

SENZORY S TUHÝMI POLYMERY PRO MĚŘENÍ VLHKOSTI PLYNŮ

PETRA HRNČÍŘOVÁ a FRANTIŠEK OPEKAR

UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2

Došlo dne 11.XI.1999

Klíčová slova: relativní vlhkost, senzory, tuhé polymery

Úvod

Voda je prakticky všudypřítomná, je jedním z nejběžnějších analytů a pro její stanovení existuje řada klasických i instrumentálních metod¹⁻³. Specifický analytický přístup vyžaduje stanovování obsahu vody, vlhkosti, v plynném prostředí. Vlhkost plynu, tj. množství vodní páry, kterou plyn obsahuje, lze vyjádřit absolutně hmotností vody v určitém objemu plynu, $\Phi = m/V$ (např. v g.m⁻³), bezrozměrnou měrnou vlhkostí, $\phi = m/m_g$, kde m je hmotnost vody v určitém objemu plynu a m_g je hmotnost téhož objemu plynu suchého, případně parciálním tlakem vodní páry či teplotou rosného bodu. V praxi je obsah vody v plynu velice často vyjadřován relativně jako tzv. relativní vlhkost, RH . Relativní vlhkost se rovná podílu absolutní vlhkosti daného plynu a absolutní vlhkosti tohoto plynu, který je za stejné teploty a tlaku vodní parou nasycen, tj. $RH = \Phi/\Phi_{\max}$; relativní vlhkost je veličinou bezrozměrnou a zpravidla se udává v procentech.

Podobně, jako tomu je i v případě jiných chemických látek, významným nástrojem pro detekci a stanovení vody se stávají senzory⁴⁻⁶. Důvodů pro to je několik:

- senzor může v řadě případů nahradit drahý přístroj a složitý experimentální postup při provádění analýzy,
- potřeba měřit vlhkost prudce roste s rozvojem řady průmyslových odvětví, kde jsou využívány náročné specializované technologie,
- automatizované a tzv. inteligentní pracovní nástroje mají značné nároky na množství informací o stavu a vlastnostech pracovního prostředí v němž vykonávají určitou činnost a tyto nároky je nutno uspokojit množstvím senzorů, jimiž jsou na své pracovní prostředí napojeny,
- v neposlední řadě je měření vlhkosti důležité i při zajišťování lidského komfortu klimatizováním pracovního, společenského i domácího prostředí.

Z přehledu v tabulce I je zřejmé, že oblast použití senzorů vlhkosti je velice široká a tudíž jsou na ně kladeny nejrozmanitější nároky. Obecně, bez ohledu na oblast použití, by měly moderní senzory vlhkosti splňovat několik základních požadavků:

- dostatečnou citlivost v širokém intervalu vlhkostí,
- rychlou odezvu,
- reprodukovatelnost odezvy a malou hysterezi,
- nezávislost na teplotě,

- nezávislost odezvy na složení plynu,
- mechanickou odolnost a dlouhou životnost,
- kompatibilitu se současnou mikroelektronikou,
- jednoduchou konstrukci a odtud i malou pořizovací hodnotu.

Ve snaze vyhovět pokud možno většině těchto požadavků jsou vyvíjeny a testovány senzory vlhkosti různého mechanického uspořádání, které využívají k detekci vlhkosti různých principů. K dispozici jsou senzory využívající klasické principy měření vlhkosti, tj. senzory založené na měření rosného bodu, dilataci přírodních nebo umělých vláken či psychrometry. Z důvodů kompatibility s moderní elektronikou jsou oblíbené senzory založené na měření změn elektrických vlastností (permitivita, odpor) různých materiálů majících určitou afinitu k vodě. Zde, vedle anorganických látek (Al₂O₃, TiO₂-V₂O₅, SiO₂-oxid kovu, MgCr₂O₄-TiO₂ a mnoho dalších), které bývaly v nedávné době dominantními materiály pro konstrukce senzorů vlhkosti, nacházejí velké uplatnění právě polymerní materiály⁷. Tyto materiály jsou též významným konstrukčním prvkem ampérometrických či potenciometrických tuhých senzorů různých plynů^{8,9}. Zatímco v těchto senzorech je změna vlastností polymeru způsobená změnou vlhkosti analyzovaného plynu nežádoucí, v senzorech vlhkosti je s výhodou využívána (viz pořekadlo „šum pro jednoho je využitelným signálem pro druhého“). Tento článek je věnován využití různých polymerů právě v senzorech vlhkosti. Je dal-

Tabulka I
Příklady aplikačních oblastí senzorů na měření vlhkosti plynů

Odvětví	Oblast použití
Průmysl a energetika	klimatizace výrobních a skladových hal technologické plyny sušicí a zvlhčovací zařízení chladicí zařízení ochranné plyny při sváření kovů vysokonapětové spínače
Zemědělství	skleníky hydroponické pěstování rostlin haly živočišné výroby sila na obilí, seníky
Medicína	sterilizátory inkubátory respirátory
Výzkum	boxy s řízenou atmosférou biokultivátory testování senzorů plynných látek
Lidské společenství	meteorologie uchovávání uměleckých předmětů zhotovování fotografií
Domácnost	klimatizační jednotky mikrovlnné trouby sušičky prádla

Tabulka II
Příklady polymerů testovaných v impedančních senzorech pro stanovení relativní vlhkosti

