



ZÁPADOČESKÁ
UNIVERZITA
V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Katedra materiálů a technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Aplikace infračervené spektroskopie jako nástroj pro hodnocení kvality
materiálů pro elektrotechniku

Autor práce: Bc. Lucie Kováčová
Vedoucí práce: Ing. Pavel Prosr, Ph.D.

Plzeň 2021

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie KOVÁČOVÁ**
Osobní číslo: **E19N0007P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Téma práce: **Aplikace infračervené spektroskopie jako nástroj pro hodnocení
kvality materiálů pro elektrotechniku**
Zadávací katedra: **Katedra materiálů a technologií**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte zpracování teorie vibračních spekter.
2. Popište měřicí postupy a přístrojové vybavení nezbytné pro provedení analýzy infračervených spekter.
3. Navrhněte a realizujte experiment vhodný pro analýzu materiálů z oblasti elektrotechniky.
4. Proveďte zhodnocení dosažených výsledků.

Rozsah diplomové práce: **40 – 60 stran**
Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Griffiths P R, Haseth J A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd Edition, Wiley InterScience, 2007.
2. Characterization and failure analysis of plastics. Materials Park, OH: ASM International, 2003. ISBN 978-0-87170-789-5.
3. Internetové informační zdroje – databáze ScienceDirect, IEEE, Scopus.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání diplomové práce: **9. října 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **27. května 2021**


Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 9. října 2020

Abstrakt

Práce se zabývá komplexním pohledem na infračervenou spektroskopii a její aplikaci. V rešeršní části je nejprve rozebrána teorie vibračních spekter, která představuje fyzikální princip vibračních spektroskopii, a infračervené záření obecně. Jsou popsány jednotlivé části přístrojového vybavení nezbytného pro analýzu, s ohledem na historický vývoj. Prostor je věnován také běžným metodám měření, materiálům transparentním pro infračervené záření a různým postupům přípravy vzorků. Dále jsou zpracovány a vyhodnoceny tři experimenty. Jedná se o identifikaci neznámého materiálu, pro jehož tepelný rozklad byl použit simultánní termický analyzátor, a následně analýzu jeho rozkladových plynů, možnosti identifikace vzorků epoxidové pryskyřice s rozdílným plněním nanočásticemi oxidu hořečnatého a diagnostiku transformátorového oleje.

Klíčová slova

molekulové vibrace, infračervená spektroskopie, FT-IR, ATR, tepelná dekompozice PUR, MgO/epoxidová pryskyřice, transformátorový olej

Abstract

Kováčová, Lucie. *Application of infrared spectroscopy as a tool to evaluate the quality of materials for electrical engineering [Aplikace infračervené spektroskopie jako nástroj pro hodnocení kvality materiálů pro elektrotechniku]*. Pilsen, 2021. Master thesis (in Czech). University of West Bohemia. Faculty of Electrical Engineering. Department of Materials and Technology. Supervisor: Pavel Prosr

This thesis deals with complex view at infrared spectroscopy and its application. Molecular vibrations theory that presents the principle of vibrational spectroscopy and infrared radiation in general are discussed in the research part of the thesis. Individual components of the instrumentation required for analysis with regard to historical development are presented. Common measuring methods, infrared transparent materials and different sample preparation techniques are areas of interest as well. Thesis further expands on three experiments and their evaluation. The main goals were the identification of an unknown material thermally decomposed by a simultaneous thermal analyzer, and analysis of its decomposition gasses, the identification options of epoxy resin samples with various amounts of magnesium oxide nanoparticles, and transformer oil diagnosis.

Keywords

molecular vibrations, infrared spectroscopy, FT-IR, ATR, PUR thermal decomposition, MgO/epoxy resin, transformer oil

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem svou závěrečnou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 270 trestního zákona č. 40/2009 Sb.

Také prohlašuji, že veškerý software použitý při řešení této diplomové práce je legální.

V Plzni dne 27. května 2021

Bc. Lucie Kováčová

.....

Podpis

Poděkování

Tato diplomová práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu OP VVV Elektrotechnické technologie s vysokým podílem vestavěné inteligence, číslo CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/0009855. Tato práce byla dále podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2021-003 „Materiály, technologie a diagnostika v elektrotechnice“.

Obsah

Seznam symbolů a zkratek	vii
1 Úvod	1
2 Teorie vibračních spekter	2
2.1 Optické záření	2
2.2 Interakce záření a materiálu	3
2.3 Absorpce záření	4
2.3.1 První nutná podmínka absorpce	5
2.3.2 Druhá nutná podmínka absorpce	7
2.3.3 Přejchody mezi energetickými hladinami	8
2.4 Molekulové vibrace	8
2.5 Interpretace spektra	9
2.6 Výhody a nevýhody infračervené spektroskopie	10
2.7 Ramanova spektroskopie	11
3 Přístroje pro infračervenou spektroskopii	12
3.1 Zdroje záření	13
3.2 Analyzátoři záření	14
3.2.1 Michelsonův interferometr	14
3.2.1.1 Princip činnosti	15
3.2.1.2 Dělič paprsků	15
3.2.1.3 Pohyb zrcadla	15
3.2.2 FT-IR spektrometr	16
3.3 Detektory záření	17
3.3.1 Teplotní detektory	18
3.3.2 Kvantové detektory	18
4 Metody měření	20
4.1 Transmisní metody	20
4.1.1 IČ transparentní materiály	21
4.1.2 Kapaliny	22
4.1.3 Plyny	23

4.1.4	Pevné látky	24
4.2	Reflexní metody	25
4.2.1	Spekulární odraz	25
4.2.2	DRIFTS	26
4.2.3	ATR	28
5	Experimentální část	31
5.1	Experiment č. 1	32
5.2	Experiment č. 2	37
5.3	Experiment č. 3	40
6	Závěr	42
	Reference, použitá literatura	44
	Přílohy	47
A	Výsledky experimentu č. 1	47

Seznam symbolů a zkratek

ATR	Attenuated Total Reflectance. Úplný zeslabený odraz.
DBPK	2,6-di-terc.butyl-p-kresol.
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. Metoda difuzního odrazu.
DTGS	Deutero vaný triglycinsulfát.
EWS	Evanescient Wave Spectrometry. Metoda evanescentních vln.
FEL	Free Electron Laser. Laser s volnými elektrony.
FIR	Far Infrared. Vzdálená infračervená oblast.
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.
IČ	Infračervený.
IRE	Internal Reflection Element. Prvek vnitřního odrazu.
IRS	Internal Reflection Spectrometry. Metoda vnitřního odrazu.
KRS-5	Směs bromidu a jodidu thallného.
LWIR	Long Wave Infrared. Infračervená oblast dlouhých vln.
MCT	Mercury Cadmium Telluride. Tellurid kademnato–rtuťnatý.
MIR	Multiple Internal Reflection. Metoda vícenásobného vnitřního odrazu.
MWIR	Medium Wave Infrared. Infračervená oblast středních vln.
NIR	Near Infrared. Blízká infračervená oblast.
OPD	Optical Path Difference. Rozdíl optických cest.
PET	Polyethylentereftalát.
PUR	Polyuretan.
SubMM	Submilimeter. Submilimetrová oblast.
SWIR	Short Wave Infrared. Infračervená oblast krátkých vln.
UV	Ultraviolet. Ultrafialový.
VLWIR	Very Long Wave Infrared. Infračervená oblast velmi dlouhých vln.
VUV	Vacuum Ultraviolet. Vakuový ultrafialový.
ZPD	Zero Optical Path Difference. Nulový rozdíl optických cest.
A	Absorbance [–].
α	Součinitel absorpce [–].

c	Molární koncentrace látky [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$].
D_e	Disociační energie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$].
D_o	Vazebná energie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$].
d_p	Depth of Penetration. Hloubka vniku [μm].
E	Intenzita elektrického pole [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$].
E_0	Počáteční intenzita elektrického pole [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$].
ϵ	Molární absorpční koeficient [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].
f	Frekvence [Hz].
γ	Měrná elektrická vodivost [$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$].
I	Intenzita paprsku světla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$].
I_0	Intenzita dopadajícího paprsku světla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$].
l	Tloušťka vzorku [mm].
L	Délka optické dráhy [μm].
λ	Vlnová délka [μm].
M	Počet spektrálních prvků.
n	Vibrační kvantové číslo [–].
N	Počet atomů v molekule.
n_c	Refractive Index of Crystal [–].
n_d	Index lomu děliče paprsků [–].
n_s	Refractive Index of Sample. Index lomu vzorku [–].
ν	Vlnočet. Vlnové číslo [cm^{-1}].
T	Transmittance [–].
θ_c	Critical Angle. Kritický úhel [°].
θ_i	Incident Angle. Úhel dopadu [°].
θ_r	Reflectance Angle. Úhel odrazu [°].

1

Úvod

V současné době se zvyšují nároky na celý proces vývoje a výroby nejen v elektrotechnice; je třeba postupovat rychleji, levněji, spolehlivěji, zkrátka lépe po všech stránkách. Nejde jen o rozvoj nových nápadů a myšlenek, ale velký důraz se klade na optimalizaci a zlepšování stávajících postupů. Zásadní podíl v takovém pokroku má diagnostika. Díky ní je možné nejen hledat příčiny poruch a chyb, ale také jim v budoucnu předcházet. [1]

Infračervená spektroskopie, na kterou je tato práce zaměřená, je analytická spektroskopická metoda založená na teorii molekulových vibrací. Využívá infračerveného záření k produkovaní vibračních stavů o různých energetických úrovních. Přesun molekul mezi těmito stavy je spojen s absorpcí záření tak specificky, že umožňuje identifikovat strukturu materiálu. Výsledky poskytují kvalitativní a do jisté míry i kvantitativní informace o jeho složení a stavu. Pro analýzu může být použita celá řada různých metod, z nichž všechny zahrnují buď odraz, nebo průchod infračerveného záření vzorkem. Obecně lze hodnotit materiály ve všech podobách, zásadní je zvolit správný postup přípravy vzorku a měření, aby výsledná spektra poskytla užitečné informace. [2]

Princip infračervené spektroskopie je známý již desítky let, ale největší rozšíření a popularizaci této metody přineslo v minulosti společné využití Michelsonova interferometru a Fourierovy transformace pro zpracování surových dat, které bylo umožněno nástupem nové generace počítačů. První komerční FT-IR spektrometr pro střední infračervenou oblast byl světu představen v roce 1969. [3]

Dnes se jedná již o standardní laboratorní vybavení. Je pravda, že struktury komplexních sloučenin se dnes neanalyzují primárně jen infračervenou spektroskopií, využívá se také například nukleární magnetická rezonance či hmotnostní spektrometrie. Infračervená spektroskopie však stále hraje významnou roli, protože má celou řadu výhod. Přístrojové vybavení je poměrně levné a komerčně dostupné, takže pomáhá řešit problémy nejen ve výzkumných laboratořích, ale i v průmyslových výrobních halách. [3] Důležité je její využití při identifikaci materiálů včetně případných aditiv, plniv, nebo naopak kontaminujících látek. Zkoumat lze také různé druhy degradace či vlivy kontaktu s chemikáliemi. [2] Kromě rešerše uvedených témat je tedy součástí práce i experimentální část s praktickou ukázkou aplikace infračervené spektroskopie pro vybrané elektrotechnické materiály.

2

Teorie vibračních spekter

Jednou z možností hodnocení materiálu je zkoumání jeho optických vlastností, tedy toho, co se odehrává při interakci konkrétní látky a dopadajícího záření. Obor zabývající se nejen měřením optických parametrů, pozorováním a zkoumáním interakce materiálů se světlem, ale i teorií, která tuto interakci popisuje, se nazývá optická spektroskopie. Obecně je možné spektroskopii dělit například podle spektrálního oboru na rentgenovou, ultrafialovou či infračervenou, které bude tato práce věnovaná; podle druhu zkoumaných látek na atomovou nebo molekulární; podle toho, jaké přechody se v látkách studují, například na vibrační a rotační a v neposlední řadě podle postupu měření na absorpční, luminescenční, laserovou aj. [4] Souvisejícím pojmem je spektrometrie, což je konkrétní aplikace spektroskopie, zabývající se měřením optických vlastností. [3]

2.1 Optické záření

Optická spektroskopie pracuje s elektromagnetickým zářením, které zahrnuje záření ultrafialové, infračervené a světlo viditelné lidským okem. Podrobný přehled optického záření je uvedený v tab. 2.1 [5]. Pro další kapitoly bude nejvýznamnější oblast infračervená, dále se dělí na blízkou (near-infrared), střední (mid-infrared) a vzdálenou (far-infrared).

K elektromagnetickému záření je možné přistupovat jako k jednoduchým paprskům, elektromagnetickému vlnění nebo z pohledu kvantové optiky, tedy jako k proudu částic – fotonů. Oblasti spektra lze specifikovat za pomoci veličiny frekvence f v jednotkách Hz, vlnové délky λ nejčastěji uváděné v nm či μm a také tzv. vlnočtu neboli vlnového čísla ν v recipročných centimetrech – cm^{-1} . Jejich vzájemný vztah je vyjádřený v rovnici 2.1 pro výpočet energie elektromagnetického záření. V rovnici vystupuje také Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ a rychlost světla $c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. [5][6]

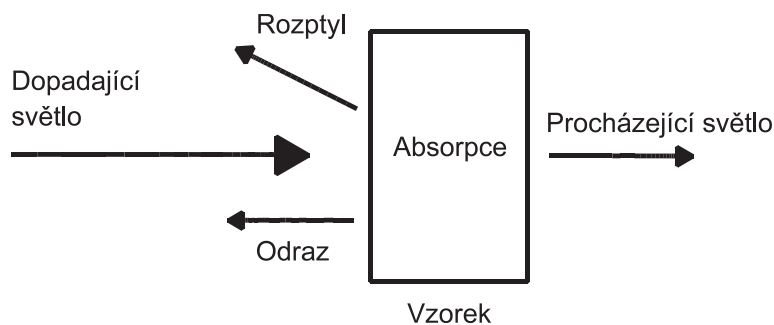
$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu \quad (2.1)$$

Tab. 2.1: Spektrální oblasti optického záření [5]

Interval vln. délek	Interval frekvencí	Název oblasti	Zkratka
25–200 nm	12.000–1.500 THz	Vakuová ultrafialová	VUV
200–400 nm	1.500–750 THz	Ultrafialová	UV
400–750 nm	750–400 THz	Viditelná	VIS
750–1000 nm	400–300 THz	Blízká infračervená	NIR
1–3 μm	300–100 THz	Infračervená – krátké vlny	SWIR
3–5 μm	100–60 THz	Infračervená – střední vlny	MWIR
5–15 μm	60–20 THz	Infračervená – dlouhé vlny	LWIR
15–30 μm	20–10 THz	Infračervená – velmi dlouhé vlny	VLWIR
30–100 μm	10–3 THz	Vzdálená infračervená	FIR
100–1000 μm	3–0,3 THz	Submilimetrová	SubMM

