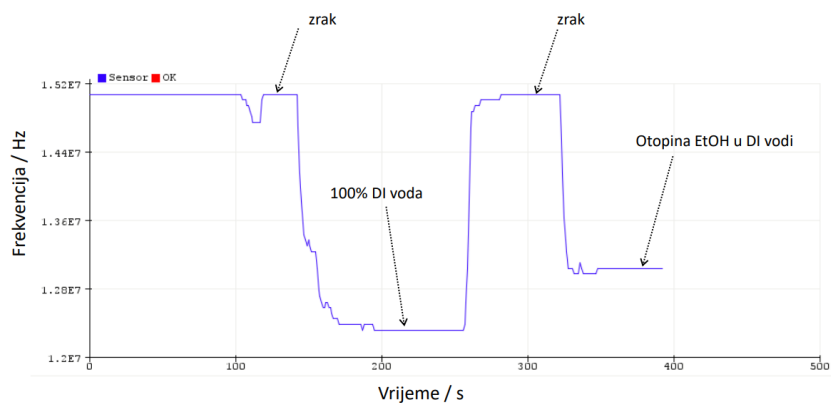
Gustoća smjese etanol-voda							
Maseni udio Etanola (%)	Temperatura (°C)						
	10	15	20	25	30	35	40
0	1.000	0.999	0.998	0.997	0.996	0.994	0.992
10	0.984	0.983	0.982	0.980	0.979	0.977	0.975
20	0.972	0.971	0.969	0.966	0.964	0.961	0.959
30	0.960	0.957	0.954	0.951	0.947	0.944	0.941
40	0.942	0.939	0.935	0.931	0.928	0.924	0.920
50	0.922	0.918	0.914	0.910	0.906	0.902	0.897
60	0.899	0.895	0.891	0.887	0.883	0.878	0.874
70	0.876	0.872	0.868	0.863	0.859	0.855	0.850
80	0.852	0.848	0.843	0.839	0.835	0.830	0.826
90	0.827	0.822	0.818	0.814	0.809	0.805	0.800
100	0.798	0.794	0.789	0.785	0.781	0.776	0.772

Tablica 4.2 Izmjereni podaci

% EtOH	f [Hz]	PO %	PMO %
96.00	14811136	100.00	100.00
90.00	14745600	93.75	96.15
85.00	14680064	88.54	92.31
80.00	14614528	83.33	88.46
75.00	14548992	78.13	84.62
70.00	14483456	72.92	80.77
65.00	14417920	67.71	76.92
60.00	14352384	62.50	73.08
55.00	14286848	57.29	69.23
50.00	14221312	52.08	65.38
45.00	14155776	46.87	61.54
40.00	14090240	41.67	57.69
35.00	14024704	36.46	53.85
30.00	13959168	31.25	50.00
25.00	13828096	26.04	42.31
20.00	13697024	20.83	34.62
15.00	13565952	15.62	26.92
10.00	13434880	10.42	19.23
5.00	13238272	5.21	7.69
2.00	13172736	2.08	3.85
0.00	13107200	0.00	0.00

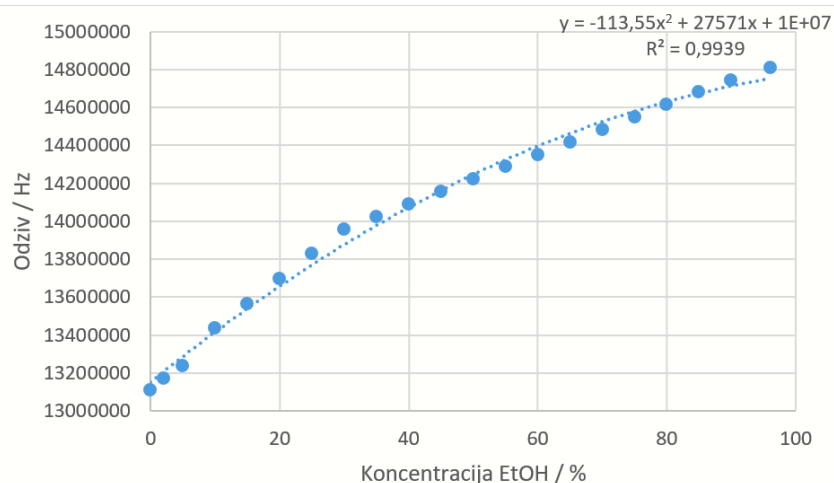
Poglavlje 4. Eksperimentalni dio

Na slici 4.13 prikazan je odziv mjernog sustava po vremenu za jedan uzorak određene koncentracije.



