

KOMITET METROLOGII I APARATURY NAUKOWEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY METROLOGII ELEKTRONICZNEJ I FOTONICZNEJ

4

Praca zbiorowa
pod redakcją Janusza Mroczi



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej

PROBLEMY METROLOGII
ELEKTRONICZNEJ I FOTONICZNEJ

KOMITET METROLOGII I APARATURY NAUKOWEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**PROBLEMY METROLOGII
ELEKTRONICZNEJ
I FOTONICZNEJ
4**

*Praca zbiorowa
pod redakcją Janusza Mroczki*



Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2011

Opracowanie redakcyjne i korekta
Hanna JUREK

Projekt okładki
Janusz MROCZKA

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej książki, zarówno w całości, jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny, fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właścicieli praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011

OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
<http://www.oficyna.pwr.wroc.pl>
e-mail: oficwyd@pwr.wroc.pl
zamawianie.książek@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-558-6

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 493/2011.

SPIS RZECZY

Przedmowa	7
Janusz MROCZKA, Mariusz WOŹNIAK, Metrologiczne uwarunkowania modelu fraktalnego fazy rozproszonej w analizie właściwości cząstek układów dyspersyjnych z wykorzystaniem światła rozproszonego	11
Mateusz KOTARSKI, Janusz SMULKO, Detekcja gazów za pomocą zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów	79
Anna SMYRKA-GRZEBYK, Aleksandra KOWAL, Badania właściwości termometrycznych wybranych przejść fazowych w niskich temperaturach	127
Jerzy HOJA, Grzegorz LENTKA, Szybkie metody spektroskopii impedancyjnej	201

*Idea ogólna jest zawsze abstrakcją i właśnie dlatego
jest pewnego rodzaju zaprzeczeniem rzeczywistego życia...,
Myśl ludzka, a w konsekwencji i nauka, może pojąć
i nazwać tylko ogólne znaczenie rzeczywistych zdarzeń,
ich związki, ich prawa, mówiąc krócej, to wszystko co jest
trwale w ich ciągłych transformacjach, ale nigdy nie jest
w stanie pojąć ich strony materialnej, indywidualnej, pulsującej,
że się tak wyrażę, realnością i życiem, i dlatego lotnej i nieuchwytej.
Nauka pojmuje myśl o rzeczywistości, ale nie samą rzeczywistość,
myśl o życiu, ale nie samo życie. Oto granica, w rzeczywistości
granica nieprzekraczalna, ponieważ tkwi w samej naturze myślenia,
będącego jedynym narzędziem nauki.*

Mikhael Bakunin, *God and the State*, New York, Dover 1970

PRZEDMOWA

W retrospekcji rozwoju nauki dostrzegamy charakterystyczne cechy poszczególnych okresów i staramy się nadać im symbolizujące je nazwy. I tak wiek osiemnasty był wiekiem „nauki”, wiek dziewiętnasty „wiekiem pary wodnej i elektryczności”. Jaką nazwę przypisywać będziemy zakończonemu stuleciu? Czy był to wiek podboju kosmosu, czy wiek energii atomowej? Bilans odkryć, jakie przyniósł wiek dwudziesty, udowadnia, że jednoznaczne nazwanie go nie jest możliwe. Ogromny rozwój nauki w obecnym wieku uzmysławia nam postępujące jej różnicowanie, ale również poszerza nasze pole widzenia, co pozwala zauważyć tendencje unifikujące. Wynika to, po pierwsze stąd, że za bardziej szczegółową analizą rzeczywistości zachodzi jej pełniejsza synteza pojęciowa. Po drugie fizyczne badania naukowe, bez względu na to, w jakiej dyscyplinie są wykonywane, zawsze dotyczą tej samej materii i jedynie w procesie oddziaływania materii z energią przejawiają nieskończone bogactwo zjawisk. Fakty te wskazują na to, że zdobyta wiedza nigdy nie jest absolutna, a wszelka informacja o otaczającej rzeczywistości nie jest doskonała; uwidaczniają one również potrzebę zajmowania się dzisiaj wieloma szczegółowymi zagadnieniami.

Dziedziną wiedzy zawartą w niniejszej książce jest metrologia, co odpowiada w pojęciu zjawiskowym empirycznemu poznawaniu, pozornie stosunkowo wąska dziedzina nauki. Mimo to opracowanie, które otrzymuje czytelnik, nie jest w stanie ani w pełni odzwierciedlić bogactwa przedstawianej dyscypliny naukowej, ani ukazać dynamiki

jej rozwoju. Być może czytelnik po zapoznaniu się z przytoczonymi faktami, sięgnie do cytowanej literatury ujmującej prezentowane zagadnienia w sposób bardziej szczegółowy.

Jak w wielu zjawiskach fizycznych, tak i tu pierwotny obraz treści książki nie był ostro zarysowany. Klarowność uzyskiwał dopiero z chwilą dostrzeżenia w empirycznym poznawaniu materii, która to ujawnia bogactwo zjawisk otaczającej nas rzeczywistości.

Pomiary praktyczne używane są od tysięcy lat. Celem ich jest ustalenie wartości właściwości realnych obiektów podlegających porównaniu i wymianie, dlatego właściwości te porównuje się z właściwościami przyjętych wzorców, ustala się granice, w których właściwości te leżą na skutek błędów pomiarowych. Pomiary praktyczne obejmują więc przyjęcie wzorców, porównanie ich właściwości z właściwościami obiektów badanych, ustalenie prawdopodobnych granic popełnianych przy tym błędów i metody ich liczenia.

Pomiary stanowiły podstawę rozrachunków międzyludzkich i tak wrastały w nasze praktyczne życie, że nie widzieliśmy potrzeby tworzenia ich ogólnej nadbudowy teoretycznej, a tym samym rozwiązywania podstawowych problemów nauki o mierzeniu. Nie można chyba zapomnieć o tej nagromadzonej wielopokoleniowej wiedzy empirycznej miernictwa.

Nauka o pomiarach, metrologia, musi spełniać nieco inne zadania. Jak każda nauka, zajmuje się nie obiektami materialnymi, lecz abstrakcjami obejmującymi całe klasy właściwości obiektów. Metrologia jest nauką stosunkowo młodą, rodzącą się na naszych oczach. Jej istotą jest teoretyczne, głównie matematyczne, ustalenie zasad całego miernictwa, bez ograniczenia się do opisu konkretnych jego części.

Jesteśmy na początku XXI wieku. Technika i technologia oparte będą również na przepływie informacji, a nie jak dotąd, tylko na energii. Ta jakościowa zmiana pociąga za sobą rzeczową i metodologiczną zmianę w wielu naukach. Jakościowa i ilościowa zmiana dopływającej informacji z otaczającego nas świata w nowym świetle stawia dotychczasowe problemy oraz wymusza tworzenie nowych koncepcji. Te nowe sytuacje wymagają rozwoju badań o charakterze interdyscyplinarnym. Do takich należy metrologia¹.

Życie codzienne uświadamia nam, że otacza nas świat realny, materialny, od nas niezależny, który jest dla nas obiektem poznania. Nasza świadomość odwzorowuje ten świat w postaci słów i zdań, obrazów, liczb i tym podobnych abstrakcji stworzonych przez nas samych jako odbiorców procesu poznawczego. Ten fakt uświadamia nam, że musi istnieć ogniwo, tłumaczące materialną rzeczywistość na abstrakcję obrazów naszej świadomości.

Metodami poznawczymi mogą być obserwacje życia codziennego, w których zmysły uzyskane są jako środki poznania. To my jesteśmy zarówno zespołem narzędzi

¹ Metrologia – nauka o mierzeniu, z greckiego *metron* – miara oraz *logos* – słowo, nauka.

poznania, jak i odbiorcą wyników ich pracy. Ten dualizm ukazuje nam słabość bezpośredniej obserwacji jako metody poznawczej, ponieważ wyniki jej zależą w istotny sposób od indywidualnych cech obserwatora.

„Metrologia należy do nauk poznawczych, stworzonych w celu uzyskania w świadomości człowieka obrazu otaczającego go świata. Jak w każdej gałęzi nauki, proces poznawczy przebiega co najmniej przez dwa ogniwa: przedmiot poznania i odbiorcę wyników procesu poznawczego. Przedmiotem poznania jest otaczający nas świat zbudowany z rzeczy martwych i wypełniony istotami żywymi. Na podstawie doświadczenia życia codziennego przyjmujemy, że świat ten jest realny, od nas niezależny. Chwilowym stanom rzeczy i istot odpowiadają określone stany energetyczne otaczających je pól elektrycznych, cieplnych, optycznych i innych. W procesie poznawczym czerpiemy informacje o obiektach tego świata za pomocą sygnałów powstających przy zmianach tych pól”².

Często w rozważaniach pojawia się pytanie: jakie metody i środki i kiedy mogą być wykorzystane do tworzenia naukowego poglądu na świat? Nauka jest to **zbiór twierdzeń prawdziwych lub aktualnie powszechnie za prawdziwe uważanych, sprawdzonych doświadczalnie**³. Czy więc wyniki obserwacji bezpośredniej spełniają warunek powszechności, czy sprawdzalności doświadczalnej? Nie możemy udowodnić prawdziwości naszych poglądów na świat; możemy jedynie przyjąć aktualnie najbardziej prawdopodobny stan ich interpretacji.

Janusz Mroczka

² Konferencja IME, PWr., *Podstawowe problemy metrologii*, Lewin Kłodzki, 6–8 czerwca 1974 r.

³ Definicja podana przez B. Russela.

*rozproszenie światła, pomiary pośrednie,
agregaty fraktalne, problem odwrotny,
pomiary nefelometryczne, pomiary turbidymetryczne*

Janusz MROCZKA*
Mariusz WOŹNIAK*

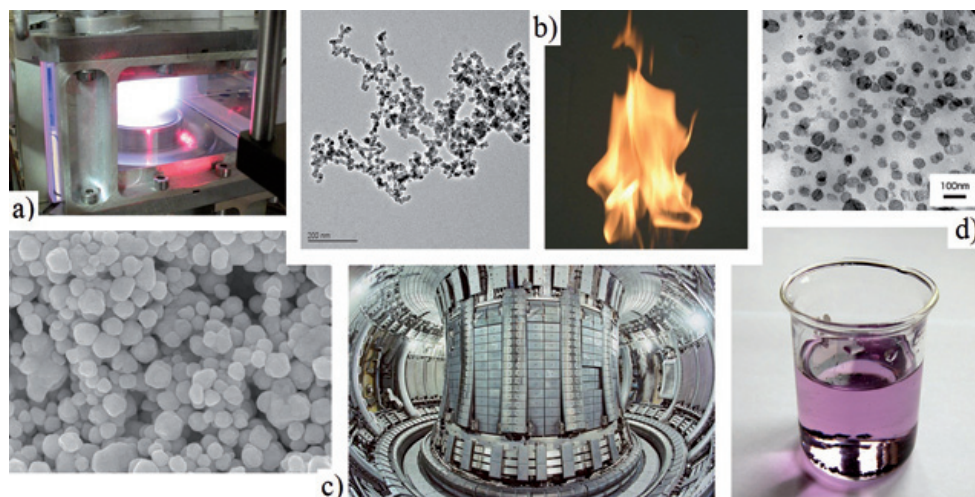
METROLOGICZNE UWARUNKOWANIA MODELU FRAKTALNEGO FAZY ROZPROSZONEJ W ANALIZIE WŁAŚCIWOŚCI CZĄSTEK UKŁADÓW DISPERSYJNYCH Z WYKORZYSTANIEM ŚWIATŁA ROZPROSZONEGO

Opracowanie przedstawia wybrane aspekty wykorzystania modeli fraktalnych agregatów cząstek do opisu właściwości fazy rozproszonej układów dyspersyjnych w pomiarach pośrednich z zastosowaniem światła rozproszonego. Po przedstawieniu problemów charakterystycznych dla stosowanych obecnie na szeroką skalę różnych metod pomiarowych przedstawiono istotne zalety wynikające z wykorzystania metod optycznych, a w szczególności w przypadku agregatów mikro- i nanocząstek, metod opartych na prezentowanym modelu fraktalnym. W pracy omówiono proces agregacji limitowanej dyfuzją (DLA) oraz model matematyczny wykorzystywany do opisu agregatów. Przedstawiono wykorzystywane teorie rozproszenia światła (Rayleigha–Gansa–Debye’a, RGD-FA, Lorenza–Mie oraz T-Matrix) i ich zastosowanie. Omawiając metody nefelometryczną i turbidymetryczną do pomiaru właściwości agregatów cząstek szczególną uwagę zwrócono na występujące w nich trudności pomiarowe oraz metody rozwiązania powstających problemów. Ponadto przedstawiono algorytmy estymacji parametrów agregatów fraktalnych na podstawie diagramów rozproszenia uzyskanych w pomiarach nefelometrycznych. Wskazano również wpływ parametrów fraktalnych (w szczególności wymiaru fraktalnego i promienia bezwładności agregatów) na charakterystyki elektromagnetyczne zarówno w metodzie turbidymetrycznej, jak i nefelometrycznej. We wnioskach wynikających z opracowania szczególnie podkreślono zalety wykorzystania modelu fraktalnego w opisie właściwości fazy rozproszonej agregatów cząstek. Podkreślono również potrzebę dalszych prac mających na celu budowę kompleksowego modelu odwrotnego analizowanych zjawisk oraz umożliwiającego pełną charakterystykę szerszej gamy związków chemicznych.

* Katedra Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej, Politechnika Wrocławska, ul. B. Prusa 53/55, 50-317 Wrocław.

1. WSTĘP

Nanocząstki i agregaty cząstek są obecnie przedmiotem intensywnego zainteresowania ośrodków naukowych na całym świecie. Jest to ściśle związane z ich unikatowymi i niezwykle interesującymi właściwościami znajdującymi coraz szersze zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Wśród szczególnych właściwości nanocząstek należy przede wszystkim wymienić dużą reaktywność (bardzo duży stosunek powierzchni czynnej cząstek do ich objętości), występowanie efektów kwantowych (np. powierzchniowego rezonansu plazmowego), zdolność do niespotykanej dyfuzji termicznej oraz łatwość transportu w płynach. Obecnie z powodzeniem zaczyna się je wykorzystywać w produkcji kwantowych źródeł światła [1], elementów ogniów paliwowych [2] czy zaawansowanej ceramiki [3]. Zwiększające się zainteresowanie nanotechnologią powoduje to, że w niedługim czasie będzie ona obecna w prawie każdej dziedzinie naszego życia.



Rys. 1. Występowanie nanocząstek: a) piec plazmowy do produkcji nanoproszków, b) płomień i sadza, c) reaktor termojądrowy, d) zawiesina i przebiegający w niej proces agregacji

Fig. 1. Nanoparticles in various fields: a) plasma reactor for nanopowder production, b) flame and soot, c) thermonuclear reactor, d) suspension and aggregation

Większość procesów przemysłowych, zwłaszcza związanych z agregacją nanocząstek, wymaga nieustannego kontrolowania parametrów produkcji. Stosowane obecnie metody pomiarowe różne od metod optycznych to przede wszystkim: przesiewanie, metoda sedymentacyjna, metoda konduktometryczna, metody pomiarów mikroskopowych, metody chromatograficzne oraz analiza akustyczna. Wszystkie one, z wyjątkiem metody akustycznej, umożliwiają analizę rozkładu wielkości oraz innych

parametrów cząstek w znacznie ograniczonym zakresie zależnym od konkretnego zastosowania, ale przede wszystkim praktycznie nie nadają się do pomiarów in situ w urządzeniach przemysłowych lub w pomiarach procesów dynamicznych. Próbkowanie, przenoszenie oraz przygotowywanie próbek w tych metodach zmienia właściwości analizowanych układów, a przez to czyni dyskusyjnymi wiarygodność uzyskiwanych rezultatów.

Również stosowane obecnie na szerszą skalę optyczne układy pomiarowe nie są wolne od wad czyniących je kłopotliwymi, a w większości przypadków nawet niemożliwymi do zastosowania w urządzeniach przemysłowych. Dodatkowo nie są one przystosowane do analizy układów dyspersyjnych tak złożonych, z jakimi mamy do czynienia w przypadku agregatów mikro- i nanocząstek. Trudności pomiarowe w tych systemach wynikają m.in. z konieczności zapewnienia pełnego dostępu optycznego do analizowanego obszaru (pomiaru należy wykonywać w szerokim zakresie kątów rozproszenia) oraz możliwie małej objętości badanej próbki.

W tym opracowaniu przedstawiono modele i metody umożliwiające pomiar właściwości złożonych układów dyspersyjnych dzięki wykorzystaniu teorii fraktali do modelowania agregatów mikro- i nanocząstek. Celem prowadzonych badań jest skuteczna analiza agregatów na znaczne odległości (od kilku centymetrów do kilku metrów), jak również przy skrajnie wąskim dostępie optycznym do badanej próbki. Docelowe rozwiązanie będzie mogło być z łatwością zastosowane w różnego rodzaju reaktorach czy piecach, czyli wszędzie tam, gdzie podstawowym reagentem są agregaty cząstek.

Pomiar właściwości układów dyspersyjnych, w których fazę rozproszoną stanowią agregaty cząstek, jest bardzo istotny nie tylko w pojęciu naukowym i technologicznym, lecz również ważny jest ze względów bezpieczeństwa. Nanocząstki z jednej strony są bowiem kluczowym elementem wielu aplikacji, a z drugiej strony w licznych ośrodkach występują jako składnik niepożądany, a często nawet niebezpieczny. Opisywana sytuacja występuje np. w reaktorach jądrowych, gdzie zbierające się zanieczyszczenia mogą stanowić poważne zagrożenie. Podobny problem stanowi filtracja różnego rodzaju alergenów czy aerozoli, które z jednej strony przez swoją reaktywność są niezwykle niebezpiecznymi dla człowieka, a z drugiej stanowią nieunikniony produkt uboczny wielu procesów produkcyjnych.

2. ANALIZA WIELKOŚCI CZĄSTEK UKŁADÓW DYSPERSYJNYCH

2.1. UKŁADY DYSPERSYJNE

Układem dyspersyjnym nazywamy układ co najmniej dwufazowy złożony z fazy dyspersyjnej i rozproszonej. W zależności od stanu skupienia fazy dyspersyjnej i rozproszonej stosuje się podział układów dyspersyjnych przedstawiony w tabeli 1 [4].

Klasyfikacja ta zawiera roztwory złożone z substancji w różnych stanach skupienia oraz o bardzo zróżnicowanych wielkościach cząstek (od pojedynczych nanometrów do kilku milimetrów). Właściwości tak szerokiej grupy związków mogą zatem skrajnie różnić się od siebie. W prezentowanej pracy głównym celem jest analiza układów koloidalnych, w których fazę rozproszoną stanowią cząsteczki ciał stałych o wielkości w przedziale od kilku nanometrów do kilku mikrometrów, a fazą dyspersyjną są ciecze lub gazy.

Tabela 1. Podział układów dyspersyjnych [4]
Table 1. Classification of dispersion systems [4]

		Ośrodek dyspersyjny		
		ciało stałe	ciecz	gaz
Faza rozproszona	ciało stałe	zawiesiny stałe	zawiesiny, roztwory koloidalne	aerosole stałe
	ciecz	żele	emulsje	aerosole (mgły, pary)
	gaz	piany stałe	piany	mieszanki gazów

Cząsteczki fazy rozproszonej układów dyspersyjnych mają bardzo często nieregularny kształt, którego nie da się opisać w relatywnie prosty sposób. W przypadku klasycznego podejścia do analizy ich wielkości stosuje się zatem model kulisty cząsteczek fazy rozproszonej, określając w tym celu średnicę zastępczą [5–7] lub analogicznie promień zastępczy. W literaturze można znaleźć kilkanaście różnych definicji średnicy zastępczej (m.in. średnica objętości, średnica powierzchni, średnica objętości powierzchniowej, średnica powierzchni rzutu, średnica obwodu, średnica Fereta, średnica Martina) [6, 7], które wykorzystuje się w zależności od stosowanej metody pomiarowej. Przykładowo podczas analizy mikroskopowej widzimy zwykle jedynie rzut losowo ustawionej cząsteczki na płaszczyznę. Dlatego też za średnicę pomiarową przyjmuje się odległość między parą równoległych stycznych do konturu rzutu cząstki (średnica Fereta) lub długość cięciwy rzutu cząstki (średnica Martina) [6]. Wykorzystując do analizy wielkości cząstek układów dyspersyjnych techniki rozproszenia światła, jako średnicę zastępczą stosuje się zazwyczaj średnicę d_v kuli o objętości równej objętości badanej cząstki, zwaną średnicą objętości.

Przedstawione w opracowaniu podejście umożliwia analizę bardzo złożonych układów dzięki zastosowaniu teorii fraktalnej do opisu agregatów cząstek fazy rozproszonej. Pojedyncze agregaty opisywanych roztworów składają się z kilku do kilkuset, a czasami nawet kilku tysięcy pojedynczych cząstek. Dokładniejszy opis stosowanego modelu fraktalnego znajduje się w dalszej części niniejszego opracowania. W tym miejscu należy jednak zwrócić uwagę, że podobnie jak w przypadku prostszych układów dyspersyjnych (i prostszych modeli) również cząsteczki wchodzące w skład agregatów mogą nie być kuliste. Ze względu na niewielkie rozmiary są jednak o wiele bardziej zbliżone do idealnego kształtu, stosowane zatem przybliżenie jest dokładniejsze.

Rzeczywiste układy dyspersyjne bardzo rzadko składają się z cząstek monodispersyjnych (o jednakowej średnicy); znacznie częściej mamy do czynienia z układami polidispersyjnymi. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę to, że rozkład wielkości cząstek fazy rozproszonej jest jednym z najważniejszych parametrów wpływających na właściwości optyczne analizowanego ośrodka. Dlatego też możliwie dokładny opis wielkości cząstek analizowanego układu dyspersyjnego ma istotne znaczenie w dokładności realizowanego modelu. W badaniach optycznych układów dyspersyjnych spośród wielu znanych rozkładów zmiennej losowej [8] wykorzystuje się następujące [4, 6]:

- rozkład Gamma,
- rozkład logarytmiczno-normalny,
- rozkład Junge'a.

W opracowaniu do opisu rozkładu wielkości cząstek agregatów wykorzystano rozkład logarytmiczno-normalny [4, 6, 9, 10]. Funkcja rozkładu gęstości prawdopodobieństwa ma w jego przypadku następującą postać:

$$f(r) = \frac{1}{r_p s \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln(r_p) - \mu}{2s^2}\right)^2 \quad (1)$$

gdzie zależność pomiędzy klasycznymi parametrami tego rozkładu (μ , s) a wartością średnią promienia cząstek r_p i odchyleniem standardowym σ jest opisana przez równania:

$$\mu = \ln r_p - \frac{s^2}{2} \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\ln\left(\frac{\sigma^2}{r_p^2} + 1\right)} \quad (3)$$

Wzory (2) i (3) umożliwiają łatwą konstrukcję omawianego rozkładu oraz przekształcenie rozkładu Gaussa do rozkładu logarytmiczno-normalnego o zadanych parametrach.

2.2. INNE NIŻ OPTYCZNE METODY ANALIZY WIELKOŚCI CZĄSTEK UKŁADÓW DYSPERSYJNYCH

Analiza wielkości cząstek znajduje powszechne zastosowanie w różnych dziedzinach życia. Dlatego też opracowano sporo metod badawczych oraz zrealizowano wiele urządzeń umożliwiających ich pomiar [4, 6]. Do najczęściej stosowanych metod należą:

- przesiewanie – najstarsza ze znanych i wciąż stosowanych metod; polega na rozdziale fazy rozproszonej od fazy dyspersyjnej na podstawie różnicy wielkości pomię-

dzy cząsteczkami obu faz; za jej pomocą można rozdzielić cząstki w przedziale wielkości od 5 μm do 10 mm,

- metoda sedymentacyjna – również jedna z klasycznych metod; wykorzystuje proces rozdziału układów dyspersyjnych w wyniku opadania zawiesiny ciała stałego w cieczy spowodowanego siłą grawitacji lub siłami bezwładności; umożliwia rozdział cząsteczek o rozmiarze od 0,5 μm do 100 μm w przypadku sedymentacji grawitacyjnej oraz od 0,05 do 5 μm w przypadku sedymentacji wirówkowej,

- metoda konduktometryczna wykorzystuje zmiany rezystancji elektrolitu z zanurzonymi cząsteczkami analizowanej substancji podczas ich przepływu przez otwór wykonany w przegrodzie rozdzielającej dwie części urządzenia pomiarowego z przeciwnymi elektrodami. Przepływ cząsteczek przez otwór powoduje zmiany rezystancji układu, które są rejestrowane jako impulsy prądowe lub napięciowe. Metoda ta umożliwia pomiar wielkości cząstek w zakresie od 0,4 do 1200 μm ,

- metody pomiarów mikroskopowych polegają na wykorzystaniu w zależności od potrzeb i dostępności różnego rodzaju mikroskopów: optycznych (OM), elektronowych (EM), elektronowych mikroskopów transmisyjnych (TEM) czy elektronowych mikroskopów skaningowych (SEM); w celu zdobycia informacji ilościowych metody te wymagają dodatkowo zastosowania odpowiednich algorytmów analizy uzyskanych obrazów; umożliwiają analizę cząstek w zakresie od 0,001 do 200 μm (TEM: 0,001–5 μm , SEM: 0,02–200 μm),

- metody chromatograficzne polegają na detekcji i analizie składników danego roztworu w wyniku przepuszczenia przez specjalnie spreparowaną fazę rozdzielczą (złóże) wykazującą różne oddziaływanie na przepływającą substancję (m.in. różne zdolności sorpcyjne), w wyniku czego następuje separacja badanych cząstek; dzięki tym metodom możliwa jest analiza cząstek o wielkości od 0,001 do 500 μm ,

- analiza akustyczna polega na wykorzystaniu osłabienia fali dźwiękowej w funkcji częstotliwości w zależności od właściwości fazy rozproszonej; możliwa jest jedynie dla ośrodków rzadkich; ułatwia pomiar cząstek w zakresie od 0,01 do 1000 μm .

Pomimo zalet związanych z konkretnymi zastosowaniami wszystkie opisane metody, z wyjątkiem metody akustycznej, są metodami inwazyjnymi wymagającymi wstępnego przygotowania próbki [6]. Nie nadają się zatem do zastosowania in situ bądź w urządzeniach przemysłowych, bądź w pomiarach procesów dynamicznych. Dodatkowo procedura próbkowania, transport oraz przygotowanie do dalszej analizy w większości przypadków wpływają na pierwotne właściwości analizowanych układów. Dlatego też wykonany w ten sposób pomiar w większości przypadków nie może zostać uznany za wiarygodny. Ze względu na losowy charakter zniekształceń nie jest możliwe również opracowanie modeli umożliwiających rekonstrukcję pierwotnych parametrów badanych cząstek. Agregaty mikro- i nanocząstek, będące przedmiotem niniejszego opracowania, są szczególnie wrażliwe na wszelkiego rodzaju zaburzenia związane z procesem pomiarowym.

Wymienione trudności w przeprowadzeniu pomiarów opisanymi metodami nie są obecne w optycznych metodach analizy wielkości cząstek układów dyspersyjnych. Jako metody bezinwazyjne mogą być one użyte nawet w przypadku bardzo wrażliwych układów, a ponadto ich duża szybkość w porównaniu do pozostałych metod umożliwia analizę procesów dynamicznych, takich jak np. agregacja cząstek. Dalsza część niniejszego opracowania poświęcona jest właśnie optycznym metodom pomiarowym.

3. TEORIA FRAKTALNA W OPISIE FAZY ROZPROSZONEJ UKŁADÓW DYSPERSYJNYCH

3.1. FRAKTALE

Fraktalem (łac. *fractus* – złamany, cząstkowy) nazywamy obiekt samopodobny, którego części (przynajmniej w pewnym przybliżeniu) są podobne do całości. Fraktale nazywa się także obiektami **nieskończenie subtelnymi**, ponieważ niezależnie od skali ukazują detale na niezmiennym poziomie. Pojęcie fraktali wprowadził w 1975 roku francuski matematyk Benoit Mandelbrot, a już dwa lata później wydał obszerną, pracę zatytułowaną *The fractal geometry of nature* [11], prezentującą podstawy geometrii fraktalnej. Opisywane przez niego zagadnienie ma jednak głębokie korzenie w matematyce klasycznej, w szczególności zaś w pracach poprzedzających Mandelbrota takich matematyków, jak: George Cantor (1872), David Hilbert (1891), Waclaw Sierpiński (1916), Gaston Julia (1918) czy Feliks Hausdorff (1919). To właśnie ich odkrycia dały podstawy nowej geometrii stworzonej przez Mandelbrota.

Matematycznie fraktale powstają na podstawie równań iteracyjnych z wykorzystaniem sprzężenia zwrotnego i rekurencji. Ze względu na bardzo dużą różnorodność struktur fraktalnych nie podaje się jednoznacznej definicji fraktali, a jedynie określa zbiór cech [12, 13], z których wszystkie (lub prawie wszystkie) muszą zostać spełnione przez układ, aby został on zaklasyfikowanym jako układ fraktalny.

Cechy fraktali to:

- złożona struktura, niezależnie od skali,
- nie dają się łatwo opisać z zastosowaniem tradycyjnej geometrii euklidesowej,
- są układami samopodobnymi w sensie dokładnym, przybliżonym lub stochastycznym,
- mają wymiar Hausdorffa, większy niż wymiar topologiczny,
- dają się opisać relatywnie prostą definicją rekurencyjną.

Agregaty fraktalne cząstek ze względu na spełnianie tylko części z wymaganych warunków geometrycznych bywają często nazywane w literaturze anglojęzycznej terminem *fractal-like aggregates*, który dosłownie można przetłumaczyć jako „agre-

gaty jakby-fraktalne”. Główną przyczyną takiego postępowania jest to, że agregaty te składają się z pojedynczych cząstek sferycznych (monomerów), które same w sobie nie są obiektami fraktalnymi. Założenie samopodobieństwa nie jest zatem spełnione dla najmniejszej skali obiektu, a co za tym idzie dla całego agregatu jest ono spełnione tylko z pewnym przybliżeniem, tym większym, im większa liczba pojedynczych cząstek jest w agregacie.

Potrzeba opisanie i porównania właściwości różnych układów fraktalnych wymagała redefinicji pojęcia wymiaru. W efekcie podano dziesięć różnych definicji wymiaru, które mogą być zastosowane w odniesieniu do fraktali (m.in. wymiar fraktalny, wymiar topologiczny, wymiar Hausdorffa, wymiar samopodobieństwa, wymiar pudełkowy, wymiar euklidesowy). Wymiary te są ze sobą powiązane w określony sposób i znajdują zastosowanie w zależności od postawionego problemu. Najogólniej rzecz ujmując, wymiar fraktalny umożliwia określenie skali samopodobieństwa danego układu.

Jeżeli obiekt fraktalny podzielimy zgodnie ze współczynnikiem redukcji s na a części, to zachodzi prawo dane wzorem [13]:

$$a = \frac{1}{s^D} \quad (4)$$

lub równoważnie:

$$D = \frac{\ln a}{\ln(1/s)} \quad (5)$$

w którym parametr D zwany jest wymiarem samopodobieństwa. Dla przypadków skrajnych w przestrzeniach jedno-, dwu- i trójwymiarowej, czyli prostej kwadratu i sześciangu wymiar samopodobieństwa jest odpowiednio równy 1, 2 i 3. Obiekty te nie są jednak fraktalami, a ich wymiar samopodobieństwa podaje się jedynie w celach porównawczych. Dla większości obiektów fraktalnych wymiar samopodobieństwa wyrażony jest liczbą ułamkową (choć nie jest to regułą), co również bywa podawane jako jedna z cech charakterystycznych fraktali. Przykładowo dla krzywej Kocha $D = \ln 4 / \ln 3 = 1,262$, dla kostki Mengera $D = \ln 20 / \ln 3 = 2,727$, lecz już dla piramidy Sierpińskiego $D = \log_2 4 = 2$.

3.2. MODEL FRAKTALNY W OPISIE FAZY ROZPROSZONEJ UKŁADÓW DYSPERSYJNYCH

W przypadku agregatów fraktalnych powszechnie przyjętą i stosowaną miarą jest wymiar fraktalny oznaczany symbolem D_f . Jego wartości są powiązane z pozostałymi parametrami opisującymi agregaty następującym równaniem fraktalnym [14, 15]:

$$n_p = k_f \left(\frac{R_g}{r_p} \right)^{D_f} \quad (6)$$

w którym n_p jest liczbą cząstek w agregacie, r_p średnim promieniem cząstek, D_f wymiarem fraktalnym, k_f współczynnikiem skalującym, a R_g promieniem bezwładności agregatu.

Wymiar fraktalny określa zatem gęstość agregatu: im liczba D_f jest większa, tym bardziej jest on upakowany w przestrzeni. Wartości wymiaru fraktalnego nie są jednak jednoznacznie określone ze względu na występowanie w równaniu (6) dodatkowego współczynnika skalującego k_f . Dopiero para liczb D_f i k_f umożliwia jednoznaczne opisanie struktury agregatu.

W literaturze bardzo często przyjmowane przez różnych autorów wartości wymiaru fraktalnego i współczynnika skalującego różnią się od siebie nawet dla tych samych substancji. Spowodowane jest to zarówno opisaną niejednoznacznością modelu, jak i trudnościami w określeniu omawianych parametrów dla niektórych związków chemicznych. Przykładem może być tutaj sadza, której wymiar fraktalny waha się w przedziale od $D_f = 1,4$ do $D_f = 1,84$ w zależności od substratów reakcji spalania oraz przyjętej metody pomiarowej, a współczynnik skalujący przyjmuje wartości od $k_f = 1,19$ do $k_f = 3,5$ [16]. Liczne prace (np. [17, 18]) traktują o metodach wyznaczania parametrów D_f i k_f dla różnych substancji rzeczywistych.

W celu budowy jednoznacznego modelu dla wszystkich wartości wymiaru fraktalnego przyjęto stałą wartość współczynnika skalującego $k_f = 1,593$ odpowiadającą liczbie, którą uzyskuje się w założeniu, że maksymalnie upakowany agregat cząsteczek monodispersyjnych ma wymiar fraktalny $D_f = 3,0$. Założenie to ułatwia uzyskiwanie agregatów o wymiarze fraktalnym zarówno bliskim jedności, jak i wartości 3,0. Ponadto należy wspomnieć, że właśnie wartość $k_f \approx 1,6$ jest w literaturze często podawana dla sadzy.

Ważnym parametrem występującym w równaniu fraktalnym jest również promień bezwładności. Jest to charakterystyczny wymiar agregatu określający w najbardziej ogólny sposób rozkład masy w jego strukturze. Definiowany jest on jako średnia odległość cząsteczek od środka masy układu:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{n_p} \sum_{n=1}^{n_p} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_n)^2} \quad (7)$$

gdzie \mathbf{r}_0 i \mathbf{r}_n są wektorami określającymi odpowiednio pozycję środka masy układu i n -tej cząsteczki agregatu w trójwymiarowej przestrzeni euklidesowej. Środek masy agregatu (x_s, y_s, z_s) może być zatem wyznaczony z następującego wzoru:

$$(x_s, y_s, z_s) = \frac{1}{\sum_{n=1}^{n_p} m_n} \left(\sum_{n=1}^{n_p} x_n m_n, \sum_{n=1}^{n_p} y_n m_n, \sum_{n=1}^{n_p} z_n m_n \right) \quad (8)$$

w którym x_n, y_n, z_n są współrzędnymi n -tej cząsteczki agregatu, a m_n jej masą.

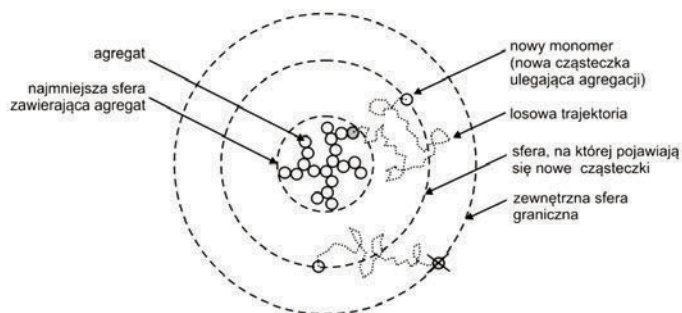
3.3. AGREGACJA LIMITOWANA DYFUZJĄ (DLA)

Destabilizacja różnego rodzaju układów dyspersyjnych, w których fazę zdyspergowaną stanowią nanocząstki, wywala ich agregację. Opisana sytuacja występuje m.in. w płomieniach (agregacja sadzy), aerozoluach czy podczas zjawisk zachodzących w plazmie. Proces ten nazywany jest agregacją limitowaną dyfuzją (DLA – *Diffusion-Limited Aggregation*), a wykorzystywany do jego opisu model został zaproponowany już w 1981 roku przez Wittena i Sandera [15]. Główna idea modelu opiera się na założeniu, że chaotyczne ruchy cząstek w ośrodku (tzw. ruchy Browna) powodują ich zderzanie się, a występujące pomiędzy cząsteczkami siły adhezji – stopniową agregację.

Praktyczna implementacja algorytmu DLA polega na symulowaniu ruchu cząstek w danym ośrodku oraz ich zderzeń. Cząsteczki pojawiają się w znacznej odległości od powstającego agregatu, a następnie poruszają chaotycznie do momentu aż zderzą się z nim lub oddalą poza „zewnątrzną sferę graniczną”. Jeżeli po zderzeniu agregat utworzony z istniejącego agregatu i nowej cząsteczki spełnia równanie fraktalne (6) dla zadanych parametrów (wymiaru fraktalnego D_f , współczynnika skalującego k_f , średniego promienia cząstek r_p) oraz aktualnego promienia bezwładności R_g cząsteczka na stałe przylączy się do agregatu. Matematycznie warunek ten jest opisany przez następującą zależność:

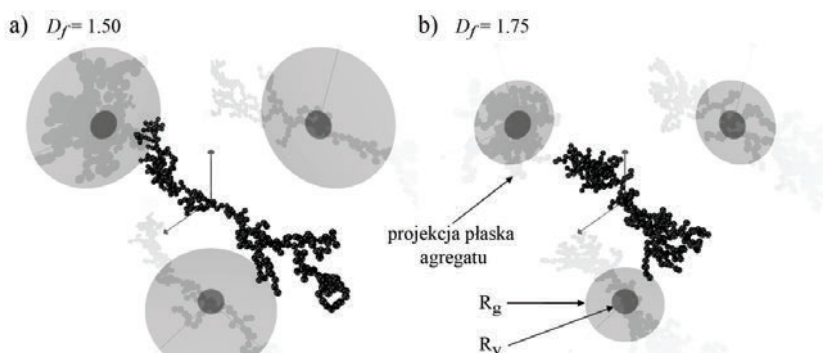
$$(x_n, y, z)_{n=n_k+1} = \left\{ (x, y, z) \left| \frac{n_k + 1}{n_k} = \left(\frac{R_{g_{n_k+1}}}{R_{g_{n_k}}} \right) \right. \right\} \quad (9)$$

Jeżeli po zderzeniu się cząsteczki z agregatem równanie nie jest spełnione, to cząstka jest odrzucana. Podobna sytuacja występuje wtedy, gdy poruszająca się chaotycznie cząsteczka oddali się od agregatu poza wyznaczoną *a priori* „zewnątrzną sferę graniczną”. Rozwiązanie to ma na celu przyspieszenie procesu symulacji. Pomimo iż idea algorytmu DLA jest stosunkowo prosta, to przy dużej dokładności parametrów oraz dla większych agregatów (powyżej 1000 cząstek) proces jest stosunkowo czasochłonny. Szczególnie jest to również widoczne, jeśli chodzi o parametry skrajne (D_f bliskie 1 lub bliskie 3). Schemat opisanego algorytmu agregacji ograniczonej dyfuzją (DLA) przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat procesu agregacji ograniczonej dyfuzją (DLA)
 Fig. 2. Diagram of Diffusion Limited Aggregation (DLA)

Przykładowe agregaty fraktalne wygenerowane numerycznie za pomocą oprogramowania zrealizowanego przez autorów niniejszego opracowania przedstawiono na rysunkach 3–7. Agregaty na rysunkach 3–5 składają się z 300 pojedynczych monodispersyjnych cząstek, a na rysunkach 6 i 7 z 300 cząstek polidispersyjnych (odchylenie standardowe $\sigma = 0,5$) o bezwymiarowym promieniu $r_p = 1$ (na potrzeby symulacji rozproszenia światła można podstawić dowolny promień rzeczywisty), oraz mają współczynnik skalujący równy $k_f = 1,593$. Agregaty te mają różny wymiar fraktalny ($D_f = 1,50; 1,75; 2,00; 2,25; 2,50; 2,75$) oraz różny promień bezwładności (odpowiednio $R_g = 32,85; 19,94; 13,72; 10,26; 8,13; 6,72$), lecz taki sam zastępczy promień objętości (promień sfery o objętości równej sumie objętości wszystkich monomerów w agregacie) $R_v = r_p / \sqrt[3]{n_p} \approx 6,69$.

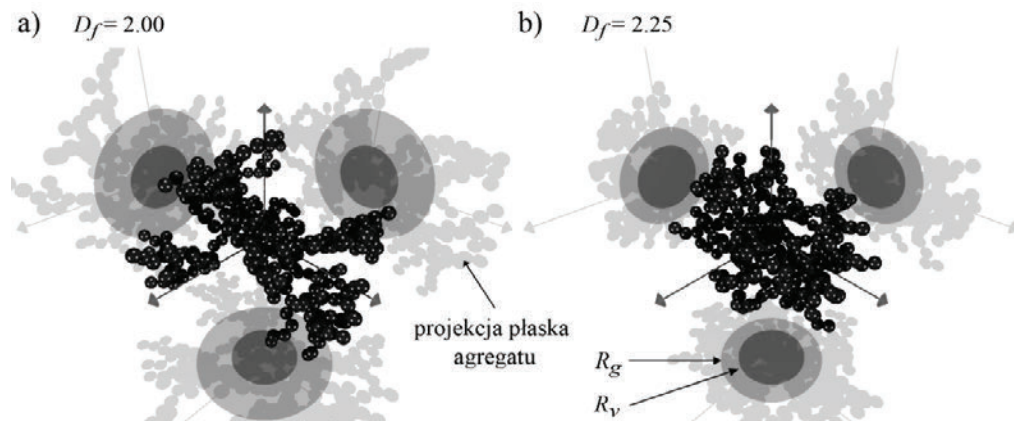


Rys. 3. Agregaty fraktalne 300 monomerów o tym samym zastępczym promieniu objętości $R_v = 6,69$, lecz różnym wymiarze fraktalnym i różnym promieniu bezwładności:

a) $D_f = 1,50$, $R_g = 32,85$, b) $D_f = 1,75$, $R_g = 19,94$

Fig. 3. Fractal aggregates of 300 monomers with the same equivalent radius in mass $R_v = 6.69$ but various fractal dimensions and radius of gyration:

a) $D_f = 1.50$, $R_g = 32.85$, b) $D_f = 1.75$, $R_g = 19.94$



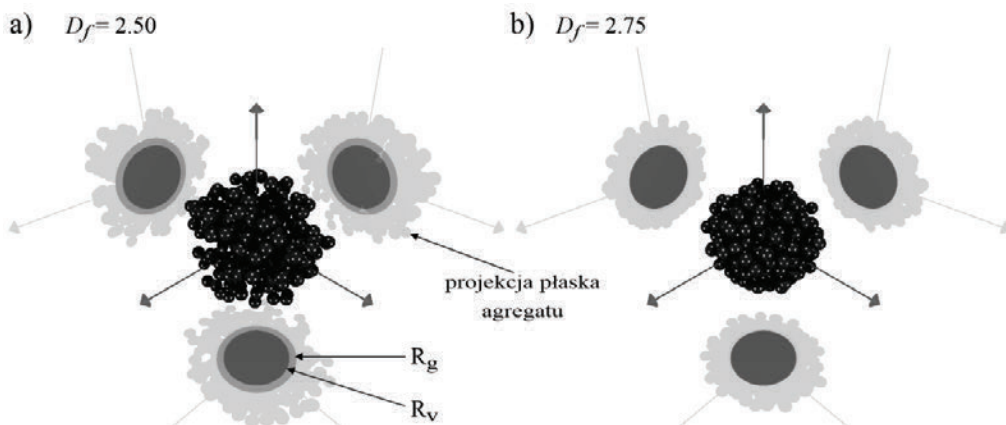
Rys. 4. Agregaty fraktalne 300 monomerów o tym samym zastępczym promieniu objętości $R_v = 6.69$, lecz różnym wymiarze fraktalnym i różnym promieniu bezwładności:

a) $D_f = 2.00$, $R_g = 13.72$, b) $D_f = 2.25$, $R_g = 10.26$

Fig. 4. Fractal aggregates of 300 monomers with the same equivalent radius in mass $R_v = 6.69$

but various fractal dimensions and radius of gyration:

a) $D_f = 2.00$, $R_g = 13.72$, b) $D_f = 2.25$, $R_g = 10.26$



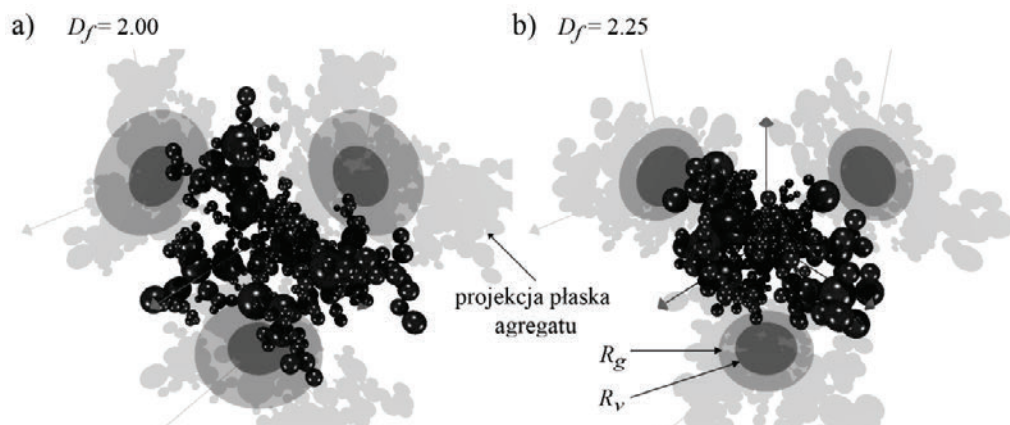
Rys. 5. Agregaty fraktalne 300 monomerów o tym samym zastępczym promieniu objętości $R_v = 6.69$, lecz różnym wymiarze fraktalnym i różnym promieniu bezwładności:

a) $D_f = 2.50$, $R_g = 8.13$, b) $D_f = 2.75$, $R_g = 6.72$

Fig. 5. Fractal aggregates of 300 monomers with the same equivalent radius in mass, $R_v = 6.69$

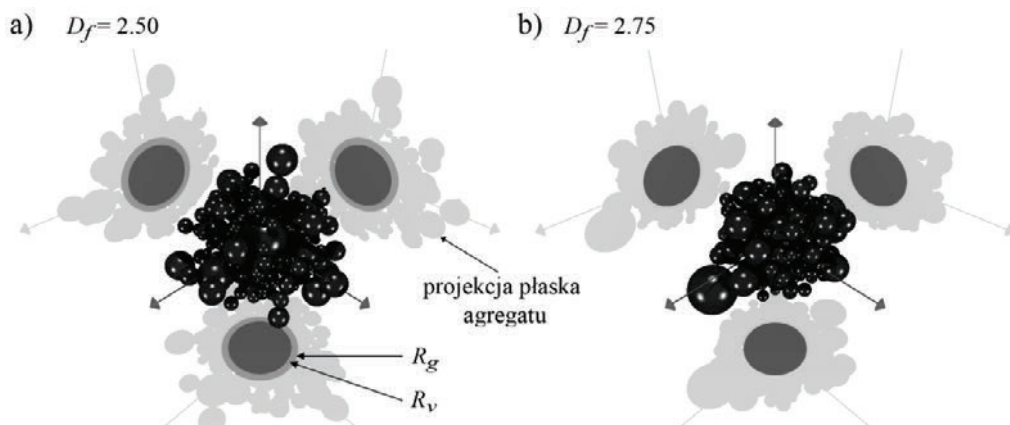
but various fractal dimensions and radius of gyration:

a) $D_f = 2.50$, $R_g = 8.13$, b) $D_f = 2.75$, $R_g = 6.72$



Rys. 6. Agregaty fraktalne 300 polidyspersyjnych monomerów ($\sigma=0,5$) o tym samym zastępczym promieniu objętości $R_v = 6,69$, lecz różnym wymiarze fraktalnym i różnym promieniu bezwładności: a) $D_f=2,00$, $R_g = 13,72$, b) $D_f=2,25$, $R_g = 10,26$

Fig. 6. Fractal aggregates of 300 polydisperse monomers ($\sigma=0.5$) with the same equivalent radius in mass $R_v = 6.69$ but various fractal dimensions and radius of gyration:
a) $D_f=2.00$, $R_g = 13.72$, b) $D_f=2.25$, $R_g = 10.26$



Rys. 7. Agregaty fraktalne 300 polidyspersyjnych monomerów ($\sigma=0,5$) o tym samym zastępczym promieniu objętości $R_v = 6,69$, lecz różnym wymiarze fraktalnym i różnym promieniu bezwładności: a) $D_f=2,50$, $R_g = 8,13$, b) $D_f=2,75$, $R_g = 6,72$

Fig. 7. Fractal aggregates of 300 polydisperse monomers ($\sigma=0.5$) with the same equivalent radius in mass $R_v = 6.69$ but various fractal dimensions and radius of gyration:
a) $D_f=2.50$, $R_g = 8.13$, b) $D_f=2.75$, $R_g = 6.72$

Na rysunkach 3–7 oprócz samych agregatów przedstawiono ich projekcje na płaszczyzny XY , XZ oraz YZ , jak również okręgi przedstawiające odpowiednio promień bezwładności R_g oraz zastępczy promień objętości R_v każdego z agregatów.

Oprócz modelu DLA powszechnie stosowanym w agregacji cząstek jest również model DLCA (*Diffusion-Limited Cluster Aggregation*), który oprócz agregacji pojedynczych cząstek uwzględnia łączenie się ze sobą całych agregatów. Założenie to umożliwia tworzenie bardziej skomplikowanych struktur o parametrach różniących się od agregatów DLA, lecz wymaga znacznie głębszej analizy procesów zachodzących w układzie dyspersyjnym. Głównym celem przedstawionej pracy było opracowanie modelu rozproszenia światła przez agregaty cząstek. Wykorzystano w tym celu algorytm DLA jako model jednoznaczny, ułatwiający tworzenie struktur o dobrze zdefiniowanych parametrach.

4. ROZPROSZENIE ŚWIATŁA W UKŁADACH DYSPERSYJNYCH

4.1. FIZYCZNE PODSTAWY ZJAWISKA ROZPROSZENIA ŚWIATŁA

Rozproszenie światła zachodzi podczas rozchodzenia się światła w ośrodku optycznie niejednorodnym [6, 19–21]. Związane jest ono z fluktuacją gęstości danego ośrodka lub obecnością cząstek innej substancji o współczynniku załamania światła różnym od współczynnika załamania ośrodka. Cząsteczki fazy rozproszonej układów dyspersyjnych stanowią właśnie niejednorodny element układu.

Rozproszenie światła jest zjawiskiem bardzo złożonym, a jego analiza z uwzględnieniem wszystkich możliwych założeń – praktycznie niemożliwa. Dlatego też w stosowanych powszechnie modelach wprowadza się uproszczenia właściwe dla danego ośrodka, pozwalające na wyznaczenie jego charakterystyki optycznej z zadaną dokładnością.

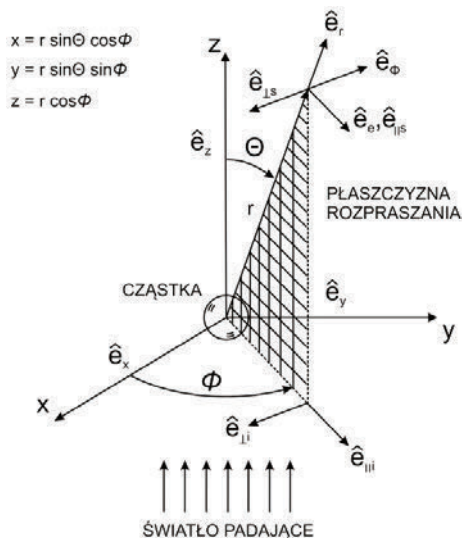
W prezentowanej pracy przyjęto następujące założenia:

- ośrodek dyspersyjny i cząsteczki fazy rozproszonej są jednorodne i izotropowe,
- światło padające stanowi płaska niespolaryzowana i monochromatyczna fala elektromagnetyczna,
- rozproszenie światła ma charakter sprężysty (nie ma wymiany energii pomiędzy światłem i materią), tzn. długość fali rozproszonej pozostaje niezmienna względem fali padającej,
- cząsteczki fazy rozproszonej stanowią agregaty fraktalne składające się z pojedynczych cząstek kulistych, których wielkość jest opisana za pomocą danej funkcji rozkładu prawdopodobieństwa.

4.2. MODELOWANIE ZJAWISKA ROZPROSZENIA ŚWIATŁA

4.2.1. ZAŁOŻENIA MODELU ROZPROSZENIA ŚWIATŁA NA POJEDYNCZEJ CZĄSTECZCE

Schemat modelu rozproszenia światła na pojedynczej cząstce fazy rozproszonej układu dyspersyjnego przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Geometria zjawiska rozproszenia światła przez pojedynczą cząsteczkę [19]

Fig. 8. Geometry of the light scattering phenomena by single particle [19]

Pojedyncza cząstka umiejscowiona jest w środku kartezjańskiego układu współrzędnych (x, y, z) i jest oświetlana równoległą, koherentną wiązką światła wzdłuż osi z układu współrzędnych. Wektor rozproszenia \hat{e}_r i wektor bazowy wyznaczający kierunek padania fali elektromagnetycznej \hat{e}_z definiują płaszczyznę padania. Płaszczyzna ta jest jednoznacznie określona przez kąt azymutalny Φ w każdym przypadku rozproszenia z wyjątkiem sytuacji, gdy wektor \hat{e}_r jest równoległy do wektora \hat{e}_z . W celu uproszczenia obliczeń stosuje się zwykle współrzędne biegunowe (r, Θ, Φ) .

4.2.2. MODEL RAYLEIGHA

W przypadku gdy pojedyncza cząstka o rozmiarze mniejszym niż długość padającej fali oświetlona jest światłem monochromatycznym i niespolaryzowanym, każda jej część znajduje się pod działaniem jednorodnego pola elektromagnetycznego w danej chwili o stałej fazie. Cząsteczka taka może być traktowana jak pojedynczy oscylujący dipol wysyłający fale elektromagnetyczne w określonym kierunku, a zależności opisujące to zjawisko przyjmują relatywnie prostą postać. Dla światła padającego o natężeniu I_0 natężenie fali rozproszonej w odległości r od cząstki opisuje równanie zwane w literaturze prawem Rayleigha [4, 19]:

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 r_p^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{\tilde{m}_p^2 - 1}{\tilde{m}_p^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (10)$$

w którym λ jest długością padającej fali świetlnej w danym ośrodku, r odległością od środka cząstki do punktu w ośrodku o wyznaczanym natężeniu światła I oraz $\tilde{m}_p = m_p + ik$ zespolonym współczynnikiem załamania światła przez daną cząsteczkę względem ośrodka.

Analizując przypadek, w którym padająca fala jest spolaryzowana, należy wziąć pod uwagę zależność pomiędzy charakterystyką rozproszenia a polaryzacją fali świetlnej określoną następującymi równaniami [19]:

- dla fali spolaryzowanej równoległe do płaszczyzny rozproszenia:

$$i_{\parallel} = \frac{9|a|^2}{4k^2 r^2} \cos^2 \theta \quad (11)$$

- dla fali spolaryzowanej prostopadle do płaszczyzny rozproszenia:

$$i_{\perp} = \frac{9|a|^2}{4k^2 r^2} \quad (12)$$

- dla fali niespolaryzowanej falę padającą traktuje się jako dwa komponenty, odpowiednio równoległy i prostopadły do płaszczyzny padania:

$$i = \frac{1}{2} (i_{\parallel} + i_{\perp}) \quad (13)$$

W równaniach (11) i (12) pojawia się parametr k , zwany liczbą falową, określany jako:

$$k = \frac{2\pi\tilde{m}_0}{\lambda} \quad (14)$$

gdzie \tilde{m}_0 jest zespolonym współczynnikiem załamania ośrodka, w którym rozchodzi się fala elektromagnetyczna względem próżni. Ponadto dla cząstek fazy rozproszonej definiuje się parametr Mie:

$$x = kr_p = \frac{2\pi r_p \tilde{m}_p}{\lambda} \quad (15)$$

W przypadku fali niespolaryzowanej prawo Rayleigha przyjmuje postać daną następującym równaniem:

$$I = I_0 \frac{8\pi^4 r_p^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{\tilde{m}_p^2 - 1}{\tilde{m}_p^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (16)$$

Z prawa Rayleigha wynikają następujące zależności [6, 19]:

- natężenie światła rozproszonego dla cząstek porównywalnych z długością fali jest proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali,
- rozkład natężenia światła rozproszonego do przodu i do tyłu jest symetryczny,
- istnieje całkowita symetria rozkładu natężenia światła rozproszonego dookoła padającej wiązki niespolaryzowanej.

4.2.3. APROKSYMACJA RAYLEIGHA–GANSA–DEYBE’A

Jeżeli cząstka jest na tyle duża, że nie może być traktowana jako pojedynczy dipol, lecz spełnia warunki wyrażone przez równania (17) i (18), to można ją analizować jako zbiór pojedynczych dipoli. W takim przypadku możliwe jest wyznaczenie rozproszenia światła z określoną dokładnością, przez każdy ze składowych dipoli oddzielnie, bez uwzględniania zachodzących pomiędzy nimi interakcji. Ponadto, ze względu na niewielkie rozmiary cząsteczki, przesunięcie fazowe pomiędzy falą elektromagnetyczną rozproszoną przez dane jej części może zostać pominięte, a przesunięcie fazowe pomiędzy różnymi dipolami jest określone jedynie przez ich pozycję niezależnie od właściwości analizowanego materiału. Całkowite rozproszenie światła przez cząsteczkę może w efekcie zostać wyznaczone jako suma wszystkich rozproszeń od dipoli cząstkowych. Aby można było zastosować aproksymację Rayleigha–Gansa–Debye’a cząsteczki muszą mieć współczynnik załamania światła bliski współczynnikowi załamania medium, w którym się znajdują, oraz muszą być odpowiednio małe w porównaniu z falą padającą. Warunki te opisują następujące równania:

$$|\tilde{m}_p - 1| \ll 1 \quad (17)$$

$$kd_p |\tilde{m}_p - 1| \ll 1 \quad (18)$$

gdzie k jest liczbą falową, a d_p średnicą analizowanej cząstki.

Jeżeli podane warunki są spełnione, to rozproszenie światła dane jest przez sumę wszystkich dipoli z uwzględnieniem elementu δ określającego przesunięcie fazowe za pomocą następującej zależności [4]:

$$\begin{pmatrix} S_1 & S_4 \\ S_3 & S_2 \end{pmatrix} = \frac{ik^3(\tilde{m}_p - 1)V}{2\pi} f(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (19)$$

gdzie $f(\theta, \varphi)$ jest współczynnikiem rozproszenia zależnym od kształtu analizowanej cząsteczki, opisanym równaniem

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_V e^{i\delta} dv \quad (20)$$

Zakładając kulisty kształt cząsteczek fazy rozproszonej, zamiast numerycznego rozwiązania całki ze wzoru (20), otrzymujemy postać analityczną

$$f(\theta) = \frac{3}{q^3} (\sin q - q \cos q) \quad (21)$$

w której q jest wielkością zwaną wektorem rozproszenia, definiowaną jako

$$q = 2x \sin \frac{\theta}{2} \quad (22)$$

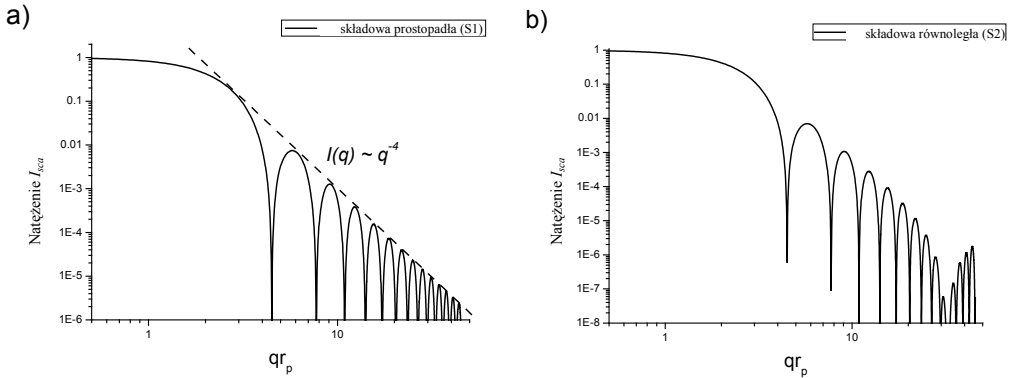
gdzie x jest parametrem Mie analizowanych cząstek, a θ kątem rozproszenia światła.

Podstawiając (21) do równania (19), uzyskujemy zależność opisującą wartości elementów macierzy rozproszenia. Za ich pomocą można wyznaczyć amplitudy składowych światła rozproszonego przez cząsteczkę. Składowe prostopadła i równoległa przyjmują odpowiednio postać [16]:

$$S_1 S_1^* = \left[\frac{3}{q^3} (\sin q - q \cos q) \right]^2 \quad (23)$$

$$S_2 S_2^* = \left[\frac{3}{q^3} (\sin q - q \cos q) \right]^2 \cos^2 \theta \quad (24)$$

Wykres natężenia światła rozproszonego przez cząsteczki kuliste według teorii RGD przedstawiono na rysunku 9. Natężenie $I_{sca}(q)$ składowej prostopadłej (a) i równoległej (b) przedstawiono w funkcji wektora rozproszenia q opisanego równaniem (22) dla jednostkowej wartości promienia cząstek r_p .



Rys. 9. Rozproszenie światła przez cząsteczkę kulistą według teorii RGD:

a) polaryzacja prostopadła, b) polaryzacja równoległa

Fig. 9. Light scattering by spherical particle in the RGD theory:

a) perpendicular polarization, b) parallel polarization

Analizując przebieg zaprezentowanych charakterystyk rozproszenia według teorii RGD (rys. 9), łatwo zauważyć, że nachylenie obwiedni krzywej składowej prostopadłej natężenia światła rozproszonego jest proporcjonalne do czwartej potęgi wektora rozproszenia q . Zależność ta ułatwia wyznaczenie średnicy cząstek.

Ze względu na warunki (17) i (18) praktyczne wykorzystanie teorii RGD jest mocno ograniczone i praktycznie niemożliwe podczas analizy cząstek w próżni. Z powodzeniem można jednak teorię RGD stosować w przypadku cząsteczek organicznych (zwykle o niewielkich wartościach współczynnika załamania światła) o rozmiarze nawet do kilkudziesięciu nanometrów, tworzących fazę rozproszoną w układach dyspersyjnych, jeżeli fazą rozproszoną jest woda lub płyny biologiczne. Teoria RGD ma zatem duże znaczenie w biologii, medycynie i oceanografii. Przykładem opisanego zastosowania jest analiza wielkości oraz kształtu czerwonych płytek krwi, w której oprócz bardzo popularnych metod Monte Carlo [22], stosuje się właśnie teorię RGD [23].

4.2.4. APROKSYMACJA RGD-FA

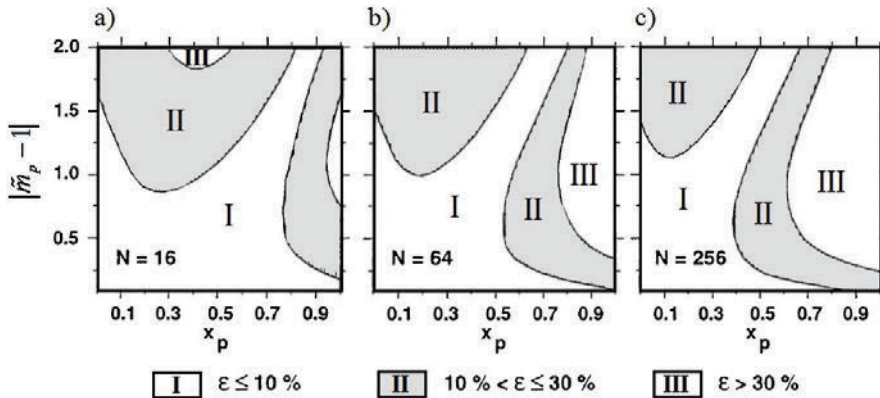
Agregaty fraktalne, będące przedmiotem niniejszego opracowania, nie spełniają zwykle warunków opisanych równaniami (17) i (18). Nawet bowiem jeśli współczynnik załamania światła jest odpowiedni, a pojedyncze cząsteczki wchodzące w skład agregatu spełniają kryterium wielkości, to cały układ rzadko kiedy jest tak mały, by również je spełniać. Jeżeli natomiast analizujemy agregat, który w całości spełnia kryterium rozmiarowe teorii RGD (pojedyncze cząsteczki są bardzo małe), to z dużym prawdopodobieństwem można uzyskać zadowalające wyniki, przyjmując uproszczenie w postaci aproksymacji całego analizowanego układu cząstek za pomocą sfery, sferoidy lub innego bardziej złożonego kształtu o objętości odpowiadającej sumie objętości pojedynczych monomerów. Światło nie jest bowiem w stanie „dostrzec” szczegółów w przypadku cząstek znacznie mniejszych niż długość fali padającej.

W przypadku agregatów, które nie spełniają warunków aproksymacji RGD, z pewnym przybliżeniem może być ona nadal stosowana [24–27]. Mówi się wtedy o tak zwanej teorii RGD-FA, czyli aproksymacji Rayleigha–Gansa–Debye’a dla agregatów fraktalnych. Jej użycie wymaga zastosowania założeń teorii RGD oraz dodatkowych wzorów pozwalających na wyznaczenie diagramów rozproszenia światła, ekstynkcji, absorpcji lub współczynnika rozproszenia światła przez agregaty.

W literaturze dostępnych jest wiele różnych funkcji opisujących zachowanie się aproksymacji RGD-FA, których użycie determinowane jest przez warunki pomiarowe. Przejrzyste ich zestawienie dostępne jest w pracy Sorensena [16]. Na szczególną uwagę zasługuje w tym miejscu podejście zaproponowane przez Fariasa [28–30]. Autor prezentuje w swojej pracy diagramy pozwalające na określenie błędu popełnianego podczas stosowania aproksymacji RGD-FA w zależności od rozmiaru agregatu, współczynnika załamania światła oraz wartości współczynnika Mie. Ponadto uwzględnia on również różne wymiary fraktalne [30], chociaż głównym obiektem

jego badań są cząsteczki sadzy ($D_f = 1,8$). Błąd aproksymacji RGD-FA prezentowany przez Fariasa podawany jest względem teorii IEFS (*The Integral Equation Formulation for Scattering*), opisującej rozproszenie światła przez agregaty cząstek. Rozwiązanie to zaproponowane przez Jonesa w 1979 roku [31, 32], a udoskonalone przez Kumara i Tiena [33] oraz Ku [34], uwzględnia wielokrotne odbicie oraz interakcje pomiędzy cząsteczkami w złożonych układach pomiarowych.

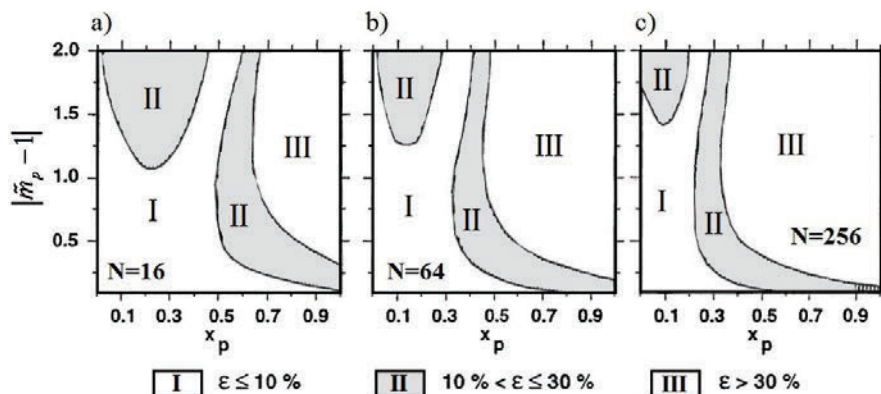
Na rysunku 10 przedstawiono diagramy błędu aproksymacji RGD-FA względem teorii IEFS podczas wyznaczania absorpcji światła przez agregaty o wymiarze fraktalnym $D_f = 1,8$ złożone odpowiednio z 16, 64 i 256 monomerów, o współczynniku Mie w przedziale od 0,01 do 1,0 oraz współczynniku załamania światła opisanym następującą zależnością: $0 \leq |\tilde{m}_p - 1| \leq 2$, w której $\tilde{m}_p = m_p + k_p$ to zespolony współczynnik załamania światła, gdzie część rzeczywista $m_p = 1 + \kappa$, a część urojona $k_p = i\kappa$ i ponadto $\kappa \in \langle 0, 2/\sqrt{2} \rangle$.



Rys. 10. Błąd aproksymacji RGD-FA absorpcji światła [30] względem teorii IEFS przez agregaty fraktalne $D_f = 1,8$ dla różnych wartości parametru Mie (x_p) i różnej liczby cząstek w agregacie

Fig. 10. Percent deviation for the accuracy of the RGD-FA approximation [30] for predicting the absorption cross section by fractal aggregates $D_f = 1,8$, various size parameters (x_p) and various number of monomers comparing to IEFS theory

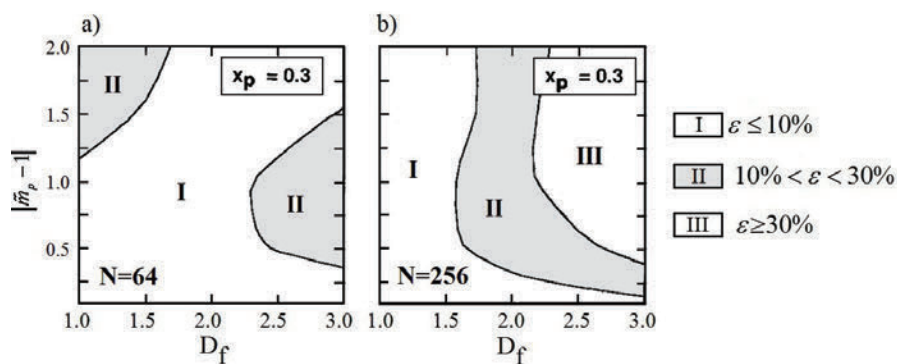
Na rysunku 11 przedstawiono diagramy błędu aproksymacji RGD-FA względem teorii IEFS podczas wyznaczania rozproszenia światła przez agregaty o wymiarze fraktalnym $D_f = 1,8$ złożone odpowiednio z 16, 64 i 256 monomerów, o współczynniku Mie w przedziale od 0,01 do 1,0 oraz ze współczynnikami załamania światła \tilde{m}_p , opisanym w sposób analogiczny do przypadku diagramów prezentujących błąd wyznaczania absorpcji światła.



Rys. 11. Błąd aproksymacji RGD-FA rozproszenia światła [30] względem teorii IEFS przez agregaty fraktalne $D_f = 1,8$ dla różnej wartości parametru Mie (x_p) i różnej liczby cząstek w agregacie

Fig. 11. Percent deviation for the accuracy of the RDG-FA approximation [30] for predicting the scattering cross section by fractal aggregates $D_f = 1,8$, various size parameters (x_p) and various number of monomers comparing to IEFS theory

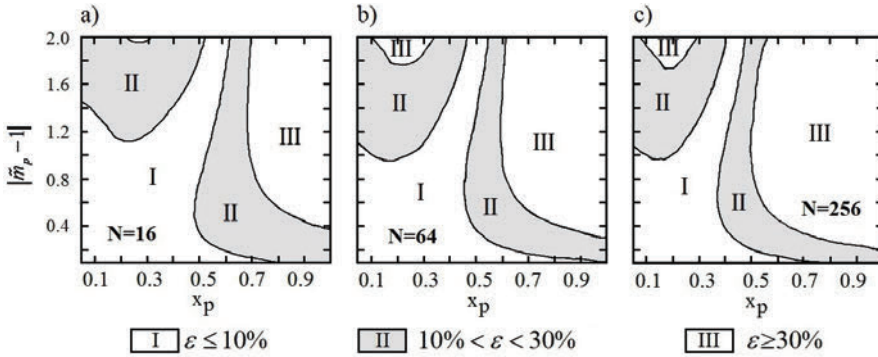
Na rysunku 12 przedstawiono diagramy błędu aproksymacji RGD-FA względem teorii IEFS podczas wyznaczania rozproszenia światła przez agregaty o wymiarze fraktalnym z przedziału $1,0 \leq D_f \leq 3,0$ i wartości parametru Mie równej 0,3, złożone odpowiednio z 64 i 256 monomerów. Współczynnik załamania światła \tilde{m}_p określony jest w sposób analogiczny do poprzednich diagramów.



Rys. 12. Błąd aproksymacji RGD-FA rozproszenia światła [30] względem teorii IEFS przez agregaty o wymiarze fraktalnym $1,0 \leq D_f \leq 3,0$, wartości parametru Mie równej 0,3 oraz różnej liczbie monomerów

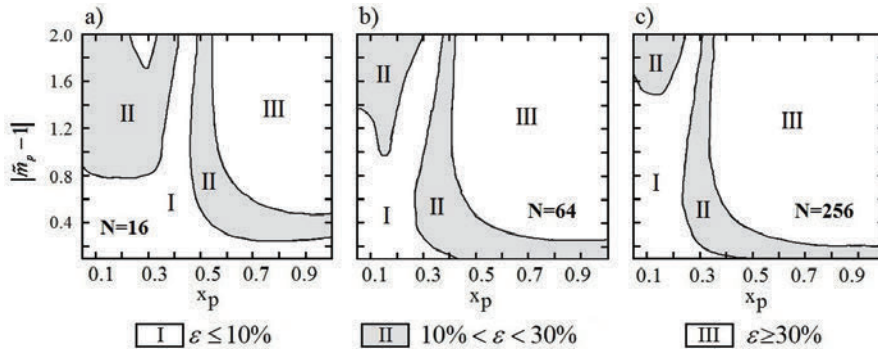
Fig. 12. Percent deviation for the accuracy of the RDG-FA approximation [30] for predicting the scattering cross section by fractal aggregates with fractal dimension $1.0 \leq D_f \leq 3.0$, size parameter 0.3 and various number of monomers comparing to IEFS theory

Prezentowane w pracy wyniki rozproszenia, ekstynkcji i absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty cząstek uzyskano, wykorzystując bezpośrednie analityczne rozwiązanie równań falowych Maxwella – T-Matrix. Dokładniejszy opis wykorzystywanej metody zamieszczono w rozdziale 4.2.6. Ponadto w celu wykorzystania aproksymacji RGD-FA wyznaczono analogiczne diagramy błędów omawianej aproksymacji względem metody T-Matrix. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rysunkach 13 oraz 14.



Rys. 13. Błąd aproksymacji RGD-FA absorpcji światła względem metody T-Matrix przez agregaty fraktalne $D_f = 1,8$ dla różnej wartości parametru Mie (x_p) i różnej liczby cząstek w agregacie

Fig. 13. Percent deviation for the accuracy of the RDG-FA approximation for predicting the scattering cross section by fractal aggregates $D_f = 1.8$ with various size parameters (x_p) and various number of monomers comparing to T-Matrix



Rys. 14. Błąd aproksymacji RGD-FA absorpcji światła względem metody T-Matrix przez agregaty fraktalne $D_f = 1,8$ dla różnej wartości parametru Mie (x_p) i różnej liczby cząstek w agregacie

Fig. 14. Percent deviation for the accuracy of the RDG-FA approximation for predicting the scattering cross section by fractal aggregates $D_f = 1.8$ with various size parameters (x_p) and various number of monomers comparing to T-Matrix

Diagramy dokładności aproksymacji RGD-FA względem teorii IEFS oraz T-Matrix są bardzo podobne do siebie, co wynika z dużej dokładności rozwiązań IEFS oraz T-Matrix. Analiza diagramów, przedstawionych na rysunkach 10–14, umożliwi określenie wartości wymiaru fraktalnego, parametru Mie, współczynnika załamania światła oraz liczby monomerów w agregacie, dla których możemy stosować omawianą aproksymację z zadaną dokładnością.

Łatwo zauważyć, że ogólnie rzecz biorąc zastosowanie teorii RGD-FA daje wyniki o zadowalającej dokładności (na poziomie 10%) dla agregatów o wymiarze fraktalnym $D_f \leq 2,0$, jak również w przypadku, gdy całkowity rozmiar agregatu jest niewielki, a szczególnie niewielka jest średnica pojedynczych cząstek wchodzących w jego skład. Wartość parametru Mie, sugerowana przez T. Fariasa [30], której nie należy przekraczać, wynosi $x_p \approx 0,3$ dla aerozoli, w których agregaty cząstek mają wymiar fraktalny $D_f \approx 1,8$ i nieznacznie maleje dla podanego granicznego wymiaru fraktalnego $D_f \approx 2,0$. Wartość parametru Mie równa 0,3 odpowiada na przykład cząsteczkom o średnicy około $d_p = 52$ nm dla światła widzialnego o długości fali $\lambda = 550$ nm.

Duże znaczenie w dokładności teorii RGD-FA odgrywa wartość współczynnika załamania światła, którego wzrost powoduje zwiększenie się błędu aproksymacji. Również wyznaczenie tego parametru nie jest zadaniem trywialnym i nastęrcza sporo trudności. Na przykład, wartości współczynnika załamania światła dla sadzy spotykane w literaturze różnią się w zależności od warunków spalania oraz stężenia substratów zachodzącej reakcji. Przyjęty w przedstawionych diagramach zbiór opisujący \tilde{m}_p nie jest intuicyjny i wydaje się trudny w interpretacji, jednak z dużym przybliżeniem zawiera wiele rzeczywistych wartości wyznaczonych właśnie np. dla agregatów sadzy, a dostępnych w literaturze. Wyniki pomiarów uzyskane przez Oufa [35] dla różnych substratów reakcji spalania w różnych warunkach przeprowadzanych reakcji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Współczynnik załamania światła przez różne agregaty sadzy [36]
Table 2. Refractive index of various soot aggregates [36]

λ [nm]	Spalana substancja	Przepływ [m ³ /h]	Współczynnik załamania światła \tilde{m}_p		$ \tilde{m}_p - 1 $
			Część rzeczywista m_p	Część urojona k_p	
632	Acetylen	100	$1,63 \pm 0,19$	$0,69 \pm 0,05$	0,93
632	Toluen	100	$1,30 \pm 0,18$	$0,56 \pm 0,08$	0,64
632	PMMA	100	$1,69 \pm 0,11$	$0,67 \pm 0,14$	0,96
632	Acetylen	450	$1,55 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,09$	0,64
632	Toluen	450	$1,49 \pm 0,28$	$0,63 \pm 0,04$	0,62
632	PMMA	450	$1,62 \pm 0,19$	$0,62 \pm 0,11$	0,88

Wzrost niedokładności aproksymacji RGD-FA dla agregatów o większej liczbie monomerów spowodowana jest wielokrotnym odbiciem światła, które nie jest uwzględniane w prezentowanym modelu. Podobna sytuacja jest w przypadku agrega-

tów o wymiarze fraktalnym powyżej $D_f \approx 2,0$, w których wielokrotne odbicie odgrywa znacznie większą rolę w całkowitych właściwościach optycznych ośrodka niż w przypadku agregatów mniej upakowanych.

Pomimo ograniczonej dokładności oraz wąskiego obszaru zastosowań aproksymacja RGD-FA jest chętnie stosowana ze względu na bardzo krótki czas wykonywania obliczeń, a co za tym idzie możliwość ich realizacji w czasie rzeczywistym w systemach pomiarowych. W przypadku złożonych agregatów cząstek obliczenia *on-line* nie są możliwe wówczas, gdy zastosujemy bardziej złożone modele rozproszenia, szczególnie w opisaney w rozdziale 4.2.6 metodzie T-Matrix. Dlatego w teorii RGD-FA za cenę niedokładności obliczeń uzyskuje się błyskawiczną aproksymację, która z powodzeniem może być wykorzystywana w mniej precyzyjnych zastosowaniach, jak również w celach porównawczych lub orientacyjnych.

4.2.5. TEORIA ROZPROSZENIA ŚWIATŁA LORENZA–MIE

Teoria Lorenza–Mie stanowi dokładne, analityczne rozwiązanie problemu rozproszenia światła przez cząstki [6, 19]. Szczegółowy opis pola elektrycznego i magnetycznego dany jest w postaci nieskończonego, ale zbieżnego szeregu ciągu fal cząstkowych. Opisane w poprzednich rozdziałach teoria Rayleigha oraz aproksymacja Rayleigha–Gansa–Debye’a są szczególnymi przypadkami teorii Lorenza–Mie, w których ze względu na rozmiar analizowanych cząstek wyrazy wyższych rzędów zostały pominięte.

W przypadku oświetlenia pojedynczej cząstki za pomocą promieniowania elektromagnetycznego o amplitudzie E_0 składowe wektora pola elektrycznego w punkcie znacznie oddalonym od środka cząsteczki mają postać [6, 19]:

$$E_\phi = -\frac{ie^{-ikr}}{kr} E_0 \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[a_n \frac{P_n^{(1)}(\cos \Theta)}{\sin \Theta} + b_n \frac{dP_n^{(1)}(\cos \Theta)}{d\Theta} \right] \quad (25)$$

$$E_\Theta = -\frac{ie^{-ikr}}{kr} E_0 \sin \phi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[a_n \frac{P_n^{(1)}(\cos \Theta)}{d\Theta} + b_n \frac{dP_n^{(1)}(\cos \Theta)}{\sin \Theta} \right] \quad (26)$$

gdzie $P_n^{(1)}$ jest wielomianem Legendre’a rzędu pierwszego.

Współczynniki a_n i b_n występujące w równaniach (25) i (26) zwane są współczynnikami Mie i określone są następującymi zależnościami:

$$b_n = \frac{\tilde{m}_p \Psi_n(\tilde{m}_p x) \Psi'_n(x) - \Psi_n(x) \Psi'_n(\tilde{m}_p x)}{\tilde{m}_p \Psi_n(\tilde{m}_p x) \xi'_n(x) - \xi_n(x) \Psi'_n(\tilde{m}_p x)} \quad (27)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(\tilde{m}_p x) \Psi'_n(x) - \tilde{m}_p \Psi_n(x) \Psi'_n(\tilde{m}_p x)}{\Psi_n(\tilde{m}_p x) \xi'_n(x) - \tilde{m}_p \xi_n(x) \Psi'_n(\tilde{m}_p x)} \quad (28)$$

w których $\Psi(\rho)$ oraz $\xi_n(\rho)$ są funkcjami Riccatiego–Bessela:

$$\Psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) \quad (29)$$

$$\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho) \quad (30)$$

gdzie $j_n(\rho)$ jest sferyczną funkcją Bessela pierwszego rodzaju n -tego rzędu, a $h_n^{(1)}$ sferyczną funkcją Hankela pierwszego rodzaju n -tego rzędu.

Całkowite rozproszenie światła przez cząsteczkę w teorii Lorenza–Mie dane jest w postaci nieskończonego szeregu [19]:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (31)$$

W analogiczny sposób również wyrażona jest całkowita ekstynkcja promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczkę [19]

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \quad (32)$$

4.2.6. TEORIA T-MATRIX

Teoria T-Matrix [37, 38] jest oparta na bezpośrednim analitycznym rozwiązaniu równań falowych Maxwella. Umożliwia ona wyznaczenie charakterystyki rozproszenia światła przez chmurę lub agregat cząstek sferycznych. Teoria ta została również rozwinięta dla układów cząstek niesferycznych [39]. Główna idea T-Matrix polega na zastosowaniu macierzy przejścia T opisującej właściwości rozpraszające danego układu, niezależnej od padającej i rozproszonej fali świetlnej.

Rozważając rozproszenie płaskiej fali elektromagnetycznej przez niesferyczną cząsteczkę oraz zakładając położenie środka układu współrzędnych w analizowanej cząsteczce, padające rozproszone promieniowanie może być określone zależnościami [40, 41]:

$$E^{inc}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} RgM_{mn}(K\mathbf{r}) + b_{mn} RgN_{mn}(k\mathbf{r})] \quad (33)$$

$$E^{sca}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} M_{mn}(K\mathbf{r}) + q_{mn} N_{mn}(k\mathbf{r})] \quad (34)$$

gdzie \mathbf{r} oznacza odległość od analizowanego punktu w przestrzeni do punktu obserwacji, a M_{mn} oraz N_{mn} są wektorowymi funkcjami sferycznymi.

Biorąc pod uwagę liniowość równań Maxwella oraz uwzględniając warunki brzegowe otrzymujemy relację pomiędzy współczynnikami fali rozproszonej p_{mn} i q_{mn} oraz

współczynnikami fali padającej a_{mn} i b_{mn} w postaci macierzy przejścia (ang. *transition matrix*) zwanej macierzą T (T-Matrix) [40, 41]:

$$\begin{bmatrix} p \\ q \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T^{11}T^{12} \\ T^{21}T^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (35)$$

Największą zaletą rozwiązania T-Matrix jest fakt, że elementy macierzy T nie są zależne od właściwości padającej i rozproszonej fali świetlnej. Zależą jedynie od parametrów opisujących właściwości analizowanych cząstek. Należą do nich: kształt, parametr Mie, współczynnik załamania światła oraz orientacja w przestrzeni. Umożliwia to wyznaczenie macierzy przejścia T jedynie raz dla danego zagadnienia, a następnie wykorzystanie dla dowolnego kąta padania i rozproszenia światła.

Całkowite rozproszenie światła przez niesferyczną cząsteczkę, uśrednione dla jednorodnego rozkładu położenia w przestrzeni, ma postać [40]:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{n'=1}^{n_{max}} \sum_{m=-n}^n \sum_{m'=-n'}^{n'} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 |T_{mnm'n'}^{ji}| \quad (36)$$

W analogiczny sposób ekstynkcja promieniowania elektromagnetycznego wyrażona jest następującą zależnością [40]:

$$C_{ext} = -\frac{2\pi}{k^2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{m=-n}^n [T_{mnmn}^{11} + T_{mnmn}^{12}] \quad (37)$$

W prezentowanej pracy do wyznaczenia rozproszenia światła przez agregaty fraktalne cząstek wykorzystano napisane przez autorów oprogramowanie oparte na zrealizowanym w języku Fortran kodzie udostępnionym przez D.W. Maćkowskiego i M.I. Mischenko [37].

5. METODY OPTYCZNE ANALIZY WŁAŚCIWOŚCI AGREGATÓW MIKRO- I NANOCZĄSTEK

Wykorzystywane powszechnie metody optyczne analizy cząstek układów dyspersyjnych możemy podzielić na 3 główne grupy [6]:

- zbiorowe metody pomiaru zespołów cząstek EAM (ang. *ensemble analysing method*),
- liczenie i pojedynczych cząstek (ang. *single particle counting*),
- techniki obrazowe.

W niniejszym opracowaniu poruszony został temat zbiorowych metod pomiaru zespołów cząstek (EAM). Idea tego typu pomiarów polega na wykorzystaniu zjawiska

rozproszenia (absorpcji i ekstynkcji) światła do wyznaczenia charakterystyk optycznych ośrodka, a następnie budowie modelu odwrotnego umożliwiającego estymację poszukiwanych parametrów analizowanego układu, a szczególnie wyznaczenia rozkładu wielkości cząstek fazy rozproszonej.

5.1. UWARUNKOWANIA METROLOGICZNE MODELU MATEMATYCZNEGO ROZPROSZENIA ŚWIATŁA PRZEZ AGREGATY CZĄSTEK

Wprowadzając pojęcie fraktali w rozdziale 3.1 zwrócono uwagę na potrzebę redefinicji słowa „wymiar” w odniesieniu do omawianych struktur rekurencyjnych. Podobna sytuacja występuje w przypadku pojęcia „błędu pomiarowego” i jego analizy w pomiarach właściwości cząstek z wykorzystaniem światła rozproszonego. Klasyczna definicja określa bowiem błąd pomiarowy jako różnicę pomiędzy wartością prawdziwą a wartością mierzoną wyznaczoną w procesie poznawczym [42, 43]. Jego uwzględnienie umożliwia zatem uzyskanie wartości poprawnej pomiaru, a przez to zbliżenie się do szukanej wartości rzeczywistej.

W przypadku pomiarów pośrednich z wykorzystaniem światła rozproszonego mamy do czynienia ze zgoła odmienną sytuacją metrologiczną. Pojęcie „błąd pomiarowy” oznacza tutaj różnicę pomiędzy szukaną wartością rzeczywistą a wartością wyznaczoną z modelu tej wielkości. Błąd wynika zatem bezpośrednio z niedoskonałości opisu rzeczywistości przez zastosowany model fizyczny analizowanego zjawiska. Po zastąpieniu modelu fizycznego modelem matematycznym możemy otrzymać ilosciową wartość błędu pomiarowego [6].

Modelami fizycznymi w przedstawionych zagadnieniach są teorie rozproszenia światła, a zwłaszcza w niniejszym opracowaniu teoria RGD-FA oraz rozwiązanie T-Matrix równań Maxwella. Modelem matematycznym opisywanego zjawiska jest równanie całkowe Fredholma pierwszego rodzaju o następującej postaci [4, 6, 44]:

$$\varphi(\theta) = \int_0^{\infty} F(x, \theta) f(x) dx \quad (38)$$

w którym funkcja $\varphi(\theta)$ opisuje aktualną charakterystykę rozproszenia światła, a $F(x, \theta)$ jest jądrem równania całkowego zależnym od wykorzystywanej teorii rozproszenia światła oraz bieżącej charakterystyki rozproszenia światła przez dany układ cząstek.

Rozwiązanie równania całkowego Fredholma pierwszego rodzaju jest zadaniem trudnym, a w wielu przypadkach niemożliwym [45]. Równanie to należy bowiem do grupy zagadnień źle postawionych (ang. *ill-posed problems*). Problemy tego typu charakteryzują się więcej niż jednym rozwiązaniem, którego wybór zależy w bezpośredni

sposób od przyjętych warunków granicznych. W wielu sytuacjach wybór zagadnień granicznych jest jednak z góry podyktowany uproszczeniami przyjmowanymi w modelu zjawiska rozproszenia światła, co nie zawsze daje gwarancję istnienia rozwiązania.

Jedną z częściej stosowanych metod rozwiązania równania całkowego Fredholma jest metoda kolejnych przybliżeń [6, 45], w której zostaje ono zastąpione układem równań liniowych. W takim przypadku dużą trudność w uzyskaniu poprawnych wyników sprawia bardzo mała wartość wyznacznika macierzy równania opisującego źle postawiony problem. Przede wszystkim rozwiązanie jest bardzo wrażliwe na dokładność parametrów występujących w równaniu, które wyznaczane są na drodze eksperymentalnej. W przypadku pomiarów optycznych dokładność omawianych parametrów jest zwykle w ujęciu matematycznym bardzo niewystarczająca.

Wśród najczęściej stosowanych sposobów rozwiązania równania całkowego Fredholma pierwszego rodzaju należy wymienić również algorytm liniowego rozwiązania zagadnienia najmniejszych kwadratów z zastosowaniem odpowiednio dobranego schematu regularyzacji macierzy [46, 47].

Należy ponadto wspomnieć o metodzie momentów opracowanej dla metody pomiarowej wykorzystującej rozproszenie światła dla małych kątów, która w pewnych warunkach umożliwia charakterystykę rozkładu wielkości cząstek układu dyspersyjnego bez konieczności rozwiązania równania całkowego Fredholma [48]

5.2. OPTYCZNE UKŁADY POMIAROWE

Ogromna różnorodność dostępnych metod pomiarowych wynikająca z szerokiej skali omawianego zagadnienia, a także z dużego spektrum praktycznych zastosowań czyni omawianą grupę niezwykle obszerną, a przez to znacznie utrudnia jej klasyfikację i przegląd. Biorąc pod uwagę specyficzne właściwości analizowanych układów dyspersyjnych na potrzeby niniejszej pracy skupiono się na dwóch wybranych technikach pomiarowych: nefelometrii i turbidymetrii.

5.2.1. POMIARY NEFELOMETRYCZNE

Pomiar nefelometryczny polega na pomiarze charakterystyki rozproszenia układu cząstek fazy rozproszonej w pewnym przedziale kątów rozproszenia i wyznaczeniu na jej podstawie rozkładu wielkości oraz innych parametrów opisywanego układu. W pomiarze tym analizowana jest bezpośrednio objętościowa funkcja rozproszenia światła $\beta(\theta)$ [6] w funkcji kąta rozproszenia światła.

Objętościowa funkcja rozproszenia światła (ang. *volume scattering function*) wyraża rozkład natężenia światła rozpraszanego przez dany element objętości ośrodka pod różnymi kątami θ niezależnie od natężenia światła padającego. Zależność ta jest wyrażona w postaci [6]:

$$\beta(\theta) = \frac{dI(\theta)}{EdV} \quad (39)$$

gdzie $dI(\theta)$ opisuje natężenie światła rozproszonego przez elementarną objętość dV pod kątem θ , a E jest natężeniem oświetlenia elementarnej objętości dV .

Zakładając określoną długość fali padającej λ , względny współczynnik załamania światła przez cząstkę względem ośrodka \tilde{m}_p , oraz uwzględniając fakt, że całkowite rozproszenie światła pod kątem θ przez elementarną objętość układu dV można obliczyć po zsumowaniu natężeń pochodzących od cząstek o różnych promieniach, uzyskuje się następującą postać objętościowej funkcji rozproszenia [5]:

$$\beta(\theta) = \int_0^{\infty} N_v \frac{1}{k^2} S_{11}(\theta, r_p) f(r_p) dr_p \quad (40)$$

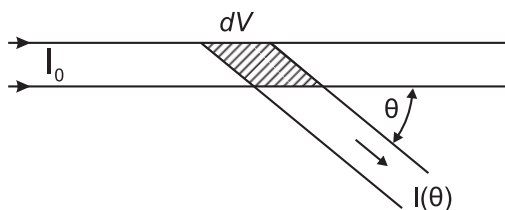
gdzie N_v oznacza całkowitą liczbę cząstek w jednostce objętości układu dyspersyjnego, a funkcja $S_{11}(\theta, r_p)$ jest zależna od wykorzystanej teorii rozproszenia światła.