2.2 Interakce záření a materiálu

Pokud se vzorek materiálu setká se zářením, dopadající paprsek o intenzitě I_0 může být částečně odražen, zeslaben rozptylem nebo absorpcí a jen zbylá část vzorkem prochází (viz obr. 2.1). Velikost všech uvedených složek kromě absorpce je schopný změřit správně umístěný detektor, případně je vhodné pro usnadnění snížit podíl některých složek na zanedbatelné minimum. Absorpci samotnou, která je pro spektroskopii nejvýznamnější, lze následně určit díky zákonu zachování energie. [5]

**Obr. 2.1:** Interakce vzorku a dopadajícího záření |Převzato z [5] a upraveno|

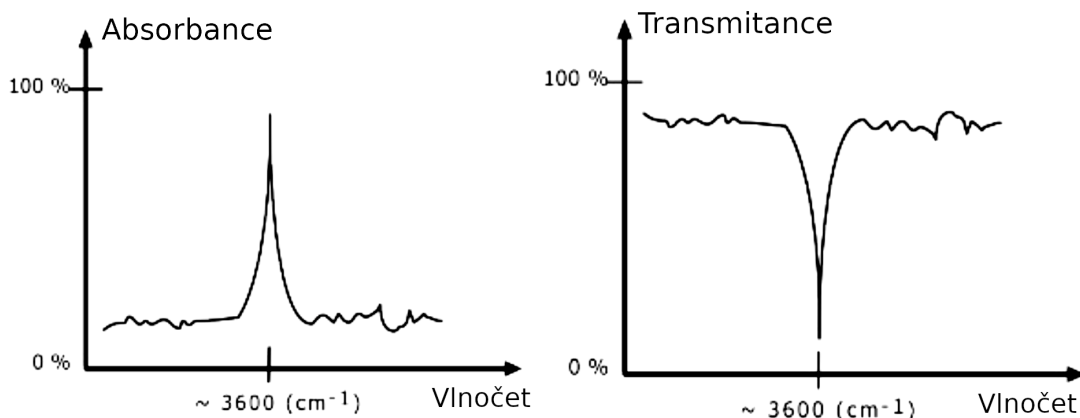
Pro popis interakce konkrétní látky s dopadajícím zářením slouží veličina vnitřní transmittance T , která je definovaná jako poměr intenzity dopadajícího (I_0) a prošlého světla (I). Podle Bouguer-Lambert-Beerova zákona (obvykle uváděný jen jako Beerův zákon) je transmittance závislá také na tloušťce testovaného vzorku l a součiniteli absorpce α . Součinitel absorpce odpovídá součinu molárního absorpčního koeficientu ϵ a molární koncentrace látky c . Kompletní definice je uvedena v rovnici 2.2.

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha l] = \exp[-\epsilon c l] \quad (2.2)$$

Další zavedenou veličinou je absorpce A a ta má tu výhodu, že na rozdíl od transmittance je dle Beerova zákona přímo úměrná koncentraci látky, což ji činí pro řadu analýz vhodnější. Rovnice 2.3 uvádí vzájemný vztah absorpce a transmittance a z něj odvozenou verzi Beerova zákona. [3][4]

$$A = -\log T = \epsilon cl \quad (2.3)$$

Grafické znázornění absorpce může být v podobě závislosti absorpce, resp. transmittance na vlnočtu, resp. frekvenci či vlnové délce. Jako nezávislá proměnná se především v infračervené spektroskopii volí zleva doprava klesající vlnočty v reciprokových cm^{-1} , ale u závislé proměnné je běžné využití transmittance i absorpce. Obě veličiny jsou bezrozměrné v rozsahu hodnot od 0 do 1 anebo se uvádí v procentech s rozsahem 0 až 100 %. Vzhledem k lineární proporcionalitě s koncentrací může být absorpce vhodnější pro kvantitativní analýzu. Pokud má spektrum sloužit jen pro kvalitativní analýzu, kdy nás zajímají spíše pozice nebo šířky prvků ve spektru než koncentrace, závislá veličina je jen otázkou volby. [7] Na obr. 2.2 je pro ilustraci ukázka obou variant infračerveného spektra.

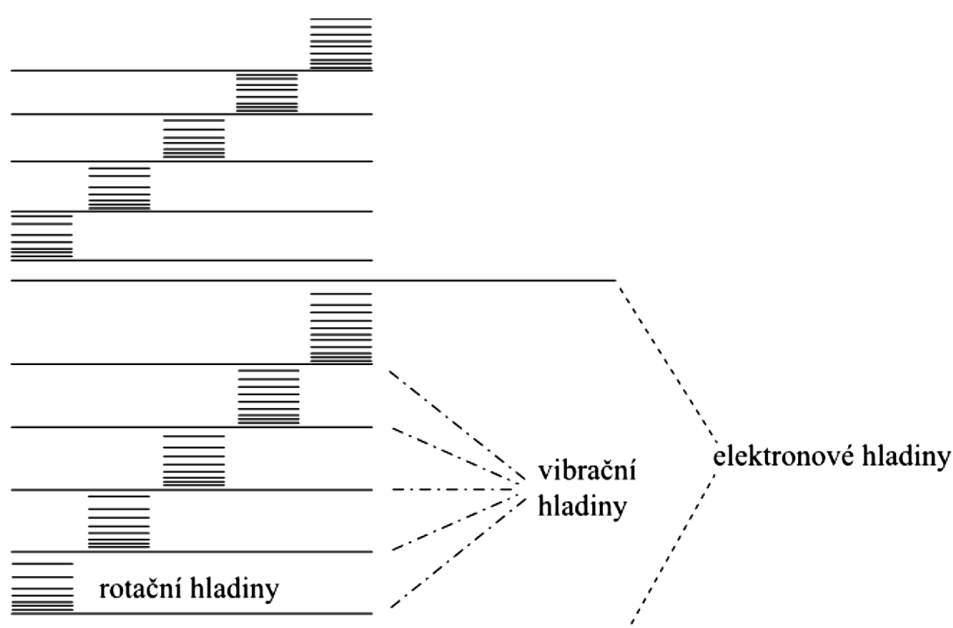


Obr. 2.2: Příklady infračerveného spektra |Převzato z [8] a upraveno|

2.3 Absorpce záření

Mikroskopickou teorii interakce materiálu a optického záření lze rozdělit na klasickou, semiklasickou (jevy zčásti popsané klasicky a zčásti kvantově) a zcela kvantovou. [5] Pro lepší porozumění se pracuje se zjednodušeným modelem, na základě kterého lze popsat a také do jisté míry předvídat, jaké spektrum lze u látky očekávat. Z pohledu klasické mechaniky se jedná o hmotné body – atomy spojené nehmotnými pružinami představujícími síly chemických vazeb. Model je specifikovaný např. velikostí, tuhostí valenčních vazeb, schopností se elektricky polarizovat aj. Důležitou podmínkou je, že se řídí zákony kvantové mechaniky, ale vzhledem k tomu, že jsou atomy mnohem těžší částice než například elektrony, částečně je klasická mechanika schopná popsat výsledky, které jsou dostačujícím přiblížením těch z kvantové mechaniky. [9]

Pokud při dopadu záření na látku dojde k absorpci, znamená to, že bylo ve struktuře pohlceno a přeměněno specifické množství (kvantum) energie. V oblasti optického záření se jedná o přesuny do vyšších energetických hladin. V případě samotných atomů přichází v úvahu pouze elektronové energetické přechody, ale molekuly mají komplexní struktury. Po absorpci mohou měnit energii elektronovou, rotační nebo vibrační. Každá elektronová energetická hladina zahrnuje několik vibračních hladin a každá z nich dále několik rotačních (viz obr. 2.3). Tyto změny jsou způsobeny různými druhy optického záření; ultrafialové a viditelné záření excituje elektrony a vzdálené infračervené záření zvyšuje rotaci molekul. Pro strukturní analýzu je podstatná blízká a střední infračervená oblast záření, která rozvibruje chemické vazby v molekule. [4]

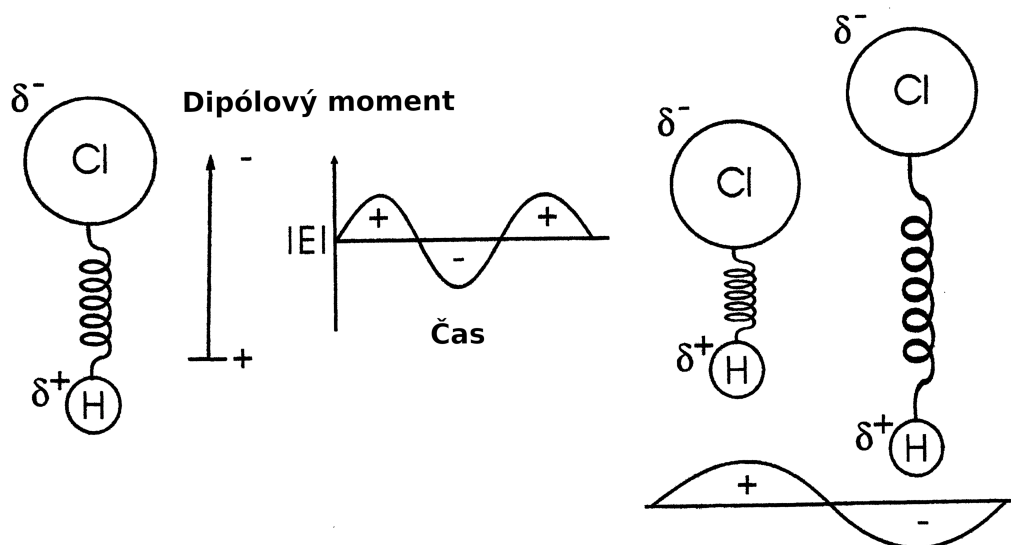


Obr. 2.3: Kvantování energetických hladin v molekule |Převzato z [4]|

2.3.1 První nutná podmínka absorpce

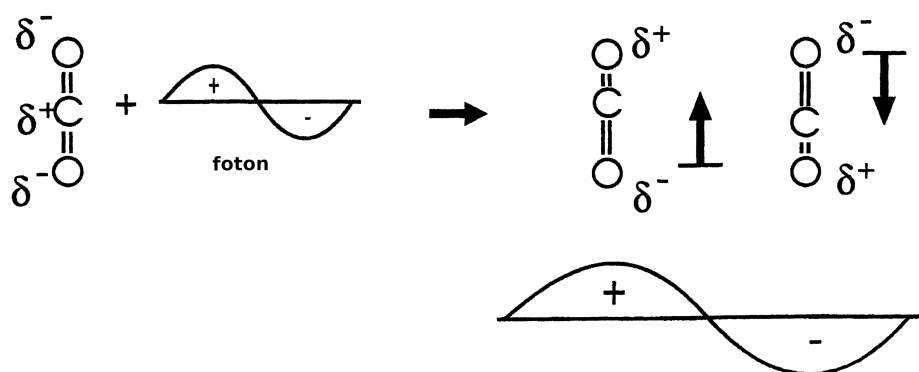
Aby při interakci záření s hmotou vůbec došlo k absorpci, je nutné, aby se změnil tzv. dipólový moment molekuly, jinak se daná látka v infračerveném spektru neprojeví. Pro ilustraci jsou uvedeny dva příklady, molekula HCl a CO₂.

Na obr. 2.4 je model molekuly chlorodovodíku – HCl. Chlor má náboj negativní a vodík pozitivní, takže molekula obsahuje dva rozdílné náboje, oddělené jistou vzdáleností. Těžiště kladného náboje není totožné s těžištěm záporného náboje a molekula tedy vykazuje dipólový moment. Tato veličina vyjadřuje míru nábojové asymetrie molekuly a její hodnota se dá určit jako součin vzdálenosti mezi náboji a součtu jejich velikostí. Pokud má molekula více než jednu chemickou vazbu, jejich dipólové momenty tvoří dohromady dipólový moment celé molekuly.



Obr. 2.4: Model molekuly HCl |Převzato z [7] a upraveno|

Jednou ze složek elektromagnetického vlnění je elektrický vektor. V momentě, kdy dopadne na pozitivní konec molekuly HCl a právě je v kladné půlvlně, dva kladné náboje se začnou odpuzovat a chemická vazba v molekule se zkrátí. Vektor následně přejde do negativní půlvlny, pozitivní konec molekuly přitáhne a vazba HCl se prodlouží. Tento jev se v čase opakuje, molekula tak přemění energii dopadajícího záření a vibruje o frekvenci paprsku, tedy dochází k absorpci.



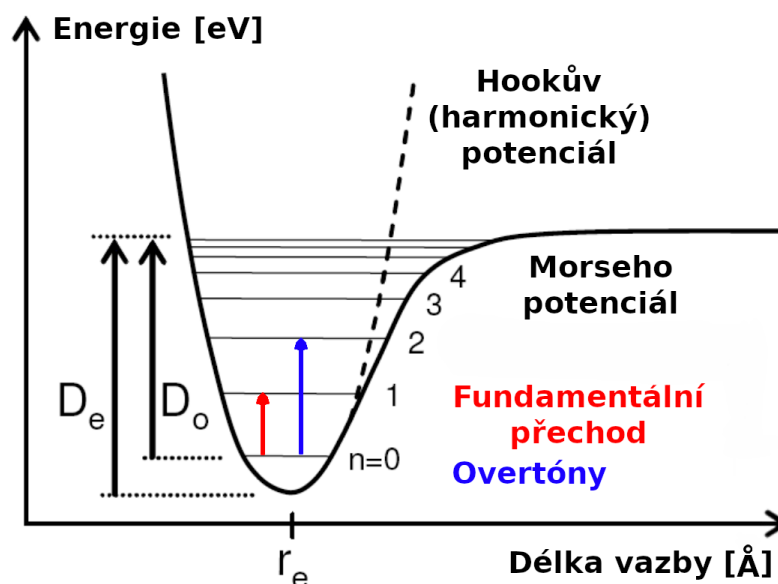
Obr. 2.5: Model molekuly CO₂ |Převzato z [7] a upraveno|

Druhým příkladem je molekula oxidu uhličitého – CO₂, její model je na obr. 2.5. Přítomné jsou sice dvě chemické vazby, dipólové momenty obou z nich mají ale stejnou velikost a opačný směr, ve výsledku se pak vyruší a molekula jako celek žádný dipólový moment nemá. Stejně tak se vynulují i změny dipólových momentů při interakci s dopadajícím zářením a molekulu můžeme označit za neaktivní v infračervené oblasti. Symetrické zkracování a prodlužování nemůže být excitováno a v infračerveném spektru se CO₂ neprojeví. [7]

2.3.2 Druhá nutná podmínka absorpce

Další nutnou podmínkou, která musí být splněna, aby došlo k pohlcení infračerveného záření, je jeho správná energie. Atomy v molekule jsou vázané a podle kvantové fyziky mohou být jen v určitých povolených vibračních stavech. Energie dopadajícího záření se musí rovnat rozdílu vibračních energetických stavů v rámci molekuly.