Slika 4.13 Dijagram odziva mjernog sustava u vremenu.

Na slici 4.14 prikazan je odziv mjernog sustava obzirom na promjenu koncentracije etanola. Drugim riječima, promjenu rezonantne frekvencije s obzirom na promjenu koncentracije moguće je nelinearno opisati polinomom drugog stupnja.

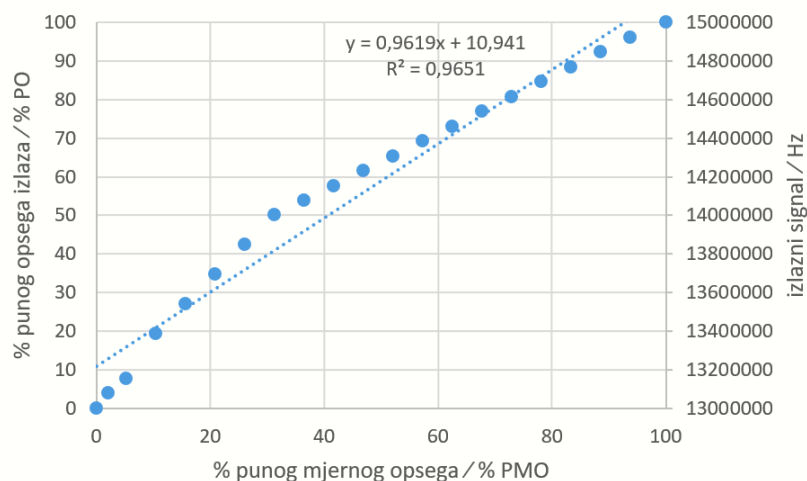


Slika 4.14 Dijagram odziva mjernog sustava s obzirom na koncentraciju.

Što se tiče linearnosti razvijenog mjernog sustava iz statičke karakteristike na slici 4.15 izračunata je linearnost od 9 % PO (punog opsega). Kapacitivni mjerni

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio

sustav s 9% linearnosti PO nije baš precizan. Nije prikladan za precizna mjerenja i ne preporučuje se za korištenje u kritičnim primjenama. Kako bi se poboljšala linearnost kapacitivnog mjernog sustava predlaže se korištenje preciznijeg senzorskog elementa, kao što je kvalitetniji kondenzator. Dodatno, sustav se može kalibrirati i prilagoditi za veću točnost.



Slika 4.15 Statička karakteristika mjernog sustava.

Osjetljivost iznosi $S = 1,55417$.

Granica detekcije LOD iznosi 3,31% EtOH.

Ponovljivost i histereza iznose 1 te se može zaključiti kako sustav prikazuje konzistentno podatke neovisno povećavamo li ili smanjujemo koncentraciju etanola.

Kroz analizu podataka može se zaključiti kako se radi o stabilnom mjernom sustavu sa nezadovoljavajućom linearnosti. Budući da je linearnost mjera koliko je izlaz mjernog sustava blizak ravnoj liniji, što je sustav linearniji, mjerenje je preciznije. S obzirom na linearnost od 9% PO potrebno je konstruirati bolje mjerno osjetilo (IDC senzor) ili dodatno kalibrirati i prilagoditi sustav za veću točnost. Proračuni osjetljivosti, ponovljivosti i histereze pokazuju zadovoljavajuće rezultate. Ovakav sustav definitivno ima mogućnost primjene za mjerenje koncentracije EtOH u procesnoj industriji. Moguće poteškoće kod primjene proizlaze iz neselektivnosti jer postoji mogućnost da druge tvari prisutne u otopini imaju značajan utjecaj na permitivnost

Poglavlje 4. Eksperimentalni dio

(ϵ). Kako bi se uklonile navedene poteškoće postoji mogućnost kalibracije sustava ili primjena elektrodnih premaza selektivnih na EtOH.

Ovaj koncept pokazao se kao inovativno rješenje s velikim potencijalom primjene u različitim procesnim uvjetima. Njegove osnovne prednosti su niski troškovi proizvodnje, jednostavnost i široka mogućnost primjene te stoga predstavlja dobru podlogu za dodatna istraživanja i razvoj.