Równanie (40) ma postać omawianego we wcześniejszej części opracowania równania całkowego Fredholma pierwszego rodzaju. Ponadto w przypadku wykorzystania modelu fraktalnego agregatów cząstek fazy rozproszonej, jak na przykład w niniejszym opracowaniu, w jądrze równania pojawiają się dodatkowe parametry opisujące fazę rozproszoną, których wyznaczenie jest niezbędne do właściwej analizy. Są to: wymiar fraktalny D_f , współczynnik skalujący k_f , oraz promień bezwładności agregatu R_g .

W pomiarach nefelometrycznych szczególną uwagę należy zwrócić na to, w jaki sposób zmieniają się warunki pomiaru objętościowej funkcji rozproszenia. Schemat zasady pomiaru przedstawiono na rysunku 15, a jako wynik tak przeprowadzonej analizy otrzymujemy funkcję w postaci [6]:

$$\beta(\theta) = \frac{\Delta I(\theta)}{I_0 \Delta(\Omega)} \quad (41)$$

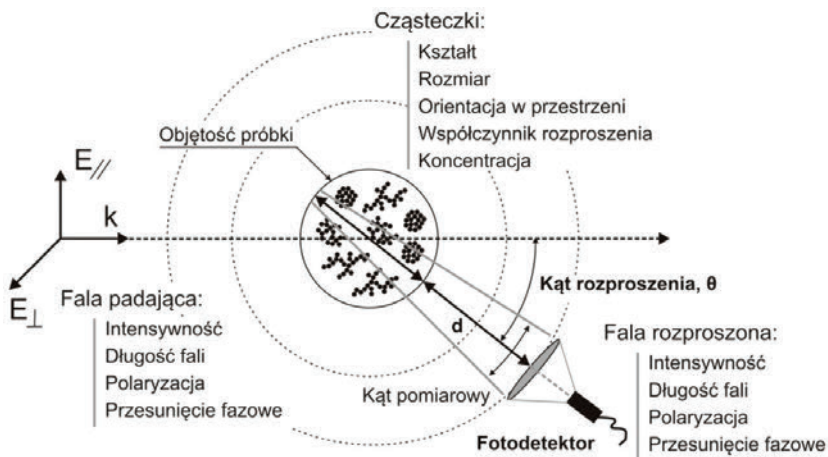
gdzie $\Delta(\Omega)$ oznacza kąt bryłowy padającej wiązki promieniowania.



Rys. 15. Zasada pomiaru objętościowej funkcji rozproszenia w nefelometrii [6]

Fig. 15. Volumetric scattering function measurement in nephelometry [6]

Szczególne trudności w omawianym układzie pomiarowym związane są z dokładnym wyznaczeniem kąta rozproszenia oraz zmianą objętości dV wraz ze zmianą kąta rozproszenia światła θ (patrz rys. 15).



Rys. 16. Układ pomiarowy do nefelometrii
 Fig. 16. Experimental setup for nephelometry

Na potrzeby pracy przedstawionej w tym opracowaniu zrealizowano stanowisko umożliwiające pomiary nefelometryczne agregatów cząstek w układach dyspersyjnych. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 16.

5.2.2. POMIARY TURBIDYMETRYCZNE

Idea pomiaru turbidymetrycznego polega na analizie zależności całkowitego współczynnika ekstynkcji (osłabienia) promieniowania elektromagnetycznego układu cząstek fazy rozproszonej w funkcji długości padającej fali świetlnej. W przypadku turbidymetrii analiza wykonywana jest dla zerowego kąta padania, stąd dokonany pomiar natężenia światła po przejściu przez ośrodek niesie informacje o ekstynkcji jako sumie natężenia światła rozproszonego oraz zaabsorbowanego przez cząstki:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}} \quad (42)$$

Idea pomiarów turbidymetrycznych wynika bezpośrednio z zależności prawa Lamberta–Beera (a właściwie: Bouguera–Lamberta–Beera) opisującym osłabienie promieniowania elektromagnetycznego podczas przechodzenia przez częściowo absorbujący i rozpraszający ośrodek. Prawo to jest wyrażone następującym równaniem:

$$I = I_0 e^{-Acd} \quad (43)$$

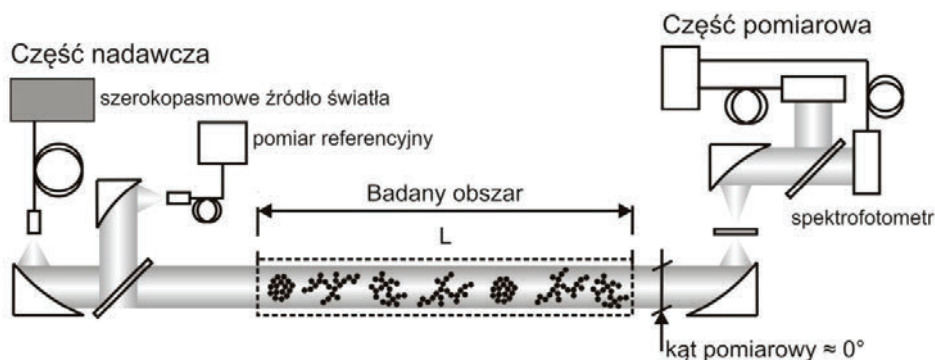
gdzie I_0 jest natężeniem padającej fali płaskiej, I jest natężeniem fali po przejściu przez ośrodek, A jest stałą zależną od właściwości roztworu, c określa stężenie roztworu, a d jest długością drogi optycznej promieniowania.

W rzeczywistych układach pomiarowych bardzo rzadko wykonuje się pomiar rzeczywistej ekstynkcji ośrodka. Ze względu na niewystarczającą dokładność wyznaczenia niektórych parametrów układu pomiarowego (np. drogi optycznej) stosuje się pomiar transmitancji. Polega on na wyznaczeniu charakterystyki układu cząstek fazy rozproszonej oraz wyznaczeniu charakterystyki samego ośrodka bez cząsteczek. W praktyce oznacza to np. pomiar charakterystyki układu dyspersyjnego i późniejszy (lub równoczesny) pomiar charakterystyki samej fazy dyspersyjnej. Uzyskuje się w ten sposób transmitancję układu opisaną równaniem:

$$\ln[T(\lambda_i)] = A \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Q_{\text{ext}}(\lambda_i, r_p, \tilde{m}_p) \frac{V(D)}{D} dD \quad (44)$$

w którym $T(\lambda_i)$ jest mierzoną transmitancją ośrodka, $V(d_p)$ jest rozkładem wielkości cząstek w układzie dyspersyjnym, A jest stałą proporcjonalną do długości drogi optycznej w ośrodku, Q_{ext} jest ekstynkcją ośrodka, λ_i , d_p , \tilde{m}_p to odpowiednio długość fali padającej, średnica analizowanych cząstek (wartość średnia) oraz zespolony współczynnik załamania światła.

Na potrzeby niniejszego opracowania zrealizowano stanowisko pomiarowe umożliwiające pomiary turbidymetryczne agregatów mikro- i nanocząstek rozproszonych w postaci aerozoli stałych oraz mgły. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Układ pomiarowy do turbidymetrii
Fig. 17. Experimental setup for turbidity analysis

Równanie (44) ma postać omawianego we wcześniejszej części opracowania równania całkowitego Fredholma pierwszego rodzaju. Widać, że dodatkową trudność

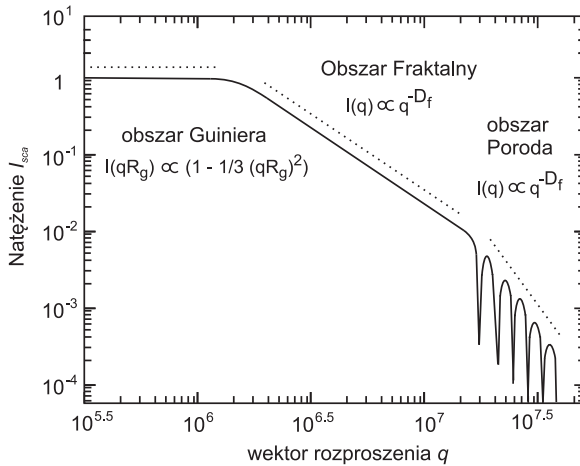
w rozwiązaniu tak postawionego problemu, oprócz niewiadomego rozkładu wielkości cząstek $V(D)$ stanowi fakt, że jądro równania $Q_{ext}(\lambda_i, r_p, \tilde{m}_p)$ jest również zależne od parametrów ośrodka. Ponadto w przypadku wykorzystania modelu fraktalnego agregatów cząstek fazy rozproszonej, jak na przykład w niniejszym opracowaniu, pojawiają się dodatkowe parametry opisujące układ, których wyznaczenie jest niezbędne do właściwej analizy. Równanie (44) przyjmuje wówczas postać

$$\ln[T(\lambda_i)] = \Lambda \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} Q_{ext}(\lambda_i, r_p, \tilde{m}_p, D_f, k_f, R_g) \frac{V(D)}{D} dD \quad (45)$$

gdzie D_f , k_f , R_g oznaczają, zgodnie z wcześniejszymi oznaczeniami, wymiar fraktalny, współczynnik skalujący oraz promień bezwładności agregatów.

6. METODY WYZNACZANIA PARAMETRÓW AGREGATÓW FRAKTALNYCH NA PODSTAWIE DIAGRAMÓW ROZPROSZENIA

Na rysunku 18 przedstawiono diagram rozproszenia światła przez agregaty fraktalne [16] w funkcji wartości bezwzględnej wektora rozproszenia q , opisanego zależnością (22).



Rys. 18. Diagram rozproszenia światła przez agregaty fraktalne w funkcji wektora q [16]
Fig. 18. Scattering diagram of fractal aggregates versus magnitude of scattering wave vector q [16]

Przebieg charakterystyki rozproszenia jest składową różnych zjawisk związanych ze złożonym charakterem fazy rozproszonej. Na wykresie wyraźnie widoczne są 3

charakterystyczne strefy: obszar Guiniera, obszar fraktalny i obszar Poroda. W każdej z nich przebieg krzywej rozproszenia światła jest w znacznej mierze zdeterminowany specyficznymi zjawiskami zachodzącymi w niej:

- obszar Guiniera – charakterystyka rozproszenia zależy od całkowitego rozmiaru agregatu; natężenie światła dla bardzo małych kątów jest liniowo zależne od kwadratu liczby cząstek; obszar niesie informacje o promieniu bezwładności R_g analizowanego agregatu,
- obszar fraktalny – zależność nachylenia krzywej od wymiaru fraktalnego,
- obszar Poroda – charakterystyka rozproszenia zależy głównie od rozmiaru pojedynczych cząsteczek w agregacie.

Analiza diagramów rozproszenia, uzyskanych podczas pomiarów nefelometrycznych, umożliwia estymację parametrów agregatów fraktalnych, zwłaszcza wymiaru fraktalnego oraz promienia bezwładności. Pomimo iż w literaturze bardzo często występuje schemat z rysunku 18 [16, 18], to bardzo niewiele pojawia się podobnych krzywych uzyskanych dla symulacji numerycznych i rzeczywistych wyników pomiarów. Praktycznie niemożliwe jest również znalezienie opisu algorytmów umożliwiających ekstrakcję poszukiwanych parametrów. Dlatego też autorzy niniejszego opracowania zrealizowali algorytmy numeryczne, które ułatwiają obróbkę, a następnie estymację poszukiwanych wielkości.

6.1. ALGORYTM DO WYZNACZANIA WYMIARU FRAKTALNEGO AGREGATÓW

Wymiar fraktalny D_f jest jednym z kluczowych parametrów agregatów cząstek. Wraz ze współczynnikiem skalującym k_f umożliwia on jednoznaczny opis rozkładu cząsteczek w przestrzeni. Pomimo iż technologicznie znajomość tych parametrów sensu stricto może wydawać się dyskusyjna, to tak naprawdę jest ona niezbędna do właściwej charakterystyki ośrodka dyspersyjnego. Ich znajomość umożliwia bowiem poprawną estymację takich parametrów, jak rozkład wielkości cząstek czy gęstość ośrodka. Parametry te ułatwiają ponadto określenie aktualnego stanu układu dyspersyjnego podczas nieustabilizowanego procesu agregacji.

W celu wyznaczenia wymiaru fraktalnego D_f opracowano algorytm umożliwiający automatyczne wyznaczenie nachylenia charakterystyki rozproszenia w obszarze fraktalnym. Jego idea opiera się na rozwiązaniu liniowego zadania najmniejszych kwadratów [49]. Kolejne kroki algorytmu to:

- Resampling zmierzonego sygnału

Dziedzina absolutnej wartości wektora rozproszenia q opisana za pomocą równania (22) powoduje dużą nieliniowość w rozłożeniu punktów pomiarowych w tak przedstawionym diagramie rozproszenia. Dlatego też wyznaczone symulacyjnie bądź eksperymentalnie punkty poddawane są resamplingowi.

- Rozwiązanie liniowego zagadnienia najmniejszych kwadratów

Za pomocą ruchomego okna o zadanej długości znajdowane są rozwiązania liniowego zagadnienia najmniejszych kwadratów dla określonej liczby próbek z całego sygnału.

- Wyznaczenie normy rezyduów

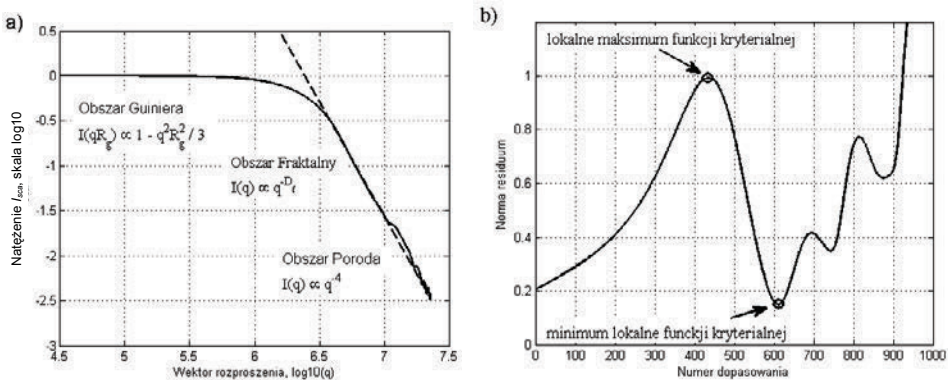
Dla każdego z rozwiązań liniowego zadania najmniejszych kwadratów wyznaczana jest norma residuów i na podstawie uzyskanych wartości sporządzana „krzywa kryterialna” (rys. 19b).

- Analiza krzywej kryterialnej

W końcowej części algorytmu poszukiwane jest minimum funkcji kryterialnej odpowiadające najlepszemu dopasowaniu prostej do diagramu rozproszenia w obszarze fraktalnym. Poszukiwane jest pierwsze „znaczące” minimum po maksimum funkcji odpowiadającym strefie przejściowej pomiędzy obszarem Guiniera i obszarem fraktalnym. Minimum jest uznawane za „znaczące”, jeżeli spełnia „warunek wielkości”, czyli gdy jego wartość jest co najmniej dwa razy mniejsza od wartości maksimum.

- Iteracyjne powtarzanie algorytmu

Jeżeli „warunek wielkości” nie jest spełniony, to wszystkie kroki algorytmu są powtarzane dla ruchomego okna o mniejszej długości. W przypadku gdy po kilku iteracjach algorytmu w dalszym ciągu warunek ten nie jest spełniony, algorytm kończy działanie z informacją, że jego rozwiązanie nie może być znalezione. Sytuacja taka następuje, gdy w diagramie rozproszenia nie ma wyraźnie zauważalnej płaskiej sekcji. Omawiany kształt diagramu rozproszenia przyjmuje w przypadku bardzo małych agregatów. Z przeprowadzonych symulacji wynika, że za orientacyjną granicę można przyjąć agregaty fraktalne o promieniu bezwładności mniejszym niż połowa długości padającej fali świetlnej.



Rys. 19. Przykładowy diagram rozproszenia po zastosowaniu procedury estymacji wymiaru fraktalnego (a) oraz odpowiadająca mu funkcja kryterialna (b)

Fig. 19. Example of the scattering diagram after estimation of fractal dimension (a) and criteria curve used during numerical procedure (b)

Przykładowy diagram rozproszenia w funkcji wektora rozproszenia q oraz odpowiadający mu przebieg funkcji kryterialnej przedstawione zostały na rysunku 19.

6.2. ALGORYTMY DO WYZNACZANIA PROMIENIA BEZWŁADNOŚCI AGREGATÓW

Promień bezwładności agregatów R_g , podobnie jak wymiar fraktalny, jest jednym z kluczowych parametrów w charakterystyce złożonych układów cząstek. Z przeprowadzonych symulacji jednoznacznie wynika bowiem, że to właśnie parametr R_g bezpośrednio determinuje ilościowe właściwości charakterystyk rozproszenia światła. Oprócz informacji o bezwzględnej objętości wszystkich cząstek agregatu (jak np. w przypadku zastępczego promienia objętości) promień bezwładności ułatwia określenie przestrzennej dystrybucji masy całego układu cząstek. Jego znaczenie może być porównywalne z promieniem cząsteczki kulistej w przypadku prostego modelu rozproszenia światła. Należy jednak pamiętać, że oprócz znajomości promienia bezwładności, dopiero znajomość liczby cząstek w agregacie oraz ich rozkład wielkości umożliwiają pełną charakterystykę.

Na potrzeby przedstawionej pracy zrealizowano trzy algorytmy wyznaczające promień bezwładności agregatów fraktalnych na podstawie diagramów rozproszenia światła. Ich działanie dla różnych substancji rzeczywistych zaprezentowano w dalszej części niniejszego opracowania. Wszystkie z podanych metod wykorzystują uśrednione diagramy rozproszenia światła w funkcji wartości absolutnej wektora rozproszenia q opisanego równaniem (22). Należy ponadto zwrócić uwagę, że diagramy rozproszenia w tej dziedzinie przedstawiane są w skali logarytmiczno-logarytmicznej.

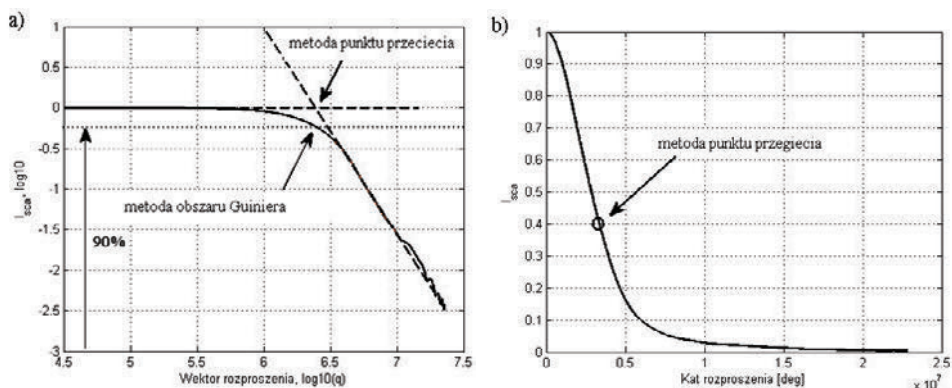
6.2.1. METODA PUNKTU PRZECIĘCIA

Idea algorytmu „punktu przecięcia” polega na wykorzystaniu punktu przecięcia prostej dopasowanej do charakterystyki rozproszenia w obszarze fraktalnym z prostą dopasowaną do charakterystyki w obszarze Guiniera (rys. 20a). Promień bezwładności agregatu jest wprost proporcjonalny do odwrotności wartości wektora rozproszenia q odpowiadającego znalezionemu punktowi [16, 18]. Badania symulacyjne wymagają w tym przypadku znalezienia wartości skalującej, która może być różna dla różnych układów dyspersyjnych.

6.2.2. METODA OBSZARU GUINIERA

Idea metody „obszaru Guiniera” wynika bezpośrednio z diagramu przedstawionego na rysunku 18. Promień bezwładności jest wyznaczany jako odwrotność wartości wektora rozproszenia q odpowiadającego punktowi, w którym krzywa diagramu rozproszenia opada względem wartości maksymalnej (zerowy kąt rozproszenia) o wcześniej ustaloną wartość (w badaniach przyjęto 10%). Podobnie jak poprzednia metoda,

również ta wymaga znalezienia stałej kalibrującej według danych symulacyjnych. Idea działania algorytmu została przedstawiona na rysunku 20a.



Rys. 20. Algorytmy wyznaczania promienia bezwładności:

(a) metoda punktu przecięcia oraz metoda obszaru Guiniera, (b) metoda punktu przegięcia

Fig. 20. Algorithms for radius of gyration extraction:

(a) intersection point method and length of Guinier zone method, (b) inflection point method

6.2.3. METODA PUNKTU PRZEGIĘCIA

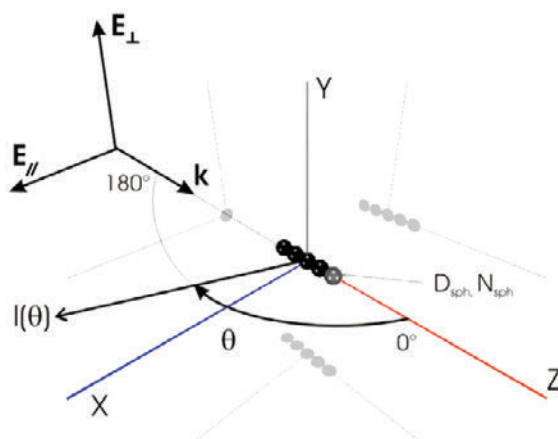
W metodzie „punktu przegięcia” wykorzystywany jest diagram rozproszenia w skali liniowej (rys. 20b). Promień bezwładności wyznaczany jest jako odwrotność wartości wektora q odpowiadającego punktowi przegięcia charakterystyki rozproszenia światła w skali liniowo-logarytmicznej. W celu znalezienia punktu przegięcia danych symulacyjnych lub eksperymentalnych stosuje się dopasowanie funkcji wielomianowej.

7. ROZPROSZENIE ŚWIATŁA PRZEZ AGREGATY FRAKTALNE – BADANIA SYMULACYJNE

W celu prowadzenia badań symulacyjnych zrealizowano wspomniane już wcześniej oprogramowanie realizujące numerycznie proces agregacji limitowanej dyfuzją oraz, oparte na algorytmie T-Matrix [37], oprogramowanie do symulacji rozproszenia światła przez agregaty cząstek. We wszystkich symulacjach przedstawionych w niniejszej pracy przyjęto układ współrzędnych oraz orientację cząsteczek w przestrzeni według schematu przedstawionego na rysunku 21:

- światło padające w postaci fali płaskiej propaguje wzdłuż osi Z kartezjańskiego układu współrzędnych, a natężenie światła rozproszonego I_{sca} jest wyznaczane w płaszczyźnie rozproszenia XZ ($Y = 0$) dla danego kąta rozproszenia θ ,

- płaszczyzna polaryzacji jest równoległa, gdy wektor $E_{\perp} = 0$ oraz wektor E_{\parallel} jest równoległy do osi X (natężenie oznaczane jest jako I_{\parallel}),
- płaszczyzna polaryzacji jest prostopadła, gdy wektor $E_{\parallel} = 0$ oraz wektor E_{\perp} jest równoległy do osi Y (natężenie oznaczane jest jako I_{\perp}),
- kąt polaryzacji jest wyznaczany jako $P = -S_{12}/S_{11}$, gdzie $S_{12} = S_1 - S_2$ oraz $S_{11} = S_1 + S_2$, (S_{12} oraz S_{22} są dwoma z pośród 16 rzeczywistych współczynników rozwiązania T-Matrix).



Rys. 21. Układ współrzędnych oraz orientacja cząsteczek w przestrzeni wykorzystane w prezentowanych symulacjach rozproszenia światła

Fig. 21. Coordinate system and particles orientation used in presented scattering calculations

Pierwszym etapem prac było wykonanie symulacji rozproszenia światła dla przypadków referencyjnych: pojedynczych cząstek o różnych rozmiarach i różnych współczynnikach załamania światła, łańcuchów cząstek oraz pojedynczych agregatów o różnorodnych parametrach. Następnie przeprowadzono właściwe symulacje dla modeli agregatów rzeczywistych substancji.

7.1. ROZPROSZENIE ŚWIATŁA PRZEZ ŁAŃCUCH CZĄSTEK

Na rysunku 22 przedstawiono regularny łańcuch złożony z 21 cząstek ułożonych w trzech charakterystycznych pozycjach względem płaszczyzny padania światła:

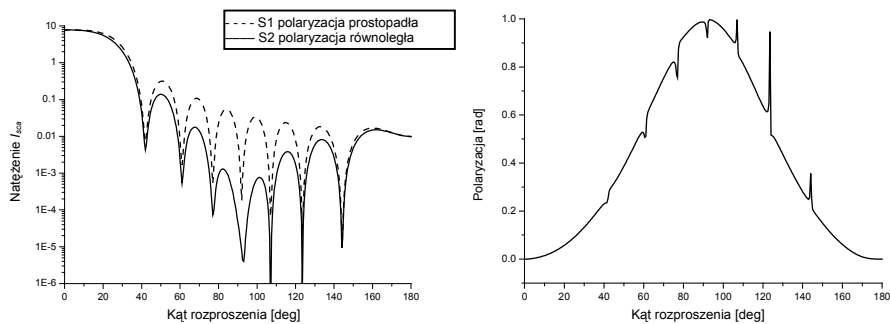
- równoległe do wektora propagacji, w płaszczyźnie padania światła,
- prostopadłe do wektora propagacji światła, lecz równoległe do płaszczyzny padania,
- prostopadłe do wektora propagacji i prostopadłe do płaszczyzny padania światła.

Na rysunkach 23–25 przedstawiono diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła przez cząsteczki przedstawione na rysunku 22 z założeniem, że są to cząsteczki

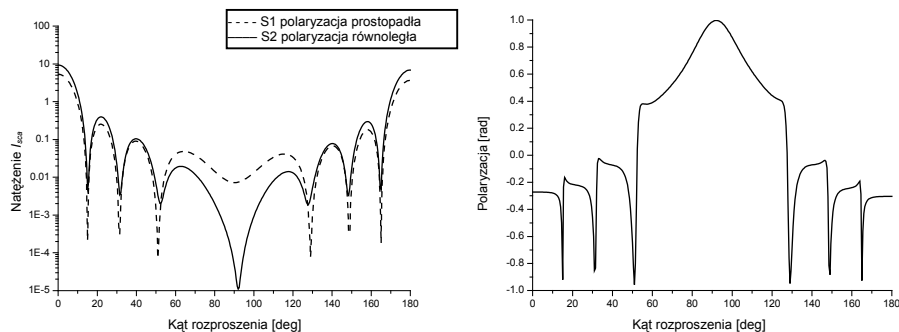
sadzy o promieniu $r_p = 50$ nm każda oraz zespolonym współczynniku załamania światła $\tilde{m}_p = 1,71 + 0,56i$. Na rysunku 26 w celach porównawczych przedstawiono również diagram rozproszenia oraz polaryzacji światła przez pojedynczą cząstkę o tych samych parametrach umieszczoną w środku układu współrzędnych.



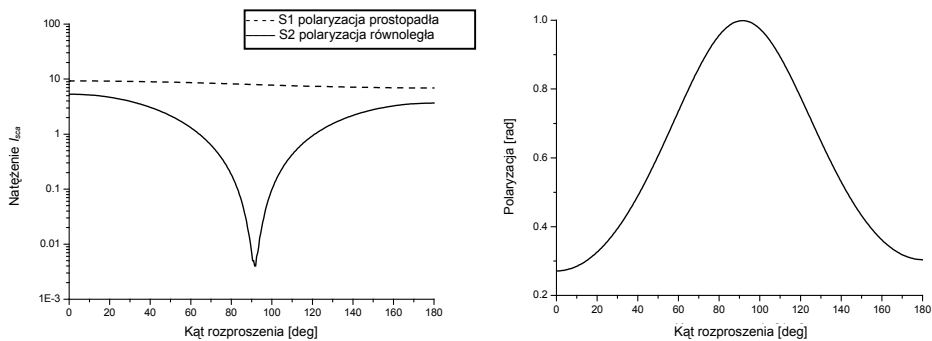
Rys. 22. Regularne łańcuchy cząstek sadzy $n_p = 21$, $r_p = 50$ nm wyrównane odpowiednio do osi Z , X i Y
 Fig. 22. Regular chains of soot particles $n_p = 21$, $r_p = 50$ nm aligned to Z , X and Y axis respectively



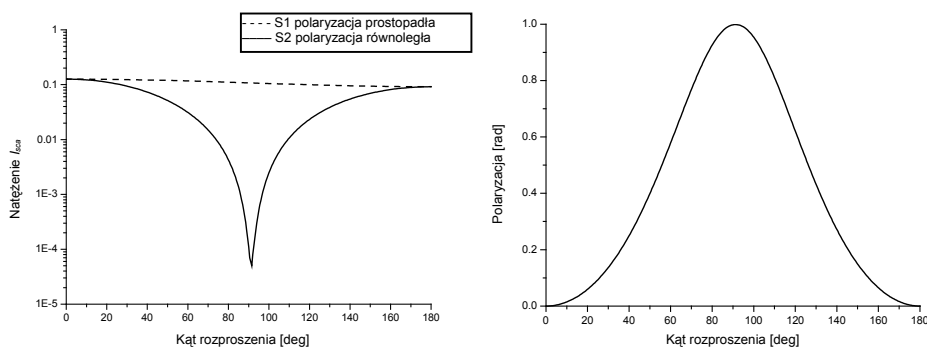
Rys. 23. Diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła dla regularnego łańcucha cząstek z rys. 22a
 Fig. 23. Scattering and linear polarization degree diagrams of the regular chain of particles from fig. 22a



Rys. 24. Diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła dla regularnego łańcucha cząstek z rys. 22b
 Fig. 24. Scattering and linear polarization degree diagrams of the regular chain of particles from fig. 22b



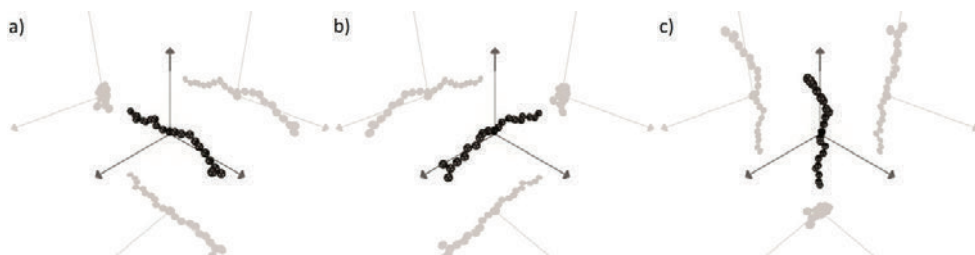
Rys. 25. Diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła dla regularnego łańcucha cząstek z rys. 22c
 Fig. 25. Scattering and linear polarization degree diagrams of the regular chain of particles from fig. 22c



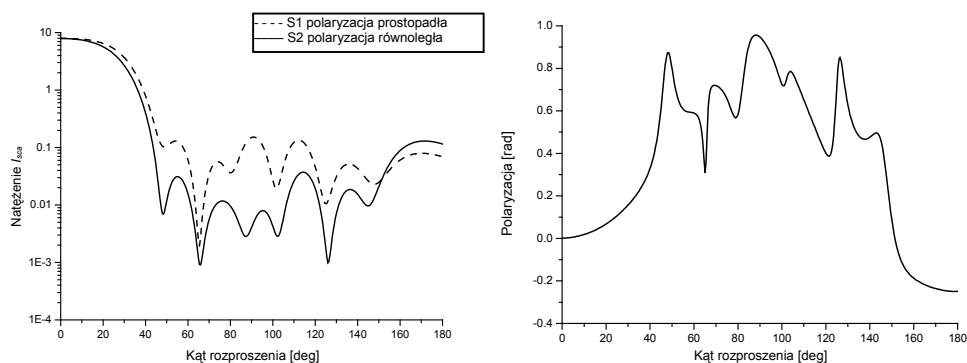
Rys. 26. Diagram rozproszenia oraz polaryzacji światła pojedynczej cząstki sadzy, $r_p = 50$ nm
 Fig. 26. Scattering and linear polarization degree diagrams of single soot particle, $r_p = 50$ nm

Analizując przedstawione wyniki łatwo zauważyć, iż poza zmianą bezwzględnej wartości rozproszenia światła diagramy zamieszczone na rysunkach 25 i 26 są bardzo podobne, chociaż odpowiadają całkiem odmiennym układom cząstek. Wynika stąd jednoznacznie, że światło nie jest czułe na cząsteczki umieszczone poza płaszczyznę padania. W przypadku cząstek umieszczonych w płaszczyźnie padania i prostopadle do wektora propagacji światła już dla niewielkiej liczby cząstek (w przedstawionym przykładzie $n_p = 21$) diagram rozproszenia zachowuje się bardzo podobnie jak w przypadku znacznie większej ich liczby czy nawet nieskończonego łańcucha.

Na rysunku 27 przedstawiono nieregularny łańcuch cząstek w trzech różnych pozycjach względem wektora propagacji oraz płaszczyzny padania światła. Łańcuch ten jest agregatem fraktalnym sadzy złożonym z $n_p = 21$ cząstek o wymiarze fraktalnym $D_f = 1,3$. Na rysunkach 28–30 przedstawiono diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła, zakładając takie same parametry jak w przypadku regularnego łańcucha cząstek ($r_p = 50$ nm, $\tilde{m}_p = 1,71 + 0,56i$).

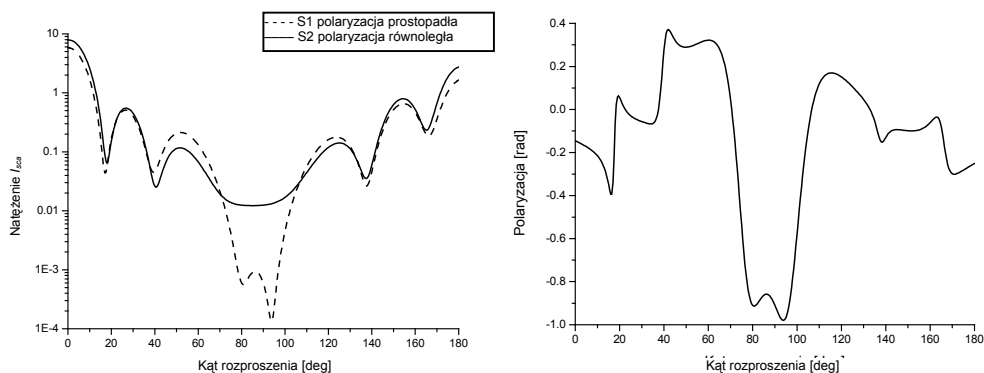


Rys. 27. Nieregularny łańcuch cząstek sadzy $n_p = 21$, $r_p = 50$ nm wyrównany odpowiednio do osi Z , X i Y
 Fig. 27. Irregular chains of soot particles $n_p = 21$, $r_p = 50$ nm aligned to X , Y and Z axis, respectively



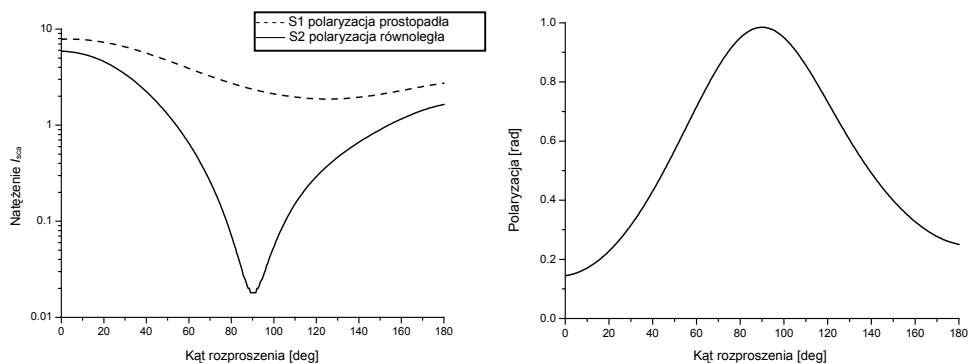
Rys. 28. Diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła dla regularnego łańcucha cząstek z rys. 27a

Fig. 28. Scattering and linear polarization degree diagrams of the regular chain of particles from fig. 27a



Rys. 29. Diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła dla regularnego łańcucha cząstek z rys. 27b

Fig. 29. Scattering and linear polarization degree diagrams of the regular chain of particles from fig. 27b



Rys. 30. Diagramy rozproszenia oraz polaryzacji światła dla regularnego łańcucha cząstek z rys. 27c

Fig. 30. Scattering and linear polarization degree diagrams of the regular chain of particles form fig. 27c

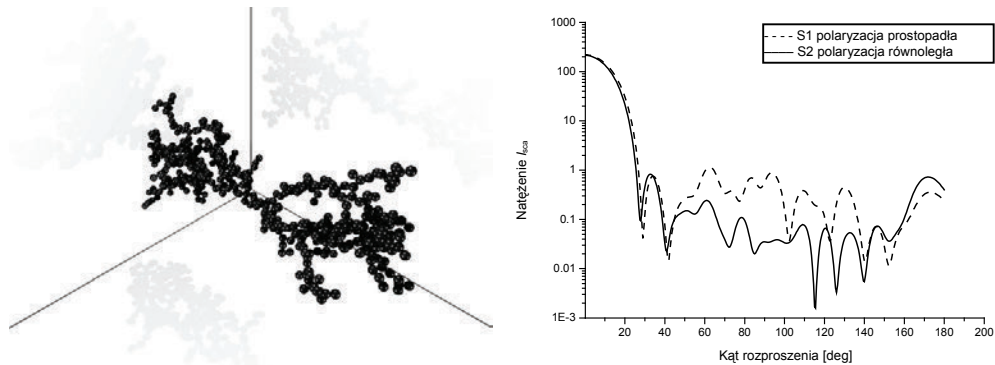
Analizując diagramy rozproszenia światła przez nieregularny łańcuch cząstek sadzy z rysunków 28–30 i porównując je z przedstawionymi na rysunkach 24–26 diagramami rozproszenia przez regularny łańcuch łatwo zauważyć, że już niewielkie przemieszczenie cząstek ma istotny wpływ na charakterystykę optyczną osrodka. Zależność ta jest bardzo istotna nawet w przypadku znacznie większej liczby cząstek w agregacie niż w prezentowanym przykładzie.

7.2. WPŁYW CHWILOWEJ POZYCJI AGREGATU NA DIAGRAM ROZPROSZENIA ORAZ CHARAKTERYSTYKĘ POLARYZACYJNĄ

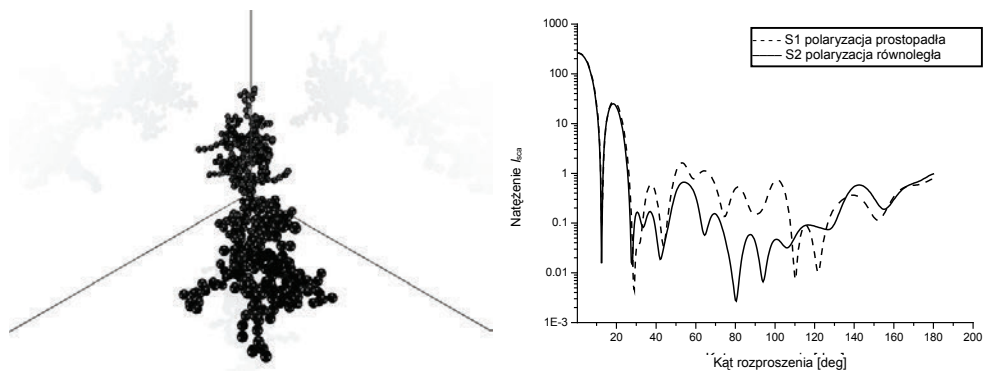
Wszystkie cząsteczki znajdujące się w danej chwili w roztworze koloidalnym, w którym nie zachodzą żadne procesy dynamiczne, pozostają chaotycznie zorientowane w przestrzeni. Ponadto „kształt” pojedynczych agregatów, nawet w przypadku agregatów o dokładnie tych samych parametrach fraktalnych, może znacznie różnić się od siebie. Wynika to z tego, że parametry fraktalne opisują jedynie dystrybucję masy układu cząstek w przestrzeni, nie determinując jednoznacznie pozycji monomerów, czyli nie narzucając jednoznacznego kształtu agregatów w dosłownym tego słowa znaczeniu. Wizualne różnice pomiędzy agregatami są większe w przypadku małego wymiaru fraktalnego i zmniejszają się wraz z jego wzrostem.

Na rysunkach 31–38 przedstawiono ten sam agregat fraktalny sadzy złożony z $n_p = 300$ monodispersyjnych monomerów o promieniu $r_p = 50$ nm każdy i współczynniku załamania $\tilde{m}_p = 1,71 + 0,56i$ oraz odpowiadające mu diagramy rozproszenia światła.

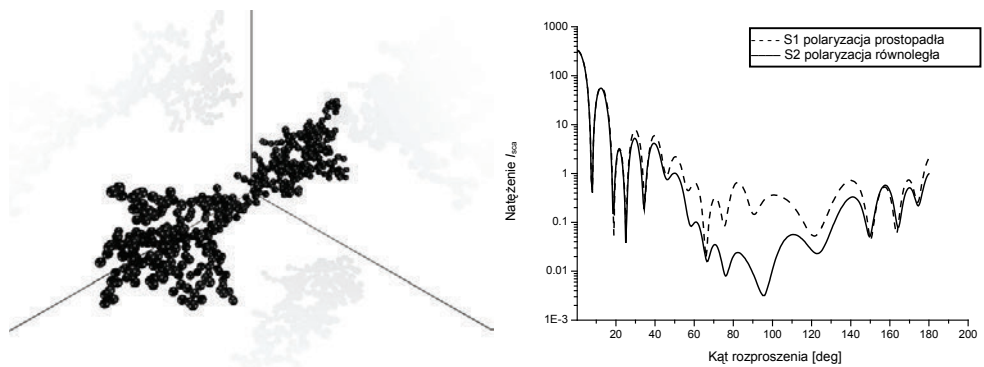
Na rysunkach 32–38 prezentowany agregat został obrócony wokół osi Y odpowiednio o 45° , 90° , 135° , 180° , 235° , 270° i 315° względem agregatu z rysunku 31, a następnie wyznaczono przedstawione diagramy rozproszenia światła.



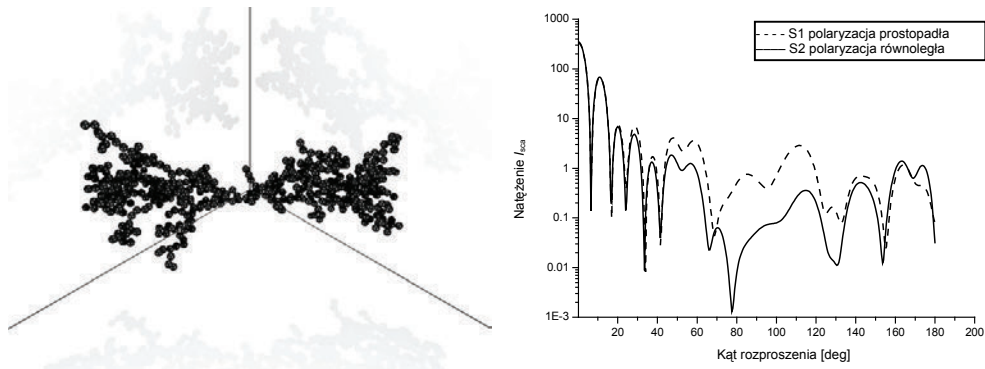
Rys. 31. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
 Fig. 31. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



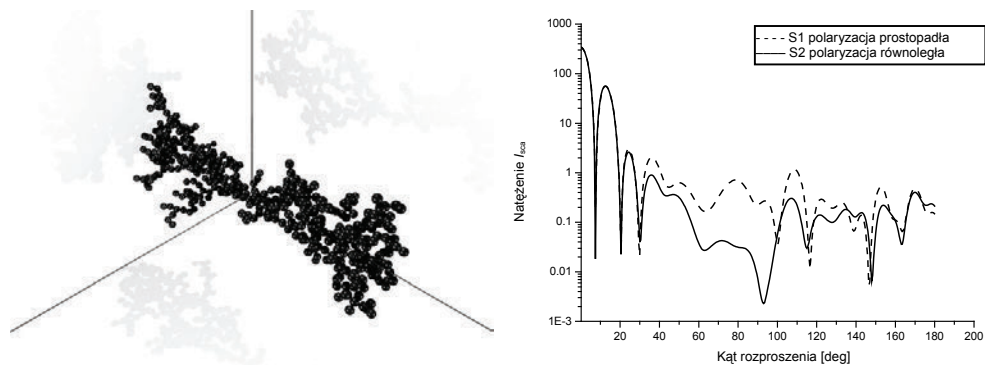
Rys. 32. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
 Fig. 32. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



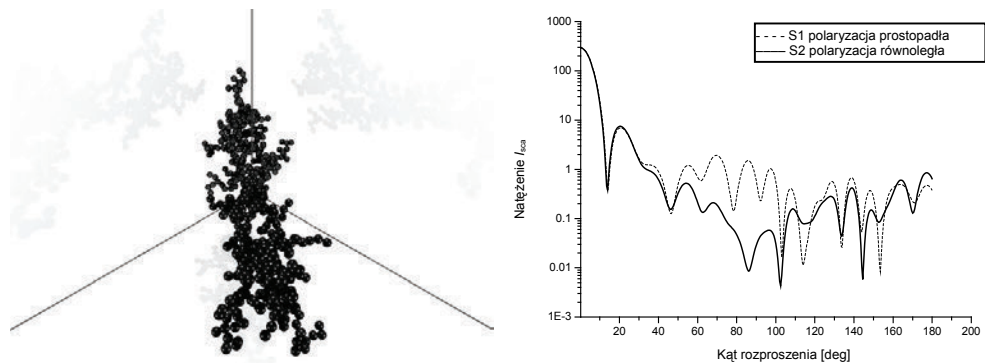
Rys. 33. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
 Fig. 33. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



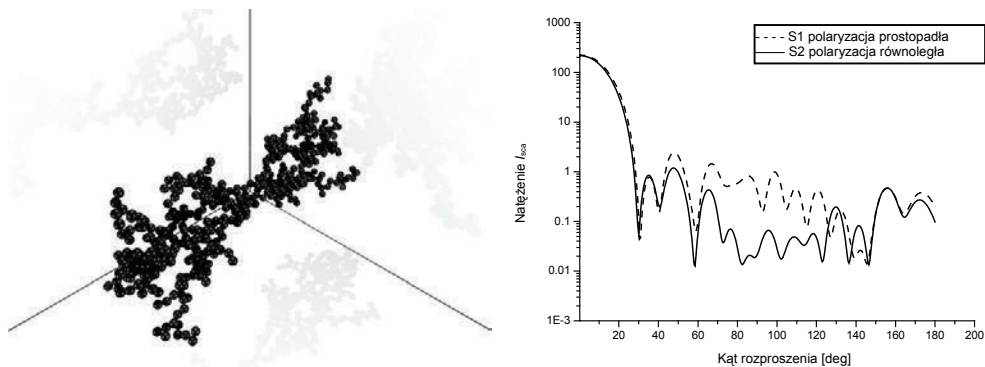
Rys. 34. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
Fig. 34. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



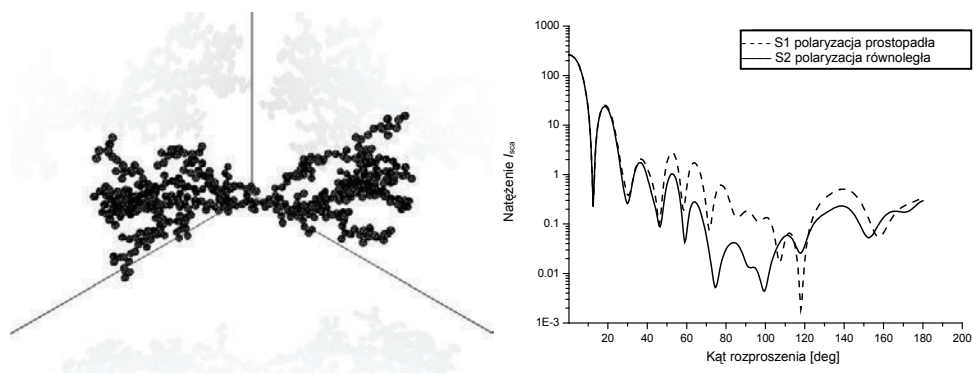
Rys. 35. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
Fig. 35. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



Rys. 36. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
Fig. 36. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



Rys. 37. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
 Fig. 37. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram



Rys. 38. Agregat fraktalny sadzy i odpowiadający mu diagram rozproszenia światła
 Fig. 38. Fractal aggregate of soot and its scattering diagram

Analizując diagramy rozproszenia światła przez agregat sadzy (rys. 31–38), jak również prezentowane wcześniej wyniki symulacji dla regularnego łańcucha cząstek (rys. 23–25) oraz nieregularnego łańcucha cząstek (rys. 28–30), łatwo zauważyć, że pojedynczy agregat o określonych parametrach fraktalnych nie jest wystarczającym obiektem do jednoznacznego scharakteryzowania ośrodka dyspersyjnego. Kluczową rolę odgrywa bowiem ułożenie cząsteczek w przestrzeni względem wektora propagacji i płaszczyzny padania światła. Dlatego w celu poprawnego opisu danego układu należy uśrednić wyniki rozproszenia światła dla wielu agregatów o tych samych parametrach. Ze względu na długotrwały proces symulacji agregacji cząstek, często spotykanym w literaturze rozwiązaniem jest wykorzystywanie niewielkiej liczby agregatów, a następnie uśrednianie wyników dla wielu różnych orientacji każdego z nich. W prezentowanej pracy zastosowano podejście oparte na każdorazowym uśrednianiu wyników kilkuset agregatów bez zmiany orientacji w przestrzeni. Podej-

ście to, choć czasochłonne, jest bardziej zbliżone do sytuacji rzeczywistej, w której, pomimo tych samych parametrów, każdy agregat w układzie dyspersyjnym ma inny „kształt”. Wszystkie wyniki przedstawione w dalszej części opracowania zostały uśrednione dla 500 agregatów o tych samych parametrach.

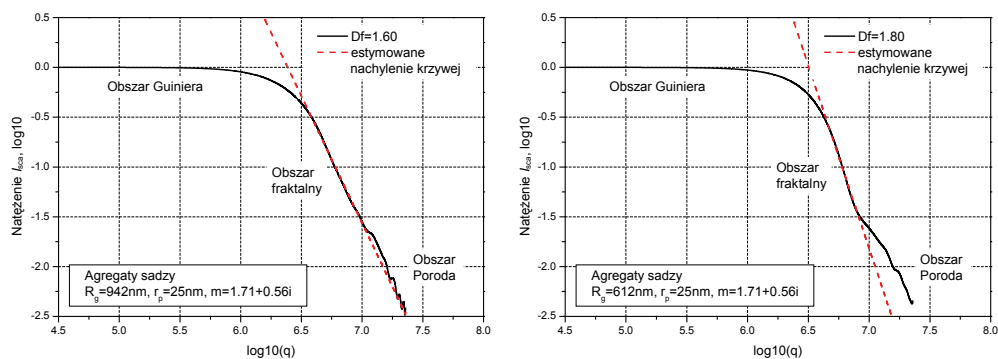
8. WYZNACZANIE PARAMETRÓW FRAKTALNYCH AGREGATÓW CZĄSTEK – BADANIA SYMULACYJNE

8.1. WYZNACZANIE WYMIARU FRAKTALNEGO AGREGATÓW

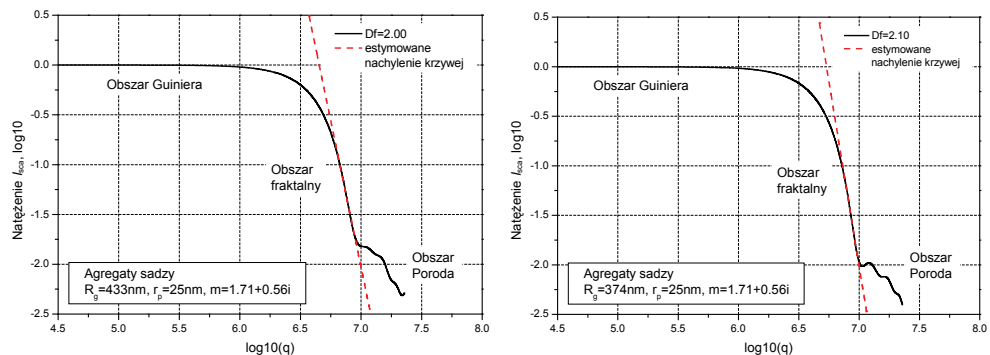
W tym rozdziale przedstawiono wyniki działania algorytmu wyznaczającego wymiar fraktalny agregatów z wykorzystaniem diagramów rozproszenia światła. Badania symulacyjne zostały przeprowadzone dla modeli cząstek odpowiadających rzeczywistym substancjom chemicznym analizowanym na zrealizowanych stanowiskach pomiarowych.

8.1.1. WYZNACZANIE WYMIARU FRAKTALNEGO AGREGATÓW SADZY

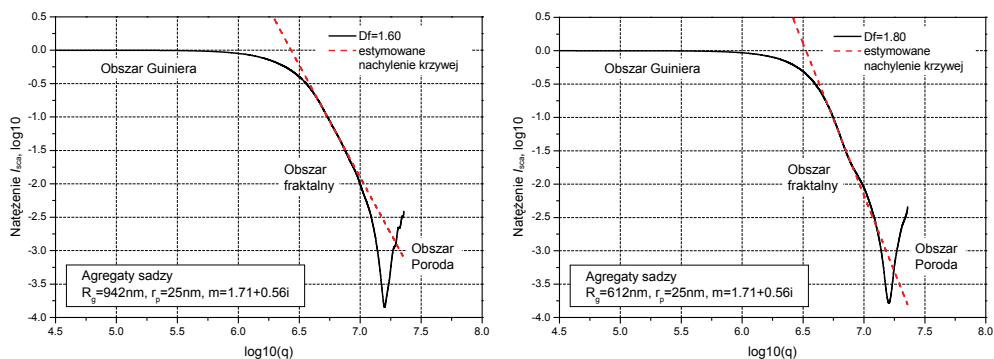
Przykładowe wyniki działania algorytmu wyznaczającego wymiar fraktalny, na podstawie diagramów rozproszenia światła dla agregatów monodispersyjnych cząstek sadzy, przedstawiono na rysunkach 39 i 40 dla prostopadłej polaryzacji światła oraz na rysunkach 41 i 42 dla polaryzacji równoległej. Wszystkie diagramy rozproszenia uzyskano dla cząsteczek sadzy o liczbie $n_p = 500$ monomerów w agregacie, o promieniu pojedynczych cząstek $r_p = 25$ nm, o zespolonym współczynniku załamania światła $\tilde{m}_p = 1,71 + 0,56i$ oraz dla wymiarów fraktalnych i promieni bezwładności podanych na diagramach.



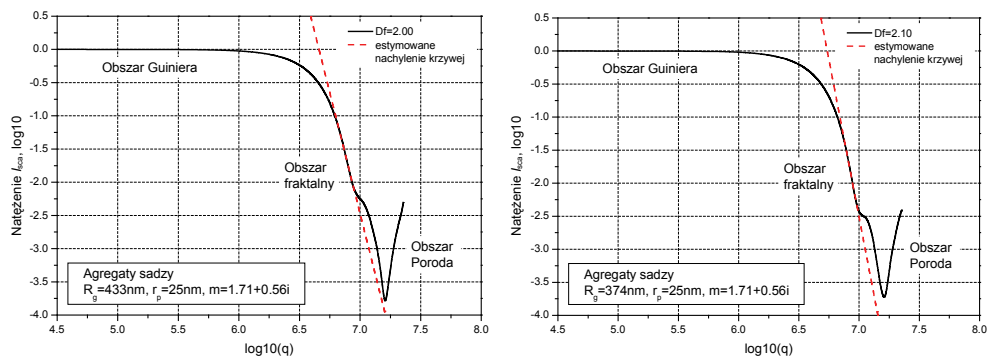
Rys. 39. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja prostopadła światła
Fig. 39. Estimation of fractal dimension for soot particles; perpendicular polarization of light



Rys. 40. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja prostopadła światła
 Fig. 40. Estimation of fractal dimension for soot particles; perpendicular polarization of light

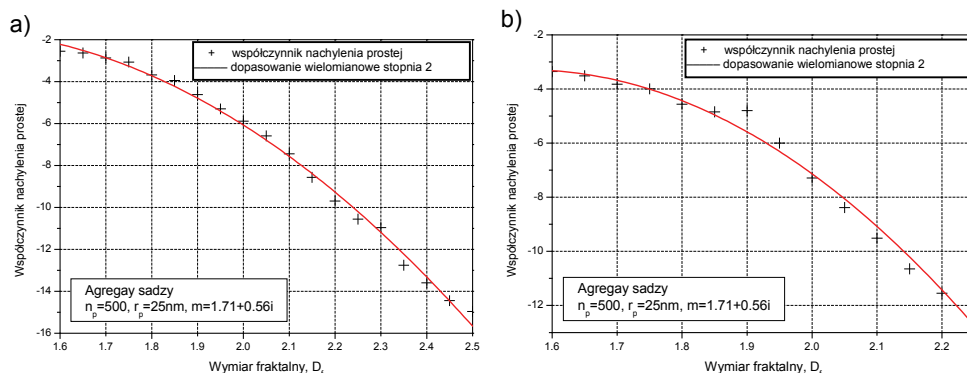


Rys. 41. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 41. Estimation of fractal dimension for soot particles; parallel polarization of light



Rys. 42. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 42. Estimation of fractal dimension for soot particles; parallel polarization of light

Na rysunku 43 przedstawiono wyniki estymacji nachylenia prostej w obszarze fraktalnym diagramów rozproszenia światła przez agregaty sadzy w funkcji wymiaru fraktalnego. Wyniki przedstawiono dla prostopadłej (a) i równoległej (b) składowej polaryzacyjnej światła rozproszonego.

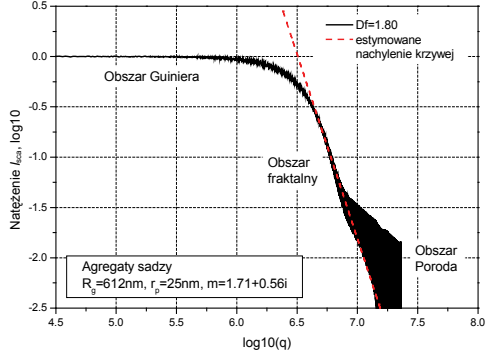
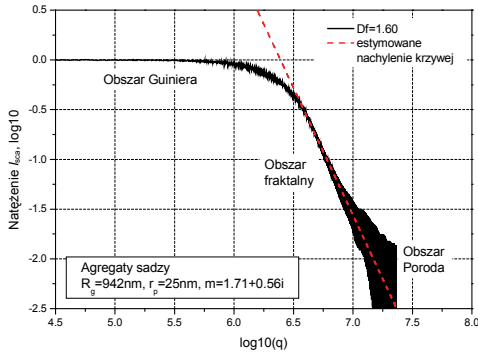


Rys. 43. Estymowany współczynnik nachylenia prostej w funkcji wymiaru fraktalnego cząsteczek sadzy: a) prostopadła polaryzacja światła, b) równoległa polaryzacja światła

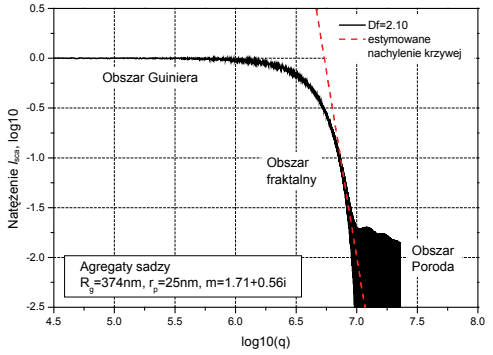
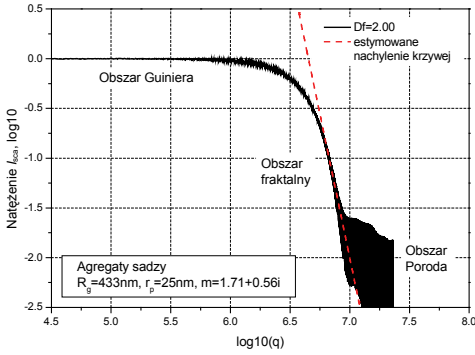
Fig. 43. Estimated slope (line equation coefficient) in a function of fractal dimension for scattering diagrams of soot particles: a) perpendicular, b) parallel polarization of light

Znacznym utrudnieniem w rzeczywistych systemach pomiarowych jest bardzo duża dynamika mierzonego sygnału. Dla przedstawionych diagramów rozproszenia wynosi ona odpowiednio 25 dB dla prostopadłej i prawie 40 dB dla równoległej polaryzacji światła. Na skonstruowanym stanowisku pomiarowym wymagane jest zatem stosowanie co najmniej 16-bitowych czujników pomiarowych. Popularnym rozwiązaniem jest również stosowanie więcej niż jednego czujnika, z których każdy jest dostosowany do innej czułości sygnału i może być ustawiony do detekcji jedynie w pewnym obszarze kątów rozproszenia. Odpowiednie połączenie i obróbka danych pomiarowych ułatwia uzyskanie dynamiki znacznie przekraczającej dynamikę pojedynczego czujnika.

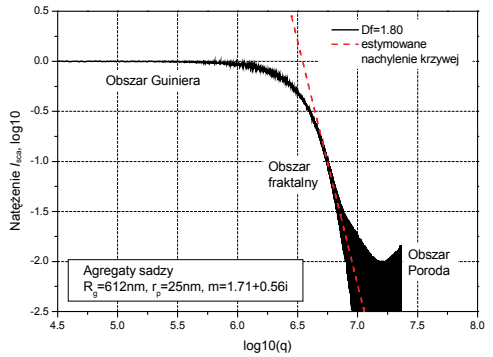
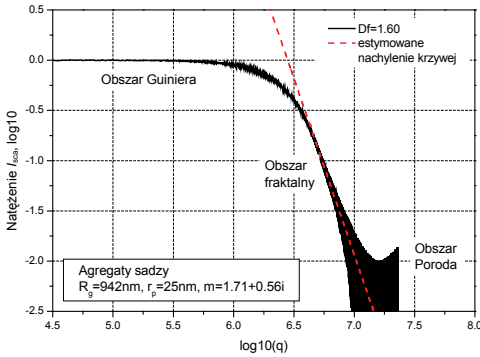
Wyniki rzeczywistych pomiarów nefelometrycznych są zwykle obarczone błędem związanym z dokładnością wykorzystywanych detektorów oraz różnego rodzaju zakłóceniami obecnymi w trakcie eksperymentu. Dlatego też estymację wymiaru fraktalnego przeprowadzono również dla sygnałów silnie zaszumionych (0,1% oraz 1% szumów). Pomimo iż poziom 1% szumów znacznie przekracza niedokładności charakterystyczne dla stosowanego obecnie sprzętu, postanowiono w ten sposób sprawdzić odporność zrealizowanych algorytmów na skrajne parametry. Na rysunkach 44–47 przedstawiono analogiczne do poprzednich diagramy rozproszenia światła po przeprowadzeniu estymacji wymiaru fraktalnego, lecz z dodanym szumem pomiarowym (1% szumu białego).



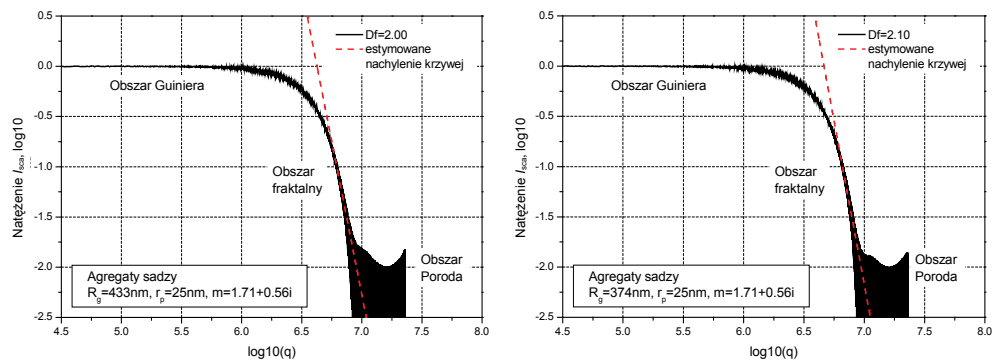
Rys. 44. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja prostopadła światła
 Fig. 44. Estimation of fractal dimension for soot particles; perpendicular polarization of light



Rys. 45. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja prostopadła światła
 Fig. 45. Estimation of fractal dimension for soot particles; perpendicular polarization of light

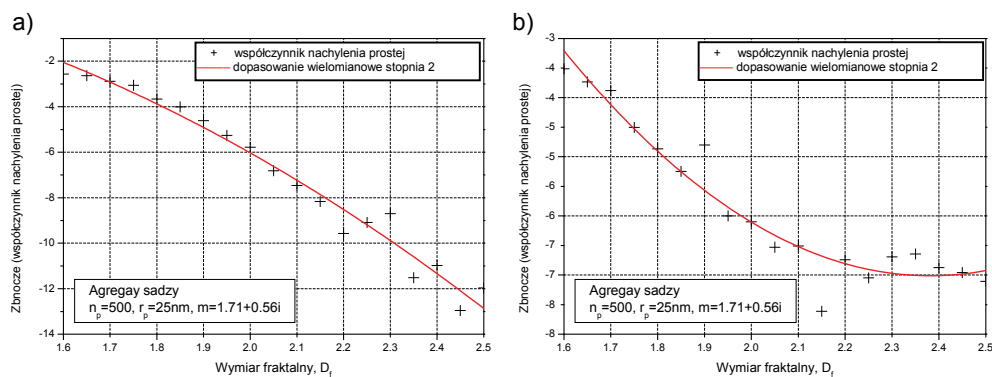


Rys. 46. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 46. Estimation of fractal dimension for soot particles; parallel polarization of light



Rys. 47. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów sadzy; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 47. Estimation of fractal dimension for soot particles; parallel polarization of light

Na rysunku 48 przedstawiono wyniki estymacji nachylenia prostej w obszarze fraktalnym zaszumionych diagramów rozproszenia światła przez agregaty sadzy w funkcji wymiaru fraktalnego. Przedstawiono rezultaty dla prostopadłej (a) i równoległej polaryzacji światła (b).

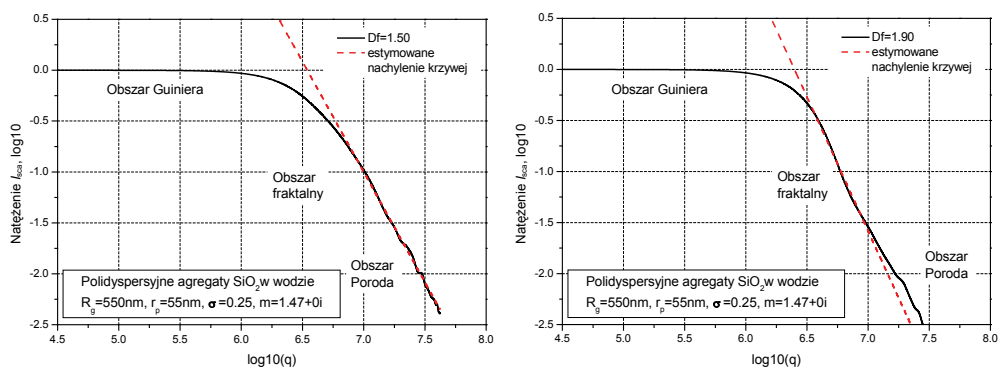


Rys. 48. Estymowany współczynnik nachylenia prostej w funkcji wymiaru fraktalnego cząstek sadzy:
 a) prostopadła, b) równoległa polaryzacja światła
 Fig. 48. Estimated slope (line equation coefficient) in a function of fractal dimension
 for scattering diagrams of soot particles: a) perpendicular, b) parallel polarization of light

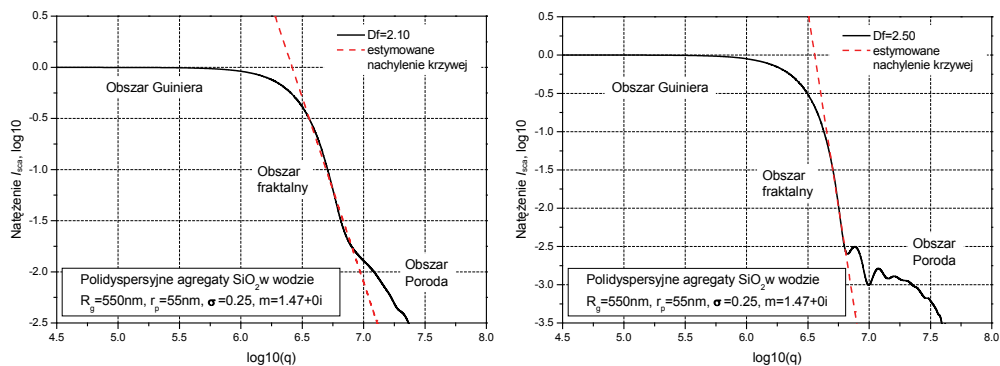
Analizując wyniki estymacji wymiaru fraktalnego, stwierdzono dużą odporność odstepnego algorytmu na zakłócenia pomiarowe: nawet przy jednocentowym poziomie zaszumienia sygnału umożliwił on uzyskanie poprawnych wyników. Ponadto stwierdzono, że estymacja nachylenia diagramu rozproszenia w obszarze fraktalnym jest znacznie łatwiejsza i bardziej dokładna dla małych wymiarów fraktalnych. Wiąże się to bezpośrednio z tym, że dopasowanie prostej dla niewielkich wartości D_f następuje w obszarze o większym stosunku sygnału do szumu.

8.1.2. WYZNACZANIE WYMIARU FRAKTALNEGO AGREGATÓW DWUTLENKU KRZEMU

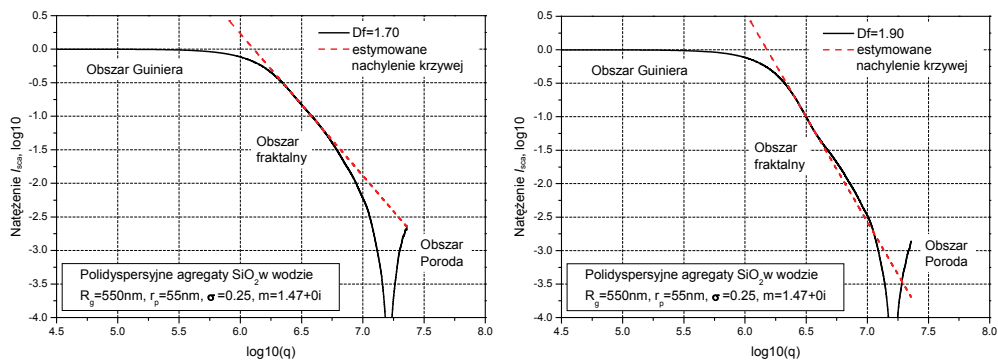
Analogiczne wyniki estymacji wymiaru fraktalnego na podstawie diagramów rozproszenia cząsteczek dwutlenku krzemu (SiO_2), jak zaprezentowane w poprzednim rozdziale dla cząsteczek sadzy, przedstawiono na rysunkach 49 i 50 dla polaryzacji prostopadłej oraz na rysunkach 51 i 52 dla polaryzacji równoległej światła. Parametry analizowanych cząstek to: stały promień bezwładności $R_g = 550$ nm niezależnie od wymiaru fraktalnego, wartość średnia promienia pojedynczych cząstek $r_p = 55$ nm oraz jej odchylenie standardowe $\sigma = 0,25$, wymiar fraktalny od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,5$ oraz różna liczba monomerów w agregatach od około $n_p = 50$ do około $n_p = 500$ odpowiednio w zależności od wymiaru fraktalnego. Parametrem ograniczającym proces agregacji był promień bezwładności agregatów, stąd nawet dla tych samych parametrów liczba pojedynczych cząstek w agregacie mogła być różna.



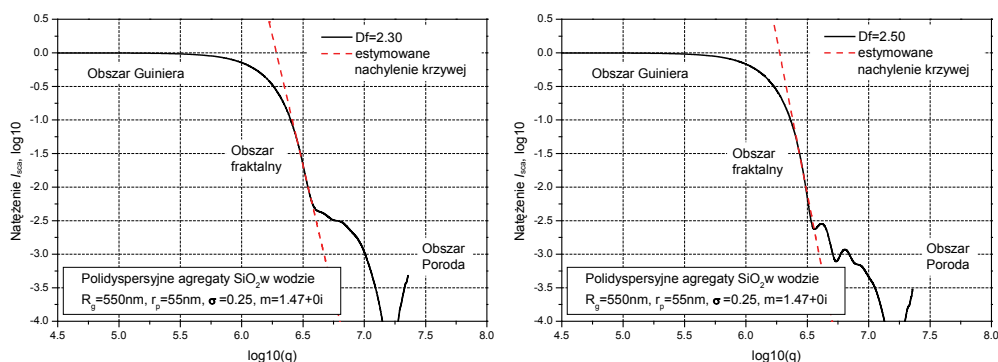
Rys. 49. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja prostopadła światła
Fig. 49. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; perpendicular polarization of light



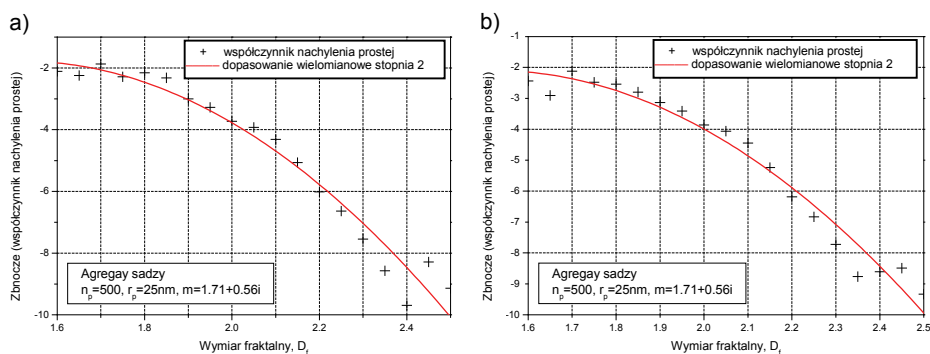
Rys. 50. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja prostopadła światła
Fig. 50. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; perpendicular polarization of light



Rys. 51. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 51. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; parallel polarization of light



Rys. 52. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 52. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; parallel polarization of light

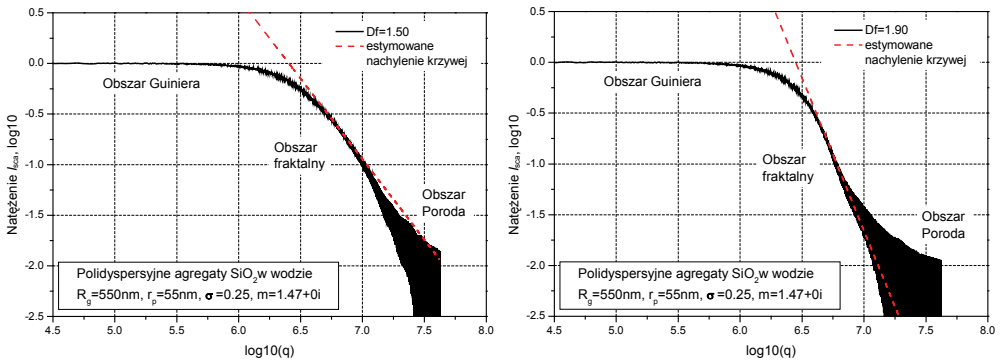


Rys. 53. Estymowany współczynnik nachylenia prostej w funkcji wymiaru fraktalnego cząstek sadzy:
 a) prostopadła, b) równoległa polaryzacja światła

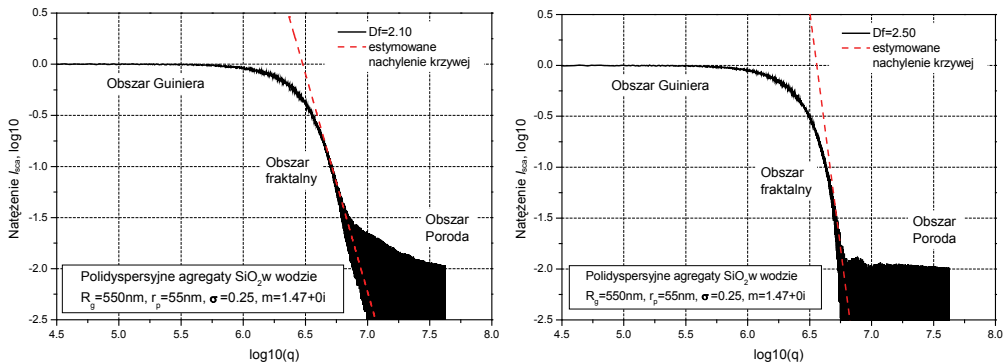
Fig. 53. Estimated slope (line equation coefficient) in a function of fractal dimension for scattering diagrams of soot particles: a) perpendicular, b) parallel polarization of light

Na rysunku 53 przedstawiono wyniki estymacji nachylenia prostej w obszarze fraktalnym diagramów rozproszenia światła przez polidispersyjne agregaty dwutlenku krzemu (SiO_2) w funkcji wymiaru fraktalnego. Wyniki przedstawiono dla prostopadłej (a) i równoległej (b) składowej polaryzacyjnej światła rozproszonego.

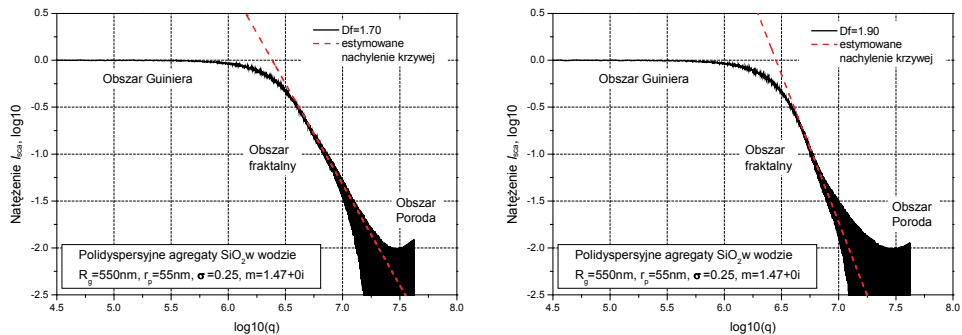
Analogicznie do przypadku agregatów sadzy, również dla cząsteczek SiO_2 przeprowadzono badania symulacyjne z uwzględnieniem zaszumienia sygnału. Przykładowe wyniki dla diagramów rozproszenia z 1% szumu białego przedstawiają rysunki 54 i 55 (składowa prostopadła światła rozproszonego) oraz rysunki 56 i 57 (składowa równoległa światła rozproszonego).



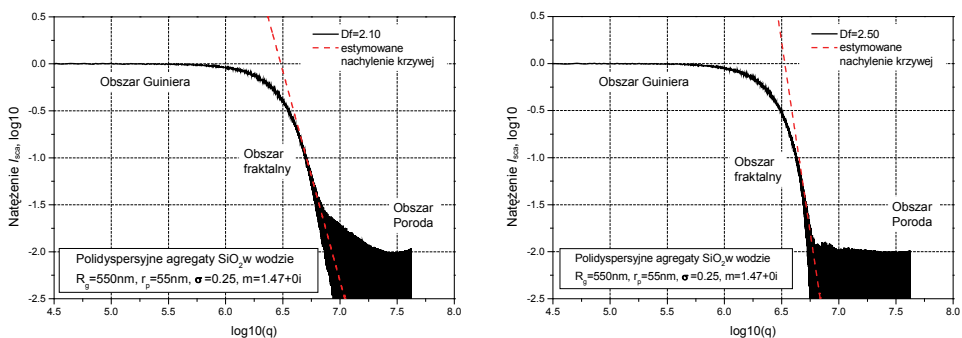
Rys. 54. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja prostopadła światła
Fig. 54. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; perpendicular polarization of light



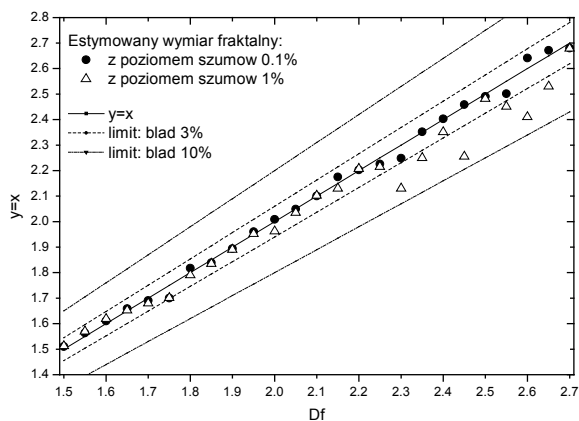
Rys. 55. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja prostopadła światła
Fig. 55. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; perpendicular polarization of light



Rys. 56. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 56. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; parallel polarization of light



Rys. 57. Estymacja wymiaru fraktalnego agregatów SiO_2 ; polaryzacja równoległa światła
 Fig. 57. Estimation of fractal dimension for SiO_2 particles; parallel polarization of light



Rys. 58. Błąd estymacji wymiaru fraktalnego agregatów dwutlenku krzemu (SiO_2)
 Fig. 58. Relative error of fractal dimension estimation for silicon dioxide particles (SiO_2)

Na rysunku 58 przedstawiono błąd estymacji wymiaru fraktalnego agregatów dwutlenku krzemu dla sygnałów z poziomem szumów 0,1% i 1%. Na prezentowanym wykresie prosta $y = x$ odpowiada estymacji wymiaru fraktalnego diagramów rozproszenia bez szumów, według której wyznaczone zostały odchylenia estymacji sygnałów zaszumionych. Analizując wykres, łatwo zauważyć, że zgodnie z przewidywaniami wzrost poziomu szumów powoduje zwiększanie się niedokładności estymacji. Niedokładność ta jest również większa dla dużych wartości wymiaru fraktalnego (większy współczynnik nachylenia prostej).

Analizując działanie algorytmu estymacji wymiaru fraktalnego dla przykładowych diagramów rozproszenia światła przez agregaty sadzy i dwutlenku krzemu (SiO_2), przedstawione na rysunkach 39–57, wyciągnięto następujące wnioski:

- wymiar fraktalny D_f wraz z odpowiednio dobranym współczynnikiem skalującym k_f są jednoznacznymi miarami umożliwiającymi przestrzenny opis agregatów fraktalnych cząstek,
- estymacja wymiaru fraktalnego jest dokładniejsza dla mniejszych wartości D_f – mniejszego nachylenia krzywej w obszarze fraktalnym,
- przedstawiony algorytm jest bardzo odporny na zakłócenia pomiarowe,
- składowa prostopadła światła rozproszonego daje bardziej jednoznaczne wyniki w estymacji nachylenia krzywej w obszarze fraktalnym (por. rys. 43a z rys. 43b; rys. 48a z rys. 48b oraz rys. 53a z rys. 53b), dlatego powinna być wykorzystywana w symulacjach i pomiarach rzeczywistych.

8.2. WYZNACZANIE PROMIENIA BEZWŁADNOŚCI AGREGATÓW

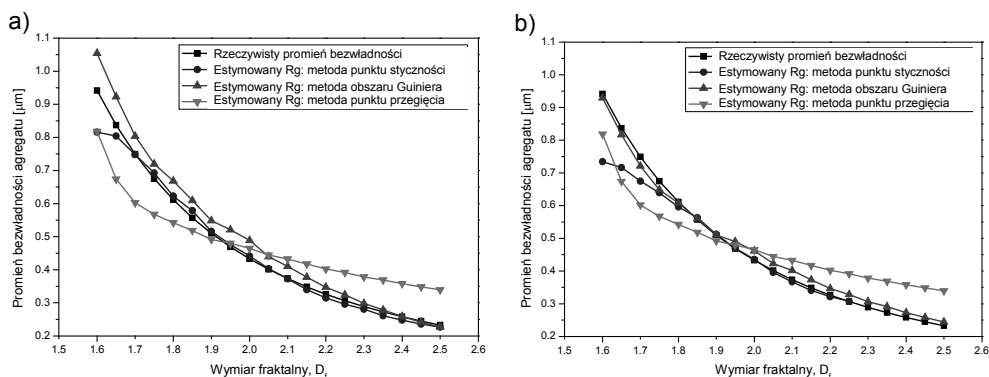
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki działania algorytmów wyznaczających promień bezwładności agregatów na podstawie diagramów rozproszenia światła. Badania symulacyjne zostały przeprowadzone dla modeli cząstek odpowiadających rzeczywistym substancjom chemicznym wykorzystywanym na zrealizowanych stanowiskach pomiarowych.

8.2.1. WYZNACZANIE PROMIENIA BEZWŁADNOŚCI AGREGATÓW SADZY

Wyniki działania algorytmów wyznaczających promień bezwładności dla diagramów rozproszenia światła przez agregaty sadzy przedstawiono na rysunku 59 (przy braku zakłóceń pomiarowych) i na rysunku 60 (dla sygnałów z 1% szumów). Parametry analizowanych agregatów to: stała liczba monomerów niezależnie od wymiaru fraktalnego równa $n_p = 500$, promień pojedynczych cząstek $r_p = 25$ nm, współczynnik załamania światła $\tilde{m}_p = 1,71 + 0,56i$ oraz wymiar fraktalny od $D_f = 1,6$ do $D_f = 2,5$.

Analizując przedstawione wykresy, łatwo zauważyć, że omawiane algorytmy estymacji promienia bezwładności agregatów umożliwiają wyznaczanie R_g w szerokim zakresie wartości pomiarowych. Podobnie jak w przypadku wymiaru fraktalnego,

również estymacja promienia bezwładności agregatów wykazuje się dużą odpornością na zakłócenia występujące w zarejestrowanych diagramach rozproszenia (por. rys. 59 i rys. 60).

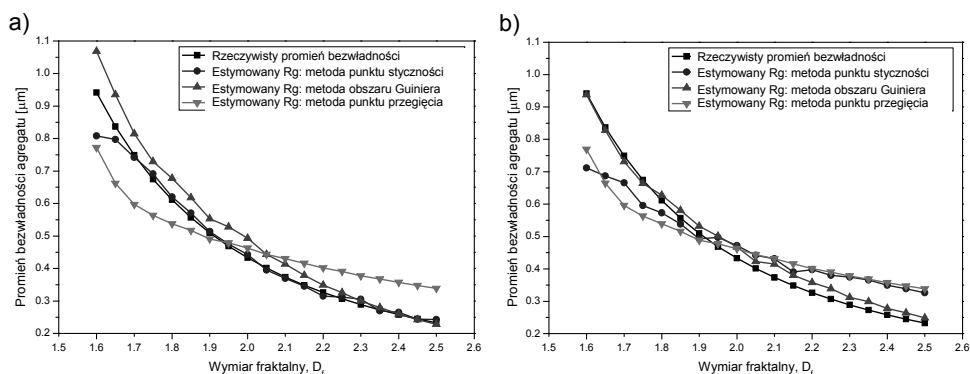


Rys. 59. Estymacja promienia bezwładności agregatów sadzy:

a) prostopadła polaryzacja światła, b) równoległa polaryzacja światła

Fig. 59. Estimation of the radius of gyration for aggregates of soot particles:

a) perpendicular polarization of light, b) parallel polarization of light



Rys. 60. Estymacja promienia bezwładności agregatów sadzy (sygnał z 1% szumu):

a) prostopadła polaryzacja światła, b) równoległa polaryzacja światła

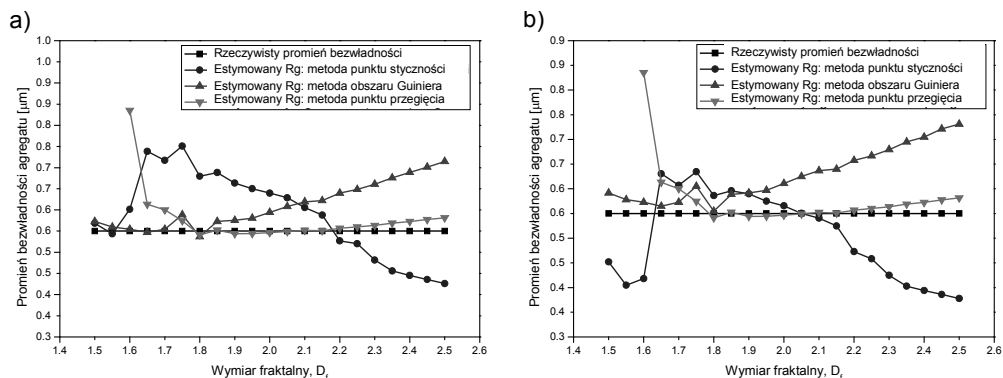
Fig. 60. Estimation of the radius of gyration for aggregates of soot particles (signal with 1% of noise):

a) perpendicular polarization of light, b) parallel polarization of light

8.2.2. AGREGATY DWUTLENKU KRZEMU

Wyniki działania algorytmów wyznaczających promień bezwładności dla diagramów rozproszenia światła przez polidispersyjne agregaty dwutlenku krzemu (SiO_2) przedstawiono na rysunku 61 (przy braku zakłóceń pomiarowych) i na rysunku 62 (dla sygnałów z 1% szumów). Parametry analizowanych agregatów to: stały promień bez-

władności $R_g = 550$ nm niezależnie od wymiaru fraktalnego, wartość średnia promienia pojedynczych cząstek $r_p = 55$ nm oraz jej odchylenie standardowe $\sigma = 0,25$, wymiar fraktalny od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,5$ oraz różna liczba monomerów w agregatach od około $n_p = 50$ do około $n_p = 500$ odpowiednio w zależności od wymiaru fraktalnego.

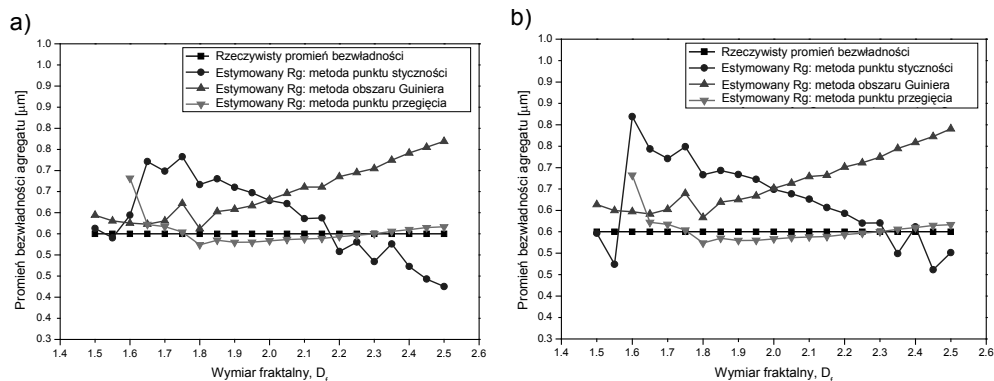


Rys. 61. Estymacja promienia bezwładności agregatów SiO_2 :

a) prostopadła polaryzacja światła, b) równoległa polaryzacja światła

Fig. 61. Estimation of the radius of gyration for aggregates of SiO_2 :

a) perpendicular polarization of light, b) parallel polarization of light



Rys. 62. Estymacja promienia bezwładności agregatów sadzy (sygnał z 1% szumu):

a) prostopadła polaryzacja światła, b) równoległa polaryzacja światła

Fig. 62. Estimation of the radius of gyration for aggregates of soot particles (signal with 1% of noise):

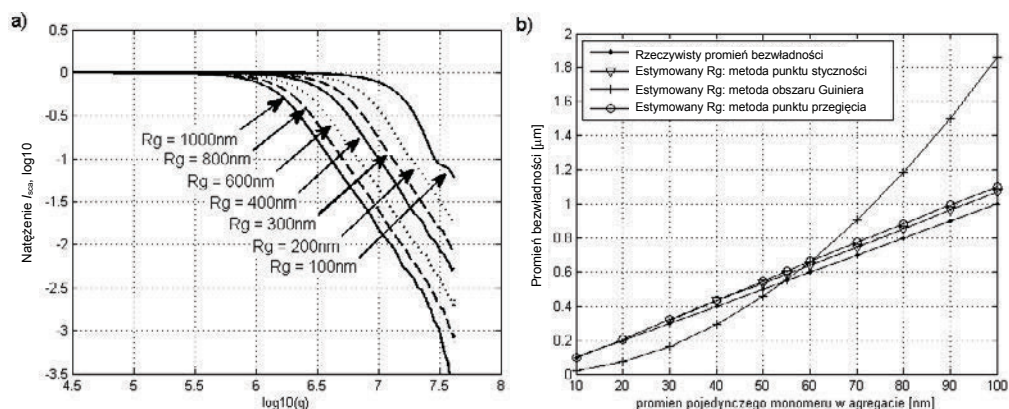
a) perpendicular polarization of light, b) parallel polarization of light

Przedstawione na rysunkach 61 i 62 wyniki estymacji promienia bezwładności agregatów dwutlenku krzemu nie są tak dokładne, jak w przypadku agregatów sadzy. Wynika to m.in. z bardzo dużej różnicy w wartościach natężenia promieniowania rozproszonego, proporcjonalnego do kwadratu liczby cząstek, która zmienia się w omawianych przykładach w zakresie od $n_p = 50$ do $n_p = 1000$.

Jedynie estymacja z wykorzystaniem metody punktu przegięcia daje zadowalające rezultaty. Należy jednak zaznaczyć, że podane wyniki nie zostały poddane żadnej dodatkowej obróbce. Na przedstawionych wykresach widać wyraźnie, że przebieg estymacji za pomocą metody opartej na długości obszaru Guiniera może być w łatwy sposób skorygowany za pomocą informacji o wymiarze fraktalnym agregatów wyznaczonym za pomocą poprzedniego algorytmu. Uzyskane w ten sposób wyniki będą już z dużą dokładnością odzwierciedlały wartości rzeczywiste. Jedynie algorytm oparty na punkcie styczności nie daje się w prosty sposób dostosować do przedstawionego problemu.