Každý stav neboli tzv. mód vyjadřuje úroveň vibrace molekuly, tedy harmonické vychylování jejích atomů z rovnovážné polohy o charakteristické frekvenci. Potenciální energii harmonického oscilátoru v závislosti na vzdálenosti mezi vychylovanými body vyjadřuje Hookův zákon, v obr. 2.6 znázorněný přerušovanou čarou. Tento model vyhovuje molekulové vibraci jen zčásti, především pro nižší hodnoty vibračních kvantových čísel. Pro lepší popis byla přidána konstanta anharmonie a vznikla Morseho potenciální funkce, v obr. 2.6 znázorněná plnou čarou. [3][7]



Obr. 2.6: Energetické úrovně molekuly [Převzato z [10] a upraveno]

Nezávislou proměnnou je v uvedeném grafu délka vazby, tedy vzdálenost mezi atomy v jednotkách angstrom ($= 10^{-10}$ m). Závislá proměnná je molekulární potenciální energie vyjádřená v eV. Bod minimální energie určuje rovnovážnou délku vazby r_e , k prodloužení či zkrácení této vazby je vyžadováno určité množství energie. Pokud se vazba krátí, potřebná energie roste velice rychle kvůli odporu kladně nabitého jádra. Při prodlužování potenciální energie nejprve roste z důvodu síly chemické vazby, ale při překonání určitého bodu se vazba rozpadne. Kdy k tomu dojde, definuje vazebná energie D_0 a disociační energie D_e . [10] Vodorovné linky znázorňují vibrační energetické stavy, tzv. vibrační kvantové číslo n . Obvykle se molekula nachází v základním stavu $n = 0$, což je bod rovnováhy. Pro přechod na vyšší energetickou hladinu musí pohltit infračervený paprsek o specifické vlnové délce. Pokud má tedy dopadající záření správnou energii, podmínka je splněna a dojde k absorpci infračerveného záření. [7]

2.3.3 Přejchody mezi energetickými hladinami

Přejchod z rovnovážné pozice ($n = 0$) do nejbližší úrovně ($n = 1$) označujeme jako fundamentální (viz obr. 2.6). Dojde k němu při pohlcení přesně jednoho potřebného kvanta energie a právě frekvence těchto přechodů odpovídá střední infračervené oblasti.

Pokud se molekula posouvá z rovnovážné pozice do vyšších úrovní ($n = 2, 3, 4, \dots$), mluvíme o overtónových přesunech (viz obr. 2.6). Například u molekuly vody jsou frekvence těchto přechodů již mimo střední oblast infračerveného záření, ale u řady látek to bohužel neplatí. Overtóny se tedy projeví v měřeném spektru, ale našťastí jsou takové absorpční pásy mnohem slabší.

Dalším prvkem, který se může ve spektru objevit, jsou kombinované pásy. V polyatomové molekule může dopadající infračervené záření excitovat více vibrací najednou. Jako příklad uveďme opět molekulu vody. Ta absorbuje paprsky o vlnočtu 3750 cm^{-1} a 1630 cm^{-1} . Pokud dojde na interakci s energií odpovídající součtu těchto dvou vlnočtů ($\nu = 5380 \text{ cm}^{-1}$), záření se pohltí a obě příslušné vibrace se excitují. Právě to pak ve spektru vytvoří kombinační pás na uvedeném vlnočtu. Tyto pásy stejně jako overtónové neposkytují příliš informací o struktuře molekuly a jsou mnohem slabší než fundamentální. [7]

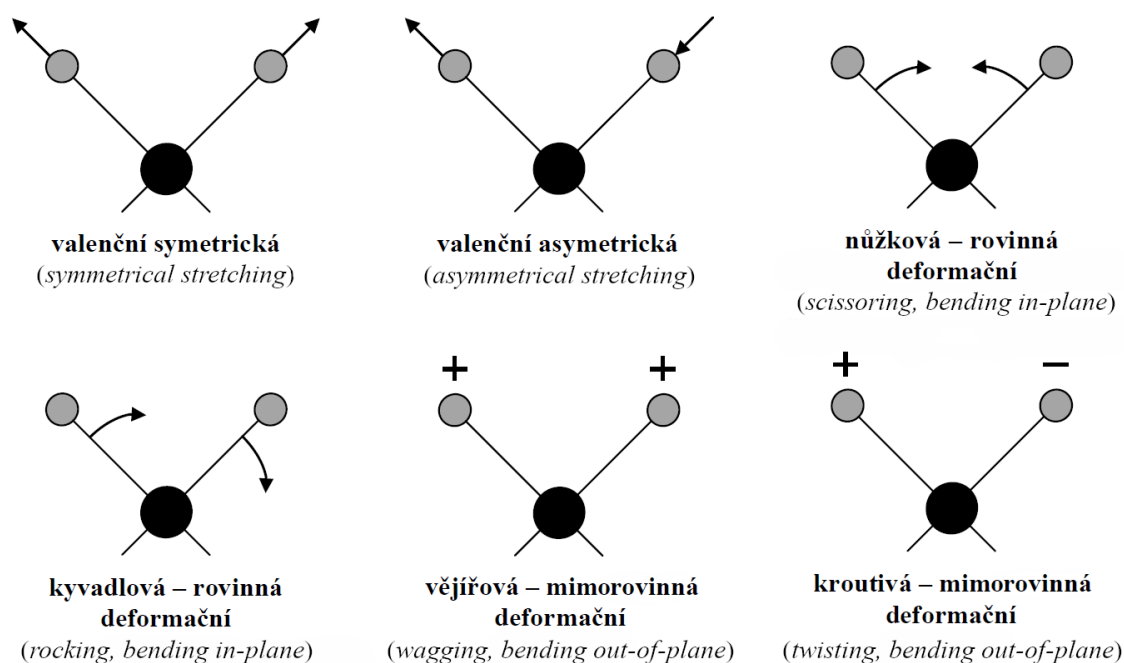
2.4 Molekulové vibrace

Pohyb, který mohou obecně molekuly s počtem atomů N vykonávat, má celkem $3N$ stupňů volnosti. Tři z nich zastupují translační pohyb, tedy pohyb celé molekuly určitým směrem, často vyjádřeným v kartézských souřadnicích – osy x , y a z . Další tři stupně představují rotační pohyb kolem těchto os. Zbývajících $3N-6$ stupňů volnosti udává počet způsobů, jakými mohou atomy v nelineární molekule vibrovat. [3] Výjimku tvoří lineární molekuly, ve kterých leží jádra atomů na přímce. U nich je jeden stupeň volnosti rotace ztracen, protože při otáčení kolem osy procházející spojnicí atomů nedochází ke změně rozložení molekuly. Počet stupňů volnosti vibrace je naopak o jeden vyšší, pro N -atomovou molekulu se rovná $3N-5$. Z toho také vyplývá, že dvouatomové molekuly ($N = 2$) mají právě jeden vibrační stupeň volnosti.

Při vibraci se harmonicky vychylují atomy v molekule, chemické vazby se natahují, zkracují a ohýbají. Pro celou polyatomickou molekulu může být takový pohyb velice komplexní, ale lze ho rozložit na řadu základních vibrací, které se nazývají normální módy. Obecně každý mechanický systém má takový normální mód, vazby v molekulách, stejně jako například kytarové struny, vibrují za správných podmínek na specifických frekvencích. Právě díky charakteristickým absorpcím je možné při správné interpretaci infračervených spekter jednotlivé molekuly rozlišit. [7] Počet normálních módů je ekvivalentem stupňů volnosti vibračního pohybu molekul, ale bohužel obvykle neodpovídá přesně absorpčním pásům ve spektru. Jak bylo uvedeno v podkapitole 2.3, při nesplnění některé podmínky k absorpci nedojde, takže pozorovatelný počet základních pásem je menší a ve spektru se

naopak projeví pásy overtónové a kombinační. [3][7]

Základní dělení vibrací molekul je na valenční vibrace, při kterých se mění délky vazeb, a deformační vibrace, kdy se mění vazebné úhly. U valenčních vibrací můžeme pozorovat souhlasný pohyb atomů v molekule, chemické vazby se v jeden moment zkracují nebo prodlužují a pak se jedná o symetrickou vibraci. Další možností je vibrace asymetrická, kdy se chemické vazby pohybují protichůdně. Deformační vibrace lze dělit podle toho, zda se vychylování atomů odehrává v rovině molekuly – rovinné vibrace, anebo mimo tuto rovinu – mimorovinné. [4] Příklady jednotlivých druhů pohybů jsou k vidění na obr. 2.7, pojmenování konkrétních vibrací je opět inspirováno klasickou mechanikou. [1]



Obr. 2.7: Znázornění vibračních pohybů molekul |Převzato z [1]|

2.5 Interpretace spektra

Infračervené spektrum každé molekuly je unikátní, její vibrační módy se od ostatních liší a to umožňuje využití infračervené spektroskopie k její identifikaci. V dnešní době je samozřejmě využíváno především počítačového zpracování, spektra jsou například porovnávána se vzorky uloženými v databázích a knihovnách a na základě vyhodnocení shody může být materiál identifikován. Z pochopitelných důvodů je tento přístup obvyklý, ale manuální interpretace je přeci jen do jisté míry možná. Především v minulosti byla na poli chemie řada odborníků, kteří již byli schopni spektra velice dobře interpretovat, a nejen z pohledu přítomnosti nebo absence funkčních skupin. [3]

Pro alespoň základní orientaci v infračerveném spektru je uvedeno několik tipů o jeho rozložení a zákonitostech mezi strukturou látky a polohou absorpčních pásů. V první řadě je

užitečné si spektrum rozdělit na dvě části. Jedna z nich je tzv. oblast charakteristických vibrací, rozsah odpovídá přibližně $1400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ a nachází se v něm absorpční pásy různých funkčních skupin. Funkční skupiny mají tendence absorbovat infračervené záření ve stejném rozsahu vlnočtů bez ohledu na strukturu zbytku molekuly. V módech, které těmto vlnočtům odpovídají, má jen několik atomů, jež jsou součástí funkční skupiny, větší vychýlení. V řadě učebnic interpretace spekter jsou uvedeny celé tabulky s charakteristickými vlnočty, které pomáhají přiřadit alespoň některé absorpční pásy.

Druhá je tzv. oblast otisku prstu nebo otisku palce. Jako její rozsah se uvádí 400 až 1400 cm^{-1} a neměly by existovat dvě sloučeniny, které mají v této oblasti spektra identická. Tyto absorpční pásy tedy slouží k rozlišení molekul obsahujících podobné funkční skupiny, ale také například k určení některých fyzikálních vlastností. [3][4][11]

Pro valenční vibrace platí, že je energie potřebná k excitaci nepřímo úměrná hmotnosti vázaných atomů a přímo úměrná silové konstantě vazby. Ta roste v řadě od jednoduché přes dvojnou ke trojně vazbě. Pokud půjdeme ve spektru od nejvyšších vlnočtů, resp. od největší energie nutné k excitaci vibrace, u valenčních vazeb budou na prvním místě trojně vazby s nejllehčím atomem – vodíkem. Pro deformační vibrace už bohužel tak jednoduché představy nefungují. Obecně se doporučuje při interpretaci sledovat více látek s podobnou strukturou a až na závěr rozhodnout o strukturním významu spektra. [11]

2.6 Výhody a nevýhody infračervené spektroskopie

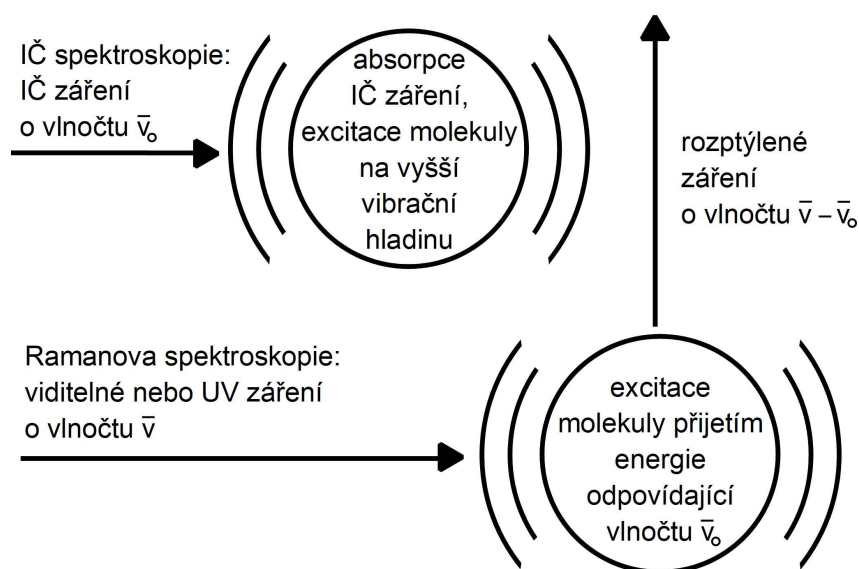
Aby mohla být infračervená spektroskopie správně využita, je nutné si jako u každé analytické metody uvědomovat její silné i slabé stránky. Mezi výhody je vhodné uvést, že se jedná o univerzální techniku; běžně se analyzují různé pevné látky, kapaliny, plyny, prášky, polymery aj. Infračervená spektra jsou navíc bohatá na informace, užitečné údaje mohou poskytnout pozice špiček absorpčních pásem, jejich intenzity, šířky nebo tvary. Tato technika patří k těm relativně jednoduchým a rychlým, má vysokou citlivost a spektrum lze získat i z velmi malého množství látek. V neposlední řadě je potřebné laboratorní vybavení poměrně levné.

Přesto se pro některé vzorky infračervená spektroskopie nehodí. Například vzhledem k tomu, že vzorek musí obsahovat chemické vazby, entity s jedním druhem atomů toto záření absorbovat nemohou. Vzácné plyny jako helium či argon, existující jako jednotlivé atomy, nebo monoatomické ionty, mezi které patří olovo (Pb^{+2}) obsažené ve vodě, nejsou k ničemu chemicky vázané, takže se v infračerveném spektru neprojeví. Další takovou třídou látek jsou homonukleární dvouatomové molekuly. Jak bylo vysvětleno již v podkapitole 2.3.1, kvůli svojí symetrii by například molekulu kyslíku ($\text{O}=\text{O}$) nebylo možné infračervenou spektroskopií zaznamenat. [7]

2.7 Ramanova spektroskopie

Kromě infračervené spektroskopie je pojmem vibrační označovaná také spektroskopie Ramanova. Ta je svým způsobem schopná informace získané infračervenou spektroskopií doplnit. Zpravidla málo zřetelné vibrace v infračervených spektrech jsou intenzivní v Ramanových a naopak. [11] Princip obou technik je uvedený na obr. 2.8.