Poglavlje 5

Zaključak

Ovim radom razvijen je mjerni sustav za praćenje koncentracije etanola u vodenoj otopini. Razvoj sustava sastojao se od detaljnog pregleda postojećih tehnologija kao i njihovog obrnutog inženjeringa. Uporabom dostupnih izvora podataka i programskih paketa dizajniran je mjerni sustav koji se pokazao kao razmjerno točan, pouzdan i jednostavan, no potrebno je naglasiti da nije konačan i da je potreban daljnji razvoj ovog mjernog sustava.

Drugim riječima, vidljiva je obećavajuća primjena ove tehnologije koja nije striktno određena na određivanje koncentracije etanola. Ovisno o kalibraciji sustava moguće je mjeriti koncentracije različitih kemijskih tvari poput otopljenih soli, ugljikohidrata, metala i drugih tvari.

Problem koji ispoljava jest što ovaj mjerni uređaj mjeri opću kapacitivnost otopine te s time mjeri sve što je u otopini pa je potrebno imati otopinu sa dvije otopljene komponente bez nečistoća koje uzrokuju pogreške u odzivu.

Rješenje za taj problem je korištenje selektivnih premaza na senzorskim elektrodama koji bi adsorbirali željene tvari na sebe, te na taj način omogućavali selektivno mjerenje komponente u otopini.

Daleko od toga ovaj sustav je prvenstveno primjeren za korištenje u biotehničkoj i kemijskoj industriji te se pokazuje kao inovativna varijanta mjerenja koncentracija tvari u tekućoj otopini.

Literatura

- [1] Xuezhong Xu i dr. „Alcohol recognition by flexible, transparent and highly sensitive graphene-based thin-film sensors”. *Scientific reports* 7.1 (2017.), str. 1–10.
- [2] Gözde Aydoğdu Tığ. „Highly sensitive amperometric biosensor for determination of NADH and ethanol based on Au-Ag nanoparticles/poly(L-Cysteine)/reduced graphene oxide nanocomposite”. *Talanta* 175 (2017.), str. 382–389.
- [3] Dalton P. de Queiroz i dr. „The use of an e-tongue for discriminating ethanol/water mixtures and determination of their water content”. *Sensors and Actuators B: Chemical* 230 (2016.), str. 566–570.
- [4] Anuj Sharma i Anumol Dominic. „Fluoride Fiber-Optic SPR Sensor With Graphene and NaF Layers: Analysis of Accuracy, Sensitivity, and Specificity in Near Infrared”. *IEEE Sensors Journal* PP (ožujak 2018.), str. 1–1.
- [5] J. Erfkamp, M. Guenther i G. Gerlach. „Hydrogel-based piezoresistive sensor for the detection of ethanol”. *Journal of Sensors and Sensor Systems* 7.1 (2018.), str. 219–226.
- [6] Muhammad Rivai i dr. „Design and implementation of a submerged capacitive sensor in PID controller to regulate the concentration of non-denatured ethyl alcohol”. Svibanj 2015., str. 45–50.
- [7] Gyan Raj Koirala i dr. „Radio Frequency Detection and Characterization of Water-Ethanol Solution through Spiral-Coupled Passive Micro-Resonator Sensor”. *Sensors* 18.4 (2018.).

LITERATURA

- [8] Dong-Wei Yang i Hui-Hong Liu. „Poly(brilliant cresyl blue)-carbonnanotube modified electrodes for determination of NADH and fabrication of ethanol dehydrogenase-based biosensor”. *Biosensors and Bioelectronics* 25.4 (2009.), str. 733–738.
- [9] M. Divagar i dr. „Graphene oxide coated U-bent plastic optical fiber based chemical sensor for organic solvents”. *Sensors and Actuators B: Chemical* 262 (2018.), str. 1006–1012.
- [10] Gary A. Eiceman i dr. „Gas Chromatography”. *Analytical Chemistry* 74.12 (2002.), str. 2771–2780.
- [11] N. V. Mukhin i dr. „Determination of Ethanol Content in Fuels with Phononic Crystal Sensor”. *Journal of the Russian Universities. Radioelectronics* 22.5 (prosinac 2019.), str. 107–115. DOI: 10.32603/1993-8985-2019-22-5-107-115. URL: <http://dx.doi.org/10.32603/1993-8985-2019-22-5-107-115>.
- [12] Marina Zambrano i dr. „Assessment of moisture content measurement methods of dried food products in small-scale operations in developing countries: A review”. *Trends in Food Science Technology* 88 (travanj 2019.).
- [13] Viktor Pinter. „Nehomogeno električno polje”. *OSNOVE ELEKTROTEHNIKE*. Tehnička knjiga, 1994., str. 185–206.
- [14] Scott A. Hughes. *Electricity Magnetism*. 2005. URL: <https://web.mit.edu/8.02t/www/802TEAL3D/visualizations/coursenotes/modules/guide05.pdf> (pogledano 11. 5. 2022.).
- [15] Yunzhi Huang, Zheng Zhan i Nicola Bowler. „Optimization of the coplanar interdigital capacitive sensor”. Sv. 1806. Veljača 2017., str. 110017.
- [16] Alaeddin Abu-Abed i Robert Lindquist. „Capacitive interdigital sensor with inhomogeneous nematic liquid crystal film”. *Progress in Electromagnetics Research B* 7 (siječanj 2008.), str. 75–87.
- [17] Ivan Piljac. *SENZORI FIZIKALNIH VELIČINA I ELEKTROANALITIČKE METODE*. Ur. Media Print. TISKARA HRASTIĆ, 2010.