8.2.3. ANALIZA WPLYWU CAŁKOWITEGO ROZMIARU AGREGATU NA ESTYMACJĘ PROMIENIA BEZWŁADNOŚCI

Na rysunku 63 przedstawiono wyniki symulacji rozproszenia światła oraz estymacji promienia bezwładności dla hipotetycznej populacji agregatów o parametrach zbliżonych do rzeczywistych cząsteczek dwutlenku krzemu i wymiarze fraktalnym $D_f = 1,7$, w których zamiast rzeczywistego promienia pojedynczych cząstek SiO_2 przyjęto wartości od $r_p = 10$ nm do $r_p = 100$ nm. Wykorzystując te same modele bezwymiarowe agregatów, uzyskano agregaty o promieniu bezwładności w przedziale od $R_g = 100$ nm do $R_g = 1000$ nm. W symulacjach wykorzystano światło padające o długości fali $\lambda = 400$ nm.



Rys. 63. Diagram rozproszenia światła (a) oraz wyniki estymacji promienia bezwładności (b) agregatów SiO_2 ($R_g = 100\text{--}1000$ nm, $D_f = 1,70$)

Fig. 63. Scattering diagrams (a) and results of the radius of gyration estimation (b) for SiO_2 aggregates ($R_g = 100\text{--}1000$ nm, $D_f = 1.70$)

Analizując diagram rozproszenia światła, przedstawiony na rysunku 63a, wyraźnie widać, że kąt nachylenia charakterystyk w obszarze fraktalnym dla agregatów o pro-

mieniu bezwładności od $R_g = 200$ nm do $R_g = 1000$ nm jest taki sam, pomimo iż różnią się one od siebie wielkością prawie dziesięciokrotnie. Oznacza to, że estymacja wymiaru fraktalnego jest możliwa w bardzo szerokim zakresie wielkości cząstek (a zatem również promienia bezwładności) i praktycznie nie zależy od innych czynników. Jedyny warunek, który musi zostać spełniony, to wartość minimalnego promienia bezwładności agregatu, którą według przeprowadzonych symulacji określono jako połowę długości padającej fali świetlnej.

Zaskakującym wynikiem jest uzyskanie dla dwóch spośród trzech prezentowanych algorytmów estymacji promienia bezwładności prawie idealnie liniowej zależności w tak szerokim zakresie wielkości cząstek (rys. 63b).

9. WPŁYW PARAMETRÓW FRAKTALNYCH NA CHARAKTERYSTYKI ELEKTROMAGNETYCZNE W TURBIDYMETRII – BADANIA SYMULACYJNE

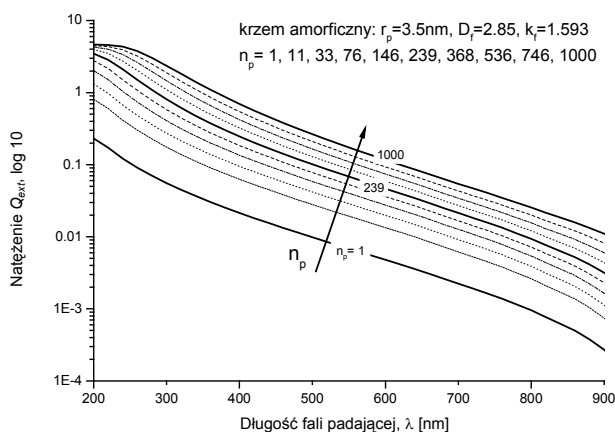
W celu analizy wpływu parametrów fraktalnych agregatów na charakterystyki elektromagnetyczne podczas pomiarów turbidymetrycznych przeprowadzono badania symulacyjne dla różnych związków chemicznych. W niniejszej pracy zaprezentowano znormalizowane wyniki ekstynkcji światła w zakresie długości fali od $\lambda = 200$ nm do $\lambda = 900$ nm dla następujących substancji:

- a) dwóch przypadków amorficznego krzemu:
 - stały wymiar fraktalny $D_f = 2,85$ oraz różna liczba monomerów w agregacie (rys. 64 i 65),
 - stały promień bezwładności $R_g = 35$ nm i wymiar fraktalny w przedziale od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,85$ (rys. 66 i 67),
- b) dwóch przypadków dwutlenku krzemu (SiO_2):
 - stały promień bezwładności $R_g = 550$ nm oraz wymiar fraktalny w przedziale od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,85$ (rys. 68),
 - stały wymiar fraktalny równym $D_f = 2,75$ oraz promień bezwładności od $R_g = 110$ nm do $R_g = 440$ nm (rys. 69),
- c) agregatów węgla krzemowego (SiC) o stałym promieniu bezwładności równym $R_g = 550$ nm oraz liczbie monomerów od $n_p = 51$ do $n_p = 503$ (rys. 70).

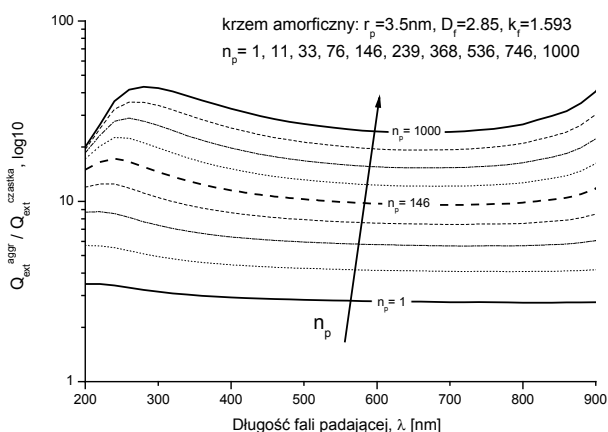
W przedstawionych w pracy symulacjach ekstynkcji promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty fraktalne cząstek wykorzystano bazę danych zawierającą współczynniki załamania światła w funkcji długości fali padającej, udostępnioną przez firmę *Sopra S.A.* [50] podaną na jej stronach internetowych.

9.1. KRZEM AMORFICZNY

Na rysunku 64 przedstawiono wyniki symulacji ekstynkcji promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty amorficznego krzemu o stałym wymiarze fraktalnym $D_f = 2,85$, promieniu pojedynczych cząstek $r_p = 3,5$ nm oraz liczbie monomerów od $n_p = 1$ do $n_p = 1000$ (rys. 64 i 65).



Rys. 64. Znormalizowana ekstynkcja agregatów amorficznego krzemu dla różnej liczby pojedynczych monomerów w agregacie przy stałym wymiarze fraktalnym
 Fig. 64. Normalized extinction cross section for fractal aggregates of amorphous silicon with various number of monomers in aggregates and constant fractal dimension

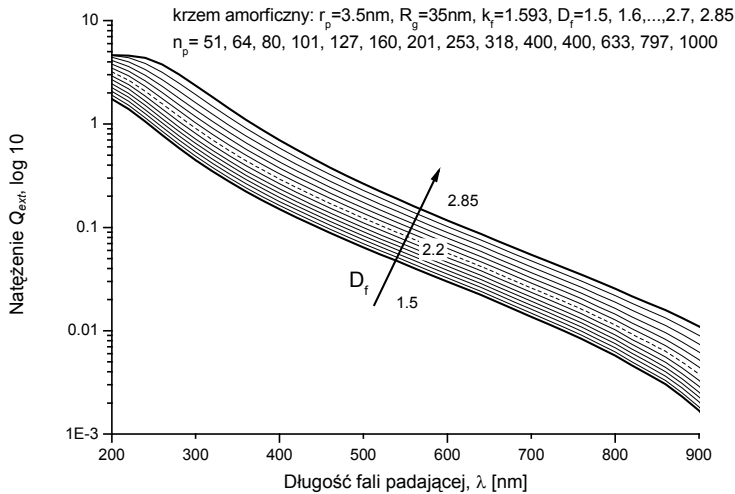


Rys. 65. Czulość znormalizowanej ekstynkcji w zależności od rozmiaru (tzn. liczby monomerów) różnych agregatów amorficznego krzemu
 Fig. 65. Sensitivity of the normalized extinction cross section to the size (i.e. number of monomers) of various fractal aggregates of amorphous silicon monomers

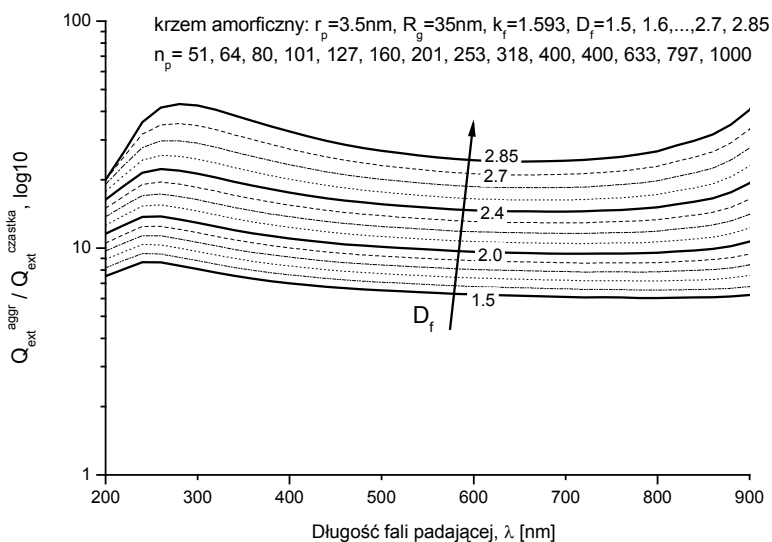
Na podstawie wyników na rysunku 65 przedstawiono czułość ekstynkcji światła w zależności od rozmiaru agregatów (liczby monomerów), uzyskując ją jako stosunek wyznaczonych wcześniej krzywych ekstynkcji do charakterystyki rozproszenia światła pojedynczej cząstki kulistej o tych samych parametrach.

Analizując wykresy z rysunków 64 i 65 łatwo zauważyć, że największa czułość przedstawionych charakterystyk na zmianę rozmiaru agregatów widoczna jest dla fali padającej o długości około $\lambda = 300$ nm oraz $\lambda > 700$ nm. Wzrost czułości dla długości fali powyżej $\lambda = 700$ nm jest jednak w dużej mierze zdeterminowany przez znaczne zmniejszenie się wartości współczynnika absorpcji krzemu w tym zakresie promieniowania.

Na rysunku 66 przedstawiono znormalizowaną ekstynkcję promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty amorficznego krzemu o stałym promieniu bezwładności $R_g = 35$ nm, promieniu pojedynczych cząstek $r_p = 3,5$ nm, wymiarze fraktalnym w przedziale od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,85$ i liczbie pojedynczych monomerów od $n_p = 51$ do $n_p = 1000$ (rys. 66 i 67). Analogicznie do poprzedniego przypadku dla omawianych agregatów wykreślono krzywe czułości ekstynkcji w funkcji długości padającej fali świetlnej (rys. 67).



Rys. 66. Znormalizowana ekstynkcja agregatów amorficznego krzemu dla różnego wymiaru fraktalnego agregatów przy stałym promieniu bezwładności
 Fig. 66. Normalized extinction cross section for fractal aggregates of amorphous silicon with various fractal dimensions and constant radius of gyration



Rys. 67. Czulość znormalizowanej ekstynkcji w zależności od wymiaru fraktalnego agregatów amorficznego krzemu o różnej wielkości

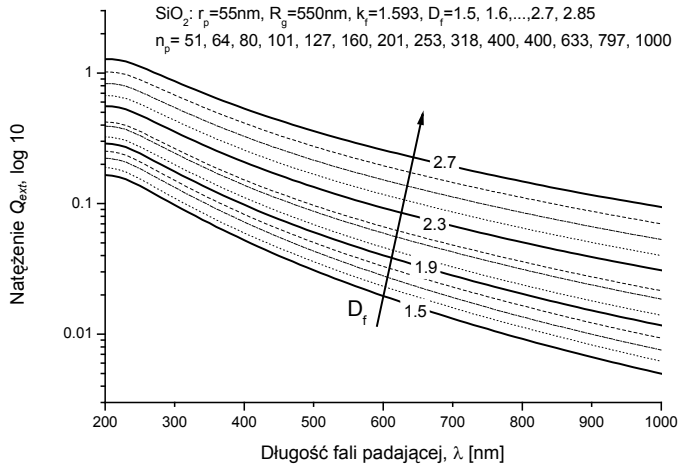
Fig. 67. Sensitivity of the normalized extinction cross section to the fractal dimension of various size aggregates of amorphous silicon monomers

Porównując ze sobą wykresy przedstawione na rysunkach 64, 65, 66 oraz 67, łatwo zauważyć znacznie większą czulość ekstynkcji promieniowania elektromagnetycznego na zamiany całkowitej wielkości agregatów niż na zmiany wymiaru fraktalnego. Ponadto z uzyskanych rezultatów wynika, że największe zróżnicowanie przebiegu charakterystyk widoczne jest dla fali padającej o długości w zakresie od 200 do 400 nm.

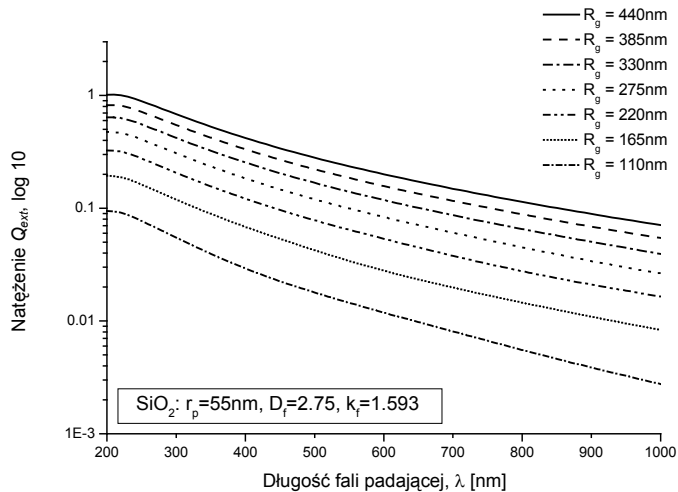
9.2. DWUTLENEK KRZEMU

Na rysunku 68 przedstawiono znormalizowaną ekstynkcję promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty dwutlenku krzemu o stałym promieniu bezwładności $R_g = 550$ nm, promieniu pojedynczych monomerów $r_p = 55$ nm, wymiarze fraktalnym w przedziale od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,85$ oraz liczbie pojedynczych cząstek od $n_p = 51$ do $n_p = 1000$ w zależności od wymiaru fraktalnego.

Na rysunku 69 przedstawiono znormalizowaną ekstynkcję promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty dwutlenku krzemu o stałym wymiarze fraktalnym $D_f = 2,75$, promieniu pojedynczych monomerów $r_p = 55$ nm oraz promieniu bezwładności w przedziale od $R_g = 110$ nm do $R_g = 440$ nm (rys. 69).



Rys. 68. Znormalizowana ekstynkcja agregatów dwutlenku krzemu (SiO_2) dla różnego wymiaru fraktalnego agregatów o stałym promieniu bezwładności
 Fig. 68. Normalized extinction cross section for fractal aggregates of silicon dioxide (SiO_2) with various fractal dimensions and constant radius of gyration



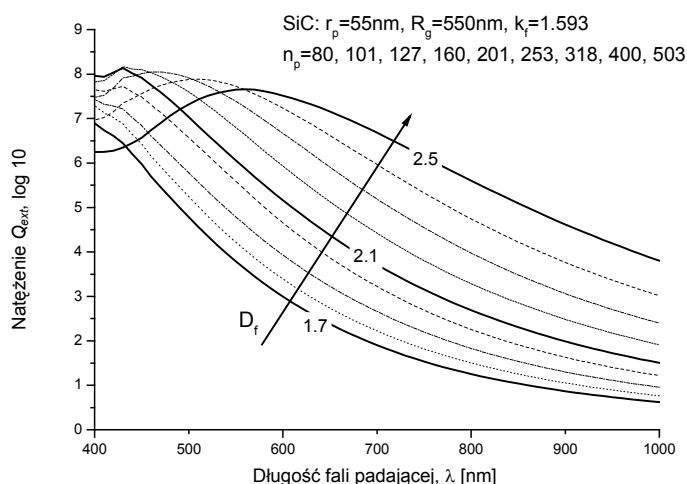
Rys. 69. Znormalizowana ekstynkcja agregatów dwutlenku krzemu (SiO_2) dla różnego promienia bezwładności i liczby pojedynczych monomerów w agregacie o stałym wymiarze fraktalnym
 Fig. 69. Normalized extinction cross section for fractal aggregates of silicon dioxide (SiO_2) with various radiuses of gyration and various number of monomers in aggregate, and constant fractal dimension

Analizując wykresy ekstynkcji promieniowania elektromagnetycznego dla agregatów dwutlenku krzemu, można zauważyć, że przedstawione krzywe są gładkie, bez elementów charakterystycznych, takich jak np. punkty przegięcia. Analiza ilościowa

umożliwia jednak znalezienie zależności pomiędzy wartością ekstynkcji a poszukiwanymi parametrami opisującymi układ, takimi jak: liczba monomerów, promień bezwładności, wymiar fraktalny czy promień pojedynczych cząstek w agregacie. Zależności te są bardzo istotne w działaniu modelu odwrotnego analizowanego zjawiska.

9.3. WĘGLIK KRZEMU

Na rysunku 70 przedstawiono znormalizowaną ekstynkcję promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty węgla krzemu (SiC) o stałym promieniu bezwładności równym $R_g = 550$ nm, promieniu pojedynczych cząstek $r_p = 55$ nm oraz wymiarze fraktalnym od $D_f = 1,5$ do $D_f = 2,5$ i liczbie monomerów od $n_p = 51$ do $n_p = 503$ w zależności od wymiaru fraktalnego.



Rys. 70. Znormalizowana ekstynkcja agregatów węgla krzemu (SiC) dla różnego wymiaru fraktalnego agregatów o stałym promieniu bezwładności

Fig. 70. Normalized extinction cross section for fractal aggregates of silicon carbide (SiC) with various fractal dimension and constant radius of gyration

Analizując ekstynkcję promieniowania elektromagnetycznego przez agregaty węgla krzemu, łatwo zauważyć, że zwiększanie wymiaru fraktalnego ze stałym promieniem bezwładności, a co za tym idzie również zwiększaniem liczby pojedynczych monomerów w agregacie, powoduje wzrost rejestrowanej ekstynkcji jedynie do określonego poziomu. Uzyskanie punktu nasycenia sprawia, że dalszy wzrost liczby cząstek nie wpływa już na absolutną wartość ekstynkcji, lecz jedynie powoduje przemieszczanie się maksimum w kierunku większych długości fali świetlnej. Obserwowane zjawisko związane jest z tym, że całkowite rozproszenie światła dla gęstych

agregatów jest zależne w dużym stopniu od ich objętości, rozumianej jako zajmowany obszar w przestrzeni, a dalsze zwiększanie liczb cząstek w agregacie powyżej pewnej liczby nie jest już tak istotne. Zjawisko to szczególnie widoczne staje się dla agregatów złożonych z cząsteczek o dużej wartości względnego współczynnika załamania światła jak na przykład w przypadku omawianego węgla krzemowego.

10. PODSUMOWANIE

W opracowaniu przedstawiono wybrane aspekty zastosowania modelu fraktalnego do opisu układów dyspersyjnych, w których fazę rozproszoną stanowią agregaty mikro- i nanocząstek. Zaproponowany dla pomiarów pośrednich z wykorzystaniem światła rozproszonego model stanowi uzupełnienie istniejących teorii rozproszenia światła w układach dyspersyjnych, w szczególności umożliwiając analizę ośrodków, które do tej pory ze względu na bardzo złożony charakter nie mogły być opisane lub opisywane były w sposób znacznie uproszczony.

W pracy omówiono teorie rozproszenia światła, które mogą być wykorzystywane w odniesieniu do złożonych układów cząstek. Na uwagę zasługuje aproksymacja RGD-FA, która ułatwia w bardzo krótkim czasie uzyskać estymację szukanego rozwiązania z określoną dokładnością.

Wśród wielu znanych modeli rozproszenia światła za najbardziej odpowiedni dla postawionego problemu uznano teorię T-Matrix. Umożliwia ona wykonywanie obliczeń z bardzo dużą dokładnością oraz uwzględnieniem rzeczywistych zjawisk optycznych zachodzących w ośrodku takim, jak np. wielokrotne odbicie. Pomimo iż istnieją obecnie bardziej dokładne algorytmy wyznaczające rozproszenie światła, szczególnie oparta na metodzie elementów skończonych dyskretna aproksymacja dipolowa (Discrete dipole approximation) [51, 52], to ich złożoność obliczeniowa jest zbyt duża, aby mogły być efektywnie wykorzystywane w przypadku agregatów cząstek. Czynnikiem dodatkowo premiującym rozwiązanie T-Matrix jest to, że pojedyncze cząsteczki (monomery), wchodzące w skład omawianych agregatów fraktalnych, są zwykle niewielkich rozmiarów i ze znaczną dokładnością mogą być traktowane jako cząsteczki kuliste.

Złożony charakter oraz duża czasochłonność obliczeń sprawiają, że również obliczenia T-Matrix nie mogą być wykonywane w czasie rzeczywistym w systemach pomiarowych. Dlatego też praktyczna implementacja algorytmu polega na realizacji bazy danych z wynikami rozproszenia światła analizowanych związków chemicznych, która następnie jest wykorzystywana w formie tablicy (np. *look-up table*) w modelu odwrotnym, estymującym rozkład wielkości cząstek i inne parametry ośrodka. Zastosowanie odpowiedniego schematu poszukiwania najbliższego rozwiązania i minimalizacja błędów umożliwiają dokładną charakterystykę układu dyspersyjnego. Należy również pamiętać o tym, że w tak zbudowanym modelu odwrotnym niezwykle istotną

rolę odgrywa właściwy wybór metody rozwiązania źle uwarunkowanego numerycznie równania całkowego Fredholma pierwszego rodzaju.

W niniejszej pracy przedstawiono algorytmy umożliwiające estymację parametrów fraktalnych agregatów cząstek według diagramów rozproszenia światła oraz wyników badań symulacyjnych ekstynkcji światła przez agregaty różnych związków chemicznych. Prowadzone obecnie prace mają na celu budowę pełnego modelu odwrotnego analizowanego zjawiska, jak również jego implementację w systemie pomiarowym.

Celem autorów jest ponadto dalszy rozwój przedstawionego modelu oraz wykorzystanie istniejących teorii rozproszenia światła i teorii fraktali do opracowania wzorca mierzalnego fazy rozproszonej układów dyspersyjnych.

LITERATURA

- [1] SHIELDS A.J., *Semiconductor quantum light sources*, Nature Photonics, Vol. 1, 215–223, 2007.
- [2] YANO A., TOMITAB A., SANO A., HIBINO T., *Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review*, Solid State Ionics, Vol. 177, 3351–3359, 2007.
- [3] RÖDEL J., KOUNGA A.B.N., WEISSENBERGER-EIBL M., KOCH D., BIERWISCH A., ROSSNER W., HOFFMANN M.J., DANZER R., SCHNEIDER G., *Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, 1549–1560, 2009.
- [4] XU R., *Particle characterization: light scattering methods*, Cluwer Academic Publishers, 2001.
- [5] SZCZUCZYŃSKI D.K., MROCZKA J., *Matematyczno-fizyczne uwarunkowania zagadnienia odwrotnego w analizie wielkości cząstek układów dyspersyjnych z wykorzystaniem rozproszenia światła*, [w:] Problemy metrologii elektronicznej i fotonicznej, Vol. 2 Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2009.
- [6] MROCZKA J., *Metrologiczne problemy wykorzystania światła rozproszonego do badań rozkładu wielkości cząstek w roztworach dyspersyjnych*, Warszawa, Metrologia i Systemy Pomiarowe, 1990.
- [7] ALLEN T., *Particle size measurement* (3rd ed.), London, Chapman & Hall, 1981.
- [8] FISZ M., *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna*, Warszawa, PWN, 1967.
- [9] GUGLIOTTA L.M., VEGA J.R., MEIRA G.R., *Latex Particle Size Distribution by Dynamic Light Scattering: Computer Evaluation of Two Alternative Calculation Paths*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 228, 14–17, 2000.
- [10] ONOFRI F., KRZYSIEK M., MROCZKA J., *Critical angle refractometry and sizing of bubble clouds*, Optics Letters, Vol. 32, 2070–2072, 2007.
- [11] MANDELBROT B.B., *The fractal geometry of nature*, New York, W.H. Freeman and Company, 1977.
- [12] FALCONER K., *Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications*, West Sussex, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [13] PEITGEN H.O., JURGENS H., SAUPE D., *Granice chaosu. Fraktale*, Warszawa, Wydawnictwo naukowe PWN, 2002.
- [14] FORREST S.R., WITTEN T.A., *Long range correlations in smoke particle aggregates*, Journal of Physics A: Mathematical and General, Vol. 12, L109–L117, 1979.
- [15] WITTEN T.A., SANDER L.M., *Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon*, Physical Review Letters, Vol. 47, 1400–1403, 1981.
- [16] SORENSEN C.M., *Light scattering by fractal aggregates: A review*, Aerosol Science and Technology, Vol. 35, 648–687, 2001.

- [17] SORENSEN C.M., ROBERTS G.C., *The prefactor of fractal aggregates*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 186, 447–452, 1997.
- [18] BUSHELL G.C., YAN Y.D., WOODFIELD D., RAPER J., AMAL R., *On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates*, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 95, 1–50, 2002.
- [19] BOHREN C.F., HUFFMAN D.R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley and Sons, Inc., 1998.
- [20] MISHCHENKO M.I., TRAVIS L.D., LACIS A.A., *Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles*, Cambridge, Cambridge University Press, 2002.
- [21] DOICU A., WRIEDT T., EREMIN Y.A., *Light Scattering by Systems of Particles*, Springer, 2006.
- [22] MROCZKA J., SZCZEPANOWSKI R., *Modeling of light transmittance measurement in a finite layer of whole blood—a collimated transmittance problem in Monte Carlo simulation and diffusion model*, Optica Applicata, Vol. 35, 311–331, 2005.
- [23] MROCZKA J., WYSOCZANSKI D., ONOFRI F., *Optical parameters and scattering properties of red blood cells*, Optica Applicata, Vol. 32, 691–700, 2002.
- [24] KOYLU U.O., FAETH G.M., *Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times*, Combustion and flame, Vol. 89, 140–156, 1992.
- [25] KOYLU U.O., FAETH G.M., *Optical properties of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times*, Journal of Heat Transfer, Vol. 116, 152–159, 1994.
- [26] KOYLU U.O., FAETH G.M., FARIAS T.L., CARVALHO M.G., *Fractal and projected structure properties of soot aggregates*, Combustion and Flame, Vol. 100, 621–633, 1994.
- [27] KAZAKOV A., FRENKLACH M., *Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation: implementation with the method of moments and application to high-pressure laminar premixed flames*, Combustion and Flame, Vol. 114, 484–501, 1998.
- [28] FARIAS T.L., CARVALHO M.G., KOYLU U.O., FAETH G.M., *Computational evaluation of approximate Rayleigh–Debye–Gans Fractal-Aggregate theory for the absorption and scattering properties of soot*, Journal of Heat Transfer, Vol. 117, 152–159, 1995.
- [29] FARIAS T.L., KOYLU U.O., CARVALHO M.G., *Range of validity of the Rayleigh–Debye–Gans theory for optics of fractal aggregates*, Applied Optics, Vol. 35, 1996.
- [30] FARIAS T.L., *Evaluation of Light Scattering Theories for Fractal Aggregates*, [w:] Instituto Superior Tecnico, Vol. Ph.D. Thesis, Lisbon: Universidade Tecnica de Lisboa, 165, 1997.
- [31] JONES A.R., *Electromagnetic Wave Scattering by Assemblies of Particles in the Rayleigh Approximation*, Proc. Roy. Soc. London., Vol. 366, 111–127, 1979.
- [32] JONES A.R., *Scattering Efficiency Factors for Agglomerates of Small Spheres*, Phys. D: Appl. Phys., Vol. 12, 1661–1672, 1979.
- [33] KUMAR S., TIEN C.L., *Effective Diameter of Agglomerates for Radiative Extinction and Scattering*, Combust. Sci. Tech, Vol. 66, 199–216, 1989.
- [34] KU J.C., *Correction for the Extinction Efficiency Factors Given in the Jones Solution for Electromagnetic Scattering by Agglomerates of Small Spheres*, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 24, 71–75, 1991.
- [35] OUF F.X., COPPALLE A., VENDEL J., WEILL M.E., YON J., *Experimental determination of soot refractive index in the infrared*, CFA 2005 – 21^{ème} congrès français sur les aérosols, Paris, 2005.
- [36] OUF F.X., *Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie*, Rouen, 2006.
- [37] MACKOWSKI D.W., *SCSMFO.FOR: Calculation of the Scattering Properties for a Cluster of Spheres*, User guide accompanying the SCSMFO.FOR code, 1999.
- [38] MACKOWSKI D.W., MISHCHENKO M.I., *Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres*, J. Opt. Soc. Am. A., Vol. 13, 2266–2278, 1996.
- [39] MISHCHENKO M.I., *Electromagnetic scattering by nonspherical particles: A tutorial review*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, Vol. 110, 808–832, 2009.

- [40] MISHCHENKO M.J., TRAVIS L.D., *Capabilities and limitations of a current Fortran implementation of the T-Matrix method for randomly oriented, rotationally oriented symmetric scatterers*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, Vol. 60, 309–324, 1998.
- [41] MISHCHENKO M.I., TRAVIS L.D., MACKOWSKI D.W., *T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: a review*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 55, 535–575, 1996.
- [42] PIOTROWSKI J., *Podstawy metrologii*, Warszawa, PWN, 1977.
- [43] PIOTROWSKI J., *Teoria pomiarów. Pomiar w fizyce i technice*, Warszawa, PWN, 1986.
- [44] JONES A.R., *Light scattering for particle characterization*, Progr. Energy Combust. Sci., Vol. 25, 1–53, 1992.
- [45] PISKOREK A., *Równania całkowe. Elementy teorii i zastosowania*, Warszawa, WNT, 1997.
- [46] MROCZKA J., SZCZUCZYŃSKI D.K., *Improved regularized solution of the inverse problem in turbidimetric measurements*, Applied Optics, Vol. 49, 4591–4603, 2010.
- [47] MROCZKA J., SZCZUCZYŃSKI D.K., *Inverse problems formulated in terms of first-kind Fredholm integral equations in indirect measurements*, Metrology and Measurement Systems, Vol. 16, 333–357, 2009.
- [48] MROCZKA J., *Method of moments in light scattering data inversion in the particle size distribution function*, Optics Communications, Vol. 99, 147–151, 1993.
- [49] BJORCK A., *Numerical methods for least squares problems*, Philadelphia, Society for Industrial and Applied Mathematics, 1996.
- [50] SOPRA.S.A., *Optical Data from Sopra S.A. Refractive Indexes Database*, <http://www.sopra-sa.com>, January 2010.
- [51] DRAINE B.T., FLATAU P. J., *User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.1*, <http://arxiv.org/abs/1002.1505>, 2010.
- [52] DRAINE B.T., FLATAU P.J., *Discrete dipole approximation for scattering calculations*, J. Opt. Soc. Am. A., Vol. 11, 1491–1499, 1994, 2010.

METROLOGICAL ASPECTS OF THE FRACTAL AGGREGATES MODEL FOR DISPERSE PHASE CHARACTERIZATION IN LIGHT SCATTERING ANALYSIS OF PARTICULATE SYSTEMS

The study presents selected aspects of the fractal aggregates model for description of disperse phase in particulate systems when light scattering methods of measurements are used. After the introduction concerning typical issues related to various non-optical measurement methods currently and widely used, important advantages of the optical methods are presented. Particularly, for aggregates of micro- and nanoparticles, optical methods based on the fractal model are evaluated. In the following part of the paper diffusion limited aggregation (DLA) process and mathematical model for description of aggregates are presented. Moreover, light scattering theories (Rayleigh–Gans–Debye theory, RGD-FA, Lorenz–Mie and T-Matrix theories) and methods for their practical application are also discussed. In the section devoted to nephelometry and turbidity analysis, the most important issues encountered during experimental work are outlined. Furthermore, authors present numerical algorithms for estimation of fractal parameters of aggregates with the use of scattering diagrams from nephelometry. Authors show also influence of the fractal parameters (especially fractal dimension and radius of gyration) on the electromagnetic characteristics of both turbidity and nephelometry analysis. In the summary advantages of the fractal model for description of disperse phase in particulate systems are pointed out. Authors strongly emphasise necessity of the further work whose main goal is a complex inverse model of the analyzed phenomena and full characteristics of the wide spectrum of various chemical compounds.

Mateusz KOTARSKI*

Janusz SMULKO*

DETEKCJA GAZÓW ZA POMOCĄ ZJAWISK FLUKTUACYJNYCH W REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKACH GAZÓW

Opracowanie przedstawia problemy wykrywania gazów oraz substancji zapachowych, realizowanych za pomocą układów z czujnikami gazów. Opisano zasady działania tych czujników oraz stosowane układy detekcji. Przedstawiono metodę wykrywania gazów za pomocą analizy zjawisk fluktuacyjnych obserwowanych w rezystancyjnych czujnikach gazów. Proponowaną metodę zastosowano, wykorzystując czujniki dostępne na rynku oraz konstrukcje prototypowe. Szczegółowo opisano problemy metrologiczne dotyczące skuteczności detekcji wybranych gazów toksycznych oraz substancji zapachowych, uwzględniając rozrzut parametrów zastosowanych czujników oraz czas pomiaru niezbędny do poprawnej detekcji.

1. WPROWADZENIE

Zmysł węchu jest bardzo istotnym źródłem bodźców środowiskowych odbieranych przez człowieka i decydujących często o jego zachowaniu oraz bezpieczeństwie. Dlatego warto, aby bodźce zapachowe były oceniane za pomocą odpowiedniego przyrządu pomiarowego. Taka potrzeba występuje szczególnie podczas oceny jakości produktów żywnościowych, w procesach ich przetwarzania oraz podczas oceny składu atmosfery otaczającej ludzi. Ponadto, ze względu na działalność gospodarczą człowieka, zachodzi konieczność wykrywania wielu gazów niebezpiecznych (np. amoniak, siarkowodór), często nawet niewykrywanych zmysłem węchu (np. tlenek węgla, metan). Potrzeby detekcji tych substancji są główną przyczyną prowadzenia wielu badań dotyczących budowy czujników gazów oraz metod pomiarów i przetwarzania sygnałów rejestrowanych za pomocą tych czujników.

Już od lat 80. ubiegłego wieku pojawiły się liczne próby budowy urządzeń elektronicznych, które będą mogły spełniać funkcje urządzenia rejestrującego i wykrywa-

* Katedra Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych, Politechnika Gdańska.

jącego obecność przynajmniej kilku, popularnie występujących substancji zapachowych, w tym niektórych gazów toksycznych, powszechnie stosowanych w przemyśle [1–5]. Obecnie na rynku są dostępne urządzenia wykorzystujące różne typy czujników gazów i realizujące funkcje detekcji zapachów emitowanych przez produkty żywnościowe. Podobnie prototypowe urządzenia oceniają nawet jakość atmosfery panującej na stacji kosmicznej lub są wykorzystywane w diagnozowaniu chorób [5, 6]. Niestety, wspomniane urządzenia są jeszcze często zbyt drogie i energochłonne. Ponadto charakteryzują się ograniczoną czułością oraz selektywnością wykrywanych gazów. Natomiast inne, znane powszechnie rozwiązania, stosowane do identyfikacji substancji chemicznych (np. spektroskopia Ramana, chromatografia gazowa) są znacznie bardziej precyzyjne niż wcześniej opisane, ale wymagają bardzo drogiej i dużej objętościowo aparatury [7, 8]. Wynikają z tego możliwości poprawy parametrów detekcji, w szczególności jej czułości oraz selektywności; są wiodącą przyczyną poszukiwania nowych metod pomiarowych i ulepszonych konstrukcji czujników gazów.

Istnieje znaczący rynek na tanie urządzenia, które umożliwiają ocenianie jakości lub składu otaczającej człowieka atmosfery (np. w systemach klimatyzacji, w otoczeniu źródeł emisji nieprzyjemnych zapachów, podczas aromaterapii). Ze względu na miniaturyzację elementów elektronicznych oraz proponowanie nowszych konstrukcji czujników gazów obserwuje się istotny postęp w przygotowaniu takich urządzeń. Jednak nadal, aby uzyskać lepszą selektywność detekcji, należy stosować wiele czujników, co zwiększa koszty urządzenia oraz jego zapotrzebowanie na energię. Stąd ciągle są proponowane nowe techniki pomiarowe, które umożliwiają za pomocą niedużych kosztów poprawić istotnie czułość oraz selektywność stosowanych czujników gazowych. Taką propozycją jest metoda wykrywająca gazy i substancje zapachowe za pomocą pomiarów i analizy zjawisk losowych w rezystancyjnych czujnikach gazów. Metoda została zaproponowana już kilka lat temu i jest obecnie intensywnie rozwijana [9–12]. Główna część pracy opisuje problemy metrologiczne stosowania proponowanej metody w praktyce, z zastosowaniem czujników gazów dostępnych na rynku oraz konstrukcji prototypowych.

1.1. GAZY I SUBSTANCJE ZAPACHOWE

Wyróżnia się kilka grup substancji chemicznych, które są wykrywane przez zmysł węchu ssaków. Takie substancje są zwykle zbudowane ze względnie małych cząstek – dipoli, które mogą być przenoszone przez powietrze i docierać do komórek węchowych. Przykładowe substancje zapachowe mają często bardzo zbliżoną budowę, a jednocześnie powodują zupełnie różne odczucia zapachowe.

Mimo wielu badań, nie określono jednoznacznych związków między budową chemiczną lub kształtem cząstek zapachu a wrażeniami zapachowymi, jakie wytwarzają. Wiadomo, że podobne związki wywołują bardzo różne wrażenia zapachowe, decydujące często o zachowaniu się człowieka (tab. 1) [13]. Jednocześnie

cząstki o bardzo różnym kształcie mogą powodować bardzo zbliżone wrażenia zapachowe.

Dodatkowo wrażenia zapachowe dla różnych substancji podczas ich zmieszania nie są sumą wrażeń na poszczególne składniki. W przypadku niektórych substancji (np. piżma) ich nieprzyjemny zapach po zmieszaniu z innymi składnikami (np. alkoholem) daje zupełnie odmienne odczucia zapachowe.

Istnieje wiele gazów, które występują w działalności gospodarczej człowieka i powinny być wykrywane przez zmysł węchu człowieka, który potrafi wykrywać występowanie gazów toksycznych, nawet przy ich bardzo małych stężeniach. o takich gazów należy np. siarkowodór i amoniak, występujące powszechnie w przemyśle.

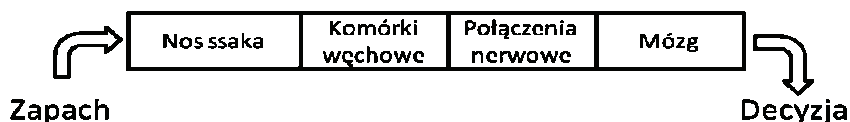
Tabela 1. Wybrane substancje zapachowe firmy Aldrich, klasyfikowane do różnych grup zapachów [13]
Table 1. Selected odours offered by Aldrich company and classified to different odours groups [13]

Wiśnia	Śliwka	Morela	Cebula, czosnek
aldehyd perylowy	antranilan butylu	benzofenon	alliloliol
alkohol benzylowy	butanian benzylu	butanian allilu	benzenotiol
benzoesan etylu	cynamonian etylu	butanian benzylu	propylotiol
butanofenon	heptanian etylu	fenylooctan etylu	tiooctan etylu
fenylooctan etylu	mrówczan butylu	geraniol	tiopropionian allilu
octan benzylu	mrówczan heptylu	heptanian allilu	sulfid dibutyłowy
piperonal	octan benzylu	oktanian etylu	trisulfid dimetyłowy

1.2. ZMYŚL WĘCHU U SSAKÓW

Zmysł węchu u ssaków funkcjonuje na skutek wdychania do nosa powietrza, w którym znajdują się minimalne lub większe od minimalnych stężenia związków zapachowych lub gazów pobudzających komórki zapachowe w nosie. Za pomocą połączeń nerwowych przekazywane są od komórek węchowych do mózgu impulsy, które po przetworzeniu dają odczucia zapachowe (rys. 1). Wrażenia zapachowe są cechą osobniczą, zależną także od stężenia wdychanej substancji. Proces wdychania powietrza pozwala zwiększyć stężenie substancji docierających do komórek zapachowych i dzięki temu wzmocnić wrażenia zapachowe.

Zmysł węchu działa podobnie jak funkcja logiczna, która wykrywa obecność zapachu przy stężeniach powyżej pewnego progu czułości, charakterystycznego dla danej substancji, a następnie szybko się nasycy przy jego wyższych stężeniach. Próg czułości dla poszczególnych substancji (tab. 2) zmienia się od pojedynczych mg/ml do ułamków pg/ml. Dostępne obecnie metody analityczne pozwalają wykrywać stężenia rzędu ng/ml. Jedynie rozwiązania wykorzystujące zjawisko fluorescencji cechują niższe progi wykrywania, ale tylko przy zachowaniu bardzo dużej selektywności wykrywanych substancji [18].



Rys. 1. Zmysł węchu ssaka – schemat blokowy
 Fig. 1. Sense of smell in mammals – a block diagram

Tabela 2. Steżenie wykrywania zmysłem węchu wybranych zapachów [1]
 Table 2. Detection thresholds for the selected odorants [1]

Substancja zapachowa	Próg wykrywania
Eter	5,8 mg/ml
Benzaldehyd	3,0 µg/ml
Kwas masłowy	9,0 µg/ml
C ₁₀ H ₁₆ O (owoce cytrusowe)	3,0 ng/ml
Piżmo	0,8 pg/ml

2. CHARAKTERYSTYKA CZUJNIKÓW GAZÓW

Obecnie na rynku występuje kilka różnych typów czujników stosowanych do wykrywania gazów i ich mieszanin [15, 16]. Dostępne czujniki wykorzystują jedno z kilku zjawisk fizycznych, prowadzących do zmiany łatwej do pomiaru wielkości charakteryzującej czujnik (prądu, częstotliwości drgań, rezystancji stałoprądowej), której wartości ulegają zmianie pod wpływem atmosfery otaczającej czujnik. Wśród dostępnych czujników można wyróżnić:

- czujniki rezystancyjne (TGS – Taguchi Gas Sensors),
- mikrowagi kwarcowe z aktywną chemicznie powierzchnią,
- czujniki z akustyczną falą powierzchniową,
- polimery przewodzące,
- tranzystory polowe,
- czujniki elektrolityczne.

Z podanych rodzajów czujników gazów najbardziej popularne obecnie na rynku są czujniki rezystancyjne, zaproponowane już w latach 70. ubiegłego wieku [17]. Te czujniki wykorzystują właściwości porowatych struktur tlenków (np. SnO₂, WO₃, TiO₂, Si), które podgrzane do temperatury kilkuset °C zmieniają swoją rezystancję pod wpływem składu atmosfery otaczającej czujnik.

Czujniki gazów wykorzystujące mikrowagę kwarcową to typowe rezonatory kwarcowe w kształcie cylindra o dużych powierzchniach bocznych i relatywnie małej wysokości. Powierzchnie boczne czujnika są pokryte warstwą aktywną. Częstotliwość drgań rezonatora zmniejsza się, gdy w atmosferze otaczającej czujnik występuje gaz,

którego cząsteczki są przechwytywane przez warstwę aktywną i zwiększają masę rezonatora.

Czujniki z akustyczną falą powierzchniową wykorzystują zjawisko zmiany prędkości akustycznej fali powierzchniowej pod wpływem zewnętrznych czynników. Gdy powierzchnia czujnika jest pokryta odpowiednią warstwą aktywną, wówczas obecność wykrywanego gazu zmienia tę prędkość. Zwykle dokonuje się pomiarów częstotliwości drgań układu, w którym w pętli sprzężenia zwrotnego występuje czujnik. Wartość tej częstotliwości zależy od prędkości akustycznej fali powierzchniowej.

Czujniki gazów wykonane z polimerów przewodzących działają na podobnej zasadzie jak czujniki TGS. Pod wpływem zmian w atmosferze otaczającej czujnik zmieniają się właściwości przewodnictwa czujnika. Dlatego, mierząc jego rezystancję, można wykrywać obecność różnych gazów (np. NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S) [20]. Zmiany przewodnictwa pod wpływem zewnętrznej atmosfery można kształtować, stosując różny sposób domieszkowania przewodzących polimerów. Ten typ czujników jest bardzo atrakcyjny dla wielu zastosowań ze względu na brak konieczności podgrzewania czujnika i pracę w temperaturze pokojowej oraz małe koszty przygotowania czujników [22]. Wadą tych czujników jest zwykle duża czułość na wilgotność oraz ich ograniczona trwałość. Jednocześnie zaletą pracy w temperaturze pokojowej, bez potrzeby podgrzewania i wydatkowania energii, ogranicza zastosowania przemysłowe tych czujników, gdy pomiary dotyczą składu gorących gazów (np. skład spalin wylotowych z silnika samochodowego). Podane właściwości powodują, że obecnie buduje się już całe matryce czujników z polimerów przewodzących, stanowiących główny element nosa elektronicznego.

Wpływ otaczającej atmosfery na właściwości tranzystorów polowych dostrzeżono już w latach 70. XX wieku [29]. Stwierdzono, że w tranzystorach polowych z bramką pokrytą warstwą palladu występuje efekt polowy zależny od stężenia wodoru w otaczającej tranzystor atmosferze. Wodór absorbowany na powierzchni metalu dyfunduje do jego głębszych warstw i zmienia rozkład pola w kanale tranzystora oraz liczbę nośników. Dzięki temu zjawisku zmienia się wartość napięcia progowego tranzystora. Obecnie są już opracowane tego typu czujniki, stosowane do wykrywania amoniaku, siarkowodoru i etanolu. Zaletą takich elementów jest możliwość wytwarzania w znanej technologii czujników wraz z układem pomiarowym. Ponadto te czujniki nie wymagają pracy w podwyższonej temperaturze, co ogranicza zużycie energii całego układu, ale jednocześnie ogranicza zastosowania do identyfikacji gazów w temperaturze bliskiej pokojowej.

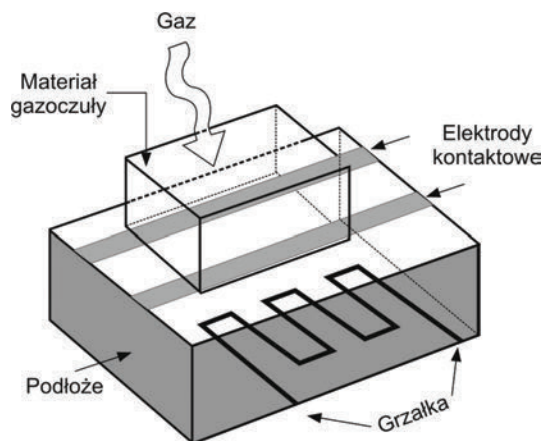
Czujniki elektrolityczne są powszechnie stosowaną grupą czujników gazów, wykrywającą wiele różnych substancji [23]. Czujniki mierzą zwykle prąd, jaki płynie w wyniku reakcji utleniania lub redukcji na jednej z elektrod czujnika. Jako elektrolit stosowany jest kwas, chociaż są rozwijane czujniki na bazie elektrolitów stałych, mogących pracować w temperaturach nawet kilkuset °C [24].

Opisane typy czujników gazów dostępnych na rynku mają wiele ograniczeń. Do najistotniejszych należy zaliczyć ograniczoną selektywność i czułość. W literaturze

zaproponowano kilka metod, za pomocą których można zwiększyć skuteczność detekcji gazów (np. modulacja temperatury pracy czujnika [25]). Jedną z propozycji polega na wykorzystaniu zjawisk losowych, zachodzących w czujnikach jako źródłach informacji o otaczającej czujnik atmosferze. Wyznaczając funkcję gęstości widmowej mocy obserwowanych fluktuacji lub ich wybrane parametry statystyczne można uzyskać więcej danych niezbędnych do przeprowadzenia skutecznej detekcji. Takie możliwości istnieją w przypadku kilku typów czujników (np. fluktuacje rezystancji w czujnikach TGS oraz polimerowych, fluktuacje drgań mikrowagi kwarcowej, zjawiska fluktuacyjne w tranzystorach polowych), ale szerzej zostały przebadane tylko dla czujników rezystancyjnych TGS. Stąd w pracy zostaną szczegółowo przedstawione możliwości wykorzystania tych zjawisk w czujnikach TGS do poprawy detekcji wykrywanych gazów, zarówno w zakresie poprawy czułości, jak i selektywności.

2.1. PARAMETRY REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZÓW

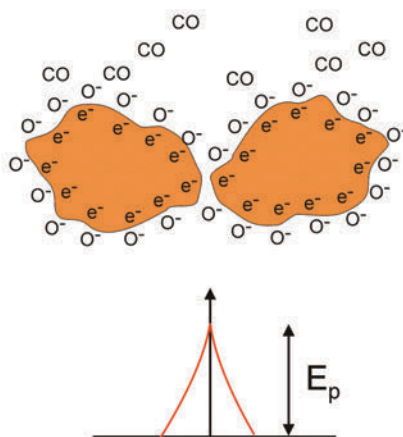
Zasadę działania rezystancyjnego czujnika gazów przedstawiono na rysunku 2. Czujnik składa się z warstwy materiału gazoczułego, umieszczonego między dwiema elektrodami kontaktowymi na podłożu zwykle ceramicznym dostosowanym do pracy w wysokiej temperaturze. Materiał gazoczuły jest podgrzewany za pomocą niewielkiej grzałki umieszczonej od drugiej strony podłoża.



Rys. 2. Zasada działania rezystancyjnego czujnika gazów
Fig. 2. Principle of resistance gas sensor working

Materiał gazoczuły jest substancją składającą się z wielu ziaren (rys. 3), między którymi występuje bariera potencjału o energii E_p . Wartość E_p determinuje zaciskową rezystancję stałoprądową czujnika. Na powierzchni ziaren w atmosferze powietrza następuje adsorpcja cząstek tlenu. W przypadku pojawienia się w otaczającej atmosfere

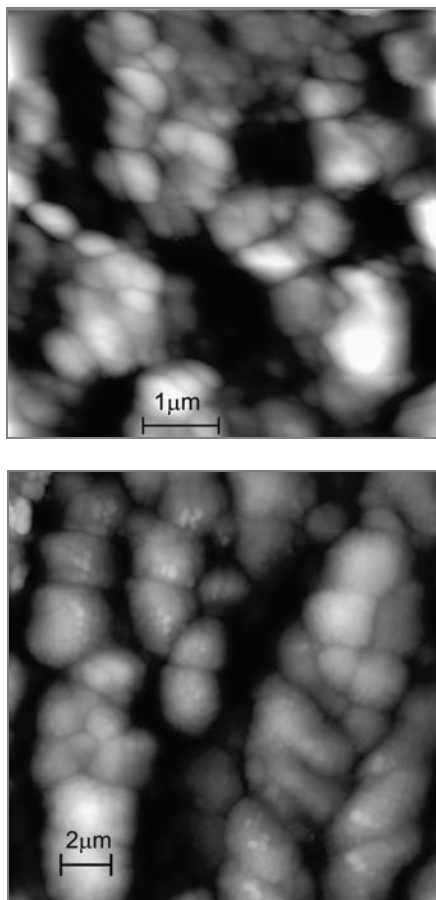
rze innego gazu następuje proces wypierania z powierzchni ziaren atomów tlenu. Część cząsteczek może wnikać do wnętrza materiału gazoczułego w wyniku procesu dyfuzji. Występowanie tego procesu zależy istotnie od wielkości cząstek gazu i może doprowadzić do zużycia czujnika z powodu braku możliwości usunięcia cząsteczek gazu, które trwale wniknęły w strukturę czujnika. W wielu przypadkach, prostą, ale często skuteczną procedurę podgrzania dla regeneracji czujnika (oczyszczenia porowatej struktury) stosuje się do temperatury nieco wyższej niż jego temperatura pracy.



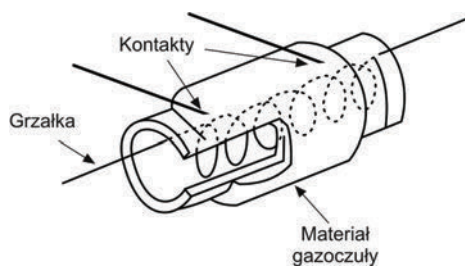
Rys. 3. Ilustracja bariery potencjału między ziarnami czujnika gazowego
Fig. 3. Potential barrier between grains of the gas sensor

Obecnie sprzedawane czujniki TGS są wytwarzane z pasty o ziarnach różnej wielkości, dochodzących do kilkuset nm. Taki czujnik charakteryzuje się niewielką selektywnością. Jego rezystancja stałoprądowa zmienia się pod wpływem obecności różnych gazów w otaczającej atmosferze. Wzrost czułości na wybrane gazy odbywa się przez zmianę temperatury warstwy gazoczułej lub przez substancje domieszkujące tę warstwę. Innym rozwiązaniem poprawiającym jego czułość jest zastosowanie materiału gazoczułego o większej powierzchni aktywnej (rys. 4) [26]. Większą powierzchnię aktywną materiału gazoczułego uzyskuje się przez stworzenie warstwy z mniejszych ziaren (np. jednorodnych nanocząstek o średnicy rzędu pojedynczych nm [27]) lub przez pełniejsze wypełnienie wytworzonej warstwy, na co pozwala zastosowanie odpowiednich warstw gazoczułych.

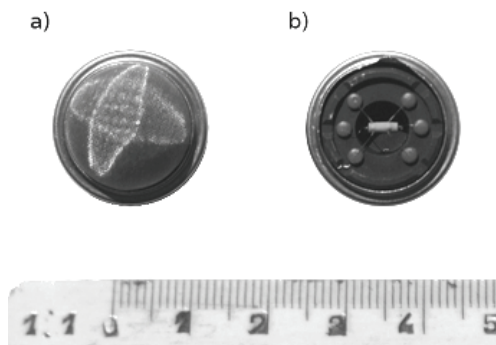
Czujniki dostępne na rynku są wykonywane w nieco odmienny sposób niż na rysunku 2, ilustrującym zasadę jego działania. Ze względu na konieczność ograniczania energii dostarczanej do podgrzania warstwy gazoczułej czujnik buduje się w formie rurki, w której wnętrzu umieszczono grzałkę (rys. 5). Czujniki oferowane na rynku są zamykane w metalowej obudowie, ograniczającej wnikanie pyłów oraz zapewniającej mniejsze turbulencje przepływu wokół warstwy gazoczułej (rys. 6).



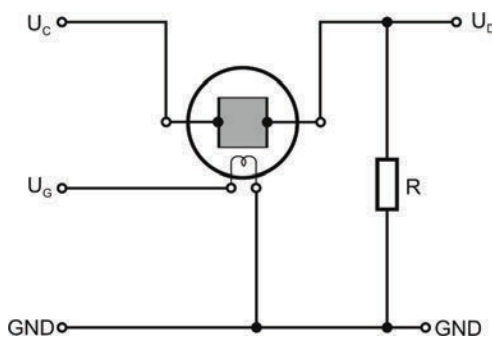
Rys. 4. Zdjęcie mikroskopem sił atomowych struktury warstwy gazoczułej: czujnika TGS 825 (góra), warstwy TiO_2 otrzymanej techniką napyłania magnetroneowego (dół) [26]
 Fig. 4. Structure of the gas sensitive layer taken by atomic force microscope for: sensor TGS 825 (top), TiO_2 gas sensitive layer produced by DC magnetic sputtering (bottom) [26]



Rys. 5. Budowa rezystancyjnego czujnika gazów firmy Figaro
 Fig. 5. Structure of resistance gas sensor produced by Figaro company



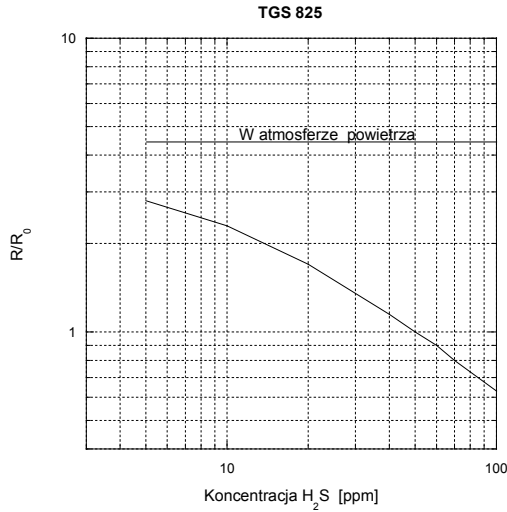
Rys. 6. Czujnik gazów: a) w obudowie metalowej, b) z widoczną warstwą gazoczułą
 Fig. 6. Gas sensor: a) in a metallic encasement, b) with visible gas sensitive layer



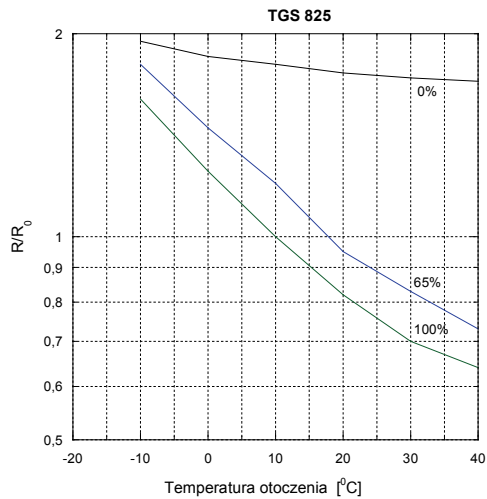
Rys. 7. Układ pracy rezystancyjnego czujnika gazów
 Fig. 7. Polarization circuit of resistance gas sensor

Rezystancja stałoprądowa czujnika gazów zależy od grubości warstwy gazoczułej oraz jej porowatości. Oba czynniki są trudne do kontroli podczas wytwarzania czujników. Stąd, produkty dostępne na rynku charakteryzują się dużym rozrzutem wartości rezystancji stałoprądowej, typowo między kilkanaście a kilkaset $k\Omega$, gdy czujnik znajduje się w atmosferze syntetycznego powietrza. Podane wartości umożliwiają polaryzację czujnika napięciem $U_c = 5\text{ V}$, typowym dla układów cyfrowych, i pracę w prostym układzie detekcji jako dzielnik napięciowy z rezystancją R o wartościach jak rezystancja stałoprądowa czujnika w atmosferze powietrza (rys. 7). Jako napięcie grzania U_G stosuje się także napięcie 5 V , które jest zwykle dostępne w układzie detekcji. Prąd pobierany przez układ grzania czujnika zależy od jego typu i nie przekracza zwykle 200 mA . Przy bardziej wydajnych energetycznie konstrukcjach czujniki pobierają prąd grzania rzędu kilkudziesięciu mA przy podobnej czułości – zmianie rezystancji czujnika w atmosferze o zadanej koncentracji wykrywanego gazu. Przykładową charakterystykę zmian rezystancji czujnika przy zmianie składu otaczającej atmosfery przedstawiono na rysunku 8. Czujniki rezystancyjne zmieniają istotnie

swoją rezystancję już przy gazach o koncentracji rzędu pojedynczych ppm, co pozwala stosować w praktyce proste układy detekcji niebezpiecznych gazów.



Rys. 8. Zmiana rezystancji R czujnika gazów w atmosferze H_2S ;
 R_0 – rezystancja czujnika mierzona w atmosferze 50 ppm H_2
 Fig. 8. Change of gas sensor resistance R at atmosphere of H_2S ;
 R_0 – sensor resistance measured at 50 ppm of H_2



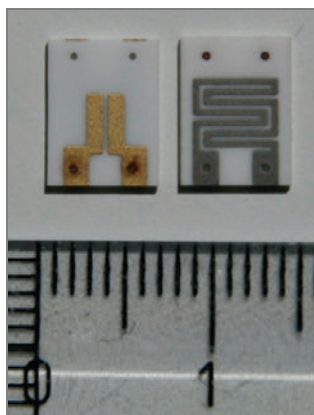
Rys. 9. Zmiana rezystancji R czujnika gazów przy różnej temperaturze otaczającej atmosfery oraz jej wilgotności; R_0 – rezystancja czujnika mierzona w atmosferze 50 ppm H_2
 Fig. 9. Change of gas sensor resistance R at different ambient temperature and humidity;
 R_0 – sensor resistance measured at 50 ppm of H_2

Rezystancyjne czujniki gazów charakteryzują się także czułością na zmiany wilgotności atmosfery wokół czujnika. Przykładowo, dla czujnika TGS 825, na rysunku 9 przedstawiono takie zmiany, które przekraczają 20% rezystancji czujnika przy możliwych skrajnych zmianach wilgotności powietrza w temperaturze pokojowej.

Trwałość prezentowanych czujników rezystancyjnych, stosowanych w różnych układach detekcji nie przekracza zwykle 2–3 lat. Po tym okresie należy czujnik wymienić. Ponadto obecność niektórych gazów może prowadzić do trwałego zanieczyszczenia czujnika i utraty funkcjonalności po znacznie krótszym okresie niż wcześniej podany.

2.2. PROTOTYPOWE KONSTRUKCJE REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZÓW

Duże zapotrzebowanie na czujniki gazów powoduje, że prowadzone są próby nad konstrukcją lepszych czujników przez zastosowanie innych warstw gazoczułych. Część takich badań prowadzi się przez nanoszenie na ceramice cienkiej warstwy gazoczułej o parametrach lepszych niż dotychczas stosowane (rys. 10). Istnieje kilka technik nanoszenia takich warstw [26, 27]. Bardzo cienka warstwa będzie charakteryzować się znacznie szybszym czasem reakcji na zmiany składu otaczającej czujnik atmosfery niż dotychczasowe konstrukcje. Ponadto wytworzenie czujnika z warstwy bardzo małych ziaren, rzędu pojedynczych nm, zapewni większą powierzchnię aktywną czujnika. Dzięki temu można obserwować większe zmiany jego rezystancji stałoprądowej. Można przypuszczać, że zmianom rezystancji będą towarzyszyły także większe niż dla dotychczasowych konstrukcji zmiany intensywności zjawisk fluktuacyjnych.



Rys. 10. Prototypowe konstrukcje czujników gazowych: układ złotych elektrod (lewa strona), między które napyla się warstwę gazoczułą oraz platynowy grzejnik (prawa strona) po drugiej stronie ceramicznego podłoża

Fig. 10. Prototype gas sensors: golden electrodes (left), where the gas sensitive layer is spattered and platinum heater (right) on the opposite side of the ceramic base

Wykonanie czujnika o grubości warstwy gazoczułej rzędu pojedynczych μm powoduje, że taki sensor ma bardzo dużą rezystancję, rzędu nawet setek $\text{M}\Omega$. Tak duża rezystancja ogranicza istotnie możliwości pomiarów zjawisk fluktuacyjnych ze względu na przenikanie do układu pomiarowego zakłóceń zewnętrznych. Jednocześnie, tak cienka warstwa gazoczuła ułatwia stosowanie różnych technik, takich jak modulacja temperatury lub naświetlanie, aby zwiększyć selektywność oraz czułość detekcji gazów za pomocą pojedynczego czujnika. Przykładowe wyniki pomiarów dla tego typu sensorów podano w literaturze [11, 27].

Warto dodać, że obecnie prototypowe konstrukcje czujników na bazie nanocząstek wybranych tlenków można przygotować bez posiadania specjalistycznej aparatury. W sieci Internet jest dostępnych sporo ofert handlowych firm sprzedających nanocząstki różnych substancji, w tym mających właściwości gazoczułe. Takie cząstki, nawet po rozcieńczeniu w wodzie, można nanosić pędzlem na powierzchnię przyszłego czujnika, wytwarzając odpowiednio grubą warstwę gazoczułą.

3. ZJAWISKA LOSOWE W REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKACH GAZÓW

Zjawiska losowe w rezystancyjnych czujnikach gazów są związane z fluktuacjami bariery potencjału między ziarnami warstwy gazoczułej w wyniku procesów adsorpcji cząsteczek gazów na powierzchni ziaren oraz dyfuzją cząsteczek do warstwy gazoczułej. Te procesy prowadzą do powstania w zakresie małych częstotliwości składowej typu $1/f$ fluktuacji rezystancji czujnika. Gdy przez czujnik przepływa stały prąd, wówczas na zaciskach czujnika obserwuje się składową fluktuacyjną napięcia oraz składową stałą, wynikającą z przepływu prądu polaryzacji. Intensywność składowej fluktuacyjnej oraz jej widmo stanowią dodatkową informację, którą można wykorzystać do detekcji gazów w otoczeniu czujnika.

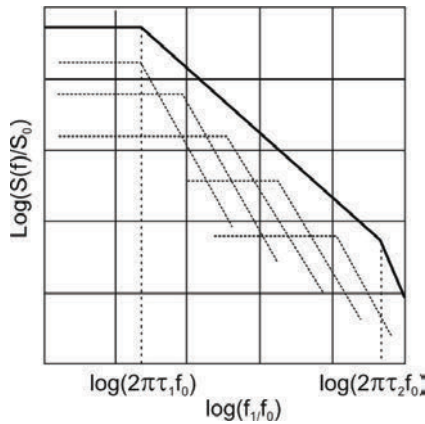
Obserwowane szумы typu $1/f$ w materiałach i elementach elektronicznych powstają w wyniku zachodzenia wielu pojedynczych procesów, związanych z przepływem ładunków (np. pułapkowanie, oddziaływanie z siecią krystaliczną), które są charakteryzowane przez stałe czasowe o różnych wartościach. Taki pojedynczy proces o stałej czasowej τ charakteryzuje się widmem $S(f)$, które jest stałe dla częstotliwości $f < 1/2\pi\tau$. Natomiast dla większych częstotliwości wartość $S(f)$ maleje jak $1/f^2$. Odpowiedni rozkład stałych czasowych zapewnia, po zsumowaniu energii od poszczególnych zdarzeń, widmo, którego gęstość widmowa mocy $S(f)$ zależy od częstotliwości jak $1/f$ (rys. 11). Istnieje wiele teorii wyjaśniających przyczyny powstawania rozkładu stałych czasowych tych zjawisk. W przypadku gdy zjawisko ma charakter objętościowy, to gęstość widmowa mocy fluktuacji

napięcia $S_U(f)$, prądu $S_I(f)$ lub rezystancji $S_R(f)$ na czujniku polaryzowanym stałym napięciem U lub stałym prądem I jest wyrażona formułą Hooge'a [29]:

$$\frac{S_U(f)}{U^2} = \frac{S_I(f)}{I^2} = \frac{S_R(f)}{R^2} = \frac{\alpha}{Nf^m} \quad (1)$$

gdzie N oznacza liczbę nośników ładunku biorącą udział w procesie przepływu prądu, R – rezystancję stałoprądową czujnika, f – częstotliwość, m – wykładnik bliski jedności dla badanych czujników, α – stałą Hooge'a zależną od rodzaju materiału oraz jego struktury. Wartość stałej α zależy od uporządkowania materii i może przyjmować wartości o kilka rzędów wielkości różne [30].

W przypadku czujników rezystancyjnych można przyjąć, że zjawisko szumu typu $1/f$ powstaje w objętości czujnika, a nie jest związane ze zjawiskiem pułpkowania nośników w pułapkach rozłożonych na powierzchni, jak w niektórych przyrządach półprzewodnikowych, np. tranzystorach MOS [31].



Rys. 11. Ilustracja powstawania szumów typu $1/f$ jako superpozycji szumów powstających podczas pojedynczych procesów pułpkowania nośników ładunków o stałych czasowych od τ_1 do τ_2

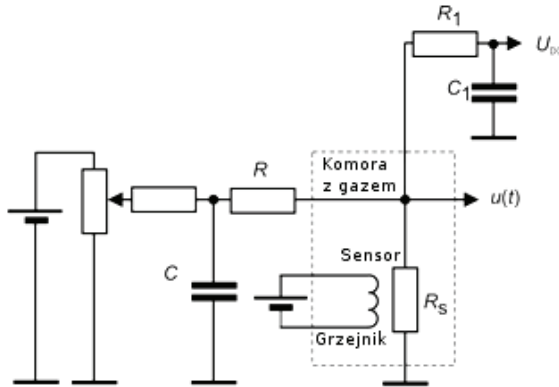
Fig. 11. Illustration of $1/f$ noise generation as a superposition of the single charge trapping events having time constants between τ_1 and τ_2

Obserwowana na zaciskach czujników składowa losowa jest szumem typu $1/f$, który dla badanych egzemplarzy dominuje w zakresie częstotliwości nawet do kilkunastu kHz [11, 28]. Gęstość widmowa mocy obserwowanych szumów zależy od częstotliwości $1/f^m$, gdzie wartość współczynnika m jest zwykle bliska jedności. W przypadku niektórych czujników obserwuje się szum dla $m = 1,5$, co odpowiada fluktuacjom powodowanym przez procesy dyfuzji w obszarze między elektrodami czujnika [32].

4. POMIARY ZJAWISK FLUKTUACYJNYCH

4.1. UKŁADY POMIAROWE

Komercyjnie stosowane rezystancyjne czujniki gazów mają, w atmosferze syntetycznego powietrza, rezystancję stałoprądową zwykle od kilku do kilkuset $k\Omega$. Dla takiego zakresu wartości rezystancji fluktuacje napięcia można obserwować na zaciskach czujnika polaryzowanego stałym napięciem, w układzie szeregowego połączenia z rezystancją o podobnej wartości (rys. 12). Napięcie polaryzacji czujnika nie powinno przekraczać kilku volt, aby nie powodować dodatkowego, trudnego do oceny, nagrzewania się warstwy gazoczułej. Czujnik o rezystancji R_S jest połączony szeregowo z rezystorem R o podobnej wartości rezystancji stałoprądowej do czujnika. Połączenie szeregowe obu rezystorów jest zasilane z baterii przez potencjometr oraz dodatkowy rezystor zabezpieczający układ przed przypadkowym zwarciem. Kondensator C w układzie tłumi ewentualne szумы baterii oraz zakłócenia indukowane na przewodach doprowadzających.



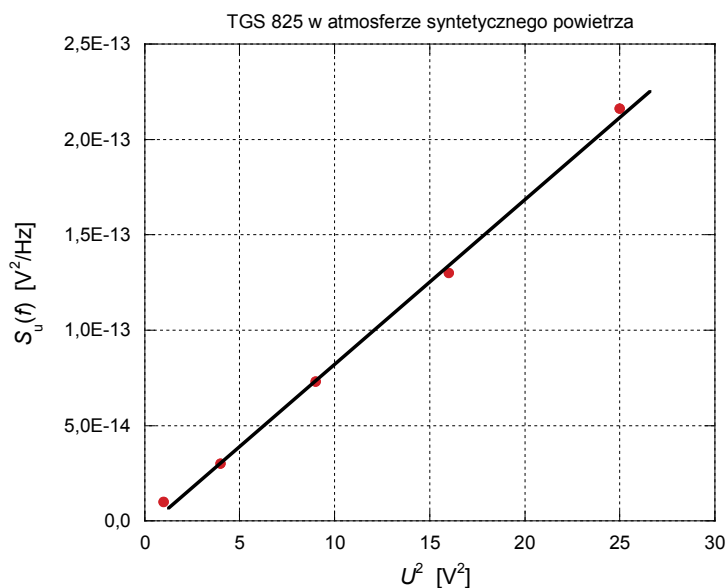
Rys. 12. Układ do pomiaru fluktuacji napięcia sensorów gazu R_S o rezystancji stałoprądowej rzędu setek $k\Omega$

Fig. 12. Measurement setup for voltage fluctuations across the sensor R_S having DC resistance around hundreds of $k\Omega$

Fluktuacje napięcia $u(t)$ na zaciskach sensora są podawane na wejście napięciowego wzmacniacza niskoszumowego, a następnie próbkowane w celu dalszego przetwarzania. Jako wzmacniacz o niskim poziomie szumów własnych oraz wzmocnieniu do 1000 V/V w zakresie częstotliwości akustycznych można wykorzystać istniejące, uniwersalne konstrukcje (np. *Stanford low noise voltage preamplifier* SR560) lub przygotowany wzmacniacz na bazie niskoszumowego tranzystora FET (np. 2SK170) lub wzmacniacza operacyjnego. Obecnie koszt przygotowania takiego wzmacniacza

jest relatywnie niski i może wykorzystywać zasilanie z jednej baterii, jak układ polaryzacji czujnika gazów. Poziom wejściowych szumów własnych takiego wzmacniacza nie będzie przekraczał $5 \text{ nV/Hz}^{0.5}$ przy częstotliwości 1 kHz, co jest dostatecznie małą wartością przy pomiarach szumów rezystancyjnych czujników gazów.

Układ rezystancji R_1 i pojemności C_1 o stałej czasowej rzędu pojedynczych sekund zapewnia możliwość pomiaru składowej stałej napięcia na czujniku, bez wprowadzania do układu pomiarowego dodatkowych zakłóceń (wartość $R_1 \gg R_S$). Aby zminimalizować szumy w układzie polaryzacji czujnika należy zastosować metalizowany rezystor R o wartościach zbliżonych do wartości R_S . Wówczas szumy m.cz. tego rezystora będą znacząco mniejsze niż szumy czujnika.



Rys. 13. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia czujnika TGS 825 spolaryzowanego napięciem U w atmosferze syntetycznego powietrza przy częstotliwości $f=60$ Hz

Fig. 13. Power spectral density $S_u(f)$ of voltage fluctuations across the sensor TGS 825 polarized by DC voltage U at ambient atmosphere of synthetic air at frequency $f=60$ Hz

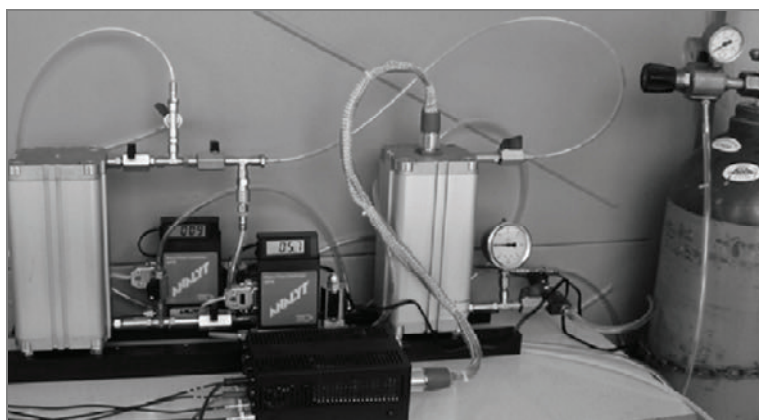
Zgodnie z (1), gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia mierzonych na zaciskach czujnika jest proporcjonalna do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U^2 (rys. 13). Eksperymentalne potwierdzenie takiej zależności dowodzi, że źródło obserwowanych szumów m.cz. jest związane ze wspomnianymi wcześniej fluktuacjami rezystancji, a nie z szumami własnymi systemu pomiarowego lub szumami szeregowo połączony rezystora R . Na przykład możemy spodziewać się fluktuacji napięcia o intensywności powyżej $10^{-14} \text{ V}^2/\text{Hz}$ przy częstotliwości $f=60$ Hz na zaciskach sensora gazów typu TGS spolaryzowanego napięciem $U=3$ V. Szczegółowe dane o po-

ziomie szumów m.cz. dla kilku wybranych typów rezystancyjnych czujników gazów dostępnych na rynku zebrano w tabeli 3. Można zauważyć, że mierzona gęstość widmowa mocy szumów m.cz. jest rzęd lub nawet dwa rzędy większa od szumów własnych układu pomiarowego, w zależności od zastosowanego przedwzmacniacza.

Tabela 3. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia dla różnych rezystancyjnych czujników gazów polaryzowanych napięciem $U = 1$ V przy częstotliwości $f = 60$ Hz oraz w różnej atmosferze
Table 3. Power spectral density $S_u(f)$ of voltage fluctuations across the resistance gas sensors polarized by DC voltage $U = 1$ V at frequency $f = 60$ Hz and at different ambient atmosphere

Typ czujnika	Atmosfera otoczenia	$S_u(f)$ [V^2/Hz]
TGS 2602 (NH ₃ , H ₂ S, C ₂ H ₅ -OH)	1,5 ppm H ₂ S	$4,0 \times 10^{-14}$
TGS 812 (propan, butan, CO)	syntetyczne powietrze	$6,0 \times 10^{-14}$
RS 286-636 (CO)	380 ppm H ₂	$5,0 \times 10^{-12}$
RS 286-648 (NO)	70 ppm Etanol	$3,3 \times 10^{-13}$
TGS 816 (gazy wybuchowe)	syntetyczne powietrze	$3,5 \times 10^{-14}$
TGS 823 (etanol, aceton)	syntetyczne powietrze	$5,0 \times 10^{-13}$
TGS 825 (H ₂ S)	syntetyczne powietrze	$1,0 \times 10^{-14}$

Pomiary laboratoryjne zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów mogą zostać przeprowadzone z użyciem precyzyjnej karty akwizycji danych (np. NI-PCI 4474 z 24-bitowym przetwornikiem A/C) lub za pomocą analizatora widma (np. SR760). Do pomiarów laboratoryjnych trzeba dysponować odpowiednim układem dystrybucji gazów, zapewniającym uzyskanie zadanej koncentracji gazu, którego wpływ na zjawiska losowe w czujniku jest badany. Taki układ pozwalający mieszać zadany gaz z powietrzem syntetycznym wraz z układem polaryzacji czujnika oraz przygotowanym wzmacniaczem napięciowym na bazie tranzystora FET przedstawiono na rysunku 14.

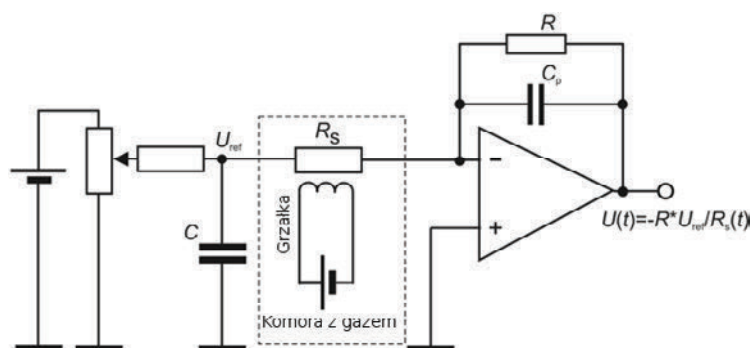


Rys. 14. System do pomiarów fluktuacji napięcia na zaciskach spolaryzowanego sensora gazów
Fig. 14. Measurement setup for recording voltage fluctuations observed across the polarized gas sensor

Przytoczone rozwiązanie laboratoryjne jest zbyt kosztowne dla przemysłowych zastosowań proponowanej metody identyfikacji gazów. Dlatego w pracy rozważono także możliwości zastosowania do detekcji gazów pomiarów fluktuacji napięcia za pomocą znacznie tańszego układu mikrokontrolera wyposażonego w także tanie przetworniki A/C oraz realizującego możliwie najprostsze przetwarzanie rejestrowanych próbek sygnału losowego. Taka realizacja może być zasilana bateryjnie, co ogranicza możliwość przenikania zakłóceń do układu pomiarowego. Obecnie powszechnie stosowane zasilacze impulsowe są na przykład często źródłem istotnych zakłóceń w układzie pomiarowym. Występujące wówczas zakłócenia są często tak intensywne, że nie ma praktycznych możliwości ich dostatecznej redukcji za pomocą odpowiedniego ekranowania i uziemienia układu.

W celu przeprowadzenia oceny skuteczności detekcji gazów za pomocą prototypowych czujników, których rezystancja sięga nawet setek $M\Omega$, został przygotowany dodatkowy układ przedstawiony na rysunku 15. Wyjściowy przebieg napięcia $u(t)$ zależy od fluktuacji rezystancji czujnika R_S , który jest polaryzowany stałym napięciem U_{ref} . Układ pomiarowy zapewnia stałe pasmo przenoszenia niezależnie od zmian rezystancji R_S pod wpływem zmian atmosfery otaczającej czujnik.

Rezystancja R umieszczona w pętli sprzężenia zwrotnego powinna być większa od rezystancji czujnika R_S , dzięki czemu można uzyskać w układzie wzmocnienie fluktuację rezystancji czujnika. Ta uwaga przy wartościach R_S rzędu setek $M\Omega$ oznacza, że zastosowany rezystor R powinien być rzędu pojedynczych $G\Omega$ oraz charakteryzować się niskim poziomem szumów własnych w zakresie m.cz. Dodatkowo tak duże rezystancje powodują, że przez spolaryzowany czujnik płynie bardzo mały prąd i wówczas zastosowany wzmacniacz operacyjny musi charakteryzować się bardzo małymi prądami wejściowymi. Ten warunek jest spełniony dla wzmacniaczy operacyjnych, które na wejściu mają tranzystory FET (np. OPA129).



Rys. 15. Układ do pomiarów fluktuacji napięcia w sensorach gazów o dużej wartości rezystancji stałoprądowej R_S , rzędu setek $M\Omega$

Fig. 15. Electronic circuit for measurements of voltage fluctuations across the prototype gas sensor with high DC resistance R_S of hundreds $M\Omega$

Tak duża wartość R jest możliwa do zastosowania w praktyce, ale powoduje, że równoległy układ rezystancji R oraz pojemności pasożytniczej C_p ogranicza pasmo zastosowanego wzmacniacza operacyjnego, nawet tylko do kilkudziesięciu Hz. Ponadto przy tak dużych rezystancjach do układu będą łatwiej przenikać zakłócenia zewnętrzne, co oznacza konieczność bardziej starannego wykonania uziemienia i jego ekranowania. Jednak mimo tych niedogodności, proponowany układ należy do nielicznych, które dają możliwość obserwacji fluktuacji czujnika o tak dużej rezystancji stałoprądowej, chociaż w bardzo małym paśmie częstotliwości. Do dalszego wzmocnienia badanych fluktuacji można zastosować na wyjściu układu z rysunku 15 niskoszumowy wzmacniacz napięciowy.

4.2. METODY ANALIZY ZJAWISK FLUKTUACYJNYCH

Sygnały losowe mogą być analizowane za pomocą parametrów lub funkcji statystycznych. W przypadku szumów typu $1/f$ można przyjąć, że w ograniczonym paśmie częstotliwości obserwowany sygnał jest sygnałem losowym stacjonarnym. Wówczas do oceny intensywności mierzonego sygnału $u(t)$ można stosować takie parametry, jak: wariancja σ_u^2 lub odchylenie standardowe σ_u mierzonych fluktuacji w zadanym paśmie. Ten najprostszy wskaźnik jest możliwy do wyznaczenia nawet w tanich układach pomiarowych. Wymaga jedynie prostych operacji przetwarzania, jak: próbkowanie, mnożenie i sumowanie wartości chwilowych sygnału $u(t)$ [33]:

$$\sigma_u^2 = \frac{E[u(t) - E[u(t)]]^2}{N - 1} \quad (2)$$

gdzie operator E oznacza uśrednianie. Od liczby próbek N , na podstawie których estymuje się wartość σ_u , zależy błąd losowy. Dla sygnału losowego, będącego szumem białym (o stałej gęstości widmowej mocy w funkcji częstotliwości), wartość błędu losowego maleje odwrotnie proporcjonalnie do pierwiastka z liczby próbek N , na podstawie której estymujemy σ_u . W pomiarach szumów typu $1/f$, aby uzyskać taką zależność stosuje się filtr wybielający, który tłumí zakres małych częstotliwości analizowanego sygnału w taki sposób, aby na wyjściu filtru uzyskać w badanym paśmie sygnał o stałej gęstości widmowej mocy [34].

Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ sygnału $u(t)$ jest wyznaczana w układach cyfrowych na podstawie algorytmu szybkiej transformaty Fouriera przez uśrednianie widm wyznaczanych dla kolejnych odcinków, w których próbkowano analizowany sygnał. Podana metoda jest nazywana metodą Welch. W przypadku stosowania okien różnych od prostokątnego, ze względu na tłumienie analizowanego sygnału, na końcach każdego przedziału stosuje się wyznaczanie widm na podstawie kolejnych ciągów próbek zachodzących na siebie o 10–30% czasu trwania [33]. Przy uśrednianiu wartości $S_u(f)$ po kolejnych widmach błąd losowy takiego estymatora zależy od liczby L uśrednianych widm jak $1/\sqrt{L}$. Stąd, aby uzyskać błąd losowy pomiaru na poziomie 10%, należy

wyznaczyć gęstość widmową mocy na podstawie 100 widm. Przyjmując, że każde widmo jest wyznaczane na przykład z 512 próbek sygnału próbkowanego z częstotliwością 10 kHz, to do wyznaczenia widma należy rejestrować sygnał przez nieco ponad 5 s.

Kolejnym parametrem charakteryzującym sygnały losowe jest gęstość prawdopodobieństwa przyjmowania wartości chwilowych sygnału. Dla szumów typu $1/f$ można przyjąć, że gęstość prawdopodobieństwa ma rozkład normalny, chociaż w wielu przypadkach obserwuje się składową szumów m.cz. o rozkładzie różnym od rozkładu normalnego [35]. Ta składowa może być związana z szumami wybuchowymi lub innymi zjawiskami zachodzącymi na powierzchni [36–39]. Intensywność składowej o rozkładzie różnym od rozkładu normalnego można charakteryzować za pomocą skośności i kurtozy, będącym odpowiednio trzecim i czwartym momentem centralnym rozkładu badanego sygnału $u(t)$. Skośność jest zdefiniowana równaniem:

$$\gamma_3 = \frac{1}{\sigma_u^3} E[(u(t) - E[u(t)])^3] \quad (3)$$

Wartość γ_3 jest równa zero dla składowej o rozkładzie normalnym. Skośność jest miarą asymetrii rozkładu analizowanego sygnału.

Kurtoza γ_4 jest miarą spłaszczenia rozkładu prawdopodobieństwa badanego sygnału i wynosi zero dla rozkładu normalnego:

$$\gamma_4 = \frac{1}{\sigma_u^4} E[(u(t) - E[u(t)])^4] - 3 \quad (4)$$

Dotychczasowe wyniki badań uzyskanych dla czujników gazów wskazują na występowanie składowej różnej od rozkładu normalnego w zakresie małych częstotliwości. Ta składowa jest bardziej intensywna i przesuwana się w zakres wyższych częstotliwości dla prototypowych czujników wykonanych z nanocząstek o mniejszej średnicy niż w przypadku czujników dostępnych na rynku [39, 40]. Do charakteryzowania składowej niegaussowskiej można wykorzystać funkcję bispektrum, która jest transformatą Fouriera kumulanty drugiego rzędu sygnału $u(t)$:

$$C_{3u}(\tau_1, \tau_2) = E[u(t)u(t + \tau_1)u(t + \tau_2)] \quad (5)$$

Podana funkcja zależy od dwóch zmiennych τ_1 , τ_2 , a po przeprowadzeniu dwuwymiarowej transformaty Fouriera staje się funkcją dwóch częstotliwości f_1 , f_2 i nazywana jest bispektrum [41]:

$$B_{3u}(f_1, f_2) = \sum_{\tau_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\tau_2=-\infty}^{\infty} C_{3u}(\tau_1, \tau_2) \exp(-j2\pi(f_1\tau_1 + f_2\tau_2)) \quad (6)$$

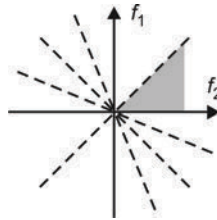
Inny sposób przedstawienia definicji funkcji bispektrum za pomocą transformat Fouriera $U(f_1)$, $U(f_2)$ sygnału $u(t)$ wyraża zależność:

$$B_{3u}(f_1, f_2) = U(f_1)U(f_2)U^*(f_1 + f_2) \quad (7)$$

gdzie $*$ oznacza funkcję zespoloną, sprzężoną do funkcji $U(f_1 + f_2)$. Podana zależność przewiduje wystąpienie w funkcji $B_{3u}(f_1, f_2)$ komponentu $U^*(f_1 + f_2)$ oraz zachowania informacji o zależnościach fazowych sygnału, w przeciwieństwie do funkcji gęstości widmowej mocy $S_u(f)$.

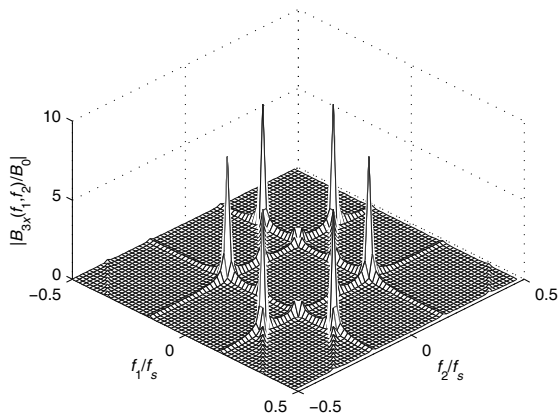
Bispektrum jest funkcją dwóch częstotliwości f_1, f_2 i umożliwia testowanie stacjonarności badanego sygnału losowego. Dla sygnału o rozkładzie normalnym funkcja $B_{3u}(f_1, f_2)$ przyjmuje stałe wartości lub jest równa zero. W przypadku gdy analizowany sygnał jest sumą sygnału losowego o rozkładzie normalnym oraz sygnału o rozkładzie różnym od normalnego, to funkcja bispektrum tego sygnału będzie stała dla składowej normalnej, co ułatwi wykrycie występowania składowej o rozkładzie różnym od normalnego.

Funkcja bispektrum ma wiele osi symetrii (rys. 16), gdy analizowany sygnał jest stacjonarny [42]. Występowanie osi symetrii wynika z możliwości zamiany miejscami zmiennych τ_1, τ_2 , w definicji (5) i odpowiadających im częstotliwości f_1, f_2 . Ta cecha bispektrum może być wykorzystana do oceny stacjonarności analizowanego sygnału. Brak jakiegokolwiek osi symetrii z przewidywanych według rysunku 16 oznacza niestacjonarność tego sygnału.



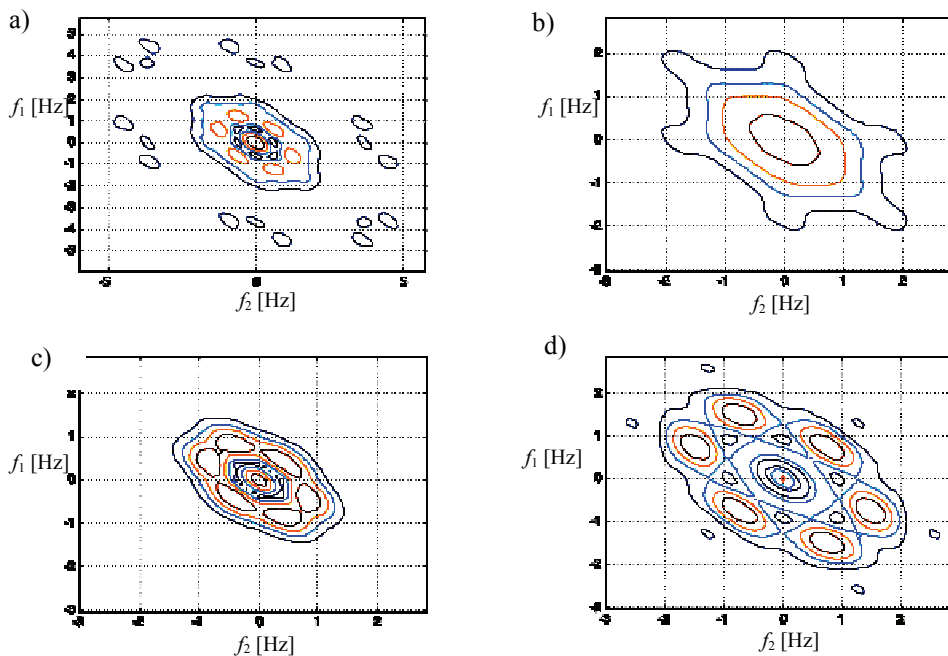
Rys. 16. Ilustracja osi symetrii funkcji bispektrum $B_{3u}(f_1, f_2)$; szary fragment płaszczyzny określa jednoznacznie zachowanie się bispektrum dla sygnałów losowych stacjonarnych
 Fig. 16. Symmetry axes of the bispectrum $B_{3u}(f_1, f_2)$; the gray part describes unambiguously the bispectrum for random stationary signals

Na rysunku 17 przedstawiono przebieg modułu funkcji bispektrum, uzyskany dla sygnału deterministycznego $x(t) = \sin(f_s t)$. Funkcję bispektrum wyznaczono za pomocą algorytmu szybkiej transformaty Fouriera oraz operacji uśredniania wyznaczonych widm, podobnie jak w przypadku metody Welch stosowanej do wyznaczania gęstości widmowej mocy. Podany sposób wykorzystuje dwuwymiarową dyskretną transformatę Fouriera, co może oznaczać stosunkowo długi czas obliczeń niezbędnych do wyznaczenia tej funkcji. Ponadto podczas wyznaczania funkcji bispektrum trzeba znacznie większej liczby próbek, by uzyskać porównywalny błąd losowy, jak np. podczas wyznaczania gęstości widmowej mocy [43]. To oznacza konieczność prowadzenia znacznie dłuższych pomiarów. Błąd losowy można ograniczyć, stosując podczas wyznaczania bispektrum operację filtracji, która ogranicza błąd losowy tej funkcji kosztem jej rozdzielczości w dziedzinie częstotliwości.