Při měření dopadá na vzorek monochromatické záření obvykle v oblasti ultrafialového nebo viditelného světla. Část vzorek absorbuje a přemění na vibračně-rotační přechody a zbytek je rozptýlen. Právě záření rozptýlené v kolmém směru k dopadu původního paprsku se zkoumá, protože v jeho spektru se kromě původní frekvence objeví ještě další slabé čáry. Nazývají se Ramanovy linie a jsou posunuté jak k vyšším, tak k nižším hodnotám. Rozdíl frekvence dopadajícího záření a těchto Ramanových linií totiž odpovídá energii vibračně-rotačního přechodu ve vzorku. [4][11]



Obr. 2.8: Porovnání podstaty infračervené a Ramanovy spektroskopie |Převzato z [11] a upraveno|

3

Přístroje pro infračervenou spektroskopii

Infračervená spektroskopie je analytická metoda měření absorpce, které může být provedeno na základě porovnání netlumeného záření přímo ze zdroje se zářením, které se setkalo se vzorkem. Cílem je transformovat fyzikální a chemické vlastnosti testovaného materiálu na informace o jeho složení. Proces se skládá ze zaznamenání spektra, ve kterém jsou potřebné informace zakódované, extrakce a dekodování těchto informací. K tomuto účelu slouží spektrometr, jenž generuje, přenáší a detekuje záření. Klíčovým faktorem výkonu takového přístroje je právě schopnost převést efektivně energii zdroje na využitelnou informaci na detektoru, což závisí například na optické propustnosti, optické vazbě se vzorkem před interakcí i po ní a sběru dat detektorem. [12][13]

Obecně se dají infračervené spektrometry rozdělit do čtyř kategorií.

- Špičkové přístroje pro výzkum mají vysoký výkon se spektrálním rozlišením pod $0,1 \text{ cm}^{-1}$, velké množství optiky a možností konfigurace.
- Pokročilé analytické přístroje jsou s první kategorií srovnatelně flexibilní, ale mají horší rozlišení. To je v zájmu vysoké optické propustnosti sníženo na hodnoty okolo $0,5 \text{ cm}^{-1}$.
- Přístroje pro rutinní analýzu jsou kompaktní přístroje jednodušší na použití. Mají rozlišení přibližně $2\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$ a v porovnání s předchozími kategoriemi také sníženou flexibilitu.
- Jednoúčelové přístroje jsou nastaveny pro provádění omezeného počtu funkcí a optimalizovány pro specifický druh analýzy.

Každý spektrometr se skládá ze zdroje záření, analyzátoru (interferometr, monochromátor apod.), umístění vzorku, detektoru a elektroniky pro ovládání, zpracování signálu a reprezentaci dat. To vše se může měnit v závislosti na typu a využití přístroje. [12]

3.1 Zdroje záření

Zdroje infračerveného záření poskytují distribuci energie blízko vyzařování černého tělesa o teplotě 1500 K. Obecně se dají rozdělit na dva typy – zdroje z oxidů kovů, karbidu křemíku a keramické zdroje; a zdroje z kovových vláken v podobě cívky. [12] Snažíme se u nich dosáhnout vysoké životnosti, stability a co nejvyšší spektrální hustoty energie, která zvyšuje odstup signálu od šumu. V potaz se musí ale brát také možnost saturace detektoru nebo přetížení elektroniky pro následující zpracování signálu. [3]

Jedním z původních zdrojů byl tzv. Nernstův zářič vyrobený ze směsi žáruvzdorných oxidů kovů vzácných zemin, především zirkonu a yttria. Za pokojové teploty se jedná o izolant, takže musí být před použitím rozžhaven. Jeho vyzařovací profil je pak při pracovních podmínkách blízko černému tělesu o teplotě 1800 K. Má dobré vyzařovací vlastnosti, ale také je mechanicky nestabilní, má krátký životní cyklus a především jeho emisivita klesá při vlnočtech nad 2000 cm^{-1} .

Stabilnější a robustnější zdroj představuje Global (odvozeno z glow bar – zářící tyč). Jedná se o elektricky žhavenou tyč nebo trubku s poloměrem 6–8 mm vyrobenou z karbidu křemíku (SiC). Je to vodič již při pokojové teplotě a jeho vyzařování odpovídá černému tělesu o teplotě 1400 K. Uvnitř zdroje může vznikat velké množství tepla, takže je pak nutné chlazení vodou, aby se předešlo teplotní degradaci elektrických kontaktů. K dispozici jsou dnes další keramické zdroje, které pracují při nižších teplotách, ale již nepotřebují vodní chlazení. [3][12][13]

K prvním zdrojům z kovových vláken používaných ve střední infračervené oblasti patřilo v zásadě rozšíření klasické žárovky – odporově zahřívaná cívka z nichromového drátu (slitina niklu a chromu) pracující na teplotách mezi 1300 a 1400 K. Takový zdroj sice nevyžaduje vodní chlazení, ale také má horší emisivitu než například Global.

Některé běžně užívané zdroje vychází z prvků, které sloužily původně úplně jiným účelům. Jako příklad lze uvést plynové zapalovače v podobě cívky vyrobené z Kanthalu (slitina železa, chromu, hliníku a kobaltu) s hroty z karbidu křemíku. Stejně tak jako zdroje infračerveného záření dobře slouží žhavicí svíčky, opět s hroty z karbidu křemíku, pro naftové motory. Tato zařízení byla navržena robustní pro dlouhodobé fungování s co nejnižší poruchovostí, což je pro infračervenou spektrometrii ideální. [3][12][13]

Nejnovější a velice zajímavé možnosti při generování infračerveného záření představují synchrotrony a lasery na volných elektronech (FEL – Free Electron Laser). Jedná se o kruhové, resp. lineární urychlovače; taková zařízení jsou velice rozsáhlá, drahá a dostupná jen v několika zemích. Se synchrotronním zařízením je ale možné měřit vzorky s průměrem až $10\text{ }\mu\text{m}$ při vysokém odstupě signálu od šumu a v časovém úseku jednotek sekund. [3][12]

3.2 Analyzátoři záření

První infračervené spektrometry patřily obecně do kategorie tzv. disperzních přístrojů. Jako analyzátoři využívají monochromátor pro izolování úzkého pásu vlnových délek. Funkci disperzního prvku monochromátoru může plnit hranol nebo častěji difrakční mřížka. Monochromátor dále tvoří vstupní a výstupní štěrbinu a kolimační zrcadla.

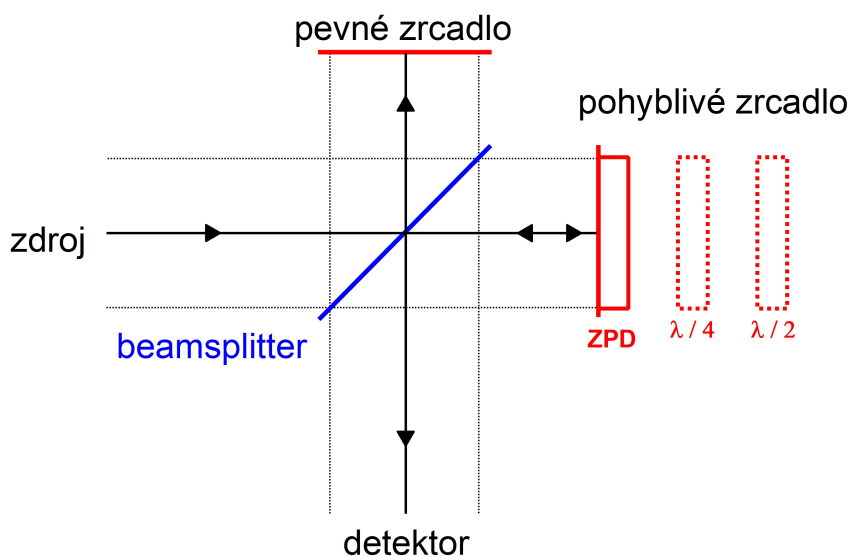
V další kategorii spektrometrů je monochromátor nahrazen optickým filtrem. Tyto přístroje se nazývají filtrační a obvykle jsou vyhrazené pro jednoúčelová měření. Filtrační prvek může mít pevnou spektrální charakteristiku přizpůsobenou absorpčnímu profilu konkrétního analytu, ale existují také systémy pro více vlnových délek s laditelným filtrem. Tyto přístroje mají omezené možnosti, ale mimo laboratoře tvoří významnou skupinu. Díky své mechanické jednoduchosti jsou spolehlivé a levnější než jiné druhy spektrometrů.

Obecně jsou v analytických laboratořích nejpoužívanější přístroje s Fourierovou transformací (FT-IR spektrometry), jejichž základ tvoří Michelsonův interferometr. Tento typ spektrometru bude rozebrán podrobněji.

U infračervených spektrometrů se snažíme dosáhnout co nejvyššího výkonu, skenovací rychlosti, optické propustnosti a mechanické stability měření. [3][12][13]

3.2.1 Michelsonův interferometr

Analyzátořem v přístrojích s Fourierovou transformací je interferometrický modulátor a většina jeho implementací je založena na návrhu Alberta Abrahama Michelsona. Původní konstrukce je poměrně jednoduchá a skládá se ze tří hlavních komponentů – pevného zrcadla, kolmého pohyblivého zrcadla a polopropustného děliče paprsků, tzv. beamsplitteru. Hlavním cílem této kombinace je vytvořit rozdíl optických cest (OPD – Optical Path Difference), schéma je uvedené na obr. 3.1. [12]



Obr. 3.1: Schéma Michelsonova interferometru |Převzato z [18] a upraveno|

3.2.1.1 Princip činnosti

Pro jednodušší objasnění principu činnosti interferometrického měření pomáhá začít s jednoduchým systémem (viz obr. 3.1) a monochromatickým zářením o vlnové délce λ . Pro začátek budou obě zrcadla ve stejné vzdálenosti od děliče. Ten rozdělí paprsek dopadající pod úhlem 45° mezi pevné a pohyblivé zrcadlo v ideálním případě přesně na polovinu. Pro lepší odrazivost bývají zrcadla pozlacena. Když se paprsky vrátí na dělič, na základě vlnové teorie světla jsou v takovém případě splněny podmínky konstruktivní interference. Paprsky v obou ramenech interferometru urazí stejnou optickou vzdálenost, jejich fázový posun je nulový a pohyblivé zrcadlo je v pozici označované jako ZPD (Zero Path Difference – nulový rozdíl optických cest). Výsledný paprsek, odpovídající součtu paprsků z obou ramen, pokračuje z interferometru dál ke vzorku a na detektor.

Pokud se pohyblivé zrcadlo posune o vzdálenost rovnou čtvrtině vlnové délky paprsku, záření urazí cestou k zrcadlu a zpět dráhu prodlouženou o polovinu vlnové délky. V tomto momentě rekombinují paprsky s fázovým posunem 180° , dochází k destruktivní interferenci a v ideálním případě je energie dopadající na detektor nulová.

V dalším bodě se zrcadlo vychýlí od ZPD o polovinu vlnové délky, paprsek odražený od pohyblivého zrcadla má cestu delší o celou vlnovou délku a dojde opět ke konstruktivní interferenci. Změna intenzity rekombinovaného paprsku je tedy závislá na rozdílu optických cest OPD. Konstruktivní interference nastává, pokud je OPD celistvým násobkem vlnové délky procházejícího záření, destruktivní naopak při OPD rovném lichým násobkům poloviny vlnové délky. [1][3][12]

3.2.1.2 Dělič paprsků

Pro správnou funkcionalitu interferometru je kritická výroba děliče paprsků. Ideálně by měl mít poměr mezi propustností a odrazivostí 1 : 1 na všech vlnových délkách. Ve skutečnosti se musí v závislosti na zvolené vlnové délce pro jeho výrobu vybrat správný materiál s vysokým indexem lomu n_d . Mezi nejpoužívanější patří křemík ($n_d = 1,544$) nebo germanium ($n_d = 4$) nanosené v podobě tenkého filmu na substrát z bromidu draselného (KBr). Další možností je PET (polyethylentereftalát, $n_d = 1,69$), který je samonosný. [3][12]

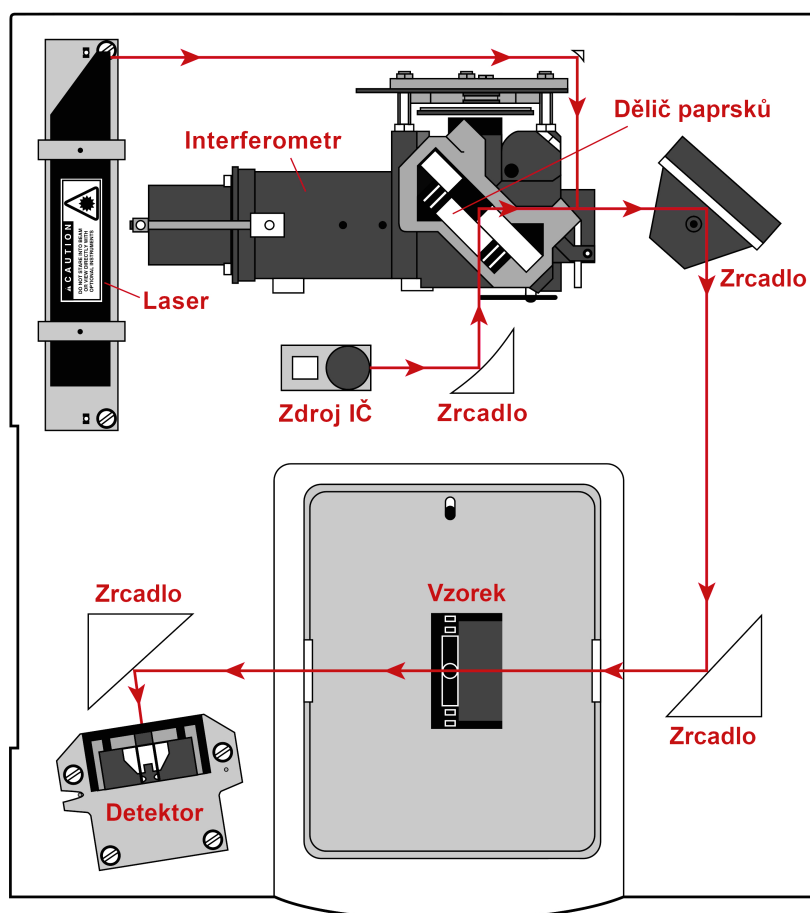
3.2.1.3 Pohyb zrcadla

Pohyblivé zrcadlo je ve většině interferometrů ovládáno elektromagnetickým měničem, který pracuje na stejném principu jako např. v reproduktoru. Cívka je omotaná kolem jádra, na které je připevněno zrcadlo a které prochází kruhovým magnetem. Pokud stoupne proud v cívce, vzniklé magnetické pole interaguje s polem permanentního magnetu a vznikne síla, která pohne jádrem vpřed nebo vzad. Maximální rychlost pohybu zrcadla je tedy určena vahou zrcadla, silou permanentního magnetu, délkou vinutí nebo velikostí proudu. Nejvyšší možné hodnoty se pohybují kolem $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, ale běžné jsou spíše rychlosti mezi $0,1$ a $0,6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. [3]