Typ polymeru ^a	Poznámky	Cit.
Nafion	<i>RH</i> 0–100 %; kompozit (1:3) vykazoval delší lineární dynamický rozsah, ale nižší citlivost detekce než samotný Nafion.	17
Kompozit Nafion/SiO ₂	<i>RH</i> 0–100 %; počet OH– skupin na strukturní jednotku různě modifikovaného	14
Poly(vinylalkohol) (PVA)	PVA či kopolymeru polyethylen-PVA a typ protiiontu (H ⁺ , Li ⁺ a Na ⁺) v Nafionu a ionizace modifikovaného Si-ftalocyaninu ovlivňují vlastnosti senzoru. Nejlepší odezvu poskytoval Li-Nafion.	
Nafion Si-ftalocyanin	testovány různé způsoby kopolymerace hydrofilního kvarternizovaného PVP s hydrofobním polymerem (prokřížením či roubováním). Nejlepších výsledků dosaženo se senzorem obsahujícím PVP naroubovaný na PTFE nebo prokřížený s dibrombutanem; viz též ^{11,16,64} .	12
Poly(vinylpyridin) (PVP)	vzájemně se prostupující polymerní síť hydrofilního (HMPTAC) a hydrofobního (EGDMA) polymeru je stabilní, změna impedance je asi pět řádů při změně <i>RH</i> od 0 do 90 %. Tých hydrofilní polymer naroubovaný na polyethylen byl testován ⁶⁵ .	66
HMPTAC prokřížený s EGDMA	polymer použit v čtyřelektrodevém planárním senzoru, nelineární závislost na <i>RH</i> v oblasti 12–80 %. Výrazná závislost na <i>RH</i> byla pozorována u kompozitu tohoto polymeru se syntetickým silikátem ⁶⁷ Laponite RD.	68
DMDAAC	lineární závislost na <i>RH</i> (25–98 %) dána acidobazickými změnami v kompozitu, viz též ^{69,70} . Obdobné chování bylo pozorováno u kompozitů PVA s poly(aminofenolem) ⁷¹ a poly(anilinem) ⁷² .	73
Kompozit poly-(<i>o</i> -fenylendiamin) + PVA	iontová vodivost polymeru dopovaného kyselinou sírovou exponenciálně roste s <i>RH</i> . Závislost vodivosti polymeru obsahujícího vodu (60 %) na <i>RH</i> byla studována v cit. ⁷⁴	75
Poly(propargylalkohol)	impedance filmu PVA klesala s růstem <i>RH</i> . Přídavek sodných solí kyselin chlorovodíkové, <i>p</i> -styrensulfonové či <i>m</i> -benzendisulfonové výrazně přispěl k citlivosti senzoru (změna vodivosti o čtyři řády v oboru <i>RH</i> 15–95 %). Prokřížení polymeru působením argonové plazmy mělo příznivý vliv na stabilitu filmu.	76
Poly(vinylalkohol)	polymer naroubovaný na mikroporézní film poly(ethylenu).	77
AMPS	film organopolysiloxanů obsahujících hydrofilní skupiny typu –NH ₂ , –N(CH ₃) ₃ Cl, a –SO ₃ H naroubované na silikagelu nebo sintrovaném oxidu hlinitém.	78
Organopolysiloxany	film poly(hexanviologen) ⁺ PF ₆ ⁻ je výhodný k detekci nižších hodnot <i>RH</i> (0–35 %). Interferují páry nižších alkoholů a organofosfáty.	79
Viologen	odolnost polymeru pro senzory použitelné v prostředích o vyšší <i>RH</i> (odolávající případně i krátkodobému kontaktu s vodou) bylo dosaženo současným prokřížením a kvarternizací při reakci s TMHDA.	80
Poly(chlormethylstyren)		

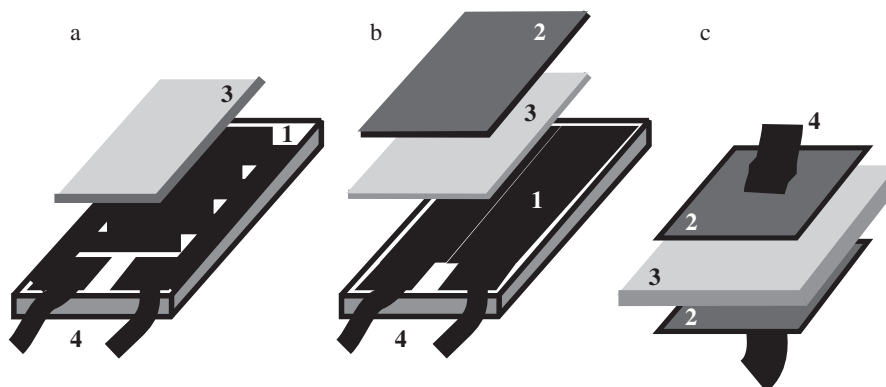
^a HMPTAC – poly(2-hydroxy-3-methakryloxypropyltrimethylammoniumchlorid); EGDMA – poly(ethylenglykoldimethakrylát); DMDAAC – poly(dimethyldiallylammoniumchlorid); AMPS – poly(2-acrylamido-2-methylpropanosulfonát); TMHDA – N,N,N',N' - tetramethyl-1,6-hexandiamin

ším pokračováním volné série referátů věnovaných chemickým senzorům publikovaných v tomto časopise^{8,10}.

Polymery používané pro konstrukce senzorů vlhkosti

V senzorech vlhkosti jsou používány polymery, které mohou v důsledku absorpčních či adsorpčních procesů vyměňovat se svým okolím vodu. Změna obsahu vody v polymeru se může projevit různými změnami jeho vlastností, které lze pro stanovení *RH* využít. Jsou to hlavně již zmíněné vlastnosti elektrické, ale i vlastnosti optické, mechanické či změna hmotnosti.

Bez ohledu na to, v jakém typu senzoru je polymer použit, musí mít dvě důležité vlastnosti – musí být ve vodě nerozpustný (při zachování svých hydrofilních vlastností) a chemicky stálý. Příprava nových polymerů pro senzory *RH* je do značné míry orientována na vylepšování těchto vlastností. Ve vodě nerozpustných a stabilních struktur se dosahuje zpravidla prokřížením řetězců polymeru kopolymerací vhodných monomerů (postup běžný při výrobě klasických iontoměníčů) nebo naroubováním (graft – polymerization) hydrofilních skupin na chemicky stabilní, hydrofobní polymerní kostru. Obě tyto metody umožňují strukturu polymeru modifikovat tak, aby jeho výsledné chování bylo optimální pro použití v konkrétní situaci^{11,12}.



Obr. 1. Příklady nejčastějších konstrukčních uspořádání *RH* senzorů založených na měření impedance (a), kapacity (b) a uspořádání použitelné v obou případech (c); 1 – inertní podložka s vodivostními elektrodami, 2 – mikroporózní kovová elektroda, 3 – polymer, 4 – přírodní vodiče

Z výše uvedených důvodů jsou v senzorech *RH* často využívány polymery měnící se změnou *RH* své elektrické vlastnosti – relativní permitivitu nebo iontovou, případně elektronovou vodivost. Podle toho, která z těchto vlastností je měřena a vyhodnocována jako míra vlhkosti analyzovaného plynu, jsou senzory rozdělovány na impedanční (odporové) nebo kapacitní⁷. Velice intenzivně jsou však vyvíjeny i senzory pracující na principu změn hmotnosti polymeru či jeho změn rozměrových. Významné jsou senzory optické využívající jako zdroje záření světloemittující diody (LED) nebo laserové diody (LD), optická vlákna jako vodiče záření a polovodičové detektory samostatně případně v souborech (detektorová pole). Jde o tzv. solid-state instrumentaci, kterou lze charakterizovat chemickou odolností, odolností proti interferencím externích elektrických polí (na rozdíl od senzorů snímajících změny elektrických veličin), malými rozměry a nízkou cenou. Svými vlastnostmi a technologií přípravy jsou použitelné jako detekční systémy integrovaných a inteligentních senzorů.

Impedanční (odporové) senzory

V těchto senzorech se využívá polymerů, které obsahují s polymerní kostrou pevně vázané hydrofilní ionty, jejichž náboj je kompenzován protionty. Při vzrůstu *RH* analyzovaného prostředí tyto hydrofilní skupiny absorbují vodu do svých hydratačních obalů, při poklesu *RH* ji uvolňují. Podle obsahu vody v polymeru se protionty uvolňují disociací, např.: $R-SO_3^- H^+ + H_2O \rightleftharpoons R-SO_3^- + H_3O^+$, takže iontová vodivost polymeru závisí na *RH* analyzovaného prostředí. Typickým polymerem majícím tyto vlastnosti je Nafion (obchodní název firmy DuPont, USA, pro kopolymer poly(tetrafluoroethylenu) s poly(sulfonylfluorvinyletherem))¹³. Jde o katex s pevně vázanými sulfoskupinami, protionty bývají zpravidla vodíkové ionty; v senzorech vlhkosti byl zkoušen i Nafion obsahující lithné či sodné protionty¹⁴. Podobné polymerní struktury byly též připraveny roubováním např. sulfonovaného polystyrenu na poly(tetrafluoroethylen)^{11,15}. Fluorované polymery jsou obecně chemicky stálé, a protože fluor má menší iontový poloměr než vodík, mají kompaktnější strukturu a jsou tak odolnější vůči rozměrovým změnám (botnání) při změně obsahu vody. Z toho vyplývá vyšší stabilita polymeru a delší

doba života senzoru. Příklady dalších polymerů testovaných pro použití v impedančních senzorech vlhkosti jsou v tabulce II.