Rys. 17. Przebieg unormowanego modułu funkcji bispektrum dla sygnału $x(t) = \sin(f_s t)$; f_s – częstotliwość próbkowania

Fig. 17. Module of the bispectrum function for the signal $x(t) = \sin(f_s t)$; f_s – sampling frequency



Rys. 18. Przekroje modułu funkcji bispektrum dla шумów rezystancyjnego czujnika gazów obserwowane w atmosferze: a) syntetycznego powietrza, b) wodoru 380 ppm, c) par etanolu, d) etanolu 70 ppm [39]

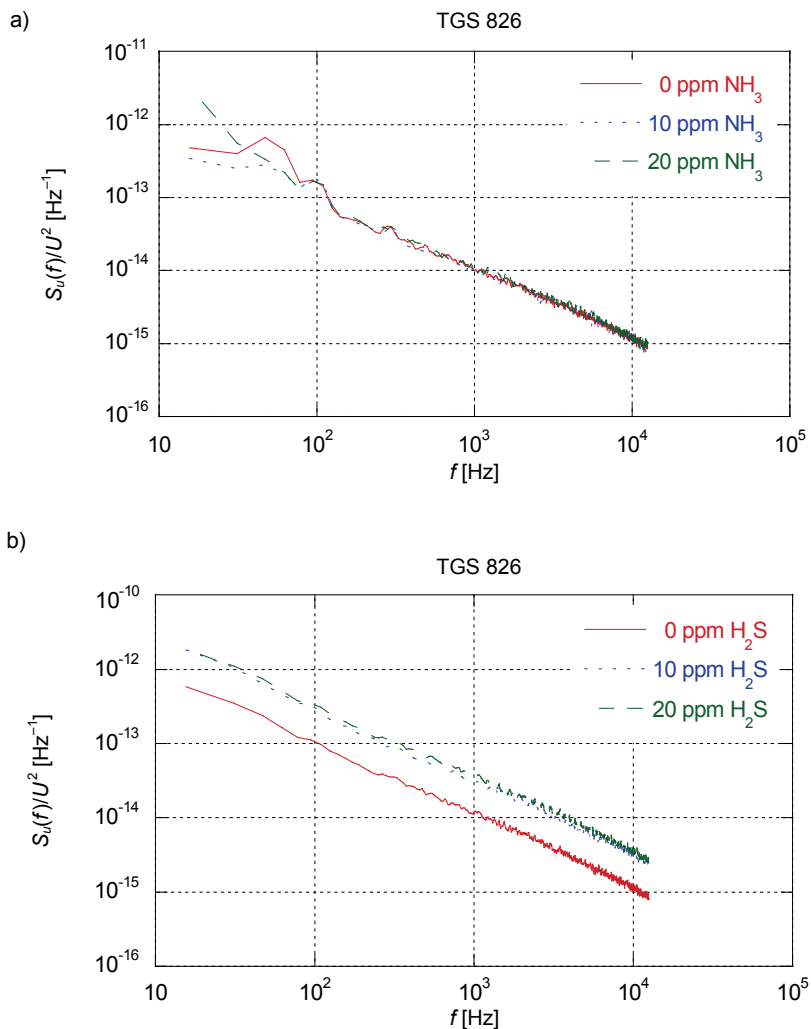
Fig. 18. Cross-level figures of bispectrum module of noise observed in resistance gas sensors at ambient atmosphere of: a) synthetic air, b) hydrogen 380 ppm, c) ethanol fumes, d) ethanol 70 ppm [39]

Na rysunku 18 przedstawiono wykresy przekrojów modułu funkcji bispektrum, obserwowane w obecności różnych gazów. Jak widać, uzyskane przekroje są charakterystyczne dla poszczególnych gazów i mogą służyć jako wzorce do ich detekcji [43]. Praktycznym ograniczeniem tej metody jest konieczność względnie długiego rejestrowania sygnału losowego oraz zastosowanie dwuwymiarowej dyskretnej transformaty Fouriera, co oznacza wymóg stosowania złożonego układu obliczeniowego. W przypadku sensorów wykonanych z nanocząstek o średnicy pojedynczych nm składową niegaussowską obserwuje się przy większych częstotliwościach, rzędu pojedynczych kHz, co istotnie skraca czas pomiaru i daje potencjalne możliwości praktycznego wykorzystania tej funkcji do detekcji gazów [40].

4.3. SKUTECZNOŚĆ DETEKCJI WYBRANYCH GAZÓW

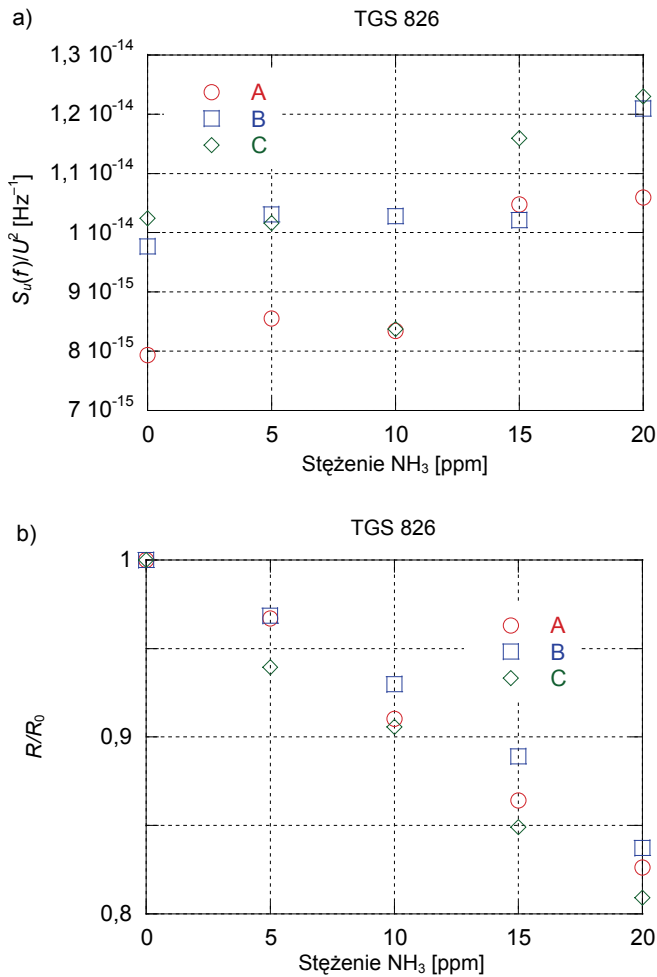
W badanych czujnikach rezystancyjnych detekcja stężenia gazu odbywa się przez pomiar rezystancji stałoprądowej czujnika. Dodatkowym parametrem umożliwiającym określenie stężenia wybranego gazu mogą być fluktuacje obserwowane na zaciskach czujnika. W tym punkcie przedstawiono praktyczne problemy detekcji wybranych gazów za pomocą funkcji gęstości widmowej mocy. Te problemy dotyczą głównie określenia czasu pomiarów, niezbędnego, aby uzyskać odpowiednią powtarzalność pomiarów gęstości widmowej mocy. Prezentowane wyniki badań uzyskano dla czujników umieszczonych w atmosferze siarkowodoru lub amoniaku o różnym stężeniu, prowadząc pomiary wielokrotnie w różnych odstępach czasu. Wyniki dotyczą czujników typu TGS 825 oraz TGS 826, których parametry są optymalizowane do wykrywania wymienionych wcześniej toksycznych gazów.

Na rysunku 19 przedstawiono przebieg gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika TGS 826 w atmosferze mieszaniny syntetycznego powietrza i gazu kalibracyjnego NH_3 lub H_2S . Aby uniezależnić dane pomiarowe od warunków polaryzacji czujnika, wartości $S_u(f)$ unormowano względem kwadratu napięcia polaryzacji czujnika. Składowa szumów typu $1/f$ w obserwowanym widmie dominuje co najmniej aż do kilkunastu kHz, a jej intensywność wzrasta dla większych stężeń H_2S . Jednocześnie dla tego czujnika nie obserwowano prawie zmian poziomu szumów typu $1/f$ przy zmianach koncentracji NH_3 w otaczającej czujnik atmosferze. Prezentowane wyniki $S_u(f)$ uzyskano, uśredniając gęstość widmową mocy po 200 kolejno wyznaczanych widmach. Dlatego podczas próbkowania z częstotliwością 25 kHz oraz rozdzielczości 512 prążków, czas obserwacji szumów potrzebny do wyznaczenia pojedynczego widma wynosi około 8 s.



Rys. 19. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika TGS 826 znormalizowana do napięcia polaryzującego czujnik U^2 w atmosferze syntetycznego powietrza zmieszanego z: a) amoniakiem (NH_3) lub b) siarkowodorem (H_2S) przy różnych koncentracjach

Fig. 19. Power spectral density $S_u(f)$ of voltage fluctuations across the gas sensor TGS 826 normalized to the squared sensor DC voltage U^2 at ambient atmosphere of synthetic air mixed with: a) ammonia (NH_3) or b) hydrogen sulfide (H_2S) at various concentrations

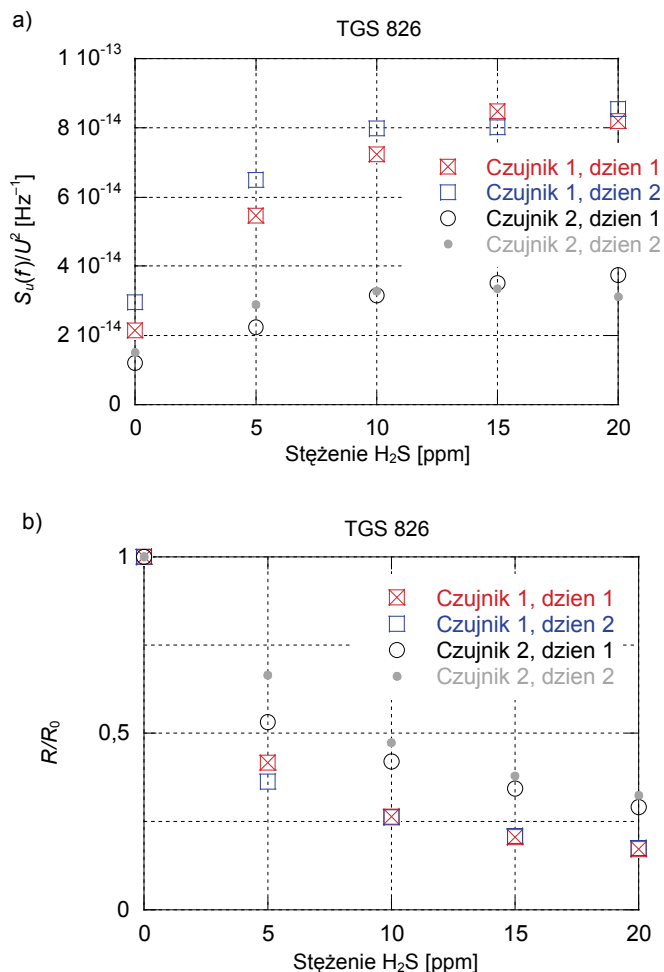


Rys. 20. Powtarzalność wyników pomiarów szumów dla sensora TGS 826 w przypadku pomiarów stężenia NH₃ zmieszanego z syntetycznym powietrzem: a) gęstość widmowa mocy unormowana do kwadratu napięcia polaryzacji czujnika U^2 przy częstotliwości 1 kHz, b) unormowana rezystancja stałoprądowa czujnika R do wartości tej rezystancji w atmosferze syntetycznego powietrza R_0

Fig. 20. Repeatability of noise measurements in gas sensor TGS 826 at ambient atmosphere of synthetic air mixed with ammonia (NH₃): a) power spectral density $S_u(f)$ of voltage fluctuations across the gas sensor normalized to the squared voltage U^2 polarizing the sensor at frequency 1 kHz, b) its DC resistance R normalized to its resistance R_0 observed at ambient atmosphere of synthetic air

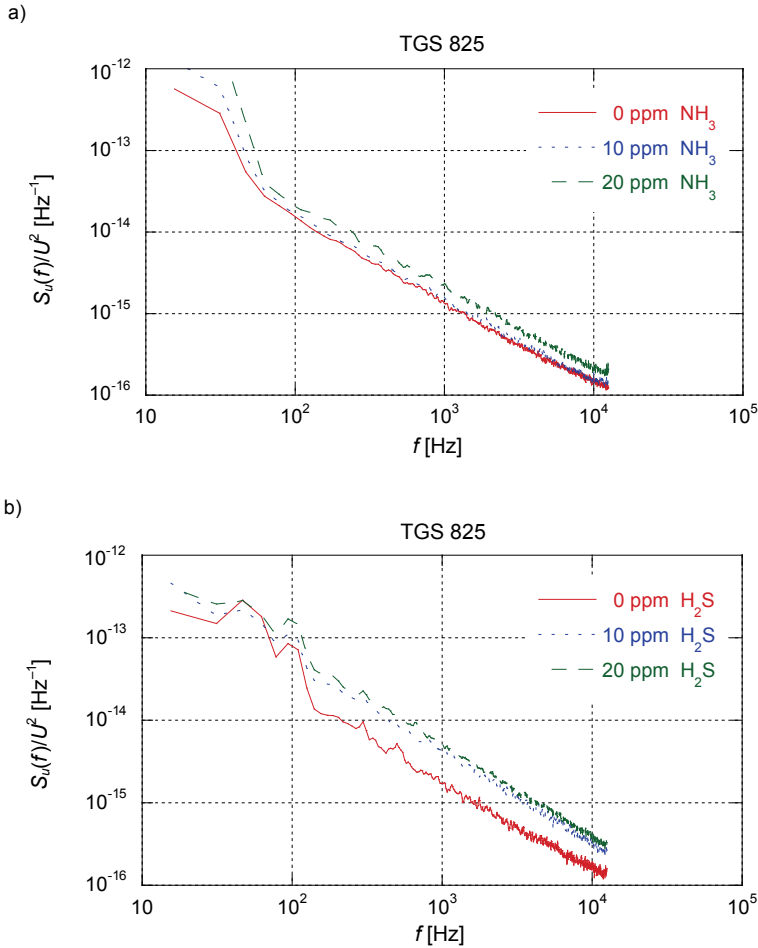
Aby stwierdzić, że szумы m.cz. mogą być skutecznym wskaźnikiem stężenia gazów, oceniono powtarzalność ich intensywności. Przeprowadzono trzy następujące po sobie pomiary (rys. 20):

- pomiar początkowy (A),
- pomiar po upływie 20 minut (B),
- pomiar wykonany następnego dnia (C).



Rys. 21. Wyniki pomiarów szumów dla dwóch czujników typu TGS 826 w atmosferze H₂S z syntetycznym powietrzem: a) gęstość widmowa mocy unormowana do kwadratu napięcia polaryzacji czujnika U^2 przy częstotliwości 1 kHz, b) rezystancja czujnika R unormowana do wartości jego rezystancji w syntetycznym powietrzu R_0 ; pomiary powtórzone dla dwóch czujników (czujnik 1, czujnik 2) przez dwa kolejne dni (dzień 1, dzień 2)

Fig. 21. Noise measurements in gas sensors TGS 826 at ambient atmosphere of synthetic air mixed with hydrogen sulfide (H₂S): a) power spectral density $S_u(f)$ of voltage fluctuations across the gas sensor normalized to its squared DC voltage U^2 at frequency 1 kHz, b) its DC resistance R ; the measurements were repeated for two sensors (sensor 1, sensor 2) within two consecutive days (day 1, day 2)



Rys. 22. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika TGS 825 znormalizowana do kwadratu jego napięcia polaryzacji U^2 w atmosferze syntetycznego powietrza zmieszanego z: a) amoniakiem (NH₃) lub b) siarkowodorem (H₂S) przy różnych koncentracjach

Fig. 22. Power spectral density $S_u(f)$ of voltage fluctuations across the gas sensor TGS 825 normalized to the squared DC voltage U^2 across the sensor at ambient atmosphere of synthetic air and: a) ammonia (NH₃) or b) hydrogen sulfide (H₂S) at their various concentrations

Obserwowany błąd losowy estymowanej gęstości widmowej mocy, przez uśrednienie 200 widm, jest nieco większy niż oczekiwany błąd losowy [33]. Rezultaty pomiarów potwierdzają dostateczną do celów praktycznych powtarzalność pomiarów szumów oraz użyteczność tej metody do określania stężenia badanego gazu. Podobne pomiary, potwierdzające powtarzalność metody, przeprowadzono dla dwóch losowo wybranych czujników tego samego typu (TGS 826). Wyniki potwierdzają przypuszczenie (rys. 21), że rezystancja stałoprądowa oraz poziom szumów m.c. obserwowanych w ustalonej atmosferze

otaczającej czujnik są indywidualną cechą badanego egzemplarza. Taka sytuacja wynika z technologii wytwarzania czujników, gdy trudno podczas ich wytwarzania kontrolować wielkość powierzchni warstwy gazoczułej. Stąd w elektronicznych układach detekcji należy przeprowadzać kalibrację czujnika przed jego użyciem. Jednocześnie uzyskane pomiary potwierdzają dużą powtarzalność wyników przeprowadzanych w kolejnych dniach dla dwóch losowo wybranych czujników. Powtarzalność wyników dla pomiarów stężenia siarkowodoru jest porównywalna z powtarzalnością pomiarów stężenia amoniaku. Intensywność szumów jest określona przez wartość gęstości widmowej przy częstotliwości 1 kHz. Pomiary te jednoznacznie wskazują, że szумы mogą być skutecznym wskaźnikiem określającym stężenie gazu w atmosferze otaczającej czujnik.

Pomiary parametrów szumowych czujnika TGS 825 w obecności NH_3 lub H_2S zostały zaprezentowane na rysunku 22. Rejestrowane fluktuacje napięcia przedstawiają składową $1/f$, przynajmniej do częstotliwości kilkunastu kHz. Gęstość widmowa mocy szumów typu $1/f$ wzrasta wraz z koncentracją zarówno siarkowodoru, jak i amoniaku. Zmiany obserwowane dla H_2S są porównywalne do zmian obserwowanych w przypadku czujnika TGS 826. Jediną różnicą między przedstawionymi sensorami jest niewielka zmiana intensywności szumów m.cz. w przypadku pomiarów stężenia NH_3 czujnikiem TGS 825, która nie była obserwowana dla typu TGS 826.

Pomiary są powtarzalne, podobnie jak dla czujnika TGS 826. Obserwowane zmiany w kolejnych pomiarach nie przekraczają kilku procent, co może wynikać z niedokładności zastosowanych w układzie dystrybucji gazów przepływomierzy lub skończonego czasu uśredniania gęstości widmowej mocy rejestrowanych fluktuacji napięcia. Oznacza to, że zarówno czujnik TGS 825, jak i TGS 826 może być wykorzystany do detekcji gazów, takich jak H_2S czy NH_3 . Skuteczność obydwu przedstawionych metod jest podobna, a za jej pomocą jesteśmy w stanie określić stężenie badanych gazów na poziomie kilku ppm. Niestety nie ma możliwości określenia rodzaju gazu, wykorzystując tylko jeden ze stosowanych wskaźników (rezystancję stałoprądową lub intensywność $S_u(f)$), dlatego detekcja gazu powinna opierać się na wskaźniku uwzględniającym wyniki pomiarów obu wielkości.

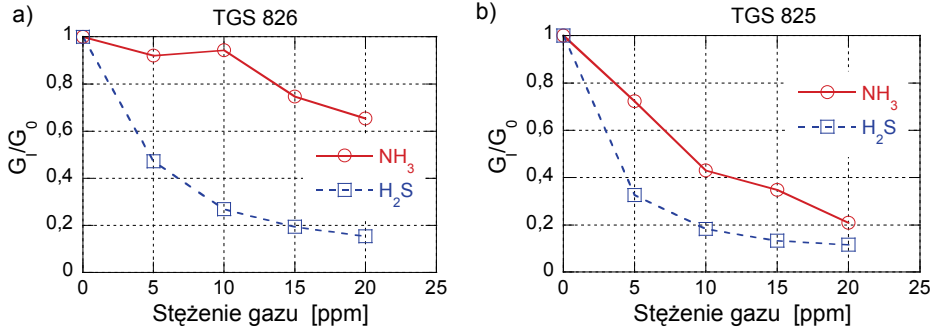
4.4. WYKRYWANIE SIARKOWODORU I AMONIAKU JEDNYM CZUJNIKIEM

W poprzednim podrozdziale przedstawiono wyniki badania powtarzalności pomiarów szumów w rezystancyjnych czujnikach gazu. Zauważono również, że niemożliwe jest odróżnienie siarkowodoru od amoniaku tylko za pomocą pomiarów rezystancji stałoprądowej. Dlatego też należy zastosować wskaźnik uwzględniający także pomiary szumów m.cz. W wyniku połączenia rezultatów pomiarów opisywanymi metodami można zaproponować dwa parametry, które mogą określić rodzaj gazu, jak również jego stężenie, wykorzystując pomiary jednym czujnikiem. Ponadto wyznaczenie tych parametrów nie wymaga dużej liczby operacji matematycznych, co umożliwia ich praktyczne wykonanie z użyciem tanich układów mikrokontrolerów.

Pierwszy wskaźnik G_I został zdefiniowany jako iloraz rezystancji stałoprądowej R przez unormowaną gęstość widmową mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia obserwowanych na spolaryzowanym napięciem U czujnika gazu:

$$G_I = \frac{R / \frac{S_u(f)}{U^2}}{\left(R / \frac{S_u(f)}{U^2} \right)_{s.a.}} \quad (8)$$

Aby porównać zmiany G_I pod wpływem zmian składu atmosfery otaczającej czujnik, jego wartość odniesiono do wartości obserwowanej w atmosferze syntetycznego powietrza (s.a). Przykładowe wartości G_I obliczone dla dwóch badanych typów czujników TGS 826 oraz TGS 825 w funkcji stężenia H_2S lub NH_3 przedstawiono na rysunku 23. Przebiegi parametru G_I są różne dla różnych gazów. Sensor TGS 826 wykazuje większe zmiany G_I między obydwooma gazami przy wzroście ich stężenia niż sensor TGS 825. Zaobserwowane zmiany G_I mogą z pewnością poprawić skuteczność detekcji wybranego gazu. Niestety, za pomocą tego parametru, oraz używając tylko jednego czujnika, nie można jednoznacznie stwierdzić, który z badanych toksycznych gazów znajduje się w atmosferze otaczającej czujnik, ponieważ parametr G_I przyjmuje takie same wartości w obecności każdego z tych gazów, ale przy ich różnym stężeniu.



Rys. 23. Parametr G_I obliczony jako iloraz rezystancji stałoprądowej R i gęstości widmowej mocy napięcia szumów $S_u(f)$ przy częstotliwości 1 kHz unormowanej do kwadratu napięcia polaryzującego U^2 dla czujnika: a) TGS 826, b) TGS 825; wartości G_I zostały znormalizowane do wartości G_0 w atmosferze syntetycznego powietrza

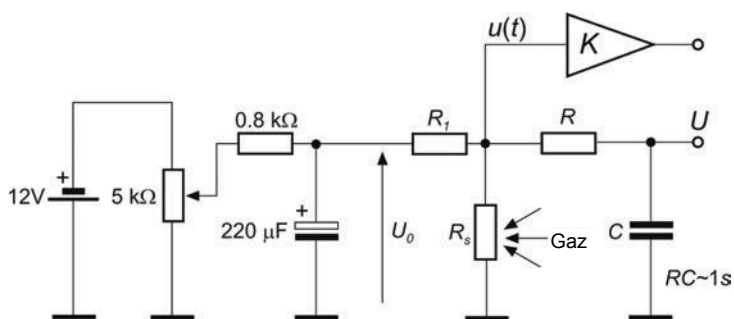
Fig. 23. Parameter G_I estimated as a quotient of DC resistance R and power spectral density of voltage noise $S_u(f)$ at frequency 1 kHz normalized to square of voltage polarizing U^2 for the sensor: a) TDS 826, b) TGS 825; parameter G_I was normalized to G_0 value at atmosphere of synthetic air

Dlatego zaproponowano inny parametr, który umożliwi jednoznaczne określenie, jaki gaz z obu mierzonych znajduje się w atmosferze otaczającej czujnik. Na wartość gęstości widmowej mocy $S_u(f)$, którą można mierzyć na wyjściu układu polaryzacji

czujnika (rys. 24) ma wpływ zarówno zmiana intensywności fluktuacji napięcia, jak również spadek rezystancji stałoprądowej czujnika występujący przy wzroście koncentracji gazu. Gdy szeregowe połączenie rezystancji R_1 i R_s (rys. 24) polaryzowane jest napięciem U_0 , wówczas gęstość widmowa fluktuacji napięcia na wyjściu układu wyraża się zależnością:

$$S_u(f) = \frac{S_u(f)}{U^2} U^2 = \frac{S_u(f)}{U^2} U_0^2 \left(\frac{R_s}{R_1 + R_s} \right)^2 \quad (9)$$

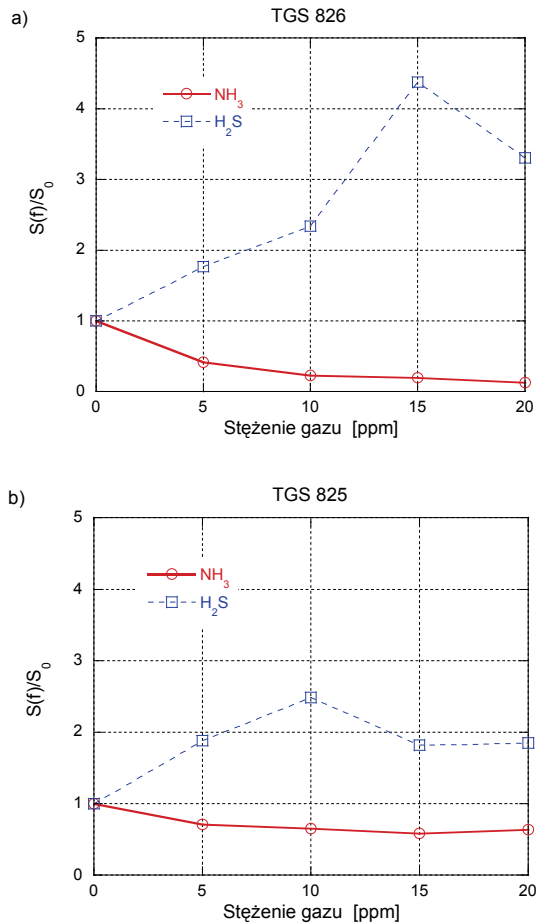
Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ zależy zarówno od ilorazu $S_u(f)/U^2$ (który wzrasta z różną szybkością wraz ze wzrostem koncentracji gazu w zależności od jego rodzaju i typu zastosowanego czujnika) oraz ilorazu $R_s/(R_1 + R_s)^2$, który maleje, gdy $R_1 \geq R_s$ przy wzroście stężenia. Dlatego można przypuszczać, że iloczyn tych czynników (wartości $S_u(f)$) będzie zmieniać się w różny sposób, zmniejszać się lub wzrastać w zależności od tego, jaki gaz wystąpi w atmosferze otaczającej czujnik. W takim przypadku za pomocą wartości $S_u(f)$ obserwowanej w jednym czujniku gazów można wykryć rodzaj występującego gazu, a jednocześnie za pomocą wartości R_s można określić jego stężenie.



Rys. 24. System do pomiarów fluktuacji napięcia w czujnikach gazów TGS 825, TGS 826
Fig. 24. Measurement setup of voltage fluctuations in gas sensors TGS 825, TGS 826

Na rysunku 25 przedstawiono przebieg $S_u(f)$ przy $f = 1$ kHz pomierzony dla dwóch typów czujników TGS 825, TGS 826. Różnice w wartościach $S_u(f)$, zmierzone w obecności amoniaku lub siarkowodoru w stężeniu 5 ppm, wynoszą prawie cztery dla typu TGS 825 i powyżej dwóch dla TGS 826. Różnica jest tak duża, że można jednoznacznie wykryć występowanie NH_3 lub H_2S . Obserwowana rozbieżność wskazań wzrasta dla wyższych koncentracji gazu, co sprawia, że detekcja staje się jeszcze bardziej wiarygodna. Ponadto podany wynik uzyskano dla gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ przy wybranej jednej częstotliwości. Wykorzystując kilka częstotliwości lub wybrane pasmo w zakresie m.c.z., można istotnie skrócić czas pomiarów, przy porównywalnym błędzie losowym wyznaczonej wartości $S_u(f)$.

Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ dla określonego pasma częstotliwości może być z łatwością oszacowana przez próbkowanie odpowiednio wzmacnionego napięcia $u(t)$, obserwowanego na zaciskach czujnika, na wyjściu taniego i prostego w realizacji pasmowo-przepustowego filtra RC. Próbkowane wartości są podnoszone do kwadratu i uśredniane, co nie wymaga złożonych i kłopotliwych obliczeń. Wyznaczona wartość jest proporcjonalna do gęstości widmowej mocy $S_u(f)$, która jest zwykle wyznaczana za pomocą algorytmu szybkiej transformaty Fouriera, co wymaga układów o znacząco większej mocy obliczeniowej niż wcześniej wymieniony sposób.



Rys. 25. Znormalizowana gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika mierzona przy częstotliwości 1 kHz dla dwóch typów:

a) TGS 826, b) TGS 825 dla różnych gazów i koncentracji

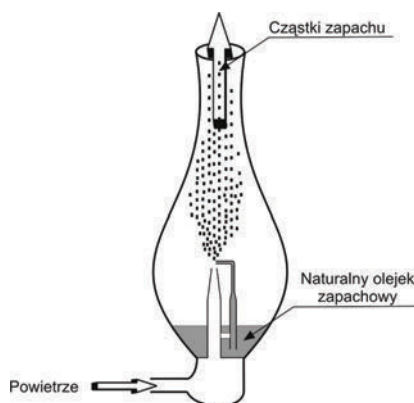
Fig. 25. Normalized power spectral density of voltage fluctuations $S_u(f)$ across the sensor at frequency 1 kHz for two types: a) TGS 826, b) TGS 825 for various gases and their concentrations

Obecnie dostępne na rynku układy detekcji gazów wykorzystują układ mikrokontrolera, który steruje procesem detekcji oraz obsługą wszystkich układów elektronicznych urządzenia (wyświetlacz, przyciski itp.). W takim urządzeniu można tanim kosztem zapewnić układ niskoszumowego wzmacniacza napięciowego oraz próbkowanie sygnałów z częstotliwością rzędu kilku kHz. Wówczas dodatkowa operacja próbkowania i proste obliczenia zapewnią za pomocą pojedynczego czujnika stwierdzenie obecności dwóch toksycznych gazów. Warto podkreślić, że wyniki uzyskane dla siarkowodoru i amoniaku wynikają z praktycznych potrzeb, zgłaszanych przez odbiorców detektorów gazów z przemysłu spożywczego, gdzie istnieje potrzeba wykrywania podanych gazów. Należy przypuszczać, że identyczną metodę pomiarów oraz przetwarzania sygnałów losowych można będzie zastosować także w przypadku innych rodzajów gazów niż dotychczas przebadane.

4.5. WYKRYWANIE OBECNOŚCI OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Aromaterapia jest jedną z powszechnie stosowanych technik wykorzystywania naturalnych zapachów, uzyskiwanych z roślin do stymulacji zachowania się człowieka. O popularności tej techniki świadczy liczba sklepów i produktów oferujących różnego rodzaju olejki eteryczne, jakie są obecne na rynku wielu krajów, w tym w Polsce. Zapachy poprawiają komfort otoczenia człowieka oraz są także stosowane do stymulacji procesów uczenia się. Znanych jest wiele doniesień o wpływie niektórych zapachów na proces uczenia, zapamiętywania oraz zachowania się ludzi [44–46].

Jednym z ograniczeń i wątpliwości stosowania tej metody jest brak powtarzalności warunków podczas aromaterapii, co uniemożliwia wyciągnięcie jednoznacznych wniosków co do stopnia jej skuteczności. Dlatego istotne jest, aby w urządzeniach emitujących zapach oceniać intensywność emisji.



Rys. 26. Układ do rozpylania cząsteczek olejków eterycznych
Fig. 26. Setup for spraying particles of essential oils

Obecnie takie urządzenia mogą być wyposażone w elektroniczny układ z czujnikiem gazów, który będzie oceniał intensywność emitowanego zapachu. Wydaje się zasadne zastosowanie układu, w którym dokonuje się oceny intensywności zapachu olejków eterycznych. Prezentowane wyniki badań wykorzystują, poza pomiarami zmian rezystancji stałoprądowej czujnika, także zjawiska fluktuacyjne występujące w tym czujniku.

Badania przeprowadzono, wykorzystując urządzenie (rys. 26) do emisji zapachów olejków eterycznych za pomocą mechanicznego rozpylania drobnych kropelek olejku (o średnicy rzędu 1 mikrona). Za pomocą odpowiednio wąskich kanalików i pompki wytwarzającej nadciśnienie powodowano przepływ powietrza w otoczeniu rurki, której drugi koniec zanurzono w olejku eterycznym. Podciśnienie tworzące się przy ujściu rurki powodowało odrywanie się niewielkich kropelek olejku i jego rozpylanie w otaczającej atmosferze.

Taki sposób emisji zapachu pozwala bardzo szybko wyemitować zapach, odczuwalny nawet w dużym pomieszczeniu. Ponadto brak potrzeby podgrzewania olejku eterycznego uniemożliwia zmianę jego składu chemicznego pod wpływem nadmiernie wysokiej temperatury, w przeciwieństwie do metod wykorzystujących podgrzewanie wody z zawartością niewielkiej ilości olejku eterycznego.

O intensywności zapachu decyduje kilka czynników, takich jak: ciśnienie powietrza wypływającego z pompki, ilość substancji zapachowych w olejku, temperatura otoczenia. Stąd bardzo istotne jest określenie sposobu, w jaki można ocenić intensywność emitowanego zapachu oraz zapewnić powtarzalność emisji podczas kolejnego użycia urządzenia.

Do wykrywania zapachów wykorzystano dostępne na rynku czujniki gazów typu TGS 2600, TGS 2602 i TGS 823. Wymienione czujniki są optymalizowane do wykrywania gazów niebezpiecznych lub gazowych zanieczyszczeń powietrza. Wstępne próby potwierdziły, że rezystancja stałoprądowa czujników zmienia się nawet pod wpływem niewielkich ilości substancji zapachowych, wyczuwalnych już zmysłem węchu. W celu oceny intensywności emitowanego zapachu czujnik gazu umieszczono w odległości kilkunastu cm od wentylatora zapewniającego ruch powietrza wokół układu rozpylania zapachu (rys. 26). Do czujnika dołączono odpowiednio ekranowany układ jego polaryzacji oraz wzmacniacz napięciowy. W trakcie badań rejestrowano napięcie polaryzacji czujnika oraz składową losową napięcia na jego zaciskach.

Do pomiarów wykorzystano analizator widma Stanford SR760 lub precyzyjną kartę pomiarową z 24-bitowym przetwornikiem A/C, pozwalającą na próbkowanie sygnału z częstotliwością przynajmniej do 100 kHz. Urządzenie emitujące zapachy było sterowane komputerowo, z możliwością określenia momentu rozpoczęcia i zakończenia pracy pompki powietrza odpowiedzialnej za rozpoczęcie i zakończenie procesu emisji zapachu.

Pomiary zostały przeprowadzone dla kilku wybranych olejków eterycznych, odpowiadających zapachowi melisy, cytryny, piżma, cynamonu oraz sosny. Wszystkie

pomiary przeprowadzono w identyczny sposób. Każdy trwał około dwudziestu minut, a pompka odpowiedzialna za emisję zapachu pracowała tylko przez pierwsze dziesięć minut. Co minutę dokonywano pomiaru rezystancji stałoprądowej czujnika oraz wyznaczano gęstość widmową mocy fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika. Gęstość widmową mocy wyznaczano na podstawie próbek sygnału rejestrowanych w czasie około 3 s. Gęstość widmową mocy uśredniano po 100 widmach, co zapewniało błąd losowy na poziomie 10%. Jednocześnie ustalony czas pomiaru pozwalał przyjmować, że sygnał losowy w trakcie próbkowania nie zmieniał swoich właściwości statystycznych – był sygnałem losowym stacjonarnym.

Obserwowane sygnały losowe były szumem typu $1/f$ w badanym zakresie częstotliwości do kilkunastu kHz. Aby porównać wyniki zmian rezystancji stałoprądowej pod wpływem zapachów olejków eterycznych z intensywnością szumów m.cz. w celu oceny, która metoda jest bardziej czuła na zmiany intensywności zapachów, posłużono się parametrem I uzyskanym jako unormowana względem kwadratu napięcia polaryzacji czujnika U^2 suma iloczynów gęstości widmowej mocy $S_u(f_i)$ przez częstotliwość f_i , dla której została wyznaczona:

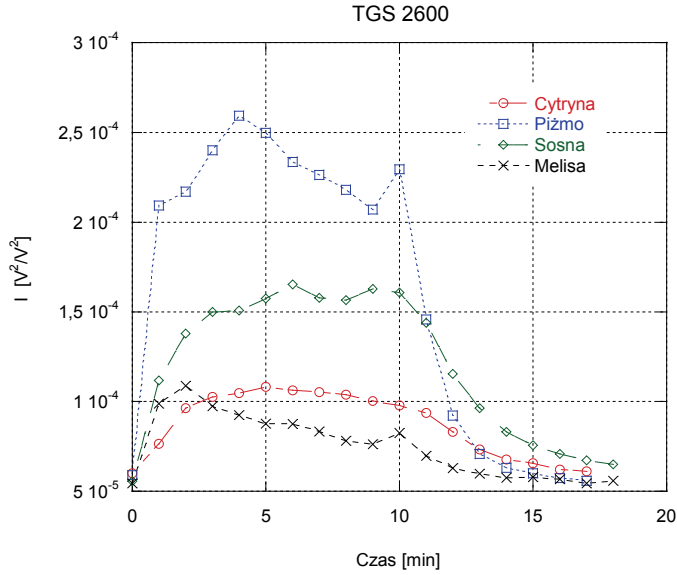
$$I = \frac{\sum_i S_u(f_i) f_i}{U^2} \quad (10)$$

Ponieważ mierzony sygnał losowy jest szumem typu $1/f$, to operacja mnożenia wartości $S_u(f_i)$ przez f_i odpowiada operacji wybielania szumu – uzyskiwania gęstości widmowej mocy, która nie zależy od częstotliwości [34]. Wówczas operacja dodawania tych iloczynów odpowiada operacji uśredniania, co ogranicza błąd losowy tego parametru. Dodatkowo wynik sumowania został znormalizowany do kwadratu U^2 napięcia polaryzującego czujnik, co zapewnia niezależność wyników pomiarów od warunków jego polaryzacji. Uśrednianie przeprowadzono dla częstotliwości, dla których wyznaczano $S_u(f_i)$, odrzucając jedynie pięć początkowych wartości $S_u(f_i)$ określonych przy najniższych częstotliwościach.

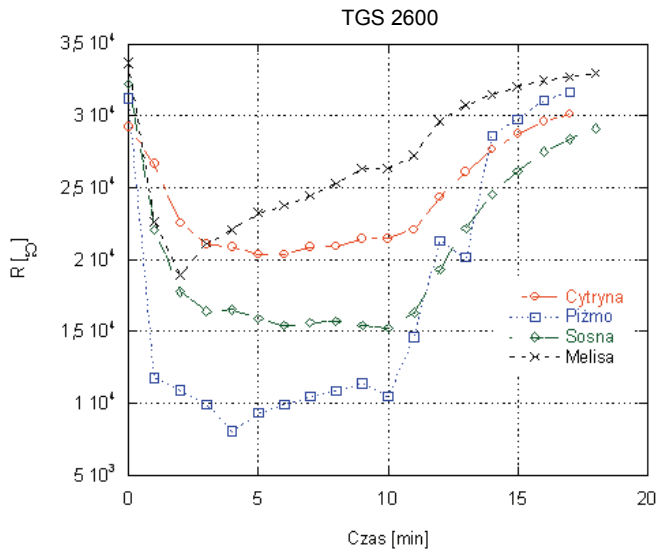
Wyniki badań dla czujnika typu TGS 2600, który jest powszechnie stosowany do pomiaru jakości powietrza, w systemach wentylacji, filtrach powietrza, dla czterech różnych zapachów przedstawiono na rysunku 27. Ten typ czujnika wykrywa stosunkowo małe stężenia substancji zanieczyszczających powietrze, takich jak wodór czy tlenek węgla, który jest między innymi składnikiem dymu papierosowego.

W trakcie pomiarów względne zmiany parametru I wyznaczanego na podstawie pomiarów szumów m.cz. są większe (rys. 27a) niż rezystancji stałoprądowej czujnika (rys. 27b). Jednocześnie obserwowane zmiany rezystancji stałoprądowej czujnika są na tyle duże, na ile jej wartość może być skuteczną miarą intensywności badanych zapachów. Zarówno rezystancja stałoprądowa R , jak i wartości parametru I , zmienia się w tych samych momentach podczas emisji zapachu, co dowodzi poprawności prezentowanych pomiarów.

a)



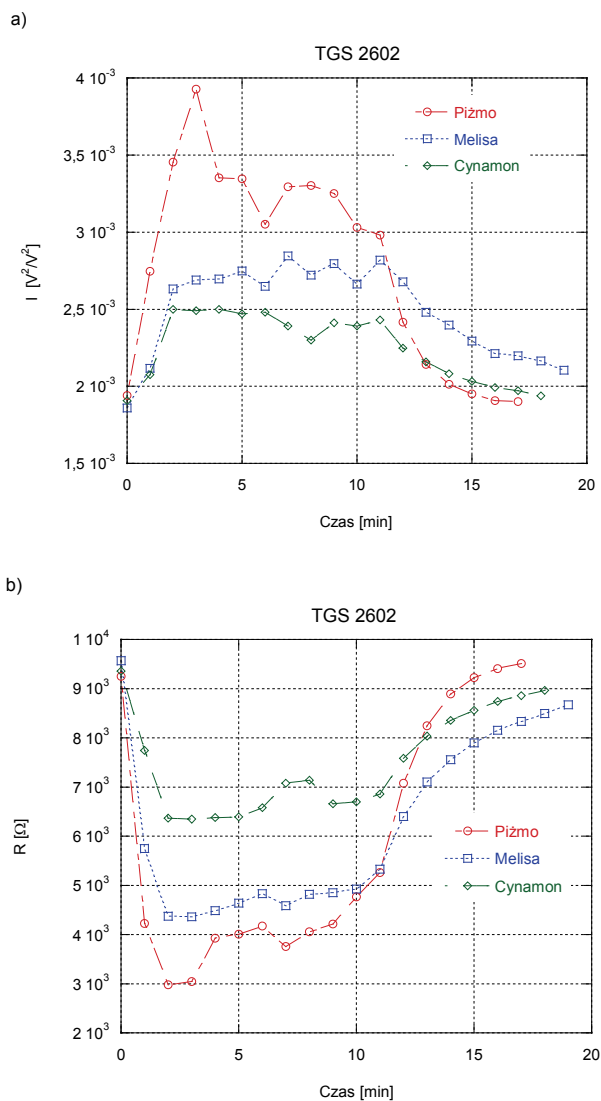
b)



Rys. 27. Wyniki badania intensywności zapachów olejków eterycznych czujnikiem TGS 2600: a) parametr I wyznaczony na podstawie gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ na czujniku, b) rezystancja stałoprądowa R czujnika

Fig. 27. Results of essential oils smells by resistance sensor TGS 2600: a) parameter I calculated by applying power spectral density of voltage fluctuations $S_u(f)$, b) sensor DC resistance R

Warto podkreślić, że większe relatywne zmiany parametru I wskazują, że metoda detekcji wykorzystująca zjawiska losowe w czujnikach będzie korzystniejsza podczas wykrywania zapachów o niewielkiej intensywności.



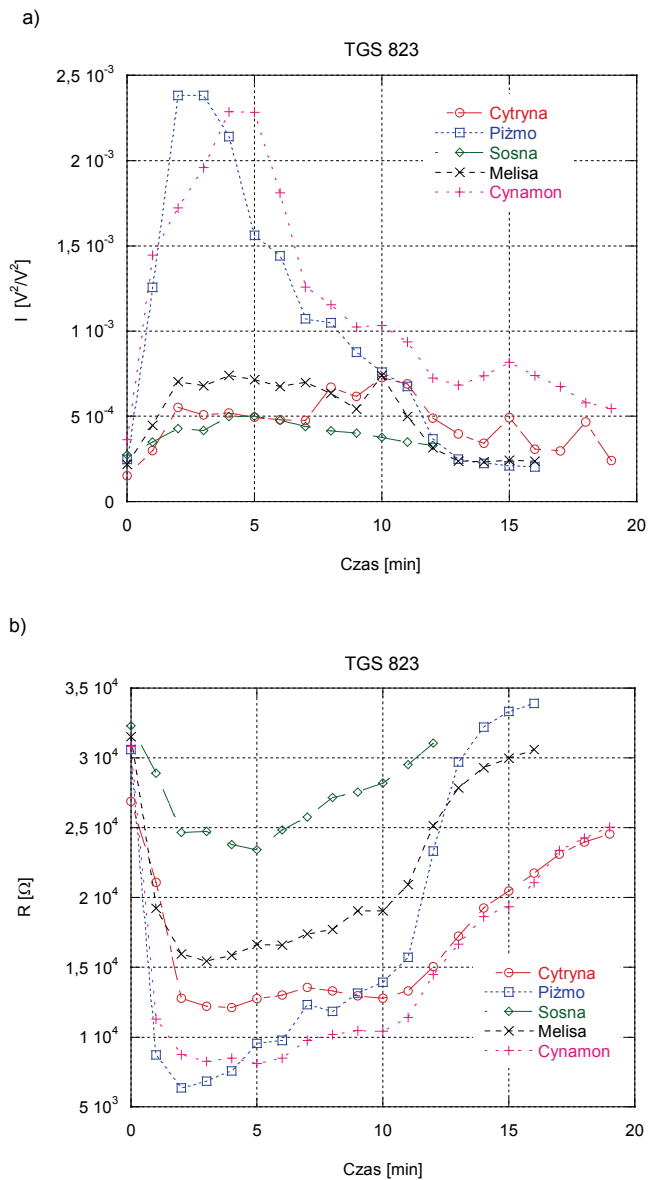
Rys. 28. Wyniki badania intensywności zapachów olejków eterycznych czujnikiem TGS 2602: a) parametr I wyznaczony na podstawie gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ na czujniku, b) rezystancja stałoprądowa R czujnika

Fig. 28. Results of essential oils smells detection by resistance sensor TGS 2602: a) parameter I calculated by applying power spectral density of voltage fluctuations $S_u(f)$, b) sensor DC resistance R

Drugim badanym czujnikiem był typ TGS 2602, który jest optymalizowany do wykrywania zanieczyszczeń powietrza. Ten typ charakteryzuje się dużą czułością już nawet na małe stężenia takich toksycznych gazów, jak amoniak czy siarkowodór, które są popularnym produktem procesów zachodzących w odpadach. Dodatkowo ten czujnik wykrywa lotne związki organiczne, np. toulen, który jest emitowany z elementów wykończeniowych pomieszczeń mieszkalnych. Pomiary zostały przeprowadzone dla trzech wybranych zapachów olejków eterycznych (piżmo, melisa, cynamon). Badany czujnik, podobnie jak poprzedni typ, charakteryzował się dużą czułością na obecność badanych zapachów. Dla tego typu czujnika pomiary wykazały, że względne zmiany rezystancji stałoprądowej pod wpływem zapachów były większe niż względne zmiany parametru I (rys. 28). Niezależnie od uzyskanego wyniku, pomiary szumów zawierają w sobie inną informację niż pomiary rezystancji stałoprądowej i mogą być także dla tego czujnika wykorzystane do poprawy skuteczności detekcji zapachów. Dlatego można sugerować poszukiwanie innego parametru, zależnego od rezystancji stałoprądowej i wyników pomiarów szumów m.cz., który poprawi czułość wykrywania badanych zapachów. Przykładowo dla pomiarów w szerszym paśmie częstotliwości niż prezentowane, można wykorzystać badanie zmian nachylenia gęstości widmowej mocy [47].

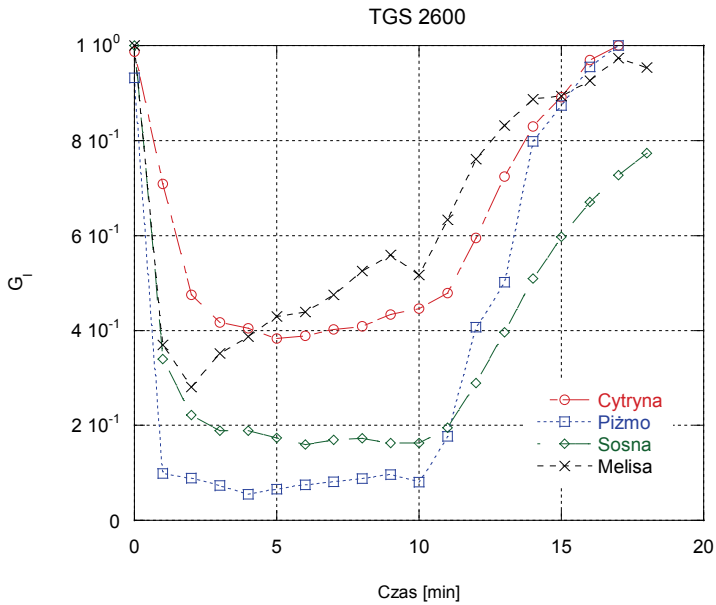
Kolejnym typem czujnika, którego przydatność do detekcji zapachów olejków eterycznych przebadano, był TGS 823. Czujnik jest przystosowany do wykrywania oparów rozpuszczalników organicznych oraz gazów wybuchowych. Pomiary potwierdziły, że za pomocą tego czujnika możemy wykrywać występowanie wszystkich badanych zapachów. Rezystancja jak również zaproponowany parametr I zmieniają się w znacznie większym zakresie niż dla wyników pomiarów uzyskanych dla poprzednio badanych czujników (rys. 29). Podczas emisji zapachów piżma lub cynamonu obserwowano największy wśród dotychczas analizowanych danych wzrost wartości I , który następnie zmniejszał się po zaniku emisji do wartości rejestrowanej także dla pozostałych czujników.

Wyniki pomiarów przytoczone dla kilku wybranych typów czujników oraz zapachów wskazują jednoznacznie, że obie wykorzystywane metody detekcji mogą być stosowane do oceny intensywności zapachów podczas rozpylania cząsteczek olejków eterycznych. Jednocześnie stwierdzono, że względne zmiany rezystancji oraz intensywności rejestrowanych szumów m.cz. zależą od rodzaju emitowanego zapachu oraz zastosowanego czujnika. Wydaje się zasadne, aby do oceny intensywności emisji zapachu zaproponować parametr zależny jednocześnie od intensywności szumów oraz rezystancji stałoprądowej.



Rys. 29. Wyniki badania intensywności zapachów olejków eterycznych czujnikiem TGS 823:
 a) parametr I wyznaczony na podstawie gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ na czujniku,
 b) rezystancja stałoprądowa R czujnika

Fig. 29. Results of essential oils smells detection by resistance sensor TGS 823:
 a) parameter I calculated by applying power spectral density of voltage fluctuations $S_u(f)$,
 b) sensor DC resistance R



Rys. 30. Wartości parametru G_I wyznaczonego na podstawie pomiarów czujnikiem TGS 2600 podczas emisji zapachów wybranych olejków eterycznych

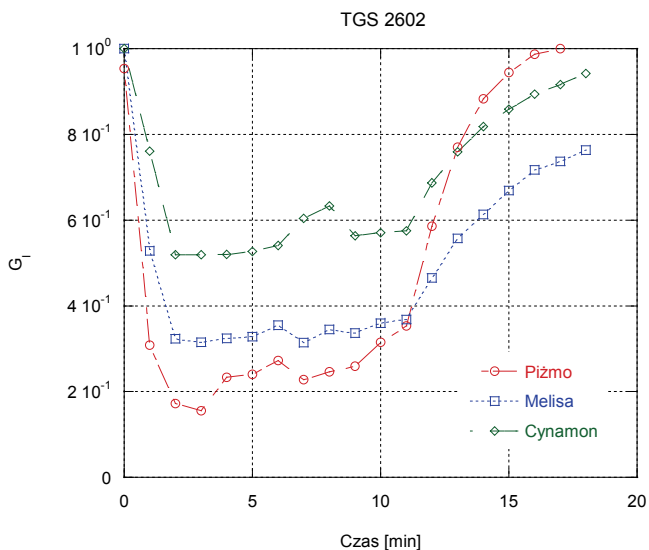
Fig. 30. Parameter G_I measured by applying gas sensor TGS 2600 during emission of the selected essential oils smells

Wraz z emisją zapachu maleje wartość rezystancji stałoprądowej R czujnika. W tym samym czasie obserwuje się wzrost intensywności szumów m.cz., których miarą może być proponowany parametr I . Rozpatrując charakter zmian obu wielkości, proponuje się jeden wskaźnik G_I , uwzględniający obie metody pomiarów intensywności zapachów, jako iloraz R przez I , unormowany do wartości obserwowanych w powietrzu tuż przed rozpoczęciem emisji zapachu:

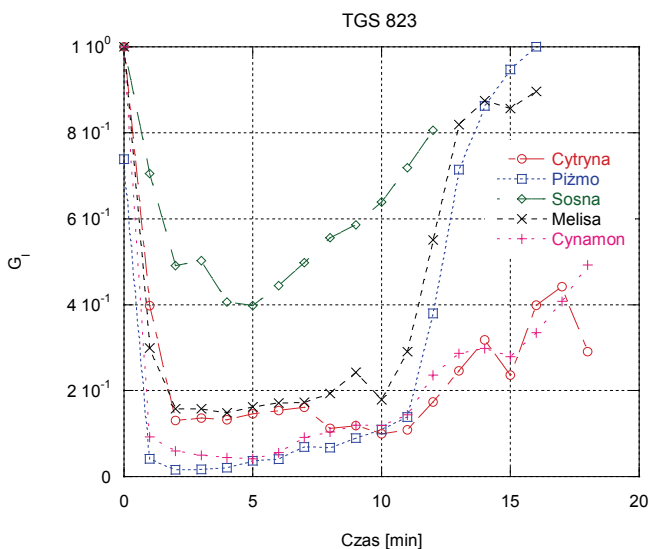
$$G_I = \frac{R/I}{(R/I)_{\max}} \quad (11)$$

Wartości G_I , jakie wyznaczono na podstawie dotychczasowych pomiarów dla poszczególnych badanych typów czujników, przedstawiono na rysunkach 30–32.

Przebiegi wartości G_I są istotnie różne dla poszczególnych zapachów podczas ich emisji. Po rozpoczęciu emisji obserwuje się zmniejszanie wartości G_I , a następnie w większości przypadków utrzymywanie na ustalonym poziomie, charakterystycznym dla zadanego zapachu. Można sądzić, że ta wartość odpowiada stanowi nasycenia czujnika, przy którym zwiększanie intensywności emisji zapachów nie powoduje już dalszej zmiany parametru G_I . Takie zachowanie umożliwia określenie na podstawie minimalnej wartości G_I , jaki zapach jest emitowany.



Rys. 31. Zależność parametru G_I wyznaczonego na podstawie pomiarów czujnikiem TGS 2602 podczas emisji zapachów wybranych olejków eterycznych
 Fig. 31. Parameter G_I measured by applying gas sensor TGS 2602 during emission of the selected essential oils smells



Rys. 32. Zależność parametru G_I wyznaczonego na podstawie pomiarów czujnikiem TGS 823 podczas emisji zapachów wybranych olejków eterycznych
 Fig. 32. Parameter G_I measured by applying gas sensor TGS 823 during emission of the selected essential oils smells

Podsumowując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że dostępne na rynku rezystancyjne czujniki gazów mogą skutecznie kontrolować intensywność emisji zapachów olejków eterycznych. Względne zmiany podczas emisji zapachów zaproponowanego parametru G_I , który uwzględnia wyniki pomiarów obiema metodami, sięgają nawet kilkunastu razy. Tak duże zmiany ułatwiają kontrolowanie intensywności zapachów nawet przy jego stosunkowo niewielkiej intensywności.

Zaproponowana metoda, w porównaniu z wynikami pomiarów tylko rezystancji stałoprądowej, umożliwi poprawę nawet kilkukrotnie dokładności detekcji zapachu. Ponadto proponowany parametr G_I można wyznaczyć w podobny sposób, za pomocą znacząco ograniczonej liczby obliczeń, jak w zaprezentowanym w rozdz. 4.4 przypadku wykrywania dwóch toksycznych gazów NH_3 oraz H_2S , stosując do wszystkich obliczeń jedynie tani układ mikrokontrolera. Taki układ w detektorach gazów jest zwykle dostępny ze względu na konieczność obsługi innych elektronicznych elementów detektora. Jednocześnie czas pomiaru według nowej metody wyniósł 3 s i można się spodziewać jego dalszego skrócenia, stosując nieco szybsze próbkowanie rejestrowanych fluktuacji napięcia niż dla przytoczonych w pracy wyników badań.

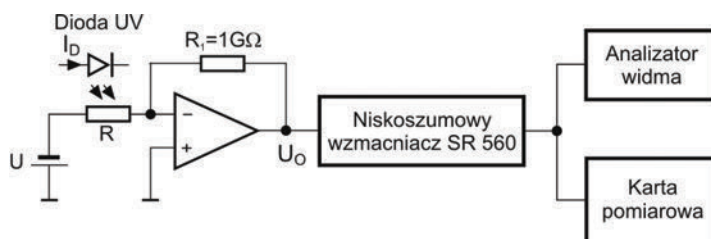
4.6. DETEKCCJA GAZÓW INDUKOWANA PROMIENIOWANIEM UV

Obecnie prowadzonych jest w wielu ośrodkach badawczych kilka prac dotyczących wykorzystania różnych warstw gazoczułych do wykrywania kilku gazów [48–52]. Część z nich wykorzystuje najnowsze osiągnięcia technologii materiałowej, jak nanorurki węglowe czy materiały wykonane z jednorodnych nanocząstek, rzędu pojedynczych nm. Tak małe wymiary charakterystyczne dla ziaren warstw gazoczułych zapewniają bardzo dużą powierzchnię czułą na obecność gazu, przy jednocześnie bardzo małych wymiarach czujnika.

W tym rozdziale przytoczono wyniki badań warstwy TiO_2 , którą wykonano techniką napyłania magnetronowego czystego materiału Ti, kolejno w atmosferze argonu i tlenu, aby usunąć zbędne zanieczyszczenia [26]. Ziarna w cienkiej warstwie gazoczułej, o grubości poniżej 3 μm , wypełniały gęsto całą warstwę (rys. 4). Dzięki temu przygotowany czujnik charakteryzował się odpowiednio dużą powierzchnią ziaren oddziałującą z zewnętrzną atmosferą. Do badań wybrano warstwę TiO_2 , opierając się na doniesieniach z literatury na temat możliwości modulacji właściwości elektrycznych za pomocą promieniowania UV [48]. Obecnie źródłem promieniowania UV może być niewielka i tania dioda UV, która, oświetlając warstwę TiO_2 , przypuszczalnie ułatwi zmieniać jej właściwości gazoczułe.

Ponieważ przygotowana warstwa charakteryzowała się bardzo dużą rezystancją stałoprądową, do pomiarów zjawisk fluktuacyjnych wykorzystano więc układ pomiarowy, w którym badany czujnik o rezystancji R jest dołączany do wejścia wzmacniacza operacyjnego (rys. 33). W pętli sprzężenia zwrotnego wzmacniacza umieszczono

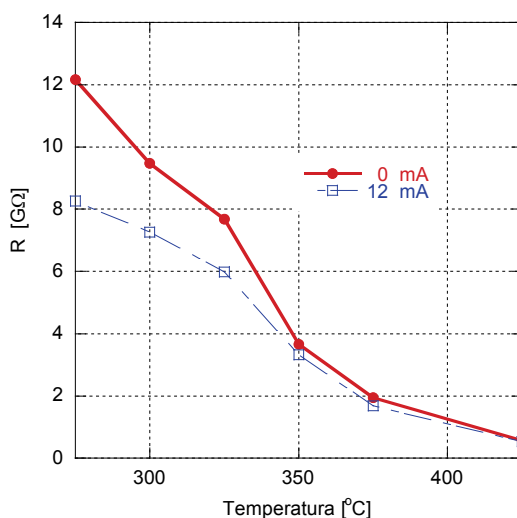
rezystor o dużej rezystancji $R_1 = 1 \text{ G}\Omega$. Montaż układu wykonano w specjalny sposób, aby wyeliminować ewentualne prądy upływu przez płytkę montażową.



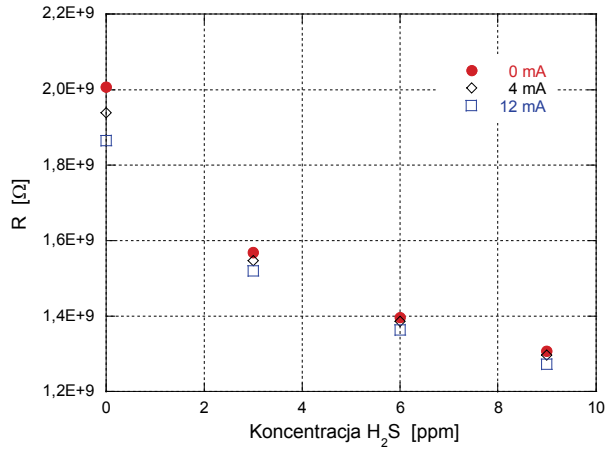
Rys. 33. System do pomiarów szumów m.cz. cienkich warstw TiO_2

Fig. 33. Measurement setup for low frequency noise measurements in thin films of TiO_2

Pomiary zjawisk losowych przeprowadzono, ogrzewając warstwę TiO_2 do temperatury $375 \text{ }^\circ\text{C}$. W tej temperaturze rezystancja czujnika wynosiła $1,95 \text{ G}\Omega$ i malała do wartości $1,68 \text{ G}\Omega$ przy oświetleniu promieniowaniem UV (rys. 34). Obserwowany efekt zmiany rezystancji stałoprądowej warstwy TiO_2 pod wpływem promieniowania UV był znacznie większy przy jej niższej temperaturze. Jednak jednocześnie w niższych temperaturach jej rezystancja stałoprądowa była zbyt duża, aby można pomierzyć szумы m.cz. Dlatego wybrana do pomiarów szumów temperatura warstwy TiO_2 stanowi pewien kompromis dla obu obserwowanych efektów.

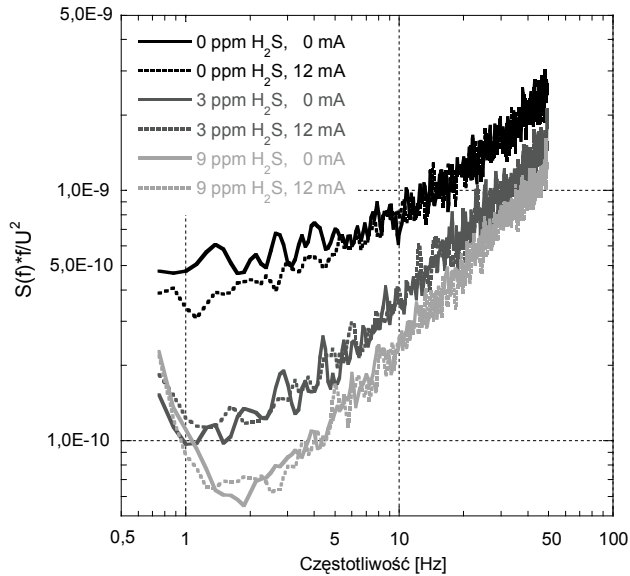


Rys. 34. Rezystancja stałoprądowa warstwy gazoczułej TiO_2 w funkcji jej temperatury przy różnych prądach diody UV oświetlającej warstwę
Fig. 34. DC resistance of TiO_2 gas sensitive layer versus temperature at various UV diode currents irradiating the layer



Rys. 35. Rezystancja stałoprądowa czujnika z warstwy TiO₂ przy różnych koncentracjach H₂S oraz prądzie diody UV oświetlającej warstwę

Fig. 35. DC resistance of TiO₂ layer versus concentration of H₂S at various currents flowing through the UV diode irradiating the gas layer



Rys. 36. Zmiany produktu $S_u(f) \cdot f / U^2$ w funkcji koncentracji H₂S przy różnych prądach I_D płynących przez diodę UV oświetlającą warstwę gazoczułą TiO₂; $S_u(f)$ – gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia na warstwie gazoczułej, U – napięcie polaryzacji warstwy gazoczułej, f – częstotliwość

Fig. 36. Product $S_u(f) \cdot f / U^2$ versus concentration of H₂S at various currents I_D flowing through the UV diode irradiating TiO₂ layer; $S_u(f)$ – power spectrum of voltage fluctuations across the gas sensitive layer, U – DC voltage polarizing the layer, f – frequency

Warstwę gazoczułą oświetlano diodą UV, emitującą promieniowanie o długości 370 nm. Diodę, oddaloną od powierzchni czujnika o kilkanaście mm, polaryzowano prądem o wartości maksymalnie 12 mA. Sygnały na wyjściu wzmacniacza operacyjnego OPA129 były wzmacniane w niskoszumowym wzmacniaczu napięciowym i równolegle próbkowane przez kartę pomiarową oraz podawane na wejście analizatora widma. Czujnik wraz z układem wzmacniacza operacyjnego oraz diodą UV umieszczono w metalowej, stanowiącej ekran, komorze, w której zapewniano przepływ zadanej koncentracji siarkowodoru zmieszanego z powietrzem syntetycznym.

Przy wzroście koncentracji H_2S obserwowano zanik różnic w wartościach rezystancji stałoprądowej mierzonej przy oświetleniu promieniowaniem UV lub obserwowanej przy wyłączonym źródle oświetlenia UV (rys. 35). Podobne efekty obserwowano dla rejestrowanych szumów m.cz. (rys. 36).

Ze względu na tak duże wartości rezystancji stałoprądowej R czujnika, zastosowany układ pomiarowy miał pasmo w zakresie m.cz. nieprzekraczające pojedynczych Hz. Powyżej tych częstotliwości składowa szumów typu $1/f$ generowanych w warstwie TiO_2 była tłumiona przez filtr RC, jaki powstawał z równoległego połączenia rezystora R_1 i pojemności pasozytniczej występującej w pętli sprzężenia zwrotnego wzmacniacza operacyjnego (rys. 33).

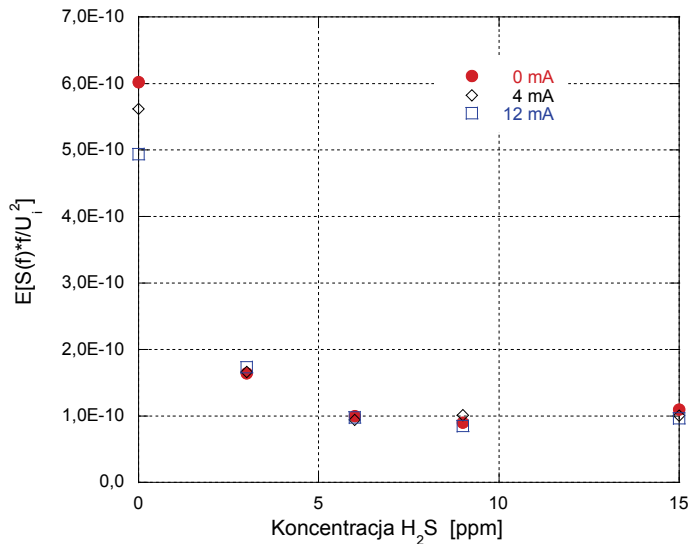
Intensywność fluktuacji napięcia na zaciskach spolaryzowanej warstwy czujnika zmienia się w podobny sposób pod wpływem promieniowania UV jak rezystancja stałoprądowa. Gdy warstwa jest umieszczona w atmosferze syntetycznego powietrza, wówczas pod wpływem promieniowania UV intensywność szumów m.cz. czujnika nieznacznie maleje (rys. 36). Gdy czujnik umieszczono w atmosferze H_2S , to obserwowane różnice zanikły praktycznie już przy stężeniu 3 ppm.

Przedstawione na rysunku 36 unormowane do kwadratu napięcia polaryzacji U^2 przebiegi iloczynu gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ na zaciskach sensora przez częstotliwość f charakteryzują się względnie dużym błędem losowym. Błąd losowy wynika z ograniczonej liczby uśrednianych widm, które przy częstotliwości próbkowania poniżej 100 Hz wymagały długiego czasu obserwacji. Aby zmniejszyć błąd losowy wyników, dokonano uśredniania wartości $S_u(f) \cdot f / U^2$ w pasmie 1–6 Hz, gdzie dominowała składowa szumów typu $1/f$ (rys. 37).

Po uśrednieniu widać, że różnice w intensywności mierzonych szumów między oświetloną i nieoświetloną warstwą TiO_2 zanikają już całkowicie przy koncentracji H_2S równej 3 ppm. Jednocześnie zmiana intensywności szumów m.cz. pod wpływem promieniowania UV w atmosferze syntetycznego powietrza sięga 20% i jest nieznacznie większa niż obserwowana w tych samych warunkach względna zmiana rezystancji stałoprądowej warstwy TiO_2 .

Uzyskane wyniki świadczą jednoznacznie, że za pomocą modulacji właściwości warstwy TiO_2 promieniowaniem UV można wykrywać obecność siarkowodoru w otaczającej czujnik atmosferze, zarówno za pomocą pomiarów rezystancji stałoprądowej, jak i szumów m.cz. Warto podkreślić, że obserwowane sygnały losowe są

czulszym narzędziem do wykrywania obecności siarkowodoru niż rezystancja stałoprądowa. Można przypuszczać, że podobne zachowanie warstwy TiO_2 wystąpi w obecności innych gazów, co daje możliwość zaproponowania nowego, bardziej skutecznego sposobu detekcji gazów. Jedynym problemem przed praktycznym zastosowaniem tej metody w czujnikach z warstwy TiO_2 jest ograniczenie jej rezystancji stałoprądowej do mniejszych wartości, łatwiejszych do pomiarów. Mniejsze wartości R można uzyskać, stosując grubszą warstwę i bardziej intensywne źródło promieniowania UV. Innym rozwiązaniem jest domieszkowanie TiO_2 , prowadzące do spadku wartości R .



Rys. 37. Wartość średnia z iloczynu gęstości widmowej mocy i częstotliwości podzielona przez kwadrat napięcia polaryzacji warstwy gazoczułej $S_u(f)*fU^2$ w zakresie częstotliwości $f=1-6$ Hz przy różnych koncentracjach H_2S w atmosferze otaczającej czujnik oraz prądach I_D płynących przez diodę UV oświetlającą tę warstwę

Fig. 37. Mean value of the product of power spectral density multiplied by frequency and normalized by square of voltage polarizing the gas sensitive layer $S_u(f)*fU^2$ in frequency range $f=1-6$ Hz versus concentration of H_2S at various currents I_D flowing through the UV diode irradiating the layer

5. PODSUMOWANIE

W opracowaniu przedstawiono wiele problemów dotyczących wykrywania gazów i substancji zapachowych za pomocą rezystancyjnych czujników gazów. Przedstawiono budowę takich czujników na przykładach typów dostępnych na rynku, ich właściwości oraz możliwości dalszego rozwoju w formie konstrukcji prototypowych, wyko-

nanych z warstw różnych materiałów gazoczułych. Następnie zaproponowano metodę poprawiającą selektywność i czułość tego typu czujników za pomocą obserwacji szumów m.cz., w zakresie nawet do kilkunastu kHz.

Szczegółowo zostały przedstawione układy do pomiarów zjawisk fluktuacyjnych w czujnikach oraz problemy spotykane podczas wyznaczania parametrów i funkcji statystycznych charakteryzujących mierzone sygnały losowe. Następnie przedstawiono wyniki badań detekcji gazów proponowaną metodą dla kilku sytuacji o praktycznym zastosowaniu. Pokazano, w jaki sposób za pomocą taniego układu pomiarowego o ograniczonej możliwości przetwarzania rejestrowanych próbek fluktuacji napięcia, można, wykorzystując tylko jeden czujnik, wykrywać oraz określać koncentrację dwóch toksycznych gazów (siarkowodoru i amoniaku), jakie występują często w przedsiębiorstwach przemysłu spożywczego. W pracy przedstawiono sposób, w jaki za pomocą zjawisk losowych w rezystancyjnych czujnikach gazów można zwiększyć czułość wykrywania zapachów olejków eterycznych i określania intensywności emisji tych zapachów podczas aromaterapii stosowanej jako narzędzie wspomagające procesy uczenia się.

W końcowej części pracy przedstawiono oryginalne wyniki badań wykrywania siarkowodoru za pomocą warstwy gazoczułej TiO_2 . Potwierdzono możliwości modulowania właściwości elektrycznych tej warstwy za pomocą promieniowania UV, co ułatwia zwiększenie skuteczności detekcji gazów, nawet przy ich bardzo małych stężeniach.

LITERATURA

- [1] GARDNER J.W., BARTLETT P.N., *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [2] WILLERS H., DE GIJSEL P., OGINK N., D'AMICO A., MARTINELLI E., DI NATALE C., VAN RAS N., VAN DER WAARDE J., *Monitoring of biological odour filtration in closed environments with olfactometry and an electronic nose*, *Water Science and Technology*, 50, 93–100, 2004.
- [3] MADOU M.J., MORRISON S.R., *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, USA, 1989.
- [4] LANTTO V., *Physical and chemical behavior of thick film semiconductive gas sensors*, [w:] G. Sberveglieri (ed.), *Gas Sensors*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- [5] GARDNER J.W., HYUN W.S., HINES E.L., *An electronic nose system to diagnose illness*, *Sensors and Actuators B*, 70, 19–24, 2000.
- [6] RYAN M.A., ZHOU H., BUEHLER M.G., MANATT K.S., MOWREY V.S., JACKSON S.P., KISOR A.K., SHEVADE A.V., HOMER M.R., *Monitoring space shuttle air quality using the jet propulsion laboratory electronic nose*, *IEEE Sensor Journal*, Vol. 4, No. 3, 337–347, 2004.
- [7] FERRARO J.R., NAKAMOTO K., BROWN C.W., *Introductory Raman spectroscopy*, Academic Press, USA, 2008.
- [8] KOLB B., ETTRE L.S., *Static Headspace-Gas Chromatography. Theory and Practice, Second Edition*, John Wiley & Sons, 2006.
- [9] KISH L., VAJTAI R., GRANQVIST C., *Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues*, *Sensors and Actuators B*, 71, 55–59, 2000.

- [10] SMULKO J.M., KISH L.B., *Higher-order statistics for fluctuation-enhanced gas-sensing*, Sens. Mater., 16, 291–299, 2004.
- [11] EDERTH J., SMULKO J., KISH L., HESZLER P., GRANQVIST C., *Comparison of Classical and Fluctuation-Enhanced Gas Sensing with Pd_xWO₃ Nanoparticle Films*. Sensors and Actuators, B, 113, 310–315, 2005.
- [12] VIDYBIDA A.K., *Adsorption-desorption noise can be used for improving selectivity*, Sensors and Actuators, A, 107, 233–237, 2003.
- [13] KOŚMIDER J., MAZUR-CHRZANOWSKA B., WYSZYŃSKI B., *Odory*, Warszawa, 2002.
- [14] OHLOFF G., *Scents and Fragrances*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [15] GARDNER J.W., *Review of Conventional Electronic Noses and Their Possible Application to the Detection of Explosives*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 159, 1–28, 2004.
- [16] FRADEN J., *Handbook of modern sensors, Physics, designs, and applications*, AIP Press, Springer, 2004.
- [17] LALAUZE R., *Physico-Chemistry of Solid-Gas Interfaces: Concepts and Methodology for Gas Sensor Development*, Wiley, 2008.
- [18] TROGLER W., *Luminescent inorganic polymer sensors for vapor phase and aqueous detection of TNT and other nitroaromatics*, in *Electronic Noses and Sensors for the Detection of Explosives*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [19] TAGUCHI N., NAGATA-KU I., *Gas detecting device*, US Patent, No. 3695848, 1972.
- [20] BAI H., SHI G.I., *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*, Sensors, 7, 267–307, 2007.
- [21] CHANG J.B., LIU V., SUBRAMANIAN V., SIVULA K., LUSCOMBE C., MURPHY A., LIU J., FRÉCHET J.M.J., *Printable Polythiophene Gas Sensor Array for Low-cost Electronic Noses*, Journal of Applied Physics, 100, 014506, 2006.
- [22] LUNDSTRÖM I., SHIVARAM S., SVENSSON C., LUNDKVIST L., *Hydrogen sensitive MOS field effect transistor*, Appl. Phys. Lett., 26, 55–57, 1975.
- [23] Electrochemical Sensors DrägerSensor www.draeger.com/PL
- [24] JASIŃSKI G., JASIŃSKI P., CHACHULSKI B., NOWAKOWSKI A., *Electrocatalytic gas sensors based on Nasion and Lisicon*, Materials Science-Poland, 24, 1 261–268, 2006.
- [25] IONESCU R., HOELA A., GRANQVISTA C.G., LLOBETB E., HESZLER P., *Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors*, Sensors and Actuators, B, 104, 1, 132–139, 2005.
- [26] TOPALIAN Z., SMULKO J., NIKLASSON G., GRANQVIST C., *Resistance noise in TiO₂-based thin film gas sensors under ultraviolet irradiation*, Journal of Physics: Conf. Series, 76, 1–5, 2007.
- [27] EDERTH J., SMULKO J., KISH L., HESZLER P., GRANQVIST C., *Comparison of Classical and Fluctuation-Enhanced Gas Sensing with Pd_xWO₃ Nanoparticle Films*. Sensors and Actuators, B, 113, 310–315, 2005.
- [28] KOTARSKI M., SMULKO J., *Hazardous gases detection by fluctuation-enhanced gas sensing*. Fluctuations and noise letters, 4, 359–371, 2010.
- [29] HOOGE F.N., *1/f noise is no surface effect*, Phys. Lett., A29, 139–140, 1969.
- [30] MILLIKEN F.P., KOCH R.H., *1/f noise in insulating YBa₂Cu₃O_{7-δ}*, Phys. Rev., B 64, 014505, 2001.
- [31] VAN DER ZIEL A., HANDEL P.H., ZHU X.C., DUH K.H., *A theory of the Hooge parameters of solid-state devices*, IEEE Trans. on Electron Device, ED-32, 667–671, 1985.
- [32] KLEINPENNING T.G.M., *1/f noise in thermo EMF of intrinsic and extrinsic semiconductors*, Physica, 77, 78–98, 1974.
- [33] BENDAT S., PIERSOL A.G., *Random Data Analysis and Measurement Procedures*, Wiley, New York, 2000.
- [34] SPIRALSKI L., HASSE L., *Szumy elementów i układów elektronicznych*, Warszawa, WNT, 1981.

- [35] VOSS R.F., CLARKE J., *Flicker (1/f) noise: equilibrium temperature and resistance fluctuations*, Phys. Rev., B, 13, 2, 556–573, 1976.
- [37] BUCKINGHAM M.J., *Noise in electronic devices and systems*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.
- [38] SMULKO J., *Problemy pomiarów i analizy szumów elektrochemicznych*, Zeszyty Naukowe, Seria: Elektronika, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2006.
- [39] SMULKO J., KISH L.B., *Higher-Order Statistics for Fluctuation-Enhanced Gas Sensing*, Sensors and Materials, 16, 291–299, 2004.
- [40] SMULKO J., EDERTH J., YINGFENG L., KISH L.B., HESZLER P., GRANQVIST C.G., *Higher-Order Spectra in Nanoparticle Gas Sensors*, Fluctuation and Noise Letters, 4, 4, L597–L603, 2004.
- [41] MENDEL J.M., *Tutorial on higher-order statistics (spectra)*, In signal processing and system theory: Theoretical Results and Some Applications, Proc. IEEE, 79, 3, 278–305, 1991.
- [42] SWAMI A., MENDEL J.M., NIKIAS CH., *Higher-order spectral analysis toolbox for use with matlab. User's guide*, Natick, The MathWorks Inc., 1998.
- [43] SCHMERA G., KISH L.B., SMULKO J., *Method of Pattern Generation for Gas Recognition*, Patent USA, No. US7680607, March 16, 2010.
- [44] MIRKOWSKA M., *Wpływ zapachów na proces uczenia się*, Aromaterapia, 3, 13, 20–27, 1998.
- [45] GUEGUENA N., PETR CH., *Odors and consumer behavior in a restaurant*, Hospitality Management, 25, 335–339, 2006.
- [46] BOWLESA E.J., CHERAS P., STEVENS J., MYERS S., *A survey of aromatherapy practices in aged care facilities in northern NSW, Australia*, Int. J. of Aromatherapy, 15, 42–50, 2005.
- [47] SMULKO J., *Methods of slope estimation of power spectral density*, Proc. 16th Int. Conf. on Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations ICNF 2001, Gainesville, Florida, USA, New York, World Sci. Publ., 725–728, 22–25 October, 2001.
- [48] YANG T., LIN H.M., WEI B.Y., WU C.Y., LIN C.K., *UV Enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO₂*, Rev. Adv. Mater. Sci., 4, 48–54, 2003.
- [49] HOEL A., *Electrical properties of nanocrystalline WO₃ for gas sensing applications*, Acta Universitatis Upsalensis, PhD Thesis, Uppsala, 2004.
- [50] HARRIS P.D., ANDREWS M.K., PARTRIDGE A.C., *Conductive polymer sensor measurements*, Transducers'97 Int. Conf. on Solid-state Sensors and Actuators, Chicago, 1063–1066, June 16–19, 1997.
- [51] VIRJI S., HUANG J., KANER R.B., WEILLER B.H., *Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms*, Nano Letters, 4 (3), 491–496, 2004.
- [52] MODI A., KORATKAR N., LASS E., WEI B., AJAYAN P.M., *Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes*, Nature, 424, 171–174, 2003.

FLUCTUATION ENHANCED GAS SENSING IN RESISTANCE GAS SENSORS

This description enclosures problems of various gases and odors detection by applying gas sensors. The resistive gas sensors were presented in detail together with their detection circuits. A method of fluctuation enhanced gas detection was introduced. This method was utilized in resistance gas sensors that are available on market and for some prototype sensors. Metrological problems of toxic gases detection and essential oils odors were described in detail: effectiveness of gas detection, variance of sensors parameters and measurement time necessary for the right detection.

*temperatura, skala temperatury,
przejście fazowe, punkt stały skali temperatury!*

Anna SZMYRKA-GRZEBYK*
Aleksandra KOWAL*

*A low – temperature physicist should always remember
that the quality of his data depends on the quality of his thermometry!*

Frank Pobell

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI TERMOMETRYCZNYCH WYBRANYCH PRZEJŚĆ FAZOWYCH W NISKICH TEMPERATURACH

Praca jest pracą eksperymentalną z zakresu metrologii temperatury. We wstępie pracy krótko przedstawiono stan termometrii niskotemperaturowej, omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące przemian fazowych, koncentrując się na tych aspektach, które istotne są bądź w zastosowaniach termometrycznych, bądź mogą być wykorzystywane do przeprowadzenia interpretacji uzyskanych wyników. Praca poświęcona jest głównie badaniom komórek termometrycznych nowej generacji. We wstępie omówiono typowe rozwiązania konstrukcyjne komórek termometrycznych stosowanych do realizacji definicyjnych punktów stałych skali wykonywanych w latach 80. ubiegłego wieku. Następnie przedstawiono dwa modele wielokomponentowych komórek kriogenicznych zaprojektowanych w końcu lat 90. ubiegłego wieku w instytutach metrologicznych w Turynie i w Paryżu, o udoskonalonych w ramach projektu MULTICELLS. Omówiono stosowane procedury pomiarowe. Przedstawiono wyniki badań dokładności realizacji punktu potrójnego argonu, tlenu, neonu i wodoru w opracowanych komórkach. W przypadku wodoru dodatkowo skoncentrowano się na wpływie składu izotopowego oraz katalizatora stosowanego do przyspieszenia konwersji *orto–para* wodoru na wartość temperatury punktu potrójnego. Omówiono wyniki badań wtórnych punktów skali MST–90. Wiele uwagi poświęcono badaniom przemiany α – β tlenu, wykazując kwestionowaną przez niektórych autorów obecność ciepła przemiany i występowanie efektu histerezy. Wykonano także pomiary temperatury punktu potrójnego azotu i przemiany α – β w zestalonym azocie.

* Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław.

1. WSTĘP

Temperatura jest wielkością termodynamiczną, która w układach makroskopowych będących w stanie równowagi ma wartość stałą. Jeżeli kilka układów pozostaje ze sobą w równowadze termodynamicznej, temperatura we wszystkich tych układach przyjmuje taką samą wartość (zerowa zasada termodynamiki). Jednym z tych układów może być „termometr”, urządzenie służące do pomiaru temperatury. Temperatura jest wielkością nieaddytywną. Konsekwencją nieaddytywności jest brak możliwości zdefiniowania „jednostkowego” wzorca temperatury. Do określenia wartości liczbowej temperatury niezbędne jest wprowadzenie skali.

Skala temperatury jest to zbiór wartości temperatury uporządkowany w taki sposób, że każdej temperaturze rozumianej jako określony stan cieplny układu przyporządkowana jest określona wartość wyrażona iloczynem wartości liczbowej i jednostki temperatury przyjętej w danej skali. Skala definiuje [1]:

- jednostkę temperatury,
- punkty stałe,
- termometry interpolacyjne,
- równania interpolacyjne.

Punkty stałe realizowane są przez przejścia fazowe, którym przypisana jest wartość temperatury z możliwie największą dokładnością. Termometr interpolacyjny jest urządzeniem, które wzorcowane jest w punktach stałych i służy do wyznaczenia wartości temperatury w obszarze pomiędzy punktami wzorcowania przez zastosowanie odpowiedniego równania interpolacyjnego. Równanie to wiąże wartość wybranej wielkości fizycznej z temperaturą (np. dla czujników platynowych jest to rezystancja).

Do końca dziewiętnastego wieku sformułowano poprawnie co najmniej kilkanaście skal temperatur, w tym skalę Celsjusza, Fahrenheita i Kelvina. Różnorodność skal wymagała ujednoczenia ich w relacjach międzynarodowych.

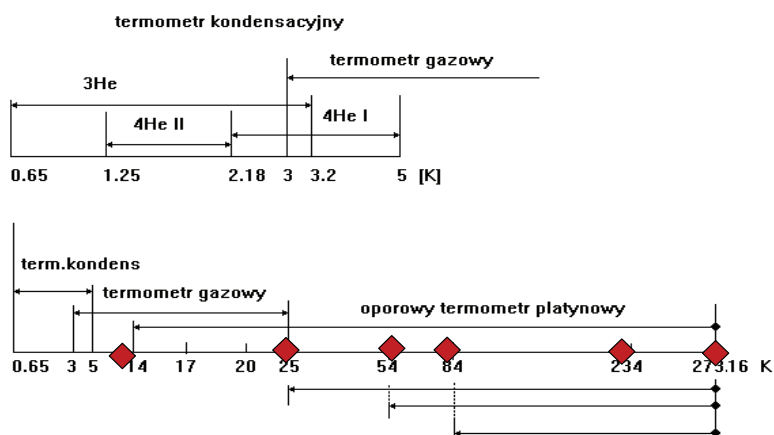
Głównym celem formułowania międzynarodowych skal temperatury jest zdefiniowanie procedur stosowanych we wszystkich ośrodkach metrologicznych, za pomocą których wybrane termometry (najwyższej jakości) mogą być wzorcowane w taki sposób, by wskazywane przez nie wartości temperatury były **na danym poziomie wiedzy i techniki pomiarowej najlepszym przybliżeniem wartości temperatury termodynamicznej** [2].

Pierwsza skala temperatury o zasięgu międzynarodowym została wprowadzona decyzją Generalnej Konferencji Miar w 1927 r. i nosiła nazwę: Międzynarodowa Skala Temperatur z 1927 r. (MST-27) [3]. Obecnie obowiązuje Międzynarodowa Skala Temperatur z 1990 r. (MST-90) [4]. Jednostką temperatury w MST-90 jest kelwin (K), równy $1/273,16$ temperatury termodynamicznej punktu potrójnego wody. W zakresie niskich temperatur MST-90 wprowadza sześć punktów stałych, którymi są punkty potrójne następujących substancji:

- wody o temperaturze 273,16 K,
- rtęci 234,3156 K,
- argonu 83,8058 K,
- tlenu 54,3584 K,
- neonu 24,5561 K,
- wodoru 13,8033 K

oraz rekomenduje stosowanie kilku termometrów interpolacyjnych (rys. 1):

- w zakresie temperatur od 0,65 do 5,0 K – termometry kondensacyjne wykorzystujące zależność ciśnienia pary nasyconej ^3He i ^4He od temperatury,
- w zakresie od 3,0 do 24,5561 K – interpolacyjny termometr gazowy,
- w zakresie od 13,8033 do 273,16 K – platynowy termometr rezystancyjny wzorcowany w wymienionych punktach stałych.



Rys. 1. Zakresy stosowania termometrów interpolacyjnych poniżej 273,16 K w MST-90
Fig. 1. Interpolating thermometers of ITS-90 below 273.16 K

Od dokładności definicji skali temperatury przede wszystkim, a następnie jej realizacji zależy dokładność pomiarów temperatury w praktyce. Realizacja skali wymaga opracowania wzorców najwyższej dokładności, które utrzymywane są przez krajowe instytuty metrologiczne, pełniąc rolę państwowych wzorców jednostki miary temperatury. Wzorce te stanowią główne ogniwo łańcucha spójności pomiarowej danej wielkości fizycznej w kraju, a przez uczestniczenie w porównaniach międzynarodowych także spójności pomiarowej w świecie.

Elementami wzorca temperatury w bardzo szerokim zakresie temperatury od 13 K aż do temperatury bliskiej 1360 K ($\sim 1090\text{ }^{\circ}\text{C}$) są komórki termometryczne do realizacji punktów stałych skali i platynowe termometry rezystancyjne. Dokładność realizacji punktów stałych – tzn. wyznaczenie wartości temperatury wybranej przemiany fazowej, a później jej odtwarzalności – ma decydujący wpływ na dokładność przeniesienia

wartości temperatury na wzorcowe termometry interpolacyjne, te z kolei służą do wzorcowania innych termometrów użytkowych.

Nieustanny rozwój metod badawczych i technik pomiarowych, umożliwiającą znaczne zmniejszenie niepewności pomiaru, skutkuje opracowaniem kolejnej, doskonalszej definicji skali temperatury. Wprowadzenie nowej skali poprzedzone jest zawsze wnikliwymi badaniami właściwości wybranych substancji w celu wykorzystania ich w termometrii wzorcowej. Dąży się do tego, by przemiany fazowe rekomendowane jako punkty stałe charakteryzowały się dużą odtwarzalnością temperatury oraz były tak rozmieszczone na skali temperatury, by równania zdefiniowane w skali, opisujące temperaturową charakterystykę termometrów interpolacyjnych, umożliwiały wyznaczenie wartości temperatury termodynamicznej z najlepszym przybliżeniem.

W przyrodzie istnieje wiele przejść fazowych, z których tylko niewielka liczba wykorzystywana jest jako definicyjne punkty stałe skali (ang. *primary fixed points*), natomiast duża grupa, o znanej temperaturze przemiany, należy do tak zwanych wtórnych punktów skali (ang. *secondary fixed points* [5]). Punkty wtórne stosowane są do weryfikacji charakterystyk temperaturowych termometrów interpolacyjnych między punktami wzorcowania lub do kalibracji wzorców niższych rzędów. Analizując kolejne definicje skali temperatury, łatwo zauważyć, że podział na punkty pierwotne i wtórne ulega zmianie. Pewne przemiany fazowe w jednej skali były punktami definicyjnymi (*primary*), a w kolejnej – zostały zakwalifikowane do punktów wtórnych. Typowym przykładem są punkty krzepnięcia i wrzenia wody, które w przeszłości odegrały fundamentalną rolę w definiowaniu skal temperatury [3, 5], a obecnie zaliczone są do punktów wtórnych MST-90.

Temperatury punktów wtórnych wyznaczone były w latach 80. ubiegłego wieku. Z tego też względu uzasadnione było podjęcie badań mających na celu weryfikację ich parametrów metrologicznych po dwudziestu latach, stosując udoskonalone metody i przyrządy pomiarowe. Takimi badaniami zajął się Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, a w nim – autorka rozprawy doktorskiej. Badaniami objęte były nie tylko właściwości substancji wzorcowych, ale także nowe rozwiązania konstrukcyjne urządzeń do realizacji punktów stałych – komórek termometrycznych, ponieważ od konstrukcji komórki w dużej mierze zależy dokładność realizacji punktu stałego. Badania te prowadzone były we współpracy z zagranicznymi ośrodkami metrologicznymi w ramach realizacji projektu Unii Europejskiej w 5. Programie Ramowym Badań i Rozwoju Technologii nr G6RD-CT-1999-00114 *Udoskonalenie europejskiej spójności w pomiarach temperatury poniżej 0 °C przez zastosowanie wzorców w postaci wielokomponentowych stale zamkniętych przenośnych komórek*¹ o akronimie MULTICELLS.

¹ *Improvement of European Traceability in Temperature Measurements Below 0 °C Using Permanently-Sealed Transportable Multicell Standards.*

Głównym celem niniejszej pracy było zweryfikowanie wartości temperatur przejść fazowych wybranych substancji oraz parametrów komórek termometrycznych – w związku z rozwojem nowych technik i urządzeń pomiarowych – dla uściślenia wartości liczbowej temperatury przemiany fazowej oraz wyznaczenie odtwarzalności tej temperatury na najwyższym poziomie dokładności z zastosowaniem ujednoliconej procedury pomiarowej wypracowanej podczas badania komórek termometrycznych nowej generacji.

2. WZORCOWA TERMOMETRIA NISKOTEMPERATUROWA

Międzynarodowe Skale Temperatury mają już ponad 100-letnią historię opisaną w licznych pracach [3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11 i 12]. W końcu XIX wieku istniało co najmniej kilka poprawnie zdefiniowanych skal temperatury stosowanych zarówno w krajach europejskich, jak i Stanach Zjednoczonych. Posługiwanie się różnymi skalami utrudniało jednak wymianę informacji i niejako naturalne było dążenie do ujednoczenia sposobu wyrażania jednej z najbardziej podstawowych wielkości fizycznych, jaką jest temperatura. Potrzeba ta doprowadziła do międzynarodowych porozumień i w konsekwencji do wprowadzenia przez Międzynarodowy Komitet Miar w 1889 r. jako obowiązującej w metrologii międzynarodowej skali wodorowej opartej na dwóch punktach stałych (punkt lodu o temperaturze 0 °C i punkt wrzenia wody o temperaturze 100 °C), realizowanej za pomocą wodorowego termometru gazowego o stałej objętości. Ustanowiono, że termometr szklany rtęciowy będzie pełnił rolę użytkowego termometru wzorcowego w zakresie temperatur od –25 do 100 °C.

Pierwsza skala, w której nazwie wprowadzono określenie „międzynarodowa” została zatwierdzona przez Międzynarodowe Biuro Miar w 1927 r. (MST–27) [3]. Jednostką temperatury termodynamicznej T_{27} był stopień Kelvina, o symbolu °K, zdefiniowany według dwóch punktów stałych – punktu lodu i punktu wrzenia wody, przy czym zakładano, że przedział między tymi punktami wynosi dokładnie 100 °K. W zakresie niskich temperatur MST–27 zdefiniowała punkt wrzenia tlenu o temperaturze –182,97 °C. Termometrem interpolacyjnym w zakresie niskich temperatur, poczynając od 0 °C był oporowy termometr platynowy, a równaniem interpolacyjnym – wielomian trzeciego stopnia Callendara van Dusen opisujący charakterystykę termometru platynowego aż do –190 °C.