Zrcadlo se může pohybovat spojitě konstantní rychlostí – continuous scan. Pokud tato rychlost přesáhne $0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, jedná se o tzv. rapid scan, což je u komerčních nástrojů nejobvyklejší. Posun zrcadla může být také skokový – step scan. [3][13]

3.2.2 FT-IR spektrometr

V FT-IR spektrometrech se využívá zdroj polychromatického záření, takže pracujeme s celým rozsahem vlnových délek. Výsledný signál na detektoru je součtem křivek všech obsáhlých vlnových délek, z nichž může být každá získána z interferogramu rekonstrukcí spektrálního výstupu ve frekvenční oblasti. Právě to je matematicky provedeno Fourierovou transformací, metodou využívanou pro frekvenční analýzu. Při použití monochromatického záření a možnosti změřit amplitudu i frekvenci přímo ze sinusového interferogramu je provedení Fourierovy transformace poměrně jednoduché. Pokud ale pracujeme s již zmíněným zdrojem polychromatického záření, interferogram je mnohem komplexnější a pro provedení transformace je již potřebná výpočetní technika. Právě proto umožnil vývoj mikroprocesorů, které jsou schopné potřebnou transformaci provádět v reálném čase, tak výrazné rozšíření FT-IR spektroskopie. [3][13]



Obr. 3.2: Schéma spektrometru Nicolet |Převzato z [14] a upraveno|

Zatím nezmiňovaná a důležitá součást FT-IR spektrometru je monochromatický referenční laser, obvykle helium-neonový (He-Ne). Tento paprsek je přenášen spolu s tím infračerveným a poskytuje velmi přesný spouštěcí a taktovací signál pro snímání dat. Detektor reaguje vždy na průchod sinusového signálu laseru nulou, takže snímaná pozice pohyblivého zrcadla je přímo propojená s vlnovou délkou laseru. Zjednodušené schéma celého FT-IR spektrometru je na obr. 3.2. [1][3][12][13]

Důvodů, proč je FT-IR nejrozšířenější metodou infračervené spektroskopie, je hned několik. Přístroje jsou díky interferometru například odolnější, flexibilní a jejich robustní konstrukce je činí vhodnými i pro průmyslové prostředí. V porovnání s disperzními spektrometry jsou uváděné následující výhody. [1][3][13]

- Fellgetova výhoda = multiplexová výhoda: FT-IR spektrometry umožňují měřit spektrální informace ze všech vlnočtů zároveň, takže jsou mnohem rychlejší. Celé spektrum může být naměřeno během jedné periody pohybu zrcadla. Zvyšuje se také odstup signálu od šumu, při stejném poměru a počtu spektrálních prvků M musí být disperzním přístrojem spektrum měřeno M -krát déle. Disperzní přístroje tak nemusí být po celý čas měření dostatečně stabilní, nemluvě o potížích při měření chemických reakcí.
- Jacquinotova výhoda = výhoda světelnosti: V FT-IR spektrometrech má celý svazek průchozího světla mnohem větší intenzitu než u disperzních přístrojů a lineární zvýšení intenzity zvyšuje odstup signálu od šumu kvadraticky.
- Výhoda Connesové = výhoda jednoduché kalibrace: Spektrum je kalibrované laserovým paprskem o známé vlnové délce, který prochází celým interferometrem, takže se dá snadno a přesně zjistit rozdíl optických drah v obou ramenech OPD.

3.3 Detektory záření

Detektory využívají různé základní fyzikální procesy k přeměně vstupního záření na výstupní elektrický signál. Poměr mezi výstupem a vstupem detektoru se nazývá citlivost. Výstup je zatížený šumem, u detektorů infračerveného záření se jedná především o šum tepelného původu, takže počet detektorů pracujících při pokojové teplotě dnes klesá. Šum může určovat minimální rozlišitelný signál.

Detektory lze rozdělit do dvou základních skupin – na teplotní a kvantové. Teplotní detektory měří celkovou energii absorbovanou z infračerveného paprsku podle odpovídající změny teploty. Výsledný elektrický signál je tedy nezávislý na vlnové délce. Kvantové detektory vytváří elektrický signál na základě interakce jednotlivých fotonů s elektrony v materiálu, která způsobí excitaci elektronů do vyšších energetických hladin. Z toho plyne, že výstup detektoru je silně závislý na vlnové délce měřeného záření. [13]

3.3.1 Teplotní detektory

Teplotní detektory jsou obvykle pomalejší a ovlivněné charakteristikou materiálu detektoru (tepelnou kapacitou, vedením tepla apod.). Obecně nejsou drahé, nevyžadují zvláštní chlazení a mají stálou reakci na širokém rozsahu vlnových délek. Jejich výstup může být v podobě elektromotorické síly (termočlánky), změny odporu vodiče (bolometry) nebo polovodiče (termistorové bolometry) anebo pohybu membrány způsobené expanzí plynu (pneumatické detektory). Termočlánek je vytvořen spojením dvou odlišných kovů, teplotní rozdíl mezi dvěma spoji pak generuje napětí úměrné množství tepla, kterému je jeden ze spojů vystaven. Pneumatické detektory se označují také jako Golayovy, jsou citlivé, ale také náchylné k poruchám. Všechny zmíněné principy se dají pro infračervenou spektroskopii využít, ale pro většinu dnešních spektrometrů mají již příliš pomalou odezvu. Při dodatečném chlazení některé detektory sníží čas odezvy na požadovanou hodnotu, ale zase nevyhovují jiným požadavkům.

Jediný přijatelný teplotní detektor je pyroelektrický bolometr. Má požadovanou kombinaci vysoké rychlosti, přijatelné citlivosti, nízké ceny, linearity a fungování při pokojové teplotě. U těchto detektorů má funkci prvku snímajícího teplo ferroelektrický materiál, který vykazuje velkou spontánní elektrickou polarizaci. Stupeň polarizace klesá s rostoucí teplotou, při změně teploty vzniká na elektrodách umístěných na povrchu detektoru elektrický signál. Je nutné poznamenat, že měřit se dá jen změna teploty. Nejčastější pyroelektrikum je DTGS (deuterovaný triglycinsulfát). Nevýhoda tohoto materiálu je teplotně závislý jev depolarizace, který nastává při Curieově teplotě. Pro DTGS je tato teplota velice nízká, okolo 40 °C. Stačí tedy, aby se detektor zahřál na tuto hodnotu, dojde k dočasné nebo permanentní depolarizaci a přestane fungovat. Jedním ze způsobů, jak tomu zabránit, je použití termoelektrického (Peltierova) chlazení, aby byla teplota detektoru udržovaná mezi 20 °C a 30 °C. Další a levnější variantou je například stroncium-barnatý niobát nebo tantalát lithia, který je komerčně využíván i v požárních hlásičích a má Curieovu teplotu mnohem vyšší, takže není nutné řešit chlazení. [3][12]

3.3.2 Kvantové detektory

Další možností detekce infračerveného záření je využití interakce s elektrony v pevných látkách. Jev závisí na kvantové povaze záření, energie každého fotonu je přímo úměrná vlnočetu, takže se zvyšujícím se vlnočtem roste do jisté míry i počet fotonů, a tudíž i citlivost a výstupní napětí. Pro střední infračervenou oblast se používají nejčastěji polovodičové fotodetektory, kde absorpce fotonu posune elektron z valenčního do vodivostního pásu. Šířka zakázaného pásu, jež musí elektron překonat, určuje minimální detekovatelnou energii. U křemíku, který se běžně používá ve fotodiodách, se jedná o fotony s maximální vlnovou délkou 1100 nm (minimálním vlnočtem 9090 cm⁻¹), ale existují i polovodiče pro vyšší hodnoty. Mezi takové patří například sulfid olovnatý (PbS), selenid olovnatý (PbSe), antimonid india (InSb), arsenid india (InAs) nebo tzv. ternární sloučeniny nebo slitiny jako

tellurid kadmato-rtuťnatý (HgCdTe), jinak zvaný MCT (Mercury Cadmium Telluride). Právě MCT nabízí nejlepší pokrytí infračerveného pásma, obvykle má rozsah 10 000 až 750 cm^{-1} a z kvantových detektorů je používán nejčastěji. Poměr směsi určuje propustnost pásma a pro snížení šumu se stejně jako ostatní detektory chladí například tekutým dusíkem nebo heliem. Mimo laboratoře bylo nutné najít k takovému chlazení alternativu, takže se pracuje s mechanickým, pneumatickým nebo třífázovým termoelektrickým chladicím systémem.

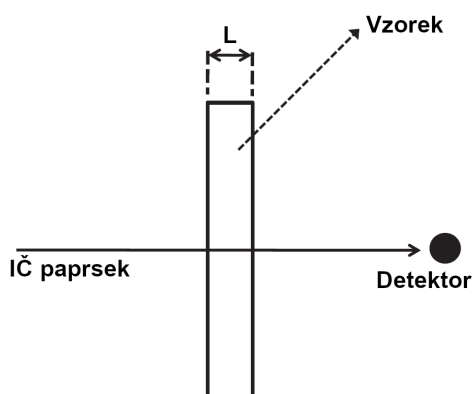
V praxi je nejběžnější volba mezi MCT a DTGS. DTGS je levnější a má výborný lineární dynamický rozsah. Má střední až vysokou citlivost v závislosti na implementaci a s výjimkou případné teplotní stabilizace nevyžaduje chlazení. Naopak MCT nabízí vyšší citlivost a rychlost. U kvantových detektorů je obecně problém s nelinearitou a poměrně nízkou saturační hodnotou. Zčásti je to ale možné kompenzovat další elektronikou ve zpracování signálu. [3][12][13]

4

Metody měření

Za celou dobu vývoje infračervené spektroskopie vznikla řada metod přípravy vzorků i samotného měření. Teoreticky by všechny pracovní postupy měly poskytnout stejný výsledek. V praxi ale mohou stav vzorku, jeho příprava i zvolená metoda měření ovlivnit tvar i intenzitu absorpčních pásů. Jedná se tedy o velice důležitý krok analýzy, který může ušetřit velké množství času a zajistí kvalitní spektrum. V této kapitole budou rozebrány jednotlivé způsoby měření, rozdělené do dvou základních skupin: transmisní a reflexní metody. Součástí je popis přípravy vzorků, spektrální odlišnosti, případná omezení či přehled používaných materiálů. [15][16]

4.1 Transmisní metody



Obr. 4.1: Ilustrace transmisního měření vzorku |Převzato z [15] a upraveno|

Při transmisním měření prochází infračervený paprsek vrstvou vzorku, na obr. 4.1 je tento průchod znázorněný. Rozměr L odpovídá délce optické dráhy vzorkem, u kapalin či pevných látek se může pohybovat v řádu jednotek až desítek μm . Měřená absorbance je tomuto parametru a koncentraci podle Beerova zákona (viz rovnice 2.3) přímo úměrná, což poskytuje jednoduchý vztah pro kvantitativní analýzu. Oproti reflexním metodám

poskytují ty transmisní obecně větší citlivost, výsledkem měření jsou kvalitní spektra s vysokým odstupem signálu od šumu a navíc nezkreslenou základnou [15]. Pro infračervenou spektroskopii byl dříve využíván jen tento princip, a proto představuje dlouhou historii, tradici a desítky let zkušeností. Na druhou stranu je nutné zmínit, že příprava vzorků pro transmisní měření může být časově náročná, často dochází k jejich destrukci a potýkáme se s otázkou neprůhlednosti materiálů. Většina látek infračervené záření silně absorbuje, analyzovaný vzorek musí být tedy velice tenký. Pokud bude tloušťka vzorku příliš velká, absorpční pásy budou saturované. Naopak příliš tenký vzorek způsobí, že se absorpční pásy vůbec neprojeví. [3][15][16]

4.1.1 IČ transparentní materiály

Při transmisním měření často nemůže vzorek stát v cestě infračervenému paprsku sám. Způsoby, jakými lze vzorek připravit či umístit do interferometru, budou rozebrány pro jednotlivá skupenství. Společná je ale vždy volba materiálu použitého např. pro uzavření vzorku. První kritérium je propustnost v celé požadované šířce pásma, materiál by sám o sobě neměl absorbovat žádné infračervené záření. Uvádí se mezní vlnočet (cutoff), pro který je materiál již dostatečně transparentní, aby se s ním dalo úspěšně měřit. Další omezení může představovat chemická kompatibilita či cena. Dále jsou vypsány některé z běžně používaných materiálů a jejich vlastnosti. [3][15][16][17]

- Bromid draselný (KBr) je jeden z nejběžnějších materiálů. Je transparentní v širokém rozsahu vlnočtů, tedy vhodný pro celou střední infračervenou oblast od viditelného světla až do 400 cm^{-1} , kdy začíná silně absorbovat. Údaje o ceně se samozřejmě s časem mění, ale obecně patří KBr k nejlevnějším materiálům. Je ale také citlivý na vlhkost, absorbuje vodu z atmosféry a po nějaké době se na jeho povrchu může vytvořit taková vrstva, že významným způsobem ovlivní měřená spektra. Měl by být tedy uchovávan v suchu. Další nevýhodou je rozpustnost v alkoholech, kyselinách i vodě, takže ho není možné použít např. pro analýzu vodných roztoků. V neposlední řadě se dá snadno poškrábat, a proto je náročnější se o něj starat tak, aby si zachoval svoji původní průhlednost.
- Chlorid sodný (NaCl) má vlastnosti téměř shodné s bromidem draselným. Také se jedná o levný a běžně používaný materiál, který je použitelný pro celou střední infračervenou oblast. Je rovněž hydrofobický a rozpustný ve vodě, alkoholech, kyselinách a dalších polárních látkách. Stejně jako bromid draselný je také náchylný k poškrábání.
- Chlorid stříbrný (AgCl) je také poměrně levný, minimální vlnočet má 400 cm^{-1} a navíc je odolný a vhodný pro kyselé a vodné roztoky. Na druhou stranu je velice citlivý na světlo. Po vystavení krátkým vlnovým délkám viditelného záření ztmavne, a proto se musí uchovávat ve tmě.