Základním uspořádáním impedančního *RH* senzoru je tzv. planární uspořádání (obr. 1a). Na inertním substrátu (keramika, sklo) je vakuovým napařením či sítotiskem vytvořena dvojice platinových nebo zlatých vodivostních elektrod, zpravidla hřebínkového tvaru (interdigital electrodes), které jsou překryty filmem polymeru. Film je obvykle připravován pokrytím elektrod roztokem polymeru ve vhodném rozpouštědle za rotace (spin coated), po jehož odpaření se na elektrodách vytvoří film polymeru požadované tloušťky. Tloušťka filmu má zásadní vliv na rychlost odezvy senzoru; čím je film tenčí, tím rychleji se při změně *RH* ustaví rovnováha mezi obsahem vody v analyzovaném plynu a v polymeru. Tloušťky filmů jsou řádu desetin až stovek μm .

V některých konstrukcích byla použita membrána z hydrofobního polymeru (např. z poly(tetrafluoroethylenu) či polyethylenu) na němž byla naroubována vrstvička hydrofilního polymeru (např. kvarternizovaný vinylpyridin). Vodivostní elektrody byly v tomto případě napařeny přímo na polymer¹⁶; tloušťka elektrod musí být dostatečně malá (řádově desítky až stovky nm), aby byla umožněna výměna vodní páry mezi polymerem a analyzovaným prostředím.

Impedance polymeru se měří za podmínek obvyklých při měření vodivosti, kdy senzorem prochází střídavý proud o frekvenci desítek až tisíců Hz. Měřená impedance se v rozmezí *RH* od ca 0 do 100 % mění o několik řádů a je zpravidla na *RH* nelineárně závislá. Jednou z příčin nelineární závislosti je nepochybně komplexní charakter měřené impedance. Ta obsahuje příspěvek daný odporem filmu polymeru a příspěvek reakční impedance vznikající na rozhraní kovová elektroda/polymer. Podle obsahu vody v polymeru se na celkové impedanci jednotlivé příspěvky podílejí různou měrou, což se projevuje v nelinearitě závislosti¹⁷ měřeného signálu na *RH*. Příznivější vlastnosti z hlediska linearit odezvy by mohly mít kompozitní materiály, jak bylo pozorováno v případě kompozitních filmů¹⁷ Nafion+SiO₂.

Nežádoucí vlastností senzorů je hystereze odezvy, související s rychlostí výměny vody mezi polymerem a analyzovaným plynem. Bylo zjištěno, že hysterezi lze potlačit použitím bifunkčních polymerů v nichž je nahrazena část silně kyselých hydrofilních skupin (SO₃⁻ H⁺) skupinami slabě kyse-

Tabulka III
Příklady polymerů testovaných v kapacitních senzorech pro stanovení relativní vlhkosti

Typ polymeru	Poznámky	Cit.
Poly(methylmetakrylát) (PMMA)	PMMA prokřížený s divinylbenzenem či některými estery kyseliny dimethakrylové. Závislost kapacity na <i>RH</i> (10–99 %) je lineární, malá pozorovaná hystereze odezvy je dána malým množstvím adsorbované vody (ve srovnání se senzory založenými na derivátech celulosy ⁸¹), viz též ⁸² .	21
Poly(ethylentereftalát)	senzor s elektrodami přímo napařenými na film (50 μm silný) byl použit jako frekvenci určující kondenzátor v elektronickém oscilátoru (555). Lineární závislost frekvence na <i>RH</i> (12–97 %); změna frekvence v uvedeném oboru <i>RH</i> byla asi 3kHz.	24
Poly(vinylcinnamát)	studován vliv stupně prokřížení polymeru na sorpci vody i na sorpci par organických látek (alkoholy, aceton). Adsorpce vody (a odtud i citlivost senzoru) roste se stupněm prokřížení do ca 95 %. Stupeň prokřížení, při němž dochází k největší sorpci par organických látek závisí na velikosti jejich molekul.	83
Poly(vinylbenzoát) Poly(vinylmethakrylát) Poly(vinylkrotonát) Poly(vinylcinnamát)	polymery tvořící prokřížené struktury, poly(vinylmetakrylát) a poly(vinylcrotonát), jsou pro kapacitní <i>RH</i> senzory vhodnější. Jsou rovněž odolnější vůči rozměrovým změnám při expozici prostředí obsahující páry organických látek (acetonu). Podíl kapacity při <i>RH</i> 90 a 0 % byl asi 1,35; stacionární hodnoty při změně <i>RH</i> je dosaženo za asi 30 s, teplotní koeficient byl 0,1 % <i>RH</i> /°C, hystereze max. 2 % <i>RH</i> .	84
Polyimidy	testovány různé formy oligomerů a polymerů odvozených od polyimidu; viz též ⁸⁵⁻⁸⁷ ; v cit. ⁸⁶ jsou porovnávány vlastnosti senzorů s prokříženým polyimidem, fluorovaným polyimidem a PMMA.	88
Fluorované polyimidy	stabilní polymerní materiál pro <i>RH</i> senzory, hystereze 0,5 % <i>RH</i> , rychlost dosažení 90 % stac. stavu 30 s, teplotní koeficient 0,1 % <i>RH</i> /°C, lineární závislost odezvy na <i>RH</i> v oboru 10–90 %, dlouhodobá stálost parametrů, ca ± 2 % <i>RH</i> /1000 hodin; viz též ⁸⁶ .	89
Polysulfon	lineární závislost kapacity na <i>RH</i> (10–90 %), hystereze 0,5 % <i>RH</i> , rychlost odezvy při vzrůstu i poklesu <i>RH</i> 30 s, teplotní koeficient (10–40 °C) 0,1 % <i>RH</i> /°C, dlouhodobě stabilní parametry.	90

lymi (COO⁻H⁺), které mají menší tendenci zadržovat absorbovanou vodu ve struktuře polymeru vodíkovými vazbami¹⁸. V případě Nafionu bylo zjištěno¹⁹, že voda při vzrůstu *RH* plynné fáze vstupuje do Nafionu mnohem rychleji než z něj při snížení *RH* vystupuje. To rovněž může vést k hysterezi odezvy, pokud je měření provedeno před dosažením rovnovážného obsahu vody v polymeru.