Kolejna Międzynarodowa Skala Temperatury została wprowadzona w 1948 r. (MST–48) [6]. Była ona kilkakrotnie modyfikowana i uzupełniana. W pierwszej edycji z 1948 r. przyjęto, że jednostką temperatury T_{48} będzie °C, zwany stopniem Celsjusza (*Celsius degree*). W zakresie niskich temperatur skala nie wprowadzała istotnych zmian poza definicyjnym zakresem stosowalności równania interpolacyjnego termometru platynowego, ograniczając go do punktu wrzenia tlenu (–182,97 °C). W 1954 r.

zmieniono definicję jednostki temperatury termodynamicznej T – stopnia Kelvina, o symbolu $^{\circ}\text{K}$. Nawiązując do propozycji lorda Kelvina z 1854 r., by jednostkę temperatury definiować jako część przedziału między zerem bezwzględnym temperatury a jednym punktem stałym, przypisano stopniowi Kelvina (o symbolu $^{\circ}\text{K}$) wartość $1/273,16$ przedziału temperatury między zerem bezwzględnym a punktem potrójnym wody o temperaturze $273,16^{\circ}\text{K}$. W definicji przyjęto punkt potrójny wody jako punkt lepiej odtwarzalny od punktu lodu. Kolejne poprawki do MST-48 wprowadzono w 1960 r. i w odróżnieniu od pierwszej edycji nową wersję nazwano Międzynarodową Praktyczną Skalą Temperatury z 1948 r. (MPST-48). Obok stopnia Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$) także jednostką skali praktycznej był stopień Kelvina ($^{\circ}\text{K}$) – zdefiniowany jednak inaczej niż stopień Kelvina temperatury termodynamicznej, a mianowicie jako $1/100$ wartości temperatury z przedziału między punktem lodu i punktem wrzenia wody.

W 1968 r. została zatwierdzona Międzynarodowa Praktyczna Skala Temperatury z 1968 r. [12]. MPST-68 zawierała wiele istotnych zmian w stosunku do poprzednich skal. Wprowadziła zmiany liczbowe w celu zbliżenia wartości temperatur punktów stałych do wartości temperatury termodynamicznej, rozszerzyła dolny zakres definiowanych temperatur od punktu wrzenia tlenu ($-182,97^{\circ}\text{C}$) do punktu potrójnego wodoru ($13,81\text{ K}$), wprowadziła nowe punkty stałe w zakresie niskich temperatur, zmieniła postać równania interpolacyjnego rezystancyjnego termometru platynowego oraz rekomendowała stosowanie dwóch skal dla zakresu najniższych temperatur opartych na temperaturowej zależności prężności par ^4He – Skala $^4\text{He } T(58)$ oraz ^3He – Skala $^3\text{He } T(62)$. Jednostką temperatury termodynamicznej i praktycznej MPST-68 był stopień Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$) i kelwin (K) równy $1/273,16$ wartości temperatury termodynamicznej punktu potrójnego wody. W MPST-68 zapostulowano, by termin „skala” używany był tylko w kontekście temperatur praktycznych zdefiniowanych przez interpolację między punktami stałymi, a nie w odniesieniu do temperatury termodynamicznej. Nie należy więc używać określenia „skala termodynamiczna”, poprawne jest pojęcie „temperatura termodynamiczna”.

MPST-68 wprowadziła siedem niskotemperaturowych punktów stałych: punkt potrójny równowagowego wodoru ($13,810\text{ K}$), punkt wrzenia równowagowego wodoru pod ciśnieniem $25/76\text{ atm}$ ($17,042\text{ K}$), punkt wrzenia równowagowego wodoru ($20,28\text{ K}$), punkt wrzenia neonu ($27,102\text{ K}$), punkt potrójny tlenu ($54,361\text{ K}$), punkt wrzenia tlenu ($90,188\text{ K}$), punkt potrójny wody ($273,16\text{ K}$). Termometrem interpolacyjnym w zakresie temperatur od $13,81$ do $273,15\text{ K}$ był rezystancyjny termometr platynowy o czystości platyny spełniającej warunek: $R_{100}/R_0 > 1,329$. Przedział temperatur $13,81$ – $273,15\text{ K}$ podzielony był na cztery podzakresy: $13,81$ – $20,28\text{ K}$, $20,28$ – $54,361\text{ K}$, $54,361$ – $90,188\text{ K}$ i $90,188$ – $273,15\text{ K}$, dla których podano wielomiany interpolacyjne opisujące charakterystykę termometru. Wadą przyjętego opisu była nieciągłość funkcji na granicach podprzedziałów. W 1975 r., by wyjaśnić, a także uprościć procedury stosowania MPST-68, została wprowadzona poprawiona edycja MPST-68 [13]. Zastępowała ona dotychczasowy zdefiniowany punkt wrzenia tlenu punktem kondensacji tlenu – bez

zmiany wartości liczbowej temperatury (90,188 K), wprowadziła punkt potrójny argonu (83,798 K) jako alternatywny do punktu kondensacji tlenu, odwołała rekomendację stosowania dotychczasowych skal prężności ^4He i ^3He w związku z zaobserwowanymi dużymi różnicami między wartościami temperatury wyznaczanymi w tych skalach a wartością temperatury termodynamicznej.

Prace zmierzające do rozszerzenia międzynarodowej skali temperatury poniżej punktu potrójnego wodoru, rozpoczęte zaraz po wprowadzeniu MPST-68, zaowocowały przyjęciem Tymczasowej Skali Temperatur 1976 dla zakresu 0,5–30 K (EPT-76) [14]. EPT-76 przybliżała lepiej niż inne dotychczasowe skale temperaturę termodynamiczną (z dokładnością ± 1 mK). Zadaniem jej było wprowadzenie gładkiej interpolacji, której nie zapewniała MPST-68, między punktami poniżej 27 K, poprawienie błędów skal ciśnienia par ^4He i ^3He oraz wprowadzenie „pomostu” między temperaturami 5,2 i 13,8 K, gdzie do tej pory nie było międzynarodowych wzorców. EPT-76 definiowała 11 punktów stałych, przy czym w przypadku punktów zdefiniowanych w MPST-68 uściślała liczbowe wartości temperatury. Wprowadzała też sporo jakościowo innych punktów stałych wyznaczanych przez temperatury przejścia w stan nadprzewodzący wybranych metali. Komitet Doradczy Termometrii rekomendował, w przeciwieństwie do MPST-68, kilka równoprawnych metod jej realizacji. EPT-76 dopuszczała stosowanie interpolacyjnych termometrów termodynamicznych (gazowych, magnetycznych), a także wprowadzała tabele poprawek między EPT-76 a innymi dotychczas obowiązującymi skalami. Główną wadą EPT-76 był brak łatwego w użyciu termometru interpolacyjnego. Mała liczba punktów stałych skali nie zapewniała wymaganej dokładności opisu równaniami interpolacyjnymi silnie nieliniowych charakterystyk termometrów niskotemperaturowych – półprzewodnikowych czy wykonywanych ze stopu żelazo–rod.

Wydawało się, że w niedługim czasie po wprowadzeniu w 1976 r. Tymczasowej Skali Temperatury EPT-76 w zakresie niskich temperatur zostanie ustanowiona kolejna międzynarodowa skala obejmująca definicją także temperatury najniższe. Nie nastąpiło to tak szybko, jak oczekiwano. Dopiero w 1989 r. zakończono prace, które umożliwiały zdefiniowanie i zatwierdzenie Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. Ukazało się wiele artykułów na temat MST-90, z których na pewno istotnymi są następujące: [1, 4, 7, 8, 9, 10 i 11].

Jednostką temperatury termodynamicznej, o symbolu T , jest kelwin (K), zdefiniowany jako $1/273,16$ temperatury termodynamicznej punktu potrójnego wody. Temperatura termodynamiczna może być też wyrażana w stopniach Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$), nosi wtedy nazwę temperatury Celsjusza, o symbolu t , przy czym zachowana jest zależność $t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15$. Różnice temperatury mogą być wyrażane w kelwinach lub w stopniach Celsjusza.

W odniesieniu do temperatury empirycznej MST-90 definiuje Międzynarodowe Temperatury Kelvina, o symbolu T_{90} i Międzynarodowe Temperatury Celsjusza, o symbolu t_{90} . Relacja między T_{90} i t_{90} jest taka sama jak między T i t , tzn. $t_{90}/^{\circ}\text{C} =$

$T_{90}/K - 273,15$. Jednostką wielkości fizycznej T_{90} jest kelwin (o symbolu K), a jednostką wielkości fizycznej t_{90} jest stopień Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$) [4].

MST-90 dzieli całą skalę na zakresy i podzakresy, wprowadzając kilka równoprawnych definicji w każdym zakresie, przy czym tak definiuje równania interpolacyjne, że zapewnia ciągłość funkcji interpolacyjnych przy przejściu z jednego podzakresu do drugiego. Bardzo rozszerza zakres temperatur zdefiniowanych za pomocą interpolacyjnych platynowych termometrów rezystancyjnych od punktu potrójnego wodoru (13,8033 K) do punktu krzepnięcia miedzi (1084,62 $^{\circ}\text{C}$), rezygnując ze stosowania termopar w wysokich temperaturach.

Istotną zmianą jest zdefiniowanie niskotemperaturowych punktów stałych tylko przez temperatury punktów potrójnych wybranych substancji, ponieważ temperaturę punktu potrójnego czystej substancji można wyznaczyć z dużą dokładnością bez konieczności pomiaru innych wielkości. Na przykład temperatura punktu wrzenia wymaga pomiaru ciśnienia. Wymagało to opracowania konstrukcji komórek termometrycznych, a także kriostatów do realizacji punktów potrójnych. Już w latach 70. XX wieku zaczęto konstruować zamknięte pojemniki – komórki do realizacji punktów potrójnych. Pionierami w tej dziedzinie byli G. Bonnier z instytutu metrologii w Paryżu [15] i F. Pavese z instytutu metrologii w Turynie [16, 17]. W niedługim czasie większość instytutów metrologicznych miało komórki do realizacji punktów potrójnych w niskich temperaturach własnej konstrukcji. Szczegółowo konstrukcję wybranych typów komórek termometrycznych opisano w dalszej części niniejszej pracy.

Pierwsze na skalę międzynarodową porównania parametrów metrologicznych zamkniętych komórek termometrycznych stosowanych przez instytuty metrologiczne przeprowadzono na początku lat 80. XX wieku [18].

Kolejny raz porównania parametrów metrologicznych komórek do realizacji punktu potrójnego wodoru, neonu, tlenu i argonu przeprowadzono w okresie od 1997 r. do około 2002 r. [19, 20, 21, 22]. Porównania te wykonane były pod auspicjami międzynarodowej organizacji metrologicznej EUROMETU jako projekt 377 *Międzynarodowe porównania gwiazdziste niskotemperaturowych – gazowych punktów stałych wykorzystujących zamknięte komórki punktów stałych*². Koordynatorem badań był PTB – instytut metrologii w Berlinie. W porównaniach tych uczestniczyły także komórki INTiBS.

W trakcie porównań zwrócono uwagę na dwa zasadnicze problemy związane ze wzorcowaniem platynowych termometrów rezystancyjnych w niskich temperaturach.

Po pierwsze, wymagają one bardzo dużo czasu – przede wszystkim długi jest proces schładzania kriostatu do wymaganej niskiej temperatury, a następnie podgrzanie do temperatury pokojowej, by jedną komórkę wymienić na inną. Zaczęto zastanawiać

² *An International Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points Using Sealed Triple-Point Cell.*

się nad konstrukcją urządzenia, które zawierałoby wszystkie niskotemperaturowe substancje wzorcowe.

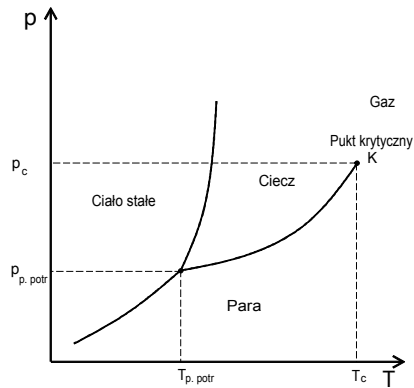
Drugim problemem, jakim należało się zająć, była sprawa czystości substancji wzorcowej i związanej z nią odtwarzalności temperatury punktu potrójnego. Zaobserwowano bowiem pewne różnice w uzyskanych wartościach temperatury punktu potrójnego, a także w szerokości temperaturowej przemiany fazowej rozumianej jako różnicę temperatury, w której ulega stopieniu całkowita ilość substancji (lub około 80%) i temperatury, w której substancja zaczyna się topić (początek przemiany fazowej). Na ogół duża wartość ΔT wynika z obecności zanieczyszczeń. Te dwa powody stały się przyczyną podjęcia badań, których celem było opracowanie nowej generacji komórek termometrycznych dla zakresu niskich temperatur. Badania te zrealizowane były w ramach 5. Programu Ramowego Unii Europejskiej jako projekt MULTICELLS.

3. PRZEJŚCIA FAZOWE W TERMOMETRII

Skala temperatury zdefiniowana jest przez zbiór punktów stałych, którym przypisane są wartości liczbowe temperatury. Czym są punkty stałe skali i dlaczego można dokładnie określić ich temperaturę? Odpowiedzi na te pytania znajdujemy w podstawowych prawach, aksjomatach termodynamiki. Odnoszą się one do układów makroskopowych takich, z jakimi mamy do czynienia w termometrii.

Podstawowym pojęciem w termodynamice jest stan równowagi termodynamicznej. Każdy układ przy ustalonych warunkach zewnętrznych pozostaje w stanie równowagi lub do takiego stanu zmierza. Stanem równowagi układu jest więc taki stan, w którym żaden z parametrów potrzebnych do opisu układu nie zależy od czasu. Parametrami układu są wielkości fizyczne (termodynamiczne) przyjmujące ściśle określone wartości dla danego stanu (np. ciśnienie, objętość i temperatura). Przy stałej temperaturze zmiana ciśnienia układu w stanie równowagi pociąga za sobą jednoznacznie zmianę objętości. Temperatura jest tą wielkością termodynamiczną, która we wszystkich układach pozostających w stanie równowagi przyjmuje taką samą wartość (zerowa zasada termodynamiki). Do stanu równowagi termodynamicznej dążą zarówno układy jednofazowe, to znaczy układy jednorodnie fizycznie, jak i chemicznie, a także układy wielofazowe, w których poszczególne fazy różnią się bądź właściwościami fizycznymi bądź chemicznymi. Typowym przykładem występowania kilku faz w substancji jednorodnie chemicznie różniących się właściwościami fizycznymi jest stan skupienia. Każda substancja – układ – może występować w trzech stanach skupienia: gazowym, ciekłym i stałym, przy czym fazy ciepla i stała mogą powstawać jedynie, gdy układ znajduje się poniżej punktu krytycznego. Na diagramie fazowym pokazanym na rysunku 2, przedstawiającym współistnienie trzech stanów skupienia w podstawowych zmiennych termodynamicznych – temperatura i ciśnienie – zazna-

czony jest punkt krytyczny K o ściśle określonej wartości temperatury T_c i ciśnienia P_c . Powyżej punktu krytycznego może występować jedynie faza gazowa, natomiast poniżej temperatury krytycznej T_c możliwe jest osiągnięcie dowolnego stanu skupienia w określonych warunkach.



Rys. 2. Diagram fazowy w układzie zmiennych ciśnienie–temperatura ilustrujący współistnienie trzech faz

Fig. 2. A phase diagram – pressure versus temperature representation of equilibrium thermodynamic states

Wewnątrz obszaru jednofazowego zazwyczaj mała zmiana jednego z parametrów, np. temperatury, powoduje niewielką zmianę właściwości układu. Są jednak takie punkty – na diagramie fazowym wyznaczające linię ciągłą, dla których bardzo niewielka zmiana temperatury powoduje zmianę właściwości układu (tu – zmianę stanu skupienia) bez naruszenia stanu równowagi. Taka zmiana właściwości nosi nazwę przejścia fazowego. Oznacza to, że do wystąpienia przejścia fazowego potrzebne jest istnienie dwóch różnych równowagowych stanów układu – faz. To właśnie krzywe ciągłe na rysunku 2 odpowiadają funkcjom stanu, przy których współistnieją dwa stany skupienia (dwie fazy) w równowadze i mogą zachodzić przemiany fazowe w wyniku jakiegokolwiek procesu termodynamicznego [23]. Na diagramie istnieje jeden charakterystyczny punkt, w którym przecinają się linie współistnienia wszystkich trzech faz, tzw. punkt potrójny. Jest to punkt, który zgodnie z regułą faz Gibbsa opisaną wzorem [24]:

$$f = 2 + n - r \quad (1)$$

charakteryzuje się zerową liczbą stopni swobody, tzn. stan równowagi między trzema fazami istnieje tylko dla ściśle określonej wartości temperatury i ciśnienia, oczywiście jeśli układ jest jednorodny. W równaniu (1) f jest liczbą stopni swobody, które można zmieniać bez naruszenia równowagi faz, r liczbą faz i n liczbą składników układu. W przypadku równowagi termodynamicznej między fazą gazową i cieczą, bądź fazą

ciekłą i fazą stałą liczba stopni swobody $f = 1$, ponieważ liczba faz $r = 2$, a $n = 1$, tzn. że tylko jeden parametr, ciśnienie lub temperatura, może być wybrany w dowolny sposób.

Termometryczny punkt stały jest stanem równowagi wybranej substancji, którego realizacja nie zależy od pomiaru innych wielkości oprócz temperatury, z wyjątkiem czystości oraz składu [1].

Ta definicja punktu stałego w termometrii daje bezpośrednie powiązanie z właściwościami termodynamicznymi substancji wzorcowej. Substancja wzorcowa ma być układem jednorodnym chemicznie, a stan równowagi osiągany jest dla ściśle określonej wartości temperatury. Dla celów termometrii wzorcowej najbardziej korzystne są te stany równowagi, w których liczba stopni swobody f , zgodnie z regułą Gibbsa, jest równa zero, czyli punkty potrójne. W punktach tych wartość ciśnienia i temperatury substancji wzorcowej jest ściśle określona. Ponieważ liczba punktów potrójnych jednoskładnikowych jest ograniczona i występują one przede wszystkim w zakresie stosunkowo niskich temperatur, do definicji punktów stałych w zakresie wyższych temperatur trzeba wybrać inne przejścia fazowe charakteryzujące się większą liczbą stopni swobody. Są to punkty topnienia lub krzepnięcia wybranych substancji, wyznaczone dla stałego ciśnienia atmosferycznego.

Poszczególne fazy układu w stanie równowagi cechują się charakterystyczną temperaturą przemiany, wartością energii i entropii. Związek między tymi wielkościami opisał Gibbs równaniem:

$$G = E - TS + PV \quad (2)$$

gdzie G jest potencjałem termodynamicznym Gibbsa, E – energią wewnętrzną układu, S – entropią, T – temperaturą w skali bezwzględnej, P – ciśnieniem i V – objętością. Przy stałej temperaturze i ciśnieniu dwie fazy o wartościach potencjału termodynamicznego G_1 i G_2 są w stanie równowagi, gdy

$$G_1 - G_2 = 0 = (E - TS)_1 + PV - (E - TS)_2 - PV \quad (3)$$

Różnica wielkości $E - TS = F$ jest energią swobodną układu.

Przemiany fazowe można podzielić na dwie grupy różniące się zmianą potencjału termodynamicznego μ (potencjał termodynamiczny Gibbsa G jest jedną z możliwych form potencjału termodynamicznego μ) na granicy faz.

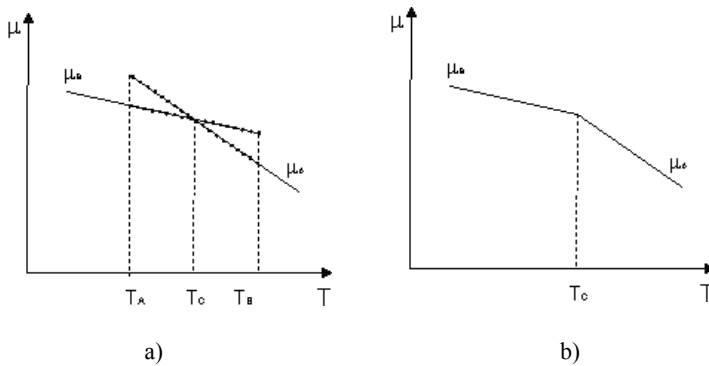
W układzie współrzędnych μ i T funkcje potencjałów termodynamicznych obu faz mogą przecinać się lub przechodzić płynnie jedna w drugą, jak pokazano na rysunku 3.

W przypadku przemiany fazowej pierwszego rodzaju zmiana entropii S jest nieciągła. Entropia S w takim przypadku może być wyrażona przez pochodną potencjału Gibbsa G względem T przy stałej wartości ciśnienia P :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

Inną wielkością, która zmienia się w sposób nieciągły w temperaturze przemiany, jest ciepło właściwe C_P przy stałym ciśnieniu, które równe jest wartości pochodnej entalpii H po temperaturze:

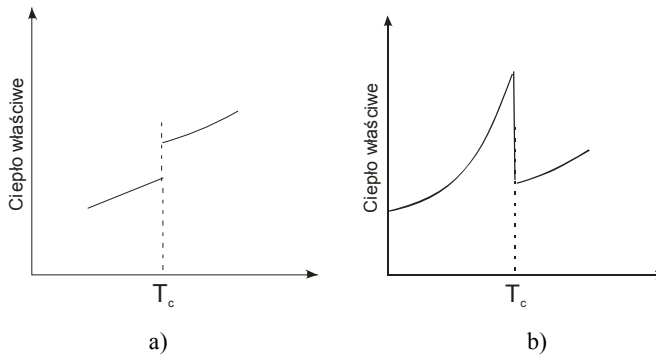
$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$



Rys. 3. Zależność potencjału termodynamicznego μ od temperatury [23, 24]:
a) dla przemiany I rodzaju, b) dla przemiany II rodzaju

Fig. 3. Thermodynamic potential μ versus temperature: a) first order transition, b) second order transition

Krzywa zmian ciepła właściwego C_P w obszarze przemiany fazowej pierwszego rodzaju ma przebieg pokazany na rysunku 4 a.



Rys. 4. Zależność ciepła właściwego od temperatury [25]:
a) dla przemiany I rodzaju, b) dla przemiany II rodzaju

Fig. 4. Specific heat versus temperature: a) first order transition, b) second order transition

W temperaturze przemiany następuje pochłanianie ciepła bez dalszej zmiany temperatury, a ciepło właściwe dąży do nieskończoności. Ciepło pochłonięte w czasie przemiany fazowej, określane mianem ciepła przemiany Q , jest wielkością charakte-

ryzującą daną przemianę fazową. Pochłanianie ciepła w trakcie przemiany fazowej powiązane ze stałością temperatury układu jest czynnikiem bardzo korzystnym dla aplikacji takiej przemiany do celów termometrycznych. Dzięki tym właściwościom możliwe jest dokładne wyznaczenie wartości temperatury przemiany. Przemiany związane ze zmianą stanu skupienia są przemianami pierwszego rodzaju.

Inaczej wygląda sytuacja, gdy przemiana fazowa jest przemianą drugiego rodzaju, kiedy potencjały termodynamiczne zmieniają się w sposób ciągły, a ciepło przemiany nie występuje. Przebieg zmian ciepła właściwego w obszarze przemiany fazowej ma charakter krzywej λ pokazanej na rysunku 4b [25, 26]. Temperaturze przemiany fazowej drugiego rodzaju przypisuje się wartość temperatury, w której ciepło właściwe osiąga maksimum. Eksperymentalne wyznaczenie tej temperatury z dużą dokładnością (odtworzalnością) jest bardzo trudne.

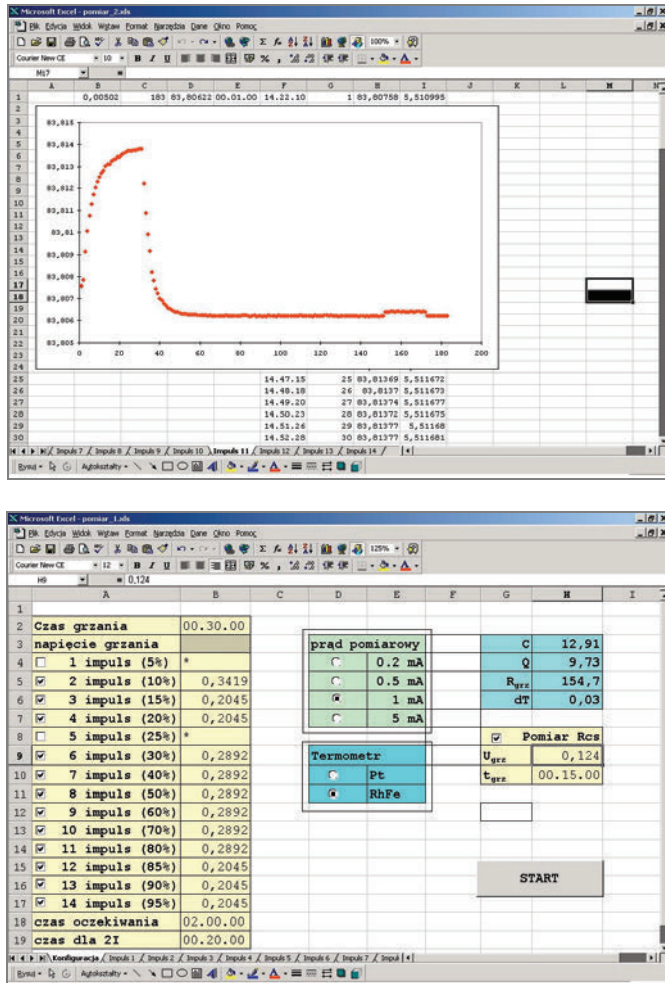
Zmiany stanu skupienia nie są jedynymi formami przejść fazowych zachodzących w układach w stanie równowagi termodynamicznej. Sporo przemian fazowych związanych ze zmianą właściwości fizycznych – strukturalnych, elektrycznych czy magnetycznych – zachodzi w ciele stałym. I takie przemiany także znajdują zastosowanie w termometrii wzorcowej. Stosowane są do definiowania tzw. wtórnych punktów stałych skali temperatury. W zakresie najniższych temperatur, pojedynczych kelwinów, punktami wtórnymi są przejścia w stan nadprzewodzący czystych metali i przejście λ helu, w którym ^4He staje się nadciekłym, a dla nieco wyższych temperatur – kilkudziesięciu kelwinów – przejścia fazowe w zestalonym tlenie lub azocie charakteryzujące się zmianami struktury krystalograficznej i właściwości magnetycznych.

Podstawowymi przemianami fazowymi zachodzącymi w ciele stałym są przemiany typu porządek–nieporządek związane zazwyczaj ze zmianą struktury krystalograficznej. Fazy wysokotemperaturowe charakteryzują się większym nieporządkiem. Obniżenie temperatury układu może powodować pojawienie się tendencji do uporządkowania atomów bliskiego, a w pewnych warunkach i dalekiego zasięgu. Takie uporządkowanie pociąga za sobą zmianę struktury kryształu, czasami także zmianę symetrii układu. Niektóre z tych przemian zachodzą w sposób szybki – np. przemiana struktury określonej fazy związana ze zmianą objętości kryształu bądź wzbudzeniem rotacji atomów – lub wolno, gdy następuje przebudowa kryształu prowadząca do utworzenia zupełnie innej struktury krystalograficznej, charakteryzującej się odmiennym typem wiązań międzyatomowych. Jeżeli przemiana fazowa zachodzi szybko, układ szybko osiąga stan równowagi, w którym temperatura jest stała. W przypadku wolno zachodzących przemian fazowych czas dochodzenia do stanu równowagi jest długi, a wyznaczone wartości temperatury mogą nie odpowiadać stanowi równowagi, co w efekcie przejawia się nieodtworzalnością temperatury przemiany [25].

Szybko przebiegające przemiany fazowe w ciele stałym mogą być wykorzystane w termometrii jako temperaturowe punkty stałe, natomiast te przemiany, których stała czasowa jest duża, nie znajdują zastosowania w termometrii wzorcowej.

4. SYSTEM POMIAROWY

Udział Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN w realizacji badań kriogenicznych wzorców temperatury nowej generacji wymagał zwiększenia osiąganego dokładności pomiarów. Pierwszym krokiem była automatyzacja stosowanego systemu pomiarowego. W tym celu system złożony z mostka termometrycznego firmy ASL model F18, woltomierza firmy Keithley model 182 oraz komputera klasy PC 486 75 MHz, wyposażonego w kartę GPIB i kartę pomiarową C/A, sprzęgnięto za pomocą magistrali GPIB.



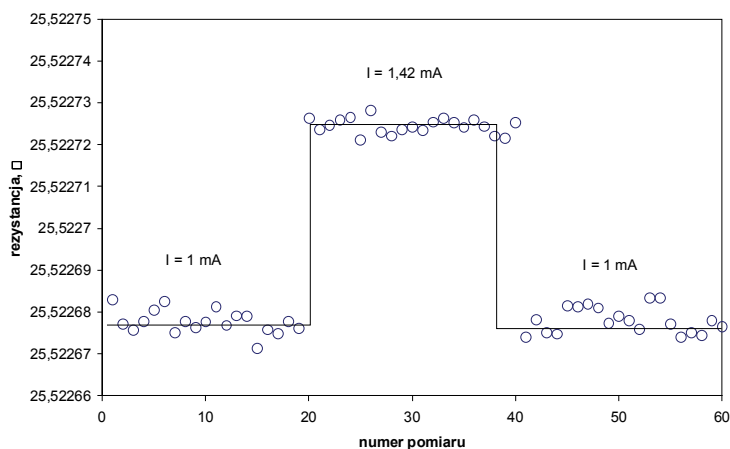
Rys. 5. Widok arkusza Impuls i Konfiguracja w programie opracowanym do sterowania pomiarami
 Fig. 5. A sheet Pulse heat and Configuration

Rozwiązanie takie umożliwiło sterowanie urządzeniami i pomiarem z poziomu komputera. Program do obsługi urządzeń i sterowania pomiarem opracowany został w Visual Basic jako makro Excela wersji 6.0. Dawał on możliwość badania parametrów komórki z substancją wzorcową i wyznaczenia rezystancji termometru platynowego. Ponieważ parametry komórek zależą między innymi od rodzaju badanego gazu, rodzaju przejścia fazowego i typu komórki, pomiary nie są standardowe, program daje więc możliwości konfiguracyjne.

Na arkuszu Konfiguracja (rys. 5) możliwy jest wybór liczby impulsów, czasu trwania impulsu, czasu oczekiwania na stan stacjonarny, rodzaju termometru wzorcowego (Pt, RhFe), wartości prądu pomiarowego oraz opcji badania przegrzewania termometru prądem pomiarowym [27, 28].

Dodatkowym parametrem, jaki można wyznaczyć w sposób automatyczny (zaznaczając go na arkuszu konfiguracyjnym), jest opór R_{CS} , który jest oporem cieplnym pomiędzy zestaloną substancją wzorcową a metalową obudową komórki. Jest to parametr charakteryzujący konkretną komórkę.

Po osiągnięciu stanu równowagi cieplnej między substancją zawartą w komórce a termometrem dokonuje się pomiaru jego rezystancji według następującej sekwencji: 20 pomiarów rezystancji przy prądzie I płynącym przez termometr oraz 20 pomiarów dla prądu $\sqrt{2}I$ i ponownie dla prądu I , jak pokazano na rysunku 6. Na ogół czas między pomiarami wynosi 30 s, przy czym program umożliwia zadanie dowolnego odstępu czasu między pomiarami. Pomiaru rezystancji termometru dokonuje się dla dwóch wartości prądu w celu wyznaczenia efektu przegrzewania się termometru prądem pomiarowym. Charakterystyki temperaturowe $R = f(T)$ opracowuje się dla zredukowanej do zera wartości prądu pomiarowego [27, 29 i 30].



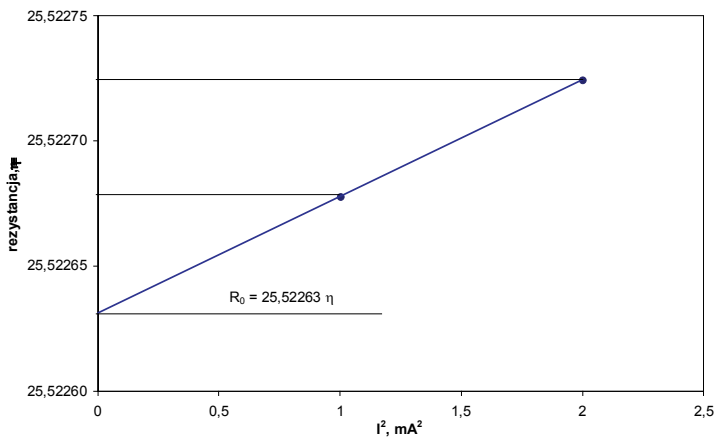
Rys. 6. Wyznaczanie rezystancji termometru platynowego dla dwóch wartości prądu pomiarowego
Fig. 6. Determination of a platinum resistance thermometer for two measuring currents

Rezystancja jest liniową funkcją kwadratu natężenia prądu pomiarowego – jak pokazano na rysunku 7; a więc różnica rezystancji ΔR przy podanych wartościach prądu wynosi:

$$\Delta R = R_{I=\sqrt{2} \text{ mA}} - R_{I=1 \text{ mA}} = R_{I=1 \text{ mA}} - R_{I=0 \text{ mA}} \quad (6)$$

gdzie $R_{I=\sqrt{2} \text{ mA}}$ jest wartością rezystancji termometru zmierzoną przy prądzie pomiarowym $I = \sqrt{2} \text{ mA}$, $R_{I=1 \text{ mA}}$ – rezystancją przy prądzie $I = 1 \text{ mA}$, a $R_{I=0 \text{ mA}}$ jest wartością rezystancji zredukowaną do zerowej wartości prądu pomiarowego.

Zależność (6) umożliwia wyznaczenie zredukowanej wartości rezystancji $R_{I=0 \text{ mA}}$. Taką wartość rezystancji przyjmuje się do opisu charakterystyki temperaturowej platynowych termometrów rezystancyjnych. Podobnie wyznacza się wartość rezystancji termometrów ze stopu RhFe stosowanych do badania komórek termometrycznych w zakresie niskich temperatur, tzn. komórek neonu i wodoru.



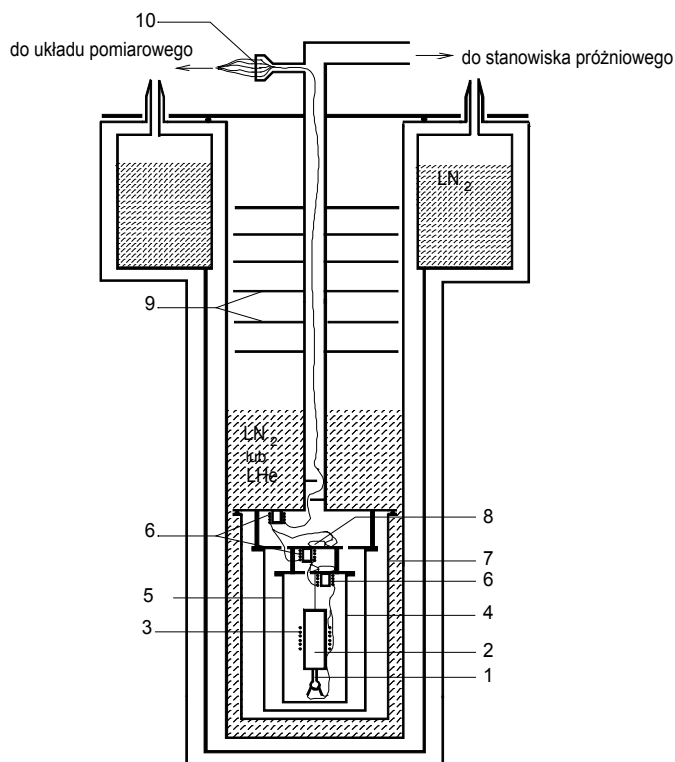
Rys. 7. Zależność rezystancji termometru od prądu pomiarowego
Fig. 7. Dependence of a platinum resistance thermometer on measuring current

Dzięki oprogramowaniu systemu pomiarowego możliwe było wydłużenie czasu pomiaru z 30 minut nawet do kilku godzin i rejestracji temperatury substancji w stanie quasi-stacjonarnym, po wyłączeniu mocy podawanej na grzejnik komórki wzorcowej.

Parametrem określającym warunki termiczne w kriostacie jest opór cieplny R_S między ekranem adiabatycznym a komórką wzorcową. Opór ten wyznacza się, mierząc zmianę dryfu temperatury komórki $\Delta (dT_{\text{kom}}/dt)$ przy dwóch różniących się o około 1 K wartościach temperatury ekranu T_{ekr} , a wartość oporu R_S wyznacza się z zależności:

$$R_S = (T_{\text{ekr1}} - T_{\text{ekr2}}) / \{C_{\text{kom}} \times \Delta(dT_{\text{kom}} / dt)\} \quad (7)$$

zakładając, że w czasie pomiaru zmiana temperatury komórki nie przekracza pojedynczych milikelwinów. C_{kom} jest pojemnością cieplną komórki wyznaczoną w niezależnym eksperymencie. W trakcie realizacji projektu MULTICELLS założono, że wartość R_S powinna wynosić przynajmniej kilka tysięcy K/W. W kriostacie, którym dysponował INTiBS, w najlepszych warunkach wartość oporu R_S wynosiła około 1000 K/W. Dokonano więc niezbędnej modernizacji kriostatu. Zmieniono wymiennik ciepła między zbiornikiem na ciecze kriogeniczne a platformą miedzianą, do której podwieszana jest badana komórka – rysunek 8.



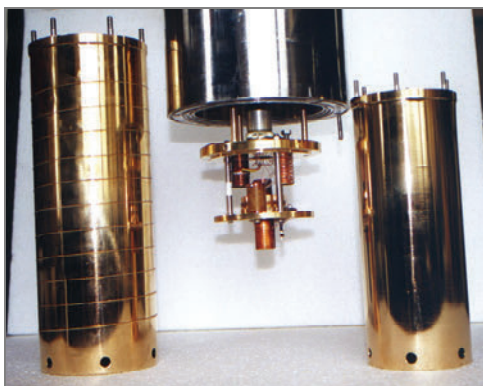
Rys. 8. Kriostat do badań termometrycznych z dwoma ekranami cieplnymi:

- 1 – termometr platynowy, 2 – komórka, 3 – grzejnik komórki, 4 – ekran wewnętrzny,
5 – ekran zewnętrzny, 6 – kotwiczenie cieplne, 7 – komora próżniowa, 8 – termometry regulacyjne,
9 – ekrany chłodzone parami helu lub azotu, 10 – elektryczny przepust próżniowy

Fig. 8. A scheme of an adiabatic cryostat with two thermal shields:

- 1 – platinum thermometer, 2 – cell, 3 – heater on the cell, 4 – inner shield, 5 – outer shield,
6 – thermal anchorage, 7 – vacuum chamber, 8 – controlling thermometers,
9 – shields cooled with vapour helium or nitrogen, 10 – electric vacuum connector

Zastosowano ponadto dwa ekrany ciepłe wykonane z grubej, 2 mm, blachy miedzianej o pozłoczonych powierzchniach. Widok tej części kriostatu przedstawiono na rysunku 9 [27, 31, 32]. Natomiast na rysunku 10 pokazano zdjęcie kriostatu adiabaticznego wraz z aparaturą próżniową.



Rys. 9. Komora pomiarowa kriostatu adiabaticznego
Fig. 9. Measuring chamber of an adiabatic cryostat

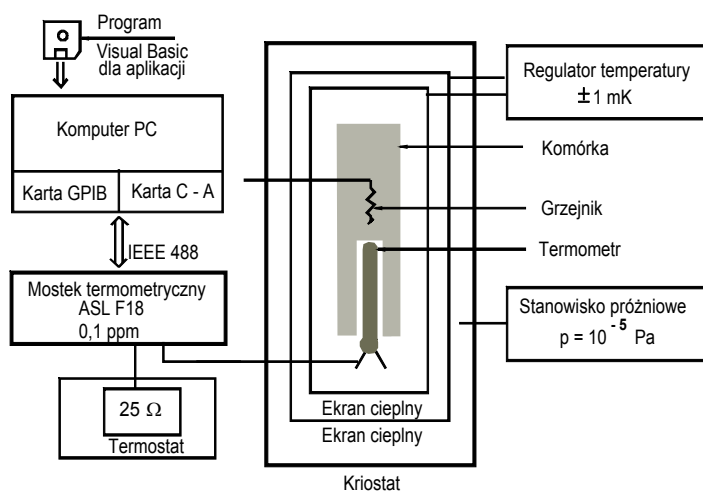


Rys. 10. Kriostat adiabaticzny z aparaturą próżniową
Fig. 10. An adiabatic cryostat with a vacuum system

W efekcie przeprowadzonej modernizacji osiągnięto w kriostacie opór cieplny R_S na poziomie 4 000 K/W w temperaturze punktu potrójnego argonu, co redukowało dopływy ciepła do komórki wzorcowej do $3 \mu\text{W}$ i 25 000 K/W dla temperatury punktu potrójnego wodoru – pasożytnicze dopływy ciepła wynosiły około $1 \mu\text{W}$.

Zastosowanie dwóch ekranów cieplnych w kriostacie wymagało zmiany systemu regulacji temperatury, a tym samym dokonania korekty oprogramowania. Temperaturę ekranów kontrolowano za pomocą dwukanałowego regulatora temperatury firmy Lake Shore Cryotronics – model 370 sterowanego rezystancyjnym termometrem platynowym i termometrem ze stopu RhFe. Temperatura ekranu wewnętrznego regulowana była z dokładnością $\pm 1 \text{ mK}$ na poziomie średniej temperatury przemiany fazowej. Temperatura ekranu zewnętrznego regulowana była również z dokładnością $\pm 1 \text{ mK}$ za pomocą drugiego kanału regulatora, przy czym jej wartość wynosiła około 0,5 K poniżej temperatury przemiany.

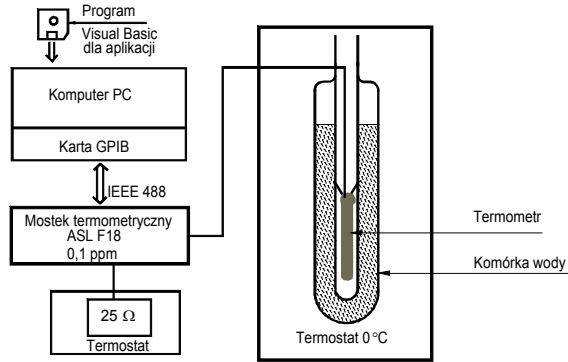
Na rysunku 11 pokazano schemat systemu pomiarowego stosowanego do badań komórek termometrycznych w zmodernizowanym kriostacie.



Rys. 11. Schemat układu pomiarowego do badania komórek termometrycznych po modernizacji kriostatu

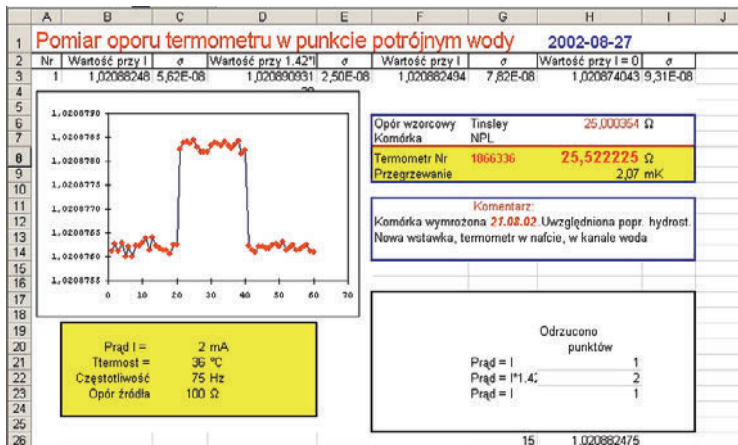
Fig. 11. Measuring system for thermometric cells investigation

Nieco inny system pomiarowy stosowany był do wyznaczania rezystancji termometru w punkcie potrójnym wody. Proces pomiarowy w punkcie potrójnym wody ogranicza się do wyznaczenia rezystancji R (273,16 K) termometru zredukowanej do zerowej wartości prądu. Rezystancję termometru mierzy się przynajmniej trzykrotnie. Jeżeli jeden wynik wyraźnie różni się od pozostałych – wcześniej określa się dopuszczalny rozrzut wyników, który w przypadku wzorców najwyższej klasy nie powinien przekraczać $\pm 0,05 \text{ mK}$ – dokonuje się kolejnych trzech pomiarów.



Rys. 12. Schemat układu do pomiaru rezystancji termometrów w punkcie potrójnym wody
Fig. 12. Measuring system for thermometers resistance measurements at the water triple point

Na rysunku 12 przedstawiono schemat układu pomiarowego stosowanego do pomiaru rezystancji termometrów platynowych w punkcie potrójnym wody, a rysunek 13 przedstawia arkusz kalkulacyjny Excela tworzony podczas pomiaru [28].



Rys. 13. Widok arkusza pomiarowego podczas wyznaczania rezystancji termometru w punkcie potrójnym wody

Fig. 13. View of a sheet during thermometer resistance measurements at the water triple point

W efekcie przeprowadzonej modernizacji opracowane w INTiBS systemy pomiarowe, a także parametry cieplne kriostatu, porównywalne były z tymi, jakimi charakteryzowały się urządzenia w innych europejskich instytutach metrologicznych, biorących udział w badaniach kriogenicznych wzorców temperatury nowej generacji [32].

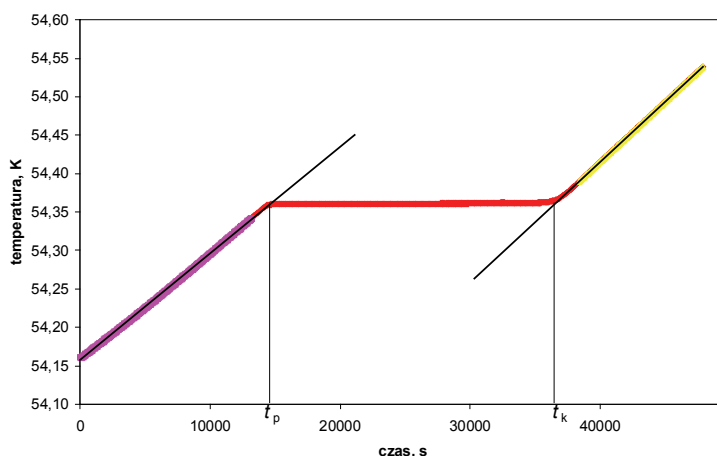
Zbudowane w instytucie stanowisko pomiarowe osiągnęło parametry wymagane do realizacji Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. Instytut wystąpił więc do

Prezesa Głównego Urzędu Miar z wnioskiem o uznanie opracowanego wzorca za wzorzec państwowy. Decyzja w tej sprawie zapadła 28 marca 2001 r. [33]. INTiBS we Wrocławiu jest depozytariuszem państwowego wzorca jednostki miary temperatury w zakresie od 13,8033 do 273,16 K.

5. METODY POMIAROWE

Wartość temperatury kriogenicznych punktów stałych wyznacza się w warunkach adiabatycznych, dostarczając do komórki kontrolowaną ilość ciepła. Można stosować dwie metody pomiarowe różniące się sposobem dostarczania ciepła do komórki: metodę ciągłego grzania oraz metodę impulsową.

Metodę ciągłego grzania realizuje się, podgrzewając stałą mocą P komórkę umieszczoną w kriostacie adiabatycznym, schłodzoną do temperatury niższej niż temperatura badanej przemiany fazowej zachodzącej w substancji wzorcowej. W przypadku realizacji punktów potrójnych otrzymuje się wykres zależności temperatury komórki od ilości ciepła (lub czasu t trwania nagrzewania) pokazany na rysunku 14.



Rys. 14. Zmiana temperatury substancji wzorcowej w obszarze przemiany fazowej wywołana ciągłym nagrzewaniem komórki stałą mocą P

Fig. 14. Temperature of substance heated with a constant power P

Osiągnięcie stanu, w którym następuje przemiana fazowa przejawia się stałością temperatury T substancji wzorcowej, mimo dostarczanego do komórki ciepła. Ta ilość ciepła określana jest jako ciepło przemiany Q , a temperatura T , w której zachodzi przemiana, jest temperaturą przemiany, w szczególnym przypadku punktu potrójnego.

Ciepło przemiany Q określa iloczyn mocy P i czasu t trwania przejścia fazowego:

$$Q = Pt \quad (8)$$

Czas t trwania przemiany wyznacza się z wykresu (rys. 14), przyjmując punkty graniczne t_p i t_k , w których temperatura substancji wzorcowej jest stała w czasie trwania przemiany.

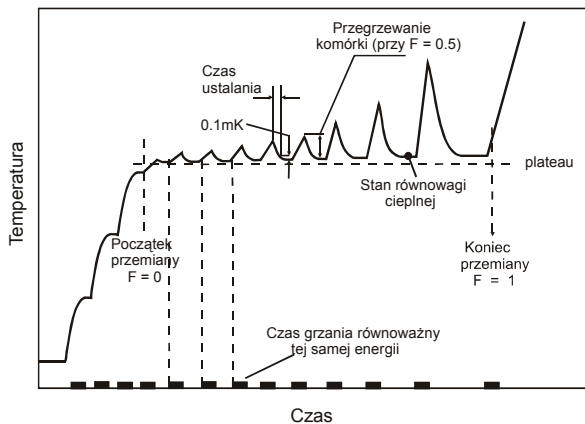
Metoda ciągłego grzania umożliwia także wyznaczenie pojemności cieplnej C komórki. Pojemność cieplną wyznacza się z zależności:

$$P = C \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

gdzie $\frac{dT}{dt}$ jest nachyleniem prostej tuż przed przejściem fazowym. Znając moc P i wyznaczone eksperymentalnie nachylenie $\frac{dT}{dt}$, można wyznaczyć pojemność cieplną C , przekształcając wzór (9):

$$C = \frac{P}{\frac{dT}{dt}} \quad (10)$$

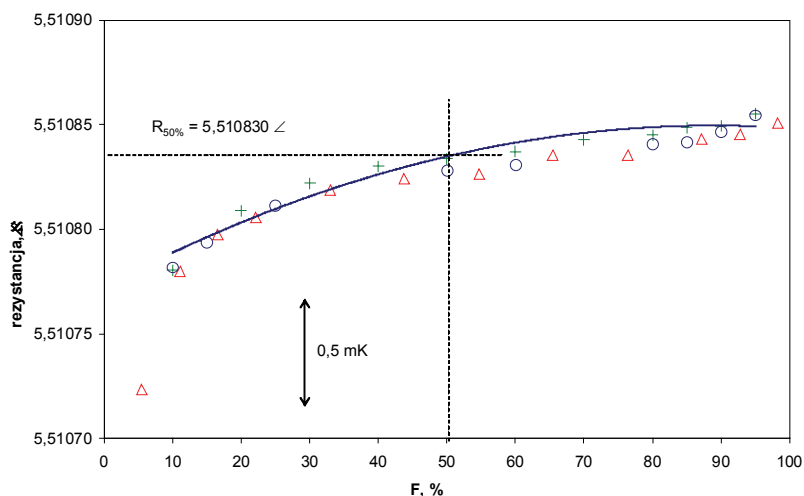
Metoda impulsowego grzania polega na dostarczeniu do komórki ciepła w formie impulsu odpowiadającego części – na ogół 1/10 – całkowitego ciepła przemiany Q (rys. 15) [9, 27]. W trakcie trwania impulsu (grzania) temperatura wzrasta, a po wyłączeniu mocy maleje w przybliżeniu do wartości początkowej, w której substancja wzorcowa osiąga stan równowagi cieplnej.



Rys. 15. Schematyczny wykres zmian temperatury substancji wzorcowej w obszarze przemiany fazowej podczas impulsowego grzania komórki
Fig. 15. A heat pulse method of measurements using for determination of the phase transition temperature

W stanie równowagi dokonuje się pomiaru rezystancji wzorcowego termometru platynowego.

Stosując metodę impulsowego grzania, krzywą topnienia substancji wyznacza się przez podanie wartości rezystancji R termometru w funkcji F , gdzie F jest stosunkiem ilości substancji w określonej fazie do całkowitej ilości (masy) substancji. Za temperaturę przejścia fazowego T przyjmuje się najczęściej temperaturę substancji, gdy $F = 50\%$ i wyznaczoną w tych warunkach wartość rezystancji termometru platynowego przyjmuje się za $R(T)$ – rysunek 16.



Rys. 16. Wartość rezystancji termometru platynowego wyznaczona w obszarze przemiany fazowej dla $F = 50\%$ po zastosowaniu metody impulsowej

Fig. 16. Determination of a thermometer resistance for $F = 50\%$ during a pulse heating method.

6. KOMÓRKI TERMOMETRYCZNE

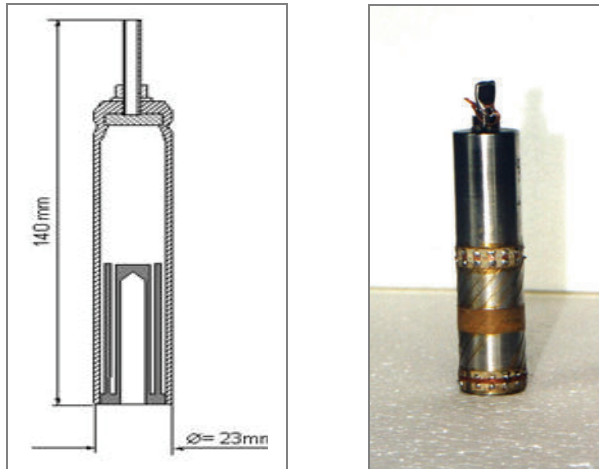
Komórki termometryczne do realizacji punktów stałych skali temperatury wykonywane były przez poszczególne instytuty metrologiczne. Na zamieszczonych dalej rysunkach pokazano przekrój kilku komórek wykonanych we Włoszech (IMGC) – rysunek 17, w Stanach Zjednoczonych (NBS³, obecnie NIST⁴) – rysunek 18a oraz w chińskim instytucie metrologii (NMI⁵) – rysunek 18b.

³ NBS – *National Bureau of Standards* – Narodowe Biuro Standardów.

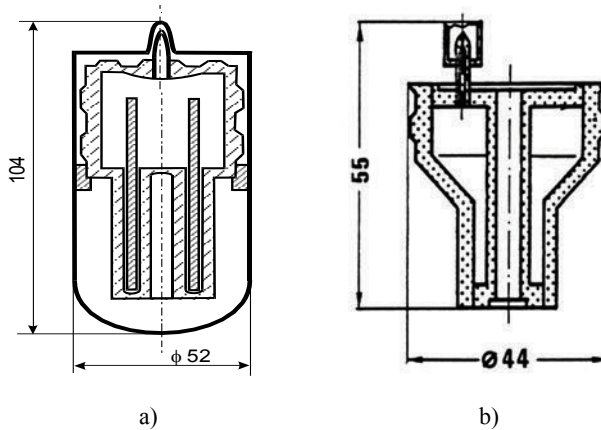
⁴ NIST – *National Institute of Standards and Technology* – Narodowy Instytut Standardów i Technologii.

⁵ NMI – *National Metrology Institute* – Narodowy Instytut Metrologiczny.

Do najwcześniejszych modeli należą komórki zaprojektowane i wykonane w IMGIC we Włoszech. Takimi komórkami dysponuje też INTiBS. Zewnętrzna ścianka komórki IMGIC wykonana jest ze stali nierdzewnej. W dolnej wewnętrznej części komórki znajduje się blok miedziany z jednym lub trzema otworami na termometry platynowe. Komórka zamykana jest w górnej części na uszczelkę indową. Długość komórki wynosi 140 mm, a średnica 23 mm, objętość wewnętrzna 33 cm³ – w przypadku modelu z jednym otworem i 22 cm³ – dla modelu z trzema otworami, objętość skondensowanej substancji szacowana jest na 5 lub 4 cm³.



Rys. 17. Komórka do realizacji gazowych punktów stałych, wykonana w IMGIC [18]
Fig. 17. A thermometric cell for realization of gaseous fixed points made at IMGIC



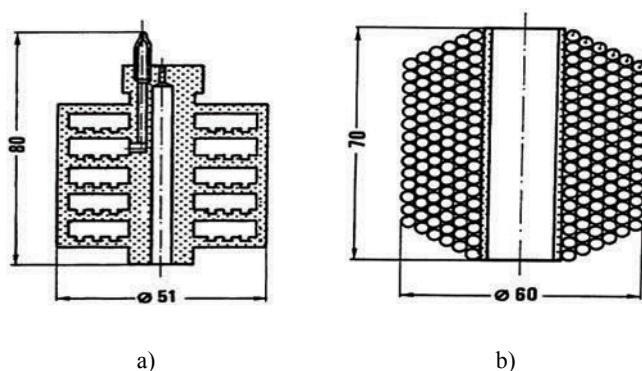
Rys. 18. Komórki do realizacji gazowych punktów stałych, wykonane w NBS (a) i NMI (b) [18]
Fig. 18. Thermometric cells for realization of gaseous fixed points made at NBS (a) and NMI (b)

Komórka napełniana jest substancją wzorcową; stosując metodę kondensacji kriogenicznej, ciśnienie w komórce w temperaturze pokojowej wynosi około 120 barów. Komórkami wykonanymi w IMGIC dysponuje INTiBS PAN i takie komórki wchodziły w skład opracowanego w instytucie państwowego wzorca jednostki miary temperatury.

Inaczej rozwiązana była konstrukcja komórki opracowanej w NBS w USA [1] – rysunek 18a. Korpus komórki wykonany jest ze stali nierdzewnej, w którego dolnej części znajduje się otwór na termometr platynowy. Do zwiększenia wymiany ciepła między termometrem a substancją wzorcową zastosowano pręty miedziane. Komórka dodatkowo osłonięta jest ekranem miedzianym. Wysokość komórki wynosi 104 mm, średnica 52 mm, pojemność 50 cm³, ilość skondensowanej substancji – 4 cm³. Komórka napełniana była gazem pod wysokim ciśnieniem w temperaturze pokojowej.

Jeszcze inaczej skonstruowana została komórka w chińskim instytucie metrologii NMI w Pekinie [1] – rysunek 18b. Wysokość komórki wynosiła 55 mm, średnica 44 mm, pojemność 7,5 cm³, a ilość skondensowanej substancji 1 cm³. Komórka napełniana była gazem pod wysokim ciśnieniem w temperaturze pokojowej.

Rozwiązaniem – które w stosunku do przedstawionych komórek „jednoskładnikowych” upraszczało proces pomiarowy, a przede wszystkim eliminowało konieczność przemontowywania wzorcowego termometru platynowego – są komórki wielokomponentowe, zawierające równocześnie wszystkie lub większość substancji wzorcowych. Model takiej komórki został opracowany w instytucie metrologii w Paryżu – BNM/INM⁶ (rys. 19a) [15].



Rys. 19. Wielokomponentowa komórka termometryczna wykonana w: a) BNM/INM, b) VNIIFTRI [1]
Fig. 19. Multicompartiment cells made at BNM/INM (a) and VNIIFTRI (b)

Komórka składała się z kilku stalowych, zespawanych ze sobą segmentów w kształcie pierścieni, każdy wypełniony był inną substancją wzorcową. Pojemność

⁶ BNM – Bureau National de Métrologie, Paris.

segmentu wynosiła $7,5 \text{ cm}^3$, objętość skondensowanej substancji – $0,9 \text{ cm}^3$. Segmenty napełniane były odpowiednim gazem pod wysokim ciśnieniem w temperaturze pokojowej i uszczelniane srebrnym lutem. Całkowita wysokość komórki wynosiła 80 mm, a średnica – 51 mm. W centralnej części komórki znajdował się blok miedziany z otworem na wzorcowy termometr platynowy.

Inne rozwiązanie komórki wielokomponentowej zaproponowali Rosjanie z instytutu metrologii VNIIFTRI⁷ w Moskwie – rysunek 20b. Komórka rosyjska wykonana była z miedzianych kapilar nawiniętych wokół miedzianego bloku z otworami na termometry platynowe. Kapilary uszczelniane były lutem srebrnym, objętość kapilary wynosiła około 20 cm^3 , wysokość komórki 70 mm, a średnica – 60 mm.

Te wielokomponentowe komórki wykazywały w porównaniu do komórek pojedynczych określone zalety, miały też swoje wady. Uszkodzenie jednego segmentu (kapilary) bądź wydyfundowanie gazu z powodu rozszczelnienia ograniczało zakres użyteczności komórki. Na ogół konieczna była wymiana całego urządzenia, ponieważ naprawa poszczególnych elementów jest niemożliwa.

6.1. KOMÓRKI NOWEJ GENERACJI

Wykorzystując ideę komórek wielokomponentowych w ramach realizacji projektu MULTICELLS, podjęto próby wykonania komórek nowej generacji, które pozbawione byłyby wad dotychczasowych rozwiązań i charakteryzowałyby się parametrami metrologicznymi gwarantującymi dużą dokładność wzorcowania platynowych termometrów interpolacyjnych w zakresie niskich temperatur. Celem projektu MULTICELLS było opracowanie takiej komórki, która zawierałaby wszystkie lub większość substancji definiujących punkty stałe Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 (MST-90) w zakresie niskich temperatur, charakteryzowała się prostotą wykonania z zachowaniem dobrych parametrów metrologicznych, tzn. dużej odtwarzalności temperatury punktów potrójnych o niewielkim oporze cieplnym między poszczególnymi segmentami z substancjami wzorcowymi a termometrem wzorcowym. Wymiary komórki powinny umożliwiać umieszczenie jej w typowym kriostacie pomiarowym. Komórka musi być wytrzymała mechanicznie, by możliwy był jej transport między laboratoriami bez obawy o uszkodzenie, a w razie potrzeby wymiana poszczególnych segmentów musi być prosta [34, 35 i 36].

Projekt realizowany był w latach 2000–2003, a realizatorami projektu były następujące instytuty metrologiczne: Istituto di Metrologia „G. Colonnetti” (IMGC) we Włoszech – koordynator, BNM/Institut Nationale de Métrologie (BNM/INM) we Francji, National Physical Laboratory (NPL) w Anglii, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) w Niemczech, NMi Van Swinden Laboratorium (VSL) w Holandii

⁷ VNIIFTRI – *Vsesojuznyj Nauchno-Issledovatel'skij Institut Fiziko-Tekhnicheskikh i Radio-Tekhnicheskikh Issledowanij*, Moskwa.

i Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (INTiBS) w Polsce [27, 34, 37 i 38].

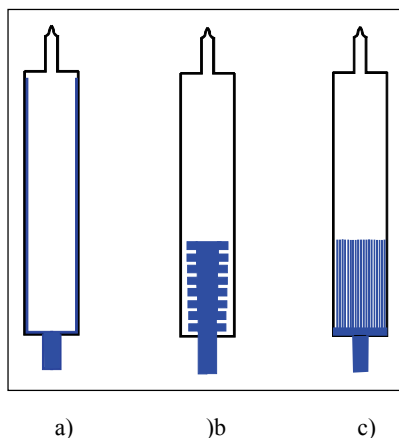
Opracowano dwa modele wielokomponentowych komórek: jeden wykonany we Włoszech – model IMG C [34], drugi we Francji – model BNM/ INM [39].

Model IMG C bazuje na pierwotnym rozwiązaniu komórki jednoskładnikowej, z tym że wymiary każdego elementu komórki wielokomponentowej zostały zmniejszone. W bloku miedzianym o średnicy 35 mm umieszczone są cztery elementy, pojemniki z substancjami wzorcowymi oraz wzorcowe termometry platynowe (rys. 20). Wysokość komórki wynosi 130 mm, a całkowita masa nie przekracza 500 g. Elementy komórki, schematycznie przedstawione na rysunku 21, napełniane są substancjami wzorcowymi metodą kriogeniczną. W temperaturze pokojowej ciśnienie gazu wewnątrz elementu wynosi kilkaset (200–300) barów.



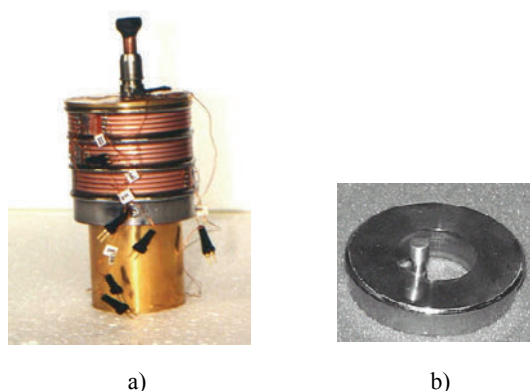
Rys. 20. Wielokomponentowa komórka termometryczna nowej generacji – model IMG C
Fig. 20. A new generation multicompartiment cell made at IMG C

Elementy komórki wielokomponentowej IMG C początkowo wykonywane były w dwóch wersjach: model A z miedzianą ścianką wewnętrzną (rys. 21a) i model B z odpowiednio wyprofilowanym prętem miedzianym wewnątrz elementu, stanowiącym wymiennik ciepła między substancją wzorcową i obudową komórki (rys. 21b). W obu przypadkach obudowa wykonana jest ze stali nierdzewnej. Komórki uszczelniane są za pomocą lutu srebrnego. Po wykonaniu serii pomiarów dla tych dwóch modeli elementów, IMG C zaprojektował trzecie rozwiązanie – model C – z wymiennikiem w formie szczotki z cienkich drutów miedzianych (rys. 21c). Badania wielokomponentowej komórki IMG C z elementami różnej konstrukcji miały wykazać, m.in. które rozwiązanie charakteryzuje się lepszymi parametrami cieplnymi. Badania komórek IMG C zostały przeprowadzone w dużej części w INTiBS.



Rys. 21. Elementy komórki wielokomponentowej IMGC: a) model A, b) model B, c) model C
 Fig. 21. Elements of the multicompartment cell made at IMGC: a) model A, b) model B, c) model C

Model BNM/INM komórki wielokomponentowej także wywodzi się ze swojego pierwowzoru [39, 40]. Na rysunku 22a i b pokazano wygląd komórki (a) i zdjęcie pojedynczego elementu (b) wielokomponentowej komórki BNM/INM.



Rys. 22. Wielokomponentowa komórka termometryczna nowej generacji:
 a) model BNM/INM, b) segment komórki
 Fig. 22. Multicompartment cell made at BNM/INM:

Elementy komórki stanowią niezależne od siebie pierścienie ze stali nierdzewnej. Pierścienie montowane są na połączonym rdzeniu miedzianym z otworem na termometr platynowy. Ciśnienie wewnątrz segmentu osiąga wartość około 60 barów. Wysokość komórki wynosi 110 mm, średnica 55 mm, a całkowita masa około 800 g. W trakcie realizacji projektu wykonano dwa warianty komórek wielokomponento-

wych różniące się sposobem zapewnienia kontaktu cieplnego między segmentami. W pierwszym wariantcie zastosowano docisk mechaniczny, w drugim wprowadzono dodatkowe przekładki srebrne.

PROCEDURA POMIAROWA

Badania wielokomponentowych komórek do realizacji punktów stałych prowadzone były zgodnie z procedurą opracowaną w niemieckim instytucie metrologii PTB [41].

Temperatura punktu potrójnego realizowanego w komórce jest temperaturą fazy stałej danej substancji wzorcowej, będącej w stanie równowagi cieplnej z fazą ciekłą i gazową. Wzorcowany termometr platynowy nie ma bezpośredniego kontaktu cieplnego z fazą stałą, lecz z obudową komórki, której temperatura może różnić się od temperatury punktu potrójnego ze względu na istnienie oporu cieplnego R_{CS} między zestawioną substancją wzorcową a metalową obudową. Związek między różnicą temperatur obudowy komórki i substancji w fazie stałej ΔT_{CS} a oporem cieplnym R_{CS} wyraża się zależnością:

$$R_{CS} = \Delta T_{CS}/P \quad (11)$$

gdzie P jest strumieniem ciepła przepływającym pomiędzy obudową a fazą stałą. W warunkach idealnie adiabatycznych $P = 0$, a więc i $\Delta T_{CS} = 0$. W realnych warunkach eksperymentu zawsze istnieje pasożytniczy strumień ciepła P_S do lub od komórki, powodujący wystąpienie różnicy ΔT_{CS} . Wartość tego pasożytniczego strumienia ciepła może być jedynie szacowana z niewielką dokładnością, w związku z tym nie można wyznaczyć dokładnie wartości ΔT_{CS} . Konieczne więc staje się jej minimalizowanie do wartości zaniedbywalnej przez zmniejszanie R_{CS} . Opór R_{CS} między fazą stałą a obudową w rzeczywistości jest sumą oporu cieplnego samej obudowy, substancji w fazie ciekłej i gazowej oraz oporów cieplnych powstających na kontaktach między nimi. W miarę wzrostu ilości fazy ciekłej jej opór cieplny stanowi dominującą składową R_{CS} . Wyznaczanie wartości oporu R_{CS} i jego minimalizacja jest jednym z podstawowych zadań do rozwiązania podczas projektowania konstrukcji komórki wzorcowej. Od wartości R_{CS} zależy także stała czasowa $\tau = R_{CS} \times C_{kom}$, (gdzie C_{kom} jest pojemnością cieplną komórki), tzn. czas po jakim wartość przegrzania się komórki maleje 2,71 razy („e-razy”) od chwili wyłączenia grzania. Od R_{CS} zależy także czas $t_{r, min}$, po jakim następuje stan równowagi cieplnej w komórce, wymagany dla poprawnego wzorcowania termometru platynowego.

W trakcie badań komórka chłodzona była przez kilkanaście godzin do temperatury niższej o kilka dziesiątych kelwina od temperatury punktu potrójnego badanej substancji i pozostawała w tej temperaturze przez około 24 godziny, aby osiągnąć stan równowagi cieplnej.

Przed przystąpieniem do wyznaczania parametrów komórki oceniane były warunki termiczne w kriostacie. W tym celu określa się wartość oporu cieplnego R_S między

ekranem adiabatycznym a komórką wzorcową, mierząc zmianę dryfu temperatury komórki $\Delta (dT_{\text{kom}}/dt)$ przy dwóch – różniących się o około 1 K – wartościach temperatury ekranu T_{ekr} .

Po wyznaczeniu R_S komórkę doprowadza się do temperatury kilkadziesiąt milikelwinów niższej od temperatury punktu potrójnego, a następnie podgrzewa stałą mocą P tak dobraną, by zestaloną substancję całkowicie stopić w czasie kilku godzin. W pierwszym cyklu topnienia wyznacza się ciepło przemiany fazowej (topnienia) Q badanej substancji oraz opór cieplny R_{CS} między fazą stałą substancji wzorcowej i metalową obudową komórki. Tak dobiera się parametry układu pomiarowego, by temperatura wewnętrznego ekranu adiabatycznego utrzymywana była na poziomie temperatury punktu potrójnego $T_{p \text{ ptr}}$, a ekranu zewnętrznego około 1 K poniżej $T_{p \text{ ptr}}$. Ponieważ opór R_{CS} może zależeć od ilości fazy ciekłej, wyznacza się jego wartość dla całego zakresu zmian wartości F .

Następnie komórkę schładza się ponownie o około 20 mK poniżej punktu potrójnego i kolejny raz topi się około 50% badanej substancji. W tych warunkach wyznacza się następujące wielkości:

- zmianę temperatury komórki w trakcie grzania i po wyłączeniu mocy,
- minimalny czas ustalania się stanu równowagi $t_{r \text{ min}}$. Wartość $t_{r \text{ min}}$ zależy od założonej dokładności pomiaru, na ogół wyznacza się go dla dwóch wartości: 100 i 30 μK ,
- temperaturę punktu potrójnego $T_{p \text{ ptr exp}}$ danej substancji wskazywaną przez wzorcowy termometr rezystancyjny.

Wyznaczenie tych wielkości umożliwia optymalny dobór warunków eksperymentu w trakcie wyznaczania krzywej topnienia, stosując metodę impulsowego grzania. Moc jest tak dobierana, by każdy kolejny impuls topił około 10% substancji wzorcowej.

WYNIKI BADAŃ

W INTiBS przeprowadzono badania elementów komórki wielokomponentowej wykonanej w Instytucie Metrologii im. G. Colonnetti we Włoszech. Były to następujące elementy:

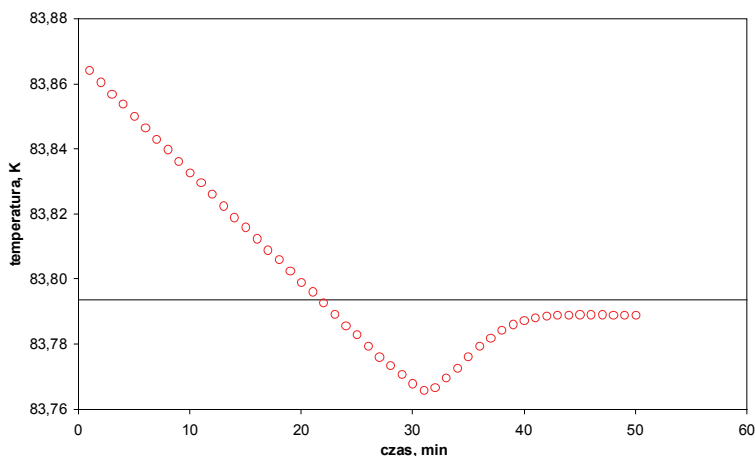
- model A: E1Ar, E5Ar, E1O₂, E1Ne, E2H₂, E3H₂,
- model B: Eb1O₂, Eb1Ne,
- model C: Ec1Ar, Ec1O₂, Ec2Ne, Ec1H₂.

Temperaturę argonu i tlenu mierzono termometrem platynowym firmy Leeds & Northrup nr 1866336, a neonu i wodoru termometrem rezystancyjnym ze stopu rod-żelazo, firmy Tinsley nr B 178.

Badania komórki argonu o numerze E5Ar wykonano zgodnie z opracowanym przez PTB protokołem [41].

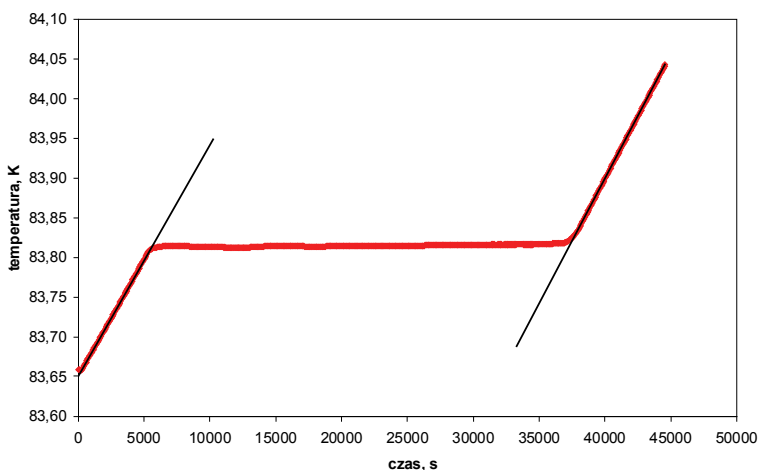
Komórka schładzana była od temperatury pokojowej do temperatury około 82 K przez 20 godzin. W trakcie chłodzenia zaobserwowano efekt przechłodzania się argo-

nu, co obrazuje krzywa chłodzenia przedstawiona na rysunku 23. Występowanie efektu przechłodzenia świadczy o dużej czystości badanej substancji.



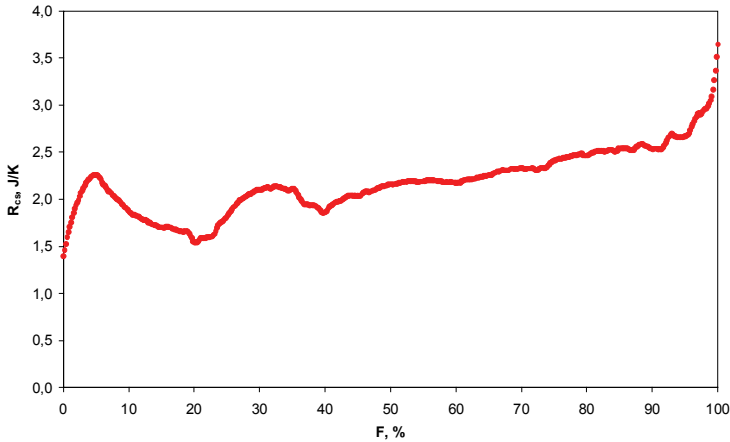
Rys. 23. Efekt przechłodzenia argonu w komórce E5Ar
Fig. 23. Overcooling effect at the E5Ar argon cell

Na rysunku 24 przedstawiono krzywą topnienia argonu uzyskaną podczas grzania komórki stałą mocą $P = 3,93$ mW. Z krzywej tej wyznaczono ciepło topnienia argonu $Q = 124,5$ J oraz pojemność cieplną $C = 135$ J/K komórki w temperaturze około 83 K, a także opór cieplny R_{CS} między argonem w fazie stałej a obudową komórki.



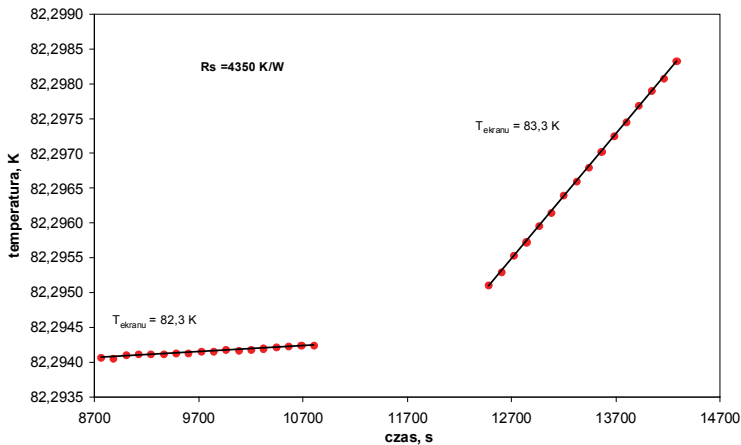
Rys. 24. Krzywa topnienia argonu w trakcie grzania komórki stałą mocą
Fig. 24. Melting curve of argon

Zmianę wartości oporu R_{CS} w funkcji ilości stopionej substancji F obrazuje krzywa na rysunku 25.



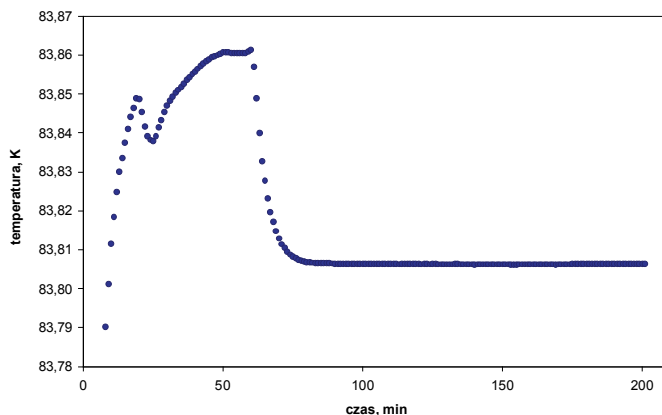
Rys. 25. Opór cieplny R_{CS} między termometrem i argonem w fazie stałej
Fig. 25. Thermal resistance R_{CS} between a thermometer and argon at the cell

Następnie wyznaczono opór cieplny R_S między ekranem adiabatycznym i komórką wzorcową. Temperatura komórki 82,3 K utrzymywana była na stałym poziomie, podczas gdy temperaturę ekranu zmieniono o 1 K od 82,3 do 83,2 K. Wzrost temperatury ekranu spowodował wzrost szybkości zmian temperatury komórki (rys. 26). Z nachylenia krzywych wyznaczono wartość $R_S = 4\,400\text{ K/W}$.



Rys. 26. Wyznaczanie oporu R_S w kriostacie adiabatycznym
Fig. 26. Determination of thermal resistance R_S of an adiabatic cryostat

Po wyznaczeniu podanych wielkości komórka ponownie została schłodzona poniżej temperatury punktu potrójnego argonu i kolejny raz podgrzano ją tak, aby stopić około 50% substancji.

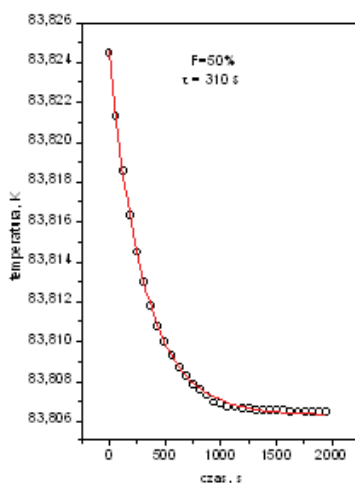


Rys. 27. Przebieg ustalania się temperatury po dostarczeniu impulsu mocy w obszarze punktu potrójnego argonu w komórce E5Ar dla $F = 50\%$

Fig. 27. A heat pulse for $F = 50\%$ at the E5Ar cell

Przebieg zmian temperatury komórki w trakcie grzania i po wyłączeniu mocy przedstawiono na rysunku 27.

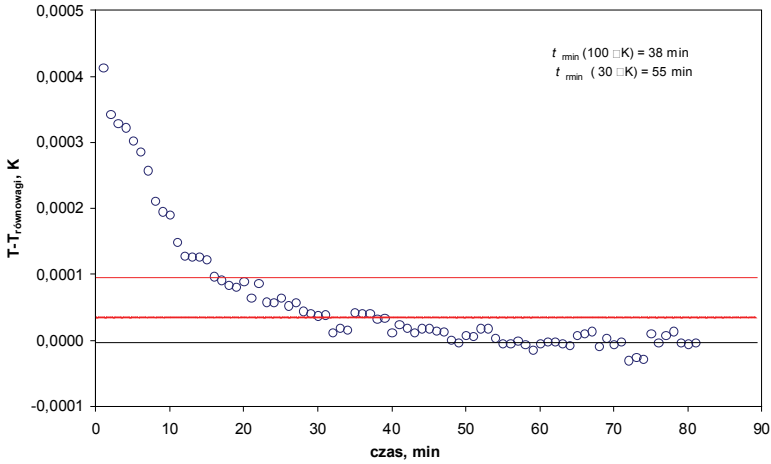
Z przebiegu krzywej wyznaczono stałą czasową τ równą 310 s (rys. 28) oraz minimalny czas $t_{r \text{ min}}$, po jakim osiągany jest stan równowagi cieplnej w komórce na



Rys. 28. Wyznaczanie stałej czasowej τ w komórce E5Ar dla $F = 50\%$

Fig. 28. A time constant τ at the E5Ar cell for $F = 50\%$

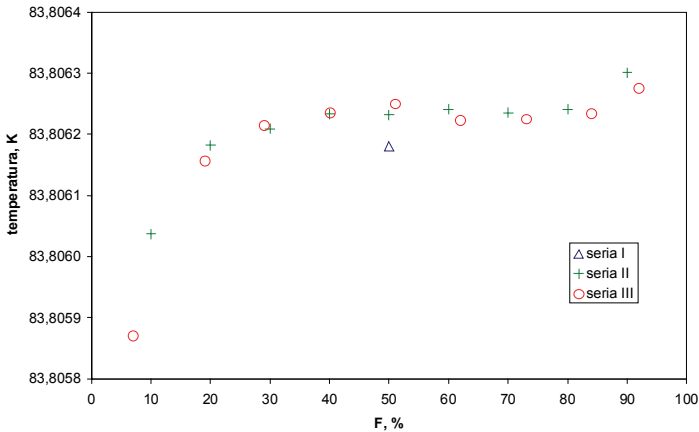
poziomie 100 μK i 30 μK ; $t_{r \min}$ (100 μK) wynosi 38 min, a $t_{r \min}$ (30 μK) = 55 min (rys. 29).



Rys. 29. Minimalny czas $t_{r \min}$, po jakim osiągnany jest stan równowagi cieplnej w komórce E5Ar dla $F = 50\%$

Fig. 29. Determination of $t_{r \min}$ at the E5Ar cell for $F = 50\%$

Po wyznaczeniu $t_{r \min}$ dla $F = 50\%$ komórkę jeszcze raz schłodzono o kilkadziesiąt milikelwinów poniżej punktu potrójnego i wyznaczono krzywą topnienia, stosując metodę impulsowego grzania dla $F = (10-90)\%$.



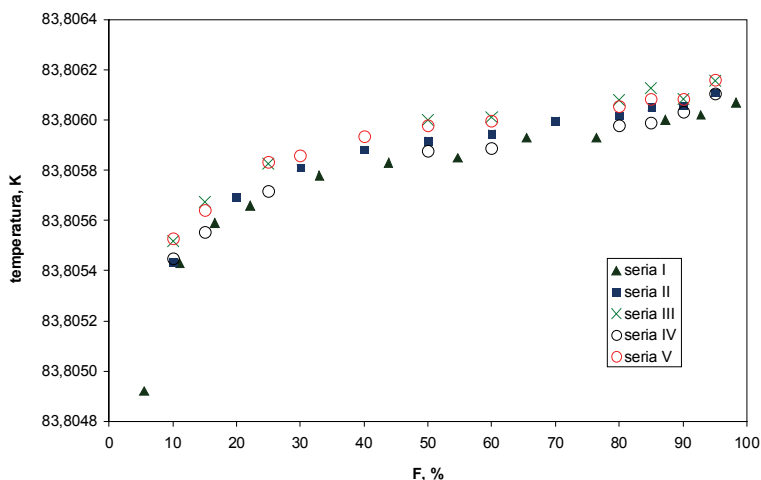
Rys. 30. Krzywe topnienia argonu w komórce E5Ar wyznaczone metodą impulsowego grzania

Fig. 30. Melting curve of argon at the E5Ar cell determined by a heat pulse method

Na rysunku 30 przedstawiono zależność temperatury punktu potrójnego argonu od ilości stopionej substancji F .

Temperaturę $T(\text{Ar})$ punktu potrójnego argonu wyznaczono, uśredniając wartości otrzymane w trzech cyklach pomiarowych dla $F = 50\%$. Wartość temperatury punktu potrójnego argonu w komórce E5Ar oszacowano na $T(\text{Ar}) = 83,806\ 2\ \text{K}$ z niepewnością $U = 0,35\ \text{mK}$ dla $k = 2$, podczas gdy definicyjna wartość $T_{90}(\text{Ar}) = (83,805\ 8 \pm 0,000\ 1)\ \text{K}$.

Podobną serię badań przeprowadzono dla komórki nr Ec1Ar. Na rysunku 31 pokazano krzywe topnienia argonu zarejestrowane w pięciu cyklach pomiarowych.



Rys. 31. Krzywe topnienia argonu w komórce Ec1Ar
wyznaczone metodą impulsowego grzania

Fig. 31. Melting curve of argon at the Ec1Ar cell determined
by a heat pulse method

Średnia wartość temperatury punktu potrójnego argonu w komórce Ec1Ar wynosiła $(83,8059 \pm 0,0004)\ \text{K}$.

W tabeli 1 zestawiono parametry cieplne przebadanych komórek argonu, podano także wartości oporu cieplnego R_S w kriostacie, które odzwierciedlają osiągnięte warunki adyabatyczne w kriostacie w trakcie prowadzonych w INTiBS badań.

Na podstawie przedstawionych wartości widać, że zastosowanie „szczotki” z drutów miedzianych dla zapewnienia wymiany ciepła między substancją wzorcową a obudową komórki zmniejsza wprawdzie stałą czasową, nie skraca jednak czasu oczekiwania na ustalenie się stanu stacjonarnego.

W przypadku **tłenu** przeprowadzono badania wszystkich trzech modeli elementów włoskiej komórki wielokomponentowej. Parametry termometryczne badanych w INTiBS komórek tlenu zestawiono w tabeli 2. Komórka E3O₂ zawierała tlen zanieczyszczony argonem.

Tabela 1. Parametry termometryczne komórek argonu
Table 1. Metrological parameters of argon cells

Parametr	Symbol	Wartość		Uwagi
		E5Ar	Ec1Ar	
Temperatura MST-90	T_{90}	83,8058 K		
Czystość substancji		99,9997%		
Temperatura w komórce	T_{exp}	83,806 2 K	83,806 2 K	
Ciepło przemiany	Q	124,5 J	54,6 J	
Pojemność cieplna	C	135 J/K	113 J/K	
Stała czasowa dla $F = 50\%$	$\tau_{50\%}$	310 s	200 s	
Opór cieplny w komórce dla $F = 50\%$	$R_{CS} (50\%)$	2,16 K/W	2,2 K/W	
Czas ustalania się stanu równowagi dla 100 μ K	$t_{r\ min} (100\ \mu\text{K})$	38 min	54 min	grzejnik nawinięty na bloku miedzianym
Czas ustalania się stanu równowagi dla 30 μ K	$t_{r\ min} (30\ \mu\text{K})$	55 min	90 min	
Szerokość temperaturowa przemiany fazowej	ΔT dla $F = 20\text{--}80\%$	0,08 mK	0,06 mK	
Warunki adiabatyczne w kriostacie	R_S	4400 K/W	6400 K/W	
dT_{kom}/dT_{ekran}			1/1720	
Pasożytnicze dopływy ciepła do komórki	P_S	3 μ W	2 μ W	

Tabela 2. Parametry termometryczne komórek tlenu
Table 2. Metrological parameters of oxygen cells

Parametr	Symbol	Wartość		
		E3O ₂	Eb1O ₂	Ec1O ₂
Temperatura MST-90	T_{90}	54,3584 K		
Czystość substancji		–	99,9995%	
Temperatura w komórce	T_{exp}	54,25 K	54,3587 K	54,3585 K
Ciepło przemiany	Q	44 J	38,94 J	20,1 J
Pojemność cieplna	C	–	69,14 J/K	62,4 J/K
Stała czasowa dla $F = 50\%$	$\tau_{50\%}$	–	162 s	70 s
Opór cieplny w komórce dla $F = 50\%$	$R_{CS} (50\%)$	–	2,80 K/W	1,29 K/W
Czas ustalania się stanu równowagi dla 100 μ K	$t_{r\ min} (100\ \mu\text{K})$	–	25 min	–
Czas ustalania się stanu równowagi dla 30 μ K	$t_{r\ min} (30\ \mu\text{K})$	–	45 min	60 min
Szerokość temperaturowa przemiany fazowej	ΔT dla $F = 20\text{--}80\%$	250 mK	0,1 – 0,5 mK	0,1 mK
Warunki adiabatyczne w kriostacie	R_S	7400 K/W	16 200 K/W	13 500 K/W
dT_{kom}/dT_{ekran}		–	1/5000	–
Pasożytnicze dopływy ciepła do komórki	P_S	4 μ W	3 μ W	3 μ W

Przebadano trzy modele elementów komórki wielokomponentowej, produkcji IMGC, zawierające **neon**: E1Ne, Eb1Ne i Ec2Ne. Temperaturę wyznaczano za pomocą termometru rezystancyjnego ze stopu rod–żelazo, firmy Tinsley nr B 178, wzorcowanym z dokładnością 1 mK. Parametry termometryczne komórek neonu przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry termometryczne komórek neonu
Table 3. Metrological parameters of neon cells

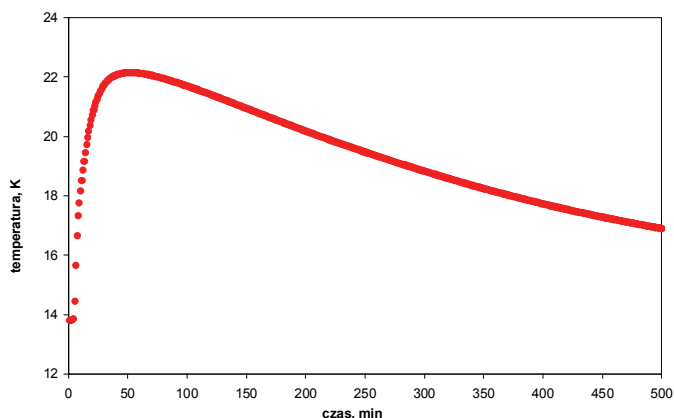
Parametr	Symbol	Wartość		
		E1Ne	Eb1Ne	Ec2Ne
Temperatura MST-90	T_{90}	24,5561 K		
Czystość substancji		99,999%		
Temperatura w komórce	T_{exp}	24,5563 K	24,55628 K	24,5563 K
Ciepło przemiany	Q	27,7 J	40 J	9,73 J
Pojemność cieplna	C	4,15 J/K	18,7 J/K	12,7 J/K
Stała czasowa dla $F = 50\%$	$\tau_{50\%}$	–	32 s	60 s
Opór cieplny w komórce dla $F = 50\%$	$R_{CS}(50\%)$	1 K/W	2,29 K/W	0,9 K/W
Czas ustalania się stanu równowagi dla 100 μ K	$t_{r\ min}(100\ \mu\text{K})$	–	4 min	30 min
Czas ustalania się stanu równowagi dla 30 μ K	$t_{r\ min}(30\ \mu\text{K})$	–	8 min	60 min
Szerokość temperaturowa przemiany fazowej	ΔT dla $F = 20\text{--}80\%$	0,06 mK	0,12 mK	0,14 mK
Warunki adiabatyczne w kriostacie	R_S	–	18 000 K/W	30 000 K/W
dT_{kom}/dT_{ekran}		–	1/7300	–
Pasożytnicze dopływy ciepła do komórki	P_S	3 μ W	3 μ W	2 μ W

W trakcie realizacji projektu dużo uwagi poświęcono badaniom punktu potrójnego **wodoru** ze względu na dodatkowe efekty mające wpływ na przebieg krzywej topnienia i wartość temperatury punktu potrójnego.

Realizacja punktu potrójnego w równowadze wymaga uwzględnienia zachodzącej w wodrze przemiany związanej z reorientacją spinów jądrowych. Molekuły wodoru występują w dwóch odmianach: *ortowodoru*, gdy spiny jądrowe obu atomów ustawione są równolegle, oraz *parawodoru*, gdy spiny zorientowane są antyrównolegle. Stosunek *ortowodoru* do *parawodoru* w temperaturach pokojowych wynosi 3:1, jeśli wodór jest w stanie równowagi. Stosunek ten zmienia się wraz z obniżaniem temperatury, gdzie zdecydowanie dominuje *parawodór*. Ze względu na fakt, że reorientacja (konwersja) spinów jest procesem bardzo powolnym, długi jest okres osiągania stanu równowagi w oziębionym wodrze, a tym samym długi jest czas ustalania się stanu stacjonarnego podczas realizacji i wyznaczania temperatury punktu potrójnego wodoru. W celu skrócenia konwersji stosuje się odpowiednie katalizatory; najczęściej tlenek żelaza lub tlenek gadolinu. Wpływ katalizatora na przebieg krzywej topnienia wodoru badany był podczas realizacji projektu.