- Jodid cesný (CsI) je sice ještě dražší než bromid draselný a absorbuje více vlhkosti, ale jeho mezní vlnočet je velice nízký – 200 cm^{-1} . Je možné ho tedy využít pro měření spektra, ve kterém záleží právě na rozsahu $400\text{ až }200\text{ cm}^{-1}$.
- Fluorid barnatý (BaF_2) je materiál křehký, ale tvrdý, takže se snadno čistí a není nijak ovlivněn vodou. Jeho minimální vlnočet se pohybuje poměrně vysoko, okolo hodnoty 700 cm^{-1} , což může představovat omezení při analýze některých anorganických materiálů s charakteristickou absorpcí v nižších energetických hladinách. Jeho cena se již pohybuje několikanásobně výš než u bromidu draselného.
- Selenid zinečnatý (ZnSe) má podobné vlastnosti jako fluorid barnatý. Pohybuje se ve stejné cenové kategorii, má shodný minimální vlnočet a je odolný vůči vodě, alkoholům i kyselinám.
- Materiál KRS-5 je označení pro směs bromidu a jodidu thallného ($\text{TlBr}_{0,42}\text{I}_{0,58}$). Je sice chemicky odolný, ale také měkký, a především toxický, takže by se s ním mělo zacházet jen v rukavicích.

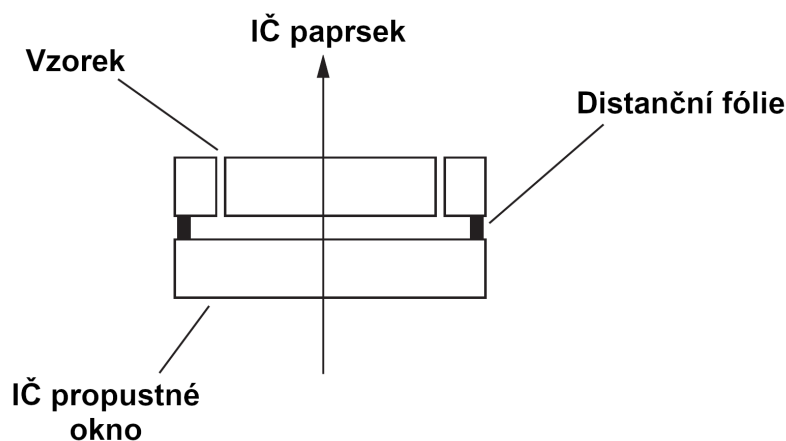
4.1.2 Kapaliny

Kapalné látky, případně pevné látky rozpuštěné do roztoku, je pro transmisní měření možné připravit dvěma způsoby – v kyvetě nebo jako kapilární vrstvu. Oba způsoby jsou dobře reprodukovatelné.

Kapilární vrstvu lze vytvořit vložení kapky kapaliny s vyšší viskozitou mezi dvě okénka z IČ transparentního materiálu (např. KBr nebo NaCl). Stlačením vznikne tenká vrstva a kapilární jev udrží okénka pohromadě. Problém může nastat při analýze vodných roztoků, protože absorpční pásy vody budou v tomto případě velmi silné, a tedy jen těžko odstranitelné ze spektra subtrakcí. Další omezení představují těkavé látky, které mohou vyprchat dříve, než se měření dokončí. Nevýhodou může být také omezená kontrola nad délkou optické cesty. [1][15][17]

Druhou možností je vzorek uzavřít do tzv. měrné kyvety (viz obr. 5.17), což řeší například problém s těkavými látkami. Kyveta se skládá ze dvou IČ propustných okének svázaných v kovovém rámečku. Prostor pro kapalinu může tvořit díra vyvrtaná do jednoho z oken nebo mezera definovaná distanční fólií z olova, hliníku, amalgámu rtuti či teflonu. Velikost této fólie ovlivňuje délku optické cesty při měření a může být pevně daná i proměnná. U kyvety s proměnnou velikostí je možné podle Beerova zákona délku optické cesty přizpůsobit koncentraci vzorku. Tloušťka kyvet se pohybuje od jednotek μm do jednotek mm. V kyvetě jsou pro její naplnění vyvrtané dva otvory. Např. pomocí injekčních stříkaček se jedním otvorem vpraví kapalina do kyvety a druhým odsává vzduch.

Obvykle mají kapaliny příliš nízkou propustnost (méně než 10 %) a je nutné je naředit, k čemuž může sloužit např. chloroform (CHCl_3), chlorid uhličitý (CCl_4) nebo sirouhlík



Obr. 4.2: Ilustrace transmisního měření vzorku |Převzato z [15] a upraveno|

(CS₂) [1]. Volba rozpouštědla se řídí propustností v infračervené oblasti a chemickou kompatibilitou s materiálem okének i rozpouštěnou látkou [17]. Pro změření spektra pozadí se použije prázdná kyveta, resp. kyveta naplněná čistým rozpouštědlem. Je tak možné případné anomálie způsobené rozpouštědlem z výsledného spektra odečíst.

Nevýhodou kyvet je jejich složitější plnění, a především čištění. Při přípravě existuje riziko kontaminace, která by mohla zapříčinit vznik falešných absorpčních pásů. K dispozici jsou i rozebíratelné kyvety, u kterých je čištění samozřejmě snazší, ale potenciálně může dojít k prosakování kapaliny a navíc je nutné zkontrolovat délku optické dráhy. Pevné kyvety se proplachují rozpouštědlem a následně vysuší proudem dusíku nebo čistého suchého vzduchu. [1][3][15][16][17][18]

4.1.3 Plyny

Plyny mají mnohem nižší hustotu než kapaliny nebo pevné látky. Pro získání použitelného spektra je tedy zapotřebí výrazně delší optická cesta. Používá se speciální druh kyvety, která je 10 cm dlouhá a skládá se z kovového nebo skleněného válce držícího dvě IČ transparentní okénka. Kyveta má opět dva plnicí otvory s kohoutky. Vzorek může být vpuštěn systémem s vakuovou pumpou nebo po otevření vakuově prázdné kyvety jednoduše nabrán z okolního prostředí. Při monitorování složení plynu v reálném čase se nechá plyn kyvetou protékat, což se využívá například při pozorování chemických reakcí nebo termogravimetrii.

Spektra látek v plynné fázi vypadají jinak než v jiných skupenstvích. Jejich molekuly jsou totiž od sebe mnohem vzdálenější, takže mohou nejen vibrovat, ale také rotovat. Dají se tedy kvantifikovat jejich vibrační i rotační energie [15]. Když molekula plynu absorbuje infračervené záření ve střední oblasti, posune se ze specifické rotační hladiny v základním vibračním stavu do specifické rotační energetické hladiny v excitovaném vibračním stavu. Výsledkem toho jsou tzv. rotačně-vibrační spektra, ve kterých se objevují oproti kapalně nebo pevně fázi další prvky.

Pro plyny s nižší koncentrací je nutné délku optické cesty ještě několikanásobně zvýšit. K tomu slouží speciální druh kyvet, které mají na obou koncích zrcadla a zajišťují tak mnohonásobný průchod paprsku vzorkem. Takové kyvety se často označují podle tvůrce jednoho z návrhů, Johna U. Whita. [3][16][17]

4.1.4 Pevné látky

První z metod přípravy pevných látek pro transmisní analýzu jsou samonosné tablety. Prášek nebo materiál, který se dá na prášek rozdrtit, se smísí s IČ transparentním materiálem (např. KBr). Množství vzorku závisí na jeho absorpční a pohybuje se od 0,5 do 10 % [15][17]. Umožňuje regulovat součin délky optické cesty a koncentrace tablety tak, aby se špičky absorpčních pásem pohybovaly v požadovaném rozsahu. Je důležité, aby byla připravená tableta homogenní a částice nebyly větší než $2 \mu\text{m}$, aby nedošlo k rozptylu IČ paprsku. Oba materiály se vloží nejprve do vibračního mlýnku a potom slisují. Ve speciální formě se aplikuje vysoký tlak a současně vytváří vakuum, aby se zamezilo přítomnosti atmosférické vlhkosti, především při použití hydrofobních materiálů. U tablet je snadné kontrolovat koncentraci analytika a také je uchovat pro případné opakování analýzy.

Další metoda spočívá v přípravě suspenze, která se následně analyzuje v podobě tenké vrstvy mezi dvěma okénky z vhodného IČ transparentního materiálu. Použit se dá stejně jako u tablet vzorek ve formě prášku. Ten se smíchá s malým množstvím silně viskózní látky, běžný je parafinový olej zvaný Nujol. Podle toho se tato metoda často označuje jako nujolová. Nevýhodou je, že takový olej má vlastní absorpční pásy v infračervené oblasti a může zkreslit výsledné spektrum vzorku. Pro analýzu se tedy suspenze nepřipravuje jen s Nujolem, ale zároveň s Fluorolubem (perfluorovaný parafinový olej) nebo Tripenem (hexachlorobutadien). Každý z olejů absorbuje jinou část spektra, takže kombinací obou měření lze získat kompletní čisté spektrum vzorku [15][16]. Příprava i samotná analýza musí být ale provedena dvakrát, což je časově náročné. Navíc je obtížné kontrolovat délku optické cesty, takže se tento způsob měření nehodí pro kvantitativní analýzu.

Některé pevné látky, např. měkčí polymery, není možné rozdrtit na dostatečně malé částice. Z analyzovaného materiálu se vytvoří tenký film, který se vloží do cesty infračerveného paprsku. Některé vzorky mohou být samonosné, jindy je nutné je nanést na okénko z IČ transparentního materiálu.

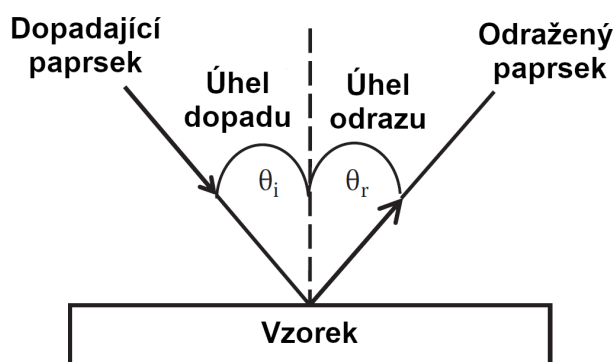
Film lze vytvořit pomocí těkavého rozpouštědla, např. acetonu ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), chloroformu (CHCl_3), toluenu (C_7H_8) aj. Kapky roztoku se umístí na okénko a rozpouštědlo se nechá vypařit. Pokud je zapotřebí silnější vrstvy, proces se opakuje. Ideálně by se mělo vypařit všechno rozpouštědlo, aby nekontaminovalo spektrum vzorku, což se nemusí vždy povést. Metoda je také časově náročná a ne všechny materiály jsou v těkavých rozpouštědlech rozpustné. [15]

Tenký film se dá vytvořit také zahřátím a stlačením materiálu pod vysokým tlakem. Takový postup ale může změnit strukturu a část informací se ztratí. Nevýhodou představuje i poměrně drahé vybavení. [15]

4.2 Reflexní metody

Druhá skupina metod je založená na různých typech odrazu. Jedná se o zrcadlový, difuzní a vnitřní tlumený odraz. Reflexní měření vyžaduje obecně dražší vybavení, než je nutné při transmisním. Také se zde projevují vlastnosti povrchu vzorku. Pokud se liší chemická struktura povrchu a vnitřku vzorku, měření pomocí odrazu neposkytne kompletní obraz o složení, protože IČ paprsek proniká do materiálu jen v řádu μm . Na druhou stranu mají tyto metody jednu velkou výhodu, vyžadují obvykle minimální přípravu vzorku. Znamená to rychlejší měření a ušetřené náklady pak vynahradí investice do dražšího vybavení. Dalším argumentem je nedestruktivnost metod. Vzorku může být jen velmi malé množství, je příliš cenný nebo je žádoucí ho podrobit další analýze. [15]

4.2.1 Spekulární odraz

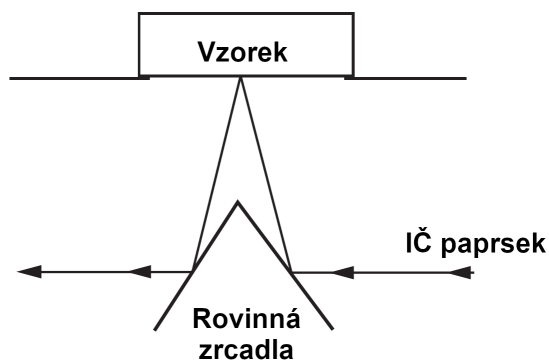


Obr. 4.3: Spekulární (zrcadlový) odraz |Převzato z [15] a upraveno|

Vzorek se analyzuje podle změny intenzity odraženého paprsku. Spekulární neboli zrcadlový odraz splňuje Snellův zákon, úhel dopadu θ_i (incident) se rovná úhlu odrazu θ_r (reflectance) (viz obr. 4.3). Množství odraženého záření závisí na optických a absorpčních vlastnostech materiálu, jeho povrchu či úhlu dopadu. IČ paprsek může být odražen přímo od povrchu vzorku nebo od zrcadlového povrchu pod tenkou vrstvou vzorku. [13][15][16][17][18]

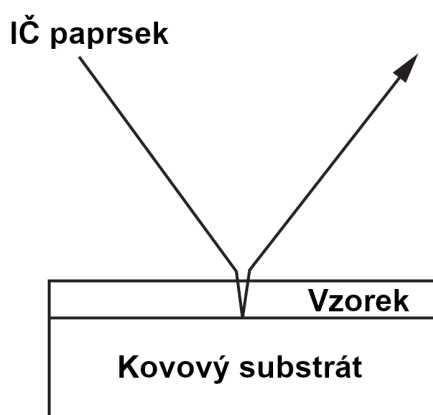
Prvním způsobem se analyzují například gumy, polymerní vrstvy, vyleštěná keramika nebo polovodiče. Povrch musí být hladký a lesklý, pro měření se může ještě vyleštit. Vzorek je umístěn podle obr. 4.4 na otvor v zařízení tak, aby ho celý zakryl. IČ paprsek se odrazí od prvního rovinného zrcadla, vzorku, druhého zrcadla a následně je soustředěn do detektoru. [15][16][17]

Druhá možnost, jak využít spekulární odraz, je tzv. reflexně-absorpční měření. Vzorek je nanesen v podobě tenké vrstvy na lesklý podklad, např. hliníkové nebo zlaté zrcadlo. Takový substrát by měl absorbovat minimální množství záření. Jak je znázorněno na



Obr. 4.4: Optický diagram pro měření spekulárního odrazu [Převzato z [15] a upraveno]

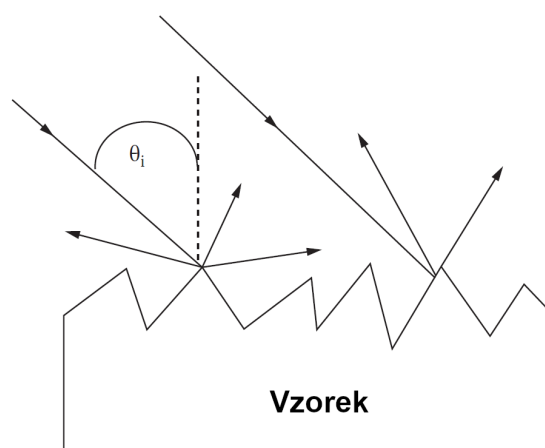
obr. 4.5, záření projde vrstvou vzorku, odrazí se od podkladu a vzorkem projde znovu. Dráha paprsku je tedy při úhlu dopadu blížícího se normále oproti transmisnímu měření dvojnásobná, což zvyšuje citlivost. Dalším faktorem je úhel dopadu paprsku, obvykle se pohybuje okolo $\theta_i = 30^\circ$, ale dostupné je i vybavení pro nastavení jiných hodnot. Platí, že se zvětšujícím se úhlem dopadu se zvyšuje i intenzita pásů, protože záření prochází větší částí vzorku. [3][13][16][17][18]