Kapacitní senzory

V kapacitních senzorech je polymer dielektrikem kondenzátoru. Využívá se zde polymerů spíše hydrofobních (větší obsah vody v polymeru může vést k vytváření klastrů molekul vody projevujících se hysterezí odezvy^{20,21}), mechanicky rigidních (rozměrová nestálost se projevuje velkou teplotní závislostí a časovou nestabilitou odezvy), jejichž relativní permitivita je ve srovnání s permitivitou vody malá. Proto již malé množství vody adsorbované na povrchu či ve struktuře polymeru výrazně změní jeho permitivitu a tím se změní i kapacita kondenzátoru. Množství adsorbované vody závisí na *RH* analyzovaného prostředí, proto je i změna kapacity úměrná *RH*; závislost kapacity na *RH* je u těchto senzorů v podstatě lineární.

Typické polymery používané v kapacitních senzorech jsou

odvozeny od polyimidu nebo derivátů celulosy (relativní permitivita polymerů je asi 3–6, relativní permitivita vody je asi 78); přehled dalších polymerů testovaných v kapacitních senzorech je v tabulce III. Struktura polymeru by měla zajistit dostatečně velký povrch na němž může být voda adsorbována. Ke zvětšení povrchu se osvědčily metody, při nichž je v polymeru vytvořena síť mikrotrhlinek širokých řádově desítky μm (cit.^{22,23}). Zvětšení povrchu se příznivě projevuje na rychlosti výměny vody mezi polymerem a analyzovaným plynem a odtud na statických i dynamických vlastnostech senzoru, tj. zvyšuje se citlivost detekce, rychlost odezvy a snižuje hystereze.

Typické struktury kapacitních senzorů jsou na obr. 1b, c. V senzoru na obr. 1b je na inertním substrátu vytvořena dělená (spodní) elektroda (např. platinová), na ní je film polymeru silný řádově jednotky μm a na jeho povrchu je napařena (horní) společná elektroda (např. zlatá). Tloušťka této elektrody je, podobně jako v případě impedančních senzorů, malá, aby umožňovala výměnu vodní páry mezi analyzovaným plynem a polymerem (lze ji považovat za mikroporézní). Toto uspořádání představuje dva kondenzátory v sérii a je výhodné z toho důvodu, že eliminuje problémy s přívodním kontaktem k horní mikroporézní elektrodě. V senzoru na obr. 1c jsou elektrody napařeny na dvě protilehlé strany polymerní membrány silné řádově desítky až setiny mm (sandwich-type senzor). Změna kapacity se měří při frekvencích řádu stovek

kHz, bývá řádově desetiny až jednotky $pF/\%RH$ (je tedy třeba dbát na správné připojení senzoru k měřicímu přístroji, protože kapacita přivodů značně ovlivňuje odezvu).

Ve srovnání s impedančními senzory vlhkosti jsou kapacitní senzory snáze přizpůsobitelné mikroelektronickým strukturám. V nejjednodušším případě mohou být zapojeny jako externí kondenzátor řídicí frekvenci integrovaného oscilátoru²⁴ (např. v běžném typu 555) nebo lze přímo k jejich přípravě využít řady technologických postupů běžných při výrobě integrovaných obvodů. Kapacitní senzory lze vytvářet na křemíkovém čipu včetně např. zaintegrované diody pro měření teploty. Polymery používané v kapacitních senzorech mohou být použity rovněž jako chemicky citlivé vrstvy na řídicí elektrodě tranzistoru řízeného polem, viz práce²⁵ (polyimid), sdělení²⁶ (cellulose acetate butyrate) a citace^{5,27}.

Senzory založené na elektrolýze (ampérometrické senzory)

Stanovení vlhkosti v těchto senzorech je založeno na Faradayově zákoně elektrolýzy. Voda je absorbována ve filmu hydrofilního polymeru: $H_2O(\text{plyn}) \rightleftharpoons H_2O(\text{polymer})$, který je v kontaktu s dvěma elektrodami; příslušnou rovnováhu charakterizuje konstanta $k(\text{abs})$. Je-li na elektrody vloženo potřebné napětí, je absorbovaná voda elektrolyticky rozložena: $H_2O(\text{polymer}) \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$; rychlost elektrolýzy lze charakterizovat konstantou $k(\text{el})$. Mírou obsahu vlhkosti je velikost elektrolýtického proudu. Pokud je na elektrody vloženo dostatečně vysoké stejnosměrné napětí, tak aby $k(\text{el}) > k(\text{abs})$, je elektrolýtický proud řízen rychlostí vstupu vody do polymeru a ta je za dané teploty přímo úměrná obsahu vody v analyzovaném plynu.

Senzory tohoto typu, v nichž je na místě polymeru film oxidu fosforečného, byly popsány již před lety^{28,29} a jsou doposud používány pro měření velmi nízkých úrovní vlhkosti. Jsou velmi citlivé, ale v prostředích s vyšší vlhkostí mají krátkou životnost. Náhradou filmu P_2O_5 filmem polymerů typu Nafionu³⁰ byl problém se stálostí senzoru vyřešen, avšak za cenu ztráty citlivosti. V práci³¹ byl popsán senzor s kompozitním polymerem tvořeným směsí Nafionu a P_2O_5 (či H_3PO_4), který kombinuje výhody obou materiálů – nízký detekční limit (jednotky ppm vody) a stálost v prostředích o vyšší RH . Se stanovením vlhkosti interferují páry nižších alkoholů natolik, že senzoru by bylo možno použít jako detektoru při separaci směsi alkoholů plynovou chromatografií³⁰.

Kromě Nafionu se v těchto senzorech testují i jiné polyfluorosulfonované ionexy odvozené např. od 1,1,2,2-tetrafluor-2-((trifluorethenyl)oxy)ethansulfonové kyseliny firmy Dow Chemical Co., USA, které mají nižší ekvivalentovou hmotnost (od 600) než Nafion (od 1100) a jsou tudíž hydrofilnější.

Příklad konstrukčního uspořádání ampérometrického senzoru vlhkosti je na obr. 2. Základem je zde injekční jehla z nerezové oceli s upraveným koncem, jejíž vnější stěny jsou chráněny teflonovou trubičkou. Středem jehly, izolovaně od stěn, prochází platinový drátek. Čelní plocha tohoto systému je zabroušena do roviny a elektrody jsou překryty filmem polymeru. Jehla je v senzoru katodou, platinový drátek anodou. Protože film polymeru má poměrně velký odpor ($M\Omega$), bývá napětí na elektrodách řádu desítek voltů, aby byl úbytek napětí na tomto odporu vykompenzován.

Uvedené senzory lze použít i pro stanovení vody v různých rozpouštědlech (aceton, acetonitril, diethylether, toluen, hexan, dichlormethan, benzen) pokud je polyfluorosulfonovaný polymer ochráněn před přímým stykem s rozpouštědlem překrytím vhodným ochranným polymerem, který však umožňuje transport vody. Testovány byly kompozitní polymery na bázi poly(vinylalkoholu) a derivátů celulosy³².