Innym czynnikiem, mogącym mieć wpływ na przebieg krzywej topnienia i wartość temperatury punktu potrójnego, jest skład izotopowy „naturalnego” wodoru. Wodór pochodzący z naturalnych źródeł ziemskich, np. z wody oceanicznej, jak i uzyskiwany w wyniku syntezy chemicznej, może znacznie różnić się składem izotopowym, tzn. stosunkiem liczności molekuł ciężkiego wodoru – deuteru D do molekuł wodoru H. Stosunek ten w naturalnym wodorze zmienia się od 25 $\mu\text{mol D/mol H}$ do około 185 $\mu\text{mol D/mol H}$ [42, 43]. Bereznjak teoretycznie wykazał, że zmiana składu izotopowego o 1 $\mu\text{mol D/mol H}$ powoduje zmianę temperatury punktu potrójnego wodoru o 5,6 μK [44], a więc w podanych granicach składu izotopowego naturalnego wodoru temperatura punktu potrójnego może zmienić się nawet o 0,5 mK. Potwierdzenie eksperymentalne przewidywanej teoretycznie zależności było także celem projektu MULTICELLS.

W INTiBS przeprowadzono badania dwóch komórek wodoru pierwszej generacji, o dużych wymiarach: 11H_2 i 14H_2 , różniących się stosunkiem katalizatora do ilości cieczy w komórce oraz trzy elementy komórek nowej generacji: $\text{E}2\text{H}_2$, $\text{E}3\text{H}_2$ oraz $\text{E}c1\text{H}_2$ o różnym składzie izotopowym i różnej ilości katalizatora. We wszystkich komórkach zastosowano tlenek gadolinu. Stosunek ilości katalizatora do objętości cieczy w poszczególnych komórkach był następujący: 11H_2 – (70–80)%, 14H_2 – 50%, $\text{E}2\text{H}_2$ – (20–25)%, $\text{E}3\text{H}_2$ – (20–25)% i w $\text{E}c1\text{H}_2$ – 50%. Komórki 11H_2 i 14H_2 napełniono wodorem o czystości 6N zawierającym 249 ppm HD, co odpowiada stosunkowi D/H około 124 $\mu\text{mol D/mol H}$. Elementy $\text{E}2\text{H}_2$ i $\text{E}3\text{H}_2$ zawierały taką samą ilość katalizatora, różniły się jednak składem izotopowym wodoru. Komórka $\text{E}2\text{H}_2$ wypełniona była naturalnym wodorem pochodzącym z wody oceanicznej o standardowym składzie izotopowym (SMOW – *Standard Mean Ocean Water*), zawierającym 314 ppm HD, a stosunek D/H wynosił 154,9 $\mu\text{mol D/mol H}$. W komórce $\text{E}3\text{H}_2$ stosunek ten był mniejszy i wynosił 46,2 $\mu\text{mol D/mol H}$. Dla komórki $\text{E}c1\text{H}_2$ stosunek D/H wynosił około 100 $\mu\text{mol D/mol H}$.

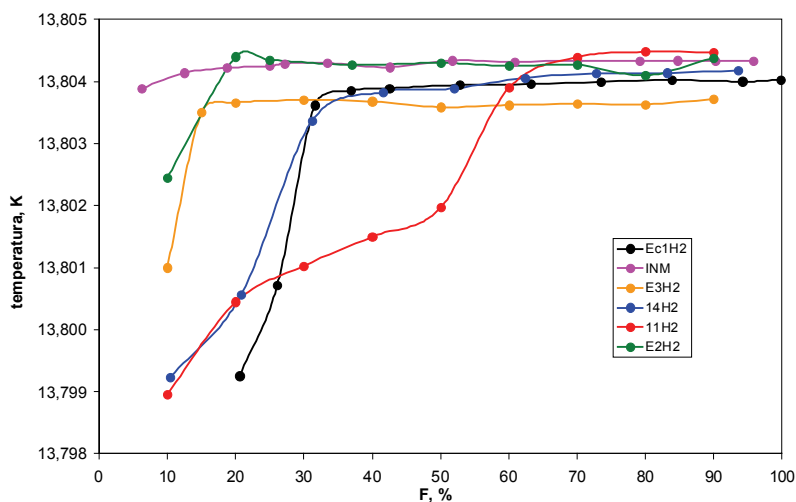


Rys. 32. Przebieg zmian temperatury wodoru w czasie konwersji *ortopara* wodoru
Fig. 32. Conversion *ortopara* of hydrogen

Wyznaczenie krzywej topnienia wodoru poprzedzone było testem stwierdzającym, czy znajduje się on w stanie równowagi, tzn. czy dokonała się konwersja spinów jądrowych. Początkowo w schłodzonym do temperatury punktu potrójnego naturalnym wodorze występuje przewaga odmiany *ortowodoru*. Ponieważ ciepło przemiany *orto-para* jest bardzo duże (525 J/g), wódór początkowo podgrzewa się o kilka stopni, po czym temperatura jego wolno maleje aż do osiągnięcia stanu równowagi. Na rysunku 32 pokazano przebieg zmian temperatury wodoru w czasie trwania przemiany *orto-para* wodoru.

Ponieważ reorientacja spinów zachodzi szybciej w cieczy niż w zestalonym wodorze, w trakcie trwania konwersji temperatura komórki i ekranu adiabatycznego jest utrzymywana na poziomie wyższym o kilka stopni od temperatury punktu potrójnego. Czas do zakończenia konwersji w komórkach termometrycznych wynosił kilkanaście godzin.

Na rysunku 33 przedstawiono krzywe topnienia wodoru w badanych w INTiBS komórkach.

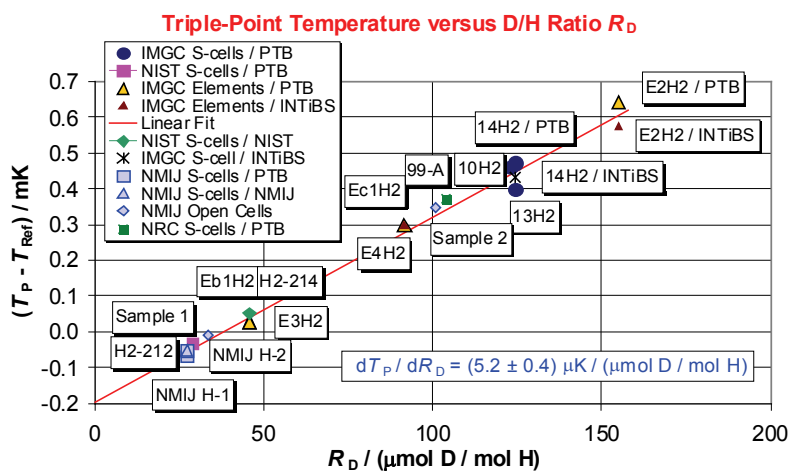


Rys. 33. Krzywe topnienia wodoru w badanych komórkach w INTiBS
Fig. 33. Melting curves of hydrogen in cells testing at INTiBS

Krzywe wyraźnie różnią się kształtem i wartością temperatury przemiany. Kształt krzywej w początkowej fazie przemiany związany jest z ilością katalizatora w komórce. Im więcej katalizatora, tym później krzywa osiąga *plateau* – to jest stan, w którym temperatura wodoru nie zależy od ilości stopionej substancji. Efekt podobny zaobserwował Fellmuth w latach 80. XX wieku [19] i interpretował go jako zjawisko wcześniejszego topnienia (ang. *premelting*) wodoru. Wtedy jeszcze nie wiązał przebiegu krzywej topnienia z obecnością katalizatora w komórce.

Przeprowadzone w INTiBS badania pokazują, że w przypadku zastosowania tlenu gadolinu jako katalizatora uwidacznia się jego wpływ na przebieg krzywej topnienia.

Na rysunku 33 umieszczono także krzywą topnienia wodoru w komórce INM nowej generacji badanej w INTiBS, w której katalizatorem był tlenek żelaza. Wpływ tego katalizatora na przebieg krzywej topnienia jest znacznie mniejszy, może być nawet zanedbywany. Prawdopodobnie właśnie dlatego we wcześniejszych badaniach komórek wodoru, w których przede wszystkim stosowano tlenek żelaza, nie zauważono związku między przebiegiem temperatury w obszarze przemiany fazowej a katalizatorem. Z rysunku 33 widać, że temperatura występowania *plateau* na krzywej topnienia wodoru różni się dla poszczególnych komórek. Różnice wynikają z różnego składu izotopowego wodoru w badanych komórkach.



Rys. 34. Zależność temperatury punktu potrójnego wodoru od składu izotopowego
Fig. 34. Dependence of the hydrogen triple point on isotopic composition

Uzyskane w INTiBS wyniki zostały zweryfikowane przez innego realizatora projektu MULTICELLS – PTB w Berlinie i dane pochodzące spoza europejskich ośrodków metrologicznych, a mianowicie NIST⁸ ze Stanów Zjednoczonych, NRC⁹ z Kanady, oraz Instytut Metrologii NMIJ¹⁰ z Japonii. Porównawcze wyniki przedstawiono na rysunku 34 [45, 46].

⁸ NIST – National Institute of Standards and Technology.

⁹ NRC – National Research Council.

¹⁰ NMIJ – National Metrology Institute of Japan.

Tabela 4. Parametry cieplne komórek wodoru
Table 4. Metrological parameters of hydrogen cells

Parametr	Symbol, jednostka	Wartość				
		11H ₂	14H ₂	E2H ₂	E3H ₂	Ec1H ₂
Temperatura MST-90	T_{90} , K	13,8033				
Czystość substancji	–, %	99,9999	99,9999	99,999	99,999	99,999
Skład izotopowy	$\mu\text{mol D/mol H}$	124	124	154,9	46,2	100
Zawartość H ₂	–, mmol	50,1	82,3	63,5	65,5	64
Zawartość katalizatora	–, g	1,1	1,1	0,35	0,35	0,35
Stosunek katalizatora do objętości cieczy	CLVR ¹¹	0,9	0,55	0,2	0,25	0,50
Temperatura w komórce	T_{exp} , K	13,804 3	13,804 0	13,804 30	13,803 74	13,80395
Ciepło przemiany	Q , J	9,05	4,7	7,2	7	3,7
Pojemność cieplna	C , J/K	2,5	1,9	1,22	1,2	2,9
Stała czasowa dla $F = 50\%$	$\tau_{50\%}$, s	–	–	7	12	< 60
Opór cieplny dla $F = 50\%$	$R_{CS}(50\%)$, K/W	–	–	5,6	~10	3,23
Czas ustalania się równowagi dla 30 μK	$t_{r \text{ min}}$ (30 μK), min	–	–	100	70	20
Warunki adiabaticzne	R_S , K/W	–	–	6800	22 700	25 000
Pasożytnicze dopływy ciepła	P_S , μW	3	3	2	1	1

Różnice wyznaczonych wartości temperatury punktu potrójnego w poszczególnych komórkach nie przekraczają 0,1 mK i wykazują liniową zależność temperatury od składu izotopowego. Oszacowana z nachylenia prostej wartość zależności temperatury punktu potrójnego wodoru od składu izotopowego wynosi $(5,2 \pm 0,4) \mu\text{K}/\mu\text{mol D/mol H}$ [46]. Wartość nachylenia prostej stanowiącej ekstrapolację wyników eksperymentalnych potwierdza przewidzianą teoretycznie przez Bereznyak [44] zależność temperatury punktu potrójnego wodoru od składu izotopowego.

Otrzymane wyniki skłoniły autorów do wystąpienia do Komitetu Doradczego dla Termometrii (CCT¹²) w Międzynarodowym Biurze Miar z propozycją uściślenia definicji punktu potrójnego wodoru uwzględniającą jego skład izotopowy [45, 46].

W tabeli 4, podobnie jak dla argonu, tlenu i neonu, zestawiono istotne parametry charakteryzujące komórki wodoru badane w INTiBS.

Podsumowując ten rozdział, dotyczący badań komórek nowej generacji, należy zwrócić uwagę na kilka aspektów:

¹¹ *Catalyst-to-Liquid Volume Ratio.*

¹² CCT – *Committee Consultative for Thermometry.*

1. W międzynarodowych instytutach metrologicznych dokonuje się ciągłego doskonalenia wzorców stosowanych do realizacji skali temperatury. Badania doskonalące wzorce prowadzone są zespołowo przez główne na świecie ośrodki metrologiczne według ujednoczonych procedur pomiarowych.

2. Projekt MULTICELLS zaowocował opracowaniem wielokomponentowych komórek termometrycznych nowej generacji o zweryfikowanych parametrach metrologicznych, których istotną zaletą jest skrócenie czasu wzorcowania rezystancyjnych termometrów platynowych w zakresie niskich temperatur oraz wyposażenie w takie wzorce wszystkich ośrodków biorących udział w realizacji projektu.

3. Wykazano, że model B komórek wielokomponentowych wykonanych w IMGK charakteryzuje się najlepszymi parametrami metrologicznymi.

4. Udział INTiBS w międzynarodowym programie MULTICELL wpłynął na zwiększenie dokładności pomiarów wykonywanych w Instytucie, w tym udoskonalenie stanowiska kriogenicznego, zweryfikowanie stosowanych metod badawczych i dostosowanie ich do światowych standardów oraz dowodzi wysokiego poziomu dokładności badań prowadzonych w polskim ośrodku.

5. Dzięki zastosowaniu technologii umożliwiających wykonanie komórek o zróżnicowanej, ściśle określonej zawartości deuteru w naturalnym wodorze wykazano eksperymentalnie przewidzianą teoretycznie zależność temperatury punktu potrójnego wodoru od składu izotopowego.

7. PUNKTY WTÓRNE SKALI TEMPERATURY

Jak już było powiedziane, skala temperatury definiuje zbiór punktów stałych – *primary fixed points* – którym przypisane są liczbowe wartości temperatury termodynamicznej z najlepszą i możliwą do osiągnięcia dokładnością. Oprócz definicyjnych punktów stałych Międzynarodowe Biuro Miar podaje wiele tzw. wtórnych punktów stałych – *secondary fixed points* – którym przypisuje się wartości temperatury w danej skali [5, 47, 48]. W tabeli 5 zestawiono wykaz wybranych punktów wtórnych w zakresie niskich i średnich temperatur.

Jak można zauważyć, punkt topnienia lodu o temperaturze 0 °C (273,15 K) i punkt wrzenia wody o temperaturze 99,974 °C (373,127 K), które przez wiele lat były podstawowymi definicyjnymi punktami stałymi wielu skal temperatury, zaczynając od skali Celsjusza przez Międzynarodową Skalę Temperatur z 1927 r. [3], 1948 r. [6] aż do 1968 r. [13], należą do punktów wtórnych MST-90. Dużą grupę punktów wtórnych stanowią przejścia fazowe zachodzące w zestalonych substancjach, związane ze zmianą strukturalną kryształu, a także punkty nadprzewodnikowe [49, 50, 51, 52 i 53]. W pracy skoncentrowano się na badaniach właściwości termometrycznych przemian fazowych w zestalonym tlenie i azocie.

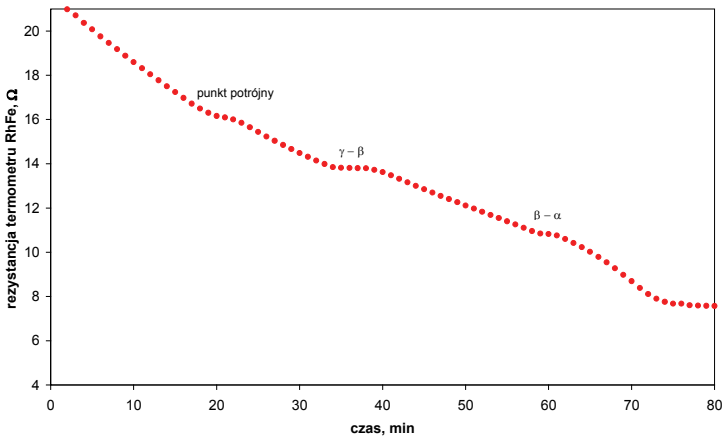
Tabela 5. Wykaz wybranych wtórnych punktów stałych MST-90
Table 5. Secondary fixed point of ITS-90

Przejście fazowe	t_{90} , °C	T_{90} , K	Niepewność, U , K
Przejście w stan nadprzewodzący cynku	-272,300	0,8500	0,0030
Przejście w stan nadprzewodzący aluminium	-271,9690	1,1810	0,0025
Przejście w stan nadprzewodzący indu	-269,7355	3,4145	0,0025
Punkt λ helu	-270,9732	2,1768	0,0001
Punkt potrójny deuteru	-254,461	18,724	0,001
$\alpha - \beta$ w zestalonym tlenie	-249,282	23,868	0,005
Punkt wrzenia neonu	-246,053	27,097	0,001
$\alpha - \beta$ w zestalonym azocie	-273,536	35,614	0,006
$\beta - \gamma$ w zestalonym tlenie	-229,354	43,7964	0,0006
Punkt potrójny azotu	-209,999	63,151	0,001
Punkt wrzenia azotu	-195,798	77,352	0,002
Punkt wrzenia argonu	-185,847	87,303	0,001
Punkt potrójny CO ₂	-56,558	216,592	0,001
„Punkt lodu”	0	273,15	–
Punkt wrzenia wody	99,974	373,124	0,001

7.1. PRZEMIANY FAZOWE W ZESTALONYM TLENIE

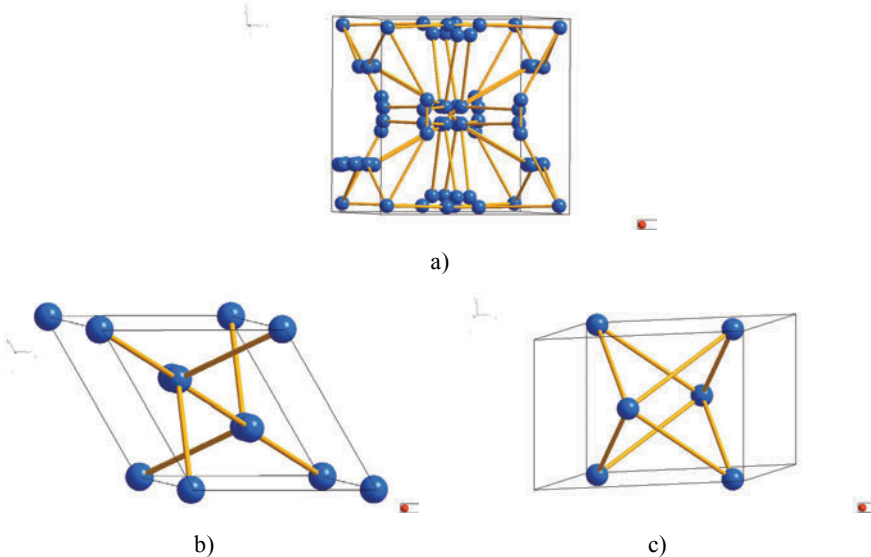
Tlen, jeden z podstawowych pierwiastków występujących w przyrodzie, badany jest nieustannie od ponad wieku przez fizyków i chemików całego świata, a mimo to wiele jego właściwości nie zostało jeszcze w pełni wyjaśnionych. Wyniki tych badań publikowane były w dziesiątkach, a może setkach artykułów naukowych. W niniejszej dysertacji cytowane będą jedynie prace przeglądowe i te publikacje oryginalne, które mają bezpośredni związek z badaniami istotnymi dla termometrii niskotemperaturowej.

W zakresie niskich temperatur w tlenie w warunkach równowagi termodynamicznej z parą nasyconą występują trzy przemiany fazowe. Na rysunku 35 pokazano krzywą chłodzenia tlenu od temperatury około 100 K aż do temperatury bliskiej temperaturze wrzenia helu, to jest do około 4 K. Na krzywej można wyraźnie wyróżnić trzy obszary, w których zachodzą przemiany fazowe w tlenie. W temperaturze około 54 K – punkt potrójny, przemiana fazowa związana ze stanem skupienia oraz dwie przemiany fazowe w zestalonym tlenie: w temperaturze 43 K przemiana β - γ i niskotemperaturowa, zachodząca w 23 K przemiana α - β . Krzywą wyznaczono, stosując termometr rezystancyjny ze stopu rod-żelazo o numerze B 178, którego czułość dR/dT jest kilkakrotnie większa w zakresie niskich temperatur niż czułość termometrów platynowych.



Rys. 35. Krzywa chłodzenia tlenu
Fig. 35. Cooling curve of oxygen

Poszczególne fazy zestalonego tlenu różnią się strukturą krystalograficzną. Na rysunku 36 pokazano obrazy podstawowych komórek krystalograficznych tlenu w różnych fazach.



Rys. 36. Struktury krystalograficzne faz zestalonego tlenu w stanie równowagi pod ciśnieniem pary nasyconej: a) faza γ [54], b) faza β [55], c) faza α [56]

Fig. 36. Crystal structures of different phases of oxygen

Wysokotemperaturowa faza γ tworzy strukturę regularną objętościowo centrowaną o symetrii Pm3n. Jest to faza orientacyjnie nieuporządkowana. W temperaturze około 43,8 K następuje przemiana fazowa γ - β spowodowana pojawieniem się w układzie rotujących cząstek znacznego uporządkowania orientacyjnego. Przemiana ta związana jest z radykalną reorientacją sieci, znacznym skokiem objętości i dużą wartością ciepła przemiany Q . W przejściowej fazie β , w zakresie temperatur od 43,8 do 23,78 K, kryształy tlenu mają strukturę romboedryczną o symetrii R3m. Niskotemperaturowa faza α wykazuje strukturę jednoskośną o symetrii C2m. Osie molekuł są kolinearne i prostopadłe do płaszczyzny gęstego upakowania [1]. Faza ta charakteryzuje się uporządkowaniem strukturalnym i magnetycznym. Struktury faz α i β zestalonego tlenu są bardzo zbliżone do siebie. Jednoskośna komórka fazy α może być wydzielona także w fazie β [57].

Poszczególne fazy tlenu różnią się nie tylko strukturą krystalograficzną, ale także właściwościami magnetycznymi. W fazie gazowej i ciekłej tlen jest paramagnetykiem. Paramagnetyczne właściwości ma także faza γ tlenu. Faza β wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne krótkiego zasięgu, a w fazie α następuje wyraźne uporządkowanie antyferromagnetyczne z gwałtowną zmianą podatności magnetycznej w obszarze przemiany fazowej.

Przemiana fazowa α - β w tlenie jest jedynym znanym przejściem fazowym w kryształach molekularnych, będącym jednocześnie przejściem magnetycznym i przemianą strukturalną [58]. Przemianie α - β towarzyszy jedynie nieznaczna zmiana objętości kryształu (0,05 %) i małe, często trudne do zaobserwowania, ciepło przemiany [59]. Właściwości przemiany α - β w tlenie wciąż nie są do końca rozpoznane, a uzyskiwane wyniki dowodzą występowania anomalnych zjawisk, dlatego badaniom tego przejścia poświęca się wiele uwagi. Rozszerzalność cieplna zestalonego tlenu w fazach α i β charakteryzuje się znaczną anizotropią. Zmiana objętości molowej w obszarze przejścia fazowego α - β zachodzi płynnie bez zauważalnego skoku. Natomiast krzywa zależności temperaturowej współczynnika objętościowej rozszerzalności cieplnej charakteryzuje się w obszarze przemiany α - β anomalią podobną do anomalii ciepła właściwego. Umożliwia to przypuszczenie, że jest to przejście fazowe pierwszego rodzaju, co znajduje także odbicie w przebiegu podatności magnetycznej tlenu [58] oraz zmianie objętości kryształu małej, ale różnej od zera, wykazanej teoretycznie przez Barretta na podstawie różnicy gęstości faz tlenu. Bardzo intrygującą właściwością przemiany α - β jest skok przewodnictwa cieplnego tlenu zaobserwowany przez A. Jeżowskiego [60]. Obniżenie wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego k w temperaturze przejścia wynosi aż 70%.

Wysokotemperaturowa przemiana zachodząca w zestalonym tlenie, przemiana β - γ , jest przemianą strukturalną z wyraźną zmianą objętości kryształu (5,4%) i reorientacją sieci krystalograficznej. Charakteryzuje się dużym, łatwym do wykazania eksperymentalnie ciepłem przemiany $Q(O_{\beta-\gamma})$ wynoszącym ponad 700 J/mol, podczas gdy ciepło topnienia tlenu jest prawie dwa razy mniejsze i wynosi około 470 J/mol

[57, 59]. Duża wartość ciepła przemiany jest czynnikiem korzystnym w ujęciu termometrii, ponieważ podobnie jak w przypadku punktów potrójnych działa „stabilizująco” na temperaturę przejścia, która pozostaje stała w trakcie przemiany fazowej.

Pierwsza praca, w której zostały podane wartości liczbowe temperatury przejść fazowych w zestalonym tlenie została opublikowana już w 1916 r.; autorem tej pracy jest Euken [61]. Temperatura przejścia β - γ tlenu wyznaczona przez Eukena wynosiła $43,5\text{ }^{\circ}\text{K}^{13}$, a przejścia α - β $23,5\text{ }^{\circ}\text{K}$. W przypadku obu przemian fazowych Euken zaobserwował i wyznaczył wartość ciepła przemiany Q , które dla przemiany β - γ oszacował na około 700 J/mol , a w przypadku niskotemperaturowej przemiany α - β wartość ciepła przemiany była prawie 10 razy mniejsza i wynosiła 73 J/mol . Podobne co do rzędu wielkości wartości ciepła przemiany obu faz uzyskali w 1929 r. W.F. Giaugue [62] i Clausius [63], a w 1950 r. H.J. Hoge [64].

Występowanie ciepła przemiany jest argumentem za zakwalifikowaniem przejścia do grupy przejść fazowych pierwszego rodzaju [23]. O ile wątpliwości nie budzi kwalifikacja przemiany β - γ z bardzo dużym ciepłem przemiany, o tyle autorzy wielu publikacji niejednoznacznie wypowiadają się co do kwalifikacji przejścia fazowego α - β tlenu [57, 65, 66]. Wątpliwość powstała po opublikowaniu w 1969 r. przez G. Fagerstroema [66] wyników pomiarów ciepła właściwego zestalonego tlenu. Autor dowodzi wystąpienie ciepła przemiany β - γ i szacuje je na 742 J/mol , a więc jest ono co do wartości porównywalne z otrzymanymi wcześniej wynikami, przy czym donosi, że temperatura tlenu w obszarze tej przemiany fazowej pozostaje stała. Natomiast zaprzecza występowaniu ciepła przemiany α - β tlenu. Należy podkreślić, że właśnie na tę eksperymentalną pracę Fagerstroema powoływało się wielu autorów, próbując połączyć z tym eksperymentem wyniki prac teoretycznych, a także wyniki uzyskane z badań magnetycznych czy rentgenowskich. I chociaż według teorii Landau’a-Lifszica pokazano niemożność realizacji przejścia II rodzaju w tlenie [57], dawano wiarę wynikom Fagerstroema.

7.1.1. BADANIE PRZEJŚĆ FAZOWYCH ZESTALONEGO TLENU NA POTRZEBY TERMOMETRII

Przejścia fazowe w zestalonym tlenie były i są nadal obiektem zainteresowania nie tylko fizyków starających się wyjaśnić naturę zjawiska, ale także metrologów temperatury, którzy znajdują praktyczne zastosowanie tych zjawisk. Przejścia fazowe w zestalonym tlenie należą do wtórnych punktów stałych skali temperatury. Zainteresowanie termometrii przejściami fazowymi w tlenie wynika między innymi z tego, że stwarzają one możliwość wykorzystania jednej komórki termometrycznej do realizacji

¹³ Temperaturę w kelwinach, o symbolu K, wyraża się od 1968 r. po zatwierdzeniu Międzynarodowej Praktycznej Skali Temperatury z 1968 r., do tego czasu jednostką temperatury był stopień Kelwina, o symbolu $^{\circ}\text{K}$.

kilku punktów stałych i przeprowadzenia wzorcowania w nich termometrów bez konieczności demontażu kriostatu i wymiany komórki.

Prace metrologiczne różnią się często od badań podstawowych przede wszystkim tym, że koncentrują się na tym jak precyzyjnie odtworzyć i zmierzyć temperaturę przejścia fazowego, a nie na tym, by wyjaśnić dlaczego temperatura ta może być lub nie może być precyzyjnie odtworzona. Interpretację wyników pozostawiają fizykom-teoretykom.

Temperaturę przejść fazowych w tlenie wyznaczyła w 1962 r. M.P. Orłowa w instytucie metrologicznym WNIIFTRI w Moskwie [67], R. Muijlwijk w 1969 r. w Laboratorium Kamerlinga-Onnesa w Leidzie [68], W.R.G. Kemp (1972 r.) [69] oraz J.A. Cowan (1976 r.) [70] w Instytucie Metrologii CSIRO w Sidney, J. Ancsin (1975 r.) w Instytucie Metrologii NRC w Toronto [71], a także F. Pavese (~1980 r.) w IMGIC w Turynie [72].

Orłowa wykonywała pomiary w warunkach adiabatycznych. Przedmiotem badań był tlen wysokiej czystości (autorka nie precyzuje jakiej) uzyskany z KMnO_4 . Wyznaczona przez nią wartość temperatury punktu potrójnego tlenu wynosiła $(54,368 \pm 0,002) \text{ }^\circ\text{K}$, przemiany $\beta\text{-}\gamma$ tlenu $(43,818 \pm 0,002) \text{ }^\circ\text{K}$ oraz przemiany $\alpha\text{-}\beta$ $(23,876 \pm 0,002) \text{ }^\circ\text{K}$. Podane wartości temperatury wyznaczone zostały w skali obowiązującej we WNIIFTRI, która nieznacznie różniła się od skali CCT-64 stosowanej w zachodniej części Europy dla niskich temperatur. Orłowa podkreśla, że temperatura tlenu w trakcie realizacji przemiany $\beta\text{-}\gamma$ zachodzącej w czasie 50 minut zmieniała się o $0,013 \text{ }^\circ\text{K}$, podczas gdy punktu potrójnego tlenu tylko o $0,0015 \text{ }^\circ\text{K}$. Porównuje te wyniki z wcześniej uzyskanymi w 1950 r. przez Hoge, konkludując, że nieznaczne różnice wartości liczbowych temperatury przejścia fazowego mogą wynikać ze stosowanej skali, a także z różnej dokładności pomiaru. Orłowa stosowała bardziej precyzyjną metodą kalorymetryczną, natomiast Hoge metodę analogiczną do ciągłego nagrzewania. Hoge uzyskał wartość temperatury przejścia równą $43,80 \text{ }^\circ\text{K}$, a temperatura w obszarze przejścia zmieniała się o $0,03 \text{ }^\circ\text{K}$, przy czym czas realizacji przejścia był znacznie krótszy niż w badaniach Orłowej i wynosił około 10 minut. Zmianę temperatury na poziomie kilkunastu czy nawet kilkudziesięciu milikelwinów w obszarze przemiany fazowej $\beta\text{-}\gamma$ obserwowali też Muijlwijk, Ancsin i Pavese. Pavese zauważył, stosując metodę impulsowego grzania komórki, że czas ustalania się stanu równowagi po podgrzaniu komórki określonym impulsem mocy jest bardzo długi, szczególnie gdy dominuje już faza γ . Jest to efekt, który może decydować o nieodtworzalności wyników pomiaru. Przejście wymagające długiego czasu oczekiwania na uzyskanie stanu stacjonarnego jest mało przydatne w termometrii, dlatego Pavese nie poświęcał badaniom tego przejścia więcej uwagi [72]. Zarówno Ancsin, jak i Muijlwijk obserwowaną temperaturową szerokość przejścia fazowego $\beta\text{-}\gamma$ wiązali raczej z małą, za małą dokładnością pomiaru niż z rzeczywistym efektem fizycznym. Najbardziej dokładne pomiary temperatury tlenu w przejściu fazowym $\beta\text{-}\gamma$ wykonał Cowan w CSIRO [70]. Przede wszystkim kriostat, jakim dyspo-

nowa, umożliwił pracę w warunkach adiabatycznych i wydzielanie niewielkich mocy w komórce, w granicach pojedynczych miliwatów. Autor osiągał warunki, w których temperatura zmieniała się mniej niż 0,4 mK/godz. Możliwa była także rejestracja zmian temperatury przez długi okres, nawet kilku godzin, po wyłączeniu mocy. Cowan pokazuje, że jeśli komórka chłodzona jest wolno, z prędkością 0,1 K/min do 0,4 K/min, to uzyskuje się wyniki odtwarzalne z małą, wynoszącą 0,2 mK niepewnością. Uzyskany przez niego kształt krzywych w obszarze przemiany β - γ dowodzi, że w początkowym etapie przemiany, gdy dominuje faza β , temperatura tlenu pozostaje stała, natomiast wzrost udziału fazy γ powyżej 50% wiąże się ze wzrostem temperatury tlenu. W końcowej fazie przemiany temperatura tlenu jest wyższa o kilka milikelwinów. W celu dokonania porównań wyników własnych i tych dostępnych w literaturze Cowan przeprowadził także eksperymenty, w których komórkę schładzał i podgrzewał znacznie szybciej. W takich warunkach krzywa przemian β - γ była mniej odtwarzalna i zbliżona do tej, którą otrzymała Orłowa i Ancsin. Do pomiaru temperatury stosował platynowe termometry rezystancyjne wzorcowane w skali z 1968 r. – tzn. w Międzynarodowej Praktycznej Skali Temperatur z 1968 r. Wartość temperatury przemiany β - γ w tej skali w obszarze plateau oceniona została na $43,8015 \pm 0,0005$ K. Właśnie te badania Cowena stały się podstawą włączenia przemiany β - γ tlenu do zbioru wtórnych punktów stałych Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r., w której temperatura przemiany oszacowana jest na $43,7971 \pm 0,0006$ K.

Na podstawie dostępnych danych z literatury można wnioskować, że obecnie temperatura przemiany fazowej β - γ tlenu jest wyznaczona z dużą dokładnością i przemiana ta może być zaliczona do wtórnych punktów stałych skali o dobrych parametrach metrologicznych.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku przemiany α - β tlenu. Ze względu na małe ciepło przemiany – lub w ogóle brak ciepła przemiany, jak sugeruje Fagerstroem, a za nim Muijliwjk – eksperymentalne wyznaczenie temperatury tej przemiany z dużą dokładnością jest znacznie trudniejsze. Z tego też powodu wartość przemiany α - β tlenu w Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. równa 23,868 K, wyznaczona jest z niepewnością 5 mK, a wszyscy badający właściwości tego przejścia uważają, że jest ono mało przydatne w termometrii wzorcowej, tym bardziej że temperatura przemiany α - β jest bliska dobrze odtwarzalnej temperatury punktu potrójnego neonu ($T_{90} = 24,5561$ K).

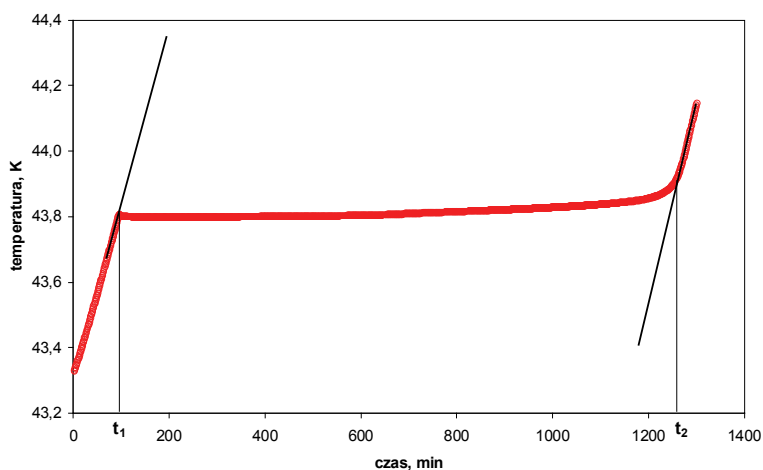
7.1.2. BADANIA WŁASNE

Przemiana fazowa β - γ w tlenie

Badania własnościowości przemiany fazowej β - γ tlenu przeprowadzone zostały w komórce termometrycznej nr 2O₂ wykonanej w IMGIC w Turynie. Należy ona do „pierwszej” generacji komórek włoskich. Komórka zawierała 0,227 mola tlenu

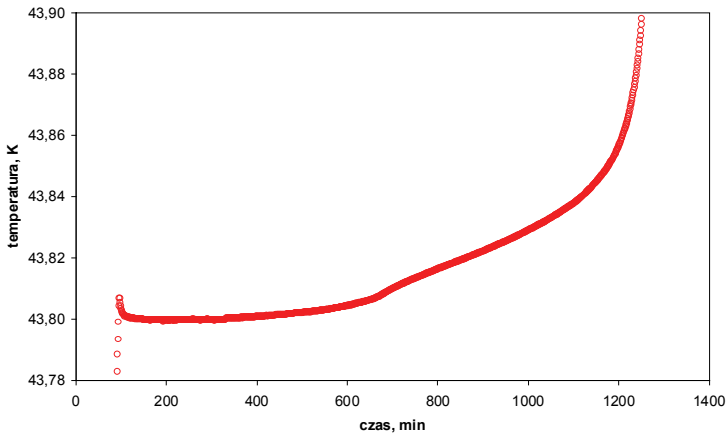
o czystości 99,998% [18]. Pomiary prowadzono w zmodyfikowanym kriostacie z dwoma ekranami cieplnymi. Do pomiaru temperatury stosowano wzorcowy platynowy termometr rezystancyjny firmy Leeds & Northrup nr 1866336. Rezystancję termometru mierzono mostkiem prądu zmiennego, model F 18 firmy ASL. Pomiary wykonywano, stosując obie metody badania przejść fazowych w termometrii – metodę ciągłego grzania komórki stałą mocą w celu wyznaczenia kształtu krzywej przemiany i ciepła przemiany oraz metodę impulsową, która umożliwia wyznaczenie temperatury przemiany z dużą dokładnością. Opierając się na wynikach opublikowanych przez Cowana [70], komórkę tlenu chłodzono wolno, przez kilkadziesiąt godzin od punktu potrójnego aż do uzyskania fazy β . Minimalna temperatura chłodzenia zawsze była kilka kelwinów niższa od temperatury przemiany. Komórka pozostawała w tej temperaturze przez kilka godzin, w celu ustalenia się stanu stacjonarnego.

Na rysunku 37 pokazano typowy przebieg krzywej zmian temperatury tlenu w czasie, gdy komórka grzana była stałą mocą P . Pomiary wykonywano kilkakrotnie, zmieniając moc P od 2,4 do 2,8 mW, co umożliwiło rejestrację temperatury tlenu w obszarze przemiany fazowej od kilku do dwudziestu godzin. We wszystkich przypadkach kształt krzywej był podobny – szczegółowo pokazany na rysunku 38. Widoczny jest nieznaczny wzrost temperatury w chwili inicjacji przemiany, stałość temperatury w początkowej fazie przemiany, gdy dominuje tlen β , a udział fazy γ nie przekracza 40%, oraz wyraźny wzrost temperatury tlenu związany ze wzrostem udziału fazy γ .



Rys. 37. Zmiana temperatury tlenu w trakcie nagrzewania komórki w okolicy przemiany fazowej β - γ

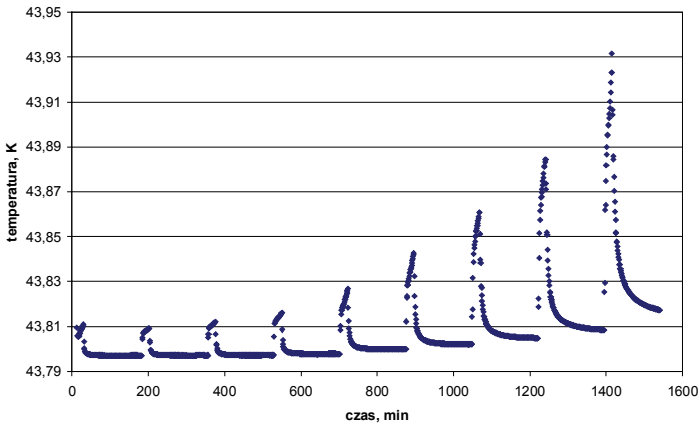
Fig. 37. Change of oxygen temperature nearly the β - γ transition



Rys. 38. Zmiana temperatury tlenu w obszarze przemiany β - γ
 Fig. 38. Temperature of oxygen in the region of the β - γ transition

Z przebiegu krzywej wyznaczono ciepło przemiany Q i oszacowano molowe ciepło przemiany $Q_{\text{mol}} = 750 \text{ J/mol}$. Jest to wartość porównywalna do uzyskanej przez innych autorów [59, 60, 67].

W celu wyznaczenia dokładnej wartości temperatury przemiany β - γ zastosowano impulsową metodę pomiaru. Do komórki dostarczano moc porcjami równymi 10% wyznaczonej wartości ciepła przemiany Q . Na rysunku 39 przedstawiono przebieg zmian temperatury tlenu w obszarze przemiany fazowej β - γ , rejestrowany podczas impulsowego grzania komórki.

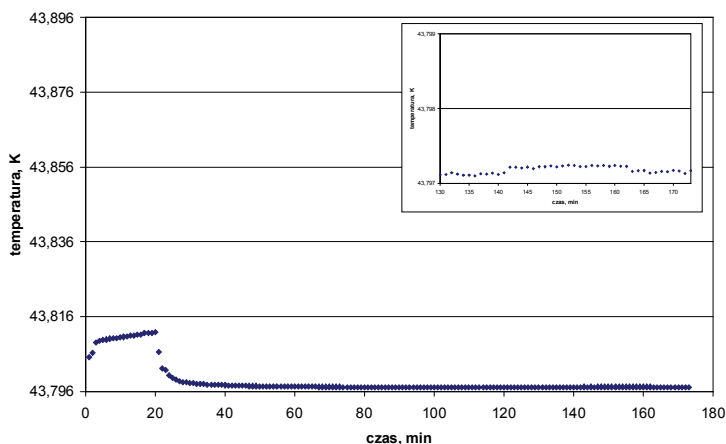


Rys. 39. Przebieg zmian temperatury tlenu w obszarze przemiany fazowej β - γ
 wyznaczony metodą impulsową

Fig. 39. Temperature of oxygen in a region of the β - γ transition determined by the heat pulse method

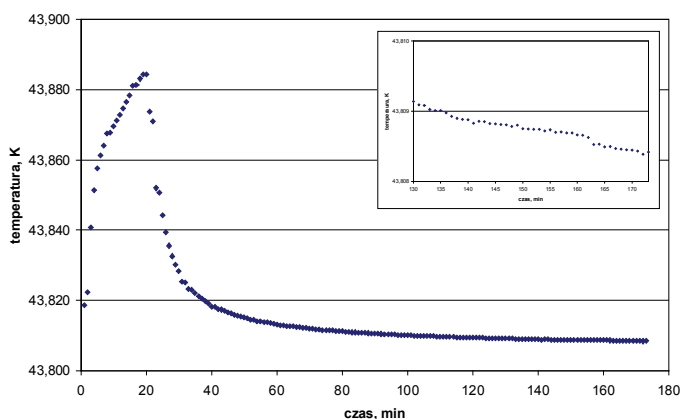
Zależność temperatury tlenu w obszarze przemiany fazowej β - γ wyznaczona metodą impulsową charakteryzuje się przebiegiem jakościowo podobnym do uzyskiwanej metodą ciągłego grzania. Za wartość temperatury w poszczególnych impulsach przyjmuje się tę, którą układ osiąga w stanie równowagi po wyłączeniu mocy podawanej na grzejnik. Gdy udział fazy γ nie przekraczał 40%, temperatura tlenu pozostaje stała, po czym wzrasta wraz ze wzrostem udziału fazy γ .

Na rysunkach 40 i 41 pokazano szczegółowo przebieg temperatury tlenu podczas impulsowego grzania i dochodzenia do stanu równowagi po wyłączeniu mocy dla dwóch impulsów, gdy udział fazy γ wyniósł 30 i 80%.



Rys. 40. Kształt impulsu, gdy udział fazy γ wynosi 30%

Fig. 40. A shape of the heat pulse for $F = 30\%$ at the β - γ transition of oxygen



Rys. 41. Kształt impulsu, gdy udział fazy γ wynosi 80%

Fig. 41. A shape of the heat pulse for $F = 80\%$ at the β - γ transition of oxygen

W przypadku dużego udziału fazy γ temperatura tlenu jest już znacznie wyższa, a stanu równowagi nie osiąga się nawet po 3 godzinach. Podobny efekt widoczny jest przy dalszym wzroście ilości fazy γ .

Krzywe przemiany β - γ wyznaczono w kilkunastu cyklach pomiarowych, w których zmieniano następujące parametry:

- szybkość schładzania tlenu od fazy ciekłej przez fazę γ , aż do uzyskania fazy β ,
- czas krystalizacji tlenu, tzn. czas realizacji punktu potrójnego,
- minimalną temperaturę schładzania tlenu w fazie β ,
- czas rejestracji ustalania się stanu stacjonarnego.

W tabeli 6 zestawiono szczegółowe informacje na temat warunków eksperymentu w kolejnych cyklach pomiarowych.

Tabela 6. Warunki chłodzenia komórki przed pomiarem
Table 6. Condition of the cell cooling before testing

Cykl	Warunki pomiaru
1	szybkie schłodzenie komórki od temperatury pokojowej przez około 2 godziny, temperatura minimalna 40 K
2	wolne chłodzenie komórki od temperatury 45 K przez około 20 godzin do 41 K
3	szybkie chłodzenie komórki od temperatury 44 K przez około 1 godzinę do 41 K
4	szybkie chłodzenie komórki od temperatury 44 K przez około 1 godzinę do 41 K, obniżono temperaturę ekranu o 20 mK
5	wolne schłodzenie komórki od temperatury pokojowej przez około 40 godzin, przejście przez punkt potrójny wolne przez około 10 godzin, temperatura minimalna 40 K
6	szybkie chłodzenie komórki od temperatury 44 K przez około 1 godzinę do 41 K
7	wolne chłodzenie komórki od temperatury 45 K przez około 10 godzin do temperatury 41 K
8	szybkie chłodzenie komórki od temperatury 44 K przez około 1 godzinę do 41 K

Nie zaobserwowano istotnego wpływu żadnego z tych czynników na wartość temperatury i przebieg krzywej w obszarze przemiany β - γ .

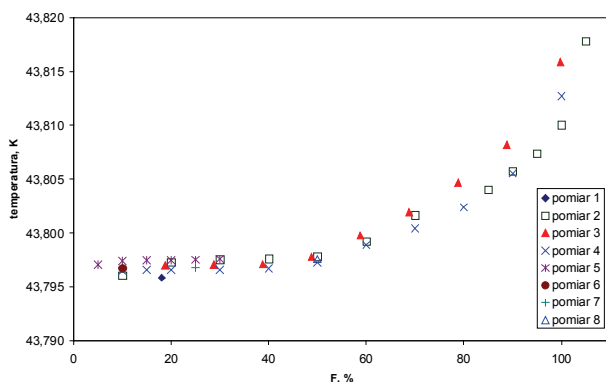
Na rysunku 42 pokazano krzywe uzyskane w ośmiu cyklach pomiarowych. We wszystkich przypadkach przy niewielkiej ilości fazy γ – do około 40% jej udziału – temperatura tlenu jest odtwarzalna i pozostaje stała.

Natomiast przebieg tych części krzywych, które odpowiadają większej koncentracji fazy γ , jakościowo jest podobny, chociaż krzywe są już nieodtwarzalne. Istotnym czynnikiem wpływającym na nieodtwarzalność jest czas pomiaru, tzn. okres oczekiwania na ustalenie się stanu stacjonarnego.

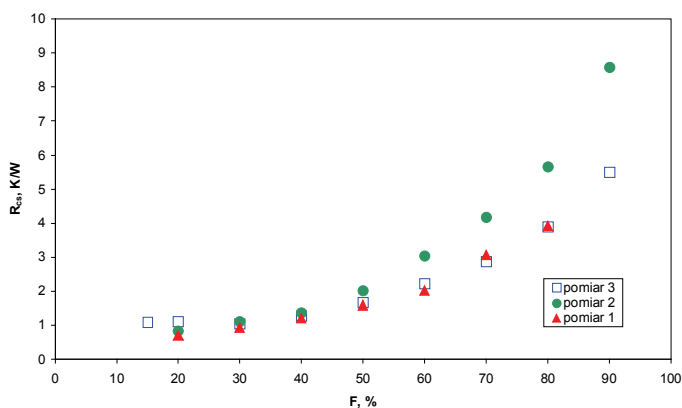
Można by przypuszczać, że obserwowany wzrost temperatury w drugiej fazie przemiany β - γ tlenu jest związany ze zmianami objętości kryształu, czyli ze wzrostem oporu cieplnego R_{CS} między kryształami tlenu w komórce a obudową komórki, z którą zwarty jest termometr. Zależność oporu cieplnego R_{CS} wyznaczonego z zależności:

$$R_{CS} = \frac{T_{\text{kom}} - T_{O_{\beta-\gamma}}}{P} \quad (11)$$

tak jak w przypadku badania punktów potrójnych dla kilku cykli pomiarowych przedstawiono na rysunku 43. Wartość oporu cieplnego R_{CS} różni się nieco w poszczególnych cyklach pomiarowych, jednak charakter zależności nie ulega zmianie. Zgodnie z oczekiwaniami wartość R_{CS} powyżej 40% udziału fazy γ zaczyna wzrastać od 1 K/W do około 9 K/W dla $F = 90\%$. Jednak wzrost temperatury komórki nie może być tylko konsekwencją takiego oporu cieplnego. W warunkach adiabatycznych, w jakich prowadzony jest eksperyment, brak jest przepływu ciepła od ścianek komórki do kryształu tlenu, z wyjątkiem strumienia pasożytniczego szacowanego na $3\text{--}5 \mu\text{W}$.



Rys. 42. Krzywe przemiany fazowej $\beta\text{--}\gamma$ wyznaczone metodą impulsową
Fig. 42. The $\beta\text{--}\gamma$ phase transition of oxygen determined in the heat pulse method



Rys. 43. Zależność oporu cieplnego R_{CS} od udziału fazy γ
Fig. 43. A thermal resistance R_{CS} as a function of the γ phase

Do wyznaczenia liczbowej wartości temperatury zastosowano platynowy termometr rezystancyjny firmy Leeds&Northrup nr 1866336 wzorcowany w niskotemperaturowych punktach stałych MST-90. Niepewność wzorcowania termometru w punkcie potrójnym tlenu wynosiła $U = 0,405$ mK, a w punkcie potrójnym neonu $U = 0,446$ mK. W temperaturze 43 K oszacowano ją na 0,42 mK.

Na podstawie uzyskanych wyników badań tlenu w obszarze przemiany $\beta\text{-}\gamma$ widać, że temperatura tej przemiany powinna być definiowana inaczej niż w przypadku innych przemian fazowych. Podawanie jej dla 50% udziału faz może prowadzić do błędów. W przypadku przejścia $\beta\text{-}\gamma$ w tlenie jako temperaturę punktu stałego należy przyjąć temperaturę odpowiadającą stanowi, w którym występuje $(20\pm 5)\%$ fazy γ . Tak też została najprawdopodobniej zdefiniowana wartość temperatury przemiany $\beta\text{-}\gamma$ tlenu przez Międzynarodowe Biuro Miar, podana w pracy [5], równa $T_{90} = 43,7971 \pm 0,0006$ K. W dokumentach BIPM brak jest istotnych informacji o zmianie temperatury w obszarze przemiany i o tym, dla jakich wartości F została zdefiniowana wartość temperatury tego punktu stałego.

Z wartością podaną przez BIPM w bardzo dobrej zgodności pozostaje wyznaczona w INTiBS dla $F = 25\%$ średnia wartość temperatury przemiany $\beta\text{-}\gamma$ równa $47,7964 \pm 0,0004$ K.

Wyniki uzyskane podczas realizacji niniejszej pracy są wynikami w pełni porównywalnymi do tych, jakie uzyskał Cowan [70]. Pozostają także w dobrej jakościowej zgodności z danymi uzyskanymi przez Orłową [67] i Ancsina [71]. W porównaniu jednak do dostępnych w literaturze danych precyzują dokładnie warunki realizacji tego punktu stałego skali temperatury.

Na zakończenie należy podkreślić, iż we wszystkich pracach wykonanych przez metrologów, z zastosowaniem różnych komórek tlenu i systemów pomiarowych o różnej dokładności, uwidacznia się podobny kształt krzywej przemiany $\beta\text{-}\gamma$. Charakterystyka nie jest płaska, jak donosi Fagerstroem [66], a obserwowane efekty są efektami fizycznymi, których wyjaśnienia należy szukać w innych eksperymentach.

Prawdopodobnie obserwowana wyższa wartość temperatury w początkowej części (gdy $F \leq 10\%$) przemiany fazowej $\beta\text{-}\gamma$ może wynikać ze zmiany energii swobodnej obu faz. W obszarze, w którym temperatura tlenu nie ulega zmianie, dokonuje się szybko przebiegająca zmiana objętości kryształu powiązana z całkowitym pochłanianiem dostarczonej energii. Następnie wzrost udziału fazy γ związany z przebudową komórki oraz silnym nieuporządkowaniem – procesami powolnymi w stosunku do zmiany objętości, wymagającymi długiego czasu ustalania się stanu stacjonarnego – może być przyczyną obserwowanego wzrostu temperatury w obszarze przemiany fazowej $\beta\text{-}\gamma$.

Przemiana fazowa $\alpha\text{-}\beta$ w tlenie

Ze względu na brak w literaturze jednoznacznych wyników właściwości cieplnych przemiany $\alpha\text{-}\beta$ tlenu, a nawet na sprzeczności wyników [60, 64, 66 i 67], w niniejszej pracy poświęcono wiele uwagi badaniom właśnie tego przejścia fazowego. Autorka

miała do dyspozycji kilka komórek tlenu wykonanych w IMGC, pierwszej i nowej generacji, tak że uzyskiwane wyniki w jednej komórce można było porównywać z wynikami w innych komórkach. Badania rozpoczęto od powtórzenia pomiarów wykonanych przez L. Lipińskiego, A. Szmyrkę-Grzebyk i H. Manuszkiewicza w latach 90. XX wieku z wykorzystaniem komórki $2O_2$ [74, 75]. INTiBS ma tę komórkę od kilkunastu lat i okresowo weryfikuje jej parametry metrologiczne, przede wszystkim odtwarzalność temperatury punktu potrójnego, wartość ciepła topnienia, a także masę komórki. Komórka zawierała 0,227 mola tlenu o czystości 99,998%. Na przestrzeni 23 lat (!) od czasu jej wyprodukowania (1976 r.) nie zaobserwowano zmiany temperatury punktu potrójnego w granicach dokładności pomiarów rzędu ułamka milikelwina. Również masa tlenu nie ulega zmianie, o czym świadczą wyniki ważenia komórki oraz stała wartość ciepła topnienia równa 96 J. Wyniki uzyskane do 1998 r. w pełni pokrywają się z wynikami IMGC przeprowadzonymi we wcześniejszym okresie [72].

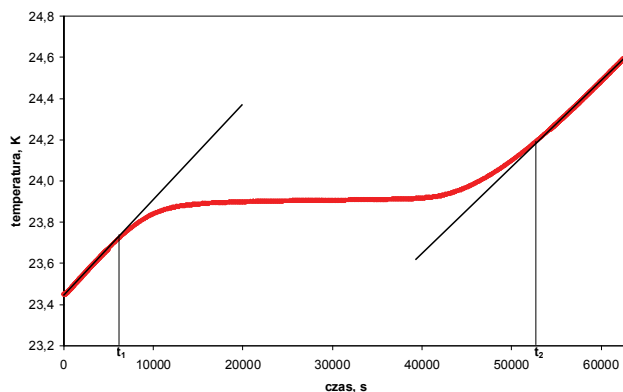
Szczegółowe badania przeprowadzono z wykorzystaniem komórki nowej generacji $Eb1O_2$ i zweryfikowano je w komórce $Ec1O_2$. Komórki nowej generacji, o mniejszych wymiarach, zawierały około 0,09 mola tlenu o czystości 99,9995%. Wszystkie pomiary wykonywano metodą ciągłego grzania komórki.

Pomiary prowadzono przy mocy grzania $P = 50 \mu W$, $100 \mu W$ i $200 \mu W$. Czas rejestracji przejścia $\alpha-\beta$ wynosił od około 7 do 30 godzin. Zmiennym parametrem pomiaru w badaniach przejścia $\alpha-\beta$ była szybkość chłodzenia komórki w przedziale temperatury 55–40 K, tzn. od punkt potrójnego, w którym następowała krystalizacja tlenu poprzez strukturalne przejście $\beta-\gamma$. Czas ten w kolejnych cyklach chłodzenia zmieniano od 0,5 do 10 godz.

Krzywe przemiany fazowej $\alpha-\beta$ tlenu wyznaczano jedynie metodą grzania ciągłego komórki w obszarze przemiany fazowej. Ze względu na dużą i zmieniającą się w obszarze przemiany między innymi wartość przewodnictwa cieplnego tlenu [60] zrezygnowano z badań metodą impulsową, gdyż trudno jest dokładnie ocenić, czy substancja osiągnęła już stan równowagi po wyłączeniu mocy w racjonalnie założonym czasie trwania eksperymentu (3–5 godzin po wyłączeniu mocy).

Typowy przebieg zależności temperatury tlenu w komórce $Eb1O_2$ w funkcji czasu, co jest równoznaczne z zależnością temperatury od dostarczonej mocy, przedstawia krzywa na rysunku 44. Z przebiegu krzywej wyraźnie widać zmianę szybkości wzrostu temperatury w obszarze przemiany fazowej, co dowodzi istnienia ciepła przemiany.

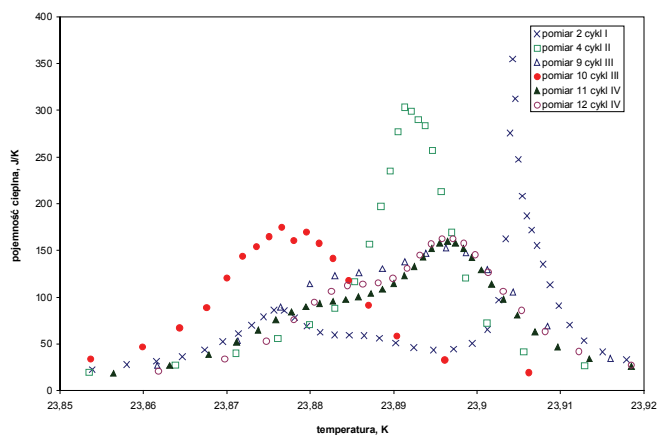
Wykonano kilkanaście serii pomiarów w czterech cyklach chłodzenia komórki $Eb1O_2$ od stanu, w którym tlen występował w fazie ciekłej do niskich temperatur, rzędu 17 K, gwarantujących istnienie jedynie fazy α tlenu. Często komórka chłodzona była nawet do temperatury 5 K. W niskiej temperaturze utrzymywano komórkę przez kilkanaście godzin, w celu osiągnięcia stanu równowagi w kryształ. Eksperymentalnie stwierdzono, że wychłodzenie komórki do temperatury niższej od temperatury przemiany jedynie o kilka dziesiątych stopnia, a także krótki czas oczekiwania na stan stacjonarny, wpływają w dużym stopniu na nieodtwarzalność wyników [76, 77].



Rys. 44. Zmiana temperatury tlenu w trakcie nagrzewania komórki Eb1O_2 w obszarze przemiany fazowej α - β

Fig. 44. Change of oxygen temperature in the Eb1O_2 cell heated in a vicinity of the α - β transition

Wymrażanie komórki w cyklu I, III i IV odbywało się stosunkowo szybko w czasie około 3–4 godzin, natomiast w cyklu II komórka chłodzona była wolno przez 20 godzin. Wyznaczono kilkanaście krzywych pojemności ciepła tlenu w funkcji temperatury w obszarze przemiany fazowej α - β . Reprezentatywne krzywe przedstawiono na rysunku 45.



Rys. 45. Pojemność ciepła komórki tlenu Eb1O_2 w obszarze przemiany fazowej α - β w wybranych cyklach pomiarowych

Fig. 45. A heat capacity of oxygen in the Eb1O_2 cell in a vicinity of the α - β transition determined in a several measuring cycles

Średnia wartość ciepła przemiany Q w komórce Eb1O_2 wynosiła 7,2 J, a szacowane molowe ciepło przemiany Q_{mol} równe było około 80 J/mol.

Tabela 7. Warunki pomiaru przejścia fazowego α - β tlenu w komórce Eb1O_2
 Table 7. Condition of experiments during the α - β transition measurements at Eb1O_2 cell

Cykl	Pomiar	$t_{\text{chłodzenia}}$	T_{min} (K)	t_{starz} (h)	P_{grza} (μW)	T_{max} (K)	Q (J)	Uwagi
I	1	20 min	4	12	50	23,897	–	od 286 K
II	4	24 h	23	5	200	23,892	7,20	od 286 K wolne przejście przez punkt potrójny i przemianę α - β
	6	20 h	4	0,25	200	23,905	7,77	od 23 K
	7	20 h	4	20	200	23,906	7,23	od 26
III	9	10 min	5	0,75	100	23,897	6,99	od 286 K
	10	2 h		2	50	23,875	5,32	od 25
IV	11	2	5	4	50	23,896	5,16	od 120 K
	12	2 h	16,5	2	50	23,896	5,29	od 24 K

W tabeli 7 zestawiono parametry określające warunki pomiaru oraz podano wartość temperatury przemiany α - β odpowiadającą maksimum pojemności cieplnej w komórce Eb1O_2 .

System pomiarowy, jakim dysponuje INTiBS, umożliwił zaobserwowanie efektu histerezy w obszarze przemiany fazowej. Odpowiedni dobór temperatury wewnętrznego ekranu w krysztale umożliwił chłodzenie komórki z tlenem w fazie β aż do osiągnięcia fazy α analogicznie do sposobu, w jaki dokonywano grzania komórki z zadaną stałą wartością mocy chłodzącej. W temperaturze około 0,5 K powyżej przejścia α - β pojemność cieplna jest jednakowa zarówno w procesie grzania, jak i chłodzenia:

$$C_{\text{chłodzenia}} = C_{\text{grzania}} = C \quad (12)$$

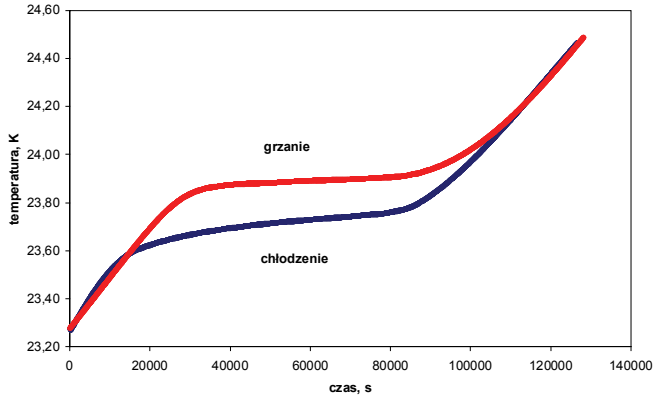
a pojemność cieplną w procesie grzania C_{grzania} wyznacza się eksperymentalnie zgodnie z równaniem (9). Moc chłodzącą wyznaczono z zależności:

$$P = Cx \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{chłodzenia}} = f(T_{\text{komórki}} - T_{\text{ekranu}}) \quad (13)$$

gdzie $\left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{chłodzenia}}$ jest szybkością chłodzenia, $T_{\text{komórki}}$ jest temperaturą komórki z tlenem, a T_{ekranu} temperaturą ekranu wewnętrznego. Ponieważ moc chłodzenia jest tylko funkcją różnicy temperatury komórka–ekran, utrzymanie stałej wartości tej różnicy umożliwiało zachowanie stałej mocy chłodzącej również w obszarze przejścia β - α .

Na rysunku 46 pokazano przebieg zmiany temperatury tlenu w obszarze przemiany fazowej, gdy komórka była grzana i chłodzona mocą 100 μW , tzn. gdy następowała przemiana fazy α w fazę β w procesie grzania i fazy β do fazy α tlenu w procesie chłodzenia. Wyraźnie widać, że przejście fazowe α - β zachodzi w temperaturze

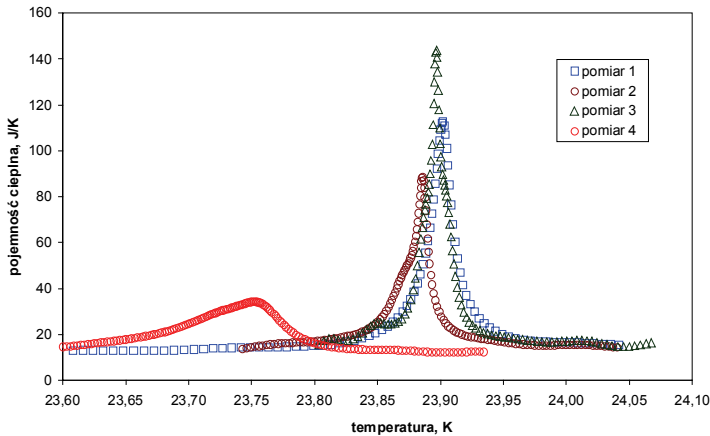
wyższej niż przejście $\beta\text{-}\alpha$. Także w wyższej temperaturze występuje maksimum pojemności cieplnej, gdy zachodzi przemiana $\alpha\text{-}\beta$ niż w przypadku przemiany $\beta\text{-}\alpha$.



Rys. 46. Efekt histerezy podczas chłodzenia i grzania komórki Eb1O_2 w obszarze przemiany fazowej $\alpha\text{-}\beta$

Fig. 46. A hysteresis effect for the $\alpha\text{-}\beta$ transition of oxygen observed in the Eb1O_2 cell

Komórkę Eb1O_2 chłodzono trzykrotnie, zmieniając moc chłodzenia i rejestrując przebieg temperatury tlenu w zakresie przemiany fazowej $\beta\text{-}\alpha$. Średnia wartość temperatury przemiany $\beta\text{-}\alpha$ w komórce Eb1O_2 wynosi 23,732 K przy rozrzutach sięgających ± 10 mK.



Rys. 47. Pojemność cieplna tlenu w obszarze przemiany fazowej $\alpha\text{-}\beta$ i $\beta\text{-}\alpha$ wyznaczona w IMGC dla komórki Ec1O_2

Fig. 47. A heat capacity of oxygen in the Ec1O_2 cell during heating and cooling in the region of the transition determined at IMGC

Dla potwierdzenia uzyskanych wyników autorka przeprowadziła wspólnie z pracownikami IMGK badania przemiany fazowej α - β w komórce Ec1O_2 . Pomiary wykonano w Turynie. Do badań zastosowano dwustopniową chłodziarkę Gifford-McMahon, opisaną w pracy [78], umożliwiającą uzyskanie minimalnej temperatury rzędu 10 K. W trakcie pomiaru komórka otoczona była ekranem, którego temperatura utrzymywana była około 1 K powyżej temperatury komórki. Pomiary prowadzono przy stosunkowo dużej wartości mocy grzania $P = (0,01-0,02)$ W. Temperaturę wyznaczano termometrem rezystancyjnym ze stopu RhFe, którego rezystancję mierzono mostkiem firmy Measurement International, typ MI6010T. Na rysunku 47 przedstawiono zależności pojemności cieplnej tlenu w komórce Ec1O_2 w funkcji temperatury, wyznaczone zarówno w procesie grzania, jak i chłodzenia komórki w obszarze przemiany fazowej.

Średnia wartość temperatury przemiany α - β w komórce Ec1O_2 wynosiła $(23,895 \pm 0,007)$ K. Jest to temperatura porównywalna do uzyskanej w komórce Eb1O_2 . Obie komórki wypełnione były tlenem pochodzącym z tego samego źródła (butli). Temperatura przemiany β - α w komórce Ec1O_2 wynosiła 23,752 K.

Jak widać z uzyskanych rezultatów zmiana mocy pomiarowej (grzania i chłodzenia) o dwa rzędy wielkości nie wpłynęła w istotny sposób na przebieg zależności pojemności cieplnej tlenu zarówno w przejściu α - β , jak i β - α tlenu. Średnia wartość temperatury maksimum równa 23,895 K jest zbliżona do wartości uzyskiwanych w INTiBS dla komórek 2O_2 i Eb1O_2 . Natomiast maksimum pojemności cieplnej w przypadku realizacji przemiany fazowej β - α występuje zawsze w niższej temperaturze.

Analizując otrzymane wyniki zauważa się, że wartość maksimum pojemności cieplnej tlenu w obszarze przemiany fazowej α - β jest nieodtwarzalna, a temperatura występowania maksimum wyznaczona w poszczególnych pomiarach zmienia się w granicach kilkunastu milikelwinów. Średnie wartości temperatury przemiany α - β w komórce Eb1O_2 wynosiły $23,897 \text{ K} \pm 10 \text{ mK}$. Wyznaczona wartość temperatury przemiany jest o około 30 mK wyższa od $T_{90} = (23,865 \pm 0,005)$ K zdefiniowanej przez MST-90. Trudno jest znaleźć jednoznaczną korelację między warunkami eksperymentu a wartością temperatury przemiany α - β tlenu. Ten brak korelacji może wiązać się z faktem występowanie w komórce termometrycznej tlenu w postaci polikrystalicznej, a kształt, rozmiar i położenie polikryształów w każdym cyklu pomiarowym są różne. Zmienia się więc także w niejednakowy sposób reakcja substancji na dostarczone do komórki ciepło oraz kontakt cieplny między zestalonym tlenem a termometrem. Oczywiście nieodtwarzalna w kolejnych cyklach pomiarowych może być też sama transformacja fazy α w fazę β tlenu, czego nie można stwierdzić, prowadząc badania w komórkach termometrycznych.

Uzyskane rezultaty dowodzą małej przydatności przemiany fazowej α - β tlenu do celów aplikacyjnych w termometrii.

Wyniki te mogą mieć ogromne znaczenie dla interpretacji właściwości fizycznych przemiany α - β tlenu. Przede wszystkim dowodzą występowania ciepła przemiany. Średnia wartość ciepła przemiany wyznaczona dla badanych komórek wynosiła

$Q_{\text{mol}} = 80 \text{ J/mol}$. Jest to wartość porównywalna z podawaną przez innych autorów, np.: Hoge, Orłowa, Ancsin.

Obserwowany jest także efekt histerezy. Eksperymentalne wyznaczenie krzywych przemiany α - β i β - α tlenu wymaga dużej dokładności pomiaru, ponieważ różnica temperatury obu przemian jest nieznaczna i wynosi kilkanaście setnych kelwina. Efekt histerezy mógł być niezauważalny w eksperymencie o mniejszej dokładności.

Przedstawione wyniki dostarczają brakującego dowodu, by można było uznać, że przemiana α - β jest przemianą pierwszego rodzaju. Przeczą też wnioskowi, jakie wysnuł Fagerstroem ze swojego eksperymentu, że przemiana α - β tlenu charakteryzuje się brakiem ciepła przemiany.

Przemiany fazowe w azocie

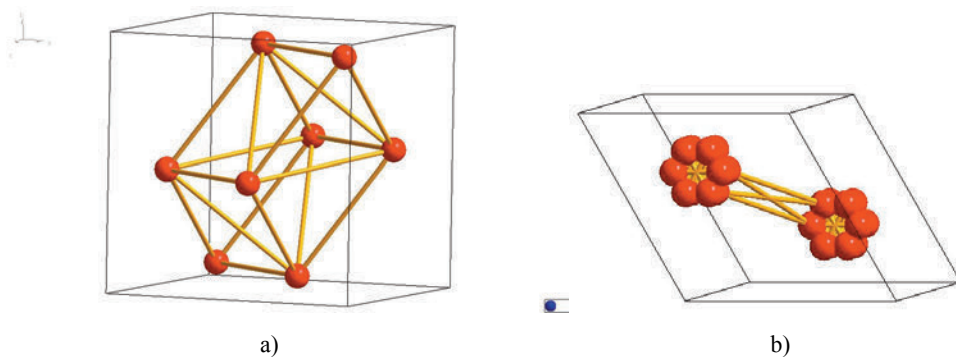
Międzynarodowa Skala Temperatur z 1990 r. zalicza do grupy punktów wtórnych zarówno punkt potrójny azotu o temperaturze 63,1526 K, jak i przejście fazowe α - β zachodzące w zestalonym azocie w temperaturze 35,620 K. Z dostępnych danych w literaturze [79, 80, 81, 82 i 83] wyraźnie wynika, że temperaturę punktu potrójnego azotu można wyznaczyć z dużą dokładnością, 0,1 mK, podobnie jak wyznacza się wartość temperatury innych punktów potrójnych, definicyjnych punktów stałych MST-90. Punkt potrójny azotu nie został zakwalifikowany do punktów stałych skali (*primary fixed points*) ze względu na wartość temperatury – znajduje się on między punktem potrójnym tlenu o temperaturze 54,3584 K i punktem potrójnym argonu o temperaturze 83,8058 K. Nie spełniał więc istotnej funkcji podczas wyznaczania stałych równania interpolacyjnego wzorcowego platynowego termometru interpolacyjnego w zakresie wartości temperatur od 13,8033 do 273,16 K. Wprowadzenie takiego punktu wzorcowania nie zmienia opracowanym równaniem interpolacyjnym dokładności opisu charakterystyki temperaturowej termometru rezystancyjnego. Punkt potrójny azotu może być wykorzystany do weryfikacji dokładności opisu rzeczywistej charakterystyki termometru równaniem interpolacyjnym w temperaturach pośrednich między punktami wzorcowania. Rekomendowana przez BIPM w 1996 r. wartość temperatury punktu potrójnego azotu wynosi $T_{90} = 63,1526 \text{ K}$ z niepewnością 0,3 mK. Została ona wyznaczona przez odpowiednią korektę wartości podanej w Międzynarodowej Praktycznej Skali Temperatur z 1968 r., wynoszącej $T_{68} = (63,1463 \pm 0,1) \text{ K}$. Celowe było eksperymentalne wyznaczenie temperatury tego punktu stałego termometrem wzorcowanym w MST-90, co zostało zrobione w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej. Wyznaczono również wartość temperatury przemiany α - β w zestalonym azocie pod ciśnieniem pary nasyconej.

Azot w warunkach normalnych występuje w postaci gazowej. Temperatura skroplenia azotu wynosi 77,3 K, a punktu potrójnego 63,1526 K. Zestalony azot należy do grupy kryształów molekularnych charakteryzujących się stałym oddziaływaniem międzycząsteczkowym, znacznie słabszym niż siły wewnątrzcząsteczkowe. W takich

kryształach częstości drgań wewnątrzcząsteczkowych są znacznie większe niż częstości drgań sieci, w związku z czym drgania te można traktować jako niezależne. Ruch cząsteczek można wówczas rozdzielić na translacyjne przesunięcia środka masy cząsteczki oraz obroty osi cząsteczki, czyli drgania libracyjne, w których środek masy jest nieruchomy. Od charakteru drgań libracyjnych zależą właściwości cieplne i spektroskopowe kryształów molekularnych, a także występowanie przemian fazowych [58].

W przypadku zestalonego azotu wzrost temperatury wywołuje zmniejszenie stopnia uporządkowania, co w konsekwencji prowadzi do przejścia fazowego związanego z zanikiem znacznego uporządkowania orientacyjnego.

Zestалony azot w niskich temperaturach w zakresie małych ciśnień, zbliżonych do ciśnienia pary nasyconej, ma sieć regularną z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej, których osie skierowane są wzdłuż czterech przekątnych sześcianu. Uważa się, że przestrzenną grupą symetrii jest grupa Pa3. Komórka elementarna zestalonego azotu w niskotemperaturowej fazie α pokazana jest na rysunku 48a.



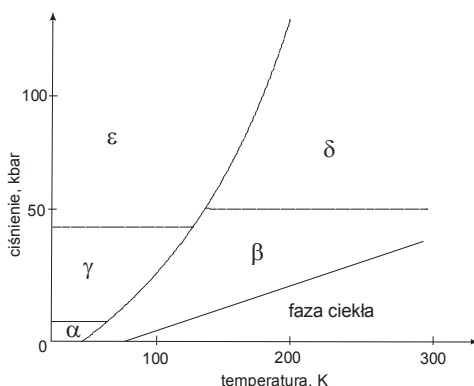
Rys. 48. Struktury krystalograficzne faz zestalonego azotu w stanie równowagi pod ciśnieniem pary nasyconej: a) faza α [84], b) faza β [85]

Fig. 48. Crystal structures of different phases of nitrogen: a) phase α , b) phase β

W temperaturze około 35 K następuje przemiana fazowa α - β azotu. Badania strukturalne fazy β azotu wykazują odbicie charakterystyczne dla sieci heksagonalnej najgęstsze upakowania, co odpowiada przestrzennej grupie P63/mmc. W grupie tej środki ciężkości cząsteczek zajmują węzły sieci, a cząsteczki mogą wykonywać ruchy obrotowe, zajmując dowolne położenia kątowe, bądź są chaotycznie rozłożone według określonego zestawu ekwiwalentnych orientacji zadanych elementami symetrii grupy przestrzennej. Na rysunku 48b pokazano schemat elementarnej komórki fazy β azotu.

Wzrost ciśnienia powoduje powstanie kolejnych przemian fazowych i prowadzi do powstania nowych faz. Na rysunku 49 pokazano diagram fazowy zestalonego azotu we współrzędnych P - T .

Faza γ występuje w czystym azocie pod ciśnieniem wyższym niż 3,5 kbar. W fazie γ azot ma sieć tetragonalną z dwoma cząstkami w komórce elementarnej i przestrzennej grupie symetrii $P4_2/mnm$. Jest to sieć uporządkowana orientacyjnie. Wysokociśnieniowa faza δ ma sieć regularną z ośmioma cząstkami w komórce elementarnej o grupie symetrii $Pm3n$. Faza δ występuje w temperaturze około 65 K i pod ciśnieniem 50 kbar [58, 86]. Praktyczne zastosowanie w termometrii ma jedynie niskociśnieniowa przemiana fazowa zestalonego azotu, tzn. przemiana α - β występująca w temperaturze około 35 K, ponieważ tylko taka przemiana może być realizowana w typowych komórkach termometrycznych. Przemiana fazowa α - β w zestalonym azocie jest przemianą fazową pierwszego rodzaju, a więc przemianą charakteryzującą się ciepłem przemiany.



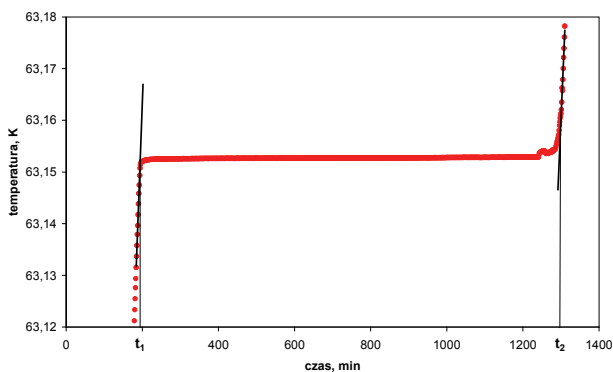
Rys. 49. Diagram przemian fazowych w zestalonym azocie [83]

Fig. 49. A phase diagram of nitrogen

Termometryczne właściwości przemian fazowych w azocie były badane z wykorzystaniem komórki $3N_27a$ wykonanej w IMGC w latach 80. XX wieku. Komórka należała do grupy komórek włoskich pierwszej generacji. W komórce znajdowało się 0,151 mola azotu o czystości 99,9995%. Komórka umieszczona była we wcześniej opisanym kriostacie adiabatycznym. Stosowano dwa ekrany adiabatyczne, których temperatura była kontrolowana i stabilizowana z dokładnością ± 1 mK za pomocą regulatora temperatury firmy Lake Shore Cryotronics, model 370. Opór cieplny R_S w kriostacie, określający pasożytnicze dopływy ciepła do komórki, wynosił odpowiednio w temperaturze punktu potrójnego azotu $R_S(63\text{ K}) \approx 8000\text{ K/W}$, w temperaturze przemiany fazowej α - β azotu $R_S(35\text{ K}) \approx 51000\text{ K/W}$. W takich warunkach pasożytnicze dopływy ciepła do komórki nie przekraczały pojedynczych mikrokelwinów. Temperaturę komórki wyznaczono za pomocą wzorcowego platynowego termometru rezystancyjnego firmy Leeds and Northrup nr 1866334. Rezystancję termometru mierzone mostkiem F18. Badania prowadzono, stosując metodę ciągłego grzania i metodę impulsową [87, 88, 89 i 90].

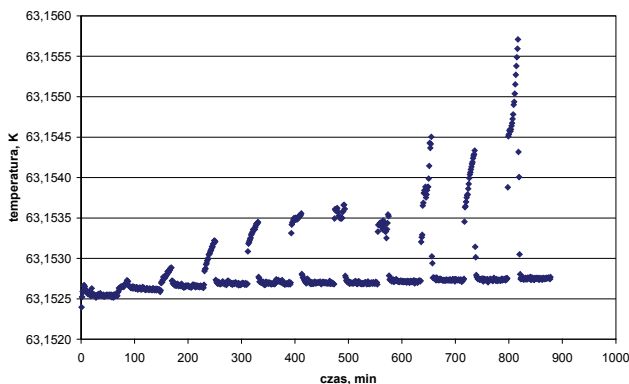
Na rysunku 50 pokazano krzywą topnienia azotu uzyskaną metodą ciągłą. Komórka grzana była mocą $P = 1,57$ mW, całkowity czas przemiany oszacowany był na około 18 godzin, a ciepło przemiany w komórce $Q = 103,6$ J.

Krzywa topnienia azotu charakteryzuje się bardzo płaskim plateau, podobnie jak krzywe uzyskane przez Ancsina [79] czy Kempta [81]. Różnica wartości temperatur nie przekracza 0,4 mK. Świadczy to z jednej strony o dużej czystości azotu znajdującego się w komórce, z drugiej – tej istotnej w termometrii wzorcowej – o bardzo dobrych właściwościach metrologicznych tej przemiany fazowej.



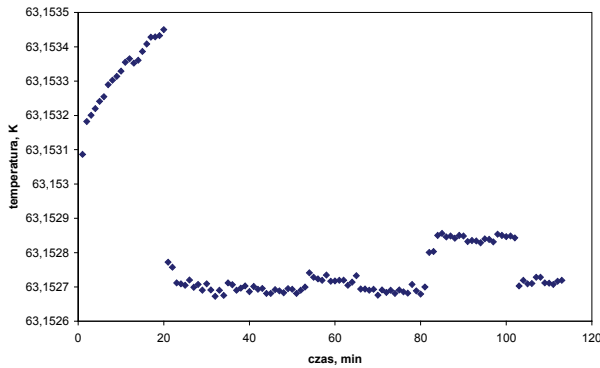
Rys. 50. Krzywa topnienia azotu wyznaczona metodą ciągłego grzania
Fig. 50. Melting curve of nitrogen

Niewielką temperaturową szerokość przemiany fazowej – punktu potrójnego azotu potwierdzają też badania przeprowadzone metodą impulsową, których wyniki przedstawiono na rysunku 51.



Rys. 51. Wyznaczanie temperatury punktu potrójnego azotu metodą impulsową
Fig. 51. Temperature of the triple point of nitrogen determined in the pulse heating method

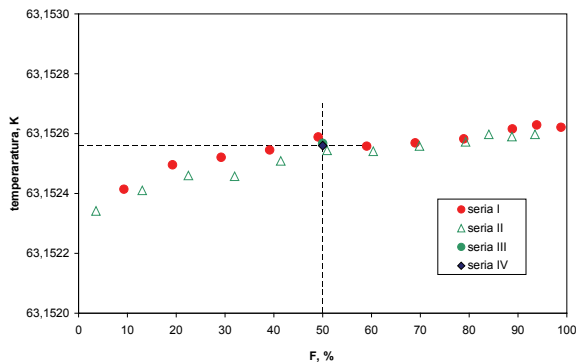
Na rysunku 52 pokazano zmiany temperatury azotu w trakcie trwania impulsu, po którym uległo stopieniu 50% substancji (dla $F = 50\%$). Na rysunku widoczna jest zmiana temperatury wywołana zmianą prądu pomiarowego termometru platynowego od podstawowej wartości $I_1 = 1 \text{ mA}$ do $I_2 = \sqrt{2} \text{ mA}$.



Rys. 52. Impuls mocy, po którym uległo stopieniu 50% substancji (azotu)
Fig. 52. A heat pulse for $F = 50\%$ at the triple point of nitrogen

Wartość prądu pomiarowego, podobnie jak we wcześniej przedstawionych badaniach, zmienia się w celu określenia efektu przegrzewania się termometru prądem i redukcji wartości rezystancji do zerowej wartości prądu pomiarowego. Na rysunku widać szybką reakcję układu na zmianę prądu (zmiana dostarczonej mocy do komórki). Temperatura komórki bezzwłocznie wzrasta po zwiększeniu wartości prądu i szybko maleje po zredukowaniu jej do wartości początkowej.

Krzywe topnienia azotu, wyznaczone trzykrotnie metodą impulsową, pokazano na rysunku 53.

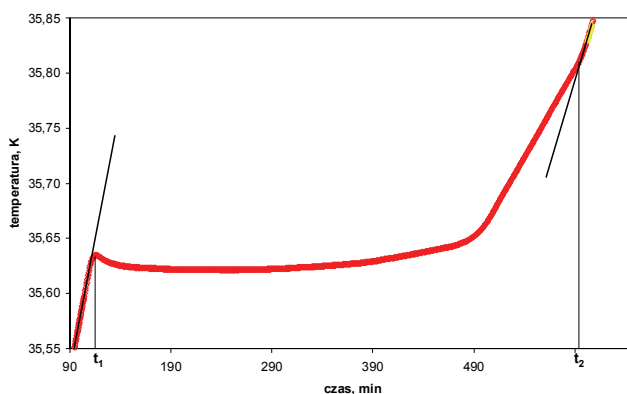


Rys. 53. Krzywe topnienia azoty wyznaczone metodą impulsową
Fig. 53. Melting curie of nitrogen determined in the pulse heating method

Widoczna jest bardzo dobra, mieszcząca się w granicach $\pm 0,05$ mK, odtwarzalność temperatury punktu potrójnego azotu dla $F = 50\%$, która została oszacowana na $T = 63,1525$ K z niepewnością $U = 0,08$ mK dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$ [86]. Uzyskana wartość pozostaje w dobrej zgodności z rekomendowaną przez Międzynarodowe Biuro Miar wartością temperatury punktu potrójnego azotu $T_{90} = 63,1525$ K z niepewnością $U = 0,002$ K [5]. Wyniki odtwarzalności temperatury punktu potrójnego azotu dowodzą, że wartość temperatury tej przemiany fazowej może być zdefiniowana z większą dokładnością niż podają dokumenty BIPM. Duża niepewność podana w dokumentach BIPM związana jest z konwersją podanej wartości temperatury w skali 1968 r. do skali z 1990 r.

Badania właściwości przemiany α - β azotu dla celów termometrycznych po raz pierwszy przeprowadził w latach 70. XX wieku Kempt z Instytutu Metrologii CSIRO w Australii [82]. Były to jedyne wyniki dostępne w literaturze do czasu przeprowadzenia badań w INTiBS [86, 87, 88, 89 i 90].

Kempt wyznaczył temperaturę azotu w obszarze przemiany fazowej, stosując metodę ciągłego grzania. Komórkę grzał niewielką mocą, taką, że przemiana fazowa trwała około 26 godzin. Uzyskana krzywa odbiegała od typowego kształtu krzywej zależności temperatury substancji od udziału nowej fazy, czyli od wartości F . W początkowej fazie transformacji z fazy α do fazy β , gdy udział fazy β nie przekracza 10%, temperatura zestalonego azotu maleje o kilka milikelwinów, po czym stabilizuje się i w dużym obszarze przemiany fazowej pozostaje stała. Gdy faza β wyraźnie dominuje, temperatura azotu wzrasta aż do momentu całkowitej transformacji, co na wykresie przejawia się wyraźnym załamaniem krzywej. Wartość temperatury azotu w obszarze *plateau*, wyznaczona przez Kempta w skali MPST-68, wynosiła $(35,621 \pm 0,003)$ K. Wartość ta, przetransponowana do skali MST-90, podawana przez BIPM, wynosi $35,614$ K z niepewnością 6 mK [5].



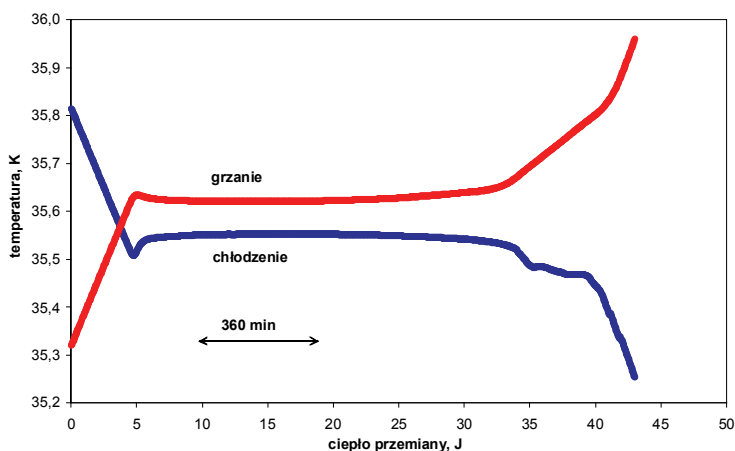
Rys. 54. Krzywa przemiany α - β w zestalonym azocie, wyznaczona metodą ciągłego grzania
Fig. 54. Temperature of nitrogen in vicinity of the α - β transition

Badanie przemiany fazowej α - β , przeprowadzone przez autorkę w INTiBS, potwierdzały wyniki uzyskane przez Kempta. Na rysunku 54 pokazano zależność temperatury azotu w obszarze przemiany fazowej od czasu, czyli od dostarczonej mocy.

Komórka schłodzona do 30 K była grzana stałą mocą $P = 1,23$ mW ponad 10 godzin. Na krzywej wyraźnie widać zmianę temperatury azotu w początkowej części przemiany, płaskie *plateau* i następnie stosunkowo szybki wzrost temperatury w końcowej fazie; szybki, lecz wolniejszy od tego, jaki rejestruje się poza obszarem przemiany, gdy azot występuje jedynie w fazie β .

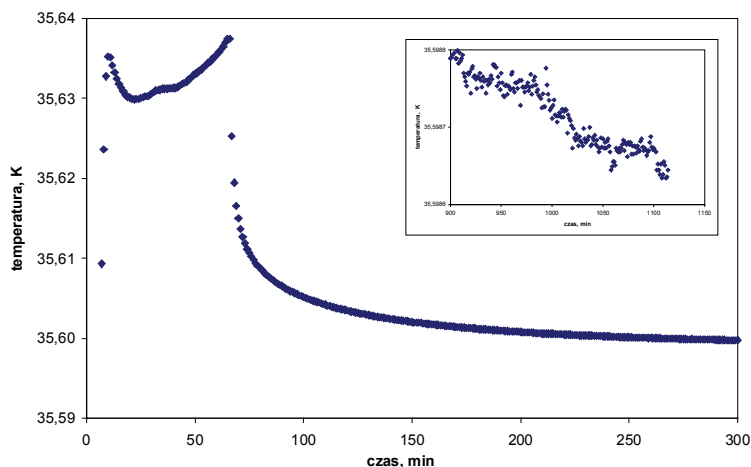
Wyznaczona średnia wartość ciepła przemiany α - β w badanej komórce wynosiła $Q_{\alpha-\beta} = 32,4$ J. Krzywą przemiany α - β azotu wyznaczono kilkakrotnie, stosując metodę grzania ciągłego, zmieniając moc grzania tak, że przemiana zachodziła w ciągu 5–18 godzin. We wszystkich przypadkach kształt krzywej był podobny. Wyznaczona średnia wartość temperatury plateau wynosiła $T = (35,620 \pm 0,008)$ K. Odtwarzalność temperatury plateau szacowana jest na ± 5 mK.

W trakcie badań przemiany fazowej, w celu stwierdzenia efektu histerezy charakterystycznego dla przemian fazowych pierwszego rodzaju, wyznaczono również krzywą chłodzenia. Uzyskano warunki, w których komórka chłodzona była z szybkością porównywalną do szybkości grzania. Przemianę zarejestrowano w czasie 18 godzin. Wykresy krzywych chłodzenia i grzania w obszarze przemiany fazowej przedstawiono na rysunku 55. Kształt krzywej chłodzenia jest niemalże „lustrzanym odbiciem” krzywej grzania. Temperatura plateau w przemianie β - α wynosi 35,550 K, tzn. jest o około 0,1 K niższa niż temperatura przemiany α - β azotu. Efekt histerezy w obszarze przejścia fazowego α - β azotu obserwował również Krupski [83], wyznaczając strukturę krystalograficzną obu faz azotu w badaniach rentgenowskich.



Rys. 55. Efekt histerezy podczas chłodzenia i grzania azotu w obszarze przemiany fazowej α - β
 Fig. 55. A hysteresis effect for the α - β transition of nitrogen

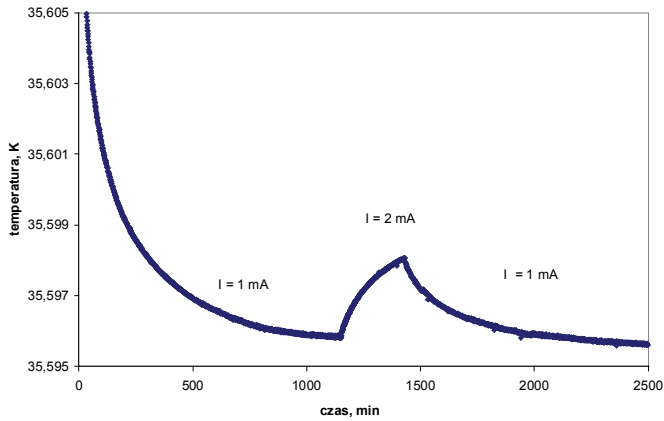
Do wyznaczenia temperatury przemiany fazowej α - β azotu zastosowano również metodę impulsowego grzania komórki. Już wstępne pomiary wykazały, że metoda ta nie umożliwia osiągnięcia dokładnych rezultatów ze względu na bardzo długi czas ustalania się stanu stacjonarnego. Nawet po kilkudziesięciu godzinach od wyłączenia mocy podawanej na komórkę nie osiągnięto stanu stacjonarnego. Szczegółowy przebieg zmiany temperatury azotu w czasie około 18 godzin dla $F = 50\%$ przedstawiono na rysunku 56. Pomiary powtórzone jeszcze dwukrotnie, wydłużając czas oczekiwania na osiągnięcie stanu równowagi do około 22 i 33 godzin, jednak trudno określić, czy osiągnięto stan stacjonarny.