LITERATURA

- [18] Nenad Bolf. *Nastavni materijal iz predmeta „Mjerenja i vođenje procesa“*. URL: https://www.fkit.unizg.hr/predmet/mvp_a?@=22jwu (pogledano 11. 5. 2022.).
- [19] Nenad Bolf. „Mjerna i regulacijska tehnika: Karakteristike i specifikacije mjernih osjetila i pretvornika”. *Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*. 8. serija 67.7 (2018.). URL: <https://hrcak.srce.hr/203693> (pogledano 11. 5. 2022.).
- [20] *Ethanol Water Mixtures - Densities vs. Temperature*. Engleski. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-water-mixture-density-d_2162.html (pogledano 14. 6. 2022.).

Dodatak A

Kod za Arduino IDE

```
1 // ### FDC
  #include <Wire.h>
3 #include "FDC2214.h"
  FDC2214 capsense(FDC2214_I2C_ADDR_0); // Odabir adrese
5
  // ###
7 void setup() {
9     // ### Start I2C
    Wire.begin();
11    Wire.setClock(400000);
13
    // ### Start serial
    Serial.begin(115200);
15    Serial.println("\nFDC2x1x test");
17
    // ### Start FDC
    // Start FDC2212 sa 2 kanala
19    bool capOk = capsense.begin(0x3, 0x4, 0x5, true); //
    podesavanje prva dva kanala, autoscan sa 2 kanala, deglitch
    na 10MHz, interni oscillator
```


Dodatak A. Kod za Arduino IDE

```
21   if (capOk) Serial.println("Sensor OK");
    else Serial.println("Sensor Fail");
23
    }
25
    // ### Koliko kanala u loop-u
27 #define CHAN_COUNT 1

29 // ###
void loop() {
31   unsigned long capa[CHAN_COUNT]; // variabla za spremanje
    podataka iz FDC
    for (int i = 0; i < CHAN_COUNT; i++){ // za svaki kanal
33     // ### očitavanje 16bit podataka
        capa[i]= capsense.getReading16(i);//
35     // ### Slanje podataka u serial u jednostavnom formatu
        citljivom SerialPlot aplikaciji.
        Serial.print(capa[i]);
37     Serial.print("\n");
        double pi = 3.14159265359;
39     double L = 1; //uH
        L/=100000;
41     double Cboard = 47; //pf
        Cboard/=1000000000000;
43     double Cparacitic = 3; //pf

45

        double temp = 2 * pi * capa[i];
47     temp = temp * temp;

49     temp *= L;
        temp=1/temp;
51     temp=temp - Cboard;
        temp*=1000000000000;
53     if(temp<0){
```

Dodatak A. Kod za Arduino IDE

```
    temp*=-1;
55  }
    double konc = 0.0000000002211524999*pow(capa[i],2)
-0.00056081935692519300*capa[i]+3552.2184;
57
59  if(konc>=0 && konc<=100){
    Serial.print("Koncentracija: ");
61  Serial.print(konc, 2);
    Serial.print("% EtOH");
63  Serial.print("\n");}
    else{
65  Serial.print("Koncentracija: NaN \n");}
67
    Serial.print("capacitance: ");
69  Serial.print(temp,6);
    Serial.print("\n");
71  temp -=42.8448;
    temp*=-7.13053;
73  Serial.print("diKonstanta: ");
    Serial.print(temp,6);
75  Serial.print("\n");
    if (i < CHAN_COUNT-1) Serial.print(", ");
77  else Serial.println("");
79
81  }
83  // No point in sleeping
    delay(100);
85 }
```

Listing A.1 Code.ino