Senzory založené na měření změn mechanických vlastností

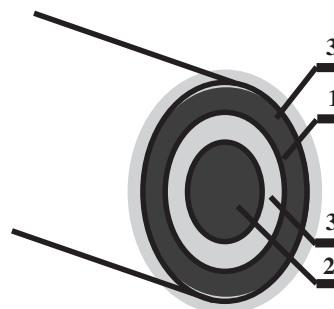
Jsou-li v polymeru, např. v hydroxyethylcelulose³³ či poly(vinylalkoholu)³⁴, rozptýlena vodivá zrnka (zpravidla uhlíková), pak v důsledku rozměrových změn polymeru při změně obsahu vody, dochází ke změně ohmického odporu mezi vodivými zrnky (princip uhlíkového mikrofonu); jde o tzv. swelling-type senzory. Jejich nevýhodou je značná hystereze odezvy, ale na druhé straně odezva je málo závislá na teplotě a k měření lze použít stejnosměrný proud. Tyto senzory nachází použití v meteorologii.

V uvedených senzorech je sice informačním signálem změna elektronové vodivosti, ale nikoli vodivosti polymeru samého, ale elektronového vodiče, který je s polymerem v kontaktu. Jde tedy o senzory využívající ke stanovení RH mechanických, nikoli elektrických vlastností polymeru. Polymery s vlastní elektronovou vodivostí (odvozené od např. polyacetyleny, polyanilinu atd.), které se rovněž pro použití v senzorech vlhkosti testují, nejsou do tohoto přehledu zahrnuty.

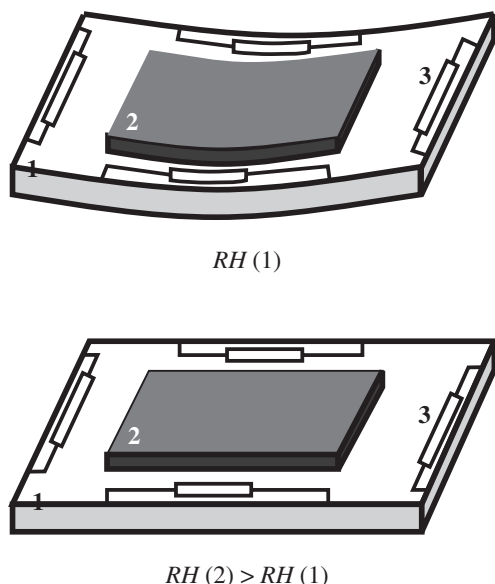
Mechanických (rozměrových) změn v polymerech způsobených změnou vlhkosti je dále využíváno v piezorezistorových senzorech. Film polymeru (např. polyimidu) je nanesen na pružné křemíkové membráně na níž jsou vytvořeny piezorezistory. Mechanické napětí způsobené deformací filmu polymeru je přenášeno na membránu a snímáno jako změna odporu piezorezistorů^{35,36}, viz obr. 3. Tyto senzory, podobně jako senzory kapacitní a senzory založené na měření změn hmotnosti (viz dále) je možno vyrábět ve formě kompatibilní s integrovanou elektronikou.

Senzory založené na měření změn hmotnosti

Vstup vody do polymeru mění nejen jeho elektrické a mechanické vlastnosti, ale změny i jeho hmotnost. Změny hmot-



Obr. 2. Příklad řešení ampérometrického senzoru vlhkosti; 1 – injekční jehla (katoda), 2 – Pt drátek (anoda), 3 – PTFE trubička. Čelo senzoru je překryto filmem polymeru. Podle³⁴

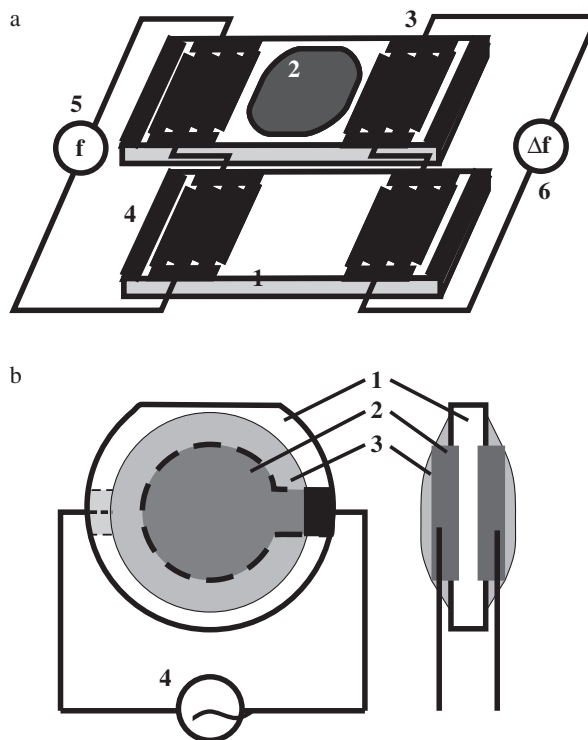


Obr. 3. Princip piezorezistorového senzoru *RH*; 1 – pružná membrána, 2 – film polymeru (polyimid), 3 – piezorezistory (při měření jsou zapojeny např. ve větvích Wheatstoneova můstku)

nosti jsou snímány piezoelektrickými senzory. Piezoelektrickým senzorem je piezoelektrikum, např. výbrus křemenného krystalu, pokrytý filmem polymeru. V uspořádání známém jako CPC – coated piezoelectric crystal (nebo QCM – quartz crystal microbalance, případně BAW – bulk acoustic wave sensor) se změna hmotnosti filmu polymeru projeví změnou rezonanční frekvence krystalu. V uspořádání známém jako SAW – surface acoustic wave, se mění frekvence povrchového vlnění postupujícího po povrchu piezoelektrika od vysílacích elektrod k elektrodám přijímacím. Tyto senzory mají řadu velice příznivých vlastností, např. jsou malé, levné, velice citlivé (změny frekvence lze měřit s vysokou přesností), mají velký dynamický rozsah, lze je vytvářet (především SAW senzory) metodami používanými při výrobě mikroelektronických obvodů a principiálně je lze zintegrovat do křemíkového čipu i s obslužnou elektronikou. Posledně jmenovaná vlastnost je významná, protože piezoelektrické senzory jsou používány pro detekci mnoha plynů a par různých látek a jsou častými komponentami multisenzorových systémů známých jako elektronický nos³⁷⁻³⁹. Změna *RH* deformuje obraz odezvy těchto senzorů, takže v souboru senzorů bývá jeden určen pro měření *RH* analyzovaného plynu; pro přípravu všech senzorů v souboru tak lze použít stejné technologie.

Konstrukční uspořádání hmotnostních senzorů *RH* je na obr. 4, jde o uspořádání obdobné, jako při detekci par jiných látek. Frekvence oscilátoru jsou řádu jednotek až stovek MHz, změny frekvence způsobené změnou hmotnosti polymeru jdou řádově do jednotek kHz; spolehlivě lze měřit změny frekvence řádu desetin Hz. SAW senzory umožňují použít vyšších frekvencí, což je z hlediska detekčních limitů příznivější, protože změna frekvence na jednotkovou změnu hmotnosti je přímo úměrná frekvenci oscilátoru.