Rys. 56. Kształt impulsu, gdy udział fazy β wynosi 50%
 Fig. 56. Temperature of nitrogen for 50% of the β phase

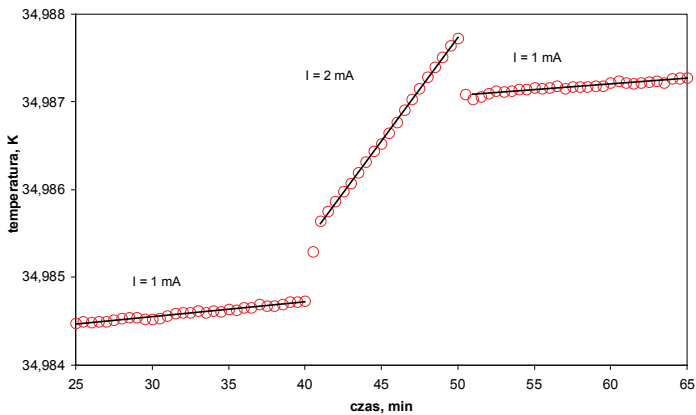
W trakcie badań przeprowadzonych metodą impulsową zauważono, że nawet bardzo mały impuls ciepła równy pojedynczym mikrowatom, związany ze wzrostem prądu pomiarowego termometru z 1 do 2 mA, powodował stosunkowo dużą zmianę temperatury azotu. Reakcja próbki na zmianę wartości prądu pomiarowego była inna niż w przypadku innych wcześniej badanych przemian fazowych. Nie przebiegała skokowo jak w punkcie potrójnym czy w przemianach fazowych zachodzących w zestalonym tlenie, lecz wolno wzrastała, jak pokazano na rysunku 57. Ponowne zmniejszenie prądu pomiarowego do 1 mA powodowało podobny efekt – powolne obniżanie temperatury azotu.

Dla porównania, na rysunku 58 pokazano zmianę temperatury azotu spowodowaną przepływem przez termometr prądu pomiarowego o różnych wartościach (1 i 2 mA) poza obszarem przemiany fazowej α - β . Zgodnie z oczekiwaniem, po zmianie prądu pomiarowego następuje natychmiastowa zmiana wartości temperatury zestalonego azotu.



Rys. 57. Zmiana temperatury azotu w przejściu fazowym α - β azotu pod wpływem zmiany prądu pomiarowego

Fig. 57. Changes of temperature of nitrogen due by measuring current into the α - β transition



Rys. 58. Zmiana temperatury azotu poza obszarem przejścia fazowego α - β azotu pod wpływem zmiany prądu pomiarowego

Fig. 58. Changes of temperature of nitrogen due by measuring current out of the α - β transition

W związku z opisaną reakcją układu na zmianę wartości prądu pomiarowego trudno było dokładnie wyznaczyć wartość rezystancji termometru platynowego dla zerowego prądu pomiarowego, która jest niezbędna do wyznaczenia temperatury ze znanej charakterystyki $R = f(T)$ termometru. Oszacowano, że temperatura plateau na krzywej przemiany α - β azotu wyznaczona metodą impulsową wynosi $T = 35,595$ K z niepewnością rozszerzoną $U = 8$ mK. Jest to wartość niższa od temperatury wyznaczonej metodą ciągłą. Jest ona też niższa od rekomendowanej przez BIPM wartości $T_{90} = 35,614$ K z niepewnością $u = 6$ mK dla współczynnika $k = 1$ [5].

Wolne procesy zachodzące w kryształach azotu w trakcie realizacji tej przemiany fazowej wpływają na bardzo długi czas ustalania się stanu stacjonarnego, który trudno osiągnąć nawet po kilkunastu godzinach. Z tego powodu odtwarzalność temperatury przemiany α - β azotu jest stosunkowo niewielka i wynosi ± 8 mK. Przydatność takiego przejścia w termometrii wzorcowej jest niewielka.

Autorka wyciągnęła na podstawie uzyskanych wyników badań wybranych punktów wtórnych Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. następujące wnioski:

- Temperaturę przemiany fazowej, jaką jest punkt potrójny w przypadku czystych substancji, można wyznaczyć z dużą dokładnością, rzędu ułamka milikelwina. Z taką niepewnością została wyznaczona temperatura punktu potrójnego azotu. Jest to poziom dokładności uzyskiwany także w przypadku innych definicyjnych punktów stałych (ang. *primary fixed points*) MST-90.

- Przemiany zachodzące w zestalonych gazach (tlen, azot) charakteryzują się długim ustalaniem się stanu stacjonarnego i znacznie mniejszą odtwarzalnością temperatury wynikającą z procesów zachodzących w kryształach w trakcie przemiany.

- Temperaturę przemiany β - γ tlenu należy definiować dla warunków, w których dominuje faza β . Temperaturę przemiany β - γ tlenu, gdy udział fazy γ nie przekracza 40%, można wyznaczyć ze stosunkowo dobrą dokładnością, rzędu 0,4 mK. Wzrost fazy γ związany jest z wystąpieniem procesów o dużej stałej czasowej, w związku z czym trudno jest osiągnąć dużą odtwarzalność temperatury przemiany β - γ tlenu. W dokumentach Międzynarodowego Biura Miar rekomendujących wartość $T_{90}(O_{\beta-\gamma}) = (43,7971 \pm 0,0006)$ K powinna znaleźć się informacja, że jest to temperatura początkowej fazy przemiany.

- Uzyskany przez autorkę kształt krzywej przemiany β - γ tlenu nie jest obrazem przypadkowej właściwości tlenu w badanej komórce. Podobną zależność uzyskał Kempt [94].

- Badania przemiany α - β tlenu wprawdzie wykazały małą przydatność tego przejścia fazowego w termometrii wzorcowej w związku z dużą (~ 30 mK) nieodtwarzalnością temperatury, mogą jednak w istotny sposób przyczynić się do wyjaśnienia wątpliwych właściwości fizycznych tej przemiany. Wykazały bowiem, że przemiana charakteryzuje się kwestionowanym przez niektórych autorów małym, ale dającym się zaobserwować ciepłem przemiany i efektem histerezy. Może więc być zaliczona do przemian fazowych pierwszego rodzaju.

LITERATURA

- [1] PAVESE F, MOLINAR G., *Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements*, Plenum Press, New York and London, 1992.
- [2] RUSBY R.L., HUDSON R.P., DURIEUX M., SCHOOLEY J.F., STEUR P.P.M., SWENSON C.A., *Thermodynamic bases of ITS-90*, Metrologia, 1991, 28, 9–18.
- [3] CGPM, *Comptes Rendus des Séances de la Septieme Conférence Générale des Poids et Mesures*, 1927, 94–99.

- [4] PRESTON-THOMAS H., *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*, Metrologia, 1990, 27, 3–10.
- [5] BEDFORD R.E., BONNIER G., MAAS H., PAVESE F., *Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points*, Metrologia, 1996, 33, 133–154.
- [6] CGPM, *Comptes Rendus des Séances de la Neuvieme Conférence Générale des Poids et Mesures*, 1948, 89–100.
- [7] QUIN T., *Temperature*, Academic Press, London, 1990.
- [8] SZMYRKA-GRZEBYK A., *Międzynarodowa Skala Temperatury z 1990 r. i zasady jej aproksymacji w niskich temperaturach*, Metrologia i systemy pomiarowe, 1995, 2(4), 277–287.
- [9] BIPM, *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990*, Sevres, 1990.
- [10] SZMYRKA-GRZEBYK A., *Realizacja skali temperatury w zakresie niskich temperatury*, Seria Fizyka i Chemia Ciała stałego, Wrocław 2003.
- [11] GRUDNIEWICZ E., *Państwowy wzorzec jednostki temperatury w Głównym Urzędzie Miar*, Metrologia, Biuletyn Informacyjny GUM, 2008, 3(11), 3–11.
- [12] BIPM, *The International Practical Temperature Scale of 1968 (ITPS-68)*, Metrologia, 1969, 5, 35–44.
- [13] PRESTON-THOMAS H., *International Practical Temperature Scale of 1968, Amended Edition of 1975*, Metrologia, 1976, 5, 7–17.
- [14] BIPM, *ETP-76 Provisional 0,5 to 30 K Temperature Scale*, Metrologia, 1979, 15, 65–68.
- [15] BONNIER G., HERMIER Y., *Thermal behaviour of thermometric scaled cells and of a multicompartment cell*, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, 5, American Institute of Physics, New York, 1982, 231–237.
- [16] PAVESE F., CAGNA G., *Accurate realization of the triple point of gases in sealed self-contained measuring cells*, Alta Frequenza, 1975, 10, 584–588.
- [17] PAVESE F., FERRI D., *Ten years of research on sealed cells for phase transition studies of gases at IMG*, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, 5, American Institute of Physics, New York, 1982, 217–227.
- [18] PAVESE F., *An International Intercomparison of Fixed Points by Means of Sealed Cells in the Range 13.81 K – 90.686 K*, BIPM, Monografia, 1984, 84/8, Sevres.
- [19] FELLMUTH B., BERGER D., WOLBER L., *An International Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points Using Sealed Triple-Point Cells*, 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO'99, Delft, 1999, 233–238.
- [20] FELLMUTH B., *Progress Report for the International Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points Using Sealed Triple-Point Cells*, BIPM, 2000, dokument CCT/2000-18.
- [21] FELLMUTH B., *Progress Report for the International Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points Using Sealed Triple-Point Cells*, BIPM, 2001, dokument CCT/01-05.
- [22] FELLMUTH B., BERGER D., WOLBER L., de GROOT M., HEAD D., HERMIER Y., MAO Y.Z., NAKANO T., PAVESE F., SHKRABA V., STEELE A.G., STEUR P.P.M., SZMYRKA-GRZEBYK A., TEW W.L.L., WANG L., WHITE D.R., *An International Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points using Sealed Triple-Point Cells*, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, 7, American Institute of Physics, Melville, 2003, 885–890.
- [23] KLAMUT J., DURCZEWSKI K., SZNAJD J., *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 1978.
- [24] GUMIŃSKI K., *Termodynamika*, PWN, Warszawa, 1978.
- [25] AZAROFF L.V., *Struktura i własności ciał stałych*, WNT, Warszawa, 1960.
- [26] HOŁYST R., PONIEWIERSKI A., CIACH A., *Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów*, Instytut Chemii Fizycznej PAN i Szkoła Nauk Ścisłych, Warszawa, 2003.

- [27] LIPÍŃSKI L., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., KOWAL A., *Nowa generacja kriogenicznych wzorców temperatury*, Metrology and Measurement Systems, 2002, t. IX, No. 1, 67–84.
- [28] KOWAL A., LIPÍŃSKI L., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., *System pomiarowy do realizacji Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 roku*, VI Szkoła – Konferencja Metrologia Wspomagana Komputerowo, Waplewo, 2003, t. II, 253–258.
- [29] SZMYRKA-GRZEBYK A., KOWAL A., LIPÍŃSKI L., *Metody wzorcowania czujników platynowych termometrów rezystancyjnych*, Podstawowe Problemy Metrologii PPM'2008, Sucha Beskidzka 2009, materiały konferencyjne.
- [30] SZMYRKA-GRZEBYK A., KOWAL A., LIPÍŃSKI L., *Metody wzorcowania czujników platynowych termometrów rezystancyjnych*, Pomiar Automatyka Kontrola, 2009, przyjęte do druku.
- [31] SZMYRKA-GRZEBYK A., LIPÍŃSKI L., MANUSZKIEWICZ H., KOWAL A., *Nowy wzorzec jednostki temperatury opracowywany w ramach projektu Unii Europejskiej – PR5*, Krajowy Kongres Metrologii – KKM'2001, Warszawa, 2001, 135–138.
- [32] PAVESE F., FERRI D., PERONI I., STEUR P.P.M., *A new generation of IMGC modular sealed cells for cryogenic temperature fixed points*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO'2001, Berlin, 2001, 771–776.
- [33] GUM (2001), Zarządzenie nr 20 Prezesa Głównego Urzędu Miar z dnia 28 marca 2001 r. Dz. Urz. Głównego Urzędu Miar nr. 1, poz. 9.
- [34] PAVESE F., *Improvement of European traceability in temperature measurements below 0°C using permanently sealed transportable multicell standards*, BIPM, 2000, dokument CCT/2000-20.
- [35] PAVESE F., de GROOT M., FELLMUTH B., HEAD D., HERMIER Y., SZMYRKA-GRZEBYK A., ZANIN L., *The Project "MULTICELLS" for the Development of New Temperature Standards in the Cryogenic range Down to 2.18 K by Means of Sealed cells*, International Congress on „Métrologie”, St.Louis, 2001.
- [36] PAVESE F., de GROOT M., FELLMUTH B., HEAD D., HERMIER Y., SZMYRKA-GRZEBYK A., ZANIN L., *The Project "MULTICELLS" for the Development of New Temperature Standards in the Cryogenic Range down to 2.18 K by Means of Sealed Cells*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO'2001, Berlin, 2001, 759–764.
- [37] SZMYRKA-GRZEBYK A., LIPÍŃSKI L., MANUSZKIEWICZ H., KOWAL A., *Nowy wzorzec jednostki temperatury opracowywany w ramach projektu Unii Europejskiej – PR5*, Krajowy Kongres Metrologii – KKM'2001, Warszawa, 2001, 135.
- [38] LIPÍŃSKI L., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., KOWAL A., *Badania wielokomponentowych komórek do realizacji niskotemperaturowych punktów stałych MST-90*, Joint IMEKO TC-1 & XXXIV MKM Conference 2002, t. III, Wrocław, 2002, 82–91.
- [39] HERMIER Y., HEAD D., PITRE L., VERGE, GENEVILLE G., BONNIER G., *A new generation of BNM-INM multicompartment sealed cells for low temperature fixed points*, 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science TEMPMEKO'2001, Berlin, 2001, 233–238.
- [40] HERMIER Y., PITRE L., GENEVILLE C., VERGE A., BONNIER G., HEAD D., FELLMUTH B., WOLBER L., SZMYRKA-GRZEBYK A., LIPINSKI L., de GROOT M.J., PERUZZI A., *A new Generation of Multicells for Cryogenic Fixed Points at BNM/INM*, Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry, 7, American Institute of Physics, Melville, NY, 2003, 179–184.
- [41] FELLMUTH B., WOLBER L., *Protocol for the investigation of the thermal properties of multicells*, Projekt UE nr G6RD-CT-1999-00114 –Report, 2000.
- [42] FELLMUTH B., WOLBER L., HERMIER Y., PAVESE F., STEUR P. P. M., PERONI I., SZMYRKA-GRZEBYK A., LIPINSKI L., TEW W. L., NAKANO T., SAKURAI H., TAMURA

- O., HEAD D., HILL K. D., STEELE A. G., *Isotopic and other influences on the realisation of the triple point of hydrogen*, Metrologia, 2005, 42, 171–193.
- [43] FELLMUTH B., HERMIER Y., PAVESE F., SZMYRKA-GRZEBYK A., TEW W., *Special Problems when Realizing the Triple Point of Hydrogen as a Defining Fixed Point of the ITS-90*, 8-th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, TEMPMEKO'2001, Berlin 2001, 403.
- [44] BEREZNYAK N., BOGOYAVLENSKII I., KARNATSEVICH L., LOGAN V., Sov. Phys. JETP, 1970, 30, 1048–1049.
- [45] PAVESE F., FELLMUTH B., HEAD D., HERMIER Y., SAMURAI H., STEELE A.G., SZMYRKA-GRZEBYK A., TEW W.L., *Proposal of ammendment of teh ITS-90 definition concerning the triple point of equilibrium hydrogen*, BIPM, 2001, dokument CCT/01-07.
- [46] PAVESE F., FELLMUTH B., HEAD D., HERMIER Y., SAKURAI H., HILL K., SZMYRKA-GRZEBYK A., TEW W.L., *Proposal of a provisional integration of the ITS-90 definition concerning the temperature of the triple point of equilibrium hydrogen*, BIPM, 2003, dokument CCT/2003-16.
- [47] CROVINI L., BEDFORD R.E., MOSER A., *Extended List of Secondary Reference Points*, Metrologia, 1977, 13, 197–206.
- [48] BEDFORD R. E., BONNIER G., MAAS H., PAVESE F., *Recommended Values of Temperature for a Selected Set of Secondary Reference Points*, Metrologia, 1984, 20, 145–155.
- [49] FELLMUTH B., *Temperature Fixed-Points using High-purity Superconductors*, TMCSI, 1992, 6, 233–238.
- [50] FELLMUTH B., MAAS H., *Recommended Values of Superconducting Transition Temperatures as Reference Temperatures for a Selected Set of Materials*, BIPM, 1987, dokument CCT/87-32.
- [51] LIPIŃSKI L., MANUSZKIEWICZ H., SZMYRKA-GRZEBYK A., *Reproducibility of superconducting transition temperature of encapsulated samples of indium used as temperature fixed point*, Cryogenics, 1993, Vol. 33, 995.
- [52] MANUSZKIEWICZ H., *Opracowanie wzorców skali temperatury poniżej 13,81 K*, rozprawa doktorska, Wrocław, 1994.
- [53] LIPIŃSKI L., MANUSZKIEWICZ H., SZMYRKA-GRZEBYK A., *Zastosowanie nadprzewodnictwa w termometrii*, III Seminarium, Lublin–Nałęczów, 2001, materiały konferencyjne.
- [54] COX D.E., SAMUELSEN E.J., BECKURTS K.H., *Neutron diffraction determination of the crystal structure and magnetic form factor of gamma-oxygen*, Physical Review B, Solid State, 1973, 7, 3102–3111.
- [55] HOERL E.M., *Structure and imperfections of solid beta-oxygen*, Acta Crystallographica, 1962, 15, 845–850.
- [56] BARRETT C.S., MEYER L., WASSERMAN J., *Antiferromagnetic and crystal structures of alpha-oxygen*, Journal of Chemical Physics, 1967, 47, 592–597.
- [57] FREIMAN YU.A., JODL H.J., *Solid Oxygen*, Physics Today, 2004.
- [58] JEŻOWSKI A., *Struktura i własności termodynamiczne kriokryształów*, Fizyka i Chemia Ciała Stałego, Wybrane zagadnienia (2) pod redakcją Dama J.Z., Klamut J., Ossolineum, Wrocław, 1987.
- [59] MANZHELII V.G., FREJMAN Y.A., *Physics of cryocrystals*, American Institute of Physics, New York, 0000.
- [60] JEŻOWSKI A., STACHOWIAK P., SUMAROKOV V.V, MUCHA J., *Thermal Conductivity of Solid Oxygen*, Physical Review Letters, 1993, Vol. 71, 97.
- [61] EUKEN A., Verhandl. Dtsch. Physik Ges., 1916, 18, 4.
- [62] GUIAQUE W., JOHNSTON H., J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 2300.
- [63] CLAUSIUS K., Phys. Chem., B3, 1929, 41.
- [64] HOGE H. J., *Vapor pressure and Fixed Points of Oxygen and Heat Capacity in the Critical Region*, Journal of Research, 1950, Vol. 44, 321.

- [65] FREIMAN YU.A., JODL H.J., *Thermodynamics of Phase Transitions in Molecular Cryocrystals*, Proceedings of 2nd International Seminar on Low Temperature Thermometry, Wrocław, 2003, 108–116.
- [66] FAGERSTROEM C.H., HOLLINS-HAJJET A.C., *The specific heat of solid oxygen*, J. Low. Temp. Phys., 1969, Vol. 1, 3–12.
- [67] ORLOVA M.P., *Temperatures of Phase Transitions in Solid Oxygen*, TMCSI, 1962, 3, 179–183.
- [68] MUIJLWIJK R., DURIEUX M., Van DIJK H., *The Temperatures at the Transition Points in Solid Oxygen*, Physica, 1969, 43, 475–480.
- [69] KEMP W.R.G., PICKUP C.P., *The Transition Temperatures of Solid Oxygen*, TMSCI, 1972, 4, 217–223.
- [70] COWAN J.A., KEMP R.C., KEMP W.R.G., *An Investigation of the Transition in Oxygen*, Metrologia, 1976, 12, 87–91.
- [71] ANCSIN J., *Crystalline Transformations of Oxygen*, [w:] *Temperature Measurement*, Institute of Physics Conference Series, 1975, 26, 57–64.
- [72] PAVESE F., informacja prywatna nie publikowane z 2008 r.
- [73] LIPIŃSKI L., KOWAL A., MANUSZKIEWICZ H., *Badania własności termometrycznych przejścia fazowego β - γ w tlenie*, XXXVIII Międzyuczelniana Konferencja Metrologów, Warszawa, 2006.
- [74] LIPIŃSKI L., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., *Hysteresis effect in the α - β transitions of solid oxygen*, Cryogenics, 1996, Vol. 36, 921.
- [75] SZMYRKA-GRZEBYK A., LIPIŃSKI L., MANUSZKIEWICZ H., *Phase Transitions in Solid Oxygen as Thermometric Fixed Points*, Journal of Low Temperature Phys., 1998, Vol. 11, 399.
- [76] LIPIŃSKI L., SZMYRKA-GRZEBYK A., *Temperature fixed points in low temperature thermometry*, Metrology and Measurement Systems, 2003, Vol. X, No. 2, 205.
- [77] SZMYRKA-GRZEBYK A., LIPIŃSKI L., MANUSZKIEWICZ H., KOWAL A., STEUR P.P.M., *Accurate heat capacity measurements of oxygen at the α - β transition*, 2nd International Seminar and Workshop on Low Temperature Thermometry, Wrocław, 2003, 119.
- [78] FERRI D., ICHIM D., PAVESE F., PERONI I., PUGLIESE A., SPARASCI F., STEUR P.P.M., *A Closed-Cycle Refrigerator For Realizing Low-Temperature Fixed Points*, Proceedings of 2nd International Seminar on Low Temperature Thermometry, Wrocław, 2003, 102–107.
- [79] ANCSIN J., *Some Thermodynamic Properties of Pure and Impure Nitrogen*, Can. J. Phys., 1974, 52, 1521–1531.
- [80] BLANKE W., *The temperature of the triple point of nitrogen on IPTS-68*, BIPM, 1987, dokument CCT/87-24.
- [81] KEMP R.C., KEMP W.R.G., *The triple points of krypton, argon, nitrogen and neon*, Metrologia, 1978, 14, 83–88.
- [82] KEMP R.C., KEMP W.R.G., *The α - β transitions in nitrogen*, Metrologia, 1979, 15, 87–88.
- [83] KRUPSKII I.N., PROKHVATILOV A.I., ERENBURG A.I., *X-ray Diffraction Studies of the Structure and Thermal Expansion of Solid N_2* , Low Temperature Physics, 1975, 1, 359–367.
- [84] VENABLES J.A., ENGLISH C.A., *Electron Diffraction and the Structure of α - N_2* , Acta Crystallographica, B, 1982, 24, 1968–1938.
- [85] STREIB W.E., JORDAN T.H., LIPSCOMB W.N., LARSON A.C., le SAR R., MILLS R.L., *Single-crystal X-ray diffraction study of beta-nitrogen*, Journal of Chemical Physics, 1962, 37, 2962–2965.
- [86] LIPIŃSKI L., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., KOWAL A., STEUR P.P.M., PAVESE F., *The triple point of nitrogen*, Metrologia, 2006, 43, 435–440.
- [87] SZMYRKA-GRZEBYK A., KOWAL A., *Cryocrystal phase transitions applied as temperature standards*, 7th Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals, Wrocław, Poland, 2008.
- [88] SZMYRKA-GRZEBYK A., KOWAL A., *Cryocrystal phase transitions applied as temperature standards*, Fizika Nizkikh Temperatur, 2009, Vol. 35, 4.

- [89] LIPÍŃSKI L., KOWAL A., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., *Przejścia fazowe w azocie jako wtórne punkty termometryczne*, XXXVII MKM, Zielona Góra, 2005, 373.
- [90] LIPÍŃSKI L., KOWAL A., SZMYRKA-GRZEBYK A., MANUSZKIEWICZ H., STEUR, P.P.M., PAVESE F., *The α - β transition of nitrogen*, Int. J. Thermophys., 2007, 28, 1904–1912.

INVESTIGATION OF THERMOMETRIC PROPERTIES OF SOME PHASE TRANSITIONS IN LOW TEMPERATURES

In the work results of investigation of a new generation of thermometric cells for realization of triple points and other phase transitions in hydrogen, neon, oxygen and argon are presented. These phase transitions are defining as primary and secondary fixed points of the International Temperature Scale of 1990. A big part of the work was carried out in a cooperation with several National Metrology Institutes as the European Project no. G6RT-CT-1999-00114 *Improvement of European traceability in temperature measurements below 0 °C using permanently-sealed transportable multicell standards – MULTICELLS*. The new generation cells are elements of the national temperature standard for the temperature range between 13,8033 K and 273,16 K maintained at the institute of Low Temperature and Structure Research.

Jerzy HOJA*
Grzegorz LENTKA*

SZYBKIE METODY SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

W pracy przedstawiono metody i układy przyspieszające pomiary widma impedancji i identyfikację elementów układów zastępczych obiektów technicznych i biologicznych. Zostały one ukierunkowane na implementację w tanich przyrządach diagnostycznych nadających się do pracy w różnych warunkach, m.in. w terenie. Aby skrócić czas pomiaru impedancji, w szerokim zakresie częstotliwości, zastosowano różne sygnały pobudzenia obiektu: harmoniczne, wieloharmoniczne, impuls prostokątny. Do identyfikacji elementów układu zastępczego opracowano metodę wykorzystującą przekształcenie biliniowe, wymagającą jedynie pomiaru impedancji na kilku optymalnie dobranych częstotliwościach. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zaproponowane metody zapewniają znaczne skrócenie procedury spektroskopii impedancyjnej.

1. WPROWADZENIE

1.1. IDEA SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

Spektroskopia impedancyjna jest nowoczesnym, zaawansowanym narzędziem badawczym, powszechnie stosowanym w nauce, technice i biomedycynie do badań stanu, oceny jakości i diagnozowania różnorodnych obiektów technicznych, biologicznych oraz materiałów. Spektroskopia impedancyjna jest stosowana m.in.: w fizykochemii do monitorowania i diagnozowania zabezpieczeń przeciwkorozyjnych [9, 13, 42, 53]; w badaniach procesów membranowych [1, 25, 43], baterii [2, 52], ogniw paliwowych [41], czujników elektrochemicznych [37]; w budownictwie do badań struktury betonu, kontroli stanu zbrojeń i zabezpieczeń konstrukcji żelbetowych [10]; w materiałoznawstwie do badań materiałów dielektrycznych [49]; w geologii do rozpoznawania struktur geologicznych [50], stopnia przesiąkania wałów przeciwpowodziowych [27, 28, 38, 39] oraz w *medycynie* do badań schorzeń skóry i organów wewnętrznych, tomografii elektroimpedancyjnej [29], badań chropowatości powierzchni implantów.

* Katedra Optoelektroniki i Systemów Elektronicznych, Politechnika Gdańska.

Idea spektroskopii impedancyjnej polega na pomiarze impedancji obiektu w pewnym zakresie częstotliwości i analizie uzyskanej charakterystyki częstotliwościowej impedancji, dlatego w metodyce badań wyróżnić można 2 etapy: pomiarowy i analityczny.

W pierwszym etapie wykonuje się wektorowe pomiary impedancji Z , w szerokim zakresie częstotliwości, wyznaczając składową rzeczywistą $\text{Re}(Z)$ i urojoną $\text{Im}(Z)$, bądź moduł $|Z|$ i argument $\arg(Z)$ impedancji. Wyniki pomiarów impedancji przedstawia się w zależności od potrzeb w różnych układach współrzędnych. Najczęściej stosowane są: układ Nyquista przedstawiający na płaszczyźnie zespolonej zależność części urojonej $\text{Im } Z(\omega)$ od części rzeczywistej $\text{Re } Z(\omega)$ impedancji, gdzie parametrem jest pulsacja oraz układ Bodego przedstawiający moduł $|Z|$ i argument $\arg(Z)$ impedancji w funkcji częstotliwości f . Zbiór punktów opisujących impedancję dla różnych częstotliwości sygnału pomiarowego, w określonym układzie współrzędnych tworzy widmo impedancyjne, którego przebieg charakteryzuje strukturę i parametry badanego obiektu.

W drugim etapie – analitycznym, na podstawie widma impedancyjnego dokonywana jest identyfikacja parametrów modelu obiektu w postaci wieloelementowego dwójnika. Najczęściej wykorzystywanym narzędziem dopasowania parametrów modelu do uzyskiwanych danych empirycznych (zmierzonego widma impedancyjnego) jest iteracyjna metoda CNLS (*Complex Nonlinear Least Square*) [30].

Mimo że spektroskopia impedancyjna jest stosowana od wielu lat, to należy jednak zdawać sobie sprawę, że ma ona kilka niedogodności utrudniających jej stosowanie w praktyce. Jednym z bardzo ważnych zastosowań spektroskopii impedancyjnej jest diagnostyka powłok antykorozyjnych przeprowadzana w laboratoriach na próbkach testowych, jak również na obiektach w terenie, dlatego na tym przykładzie przedstawione zostaną główne trudności i problemy związane z pomiarem widma impedancyjnego.

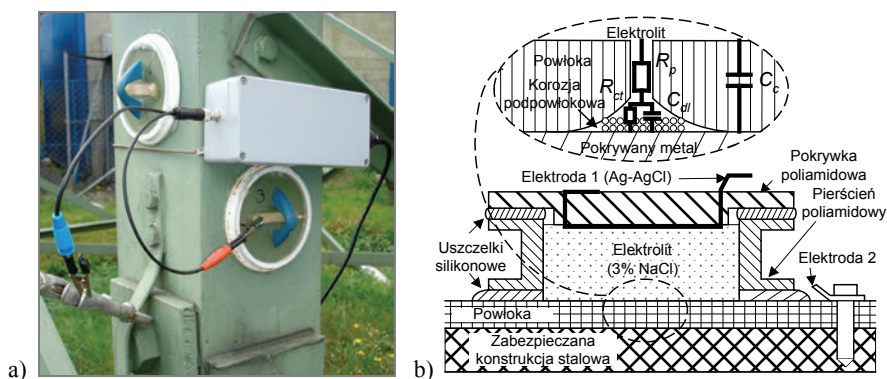
1.2. SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA POWŁOK ANTYKOROZYJNYCH

Korozja obiektów technicznych (mostów, rurociągów, masztów itp.) jest procesem niszczącym, dlatego zachodzi potrzeba skutecznej ochrony antykorozyjnej. Wśród wielu metod zabezpieczenia przed korozją jedną z powszechnie stosowanych są powłoki lakiernicze i gumowe [11]. Ze względów bezpieczeństwa, a także ekonomicznych (korozja powoduje duże straty w gospodarce), konieczne jest określenie stanu powłok antykorozyjnych w celu wyznaczenia momentu renowacji zabezpieczenia. Wymusza to potrzebę wykonywania pomiarów służących do diagnozowania stanu jakości powłok antykorozyjnych bezpośrednio na chronionym obiekcie, często w terenie.

Jest wiele metod oceny stanu powłok antykorozyjnych. Jednakże spektroskopia impedancyjna oferuje możliwości niedostępne dla innych metod, między innymi całkowitą bezinwazyjność, możliwość monitorowania stanu powłoki w całym okresie jej życia, a także obserwacji powstania i rozwoju korozji podpowłokowej [5].

Rysunek 1a przedstawia zdjęcie typowych celek do pomiaru impedancji powłoki antykorozyjnej, a rysunek 1b przekrój powłoki [3, 6]. Kiedy powłoka jest nowa i jej

działanie ochronne opiera się na mechanizmach barierowych oraz nie ma penetracji powłoki przez elektrolit, w układzie zastępczym występują jedynie dwa elementy: pojemność C_c (rzędu kilkudziesięciu – kilkuset pF) i rezystancja R_p (kilku – kilkuset $G\Omega$) modelujące właściwości materiału powłoki. Po pewnym czasie powłoka traci właściwości barierowe, następuje penetracja powłoki przez elektrolit, jednak wciąż zachowuje ona właściwości adhezyjne i nie występuje korozja podpowłokowa. W tym etapie uwidacznia się wpływ rezystancji elektrolitu w porach na R_p , której wartość maleje tym bardziej, im bardziej elektrolit penetruje powłokę. Dodatkowo penetracja elektrolitu w głąb powłoki powoduje wzrost stałej dielektrycznej, a tym samym wzrost wartości pojemności C_c . W kolejnym etapie następuje przerwanie ciągłości powłoki i pojawia się korozja podpowłokowa, a na schemacie zastępczym pojawiają się nowe elementy: pojemność warstwy podwójnej C_{dl} i rezystancja przeniesienia ładunku R_{ct} .



Rys. 1. a) zdjęcie celek do pomiaru impedancji powłoki antykorozyjnej na słupie wysokiego napięcia; b) przekrój powłoki antykorozyjnej i celki pomiarowej

Fig. 1. a) the photograph of the cell for impedance measurement of anticorrosion coating on the high-voltage pylon; b) cross-section of the anticorrosion coating and the cell

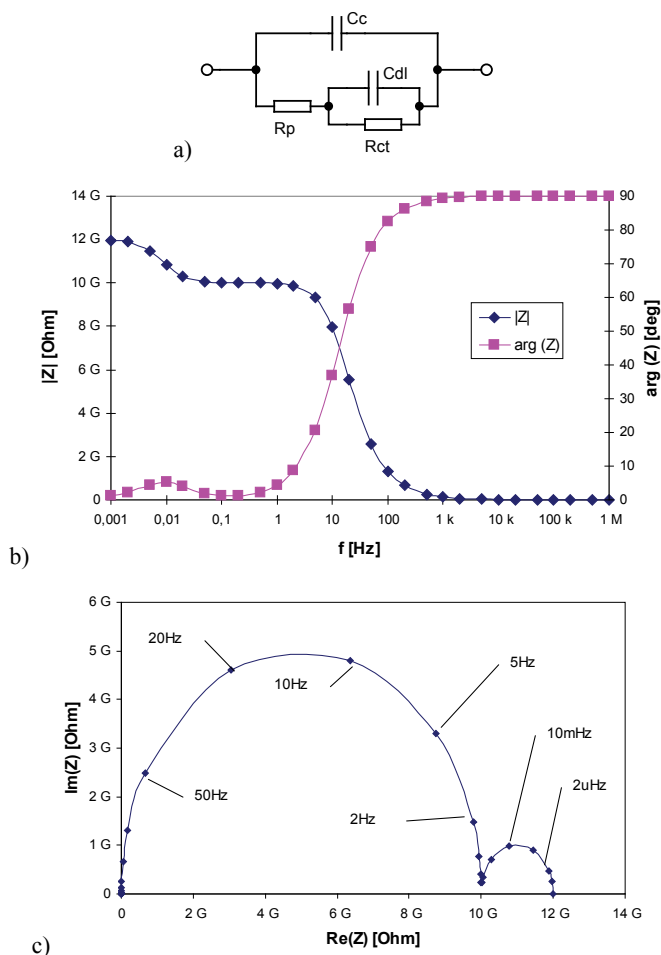
Reasumując, znajomość parametrów układu zastępczego powłoki umożliwia ocenę jakości powłoki antykorozyjnej i wykrycie początku powstawania korozji podpowłokowej. Jest to bardzo ważny moment w diagnostyce powłoki, gdyż natychmiastowa renowacja pokrycia może zapobiec rozwojowi korozji.

Na rysunku 2 przedstawiono układ zastępczy powłoki antykorozyjnej na etapie penetracji powłoki przez elektrolit i pojawienia się korozji podpowłokowej oraz jego widmo impedancyjne w różnych układach.

Trudność identyfikacji układu zastępczego powłoki tkwi w tym, że elementy RC są bardzo zróżnicowane co do wartości, a elementy o wartościach małych i dużych bocznikują się wzajemnie. Dlatego dla poprawnej identyfikacji parametrycznej powłoki konieczne jest przeprowadzenie pomiarów dla wielu częstotliwości. Biorąc pod uwagę charakter diagnozowanego obiektu, tj. bardzo dużą rezystancję (rzędu $G\Omega$) zboczniko-

waną pojemnością, konieczne są pomiary na częstotliwościach niskich i bardzo niskich (rzędu mHz i poniżej), co oznacza istotne wydłużenie czasu pomiarów.

Na skrócenie czasu wyznaczania widma impedancji nie wpływa także sposób wyboru częstotliwości pomiarowych, są one ustalane przed rozpoczęciem eksperymentu i dopiero na podstawie całej serii pomiarowej dokonywana jest identyfikacja (wyniki pomiarów wcześniejszych nie mają wpływu na dalszy przebieg procesu pomiarowego).



Rys. 2. a) układ zastępczy powłoki antykorozyjnej na etapie penetracji powłoki przez elektrolit, b) jego widmo impedancyjne w układzie Bodego, c) Nyquista, gdzie: R_p – rezystancja elektrolitu w porach powłoki, C_c – pojemność powłoki, R_{ct} – rezystancja przeniesienia ładunku, C_{dl} – pojemność podwójnej warstwy elektrycznej

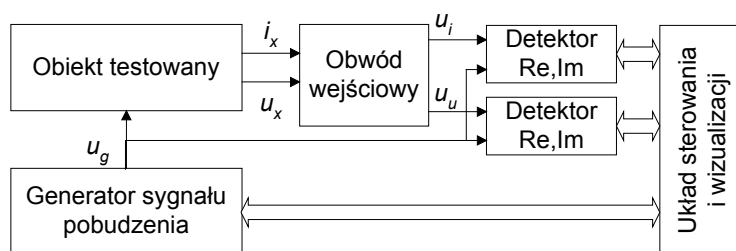
Fig. 2. a) equivalent circuit of anticorrosion coating on the stage of electrolyte penetration, b) impedance spectrum in the Bode plot, c) in the Nyquist plot (c), where: R_p – resistance of electrolyte in pores, C_c – coating capacitance, R_{ct} – charge transfer resistance, C_{dl} – double layer capacitance

Główne problemy tkwią w etapie pomiarowym i są związane z koniecznością pomiaru dużych impedancji w szerokim zakresie częstotliwości, jak również z przystosowaniem do badań obiektów w warunkach rzeczywistych w terenie. Implikuje to konieczność miniaturyzacji, energooszczędności i odporności układu pomiarowego na trudne warunki zewnętrzne z zachowaniem parametrów metrologicznych porównywalnych z laboratoryjnymi analizatorami impedancji [36, 47, 54].

Z wymienionymi trudnościami są związane otwarte problemy spektroskopii impedancyjnej ukierunkowanej na diagnostykę obiektów technicznych.

1.3. OGRANICZENIA I KIERUNKI ROZWOJU SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

Powszechnie do realizacji spektroskopii impedancyjnej wykorzystuje się analizator impedancji wykorzystujące technikę pomiaru impedancji polegającą na pobudzeniu obiektu sygnałem harmonicznym i wektorowym pomiarze dwóch sygnałów: napięcia i prądu płynącego przez obiekt mierzony (rys. 3).



Rys. 3. Schemat blokowy analizatora impedancji

Fig. 3. Block diagram of the impedance analyzer

Główną wadą tej techniki jest bardzo długi czas pomiaru, szczególnie przy bardzo małych częstotliwościach pomiarowych (mHz, μ Hz). Wykorzystanie w spektroskopii impedancyjnej niskich częstotliwości jest konieczne w przypadku identyfikacji elementów obiektów o bardzo dużym module impedancji $|Z_x| \geq 1 \text{ G}\Omega$. Taka sytuacja występuje m.in. w badaniach grubowarstwowych powłok antykorozyjnych, materiałów dielektrycznych i powoduje, że pomiar widma impedancyjnego trwa nawet do kilku godzin i jest możliwy do przeprowadzenia tylko w warunkach laboratoryjnych.

Potrzeba diagnozowania obiektów technicznych, znajdujących się w terenie, nakłada również istotne ograniczenia czasowe. Innym czynnikiem skłaniającym do poszukiwania możliwości skrócenia czasu pomiaru jest zmienność obiektu (zwłaszcza fizykochemicznego lub biologicznego), co utrudnia (lub uniemożliwia) spełnienie warunku (quasi-)stacjonarności obiektu.

Wobec tego występuje potrzeba opracowania alternatywnych metod pomiaru widma impedancyjnego: dużo szybszych, dedykowanych do zastosowań w taniej zmi-

niaturyzowanej aparaturze pomiarowej, nadającej się do pracy zarówno w laboratorium, jak i w terenie.

Z tego względu autorzy podjęli prace mające na celu przyspieszenie spektroskopii impedancyjnej. Były one prowadzone w 3 kierunkach:

1. Skrócenia czasu wektorowego pomiaru impedancji z pobudzeniem obiektu sygnałem harmonicznym.

2. Przyspieszenia procesu identyfikacji parametrów układu zastępczego obiektu badanego.

3. Poszukiwania nowych sygnałów pobudzenia obiektu w celu skrócenia czasu wyznaczenia widma impedancyjnego.

Uzyskane rezultaty badań zostały przedstawione w kolejnych rozdziałach.

W rozdziale 2 przedstawiono opracowany analizator impedancji oparty na metodzie wykorzystującej dyskretną transformację Fouriera (DFT) do wyznaczania składowych ortogonalnych sygnałów pomiarowych. Metoda umożliwiła skrócenie czasu pomiaru do jednego okresu sygnału pomiarowego, co jest szczególnie ważne w niskich częstotliwościach pomiarowych.

W rozdziale 3 przedstawiono nową metodę identyfikacji elementów układu zastępczego obiektu badanego, wykorzystującą przekształcenie biliniowe. Umożliwia ona identyfikację na podstawie pomiarów impedancji obiektu dla kilku optymalnie dobranych częstotliwości. Opracowana metoda znacznie przyspiesza spektroskopię impedancyjną w porównaniu z iteracyjną metodą CNLS.

W celu znacznego skrócenia pomiaru widma impedancyjnego (do jednego cyklu) zastosowano do pobudzenia badanego obiektu sygnały wieloharmoniczne (rozd. 4) i sygnał w postaci impulsu prostokątnego (rozd. 5). Przedstawione propozycje stanowią korzystną alternatywę dla klasycznej spektroskopii impedancyjnej, gdzie wyznaczenie całego widma wymagało powtarzania pomiarów impedancji dla kolejnych częstotliwości harmonicznego sygnału pobudzającego.

2. METODA POMIARU IMPEDANCJI WYKORZYSTUJĄCA ALGORYTMY CPS

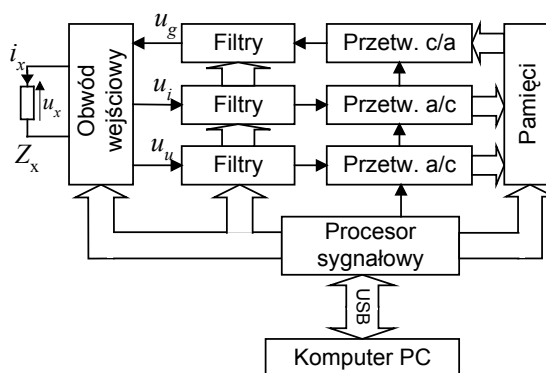
Spełnienie wymagania pomiaru bardzo dużych impedancji w szerokim zakresie częstotliwości w jak najkrótszym czasie wymusiło wprowadzenie nowych rozwiązań w opracowanym przez autorów analizatorze impedancji. Dotyczy to zwłaszcza obwodu wejściowego, techniki detekcji fazoczułej i korekcji wyników pomiaru:

- Potrzeba pomiaru bardzo dużych impedancji powoduje konieczność wydzielenia obwodu wejściowego analizatora do zewnętrznej sondy pomiarowej. Umożliwia ona bliskie połączenie obiektu mierzzonego z obwodem wejściowym, eliminując do minimum oddziaływanie pojemności pasożytniczych na impedancję mierzoną.

• Wymaganie pomiaru impedancji od bardzo niskich częstotliwości (100 μ Hz), wyklucza zastosowanie analogowych detektorów fazoczułych, wykorzystujących układy mnożące i uśredniające o stałej czasowej odpowiadającej przynajmniej 10 okresom sygnału pomiarowego. Opracowano metodę detekcji fazoczułej opartej na dyskretnej transformacji Fouriera do wyznaczania składowych ortogonalnych ($\text{Re}(\cdot)$ i $\text{Im}(\cdot)$) sygnałów pomiarowych, na podstawie zebranych ciągów próbek każdego sygnału.

• Analiza rzeczywistych parametrów obwodu wejściowego i torów pomiarowych, pozwoliła na wyznaczenie zależności korygujących wyniki pomiaru, które zaimplementowane w oprogramowaniu analizatora, zwiększyły dokładność i maksymalną częstotliwość pomiaru impedancji.

Schemat blokowy analizatora, zrealizowanego według przedstawionej koncepcji, pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat blokowy analizatora impedancji wykorzystujący technikę CPS

Fig. 4. Block diagram of impedance analyser using DSP technique

Zastosowana metoda pomiarowa oparta jest na definicji impedancji $Z_x = U_x/I_x$, gdzie I_x , U_x są odpowiednio zespolonymi wartościami prądu i napięcia na impedancji mierzonej. Sygnały te są odpowiedziami na sygnał pobudzenia u_g (programowanego generatora sygnałowego typu DDS) i są wydzielane w obwodzie wejściowym mikro-systemu w postaci sygnałów $u_u \sim u_x$ i $u_i \sim i_x$ (rys. 4). Po ustalonym czasie opóźnienia (w którym zanikają stany przejściowe) następuje synchroniczne zbieranie z sygnałem taktującym generatora dwóch ciągów N próbek napięć u_u i u_i z częstotliwością próbkowania f_s , za pomocą przetworników a/c. Wynikiem tej operacji jest dyskretna reprezentacja obu napięć, wyrażona wzorem:

$$\begin{aligned} u_u^m &= u_u(m\Delta t) \\ u_i^m &= u_i(m\Delta t) \end{aligned} \quad (1)$$

gdzie $m = 0, 1, \dots, N-1$, $\Delta t = 1/f_s$.

Na podstawie zebranych próbek w pamięci, za pomocą transformaty DFT, wyznaczone są reprezentacje przebiegów u_u i u_i w dziedzinie częstotliwości, w której k -ty prążek U_u^k i U_i^k opisany jest odpowiednio wzorami:

$$\begin{aligned} U_u^k &= U_u(k\Delta f) = \sum_{m=0}^{N-1} u_u^m e^{-j \cdot \frac{2\pi \cdot m \cdot k}{N}} \\ U_i^k &= U_i(k\Delta f) = \sum_{m=0}^{N-1} u_i^m e^{-j \cdot \frac{2\pi \cdot m \cdot k}{N}} \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie: $k = 0, 1, \dots, L, \dots, N-1$, $\Delta f = \frac{f_s}{N} = \frac{1}{N\Delta t}$.

Aby w wynikowym widmie istniał tylko jeden L -ty niezerowy prążek, konieczne jest zainstalowanie próbkowanych sygnałów u_u i u_i o charakterze sinusoidalnym i jednocześnie spełnienie następującej relacji między liczbą próbek N i liczbą próbkowanych okresów sygnałów L :

$$N\Delta t = LT_{u_o} \quad (3)$$

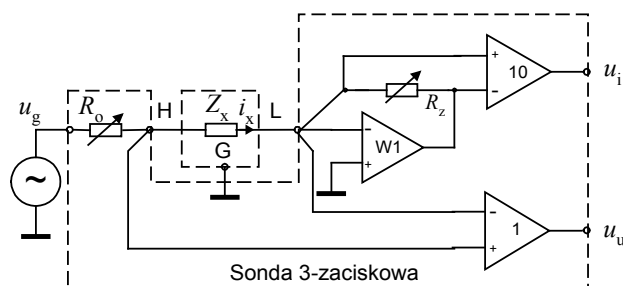
Wymaganie to zostało spełnione dzięki zastosowanej metodzie generacji sygnału pobudzającego. Częstotliwości taktowania układu generatora i układu próbkującego zostały tak dobrane, aby stanowiły wielokrotności liczby próbek. Dzięki temu podczas generacji i próbkowania uzyskujemy zawsze w zebranej liczbie próbek (N) całkowitą liczbę okresów (L) przebiegu pomiarowego.

W zrealizowanym analizatorze [18] zastosowano klasyczny algorytm DFT [4, 15], ponieważ obliczana jest wartość tylko jednego prążka (L), a w pamięci generatora DDS rezyduje tablica funkcji sinus (cosinus). W rezultacie wyznaczenie części rzeczywistej lub urojonej każdego z napięć sprowadza się do wymnożenia ciągu jego próbek z ciągiem próbek cosinusa lub sinusa, zgodnie ze wzorami:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(U_u^L) &= \sum_{m=0}^{N-1} u_u^m \cos\left(\frac{2\pi mL}{N}\right) \\ \operatorname{Im}(U_u^L) &= \sum_{m=0}^{N-1} u_u^m \sin\left(\frac{2\pi mL}{N}\right) \\ \operatorname{Re}(U_i^L) &= \sum_{m=0}^{N-1} u_i^m \cos\left(\frac{2\pi mL}{N}\right) \\ \operatorname{Im}(U_i^L) &= \sum_{m=0}^{N-1} u_i^m \sin\left(\frac{2\pi mL}{N}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

Obliczenia (4) są wykonywane przez procesor sygnałowy po zakończeniu każdego cyklu pomiarowego.

Analizator umożliwia pomiar bardzo dużych impedancji ($|Z_x| \leq 100 \text{ G}\Omega$), ponieważ zastosowano obwód wejściowy w postaci sondy trzyzaciskowej (H, L, G) przedstawionej na rysunku 5 [22]. Jest ona zrealizowana na bazie przetwornika prąd–napięcie (wzmacniacz W1), który umożliwia wydzielenie sygnału u_i proporcjonalnego do prądu i_x płynącego przez Z_x . Wymuszenie wirtualnej masy w punkcie L oraz dołączenie masy G do ekranu obiektu mierzzonego Z_x umożliwia eliminację wpływu pojemności pasozytniczej pomiędzy zaciskiem L, a ekranem (ekranowanie obiektów o dużej impedancji jest konieczne w celu eliminacji zakłóceń pochodzących od sieci energetycznej i sygnałów nadajników radiowych).



Rys. 5. Schemat ideowy obwodu wejściowego w postaci sondy 3-zaciskowej
Fig. 5. Schematic diagram of input circuitry in the form of 3-terminal probe

Dla zapewnienia szerokiego zakresu mierzonych impedancji Z_x (zmiana prądu i_x od 10 do 10 mA) zastosowano przełączane dekadowo, za pomocą miniaturowych kontaktronów, rezystory zakresowe R_z (1 G Ω , 100 M Ω , ..., 100 Ω). Ponieważ wzmacnienie W1 nie przekracza $-0,1$, sygnał z przetwornika prąd–napięcie jest dodatkowo wzmacniany dziesięciokrotnie. W ten sposób amplituda sygnału u_i jest współmierna z napięciem u_u , które jest pobierane bezpośrednio z impedancji mierzonej Z_x . Przy zmianie zakresu pomiarowego (R_z) przełączane są równocześnie rezystory R_0 ($R_0 = 0,1 R_z$) ograniczające maksymalny prąd wpływający do przetwornika prąd–napięcie.

Korzystając z wyznaczonych składowych napięcia i prądu można na podstawie (5) obliczyć poszukiwany moduł i argument impedancji.

$$|Z_x| = \frac{\sqrt{(\operatorname{Re}(U_u^L))^2 + (\operatorname{Im}(U_u^L))^2}}{\sqrt{(\operatorname{Re}(U_i^L))^2 + (\operatorname{Im}(U_i^L))^2}} R_z \quad (5)$$

$$\arg(Z) = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im}(U_u^L)}{\operatorname{Re}(U_u^L)} - \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im}(U_i^L)}{\operatorname{Re}(U_i^L)}$$

gdzie R_z – rezystancja wzorcowa w przetworniku prąd–napięcie (rys. 5).

Zrealizowany analizator, wykorzystując technikę cyfrowego przetwarzania sygnałów, umożliwia pomiary impedancji w szerokim zakresie częstotliwości od bardzo niskich 100 μHz do 1 MHz. Dzięki zastosowaniu obwodu wejściowego w postaci sondy pomiarowej analizator umożliwia pomiary w przedziale $100 \Omega < |Z_x| < 100 \text{ G}\Omega$ (w 8 zakresach). Harmoniczny sygnał pomiarowy ma programowaną amplitudę w przedziale 10–1 V (z krokiem 1 mV) oraz składową stałą $\pm 3 \text{ V}$ z rozdzielczością 16 bitów. Analizator zrealizowano w formie przyrządu wirtualnego na 7 eurokartach. Składa się z modułu pomiarowego połączonego interfejsem USB z komputerem przenośnym. Przyrząd jest zasilany napięciem DC 10–20 V lub AC 230 V, pobiera moc 12 W.

3. METODA SZYBKIEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ WYKORZYSTUJĄCA PRZEKSZTAŁCENIE BILINIOWE

W klasycznej spektroskopii impedancyjnej, na podstawie otrzymanego widma impedancji, znajduje się parametry układu zastępczego obiektu badanego w postaci dwójnika wieloelementowego. Najczęściej wykorzystywanym narzędziem dopasowania parametrów układu zastępczego do uzyskanych danych empirycznych jest iteracyjna metoda CNLS. Wadą metody jest konieczność wykonywania wielu pomiarów w szerokim zakresie częstotliwości, co implikuje długi czas eksperymentu. Dodatkową wadą jest duża złożoność programów komputerowych [7, 30, 55], realizujących identyfikację parametryczną, trudnych do implementacji w przenośnych urządzeniach diagnostycznych.

Dlatego dla znanych konfiguracji układów zastępczych badanych obiektów opracowano nową metodę [20, 24], która wykorzystuje przekształcenie biliniowe do przedstawienia impedancji układu zastępczego dwójnika wieloelementowego $Z(j\omega)$ jako funkcji każdego elementu p_i :

$$Z(j\omega, p_i) = \frac{A_i(j\omega)p_i + B_i(j\omega)}{C_i(j\omega)p_i + D_i(j\omega)} \quad i = 1, 2, \dots \quad (6)$$

gdzie i -ty element układu zastępczego $p_i = p_1, \dots, p_n$, A_i , B_i , C_i , D_i – współczynniki zespolone spełniające warunek: $A_i, D_i - B_i C_i \neq 0$ dla każdego elementu.

Odwrotne przekształcenie biliniowe umożliwia wyznaczenie wartości każdego elementu dwójnika osobno na podstawie pomiarów impedancji Z_i^m na jednej częstotliwości f_i :

$$p_i = \frac{D_i(j\omega_i)Z_i^m - B_i(j\omega_i)}{A_i(j\omega_i) - C_i(j\omega_i)Z_i^m} \quad (7)$$

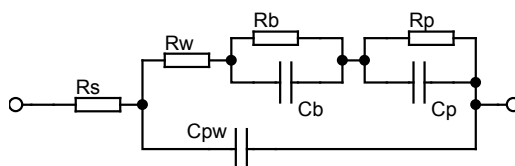
Częstotliwości są dobierane indywidualnie dla każdego zidentyfikowanego elementu, a więc liczba częstotliwości pomiarowych odpowiada liczbie mierzonych elementów, co znacząco skraca czas pomiarów. Istotnym elementem metody jest taki dobór częstotliwości pomiarowych, aby dla każdej z nich tylko jeden zidentyfikowany element miał decydujący wpływ na wartość mierzonej impedancji układu zastępczego, a jednocześnie pomijał wpływ pozostałych elementów. Pomiar impedancji dla tak dobranej częstotliwości umożliwia identyfikację elementu na podstawie odwrotnego przekształcenia bilingowego (7).

Opracowana metoda realizuje procedurę identyfikacji w dwóch etapach: wybór optymalnych częstotliwości pomiarowych (etap przedtestowy) i właściwa identyfikacja na podstawie sekwencyjnie wykonanych pomiarów i towarzyszących im obliczeń (wartości współczynników A_i , B_i , C_i , D_i dla optymalnie dobranej częstotliwości i wartości elementów ze wzoru (7)) kolejno dla każdego elementu.

Wybór optymalnych częstotliwości pomiarowych jest najważniejszym czynnikiem decydującym o dokładności identyfikacji wartości elementów układu zastępczego obiektu badanego. Z tego względu opracowano zasady wyboru optymalnych częstotliwości pomiarowych do identyfikacji każdego elementu mierzonego dwójnika [17, 21], które zostaną przedstawione w następnym rozdziale.

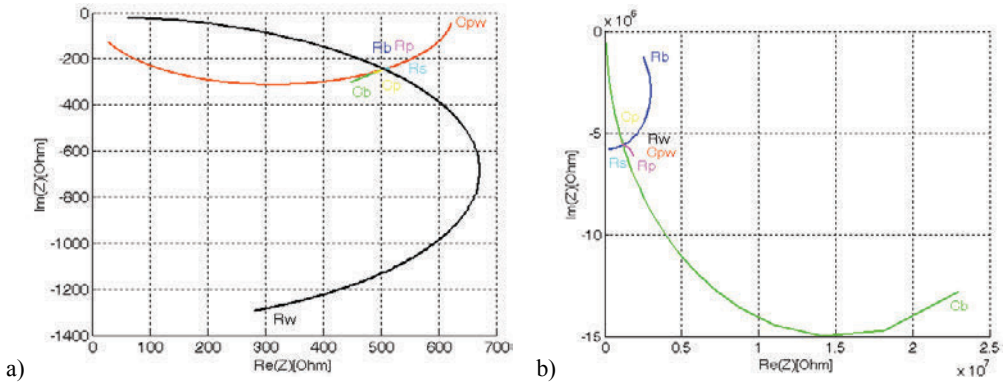
3.1. WYBÓR OPTIMALNEJ CZĘSTOTLIWOŚCI POMIAROWEJ

Wyznaczanie optymalnych częstotliwości pomiarowych zostanie przedstawione na przykładzie siedmioelementowego układu zastępczego czujnika wilgotności z tlenku glinu [14] (rys. 6).



Rys. 6. Układ zastępczy czujnika wilgotności z tlenku glinu
Fig. 6. Equivalent circuit of humidity sensor made from aluminium oxide

Impedancję dwójnika można przedstawić jako funkcję biliniową (6) dla każdego z 7 elementów $p_i \in \{C_{pw}, R_s, R_w, R_b, R_p, C_b, C_p\}$. Na płaszczyźnie zespolonej obrazem przekształcenia biliniowego wybranego elementu (zmieniającego wartość w przedziale określonym wartością minimalną p_i^L i maksymalną p_i^H) jest fragment okręgu (łuk) nazywany krzywą identyfikacyjną. Na rysunku 7 pokazano wygląd krzywych identyfikacyjnych dla zmian każdego parametru w zakresie $p_i^L - p_i^H$. Wartości nominalne elementów dobrano dla parametrów czujnika przy wilgotności 54% (tab. 1).



Rys. 7. Wygląd przykładowych krzywych identyfikacyjnych elementów układu zastępczego czujnika wilgotności dla wybranych częstotliwości: a) 20 kHz, b) 0,04 Hz

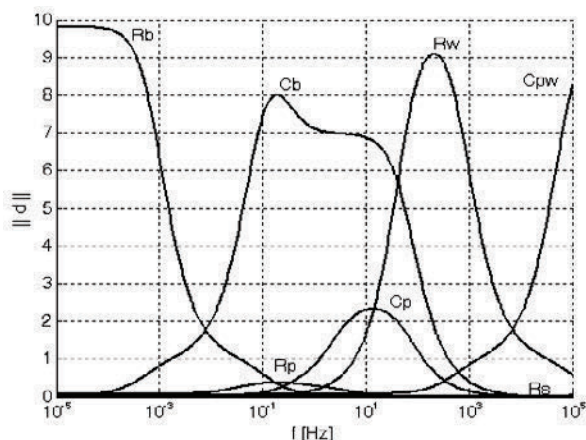
Fig. 7. Exemplary identification curves of elements of equivalent circuit of humidity sensor for selected frequencies: a) 20 kHz, b) 0,04 Hz

Jak widać, kształt i rozmieszczenie krzywych w istotny sposób zależy od częstotliwości. Na przykład na rysunku 7a najdłuższe są krzywe dla elementów R_w i C_{pw} , a na rysunku 7b dominuje element C_b . Interesujące jest znalezienie takich częstotliwości pomiarowych, dla których wartości impedancji byłyby zależne głównie od wartości identyfikowanego elementu, a wpływ pozostałych elementów można by pominąć, tzn. aby łuki te miały dużo różniące się długości (jeden dominujący, pozostałe jak najmniejsze). Taka sytuacja występuje dla przypadku przedstawionego na rysunku 7b, gdzie impedancja dwójnika jest zależna głównie od elementu C_b . Pomiar Z_i^m na tak dobranej optymalnej częstotliwości f_i umożliwia identyfikację wartości i -tego elementu na podstawie odwrotnego przekształcenia biliniowego (7).

Na potrzeby zaproponowanej metody wybór optymalnej częstotliwości pomiarowej dla każdego elementu jest przeprowadzany w dwóch etapach. W pierwszym poszukiwana jest częstotliwość zapewniająca maksymalną czułość impedancji mierzonej od identyfikowanego elementu. Wyznaczana jest ona na podstawie analizy długości łuków, które są obliczane dla różnych częstotliwości z zależności:

$$\|d\| = \left(\sqrt{(\operatorname{Re}(Z_i^S))^2 + (\operatorname{Im}(Z_i^S))^2} \right)^{-1} \left(\sqrt{(\operatorname{Re}(Z_i^S) - \operatorname{Re}(Z_i^L))^2 + (\operatorname{Im}(Z_i^S) - \operatorname{Im}(Z_i^L))^2} + \sqrt{(\operatorname{Re}(Z_i^H) - \operatorname{Re}(Z_i^S))^2 + (\operatorname{Im}(Z_i^H) - \operatorname{Im}(Z_i^S))^2} \right) \quad (8)$$

gdzie Z_i^S, Z_i^L, Z_i^H – wartości impedancji identyfikowanego elementu, wartość początkowa (startowa) p_i^S jest położona pomiędzy minimalną p_i^L i maksymalną p_i^H wartością (w obliczeniach przyjęto $p_i^L = 0,1 p_i^S$ i $p_i^H = 10 p_i^S$).



Rys. 8. Znormalizowane długości łuków
Fig. 8. Normalized curves lengths

Analizując rysunek 8 można zauważyć, że istnieją różne optymalne częstotliwości pomiarowe dla każdego elementu układu zastępczego czujnika wilgotności (np. dla elementu C_{pw} większa od 100 kHz, dla R_w około 100 Hz). Aby uznać wymienione częstotliwości za optymalne, należy sprawdzić, jaka jest wrażliwość identyfikowanych elementów na tych częstotliwościach na pozostałe elementy. W tym celu w drugim etapie poszukiwania optymalnej częstotliwości pomiarowej analizowana jest względna wrażliwość identyfikowanego elementu na podstawie zależności:

$$S_{p_i}(x_i) = \frac{\Delta p_i / p_i}{\Delta x_i / x_i} \quad (9)$$

gdzie $S_{p_i}(x_i)$ – względna czułość parametru p_i na zmiany x_i , $x_i \in \{C_{pw}, R_s, R_w, R_b, R_p, C_b, C_p\}$ i $x_i \neq p_i$.

Wartości wrażliwości zostały wyznaczone z użyciem numerycznego różniczkowania funkcji wyznaczającej wartość identyfikowanego elementu (7). Przykładowe wyniki obliczeń z użyciem Matlab'a zaprezentowano na rysunkach 9 i 10.

Dobór częstotliwości pomiarowych jest przeprowadzany dla każdego elementu z osobna. Kolejność poszukiwania częstotliwości odpowiada kolejności identyfikacji elementów. Dla analizowanego obiektu zachodzi potrzeba wyznaczenia tylko 3 częstotliwości, dla elementów C_{pw} , R_w i R_p , gdyż tylko one zmieniają parametry w zmianach wilgotności (tab. 1). Pozostałe elementy nie będą identyfikowane, ponieważ nie wpływają na wynik pomiaru wilgotności.

Jako pierwsza poszukiwana jest optymalna częstotliwość pomiarowa $f_{C_{pw}}$ do identyfikacji elementu C_{pw} , który jest najmniej zagnieżdżony w strukturze dwójnika. Na rysunku 9a przedstawiono wykres względnej wrażliwości C_{pw} na zmianę R_w . Zazna-

czona częstotliwość (100 kHz) jest wartością graniczną, powyżej której wrażliwość jest mniejsza od ustalonej wartości progowej (0,001) w całym zakresie możliwych zmian wartości elementu R_w .

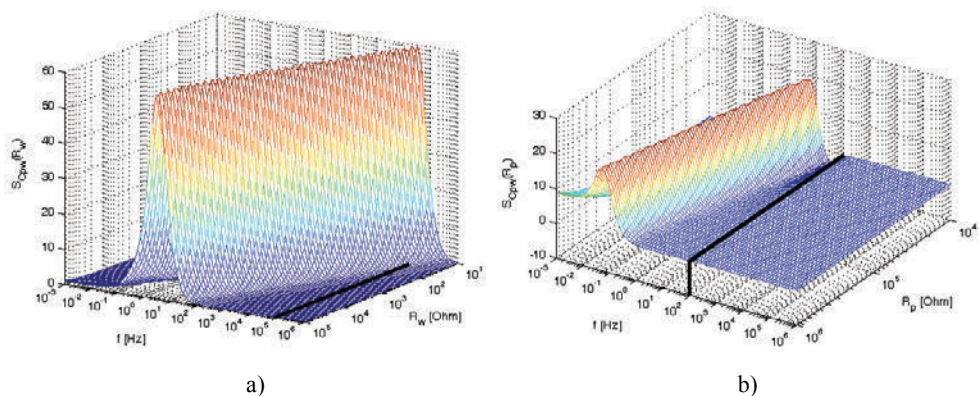
Tabela 3.1. Wartości elementów układu zastępczego czujnika przy zmianie wilgotności [26]
Table 3.1. The values of components of equivalent circuit of humidity sensor [26]

rh [%]	R_s [Ω]	R_w [Ω]	R_p [Ω]	C_p [μF]	R_b [$\text{M}\Omega$]	C_b [μF]	C_{pw} [nF]
20	1,18	17 837	400 310	1,82	30	0,68	3,69
33	1,28	5381	236 800	2,00	30	0,68	4,24
42	1,70	1521	151 650	2,20	30	0,68	5,23
54	1,18	624,5	120 970	2,32	30	0,68	5,87
66	0,80	305,8	103 510	2,37	30	0,68	8,45
76	0,70	172,8	88 899	2,36	30	0,68	19,6
86	0,60	80,09	97 659	2,24	30	0,68	71,9

Względna wrażliwość identyfikacji C_{pw} na zmianę R_p będzie minimalna, jeśli częstotliwość pomiarowa będzie, zgodnie z rysunkiem 9b, większa niż 10 Hz.

Podobnie wpływ elementów nie zmieniających wartości R_s , C_p , C_b , R_p (tab. 1) można zminimalizować, przeprowadzając pomiary na częstotliwościach większych niż 1 kHz.

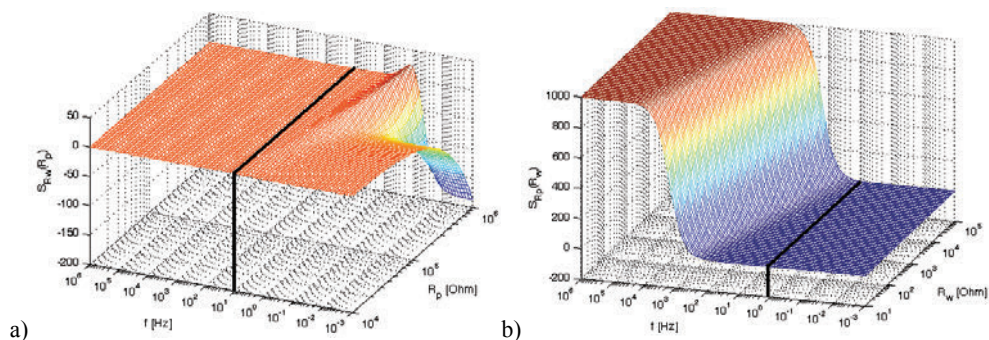
Biorąc pod uwagę wymienione trzy warunki oraz przebieg długości łuku odwzorowania biliniowego impedancji czujnika od elementu C_{pw} (rys. 8) można stwierdzić, że optymalna częstotliwość pomiarowa dla C_{pw} powinna być większa niż 100 kHz.



Rys. 9. a) wrażliwość względna C_{pw} od elementu R_w , b) elementu R_p
Fig. 9. a) relative sensitivity of C_{pw} to changes of element R_w , b) and element R_p

Jako drugą wyznaczono optymalną częstotliwość pomiarową f_{R_w} dla identyfikacji elementu R_w . Z analizy rysunku 8 wynika, że optymalna częstotliwość f_{R_w} ze względu

na maksymalną zależność impedancji Z_i od R_w (najdłuższy łuk) jest nieznacznie powyżej 100 Hz. Na rysunku 10a pokazano, że f_{R_w} powinna być mniejsza od 10 Hz w całym zakresie zmian R_p . Z analizy wykresów wrażliwości S_{R_w} na pozostałe elementy wynika, że dla częstotliwości z przedziału 10 Hz–10 kHz jest ona mniejsza niż ustalona wartość progowa. Reasumując, optymalna częstotliwość pomiaru przy identyfikacji R_w powinna być niewiele większa od 100 Hz.



Rys. 10. a) wrażliwość względna R_w od elementu R_p , i b) elementu R_p od elementu R_w
 Fig. 10. a) relative sensitivity of R_w to R_p changes and b) of R_p to R_w changes

Podczas poszukiwania optymalnej częstotliwości f_{R_p} do identyfikacji ostatniego elementu R_p wykorzystano wykresy przedstawione na rysunkach 8 i 10b. Na ich podstawie wyznaczono częstotliwość $f_{R_p} = 1$ Hz zapewniającą największą czułość $Z_i = f(R_p)$ (rys. 8) oraz małą wrażliwość S_{R_p} na pozostałe elementy (np. od R_w na rys. 10b).

Na podstawie poprzednich rozważań opracowano uniwersalny algorytm identyfikacji parametrycznej układów zastępczych obiektów modelowanych dwójnikami wieloelementowymi.

3.2. ALGORYTM IDENTYFIKACJI PARAMETRÓW DWÓJNIKÓW WIELOELEMENTOWYCH

Algorytm został opracowany pod kątem implementacji w urządzeniach diagnostycznych, których możliwości obliczeniowe są determinowane zastosowanymi procesorami o małych mocach przetwarzania danych. Z tego względu rozróżniono etap przedtestowy (kroki 1–4), który jest realizowany z wykorzystaniem symulacji w komputerze PC, oraz właściwy etap identyfikacji parametrów *on line* w urządzeniu diagnostycznym (kroki 5–7).

1. W etapie przedtestowym zadawane są wartości początkowe p_i^S elementów składowych badanego dwójnika. W zależności od obiektu, który opisują, mogą reprezentować na przykład parametry nowej powłoki antykorozyjnej, parametry odpowia-

dające zdrowej skórze podlegającej diagnostyce lekarskiej lub parametry czujnika wilgotności dla wartości środkowej zakresu pomiarowego (50% wilgotności względnej).

2. Ustalane są wartości graniczne (p_i^L , p_i^H) dopuszczalnych zmian poszczególnych elementów, które także zależą od specyfiki obiektu badanego.

3. Dla przyjętych wartości początkowych na podstawie zależności (8) wyznacza się częstotliwości pomiarowe f_i (maksymalnie n) zapewniające maksymalną czułość impedancji dla poszczególnych elementów.

4. Korzystając z zależności (9), dla każdego identyfikowanego elementu sprawdzana jest jego względna wrażliwość na zmiany pozostałych elementów. Badania są przeprowadzane dla zakresu zmian wartości elementów ustalonych w kroku 2 i powinny one potwierdzać ich pomijalny wpływ na identyfikowany element.

Spełnienie obu kryteriów (krok 3 i 4) oznacza, że identyfikowany element ma decydujący wpływ na wartość impedancji Z dwójnika wieloelementowego, mierzonej na wybranej częstotliwości f_i , z pomijalnym wpływem pozostałych elementów.

5. W pierwszym kroku algorytmu zaimplementowanego w urządzeniu diagnostycznym przeprowadzany jest pomiar części rzeczywistej $\text{Re}(Z_i^m)$ i urojonej $\text{Im}(Z_i^m)$ impedancji dwójnika na optymalnej częstotliwości (wyznaczonej w kroku 3) dla pierwszego identyfikowanego elementu ($i = 1$).

6. Współczynniki A_i , B_i , C_i , D_i transformacji biliniowej są obliczane dla pierwszego ($i = 1$) identyfikowanego elementu, a następnie wyznaczana jest wartość elementu p_1 , zgodnie ze wzorem (7).

7. Kroki 5–6 są powtarzane dla kolejno wyznaczanych optymalnych częstotliwości f_2, f_3, \dots (korzystając ze wzoru 8 i uwzględniając wyznaczone nowe wartości elementów), co ułatwia identyfikowanie wartości pozostałych elementów p_2, p_3, \dots

Jeżeli pomiar parametrów obiektu wymaga cyklicznego powtarzania (np. pomiar impedancji czujnika wilgotności w celu wyznaczenia aktualnej wilgotności względnej), algorytm jest powtarzany począwszy od kroku 5. Wartości początkowe, potrzebne do wyznaczenia optymalnych częstotliwości pomiarowych, zostają zastąpione wartościami uzyskanymi z ostatniej procedury identyfikacyjnej i dla nich w kroku 5 określone są nowe częstotliwości pomiarowe.

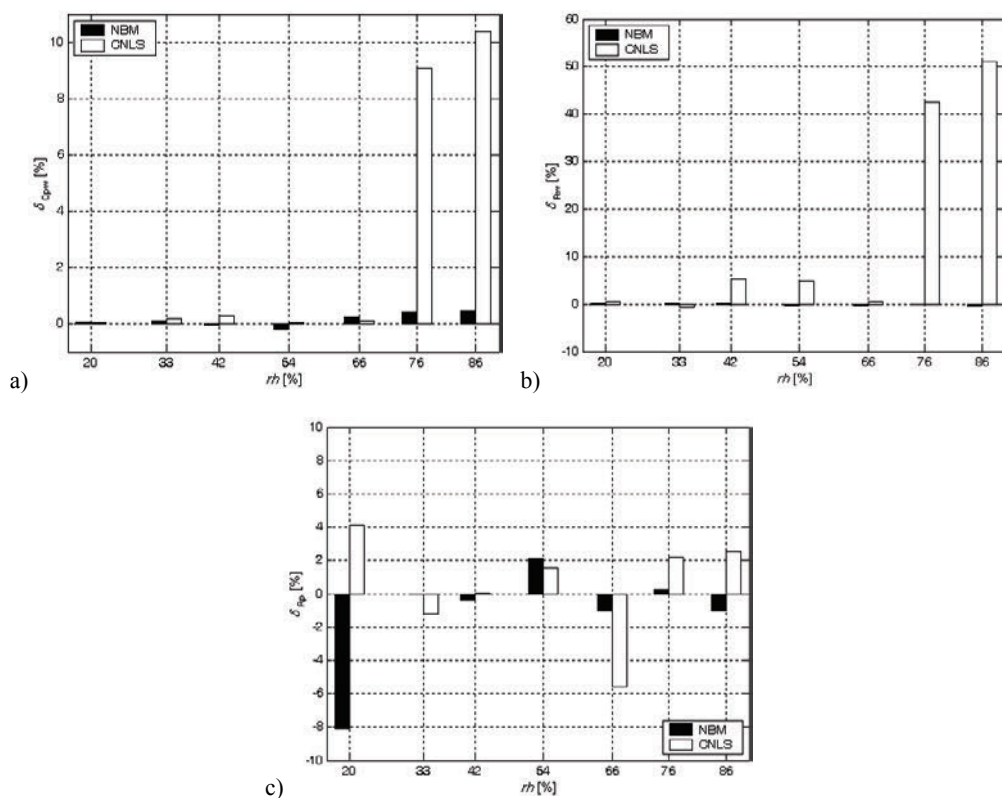
3.3. BADANIA SYMULACYJNE METODY BILINIOWEJ

Aby potwierdzić korzyści płynące z nowo opracowanej metody wykonano wiele badań symulacyjnych. Obiektem badanym był dwójnik o strukturze pokazanej na rysunku 6, przedstawiający układ zastępczy czujnika wilgotności o parametrach określonych w tabeli 1 dla siedmiu przykładowych wartości wilgotności względnej rh . Opisane dwójniki poddano identyfikacji z wykorzystaniem metody CNLS oraz zaproponowanej nowej metody biliniowej (NBM). Do identyfikacji metodą CNLS zasto-

wano program LEVM [30], natomiast do testowania metody biliniowej własne procedury napisane w środowisku Matlab.

Do identyfikacji trzech parametrów (C_{pw} , R_w , R_p) siedmioelementowego układu zastępczego czujnika wilgotności wygenerowano wartości impedancji mierzonych w taki sposób, aby symulować rzeczywiste pomiary z uwzględnieniem błędów, co oznacza, że do wartości modułu impedancji dodano składową losową o wartości w granicach $\pm 1\%$, a do argumentu impedancji składową losową o wartościach $\pm 0,01^\circ$ (uśredniono wyniki z serii 10 zakłóconych pomiarów).

W obu metodach punkt startowy procesu identyfikacji ustalono dla parametrów czujnika przy wilgotności względnej $rh = 54\%$. Na potrzeby identyfikacji metodą CNLS wygenerowano wartości modułu i argumentu impedancji dla częstotliwości z przedziału 1 mHz–100 kHz, stosując trzy punkty na dekadę w systemie 1–2–5. Podczas identyfikacji metodą NBM optymalne częstotliwości pomiarowe ustalono za pomocą algorytmu przedstawionego w rozdziale 3.2: $f_{Cpw} = 384,65$ kHz, $f_{Rw} = 295,88$ Hz i $f_{Rp} = 0,2484$ Hz.



Rys. 11. Błąd względny identyfikacji elementów: a) C_{pw} , b) R_w i c) R_p
 Fig. 11. Relative error of identification of elements: a) C_{pw} , b) R_w and c) R_p

Dla wymienionych częstotliwości wyznaczono wartości elementów C_{pw} , R_w i R_p , symulując zmiany parametrów czujnika na każdą z siedmiu wartości rh . Dla oceny dokładności identyfikacji obliczono błędy względne, przyjmując jako wartości prawdziwe przedstawione w tabeli 1. Błędy identyfikacji wymienionymi metodami zaprezentowano na rysunku 11.

Analizując wykresy, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Metoda daje najlepsze wyniki identyfikacji z maksymalnym błędem mniejszym niż 0,5% dla elementów C_{pw} , R_w oraz 2% dla R_p , z wyjątkiem przypadku dla $rh = 20\%$, gdzie błąd identyfikacji R_p osiąga wartość 8%.

- Metoda CNLS umożliwia identyfikację elementu R_p z maksymalnym błędem 6%, natomiast identyfikacja C_{pw} i R_w ma najmniejszą dokładność, maksymalne błędy osiągają odpowiednio wartości 10 i 51%.

Reasumując przedstawione wyniki symulacji można z całą pewnością stwierdzić, że opracowany algorytm identyfikacji zapewnia mniejszy błąd wyznaczenia wartości parametrów układu zastępczego obiektu mierzonego od metody CNLS. Warunkiem uzyskania małych błędów identyfikacji (<2%) jest dobranie odpowiedniego krótkiego czasu repetycji cyklu pomiarowego, aby nie dopuścić do zbyt dużych (nie większych niż 5–10 razy) zmian wartości identyfikowanych elementów.

3.4. PODSUMOWANIE

Opracowana biliniowa metoda identyfikacji parametrów impedancyjnych obiektów modelowanych dwójnikami wieloelementowymi opiera się na pomiarze impedancji obiektu dla kilku optymalnie dobranych częstotliwości. Sformułowano zasady doboru częstotliwości pomiarowych, których liczba jest równa liczbie elementów układu zastępczego. Wykazuje wiele zalet w odniesieniu do znanej metody CNLS dopasowania widma impedancyjnego:

- Prosty algorytm identyfikacji umożliwia implementację metody w tanich przyrządach diagnostycznych, nadających się do pracy w różnych warunkach (np. w terenie).

- Identyfikacja każdego parametru z osobna na optymalnie dobranych częstotliwościach umożliwia kilkukrotne skrócenie czasu pomiaru impedancji (liczba częstotliwości pomiarowych odpowiada liczbie identyfikowanych elementów; w metodzie CNLS pomiar impedancji w szerokim zakresie częstotliwości – kilkanaście do kilkudziesięciu częstotliwości pomiarowych).

- Wykorzystuje wyniki z jednego cyklu pomiarowego jako dane wejściowe następnego, dlatego bardzo dobrze nadaje się do cyklicznego monitorowania zmian parametrów impedancyjnych diagnozowanego obiektu i wyznaczania ich aktualnych wartości.

- Przeprowadzone badania symulacyjne dla siedmioelementowego modelu czujnika wilgotności potwierdzają pełną przydatność metody do identyfikacji 3 parametrów

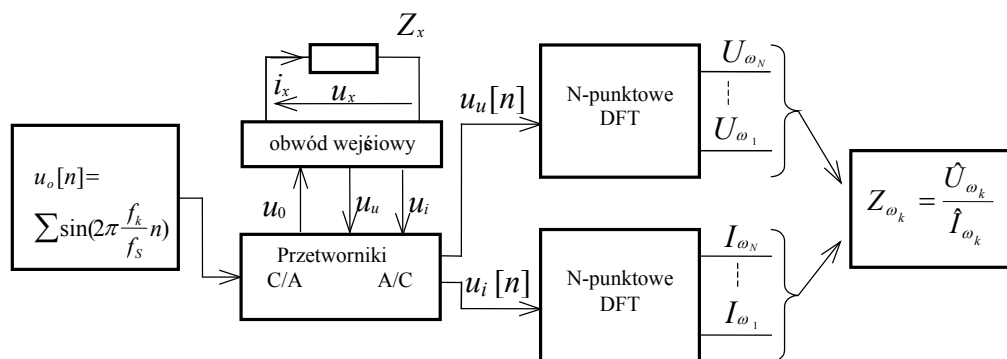
wyznaczających wilgotność względną. Maksymalny błąd wyznaczenia wartości tych elementów nie przekraczał 0,5–2% w zależności od położenia elementu w strukturze układu zastępczego czujnika.

Reasumując, gdy znana jest struktura mierzonego obiektu oraz rząd wartości elementów składowych, opracowana metoda jest znacznie korzystniejsza niż metoda CNLS i spełnia warunki umożliwiające jej implementację w tanich przyrządach diagnostycznych.

4. METODA SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ Z POBUDZENIEM MULTISINUSOIDALNYM

Ideę metody pomiaru widma impedancyjnego w jednym cyklu pomiarowym przedstawiono na rysunku 12 [33, 34]. Mierzona impedancja Z_x jest pobudzana sygnałem $u_o(t)$ będącym realizacją dyskretno-czasowego wieloharmonicznego sygnału $u_o[n]$. Obwód wejściowy, za pomocą którego dwójnik jest dołączony do przetworników A/C i C/A, wydziela składowe proporcjonalne do chwilowych wartości napięcia i prądu. Spróbkowane postaci tych sygnałów, oznaczone odpowiednio $u_x[n]$ i $i_x[n]$, tworzą ciągi o długości N , z których za pomocą transformacji DFT obliczane są zespolone transformaty, odpowiadające widmu częstotliwości prądu i napięcia.

Omawiana metoda jest uogólnieniem jednoczęstotliwościowej metody pomiaru impedancji z cyfrowym wyznaczaniem składowych za pomocą transformacji DFT. W transformatach prądu i napięcia otrzymywano tam pojedyncze niezerowe prążki, których zespolony iloraz umożliwiał obliczenie wartości widma impedancji dla częstotliwości sygnału pobudzającego. Pomiar całego widma wymagał powtarzania pomiarów dla kolejnych częstotliwości sygnału pobudzającego.



Rys. 12. Koncepcja metody wyznaczania widma impedancyjnego za pomocą sygnałów wieloharmonicznych

Fig. 12. Idea of method for determining of impedance spectrum using multisinusoidal signals

Pomiar widma w jednym cyklu jest możliwy dla obiektów liniowych dzięki twierdzeniu o superpozycji: po spełnieniu założenia o liniowości obiektu suma odpowiedzi na sinusoidalne sygnały pobudzające jest równa odpowiedzi na sygnał złożony z wielu sinusoidalnych składowych, a więc na pobudzenie sygnałem wieloharmonicznym. Dla dwójnika liniowego w odpowiedzi występują wyłącznie składowe o takich samych częstotliwościach jak w sygnale pobudzającym, lecz o amplitudach i fazach zależnych od właściwości obiektu.

Metoda polega więc na pobudzeniu obiektu co najmniej jednym okresem sygnału wieloharmonicznego, obliczeniu transformatów prądu i napięcia oraz obliczeniu ilorazów odpowiednich prązków w transformatach napięcia i prądu. Wartości tych ilorazów tworzą zespolone częstotliwościowe widmo impedancji, które można przedstawić w postaci widma amplitudowego i fazowego lub widma części rzeczywistej i urojonej.

Choć sygnały wieloharmoniczne są z powodzeniem stosowane do identyfikacji obiektów automatyki, co jest udokumentowane w literaturze [40, 44, 48], ich zastosowanie do wyznaczania szerokopasmowych widm impedancyjnych jest opisane w literaturze znacznie skromniej [8, 12]. Wynika to z konieczności pokonania w pomiarach impedancji wielu trudności związanych z synteza szerokopasmowych sygnałów oraz szybką ich analizą za pomocą algorytmów DFT. Dlatego w dalszej części rozdziału przedstawiono propozycje rozwiązania wymienionych trudności.

4.1. SYGNAŁY WIELOHARMONICZNE

Sygnał wieloharmoniczny jest sumą K sygnałów sinusoidalnych, którą można zapisać w ciąglej dziedzinie czasu w jednej z następujących postaci:

$$\begin{aligned} x(t) &= \sum_k x_k(t) = \sum_k A_k \sin(\omega_k t + \Phi_k) \\ &= \sum_k A_k \sin(2\pi f_k t + \Phi_k) = \sum_k A_k \sin(2\pi t/T_k + \Phi_k) \end{aligned} \quad (10)$$

gdzie:

- A_k – amplituda,
- ω_k – pulsacja,
- f_k – częstotliwość,
- T_k – okres,
- Φ_k – faza k -tej składowej.

Dyskretny sygnał wieloharmoniczny jest ciągiem próbek, otrzymywanych przez próbkowanie sygnału $x(t)$ z częstotliwością f_s (odstęp próbkowania T_s), według zależności:

$$x_k[n] = x_k(n T_s) \quad (11)$$

Wartość n -tej próbki dyskretnego sygnału wieloharmonicznego jest opisana wyrażeniem:

$$\begin{aligned} x[n] &= \sum_k x_k[n] = \sum_k A_k \sin(2\pi n (T_s / T_k) + \Phi_k) \\ &= \sum_k A_k \sin(2\pi n (f_k / f_s) + \Phi_k) \end{aligned} \quad (12)$$

Dla uproszczenia zapisu stosowana jest normalizacja okresów T_k składowych względem odstepu próbkowania T_s lub częstotliwości f_k składowych sygnału względem częstotliwości próbkowania f_s :

$$\hat{T}_k = T_k / T_s \quad \hat{f}_k = f_k / f_s \quad (13)$$

Uwzględniając (4.4), wyrażenie (4.3) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} x[n] &= \sum_k x_k[n] = \sum_k A_k \sin(2\pi(n/\hat{T}_k) + \Phi_k) \\ &= \sum_k A_k \sin(2\pi\hat{f}_k n + \Phi_k) \end{aligned} \quad (14)$$

umożliwiająca opisywanie sygnału wieloharmonicznego za pomocą trzech wektorów: amplitud $\{A_k\}$, faz $\{\Phi_k\}$ oraz znormalizowanych częstotliwości $\{\hat{f}_k\}$ lub okresów $\{\hat{T}_k\}$ jego K składowych. Walorem stosowania znormalizowanych T_k i f_k jest ogólny charakter rozważań – rzeczywiste częstotliwości składowych będą zależę od przyjętej w systemie częstotliwości próbkowania i mogą w ten sposób być skalowane do pożądanego zakresu częstotliwości.

Zagadnienie projektowania sygnału wieloharmonicznego polega na ustaleniu liczby składowych, częstotliwości próbkowania, oraz trzech wspomnianych zbiorów. Najczęściej przyjmuje się takie same amplitudy składowych sygnału, koncentrując się na doborze częstotliwości i faz składowych oraz częstotliwości próbkowania. Istnieje kilka kryteriów optymalizacji sygnału, z których najistotniejsze są: zapewnienie okresowości w sensie dyskretnym (dobór częstotliwości) i minimalizacja zakresu zmienności sygnału (dobór faz).

Warunek okresowości w sensie dyskretnym jest istotny z dwóch powodów. Po pierwsze, ułatwia syntezę dyskretnego sygnału wieloharmonicznego za pomocą generatorów sygnałów o programowanych kształtach lub kart pomiarowych przez powtarzanie dyskretnego okresu takiego sygnału. Po drugie, jak zostanie wykazane dalej, długość rekordu poddawanego transformacji powinna być wielokrotnością dyskretnego okresu sygnału.

Zagadnienie okresowości w sensie dyskretnym zostanie przedstawione na przykładzie sinusoidalnego sygnału $x_k[n]$, będącego składową sygnału wieloharmonicznego. Sygnał ten jest okresowy w sensie dyskretnym z okresem M_k próbek, jeżeli

$$x_k[n] = x_k[n + M_k] \quad (15)$$

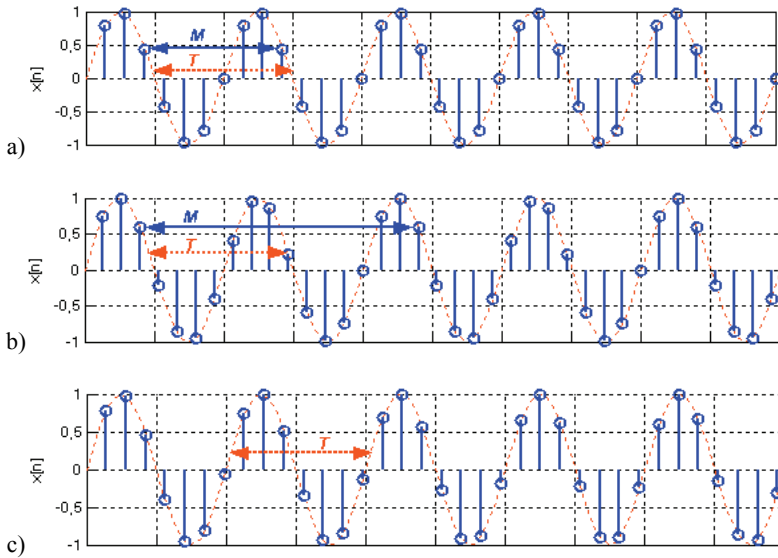
gdzie $M_k \in N$.

Zapis ten oznacza w praktyce, że dyskretny sygnał $x_k[n]$ jest złożony z powtarzających się sekwencji próbek o długości M_k . Warunek ten jest szerszy niż okresowość w sensie ciągłym, gdyż okresowe sygnały ciągłe:

$$x_k(t) = x_k(t + T_k) \quad (16)$$

nie będą okresowe w sensie dyskretnym, jeżeli stosunek T_k/T_s (a więc wg (13) znormalizowany okres \hat{T}_k) nie będzie liczbą wymierną.

Gdy \hat{T}_k jest liczbą wymierną, istnieje pewna wielokrotność okresów T_k , dla której $M = kT_k/T_s$, wówczas okres dyskretny jest k -krotnie dłuższy niż okres w sensie ciągłym. Mając na uwadze przyspieszenie pomiarów, należy tak dobrać częstotliwości składowych sygnału oraz częstotliwość próbkowania, by \hat{T}_k było całkowite. Wówczas okres sygnału w sensie dyskretnym trwa tak samo jak okres w sensie ciągłym, a jego długość (w próbkach) jest równa T_k/T_s . Opisane trzy możliwości zilustrowano na rysunku 13.



Rys. 13. Porównanie okresu T w sensie ciągłym i w sensie dyskretnym M :
 a) dla sygnału harmonicznego z całkowitym T_k/T_s , b) z wymiernym T_k/T_s oraz
 c) sygnału okresowego w sensie ciągłym i nieokresowego w sensie dyskretnym
 Fig. 13. Comparison of period T in the continuous meaning and in the discrete meaning M :
 a) for harmonic signal with integer T_k/T_s , b) with rational T_k/T_s , and
 c) for signal periodical in continuous meaning and non-periodic in the discrete meaning

Linia ciągłą oznaczono dyskretny sygnał $x[n]$ oraz czas trwania jego dyskretnego okresu M ; linią przerywaną oznaczono sygnał ciągły i jego okres T . Na rysunku 13a zobrazowano sytuację, gdy \hat{T}_k należy do liczb całkowitych – okres w sensie dyskretnym trwa tak długo, jak okres sygnału ciągłego. Na rysunku 13b zaprezentowano sytuację dla wymiernej, niecałkowitej wartości \hat{T}_k . W tym przypadku czas trwania okresu w sensie dyskretnym jest dwukrotnością okresu T sygnału ciągłego – sygnał można generować przez powtarzanie bloków próbek o długości M . Na rysunku 13c \hat{T}_k nie jest liczbą wymierną – sygnał nie jest okresowy w sensie dyskretnym, czego obrazem jest różny wzór próbek przypadających na każdy okres sygnału ciągłego i brak powtarzalnego fragmentu sygnału dyskretnego.