Obr. 4.5: Spekulární odraz u vzorku na reflexním substrátu [Převzato z [15] a upraveno]

4.2.2 DRIFTS

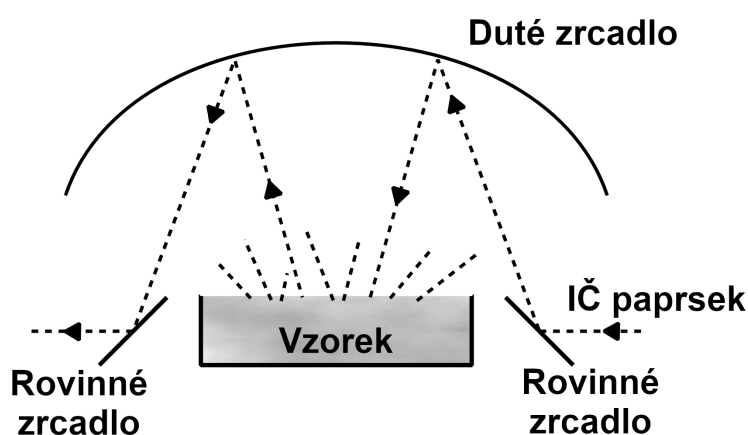
Pokud záření dopadá na hrubý a nepravidelný povrch, dojde nejen k odrazu spekulárnímu, ale také difuznímu. Při takovém má jasně danou hodnotu jen úhel dopadu, zatímco úhel odrazu nabývá různých hodnot a paprsek se odráží do všech směrů (viz obr. 4.6). Metoda DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) se volí především pro vzorky v podobě prášku. Stejně jako u přípravy tablet pro transmisní měření se vzorek smísí s IČ transparentním materiálem (např. KBr). Metoda DRIFTS má však



Obr. 4.6: Difuzní odraz |Převzato z [15] a upraveno|

nižší citlivost, takže se používá 5–15 % vzorku. Výsledná směs se následně vloží do malé nádoby. Pokud je nutné se vyhnout poškození vzorku, je možné ho do nádoby vložit celý, takový postup se nazývá micro-DRIFTS.

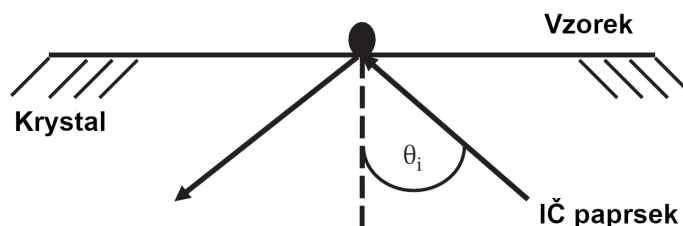
Dle obr. 4.7 přeměruje první rovinné zrcadlo IČ paprsek na elipsovitě nebo sférické zrcadlo, od kterého paprsek pokračuje do vzorku. Protože povrch vzorku není rovný, záření se odrazí do různých směrů a cílem zrcadla je posbírat co největší část a kolimovat ho do dalšího rovinného zrcadla. Tento soustředěný paprsek dále pokračuje do detektoru a výsledkem by mělo být kvalitní spektrum analyzovaného materiálu. Toto spektrum se vykresluje v Kubelka-Munkových jednotkách, které odpovídají jednotkám absorpance ve spektru tablet měřených transmisní metodou. [13][15][17]



Obr. 4.7: Optický diagram měření difuzního odrazu |Převzato z [15] a upraveno|

4.2.3 ATR

Poslední metodou měření je ATR (Attenuated Total Reflectance) neboli technika zeslabeného úplného odrazu. V literatuře se označuje také pojmy EWS (Evanescent Wave Spectrometry), MIR (Multiple Internal Reflection) či IRS (Internal Reflection Spectrometry). [3][16] Podstatou je vnitřní odraz na rozhraní vzorku a pomocného elementu s vysokým indexem lomu (viz obr. 4.8).



Obr. 4.8: Příklad vnitřního odrazu |Převzato z [15] a upraveno|

Vzorek je v kontaktu s IRE (Internal Reflection Element), jinak zvaným také měřicí krystal či hranol. Ten musí být z opticky hustšího materiálu než měřený vzorek. To znamená, že index lomu vzorku n_s (sample) má nižší hodnotu než index lomu krystalu n_c (crystal). Paprsek je nejprve soustavou zrcadel nasměrován do krystalu. Pokud je splněna podmínka úplného odrazu dle Snellova zákona, tedy že úhel dopadu paprsku θ_i je větší než úhel kritický θ_c (viz rovnice 4.1), paprsek se od rozhraní se vzorkem odrazí zpět do krystalu. Jedná se o stejný princip jako u optických vláken. [3][15][16][19]

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n_s}{n_c} \quad (4.1)$$

Pokud by ale záření opravdu neopustilo krystal, nebylo by možné měřit spektrum vzorku. Paprsek je sice krystalem omezený, ale fotony mají vlastní elektromagnetické pole kolmé ke směru šíření. V místě kontaktu s opticky řidším prostředím se toto pole rozšíří za hranice krystalu. Pokud je kontakt dostatečně těsný, postupují do vzorku. Intenzita elektrického pole E klesá exponenciálně se vzdáleností od povrchu z dle rovnice 4.2, E_0 zastupuje intenzitu pole na rozhraní a γ je měrná elektrická vodivost vzorku. [3]

$$E = E_0 e^{-\gamma z} \quad (4.2)$$

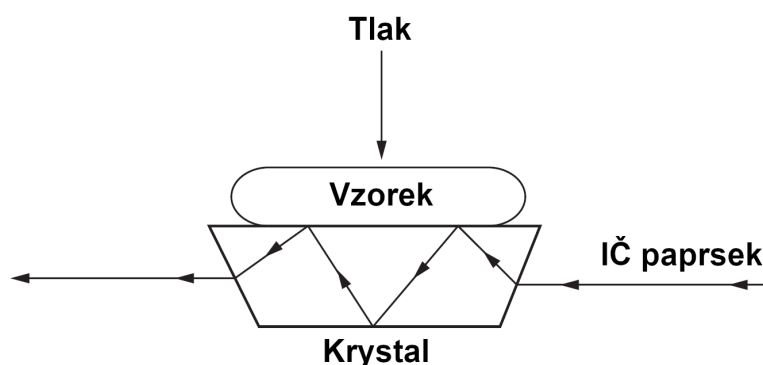
Pole, které se šíří vzorkem, se nazývá evanescentní vlna a postupuje do vzdálenosti označované jako hloubka vniku d_p (Depth of Penetration). V té klesne intenzita elektrického pole na e^{-1} (přibližně 37 %) původní E_0 . Hodnotu d_p určuje podle rovnice 4.3 vlnově ν , úhel dopadu θ_i , index lomu krystalu n_c a vzorku n_s . Všechny uvedené proměnné jsou ve jmenovateli, takže kterýkoli z nich se zvýší, hloubka vniku klesne. Obvykle se výsledná hodnota pohybuje v řádu jednotek μm , což znamená, že analyzujeme jen velmi tenkou povrchovou vrstvu vzorku. [3][15][17]

$$d_p = \frac{1}{2\pi n_c \sqrt{\sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_c}{n_s}\right)^2}} \quad (4.3)$$

Část paprsku o určitém vlnočtu je tedy absorbovaná vzorkem a zbytek je soustředěný dále na detektor. Spektrum pozadí se měří s čistým a suchým krystalem. Mezi měřením je důležité krystal důkladně očistit, aby nedošlo k případné kontaminaci mezi vzorky. [16]

ATR měření je ovlivňováno několika faktory. První z nich je vlnočť, oproti ostatním metodám jsou na něm relativní intenzity absorpčních pásů ve spektru závislé. Aby se tento nedostatek odstranil, softwarové balíčky pro FT-IR nabízí tzv. ATR korekci.

Další důležitý bod je volba materiálu krystalu. Kromě vysokého indexu lomu hraje roli také propustnost pro IČ záření, jeho chemická i fyzická odolnost. Mezi běžně užívané materiály patří například již dříve zmíněný KRS-5 ($n_c = 2,37$), který sice pokrývá celou střední IČ oblast, ale kromě jiného je poměrně měkký a snadno se poškrábe. Dalším populárním materiálem je také již uvedený ZnSe ($n_c = 2,42$). Ten je sice tvrdší než KRS-5, ale ani jeden z nich ještě není dostatečně odolný pro měření některých práškových materiálů. Mezi materiály vhodné pro ATR patří především germanium (Ge, $n_c = 4$) a křemík (Si, $n_c = 3,42$), mají vysoký index lomu, jsou tvrdé a odolné. Křemík má nicméně vlastní absorpční pásy kolem 610 cm^{-1} . Další volbou může být diamant. Je vysoce odolný, tvrdý, nereaguje s převážnou většinou látek, a je tedy naprosto vyhovující. Kromě vysoké ceny však ale také silně absorbuje mezi 2300 a 1900 cm^{-1} . [3][13][15]



Obr. 4.9: Vícenásobný odraz v ATR krystalu s tlakem aplikovaným na vzorek
[Převzato z [15] a upraveno]

Krystaly pro měření se mohou lišit také tvarem a velikostí. K dispozici je například tvar polokoule či poloviny válce, avšak nejběžnější je planární lichoběžníkový hranol (viz obr. 4.9). Podle průchodu paprsku se rozlišují krystaly s jednoduchým, nebo násobným odrazem. Se zvětšujícím se počtem kontaktních bodů se zvyšuje i délka optické cesty,

a roste tak citlivost měření. U diamantových krystalů se vzhledem k ceně omezují rozměry, takže se využívá i jednoduchý odraz. [13][15][17]

V neposlední řadě je zapotřebí mezi ovlivňující faktory uvést úhel dopadu paprsku. Kromě toho, že musí splnit podmínku úplného odrazu, určuje hloubku vniku i počet odrazů v krystalu. [17]

Jak již bylo zmíněno, pro získání kvalitního spektra je nutné zajistit dokonalý kontakt mezi vzorkem a krystalem. V případě měkčích materiálů to není problém, jindy se musí vzorek přitlačit. Použitý tlak tedy také ovlivňuje výsledek měření, ale vztah mezi ním a hloubkou vniku je komplexnější, a navíc ho nevyužíváme vždy, takže v rovnici 4.3 na rozdíl od ostatních parametrů nefiguruje. [15]

Obecně je ATR univerzální metoda, kterou je možné použít pro téměř libovolný materiál, výjimkou jsou snad jen plyny. Cokoliv, co se podaří přivést do kontaktu s povrchem krystalu, se dá analyzovat. Příprava vzorku je obvykle minimální, takže celý proces je mnohem rychlejší než u ostatních metod, a dokonce je možné ho zautomatizovat. Další výhodou je nedestruktivnost a možnost snadné kvantifikace, protože absorbance závisí na efektivní délce optické cesty, ta na hloubce vniku a tu máme již jasně vyjádřenou.

Krystal však musí být udržovaný čistý a nepoškrabaný, u většiny materiálů je těžké zachovat původní vlastnosti, aby postupem času neovlivňovaly spektrum měřených vzorků. Významným problémem je také nízká citlivost metody. Příčinou je samozřejmě velmi malá hloubka vniku, a tedy i krátká optická cesta. Z tohoto důvodu se uvádí, že ATR detekuje jen molekuly, které se vyskytují v koncentraci větší než 0,1 % [15]. Poslední otázkou je cena. Vybavení je dražší než pro většinu dalších metod, ale čas ušetřený při použití ATR by měl z dlouhodobého hlediska počáteční investice vynahradit. [15][16][17]

5

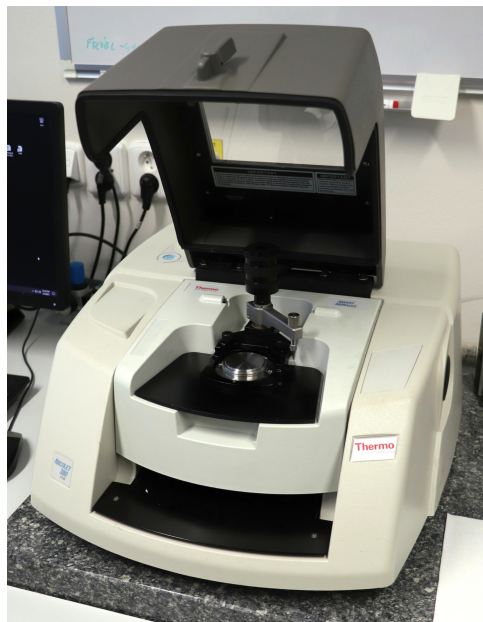
Experimentální část

Obecně lze infračervenou spektroskopii využít pro identifikaci materiálu či jeho příměsí, určení kontaminující látky v rámci vadné části zařízení, hodnocení degradace či pozorování různých procesů, které jsou s elektrotechnickými materiály spojené. Nejčastěji se analyzují elektroizolanty s polymerní strukturou. [1]

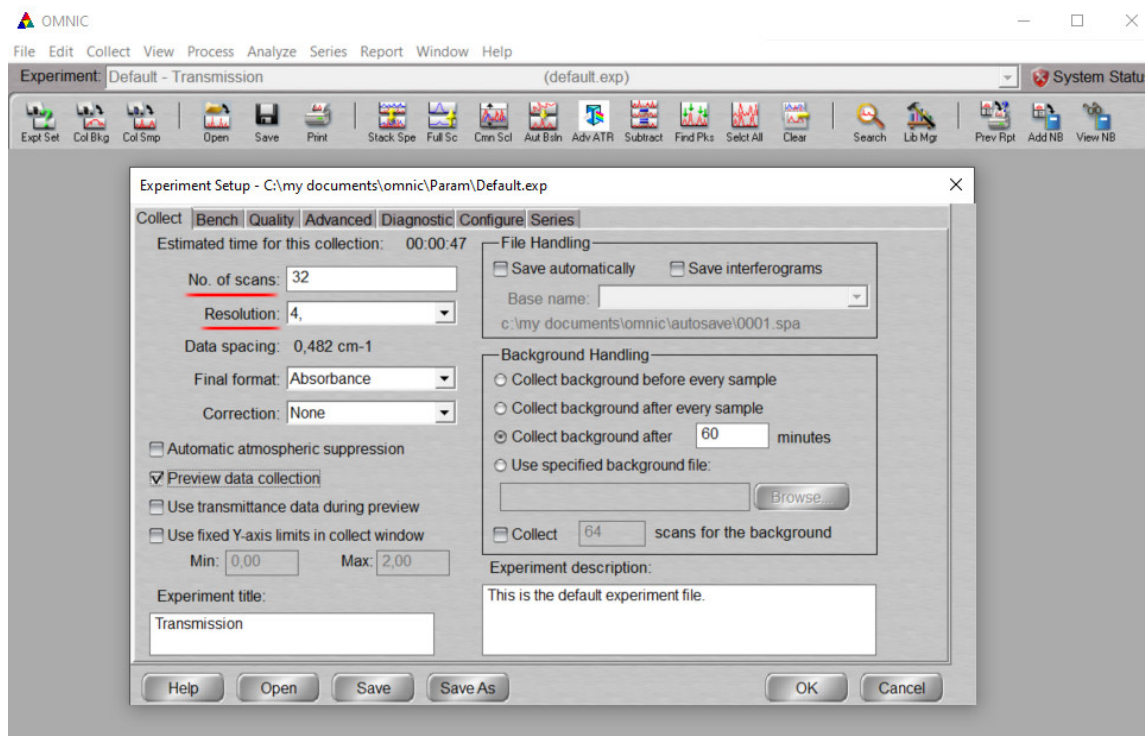
V rámci této práce byly navrženy a realizovány tři různé experimenty. Analyzovány byly čtyři vzorky neznámého materiálu a jejich rozkladové plyny, epoxidová pryskyřice s různým obsahem oxidu hořečnatého (MgO) a transformátorový minerální olej. Pro všechny tři experimenty byla využita reflexní i transmisní metoda měření, včetně přípravy tablety z jednoho z poskytnutých vzorků. Jedná se o ukázkou analýzy pevných látek, kapalin a plynů, v jednom z případů v kombinaci s termogravimetrií.