Jako příklad CPC senzorů *RH* je možno uvést senzor s chemicky modifikovaným nitrovaným polystyrenem (citlivost detekce 40 Hzi/% *RH*)⁴⁰, senzor s Langmuirovým-Blod-



Obr. 4. Senzory *RH* založené na měření změn hmotnosti; a – dvojitý SAW senzor, senzor *RH* je opatřen filmem polymeru, referenční senzor je od analyzovaného prostředí izolován; 1 – piezoelektrický substrát, 2 – film polymeru, 3 – vysílací a přijímací elektrody (IDT – interdigital transducers), 4 – akustický absorbér, 5 – oscilátor–vysílač, 6 – přijímač rozdílové frekvence; b – BAW senzor; 1 – křemenný výbrus, 2 – elektrody, 3 – film polymeru, 4 – oscilátor a měřič frekvence

getové filmem palmitoyl celulosy⁴¹, senzory s filmy vytvářenými plazmovou polymerací řady monomerů, acetonitrilu, dinitrilu kyseliny ftalové či malonové, hexamethydisiloxanu (citlivost jednotky až desítky Hzi/% *RH*)⁴². Jako příklad SAW senzoru lze uvést dvojitý senzor pro současné stanovení⁴³ CO₂ a *RH*. Systém pro detekci vlhkosti obsahoval metodou spin-coated vytvořený film (40 nm) poly(vinylpyrrolidonu), systém pro detekci CO₂ film (370 nm) polyimidu. Vhodným chemometrickým zpracováním odezvy z obou systémů bylo možno současně stanovit *RH* (10–60 %) a obsah CO₂ (0,03–97 %). Dalšími polymery používanými v SAW senzorech byly např. polyimid⁴⁴, poly(fenylacetylen)⁴⁵, poly(ethylenimin)⁴⁶. Výrazného zlepšení vlastností senzoru (rozšíření oboru *RH* na 0 až 100 %) bylo dosaženo vytvořením filmu kovu mezi piezoelektrickým výbrusem a polymerní vrstvou⁴⁷. Z uvedených příkladů je patrná rozmanitost materiálů testovaných pro stanovení obsahu vlhkosti i spektrum metod používaných k vytváření jejich filmů na piezoelektrickém substrátu.

Optické senzory

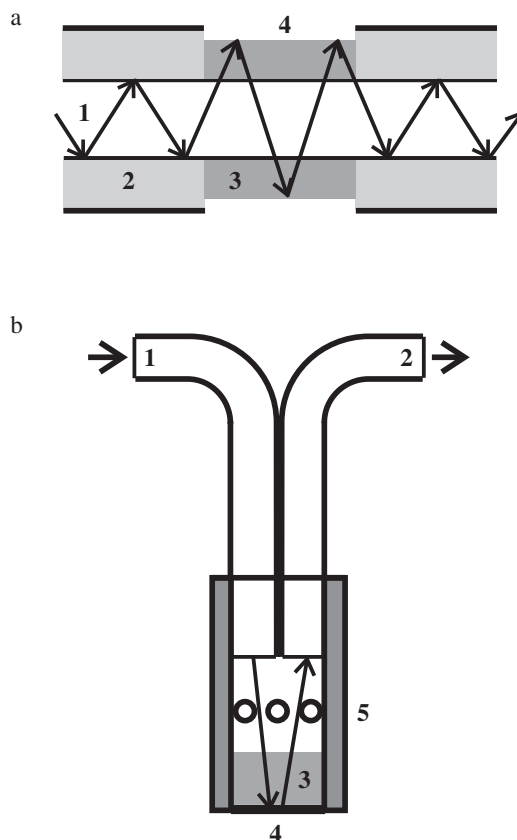
V optických senzorech *RH* jsou tuhé polymery využívány jako hydrofilní matrice látek, jejichž optické vlastnosti se mění se změnou vlhkosti. Klasickým příkladem jsou senzory, v nichž je využíváno známé změny zbarvení chloridu kobalt-

natého; CoCl_2 byl imobilizován v želatině⁴⁸, poly(vinylpyrolidonu)⁴⁹ či v celuloze a v jejích derivátech⁵⁰. Reverzibilní reakce vody s trifluoroacetofenonem imobilizovaným v poly(vinylchloridu), která je spojena se změnou absorpčního spektra, byla využita v práci⁵¹. K měření *RH* bylo využito i reverzibilní změny optické propustnosti samotné hydroxypropylcelulosy⁵². Změna obsahu vody v polymeru při změně *RH* v některých případech mění jeho solvatochromní vlastnosti, což se projevuje změnou optických vlastností barviv, tvořících s polymerem kompozit. Typickým příkladem je kompozit Nafion–methylenová modř^{53–56}; při hodnotách *RH* blízkých nule je kompozit žlutý, s rostoucí vlhkostí přibývá modré formy barviva. Dalším příkladem je kompozit Reichardtova barviva (používaného k indikaci přítomnosti vody v organických rozpouštědlech) s poly(methylmetakrylátem) nebo poly(ethylenoxidem)^{57,58}. K optickému zjišťování *RH* je využíváno i vlivu molekul vody na fluorescenci některých látek. Např. intenzita fluorescence rhodaminových barviv v kompozitu s želatinou⁵⁹ nebo hydroxypropylcelulosou^{60,61} klesá s rostoucím obsahem vody v kompozitu, naopak, intenzita fluorescence metalochromního indikátoru methylcalceinu v poly(ethylenoxidu) či v kyselině polyakrylové s růstem *RH* roste⁶². Další příklady lze nalézt v práci⁶³.

Optické senzory, v nichž je záření od zdroje k analyzovanému místu a odtud k detektoru záření vedeno optickými vlákny, tzv. optody (nebo optrody), jsou často používány pro detekci látek v kapalném i plynném prostředí a lze je použít též pro měření relativní vlhkosti^{48,49,53,56,57,59,63}. Častá jsou dvě základní uspořádání optického senzoru. Kompozit polymer–aktivní látka (CoCl_2 , barvivo), může být nanášen přímo na část optického vlákna, která je zbavena ochranného obalu (obr. 5a). Při vhodně zvolených parametrech experimentu nedochází k totálnímu odrazu světla na rozhraní vlákno – kompozit, ale až na rozhraní kompozit – analyzovaný plyn, takže procházející záření je modulováno optickými změnami, k nimž dochází v kompozitu jako důsledek změny *RH* analyzovaného plynu. V druhém uspořádání (obr. 5b) je jedním optickým vláknem přiváděno záření od zdroje k filmu kompozitu, který je nanášen na reflexní podložku. Záření se odráží od reflexní podložky, přičemž dvakrát prochází kompozitem a druhým vláknem je vedeno k detektoru záření.

V senzorech s optickými vlákny je výhodné, aby ke změně optických vlastností kompozitu docházelo ve viditelné (případně blízké infračervené oblasti), kdy lze použít levných optických vláken z plastických hmot, instrumentace je nenáročná a používaná barviva jsou chemicky stálá; UV zářením se většinou rozkládají. V těchto oblastech záření lze jako zdrojů použít světloemittující diody. Potřebná instrumentace je v tomto případě velice jednoduchá, takže lze detegovat změny optických vlastností kompozitu současně při několika vlnových délkách a získané signály vhodným chemometrickým způsobem zpracovat, např. použít je jako vstupní signály umělých neuronových sítí (ANN – artificial neuron network). Takto bylo dosaženo podstatného zlepšení vlastností senzoru *RH* s kompozitem Nafion–methylenová modř⁵⁶.