W przypadku sygnału wieloharmonicznego $x[n]$ ustalenie okresu w sensie dyskretnym jest bardziej skomplikowane, gdyż dotyczy sygnału złożonego z wielu składowych, tzn. poszukiwana jest długość ciągu próbek, w którym zawiera się całkowita liczba okresów w sensie dyskretnym każdej ze składowych $x_k[n]$:

$$\begin{aligned} x[n] = x[n+M] &\Leftrightarrow \sum_k x_k[n] = \sum_k x_k[n+M] \Leftrightarrow \forall_{k \in 1 \dots K} x_k[n] = x_k[n+M] \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow (x_0[n] = x_0[n+M]) \wedge (x_1[n] = x_1[n+M]) \wedge \dots \wedge (x_K[n] = x_K[n+M]) \end{aligned} \quad (17)$$

Dla całkowitych wartości $\hat{T}_k \in \mathbf{Z}$ spełniona jest zależność:

$$(x_0[n] = x_0[n + \hat{T}_0]) \wedge (x_1[n] = x_1[n + \hat{T}_1]) \wedge \dots \wedge (x_K[n] = x_K[n + \hat{T}_2]) \quad (18)$$

tak więc okresem w sensie dyskretnym sygnału wieloharmonicznego $x[n]$ będzie więc rekord o długości M , jeżeli spełniony będzie warunek:

$$\forall_{k \in 1 \dots K} \exists l_k = \frac{M}{\hat{T}_k}, \quad l_k \geq 1, \quad l_k \in \mathbf{N} \quad (19)$$

czyli że w okresie sygnału wieloharmonicznego, oznaczanego dalej $\hat{T} = M$, zawiera się całkowita liczba okresów \hat{T}_k każdej ze składowych sygnału. Wartość \hat{T} jest więc najmniejszą wspólną wielokrotnością (ang. *least common multiple, lcm*) \hat{T}_k :

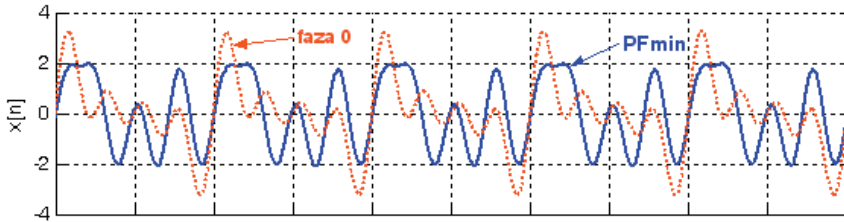
$$\hat{T} = \text{lcm}_{k=1 \dots K}(\hat{T}_k) = \text{lcm}_{k=1 \dots K}(T_k / T_s), \quad (20)$$

Kres górny dyskretnego okresu sygnału wieloharmonicznego \hat{T} , dla niekorzystnie dobranych częstotliwości składowych można obliczyć:

$$\max\{\hat{T}\} = \max\{\text{lcm}_{k=1 \dots K}(\hat{T}_k)\} = \prod_{k=1 \dots K} \hat{T}_k = \prod_{k=1 \dots K} \frac{T_k}{T_s}, \quad (21)$$

W praktyce projektowanie sygnału wieloharmonicznego polega na wstępnym doborze częstotliwości według założonego zakresu i rozkładu (liniowego lub logarytmicznego), a następnie ich optymalizacji (wraz z częstotliwością próbkowania) w celu zapewnienia okresowości w sensie dyskretnym każdej ze składowych, oraz całego sygnału przez spełnienie warunku (19). Mając na celu przyspieszenie pomiaru widma impedancyjnego i uwzględniając, że czas pomiaru jest proporcjonalny do \hat{T} , minimalizacja wyrażeń (20) i (21) jest jedną z funkcji celu tej optymalizacji.

Sygnały wieloharmoniczne o identycznych wektorach amplitud i częstotliwości składowych oraz równym okresie \hat{T} na mocy twierdzenia o superpozycji mają jednakową wartość RMS, a więc dostarczają jednakową energię do obiektu. Jednakże, w zależności od wektora faz składowych, sygnały te różnią się wypadkowym zakresem zmienności (dynamiką). Zjawisko to zilustrowano na rysunku 14, na przykładzie sygnału złożonego z czterech składowych o częstotliwościach $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$. Linia ciągłą zaznaczono sygnał o zerowym wektorze faz Φ (10). Widać wyraźnie, iż jego zakres zmienności jest większy niż zaznaczonego linią przerywaną sygnału, o optymalizowanym wektorze faz $\{\Phi_k\} = \{48,39^\circ; 312,63^\circ; 290,83^\circ; 44,27^\circ\}$.



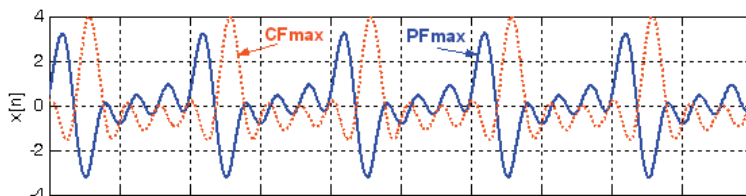
Rys. 14. Sygnał wieloharmoniczny o 4 składowych $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$ o korzystnym (linia ciągła) i niekorzystnym (linia przerywana) doborze faz

Fig. 14. Multiharmonic signal with 4 components $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$ and good (continuous) or bad (dotted) phase composition

Intuicyjnie wiadomo, że spośród sygnałów dostarczających taką samą energię do identyfikowanego obiektu (proporcjonalną do RMS) korzystniejszy będzie sygnał o mniejszym zakresie amplitud – łatwiej wówczas o zachowanie niezbędnej liniowości identyfikowanego obiektu. Zakres zmienności jest charakteryzowany za pomocą jednego z dwóch współczynników sygnału wieloharmonicznego – współczynnika CF (ang. *Crest Factor*) oraz współczynnika PF (ang. *Peak Factor*):

$$CF = \frac{\max |u(t)|}{u_{RMS}} \quad PF = \frac{u_{\max} - u_{\min}}{2\sqrt{2} u_{RMS}} \quad (22)$$

Minimalizacja wartości tych współczynników przez optymalizację wektora faz prowadzi do sygnału o możliwie małej dynamice.



Rys. 15. Sygnał wieloharmoniczny o 4 składowych $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$ o maksymalnych wartościach współczynników PF lub CF

Fig. 15. Multiharmonic signal with 4 components $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$ and with maximum value of PF or CF factor

Różnicę pomiędzy fizyczną interpretacją współczynników CF i PF sygnału wieloharmonicznego najłatwiej wykazać, przedstawiając sygnały o maksymalnych wartościach CF lub PF (rys. 15). Współczynnik PF niesie informacje o wartości międzyszczytowej, podczas gdy współczynnik CF jest miarą największego odchylenia od poziomu 0 sygnału.

W systemie pomiarowym, realizowanym według koncepcji przedstawionej na rysunku 12, sygnał pobudzający jest normalizowany, tak by jego zakres zmienności odpowiadał rozdzielczości przetworników oraz założonej wartości napięcia na zaciskach zidentyfikowanego obiektu. Normalizacja względem wartości maksymalnej i minimalnej, tak by obie sięgały granic wartości sygnału, wymagałaby wprowadzenia offsetu i jest przez to niedopuszczalna. Aby zachować wartość średnią równą zero, sygnał jest normalizowany względem największego odchylenia od stanu równowagi. Widać więc, że ze względu na postać licznika, współczynnik CF jest bardziej adekwatny jako funkcja celu.

Po normalizacji sygnały nie będą miały już takich samych wartości skutecznych (tab. 2). Przekształcając wyrażenia (22), można zauważyć, że sygnał o większej wartości współczynnika po normalizacji będzie miał mniejszą wartość RMS dla sygnału CF_{\min} o amplitudzie 1V, $U_{RMS} = 0,68$ V, podczas gdy dla sygnału CF_{\max} $U_{RMS} = 0,35$ V.

Tabela 4.1. Wartości skuteczne sygnałów wieloharmonicznych o 4 składowych $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$
Table 4.1. RMS values of multiharmonic signals with 4 components $f_1, 2f_1, 3f_1, 4f_1$

Sygnał	CF_{\max}	PF_{\max}	CF_{\min}/PF_{\min}	Faza 0°
U_{RMS}	0,35V	0,44V	0,68V	0,43V

W stosunku do sygnału o arbitralnie wybranych fazach 0° dla korzystnie dobranego wektora faz wartość skuteczna zwiększa się o 56%, a dla niekorzystnego zmniejsza się o 20%. Dysproporcja wynika z tego, że wektor faz 0° jest już rozwiązaniem niekorzystnym, co widać na rysunku 14.

Porównując wartość najgorszą i najlepszą, można zauważyć, iż właściwy dobór faz pozwala w przypadku tego sygnału na niemal dwukrotny wzrost wartości skutecznej pobudzenia.

Podsumowując, optymalizacja faz sygnału wieloharmonicznego ma istotne znaczenie w przypadku sygnałów o liniowym rozkładzie częstotliwości i prowadzi do kilkunastoprocentowego zwiększenia wartości skutecznej sygnału pobudzającego, z zachowaniem tego samego zakresu zmienności i zakresu dopuszczalnych napięć w torze pomiarowym i na obiekcie.

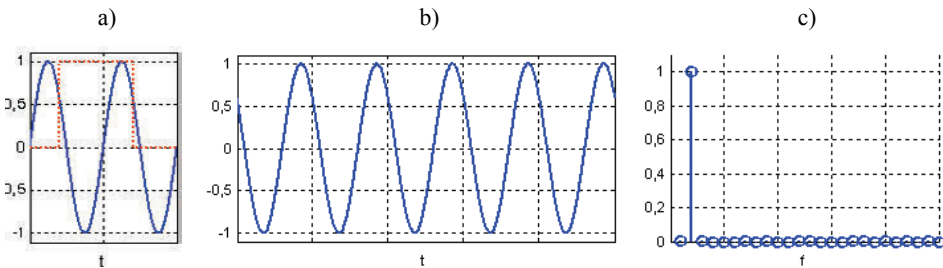
4.2. OGRANICZENIA METODY WYNIKAJĄCE Z ZASTOSOWANIA DFT DO WYZNACZANIA ZESPOLONYCH WARTOŚCI PRĄDU I NAPIĘCIA DLA SKŁADOWYCH SYGNAŁU WIELOHARMONICZNEGO

Wieloczęstotliwościowa metoda pomiaru impedancji, których idee przedstawiono na rysunku 12, zakładała wykorzystanie dyskretnej transformacji Fouriera do wyznaczania widma napięcia i prądu. W dalszej części artykułu przedyskutowane zostaną te właściwości DFT, które ograniczają lub utrudniają jej praktyczne zastosowanie do jedno- i wieloczęstotliwościowych pomiarów impedancji.

Dyskretna transformacja Fouriera (DFT) ciągu próbek $x[n]$ o długości N opisana wzorem:

$$X[k] = \sum_{n=0}^{N-1} x[n] e^{-j \frac{2\pi \cdot n \cdot k}{N}} \quad (4.14)$$

jest przekształceniem, którego rezultatem jest ciąg zespolonych wartości $X[k]$ o długości N , nazywany dyskretnym widmem Fourierskim. Rozdzielczość widma $X[k]$, a więc zdolność do rozróżnienia częstotliwości wynosi f_s/N (f_s – częstotliwość próbkowania sygnału), przy czym zakłada się, że każdy element zespolonego ciągu $X[k]$, nazywany prążkiem widma, jest uśrednioną amplitudą zespoloną składowych harmonicznych sygnału z przedziału $(k - \frac{1}{2}) f_s/N \dots (k + \frac{1}{2}) f_s/N$.



Rys. 16. Prawidłowo dobrana długość okna wycinającego ze spróbkowanego sygnału $x(t)$:

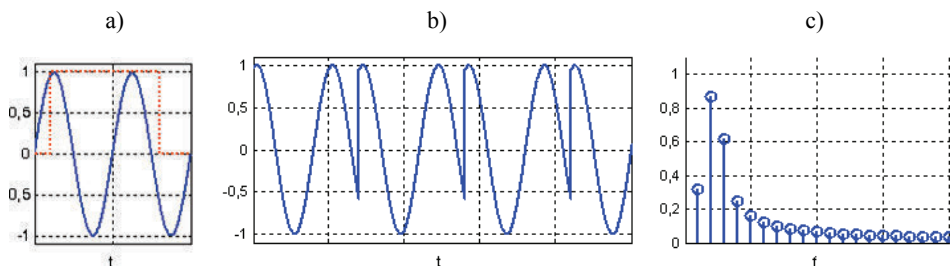
a) ciąg o długości N do obliczeń DFT, b) analizowany sygnał okresowy powstały przez powielenie wyciętego fragmentu, c) moduł dyskretnej transformaty Fouriera sygnału sinusoidalnego

Fig. 16. Correct length of the window cutting from the sampled signal $x(t)$:

a) a the set with N samples for DFT calculation, b) analyzed periodic signal obtained by joining cut part, c) modulus of the discrete Fourier transform of sinusoidal signal

W przypadku obliczania DFT ze spróbkowanych okresowych ciągłych sygnałów harmonicznym, ciąg N próbek poddawany transformacji jest wycinany za pomocą tzw. okna, oznaczonego na rysunku 16a linią przerywaną. Przy właściwie dobranej długości okna DFT będącej wielokrotnością okresu sygnału, powielanie ciągu $x[n]$ odtwarza sygnał okresowy (rys. 16b). Otrzymane widmo zawiera wówczas informacje zgodne z intuicyjnym, technicznym rozumieniem dziedziny częstotliwości – dla sinusoidy będzie to pojedynczy, niezerowy prążek (rys. 16c), którego wartość zespolona niesie informacje o amplitudzie i fazie.

Jeżeli fragment wybrany jest w sposób niezwiązany z okresem badanego sygnału (rys. 17a), algorytm DFT oblicza widmo częstotliwościowe dla sygnału zbudowanego z połączenia nieskończenie wielu tak wyciętych fragmentów, a więc dla sygnału okresowego mającego nieciągłości (rys. 17b). Wyniki DFT (rys. 17c) nie dają wówczas poszukiwanej informacji o amplitudzie zespolonej badanego sygnału sinusoidalnego, gdyż jest to widmo sygnału z rysunku 17b, a nie 16b.



Rys. 17. Nieprawidłowo dobrana długość okna wycinającego z sygnału $x(t)$:

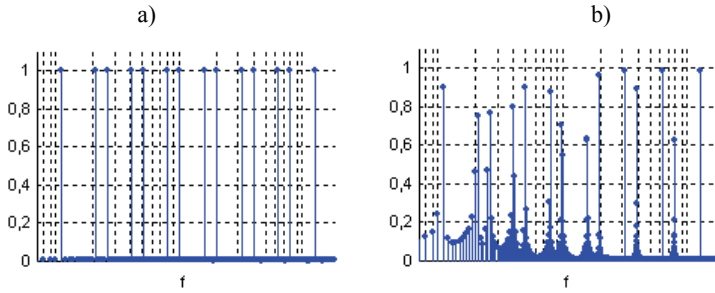
- a) ciąg do obliczeń DFT, b) analizowany sygnał okresowy powstały przez powielenie wyciętego fragmentu, c) moduł dyskretnej transformaty Fouriera sygnału sinusoidalnego

Fig. 17. Non-correct length of the window cutting from the sampled signal $x(t)$:

- a) the set with N samples for DFT calculation, b) analyzed periodic signal obtained by joining cut part, c) modulus of the discrete Fourier transform of sinusoidal signal

Zjawisko to nazywane jest „wyciekaniem” widma (ang. *spectrum leakage*). W widmie pojawiają się składowe niewystępujące w rzeczywistym sygnale, będące efektem „przecieku” energii z faktycznych prążków do innych punktów dyskretnego widma.

W przypadku pobudzenia wieloharmonicznego zjawisko wycieku jest jeszcze bardziej szkodliwe – w transformacji, zamiast kilku niezerowych prążków, których wartość i położenie na osi częstotliwości odpowiadają składowym (rys. 18a), występuje wiele prążków (rys. 18b), w tym o dużych wartościach wynikających z sumowania się wycieków z wielu składowych. Wartości głównych prążków na rysunku 18b nie odpowiadają amplitudom pobudzenia, gdyż ze względu na relację Parsevala sumy kwadratów prążków na rysunku 18a i 18b (odpowiadające energii sygnału) muszą być sobie równe.



Rys. 18. Transformata 2-dekadowego sygnału wieloharmonicznego dla: a) prawidłowo i b) nieprawidłowo dobranej długości DFT

Fig. 18. The transform of the 2-decade multiharmonic signal for: a) correctly and b) non-correctly selected DFT length

Ponadto proporcje między prążkami zmieniają się w zależności od tego, który z fragmentów sygnału wielosinusoidalnego zostanie wycięty oknem i poddany transformacji – postać widma ma więc quasi-przypadkowy charakter. Dlatego dla metody wieloharmonicznej długość N ciągu próbek poddawanego DFT musi być wielokrotnością okresu dyskretnego sygnału wieloharmonicznego:

$$N = lM = l\hat{T}, \quad l \in \mathbb{N} \quad (24)$$

Spełnienie tego warunku dla większości sygnałów wieloharmonicznych jest niemożliwe do zrealizowania ze względów technicznych, gdyż, jak wykazano w rozdziale 4.1, okres dyskretny sygnału wieloharmonicznego może przyjmować wartości aż do (21).

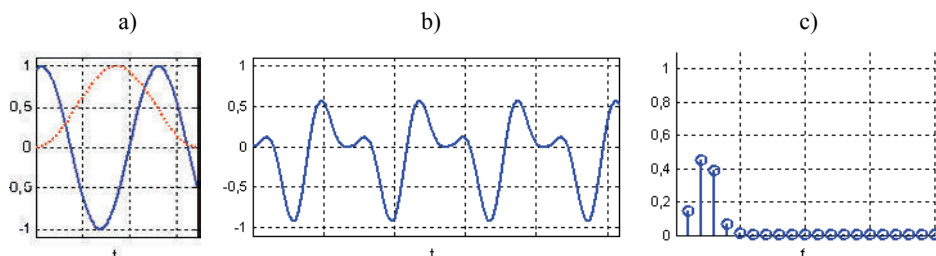
Wyznaczanie impedancji jako ilorazu po kolei obciążonych wyciekami widm napięcia i prądu jest niedopuszczalne ze względu na zwielokrotnianie błędu przez operację dzielenia. Niezbędne byłoby zastosowanie zaawansowanych metod estymacji amplitud zespolonych w widmach prądu i napięcia, co zwiększyłyby znacznie stopień złożoności metody.

W dziedzinach, w których, nie zachowując warunku (24), stosuje się pobudzenie wieloharmoniczne, wykorzystywane jest uśrednianie wyników kilkunastu kolejnych widm DFT lub technika okienkowania sygnału.

Uśrednianie quasi-przypadkowych widm DFT, obliczonych dla różnych fragmentów okresu sygnału wieloharmonicznego, jest czasochłonne i nie przyspiesza pomiarów w stosunku do konwencjonalnej, jednoczęstotliwościowej metody DFT.

Okienkowanie polega na obliczaniu DFT z ciągu $x[n]$ o długości N wycinanego ze spróbkowanego sygnału $x(t)$ za pomocą mnożenia przez tzw. okno $w[n]$. Jest wiele typów okien optymalizowanych pod kątem różnych zastosowań – wydzielanie głównej częstotliwości sygnału, pomiar amplitudy pierwszej harmonicznej itp. Próbkę okna na krańcach przyjmują wartości bliskie zeru, dzięki czemu sygnał okresowy zbud-

wany z wielokrotności $x[n]$ skleja się w sposób łagodniejszy (bez nieciągłości), wartościami bliskimi zeru. Zastosowanie okien – choć zmniejsza wycieki, zwłaszcza do dalszych prążków (rys. 19) – zniekształca obliczane widmo.



Rys. 19. a) okno Hanna wycinające ciąg o długości różnej od okresu sygnału,
 b) analizowany sygnał okresowy powstały przez powielenie wyciętego fragmentu,
 c) moduł dyskretnej transformaty Fouriera sygnału

Fig. 19. a) Hann window cutting the samples set with length different than signal period,
 b) analyzed periodic signal obtained by joining cut part,
 c) modulus of the discrete Fourier transform of signal

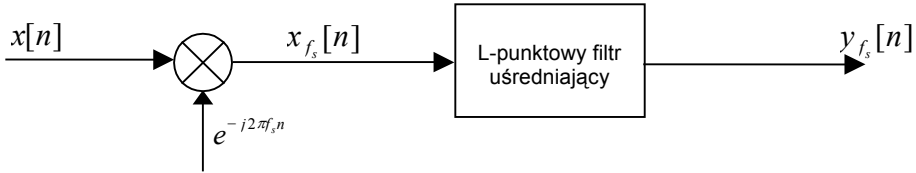
Okienkowanie, przy N niebędącym okresem sygnału, sprawdza się w dziedzinach, w których istotna jest informacja o rozkładzie energii w widmie, gdyż uzyskiwana poprawa dotyczy głównie modułu transformaty, w jakim występuje kilka niezerowych prążków. W przypadku pomiarów impedancji obiektów technicznych informacja o identyfikowanych cechach obiektu jest często ukryta w jego charakterystyce fazowej, tak więc nie zachowanie warunku (24), nawet w przypadku zastosowania okienkowania, prowadzi do błędnego wyznaczenia impedancji.

Podsumowując, zastosowanie DFT do wyznaczania widm prądu i napięcia narzuca na pobudzający sygnał wieloharmoniczny konieczność okresowości w sensie dyskretnym, niezależnie od stosowania techniki okienkowania. Długość ciągu poddawanego DFT musi być wielokrotnością okresu dyskretnego sygnału, co ma trzy konsekwencje. Po pierwsze, czas pomiaru metodą wieloharmoniczną wydłuża się, szczególnie w przypadku niekorzystnego doboru częstotliwości. Po drugie, złożoność obliczeń DFT, a w konsekwencji czas obliczania transformat, proporcjonalny do N^2 , zwiększa się. Po trzecie, algorytm DFT oblicza N punktów widma, z których do obliczenia wartości widma impedancyjnego dla K częstotliwości składowych sygnału pobudzającego istotne jest jedynie K prążków ciągu $X[k]$, tak więc obliczenie pozostałych $N-K$ prążków jest nadmiarowe.

4.3. ZASTOSOWANIE BANKU FILTRÓW CYROWYCH DO WYZNACZANIA WARTOŚCI IMPEDANCJI DLA WYBRANYCH CZĘSTOTLIWOSCI WIDMA

W celu wyeliminowania zaprezentowanych ograniczeń wynikających ze stosowania DFT jako narzędzia analizy sygnałów wieloharmonicznych, uzasadnione jest

opracowanie metod niezależnych od okresu całego sygnału. Zaproponowano wykorzystanie implementowanych w oprogramowaniu banków filtrów cyfrowych. Bank filtrów zbudowany jest z kanałów (filtrów), z których każdy nastrojony jest na określoną częstotliwość. Wartość próbki na wyjściu filtru jest równa wartości pojedynczego prążka widma. Gdy filtry zostaną nastrojone na częstotliwości składowych sygnału, wyznaczają tzw. amplitudy zespolone składowych (zawierające informację o amplitudzie i fazie) w sygnałach pobudzenia i odpowiedzi.



Rys. 20. Pojedynczy kanał banku filtrów wyznaczający składową o częstotliwości f_s

Fig. 20. Filter-bank single channel determining component with frequency f_s

Poszczególne kanały banku filtrów zbudowane są z modulatora i dolnoprzepustowego filtru uśredniającego (rys. 20). Realizują w dziedzinie DSP operację analogiczną do detekcji fazoczułej w systemach analogowych, wykorzystując twierdzenie o modulacji:

$$\begin{aligned} x(t) &\Leftrightarrow X(j2\pi f) \\ x(t) \cdot e^{j2\pi f_s t} &\Leftrightarrow X(j2\pi(f - f_s)) \end{aligned} \quad (25)$$

Przemnożenie sygnału x w modulatorze przesuwa widmo na osi częstotliwości o f_s . Rezultat tej operacji, dla uogólnionej postaci zespolonego dyskretnego sygnału wieloharmonicznego

$$x[n] = X_0 + \sum_{k=1}^N (X_k e^{j\omega_k n} + X_k^* e^{-j\omega_k n}) \quad (26)$$

można przedstawić jako:

$$x_{f_s}[n] = x[n] e^{j2\pi f_s n} = X_0 e^{-j2\pi f_s n} + \sum_{k=1}^N (X_k e^{j2\pi(f_k - f_s)n} + X_k^* e^{-j2\pi(f_k + f_s)n}) \quad (27)$$

Jeżeli w sygnale $x[n]$ występuje składowa o częstotliwości $f_k = f_s$, to po przemnożeniu, odpowiadający jej prążek widma przesunie się do częstotliwości 0 (składowa stała sygnału). Składową stałą sygnału na wyjściu modulatora (27) jest więc wartość X_k , dla $f_k = f_s$, czyli wyznaczana w danym kanale amplituda zespolona składowej f_k . Aby wyodrębnić składową stałą spośród pozostałych czynników wyrażenia (27), należy zastosować cyfrowy filtr dolnoprzepustowy (uśredniający).

Równoważność wyników uzyskanych za pomocą banku filtrów i algorytmu DFT można łatwo uzasadnić, rozważając bank L filtrów, którego kanały są nastrojone na (znormalizowane) częstotliwości równomiernie pokrywające zakres od 0 do 1: $k = 0 \dots$

$L - 1$, $f_k = k/L$, a sygnały modulujące w kanałach mają postać: $e^{-j \frac{2\pi \cdot n \cdot k}{L}}$.

Zakładając blokową pracę filtru uśredniającego (uśrednianie rekordów o długości L), L -ta próbka sygnału na wyjściu k -tego kanału banku filtrów jest opisana wzorem

$$y_k = \frac{1}{L} \sum_{n=0}^{L-1} x[n] e^{-j \frac{2\pi \cdot n \cdot k}{L}}. \quad (28)$$

Łatwo zauważyć, że dla $L = N$ wartość na wyjściu k -tego kanału banku filtrów odpowiada (z dokładnością do wzmocnienia filtru) wartości k -tego prążka N -punktowej transformaty DFT (23).

Udowadnia to, iż poszczególne wartości dyskretnego widma częstotliwościowego można wyznaczać za pomocą banku filtrów.

Wyznaczenie wartości średniej na wyjściu modulatora w kanale banku filtrów (równej amplitudzie zespolonej składowej sygnału wieloharmonicznego) wymaga zastosowania cyfrowego filtru dolnoprzepustowego. Zadanie polega na odcięciu składowych o niezerowych częstotliwościach, co sugerowałoby użycie filtru optymalizowanego pod kątem parametrów w dziedzinie częstotliwości (selektywność). Jednakże, ze względu na główny cel niniejszej pracy – przyspieszanie pomiarów – konieczne jest użycie filtru o szybkiej odpowiedzi jednostkowej i impulsowej [45], obliczającego w przewidywalnym czasie stabilną wartość średnią, a więc filtru o parametrach optymalizowanych w dziedzinie czasu.

Zdecydowano się na zastosowanie filtrów o skończonej odpowiedzi impulsowej (ang. *finite impulse response*, FIR), ze względu na stabilność, osiągi oraz określony czas uzyskania wyniku na wyjściu, równy długości filtru. Działanie cyfrowego filtru FIR o długości M i współczynnikach b_k opisuje równanie różnicowe:

$$y[n] = \sum_{k=0}^{M-1} b_k x[n-k] \quad (29)$$

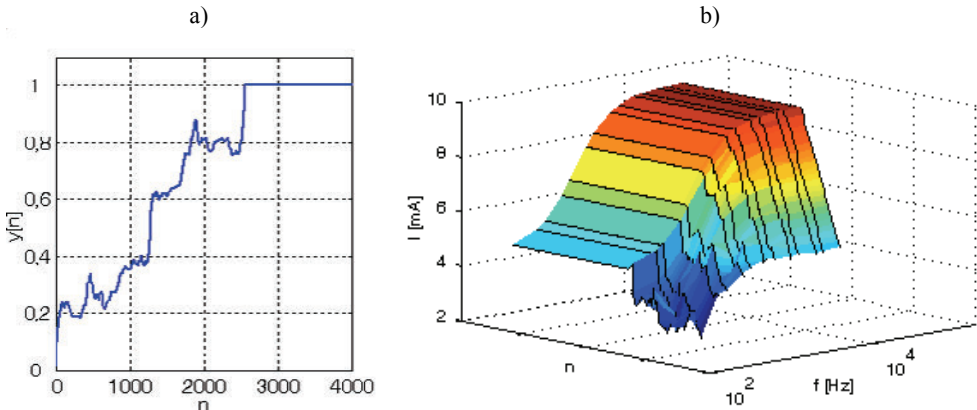
Dla filtru FIR ciąg współczynników jest równy odpowiedzi impulsowej filtru

$$h[k] = \begin{cases} b_k, & k = 0, 1, \dots, N \\ 0, & k \neq 0, 1, \dots, N \end{cases} \quad (30)$$

stąd odpowiedź filtru FIR jest splotem jego odpowiedzi impulsowej i sygnału:

$$y[n] = \sum_{k=0}^{M-1} h[k] x[n-k] = x[n] * h[n] \quad (31)$$

Choć odpowiedź filtru jest obliczana w każdej próbkę, wartości na wyjściu filtru $y[n]$ mają znaczenie fizyczne dopiero, gdy filtr o długości M zostanie „napelniony”. Począwszy od M -tej próbki $y[n]$, kolejne próbki na wyjściu będą reprezentować prawidłowo odfiltrowany ciąg $x[n - M]$, ..., $x[n]$. Zjawisko to zilustrowano na rysunku 21, przedstawiającym sygnał napięciowy oraz przykładowe widmo prądu wyznaczone przez bank filtrów. Wartość sygnału na wyjściu pojedynczego kanału stabilizuje się po upływie M próbek i jest równa składowej DC sygnału na wyjściu modulatora. Odpowiedzi filtrów dla $n < M$ należy uznać za przypadkowe, co widać szczególnie dla składowej o najniższej częstotliwości.



Rys. 21. a) sygnał na wyjściu pojedynczego kanału banku filtrów,
 b) widmo prądowe odtwarzane przez bank filtrów
 Fig. 21. a) output signal of filter-bank single channel,
 b) current spectrum reconstructed by filter-bank

Wadą filtrów FIR jest czasochłonne obliczanie w wyrażeniu (29) M iloczynów dla każdej próbki. Dla analizy sygnałów wieloharmonicznych wymagane są filtry zdolne odseparować składową najbliższą DC, czyli składową o najmniejszej częstotliwości. Długości filtrów $M \geq \hat{T}_1$ będą zatem bardzo duże, a obliczenia w konsekwencji czasochłonne.

Do wyznaczenia składowej stałej, początkowo zastosowano filtr uśredniający MA (ang. *Moving Averager*), z oknem prostokątnym. Jego walorem jest możliwość realizacji w postaci rekursywnej, drastycznie zmniejszająca liczbę i czas operacji arytmetycznych, redukując tym samym największą wadę filtrów FIR. Postać różnicową oraz równanie rekurencyjne filtru MA przedstawiono:

$$y[n] = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} x[n-k] \Leftrightarrow y[n] = \frac{1}{M} x[n] - \frac{1}{M} x[n-M-1] + y[n-1] \quad (32)$$

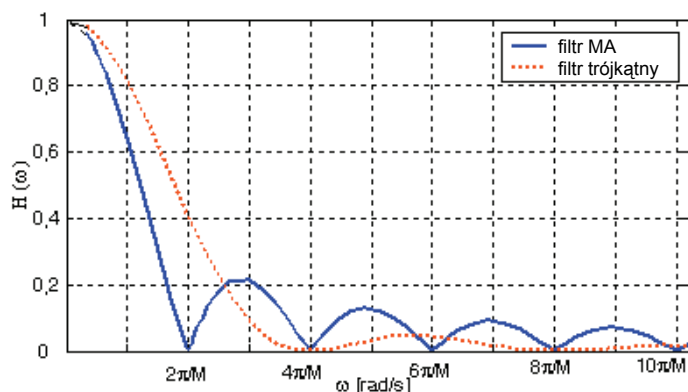
Badania wstępne [33] wykazały, że filtr uśredniający typu MA sprawdza się w przypadku, gdy jego długość jest okresem sygnału wieloharmonicznego $M = \hat{T}$. Składowa stała jest wówczas obliczana precyzyjnie, gdyż w długości filtra uśredniana jest całkowita liczba okresów każdej ze składowych.

Aby uzyskać skrócenie czasu pomiaru widma sygnałów, dla których okres dyskretny $\hat{T} \gg \hat{T}_1$, długość filtra M należy ustalić jako wielokrotność okresu \hat{T}_1 składowej o najmniejszej częstotliwości, $M = l\hat{T}_1$, $l \in \mathbb{N}$. W takich warunkach filtr MA okazał się zbyt mało selektywny, czego rezultatem były fluktuacje obliczanej wartości $y[n]$. Przeprowadzone eksperymenty [35] wykazały, że lepsze rezultaty można uzyskać, wykorzystując filtr z oknem trójkątnym [51].

Porównując charakterystykę częstotliwościową filtra MA i filtra z oknem trójkątnym:

$$H_{MA}(j\omega) = \sin\left(\frac{\omega M}{2}\right) / \left(\frac{\omega M}{2}\right) \quad H_T(j\omega) = \sin^2\left(\frac{\omega M}{4}\right) / \left(\frac{\omega M}{4}\right) \quad (33)$$

widać (rys. 22), że, choć główny listek w charakterystyce filtra z oknem trójkątnym jest szerszy niż filtra MA, to tłumienie w paśmie zaporowym jest znacznie lepsze.

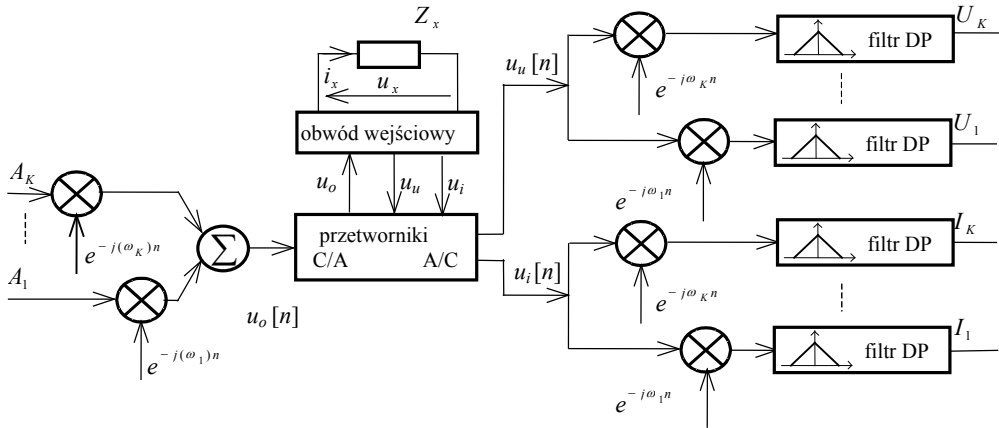


Rys. 22. Charakterystyka częstotliwościowa filtra MA i filtra z oknem trójkątnym
Fig. 22. Frequency characteristic of the MA filter and triangle-window filter

Filtry z oknem trójkątnym, mimo iż są filrami FIR, można również realizować w efektywny, rekurencyjny sposób. Trójkątna odpowiedź impulsowa takiego filtra H_T o długości M jest splotem dwóch prostokątnych odpowiedzi impulsowych filtra MA o długościach $M/2$: $h_T = h_{MA} * h_{MA}$. Splot odpowiedzi impulsowych w dziedzinie czasu odpowiada kaskadowemu połączeniu dwóch subfiltrów. Filtr o trójkątnej odpowiedzi impulsowej długości $2M$ można więc efektywnie zrealizować, filtrując sygnał $x[n]$ dwukrotnie za pomocą rekurencyjnego filtra MA (31) o długości M .

Na podstawie dotychczasowych rozważań można zaproponować koncepcję wydobycia widma impedancyjnego z wieloharmonicznych sygnałów pobudzenia i odpowiedzi obiektu za pomocą banku filtrów (rys. 23).

Konwencjonalne metody syntezy sygnałów okresowych o projektowanych kształtach (np. sygnałów wieloharmonicznych) polegały na powtarzaniu zapisanego w pamięci generatora jednego okresu sygnału.



Rys. 23. Koncepcja metody wyznaczania widma za pomocą banku filtrów
Fig. 23. Idea of the spectrum determination method using filter-bank

Przeprowadzona analiza sygnałów wieloharmonicznych o rozpiętości kilku dekad wykazała, że długość okresu (liczba próbek) może przyjmować wartości nierealizowalne technicznie uniemożliwiające generację takich sygnałów konwencjonalnymi metodami. Dlatego też na rysunku 23 zaproponowano wykorzystanie iteracyjnej metody syntezy sygnału wieloharmonicznego, niezależnej od jego okresu. Wartość każdej z próbek sygnału pobudzającego $u_0[n]$ jest obliczana na bieżąco dla każdej próbki n jako suma K składowych, z których każda jest wynikiem mnożenia zadanej amplitudy i jednostkowego sygnału harmonicznego o określonej częstotliwości.

Środkowy blok rysunku pełni funkcje analogiczne jak na rysunku 12: synteze analogowego sygnału pobudzającego oraz wydzielenie i próbkowanie sygnałów proporcjonalnych do napięcia i prądu na zaciskach mierzonej impedancji Z_x .

Następnie sygnały te są analizowane za pomocą dwóch identycznych banków filtrów. Każdy z banków złożony jest z K filtrów obliczających wartości widm odpowiednio napięcia i prądu dla K częstotliwości składowych sygnału pobudzającego. Obliczone za pomocą banków filtrów amplitudy oznaczane są odpowiednio U_1, \dots, U_K dla banku analizującego sygnał napięciowy oraz I_1, \dots, I_K dla banku analizującego sygnał prądowy.

Każdy kanał banku filtrów zbudowany jest z modulatora i filtru dolnoprzepustowego. Modulatory k -tych kanałów w obu bankach oraz syntezer k -tej składowej sygnału wieloharmonicznego wykorzystują te same jednostkowe sygnały harmoniczne, które można dla uproszczenia i przyspieszenia obliczeń przechowywać w postaci tablic.

Długość i kształt odpowiedzi impulsowej zastosowanych filtrów dolnoprzepustowych zależy od sygnału wieloharmonicznego. Badano rozwiązanie z jednakową długością filtrów we wszystkich kanałach, związaną z koniecznością odfiltrowania składowej o najmniejszej częstotliwości.

Iloraz odpowiadających sobie wyjść obu banków tworzy wektor $\{\mathbf{Z}_k\}$ dyskretnych wartości zespolonego widma impedancji dla częstotliwości sygnału pobudzającego.

Metodę zweryfikowano symulacyjnie w środowisku Matlab na przykładzie pomiaru dwudekadowego widma impedancji modelu Randlesa w przedziale 40 Hz–5 kHz [32]. Celem badań było określenie wpływu sygnału i typu okna filtru na właściwości metrologiczne metody, a zwłaszcza na jej dokładność.

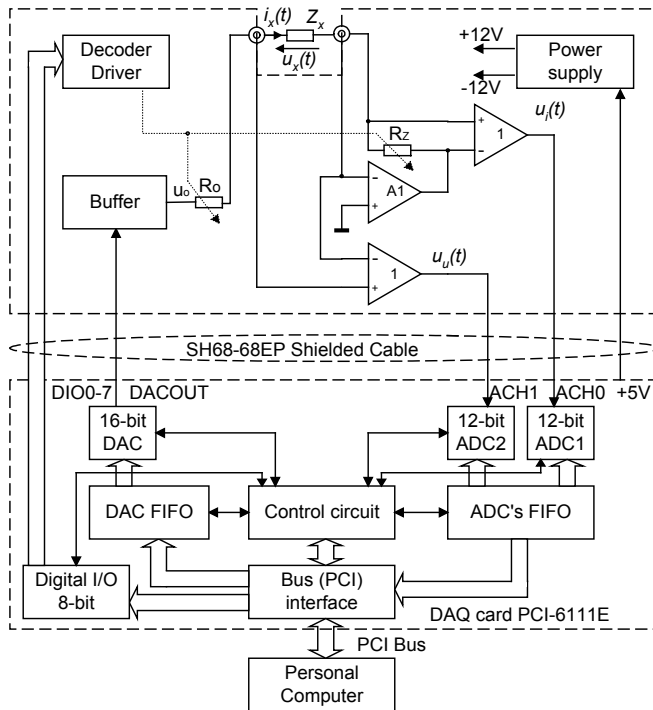
Istotnym wnioskiem badań symulacyjnych jest stwierdzenie, że w metodzie wieloharmonicznej filtr z oknem trójkątnym jest zalecany w stosowaniu arbitralnych rozkładów częstotliwości składowych, co jest częstym przypadkiem w praktyce. Symulowane eksperymenty wykazały potencjalną możliwość skrócenia czasu pomiaru widma o około 25% w stosunku do jednoczęstotliwościowej metody krok po kroku. Zysk czasowy nie jest duży dla wysokich zakresów częstotliwości. Jednak dla zakresów niskoczęstotliwościowych, poniżej 1 Hz, zysk czasowy może być znaczący, rzędu godzin.

5. METODA SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ Z POBUDZENIEM IMPULSOWYM

W celu znaczącego skrócenia tradycyjnej spektroskopii impedancyjnej, realizowanej przez pomiar impedancji na kolejno wybranych częstotliwościach sygnału harmonicznego, zastosowano pobudzenie pojedynczym impulsem prostokątnym [16, 19]. Pomiar odpowiedzi na pobudzenie impedancji mierzonej Z_x sprowadza się do spróbkowania i skwantowania za pomocą przetworników a/c sygnałów proporcjonalnych do napięcia i prądu płynącego przez Z_x . System pomiarowy do weryfikacji przedstawionej koncepcji pokazano na rysunku 24. Składa się on z komputera z kartą pomiarowo-sterującą (DAQ) oraz obwodu wejściowego z dołączonym obiektem pomiarowym Z_x .

Sygnał pobudzenia mierzonej Z_x jest wytwarzany za pomocą przetwornika c/a znajdującego się na DAQ. W celu ograniczenia maksymalnej wartości prądu płynącego przez obiekt mierzony zastosowano programowany rezystor R_o na wyjściu buforu będącego źródłem napięcia pobudzenia $u_o(t)$. Prąd $i_x(t)$ jest przetwarzany na napięcie $u_i(t)$ w przetworniku prąd–napięcie zrealizowanym na wzmacniaczu A_1 . Zmiana zakresu przetwarzanego prądu jest realizowana za pomocą programowanego rezystora R_z .

Ułatwia on dopasowanie sygnału $u_i(t)$ do zakresu pomiarowego przetwornika ADC1 znajdującego się na karcie DAQ. Wygenerowany sygnał pobudzenia $u_o(t)$ nie jest idealnym impulsem prostokątnym, dodatkowo ulega zniekształceniu przez pojemności pasozytne występujące równolegle do rezystora R_o , dlatego w systemie zastosowano wzmacniacz pomiarowy rzeczywistego napięcia $u_x(t)$ występującego na Z_x . Jego sygnał wyjściowy $u_u(t)$ jest kwantowany przez przetwornik ADC2.



Rys. 24. Schemat blokowy systemu pomiarowego szybkiej spektroskopii impedancyjnej z pobudzeniem impulsem prostokątnym

Fig. 24. Block diagram of the measurement system for fast impedance spectroscopy method using square pulse excitation

W odpowiedzi prądowej $u_i(t)$ i napięciowej $u_u(t)$ zawarte są informacje o impedancji badanego obiektu w funkcji częstotliwości. Ujawnienie tych zależności jest możliwe dzięki zastosowaniu transformaty Fouriera, po aproksymacji odpowiedzi czasowych funkcjami liniowymi i obliczeniu transformaty ze wzoru:

$$U_k(j\omega) = \int_0^{\infty} u_k(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (34)$$

gdzie $k = i$ lub u .

Do wyznaczenia transformaty Fouriera konieczne jest próbkowanie napięć $u_i(t)$ i $u_u(t)$ z równym krokiem. Zakładając maksymalny czas trwania pomiaru 100 s i częstotliwość próbkowania 10 kHz, wymagałoby to w tej sytuacji zebrania 1 00 000 próbek każdego sygnału. Wyznaczenie transformaty z takiej ilości danych trwałoby nawet kilkadziesiąt minut. Dlatego w prezentowanym rozwiązaniu wprowadzono podział czasu pomiaru na przedziały, w których próbkowanie odbywa się z różną częstotliwością. Przewidziano 6 odcinków czasu ograniczonych od góry następującymi wartościami: 0,01 s, 0,1 s, 1 s, 10 s, 100 s, 1000 s, ze stałą liczbą próbek 1000 w każdym przedziale. Stąd dla przyjętych warunków maksymalna liczba próbek zebranych w czasie pomiaru wynosi $N = 6000$. W tej sytuacji transformata może być obliczona z definicji, to oznacza, że zależność (34) przyjmuje postać:

$$U_k(j\omega) \approx \sum_{n=1}^{N-1} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \tilde{u}_k(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (35)$$

gdzie $\tilde{u}_i(t)$ i $\tilde{u}_u(t)$ są aproksymacjami liniowymi poszczególnych odcinków odpowiedzi sygnału prądowego i napięciowego.

Po podstawieniu aproksymacji i obliczeniu całek otrzymujemy:

$$\operatorname{Re}U_k(\omega) \approx \sum_{n=1}^{N-1} \left[\frac{1}{\omega} (u_k(t_{n+1}) \sin \omega t_{n+1} - u_k(t_n) \sin \omega t_n) - \frac{u_k(t_{n+1}) - u_k(t_n)}{t_{n+1} - t_n} \cdot \frac{\cos \omega t_{n+1} - \cos \omega t_n}{\omega^2} \right] \quad (36)$$

$$\operatorname{Im}U_k(\omega) \approx \sum_{n=1}^{N-1} \left[-\frac{1}{\omega} (u_k(t_{n+1}) \cos \omega t_{n+1} - u_k(t_n) \cos \omega t_n) + \frac{u_k(t_{n+1}) - u_k(t_n)}{t_{n+1} - t_n} \cdot \frac{\sin \omega t_{n+1} - \sin \omega t_n}{\omega^2} \right] \quad (37)$$

Wyznaczając z (36) i (37) widma sygnałów proporcjonalnych do napięcia i prądu na obiekcie mierzonym, obliczono na podstawie definicji impedancji widmo impedancji z

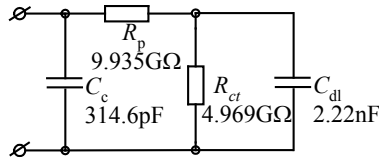
$$Z(\omega) = \frac{\operatorname{Re}U_u(\omega) + j \operatorname{Im}U_u(\omega)}{\operatorname{Re}U_i(\omega) + j \operatorname{Im}U_i(\omega)} R_z \quad (38)$$

5.1. SYMULACYJNE BADANIA METODY

Opracowana metoda szybkiej spektroskopii jest przeznaczona, jak wspomniano we wstępie, dla obiektów wysokoimpedancyjnych, w szczególności dla powłok antykorozyjnych, dlatego do badań symulacyjnych i weryfikacji praktycznej metody wykorzy-

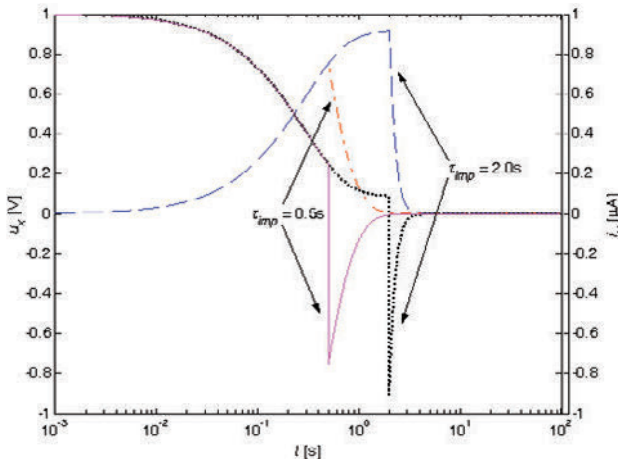
stano czteroelementowy dwójnik RC pokazany na rysunku 25. Konfiguracja oraz wartości elementów są typowym przykładem układu zastępczego impedancji grubo-warstwowej powłoki antykorozyjnej w początkowym okresie powstawania korozji podpowłokowej.

Symulacje przeprowadzono, wykorzystując środowisko Matlab, w celu porównania wyznaczonego i rzeczywistego widma impedancyjnego dla różnych parametrów sygnału pobudzenia i warunków procesu próbkowania sygnałów odpowiedzi.



Rys. 25. Schemat ideowy obiektu badanego
Fig. 25. Schematic diagram of tested object

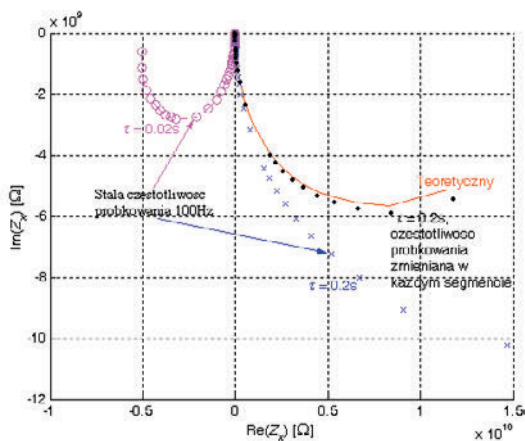
Na rysunku 26 pokazano przebiegi sygnałów $u_i(t)$ i $u_u(t)$ dla pobudzenia dwójnika RC sygnałem prostokątnym o amplitudzie 1 V i czasie trwania 0,5 s i 2 s (przyjęte czasy wynikają z oszacowania stałej czasowej obiektu na poziomie 1 s). Dla krótszego impulsu napięcie $u_u(t)$ na mierzonym dwójniku Z_x nie osiąga wartości maksymalnej wynikającej z dzielnika, który tworzy rezystor $R_o = 1 \text{ G}\Omega$ z maksymalną wartością modułu $|Z_x| = 15 \text{ G}\Omega$. Rezystor R_o ograniczył prąd płynący przez Z_x do 1 nA, dlatego zastosowano rezystor zakresowy w przetworniku prąd–napięcie $R_z = 1 \text{ G}\Omega$, który dopasował napięcia $u_i(t)$ do zakresu pracy przetwornika a/c.



Rys. 26. Sygnały prądu i napięcia na badanym dwójniku rc
Fig. 26. Current and voltage signals of the tested two-terminal RC network

Dla ustalonych wartości rezystorów R_o i R_z , korzystając z zależności (36)–(38), analizowano kształt widma impedancyjnego badanego dwójnika RC w zależności od czasu trwania impulsu prostokątnego τ_{imp} i częstotliwości próbkowania, przy stałym czasie akwizycji 100 s. Wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 27, gdzie pokazano widma impedancyjne na wykresie Nyquista dla częstotliwości z przedziału 0,01 Hz–1 kHz. Na rysunku pokazano również linią ciągłą impedancję badanego dwójnika wyznaczoną teoretycznie na podstawie wartości wzorcowych elementów RC (rys. 25).

Analizując wykresy, można stwierdzić, że widma uzyskane z pomiarów ze stałą częstotliwością próbkowania (100 Hz) zdecydowanie odbiegają od charakterystyki teoretycznej. Znacznie lepsze rezultaty osiągnięto (widmo najbliższe teoretycznemu) w przypadku próbkowania ze zmienną częstotliwością. Z tego powodu w następnych symulacjach zastosowano częstotliwość próbkowania zmieniającą się dekadowo w poszczególnych odcinkach akwizycji próbek.



Rys. 27. Widma impedancyjne na wykresie Nyquista
Fig. 27. Impedance spectra in the Nyquist plot

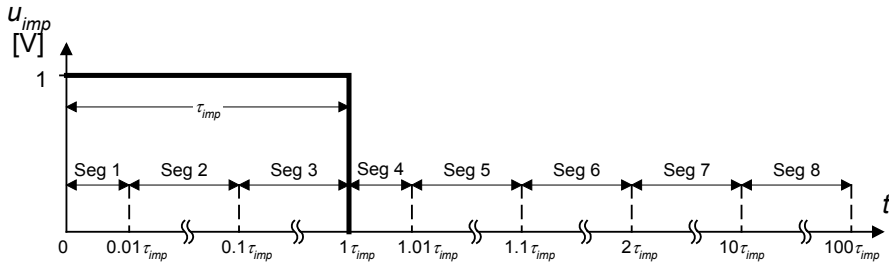
Przeprowadzone badania spowodowały także, że zmodyfikowano dobór czasu trwania przedziałów, w których odbywa się próbkowanie sygnałów $u_i(t)$ i $u_u(t)$ ze wzrastającą dekadowo częstotliwością (rys. 28). Czas akwizycji podzielono na 8 przedziałów, których granice są uzależnione od czasu trwania impulsu. W czasie trwania impulsu τ_{imp} (o górnych częstotliwościach granicznych $0,01 \tau_{imp}$, $0,1 \tau_{imp}$ i τ_{imp}) przyjęto trzy przedziały oraz powtórzono je po zakończeniu impulsu. Ponadto dodano dwa przedziały (7 i 8) o wartościach granicznych $10 \tau_{imp}$ i $100 \tau_{imp}$, które wprowadzono w celu poszerzenia widma mierzonej impedancji w zakresie niskich częstotliwości. W każdym z ośmiu przedziałów zbieranych jest po 1000 próbek, dlatego łączna liczba próbek zebranych w czasie akwizycji wynosi 8000.

Ponieważ próbkowanie sygnałów $u_i(t)$ i $u_u(t)$ nie jest realizowane ze stałym krokiem, dlatego transformacja ich do dziedziny częstotliwości nie może być zrealizowana za pomocą DFT, lecz obliczana jest z definicji. Czas akwizycji $T_{acq} = 100t_{imp}$ (np. dla $\tau_{imp} = 2,5$ s; $T_{acq} = 250$ s) decyduje o minimalnej (dolnej) częstotliwości widma, którą można wyznaczyć z zarejestrowanych próbek ($f_{low} = 4$ mHz):

$$f_{low} = 1/T_{acq} \quad (39)$$

Dodatkowo określa gęstość prążków w widmie Δf . (W przykładowym widmie prążki są położone w odstępach $\Delta f = 4$ mHz):

$$\Delta f = 1/T_{acq} \quad (40)$$



Rys. 28. Segmenty czasowe procesu próbkowania sygnałów odpowiedzi przy pobudzeniu obiektu impulsem prostokątnym w zmodyfikowanej propozycji metody

Fig. 28. Time segments of the sampling process of response signals when the object is excited with square pulse in the modified proposed method

Górna granica otrzymanego widma wynika z maksymalnej częstotliwości próbkowania f_{smax} , którą określa długość najkrótszego przedziału ($0,01 \tau_{imp}$) (dla $\tau_{imp} = 2,5$ s wynosi 25 ms) oraz liczba próbek w każdym z przedziałów (w tym również w najkrótszym wynosi 1000) na podstawie następującej zależności:

$$f_{smax} = 1000/(0,01 \tau_{imp}) \quad (41)$$

(w przykładzie $f_{smax} = 40$ kHz). Oznacza to, że maksymalna częstotliwość f_{high} w wyznaczanym widmie będzie równa połowie maksymalnej częstotliwości próbkowania:

$$f_{high} = 1/2 \cdot f_{smax} \quad (42)$$

a liczba prążków w widmie K :

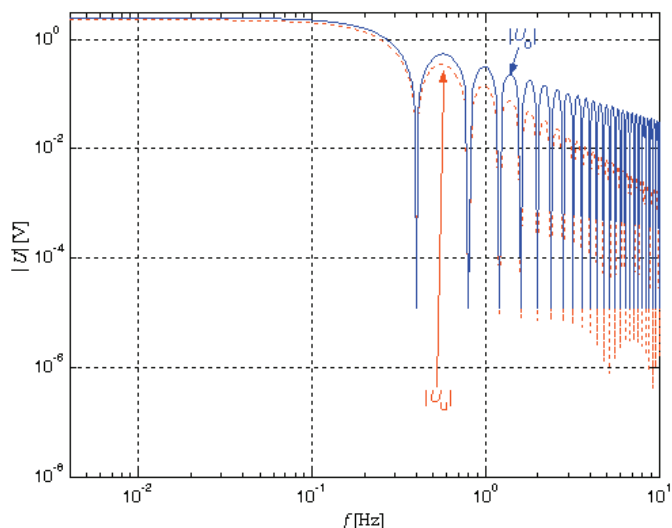
$$K = f_{high}/f_{low} \quad (43)$$

w przedstawionym przykładzie $K = 5$ milionów.

5.2. OGRANICZENIA METODY WYZNACZANIA WIDMA IMPEDANCJI

W celu pokazania ograniczeń w wyznaczaniu widma impedancji, przeprowadzono kolejne badania symulacyjne metody dla czteroelementowego dwójnika RC (rys. 25).

Wyznaczone moduły widma: $|U_i|$ i $|U_u|$ sygnałów $u_i(t)$ i $u_u(t)$ są opisane funkcją typu $\sin(x)/x$, gdzie $x = \pi k \tau_{\text{imp}}/T_{\text{acq}}$ (k – numer prążka). Przykładowe moduły widma impulsu prostokątnego $u_o(t) \rightarrow |U_o|$ ($\tau_{\text{imp}} = 2,5\text{s}$) oraz napięciowej odpowiedzi $|U_u|$ na mierzonej Z_x pokazano na rysunku 29. Symulacje przeprowadzono dla rezystora zakresowego $R_z = 1 \text{ G}\Omega$ ($R_o = 100 \text{ M}\Omega$) oraz założono wykorzystanie idealnych przetworników a/c.



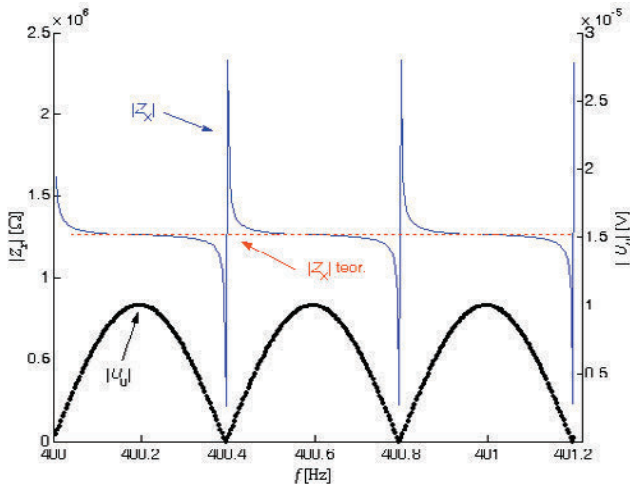
Rys. 29. Widma modułów sygnału: pobudzenia $|U_o|$ i odpowiedzi napięciowej $|U_u|$ na Z_x
 Fig. 29. Modulus spectra of signals: excitation $|U_o|$ and voltage response $|U_u|$ on Z_x

Widma osiągają wartości minimalne (teoretycznie o wartości 0) w punktach, gdzie argument funkcji $\sin()$ osiąga wartość $m \pi$, gdzie $m = 0, 1, 2 \dots$ czyli $m \cdot \pi = \pi k t_{\text{imp}}/T_{\text{acq}}$, tzn. dla prążków o numerach spełniających równość:

$$k = m T_{\text{acq}}/t_{\text{imp}} \quad (44)$$

dla rozważanego przykładu co setny prążek.

Ponieważ funkcja opisująca widmo osiąga w podanych punktach wartości minimalne, prowadzi to w procedurze wyznaczania impedancji (dzielenie wartości prążka napięcia przez wartość prążka prądu) do bardzo dużych rozrzutów wartości modułu impedancji (rys. 30), które prowadzą do błędów (w omawianym zakresie częstotliwości) o wartości maksymalnej dochodzącej do kilkudziesięciu procent.



Rys. 30. Ilustracja wpływu minimów widma modułów sygnałów $|U_u|$ i $|U_i|$ na rozrzuty wartości modułu widma impedancji

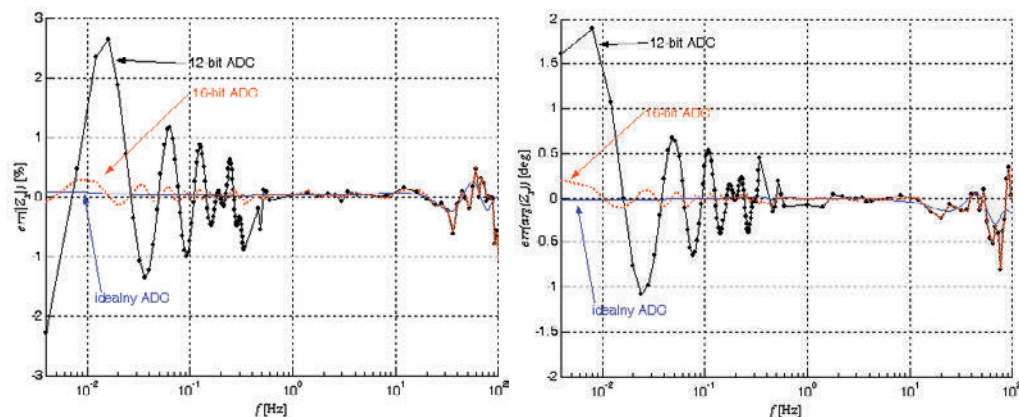
Fig. 30. Illustration of the influence of minima of spectra of modulus of signals $|U_u|$ and $|U_i|$ on deviation of values of spectrum of impedance modulus in relation to theoretical value

Z tego względu zdecydowano się na omijanie prążków w pobliżu minimów funkcji $\sin(x)/x$ i ograniczono się do wyznaczania wartości impedancji tylko dla częstotliwości, gdy funkcja osiąga maksima lokalne (w połowie odległości pomiędzy minimami), czyli dla prążków $k = (m + 0,5) \cdot T_{\text{acq}}/t_{\text{imp}}$ (150, 250, 350 ...). Ogranicza to liczbę częstotliwości, dla których wyznaczane jest widmo, zwłaszcza dla wyższych częstotliwości (w przykładzie, zamiast 5000 000, mamy do dyspozycji 50 000), co i tak stanowi wartość dużo przewyższającą liczbę punktów niezbędnych do odwzorowania widma (potrzeba kilkadziesiąt).

Zastosowana metoda wyboru częstotliwości zdecydowanie zmniejszyła błąd wyznaczania widma impedancji w zakresie do 10 Hz. Natomiast dla częstotliwości wyższych dokładność jest niewystarczająca, ponieważ pojemność powłoki C tworzy z rezystorem ograniczającym prąd R_o dzielnik napięcia, tłumiący ze wzrostem częstotliwości amplitudy prążków widma sygnału napięciowego $|U_2|$ (rys. 29). Dlatego dla częstotliwości z przedziału od 10 Hz do 1 MHz widmo impedancji wyznaczane jest metodą spektroskopii impedancyjnej po kolei, z pobudzeniem przebiegiem sinusoidalnym. Wykorzystując DFT do wyznaczania składowych ortogonalnych sygnałów pomiarowych [18, 23], czas pomiaru impedancji w tym zakresie częstotliwości dla każdego punktu wynosi 10–100 ms i jest w pełni akceptowalny.

Koncepcja pobudzania obiektu pomiaru kolejno sygnałami harmonicznymi, a następnie impulsem prostokątnym, w celu uzyskania widma impedancji w szerokim przedziale częstotliwości (1 mHz–1 MHz), wymaga zastosowania szybkich przetworników a/c (max. czas konwersji 100 ns) do próbkowania sygnałów harmonicznych

i odpowiedzi w dziedzinie czasu. Dlatego w kolejnym etapie badań symulacyjnych zastosowano 12- i 16-bitowe bipolarne przetworniki a/c, w celu oceny błędu wyznaczania impedancji.



Rys. 31. Błąd modułu i argumentu impedancji w przypadku zastosowania do próbkowania 12- lub 16-bitowych przetworników a/c

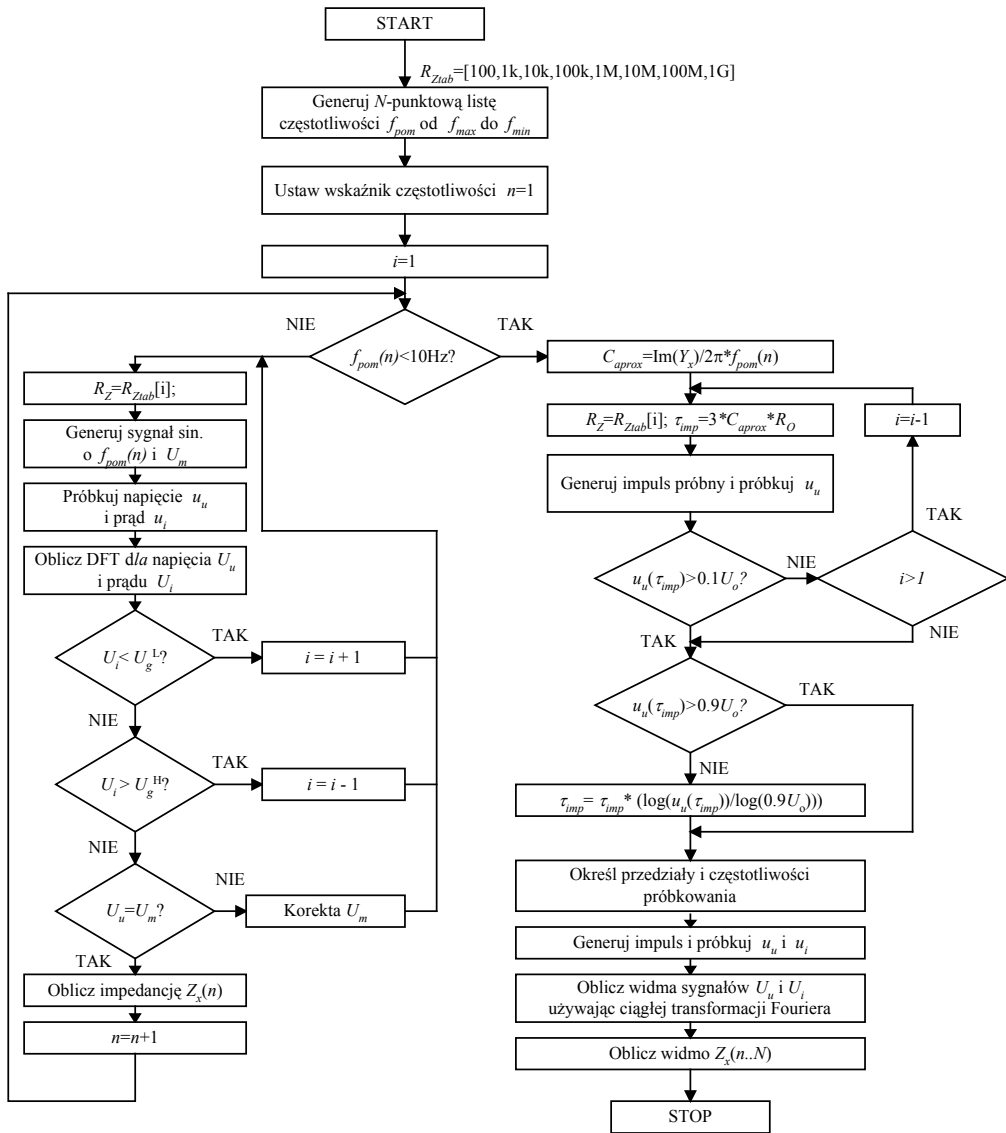
Fig. 31. Error of modulus and argument of impedance in case of the use of 12- or 16-bit ADC

Z analizy rysunku 31 wynika, że korzystniej byłoby zastosować przetworniki 16-bitowe. Jednakże biorąc pod uwagę konieczność spełnienia wymagania krótkiego czasu konwersji (<100 ns), w systemie zastosowano kartę DAQ z 12-bitowymi przetwornikami a/c.

5.2. ALGORYTM PROCESU POMIAROWEGO

W zrealizowanym systemie (rys. 24) opracowano i zaimplementowano algorytm procesu pomiarowego (rys. 32). Proces pomiarowy rozpoczyna się po zapisaniu zestawu zadanych punktów pomiarowych uporządkowanych od częstotliwości najwyższej do najniższej. Składa się z dwóch zasadniczych części wynikających z zastosowania różnych metod wyznaczania widma impedancji dla częstotliwości pomiarowych wysokich (od 1 MHz do 10 Hz) i niskich (poniżej 10 Hz).

W zakresie częstotliwości wysokich do pobudzenia obiektu mierzonego generowany jest przebieg sinusoidalny. Na podstawie zebranych dwóch ciągów próbek napięć u_i i u_u , wykorzystując transformatę DFT, wyznaczane są składowe ortogonalne sygnałów pomiarowych. W pierwszym etapie algorytmu dobiera się odpowiedni zakres pomiarowy. W tym celu programuje się zadaną amplitudę i częstotliwość sygnału pomiarowego i zwiększa się (lub zmniejsza się) wartość rezystora zakresowego R_z , tak aby sygnał u_i mieścił się w założonych granicach (U_g^L , U_g^H) wynikających z zakresu pracy przetworników a/c.



Rys. 32. Algorytm procesu pomiarowego
 Fig. 32. Measurement process algorithm

W drugim etapie następuje korekta wartości amplitudy ustalonej ogólnie w pierwszym etapie. Dokonywany jest jej pomiar i po obliczeniach uwzględniających powstały dzielnik napięcia, przeprowadza się ewentualną korektę amplitudy. W ostatnim etapie następuje obliczenie części rzeczywistej i urojonej impedancji na częstotliwości pomiarowej $f_{pom}(n)$. Przedstawiony proces zostaje powtórzony dla ko-

lejnej częstotliwości ($n + 1$) z zestawu zadanych częstotliwości pomiarowych. Ostatni cykl pomiarowy w zakresie częstotliwości wysokich wystąpi dla częstotliwości pomiarowej 10 Hz.

W celu wyznaczenia widma impedancji w zakresie niskich częstotliwości (poniżej 10 Hz) do pobudzenia obiektu wykorzystywany jest impuls prostokątny. Algorytm procesu pomiarowego obejmuje automatyczny wybór zakresu pomiarowego, generację impulsu pobudzenia o optymalnym czasie trwania i do niego dostosowaną, w poszczególnych przedziałach czasu, częstotliwość próbkowania. Jest on realizowany w trzech etapach.

W pierwszym kroku drugiej części algorytmu wybierany jest rezystor zakresowy R_z (a także współbieżnie R_o), poczynając od ostatniej wartości R_z wybranej w pomiarze impedancji na częstotliwości 10 Hz. Dla rezystora zakresowego, powodującego spełnienie warunku $u_u(\tau_{imp}) > 0,1 U_o$, kończy się pierwszy etap. Przy czym czas trwania impulsu τ_{imp} wyznacza się na podstawie stałej czasowej, określonej rezystancją R_o i pojemnością C_{approx} obliczoną ze zmierzonej impedancji obiektu na częstotliwości 10 Hz. W kroku drugim szerokość impulsu jest zwiększana tak, aby napięcie na mierzonym obiekcie narosło do 0,9 wartości amplitudy impulsu pobudzenia. W trzecim kroku na podstawie wyznaczonego czasu trwania impulsu pobudzenia obliczane są granice segmentów czasowych pokazanych na rysunku 28.

W ostatnim etapie algorytmu procesu wyznaczenia widma impedancji w dolnym zakresie częstotliwości następuje generacja impulsu prostokątnego oraz próbkowanie napięć u_i i u_u , które umożliwiają obliczenie widma sygnałów za pomocą ciągłej transformacji Fouriera. Umożliwiają one, na podstawie definicji impedancji, wyznaczenie widma impedancji w zakresie niskich częstotliwości.

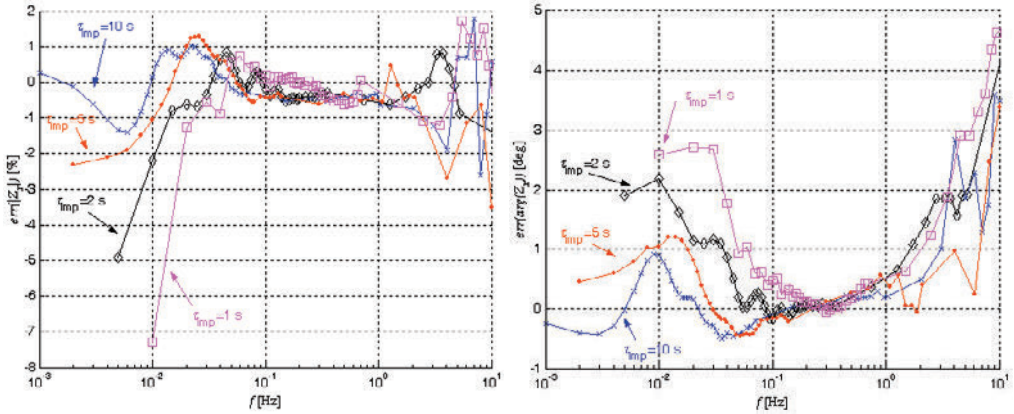
5.3. BADANIA PRAKTYCZNE METODY

Przeprowadzono weryfikację doświadczalną metody, wykorzystując do tego celu dwójnik o konfiguracji pokazanej na rysunku 25 o parametrach: $C_c = 314,6$ pF, $R_p = 9,935$ G Ω , $C_{dl} = 2,22$ nF, $R_{ct} = 4,969$ G Ω . Badania objęły jedynie niskoczęstotliwościowy zakres widma. Dokonano serii 10 pomiarów sygnałów u_i i u_u dla pobudzenia impulsem prostokątnym o amplitudzie 1 V i czasie trwania $\tau_{imp} = 1$ s, 2 s, 5 s i 10 s.

Wykresy pokazują, że od długości impulsu pobudzającego zależy najniższa częstotliwość w wyznaczonym widmie impedancji oraz błąd pomiaru modułu i argumentu impedancji w dolnym zakresie widma. Dla testowanego dwójnika optymalna długość impulsu $\tau_{imp} = 10$ s umożliwia uzyskanie widma w przedziale od 1 mHz do 1 Hz z błędem względnym modułu nieprzekraczającym $(+1,0 \div -1,5)\%$ i bezwzględnym argumentu $(+1,0 \div -0,5)^\circ$.

Porównując przedstawione wykresy uzyskane z pomiarów z wynikami otrzymanymi z symulacji (na rys. 31), można zauważyć znaczny wzrost błędów dla częstotliwości powyżej 1 Hz. Oznacza to, że zastosowana metoda wyboru częstotliwości wy-

znaczenia widma impedancji w zakresie powyżej 1 Hz w rzeczywistych warunkach jest dużo mniej skuteczna w stosunku do symulacji. Jak wiadomo, na podstawie wyznaczonego widma impedancji są identyfikowane parametry elementów układu zastępczego impedancji obiektu mierzonego, dlatego dla pełnej oceny przedstawionej metody przeprowadzono identyfikację elementów RC dwójnika.



Rys. 33. Błąd modułu i argumentu impedancji badanego dwójnika RC

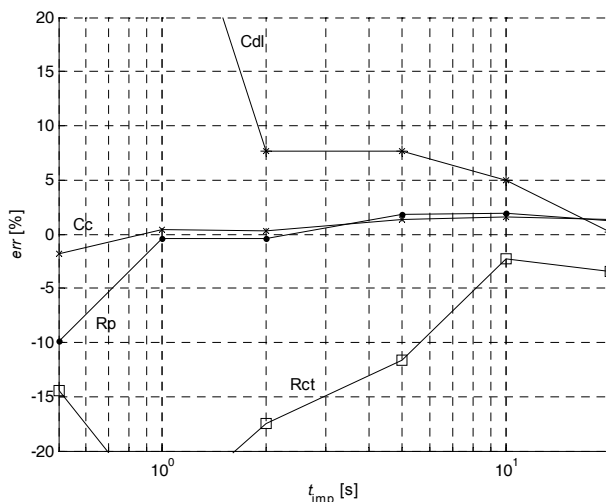
Fig. 33. Error of modulus and argument of impedance of the tested RC two-terminal network

Do identyfikacji parametrów elementów skorzystano z programu komputerowego LEVM [30], który iteracyjną metodą CNLS znajduje funkcję opisującą dwójnik RC o znanej strukturze, dopasowaną do widma impedancyjnego obliczonego z zależności (36)–(38). Wyznaczono błędy względne identyfikowanych 4 elementów w zależności od czasu trwania impulsu prostokątnego przy próbkowaniu przetwornikiem a/c o 12-bitowej rozdzielczości (rys. 34).

Wykresy potwierdziły istotny wpływ długości impulsu pobudzającego na wyznaczone widma impedancyjne, na podstawie których dokonano identyfikacji elementów układu zastępczego testowanego dwójnika. Błędy względne wszystkich identyfikowanych elementów osiągają minimum dla impulsu prostokątnego o długości $\tau_{\text{imp}} = 10$ s i są zależne od położenia elementu w strukturze dwójnika. Najkorzystniejsza sytuacja występuje dla elementów C_c i R_p , dla których błąd nie przekroczył $\pm 2\%$ dla impulsów prostokątnych o długości 1–20 s. Dla elementów C_{dl} i R_{ct} , położonych głębiej w stosunku do zacisków dwójnika, błąd silnie zależy od czasu trwania impulsu i osiąga wartość około 5% w przypadku $\tau_{\text{imp}} = 10$ s.

Opracowana metoda jest przeznaczona do urządzeń przenośnych realizujących diagnostykę powłok antykorozyjnych na obiektach w terenie, dlatego błąd względny modułu impedancji na poziomie kilku procent i bezwzględny argumentu kilka stopni jest w pełni akceptowalny. Główną korzyścią z zastosowania metody jest zdecydowa-

ne skrócenie czasu pomiaru. Dla testowanego obiektu czas pomiaru widma impedancji klasyczną metodą spektroskopii (zrealizowany zestawem: Impedance Interface 1294 i Frequency Response Analyzer 1255 firmy Solartron [46, 47]) przeprowadzony dla częstotliwości z przedziału 1 mHz–10 Hz (stosując 3 punkty na dekadę w systemie 1–2–5) – wynosi ponad 5 godz., natomiast dla proponowanej metody około 18 minut.



Rys. 34. Błąd identyfikacji elementów dwójnika RC opisującego układ zastępczy impedancji powłoki antykorozyjnej
 Fig. 34. Error of identification of rc two-terminal network elements describing equivalent circuit of anticorrosion coating

6. PODSUMOWANIE

Spektroskopia impedancyjna, jako metoda badawcza, znana jest od wielu lat. Pomimo upływu czasu nadal jest rozwijana i udoskonalana. Przedstawione metody i układy są odpowiedzią na nowe wyzwania stawiane przed spektroskopią impedancyjną w badaniach nowych obiektów (wymagających pomiarów w zakresie wysokich impedancji w coraz szerszych przedziałach częstotliwości) w różnych warunkach, nie tylko w laboratoriach, ale także w terenie. Opracowano metody przyspieszające pomiary widma impedancji i identyfikacji elementów układu zastępczego ukierunkowane na diagnostykę obiektów technicznych i biologicznych, a zwłaszcza:

- Biliniową metodę identyfikacji parametrów impedancyjnych obiektów modelowanych dwójnikami wieloelementowymi, opierającą się na pomiarze impedancji obiektu dla kilku optymalnie dobranych częstotliwości. Sformułowano zasady doboru

częstotliwości pomiarowych, których liczba jest równa liczbie elementów układu zastępczego. Wykazuje ona kilka zalet w odniesieniu do znanej metody CNLS dopasowania widma impedancyjnego:

- identyfikację każdego parametru z osobna na optymalnie dobranych częstotliwościach umożliwia kilkukrotne skrócenie czasu pomiaru impedancji (liczba częstotliwości pomiarowych odpowiada liczbie identyfikowanych elementów, w metodzie CNLS pomiar impedancji wykonywany jest w szerokim zakresie częstotliwości, na kilkudziesięciu częstotliwościach pomiarowych);
- wykorzystanie wyników z jednego cyklu pomiarowego jako danych wejściowych następnego, dlatego bardzo dobrze nadaje się do cyklicznego monitorowania zmian parametrów impedancyjnych diagnozowanego obiektu i wyznaczania ich aktualnych wartości;
- prosty algorytm identyfikacji umożliwia implementację metody w tanich przyrządach diagnostycznych, nadających się do pracy w różnych warunkach (np. w terenie).
- W zakresie pomiarów w dziedzinie częstotliwości zastosowano sygnały wieloharmoniczne do przyspieszonych pomiarów widma impedancyjnego w jednym cyklu pomiarowym. Badano warunki okresowości dyskretnych sygnałów wieloharmonicznych i zaproponowano zasady ich projektowania. Wykazano ograniczenia w zastosowaniach DFT do analizy sygnałów wieloharmonicznych i uzasadniono celowość zastosowania banków filtrów cyfrowych do wyznaczania widma impedancyjnego.

W optymalnych warunkach metoda daje około 25% skrócenia czasu pomiaru przy dokładności pomiaru impedancji porównywalnej z dokładnością profesjonalnych analizatorów impedancji. Istnieje możliwość dalszego skrócenia czasu pomiaru, np. o 50%, kosztem pogorszenia dokładności pomiaru najniższych składowych widma. Takie skracanie daje istotne korzyści w pomiarach widm niskoczęstotliwościowych (poniżej 1 Hz), gdzie zysk czasowy może być rzędu godzin.

● Opracowano metodę szybkiej spektroskopii obiektów wysokoimpedancyjnych. W celu skrócenia czasu pomiaru widma impedancyjnego (w przedziale 1 mHz–1 MHz) do kilkunastu minut, wykorzystuje się do pomiaru impedancji sygnały harmoniczne podczas wyznaczania widma powyżej 10 Hz i impuls prostokątny w zakresie niskich częstotliwości. Do wyznaczenia widma impedancji zastosowano algorytmy DSP odpowiednie do sygnału pobudzenia. W górnym zakresie częstotliwości wykorzystano DFT, natomiast w dolnym ciągłą transformatę Fouriera z dobraną częstotliwością próbkowania w 8 przedziałach akwizycji, powiązanych z czasem trwania impulsu.

W wyniku przeprowadzonych badań praktycznych metody dla 4-elementowego układu zastępczego impedancji powłoki uzyskano identyfikację jego parametrów z błędem względnym nieprzekraczającym 2–5% w zależności od położenia elementu w strukturze dwójnika RC. Główną zaletą metody jest znaczne skrócenie czasu pomiaru w porównaniu z klasyczną spektroskopią impedancyjną. Dla badanego obiektu jest

to ponad 5 godzin, a dla pomiarów zestawem firmy Solartron do około 18 min, co jest bardzo ważne w pomiarach przeprowadzanych w warunkach terenowych.

LITERATURA

- [1] ALCARAZ A., HOLDIK H., RUFFING T.H., RAMÍREZ P., MAFÉ S., *AC Impedance Spectra of Bipolar Membranes: An Experimental Study*, Journal of Membrane Science, 1998, 150, 43–56.
- [2] ANDERSSON H., PETERSSON I., AHLBERG E., *Modelling electrochemical impedance data for semi-bipolar lead acid batteries*, Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31, 1–11.
- [3] BARSOUKOV E., MACDONALD J.R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, John Wiley & Sons, 2005.
- [4] BETTA G., LIGUORI C., PIETROSANTO A., *Uncertainty Analysis in Fast Fourier Transform Algorithms*, Proceedings of 10-th International Symposium on Development in Digital Measuring Instrumentation, IMEKO'98, Vol. 2, Neapol, 1998, 747–752.
- [5] BONORA P.L., DEFLORIAN F., FEDERIZZI L., *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion*, III International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Nieuwpoort, Belgium, 1995, 1073–1082.
- [6] BORDZIŁOWSKI J., DAROWICKI K., KRAKOWIAK S., KROLIKOWSKA A., *Impedance measurements of coating properties on bridge structures*, Progress in Organic Coatings, 2003, 46, 216–219.
- [7] BOUKAMP B.A., *Equivalent circuit ver. 4.51*, University of Twente, Netherlands, 1989.
- [8] BRAGOS R., BLANCO-ENRICH R., CASAS O., ROSELL J., *Characterisation of dynamic Biologic Systems Using Multisine Based Impedance Spectroscopy*, Proceedings of IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, Budapeszt, 2001, 44–47.
- [9] CARULLO A., PARVIS M., VALLAN A., *Fast impedance analyser for corrosion monitoring*, Proceedings of XVI IMEKO World Congress, Vol. VI, TC-10, Vienna, Austria, 2000, 161–165.
- [10] COVERDALE R.T., CHRISTENSEN B.J., MASON T.O., JENNINGS H.M., GARBOCZI E.J., BENTZ D.P., *Interpretation of impedance spectroscopy of cement paste via computer modeling*, Journal of Material Science, 1995, 30, 712–719.
- [11] DAROWICKI K., KRAKOWIAK S., ORLIKOWSKI J., *Funkcja zastępczego schematu elektrycznego w analizie wyników impedancyjnych. Współczesne metody badań i ochrony materiałów przed korozją*, Prace Naukowe I-26 Politechniki Wrocławskiej, 1998, 27, 167–175.
- [12] DAROWICKI K., ORLIKOWSKI J., LENTKA G., *Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrical system*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 486, 106–109.
- [13] DEFLORIAN F., ROSSI S., FEDRIZZI L., BONORA P., *The application of electrochemical impedance spectroscopy for studying the mechanism of corrosion protection by organic coating*, Proceedings of The Third International Conference on Electrochemistry ICE III Luxor, Egypt, 2001, Vol. 1, 2001, 29–30.
- [14] GONZALEZ J.A., LOPEZ V., BAUTISTA A., OTERO E., NOVOA X.R., *Characterization of porous aluminum oxide films from a.c. impedance measurements*, Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29, 229–238.
- [15] HARRIS F.J., *On the Use of Windows for Harmonic Analysis with the Discrete Fourier Transform*, Proceedings of the IEEE, 1978, Vol. 66, No. 1.
- [16] HOJA J., LENTKA G., *Method using square pulse excitation for high-impedance spectroscopy of anticorrosion coatings*, I2MTC 2009 – International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Singapore, 2009, 1748–1753.
- [17] HOJA J., LENTKA G., *Method using bilinear transformation for measurement of impedance parameters of a multi-element two-terminal network*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2008, Vol. 57, No. 8, 1670–1677.

- [18] HOJA J., LENTKA G., *Analizator do spektroskopii wysokoimpedancyjnej z wykorzystaniem CPS*, Pomiary Automatyka Kontrola, 2008, t. 54, nr 3, 102–105.
- [19] HOJA J., LENTKA G., *Fast impedance spectroscopy method using square pulse excitation*, Proc. of 12th IMEKO TC1 & TC7 Joint Symposium on Man Science & Measurement, Annecy, France, 2008, 197–202.
- [20] HOJA J., LENTKA G., *Sposób i układ do monitorowania powłok antykorozyjnych*, Patent Nr PL202155, 2008.
- [21] HOJA J., LENTKA G., *Method using bilinear transformation for measurement of impedance parameters of a multi-element two-terminal network*, Proc. 24th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, Warsaw, Poland, 2007, 1–6.
- [22] HOJA J., LENTKA G., *New concept of a measurement probe for high impedance spectroscopy*, Metrology and Measurement Systems, 2007, Vol. 14, No. 4, 543–554.
- [23] HOJA J., LENTKA G., *Analizator do spektroskopii wysokoimpedancyjnej powłok antykorozyjnych*, Zeszyty Naukowe Wydziału ETI Politechniki Gdańskiej, 2005, t. 8, nr 3, 679–684.
- [24] HOJA J., LENTKA G., *Virtual instrument using bilinear transformation for parameter identification of high impedance objects*, Measurement and Science Technology, 2003, Vol. 14, No. 5, 633–642.
- [25] HOLDIK H., ALCARAZ A., RAMÍREZ P., MAFÉ S., *Electric Field Enhanced Water Dissociation at the Bipolar Membrane Junction from AC Impedance Spectra Measurement*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 442, 13–18.
- [26] JASIŃSKI G., CHACHULSKI B., ZAJT T., JASIŃSKI P., NOWAKOWSKI A., *Elektryczny układ zastępczy czujnika wilgotności z tlenku glinu*, VII Konferencja Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE'2002, Vol. 1.
- [27] KREJCI I., PARILKOWA J., *Electrode Systems and Their Switching Used in Monitoring of Dike Status*, Proceedings of 10-th IMEKO TC10 International Conference on Technical Diagnostics, Budapest, Hungary, 2005, 63–65.
- [28] KREJCI I., PARLIKOWA J., *Impedance Spectrometer for in situ Dike Monitoring*, Proc. of 14th IMEKO TC-4 International Symposium on New Technologies in Measurement and Instrumentation, Jurata, 2005, 283–288.
- [29] MACDONALD J.R., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- [30] MACDONALD J.R., *LEVM Manual ver.7.11. CNLS Immittance Fitting Program*, Solartron Group Limited, 1999.
- [31] NEBUYA S., BROWN B.H., SMALLWOOD R.H., MILNES P., WATERWORTH A.R., NOSHIRO M., *Measurement of high frequency electrical transfer impedances from biological tissues*, Electronics Letters, 1999, 35, 1985–1987.
- [32] NIEDOSTATKIEWICZ M., *Przyspieszone pomiary parametrów obiektów technicznych modelowanych obwodami elektrycznymi za pomocą sygnałów o projektowanych kształtach*, Rozprawa doktorska, 2008.
- [33] NIEDOSTATKIEWICZ M., ZIELONKO R., *Accelerated multisine impedance spectrum measurement method directed at diagnosis of anticorrosion coatings*, Proceedings of IMEKO XVIII World Congress, Rio de Janeiro, Brazilia, 2006, 1–66.
- [34] NIEDOSTATKIEWICZ M., ZIELONKO R., *Accelerated impedance spectrum measurement via multisine perturbation and digital filter banks*, Proceedings of 14th IMEKO TC4 International Symposium on New Technologies in Measurement and Instrumentation, Jurata, 2005, 219–224.
- [35] NIEDOSTATKIEWICZ M., LENTKA G., *The Goertzel filter-bank usage in the non-stationary impedance measurement*, Proceedings of 13th International Symposium on Measurements for Research and Industry Applications IMEKO TC4, Ateny, Grecja, 2004, 110–115.
- [36] NOVOCONTROL, BETA Series Analyzers, http://www.novocontrol.de/html/index_analyzer.htm.

- [37] OELBNER W., HERRMANN S., KADEN H., *Electrochemical sensors and sensor module for studying biological systems in space vehicles*, Aerospace Science and Technology, 1997, Vol. 1, No. 4, 291–296.
- [38] PARLIKOWA J., KREJCI I., VESELY J., *Two Non-invasive Methods of Dike Monitoring and Their Results*, Proceedings of 10-th IMEKO TC10 International Conference on Technical Diagnostics, Budapest, Hungary, 2005, 67–71.
- [39] PARLIKOWA J., VESELY J., ZACHOVAL Z., KREJCI I., *Dike Monitoring Using Temperature-to-Electrical Resistance Conversion and Electrical Impedance Methods*, Proceedings of 14th IMEKO TC-4 International Symposium on New Technologies in Measurement and Instrumentation, Jurata, 2005, 393–399.
- [40] PINTELON R., SCHOUKENS J., *An Improved Sine Wave Fitting Procedure for Characterising Data Acquisition Channels*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 1996, Vol. 45, No. 2, 589–593.
- [41] PRINS-JANSEN J.A., PLEVIER G.A.J.M., HEMMES K., DE WITT J.H.W., *An AC-Impedance Study of Dense and Porous Electrodes in Molten Carbonate Fuel Cells*, Electrochimica Acta, 1996, Vol. 41, No. 7/8, 1323–1329.
- [42] SHAUER T., GREISIGER H., DULOG L., *Details on MEM analysis of electrochemical noise data and correlation with impedance measurement for organic coatings on metals*, Electrochimica Acta, 1998, Vol. 43, No. 16–17, 2423–2433.
- [43] SCHULZE K.D., HERRNBERG H., *Impedance Spectroscopic Investigations of Ion Channel Formation in Lipid Membranes*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1996, Vol. 194, 243–254.
- [44] SIMON G., SCHOUKENS J., *Robust Broadband periodic Excitation Design*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2000, Vol. 49, No. 2, 270–274.
- [45] SMITH W.H., *The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing*, California Technical Publishing, San Diego, USA, 1999.
- [46] SOLARTRON, *High Impedance Interface 1294*, Operating Manual, 2001.
- [47] SOLARTRON, *Frequency Response Analyzer 1255*, Operating manual.
- [48] SOLOMOU M., EVANS C., REES D., *Crest Factor Minimisation in Frequency Domain*, Proc. 18th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2001, 1375–1381.
- [49] SRINIVAS K., SARAH P., SURYANARAYANA S.V., *Impedance spectroscopy study of polycrystalline $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$* , Bulletin of Material Science, 2003, Vol. 26, 247–253.
- [50] XIANG J., JONES N.B., CHENG D., SCHLINDWEIN F.S., *Direct inversion of the apparent complex-resistivity spectrum*, Geophysics, 2001, Vol. 66, 1399–1404.
- [51] WIŚNIEWSKI A., *Algorytmy pomiarów cyfrowych w automatyce elektroenergetycznej*, WNT, 1990.
- [52] YANG Y., LI J., NAN J.M., LIN Z.G., *Performance and Characterization of Metal-Hydride Electrodes in Ni/MH Batteries*, Journal of Power Sources, 1997, Vol. 65, 15–21.
- [53] YOO J., PARK S., *An Electrochemical Impedance Measurement Technique Employing Fourier Transform*, Analytical Chemistry, 2000, 72, 2035–2041.
- [54] ZAHNER, *Electrochemical Workstation IM6*, http://www.zahner.de/download/b_im6.pdf.
- [55] *Zplot for Windows, Electrochemical Impedance Software, Ver. 1.2, Operating Manual*, Scribner Assoc. Inc., Charlottesville, Virginia 1995.

FAST METHODS FOR IMPEDANCE SPECTROSCOPY

The paper presents methods and circuits allowing to perform faster impedance spectrum measurement and parametric identification of electrical equivalent circuit of technical and biological objects. The presented solutions were aimed to implement in low-cost diagnostic instruments ready to work in differ-

ent conditions e.g. directly in the field. To shorten impedance measurement time, in a wide frequency range, different excitation signals were used: harmonic, multi-harmonic, square pulse. For parametric identification of components of equivalent circuit, a method was developed using bilinear transformation. The method requires impedance measurement at only few, optimally selected, frequencies. On the basis of obtained results, it was noticed, that the proposed methods allow to meaningfully shorten impedance spectroscopy procedure.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej
są do nabycia w księgarni „Tech”
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław
budynek D-1 PWr., tel. 71 320 29 35
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową
zamawianie.ksiazek@pwr.wroc.pl

ISBN 978-83-7493-558-6