Kromě klasických optických vláken bylo pro stanovení vlhkosti využito i planárních světlovodů (IOW – integrated optical waveguide). Vrstva planárního světlovodivého materiálu byla pokryta filmem erythrosinu B imobilizovaného v polysiloxanu. V přítomnosti vodní páry se mění optické vlastnosti rozhraní světlovodič/film indikátoru tak, že se mění



Obr. 5. Senzory *RH* s optickými vlákny; a – senzor s aktivní vrstvou přímo na optickém vlákně; 1 – jádro optického vlákna, 2 – izolace, 3 – kompozit polymer – aktivní látka, 4 – analyzované prostředí; b – senzor v reflexním uspořádání; 1 – přívod od zdroje záření, 2 – výstup k detektoru záření, 3 – polymer s aktivní látkou, 4 – reflexní podložka, 5 – optická izolace detekčního prostoru s otvory umožňujícími vstup analyzovaného plynu

intenzita světla procházejícího světlovodičem. Změnu intenzity záření lze korelovat s *RH* analyzovaného plynu⁴⁵. Výhodou tohoto uspořádání je relativně velká plocha senzoru exponovaná analyzovanému prostředí (řádově cm^2), takže analyt se do aktivní vrstvy dostává z většího objemu analyzovaného plynu a stanovení je tak citlivé.

Závěr

Stále rostoucí význam polymerů nejrůznějších druhů používaných v senzorech vlhkosti (a nejen v nich) je nepochybný, důvody byly zmíněny na různých místech v tomto článku. Polymery jsou tvárným materiálem, jejich vlastnosti lze určovat jak výběrem základních komponent, monomerů, tak i způsobem polymerace a dalším zpracováním, např. tepelným. Perspektivními materiály jsou rovněž kompozity organických a anorganických látek, jimž byla, pokud jde o senzory vlhkosti, doposud věnována malá pozornost. Není proto divu, že polymery jsou v problematice senzorů materiálem oblíbeným a hledání jejich nových typů, které by umožňovaly připravovat senzory s vlastnostmi stále více se blížícími těm požadovaným, není prakticky v žádném ohledu limitováno.

Práce vznikla za finanční podpory MŠMT ČR při řešení úkolů výzkumného záměru č. J13/98: 113100002.

LITERATURA

1. Fexa J., Široký K.: *Měření vlhkosti*. SNTL, Praha 1983.
2. Váňa J.: *Analyzátoři plynů a kapalin*, kap. 23. SNTL, Praha 1984.
3. Mitchell J., Smith D. M.: *Aquametry*. Wiley, New York 1977.
4. Yamazoe N., Shimizu Y.: *Sens. Actuators* 10, 379 (1986).
5. Arai H., Seiyama T., v knize: *Sensors. A Comprehensive Survey* (Göppel W., Hesse J., Zemel J. N., ed.). VCH, Weinheim 1989.
6. Michell A. K., v knize: *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing* (Moseley P. T., Norris J. O. W., Williams D. E., ed.). Adam Hilger, Bristol 1991.
7. Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M.: *Sens. Actuators*, B 35–36, 85 (1996).
8. Opekar F.: *Chem. Listy* 90, 916 (1996).
9. Opekar F., Štulík K.: *Anal. Chim. Acta* 385, 151 (1999).
10. Opekar F.: *Chem. Listy* 79, 703 (1985); 87, 396 (1993).
11. Sakai Y.: *Sens. Actuators*, B 13–14, 82 (1993).
12. Sakai Y., Sadaoka Y., Fukumoto H.: *Sens. Actuators* 13, 243 (1988).
13. Eisenberg A., Yeager H. L. (ed.): *Perfluorinated Ionomer Membranes*, ACS Symp. Ser. No. 180. ACS, Washington D.C. 1982.
14. Wang H., Feng C. D., Sun S. L., Segre C. U., Stetter J.: *Sens. Actuators*, B 40, 211 (1997).
15. Sakai Y., Sadaoka Y., Ikeuchi K.: *Sens. Actuators* 9, 125 (1986).
16. Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M., Kanakura Y., Tamura M.: *J. Electrochem. Soc.* 138, 2474 (1991).
17. Feng C. D., Sun S. L., Wang H., Serge C. U., Stetter J.: *Sens. Actuators*, B 40, 217 (1997).
18. Huang P. H.: *Sens. Actuators* 13, 329 (1988).
19. Opekar F., Svozil D.: *J. Electroanal. Chem.* 385, 269 (1995).
20. Matsuguchi M., Umeda S., Sadaoka Y., Sakai Y.: *Sens. Actuators*, B 49, 179 (1998).
21. Matsuguchi M., Sadaoka Y., Sakai Y., Kuroiwa T., Ito A.: *J. Electrochem. Soc.* 138, 1862 (1991).
22. Delapierre G., Grange H., Chambaz B., Destannes L.: *Sens. Actuators* 4, 97 (1983).
23. Park Ch. B., Lee Y. H., Yi S. B.: *Sens. Actuators*, B 13–14, 86 (1993).
24. Pérez J. M., Freyre C.: *Sens. Actuators*, B 42, 27 (1997).
25. Bolthausen T., Azeredo Leme C., O'Leary P.: *Sens. Actuators*, B 15–16, 75 (1993).
26. Hijikigawa M.: *Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux 1986*, str. 101.
27. Parameswaran M., Baltes H. P., Brett M. J., Fraser D. E., Robinson A. M.: *Sens. Actuators* 15, 325 (1988).
28. Keidel F. A.: *Anal. Chem.* 31, 2043 (1959).
29. Cole L. G., Czuba M., Mosley R. W., Sawyer D. T.: *Anal. Chem.* 31, 2048 (1959).
30. Huang H., Dasgupta P. K.: *Anal. Chem.* 62, 1935 (1990).
31. Huang H., Dasgupta P. K., Ronchinsky S.: *Anal. Chem.* 63, 1570 (1991).
32. Huang H., Dasgupta P. K.: *Anal. Chem.* 64, 2406 (1992).
33. Stine S. L.: *Humidity Moisture* 1, 436 (1965).
34. Barkauskas J.: *Talanta* 44, 1107 (1997).
35. Boltshauser T., Häberli A., Baltes H.: *Sens. Mater.* 5, 125 (1993).
36. Buchhold R., Nakladal A., Gerlach G., Neumann P.: *Sens. Actuators*, B 53, 1 (1998).
37. Gardner J. W., Bartlett P. N.: *Sens. Actuators*, B 18–19, 211 (1994).
38. Barkó G., Hlavay J.: *Talanta* 44, 2237 (1997).
39. Zellers E. T., Han M. W.: *Anal. Chem.* 68, 2409 (1996).
40. Neshkova M., Petrova R., Petrov V.: *Anal. Chim. Acta* 332, 93 (1996).
41. Kusano H., Kimura S., Kitagawa M., Kobayashi H.: *Thin Solid Films* 295, 53 (1997).
42. Radeva E., Bobev K., Spassov L.: *Sens. Actuators*, B 8, 21 (1992).
43. Hoyt A. E., Ricco A. J., Bartholomew J. W., Osbourn G. C.: *Anal. Chem.* 70, 2137 (1998).
44. Nieuwenhuizen M. S., Nederlof A. J.: *Sens. Actuators*, B 2, 97 (1990).
45. Skrdla P. J., Saavedra S. S., Armstrong N. R., Mendes S. B., Peyghambarian N.: *Anal. Chem.* 71, 1332 (1999).
46. Caliendo C., Verona E., D'Amico A., Furlani A., Iucci G., Russo M. V.: *Sens. Actuators*, B 15–16, 288 (1993).
47. Tashtoush N. M., Cheeke J. N., Eddy N.: *Sens. Actuators*, B 49, 218 (1998).
48. Russell A. P., Fletcher K. S.: *Anal. Chim. Acta* 170, 209 (1985).
49. Ballantine D. S., Wohltjen H.: *Anal. Chem.* 58, 2883 (1986).
50. Boltinghouse F., Abel K.: *Anal. Chem.* 61, 1863 (1989).
51. Wang K., Seiler K., Haug J. P., Lehman B., West S., Hartman K., Simon W.: *Anal. Chem.* 63, 970 (1991).
52. Otsuki S., Adachi K.: *Anal. Sci.* 9, 299 (1993).
53. Sadaoka Y., Matsuguchi M., Sakai Y., Murata Y.: *Sens. Actuators*, B 7, 443 (1992).
54. Sadaoka Y., Matsuguchi M., Sakai Y., Murata Y.: *J. Mater. Sci.* 27, 5095 (1992).
55. Brook T. E., Narayanaswamy R.: *Sens. Actuators*, B 51, 77 (1998).
56. Brook T. E., Taib M. N., Narayanaswamy R.: *Sens. Actuators*, B 38–39, 272 (1997).
57. Sadaoka Y., Sakai Y., Murata Y.: *Talanta* 39, 1675 (1992).
58. Sadaoka Y., Matsuguchi M., Sakai Y., Murata Y.: *Chem. Lett.* 1992, 53.
59. Choi M. F., Tse O. L.: *Anal. Chim. Acta* 378, 127 (1999).
60. Otsuki S., Adachi K.: *Bunseki Kagaku* 41, 639 (1992).
61. Otsuki S., Adachi K., Taguchi T.: *Sens. Actuators*, B 53, 91 (1998).
62. Sadaoka Y., Sakai Y., Wang X.: *J. Mater. Sci.* 29, 883 (1994).
63. Posch H. E., Wolfbeis O. S.: *Sens. Actuators* 15, 77 (1988).
64. Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M.: *J. Electrochem. Soc.* 136, 171 (1989).
65. Sakai Y., Sadaoka M., Matsuguchi M., Rao V. L.: *J. Mater. Sci.* 24, 101 (1989).
66. Sakai Y., Matsuguchi M., Sadaoka Y., Hirayama K.: *J. Electrochem. Soc.* 140, 432 (1993).
67. Kleinfeld E. R., Ferguson G. S.: *Chem. Mater.* 7, 2327 (1995).

68. Rauen K. L., Smith D. A., Heineman W. R., Johnson J., Seguin R., Stonghton P.: *Sens. Actuators, B* 17, 61 (1993).
69. Ogura K., Shiigi H., Nakayama M.: *J. Electrochem. Soc.* 143, 2925 (1996).
70. Ogura K., Shiigi H., Nakayama M., Kuratani K.: *Denki Kagaku* 64, 1327 (1996).
71. Shiigi H., Nakayama M., Ogura K.: *Nippon Kagaku Kaishi* 1997, 847.
72. Ogura K., Saino M., Nakayama M., Shiigi H.: *J. Mater. Chem.* 7, 2363 (1997).
73. Ogura K., Kokura M., Nakayama M.: *J. Electrochem. Soc.* 142, L152 (1995).
74. Yoshimura K., Hozumi K., Sawai M., Tatsuta T., Tsuji O.: *Kobunshi Ronbunshu* 52, 427 (1995).
75. Yang M. J., Sun H. M., Casalboremiceli G., Camaioni N., Mari C. M.: *Synth. Met.* 81, 65 (1996).
76. Yang M. R., Chen K. S.: *Sens. Actuators, B* 49, 240 (1998).
77. Sakai Y., Rao V. L., Sadaoka Y., Matsuguchi M.: *Polym. Bull.* 18, 501 (1987).
78. Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M., Moriga N., Shimada M.: *Sens. Actuators* 16, 359 (1989).
79. Pfeifer K. B., Hughes R. C., Jenkins M. W., Schneider T. W.: *J. Electrochem. Soc.* 146, 794 (1999).
80. Sakai Y., Sadaoka Y., Matsuguchi M., Sakai H.: *Sens. Actuators, B* 24–25, 689 (1995).
81. Sadaoka Y., Matsuguchi M., Sakai Y., Takahashi K.: *J. Mater. Sci. Lett.* 7, 121 (1988).
82. Roman C., Bodea O., Prodan N., Levi A., Cordos E., Manovicu I.: *Sens. Actuators, B* 24–25, 710 (1995).
83. Matsuguchi M., Shinmoto M., Sadaoka Y., Kuroiwa T., Sakai Y.: *Sens. Actuators, B* 34, 349 (1996).
84. Matsuguchi M., Sadaoka Y., Nuwa Y., Shinmoto M., Sakai Y.: *J. Electrochem. Soc.* 141, 614 (1994).
85. Parameswaran M., Baltes H. P., Brett M. J., Fraser D. E., Robinson A. M.: *Sens. Actuators* 15, 325 (1988).
86. Matsuguchi M., Kuroiwa T., Miyagishi T., Suzuki S., Ogura T., Sakai Y.: *Sens. Actuators, B* 52, 53 (1998).
87. Jaafar M. A. S., Ralsten A. R. K., Denton D. D.: *Sens. Mater.* 3, 111 (1991).
88. Matsuguchi M., Sadaoka Y., Nosaka K., Ishibashi M., Sakai Y., Kuroiwa T., Ito A.: *J. Electrochem. Soc.* 140, 825 (1993).
89. Kuroiwa T., Hayashi T., Ito A., Matsuguchi M., Sadaoka Y., Sakai Y.: *Sens. Actuators, B* 13–14, 89 (1993).
90. Kuroiwa T., Miyagishi T., Ito A., Matsuguchi M., Sadaoka Y., Sakai Y.: *Sens. Actuators, B* 24–25, 692 (1995).

P. Hrnčířová and F. Opekar (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*):
Sensors with Solid Polymers for Determination of Relative Humidity of Gases

Relative humidity sensors in which various kinds of solid polymers are used as humidity-sensitive materials are reviewed. Sensors based on various operation principles, namely measuring impedance, capacitance, optical, weight and dimensional changes and on amperometry are discussed.