Celé měření probíhalo v laboratoři na Katedře materiálů a technologií Fakulty elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Hlavním nástrojem byl FT-IR spektrometr Nicolet 380 od společnosti Thermo Electron Corporation (viz obr. 5.1), pro ATR analýzu byl v nastavci vložený diamantový měřicí krystal.

K tomuto přístroji je k dispozici software OMNIC, pro účely této práce instalovaný s doplňkem Time Series. Program umožňuje v první řadě nastavit parametry spektroskopu a řídit celý proces analýzy. V možnostech experimentu je nejprve nutné zvolit počet skenů, ze kterých se zprůměruje výsledné spektrum, a spektrální rozlišení. U následujících příkladů je počet skenů vždy rovný 32 a rozlišení je nastaveno na hodnotu 4 cm^{-1} , případně jemněji na 1 cm^{-1} , pokud je uvedeno (viz obr. 5.2). Průběžně je pak nutné měřit spektrum pozadí, které se odečítá pro odstranění artefaktů způsobených přístrojem nebo okolím.



Obr. 5.1: Nicolet 380 s ATR nástavcem



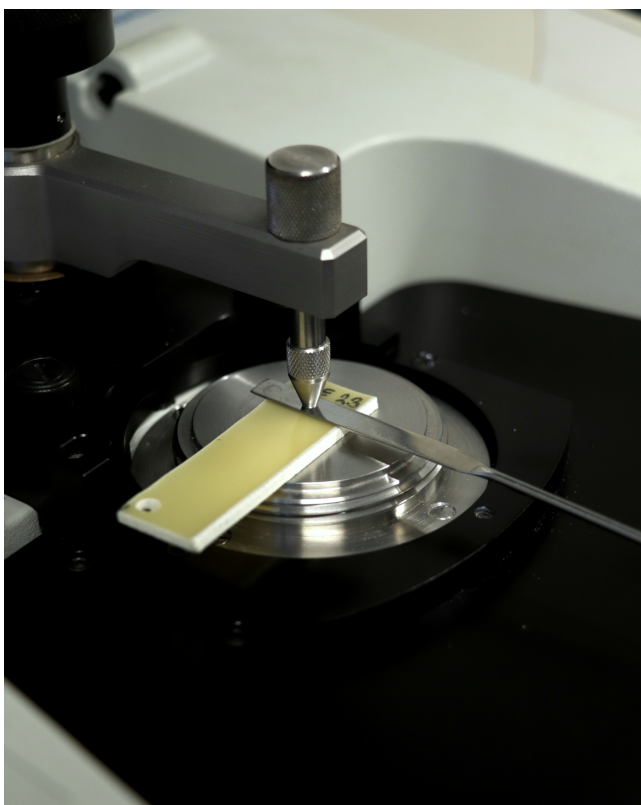
Obr. 5.2: Okno softwaru OMNIC s možnostmi nastavení parametrů experimentu

OMNIC umožňuje s výslednými spektry následně provádět různé operace. Závislá proměnná je absorbance či transmittance, jejich rozsah je ve výchozím režimu přizpůsoben vždy konkrétní vybrané křivce (Full Scale). Toto nastavení je vhodné především pro analýzu pásů o nízké intenzitě, protože pro zobrazenou část spektra je osa y vždy maximálně využita. Pro kvantitativní porovnání je možné nastavit režim Common Scale, kdy bude měřítko společné pro všechna spektra. Nezávislá proměnná je vlnočet, přičemž zobrazený interval vlnočtů lze omezovat. Můžeme tak vynechat okraje spektra, pokud již nemají pro hodnocení vypovídající hodnotu, či zobrazit pouze vybrané oblasti zajímavé pro konkrétní příklad. Před vyhodnocením by měla být provedena automatická korekce základny, která může být u některých měřicích metod deformovaná v závislosti na vlnočtu. Pro analýzu samotnou jsou k dispozici knihovny vzorků, ve kterých je možné hledat shody na základě korelace, absolutního rozdílu či druhé mocniny rozdílu spekter, resp. jejich derivací. Vyhodnocení usnadňují také nástroje pro provedení subtrakce, průměrování spekter, automatické vyhledávání špiček pásů aj. [20]

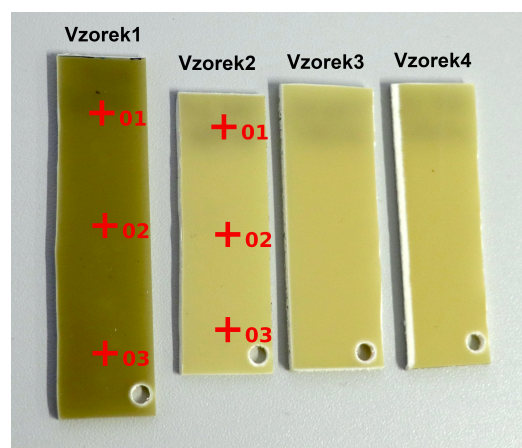
5.1 Experiment č. 1

K analýze byly poskytnuty čtyři vzorky neznámého materiálu, který by měl případně sloužit jako izolační zalévací hmota. Hlavní otázkou je, zda se při jeho tepelném namáhání a stárnutí neuvolňují nebezpečné a toxické plyny. Jako první je tedy nutné zjistit, o jaký materiál se může jednat, a na základě výsledku navrhnout experiment pro měření rozkladových plynů pomocí kombinace infračervené spektroskopie a termogravimetrie.

Pro prvotní kvalitativní analýzu byla zvolena metoda ATR, protože je jednodušší, rychlejší a vzorky je možné použít v původním stavu. Každý vzorek byl očištěn lihem, vložen do ATR nástavce a přitlačen pro lepší kontakt s krystalem za použití špachtle (viz obr. 5.3b). Měření bylo provedeno vždy na třech místech (viz obr. 5.3a) a spektra byla následně zprůměrována.



(a) ATR měření

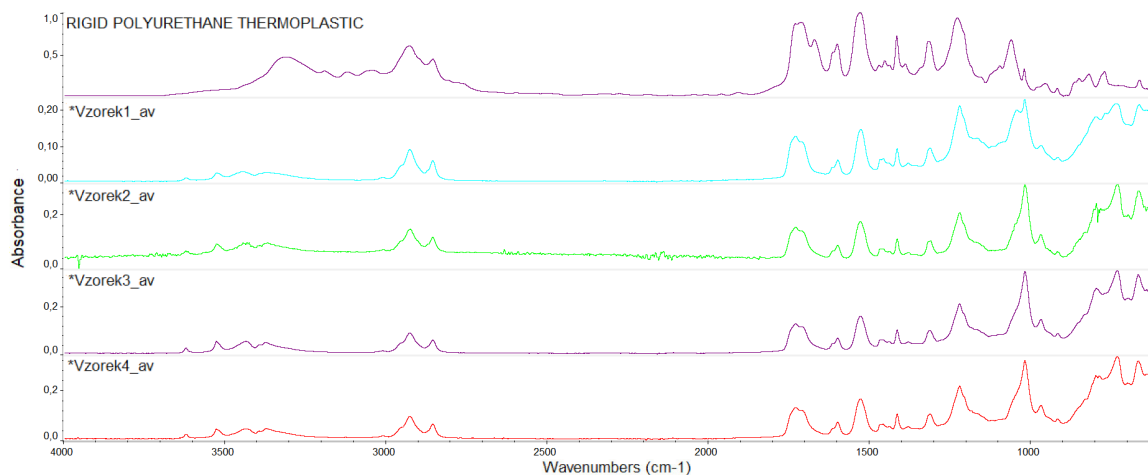


(b) Analyzované body

Obr. 5.3: Neznámé vzorky 1–4

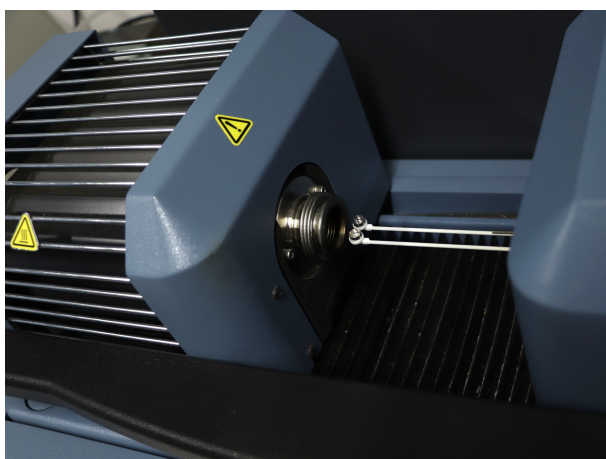
V obr. 5.4 jsou zprůměrovaná ATR spektra všech čtyř neznámých vzorků. Při porovnání s dostupnými knihovny byla dosažena nejlepší shoda s rigidním polyuretanem (PUR) z knihovny HR Polymer Additives and Plasticizers, a to mezi 50 a 70 %.

Polyuretan je široce používaný izolant s vysokou hořlavostí. Je to lehký plast, který má výborné elektrické vlastnosti. Obsahuje uretanovou (jinak zvanou karbamátovou) vazbu $R-NH-(C=O)-O-R'$, kde R zastupují různé monomerové jednotky. Tato vazba vzniká primárně polyadici polyisokyanátů a polyalkoholů. V tomto případě se jedná o síťovaný polymer a reaktoplast [2]. Jeho tepelná dekompozice probíhá v pěti fázích a uvolňují se během ní i toxické plyny. Výsledek rozkladu může obsahovat oxid uhličitý (CO_2) jako produkt dokonalého spalování, vodní páru (H_2O) a methan (CH_4), ale především také jedovaté plyny oxid uhelnatý (CO) jako produkt nedokonalého spalování, oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO_2), kyanovodík (HCN) a formaldehyd (CH_2O), který je klasifikován jako karcinogen. Analýza materiálu by se měla zaměřit především na výskyt těchto složek. Za přítomnosti vzduchu se všechny uvedené plyny začínají uvolňovat při teplotách

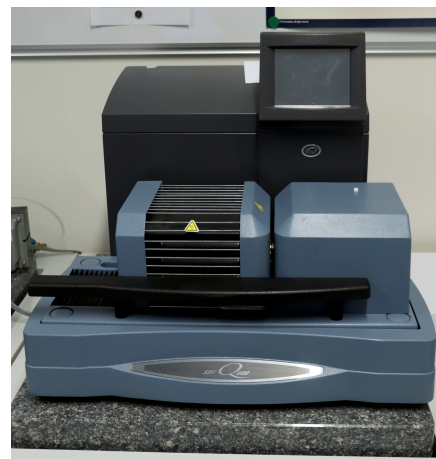


Obr. 5.4: ATR spektra neznámých vzorků a rigidního polyuretanu v režimu Full Scale

do 800 °C. [21]



(a) Kelímky pro vložení vzorku



(b) Přístroj SDT Q600

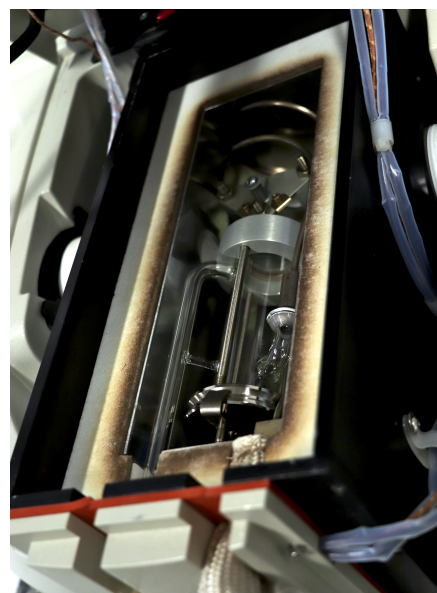
Obr. 5.5: Simultánní termická analýza

Další krok představuje samotné měření rozkladových plynů. Vzorky byly postupně vkládány do oblasti píčky simultánního termického analyzátoru SDT Q600 společnosti TA Instruments (viz obr. 5.5), ke kterému patří software Q Series. V přístroji se nachází dvě vahadla, na která se umísťují platinové kelímky s měřeným vzorkem a teplotním standardem. Pro účely experimentu byl jako reference použit prázdný kelímek, teplotní rozsah byl nastaven od okolní teploty až do 800 °C, rychlost řízeného ohřevu měla hodnotu 5 °C/min a jako proplachový plyn sloužil vzduch s průtokem 100 ml/min. Z SDT Q600 byly rozkladové plyny odváděny do spektrometru s jednorůchodovou plynovou kvetou vyhřívanou na 200 °C, aby nedocházelo ke kondenzaci (viz obr. 5.6).

Díky doplňku Time Series pro software OMNIC lze nastavit průběžné měření IČ spekter po celou dobu teplotního rozkladu. Vznikne tak série spekter s rozlišením 1 cm⁻¹, která je možné jednotlivě zobrazit. Získaná data se zpracují do Gram-Schmidtovy rekonstrukce, grafu změny relativní spektrální odezvy v čase, nebo se vykreslí do 3D obrazu či konturové



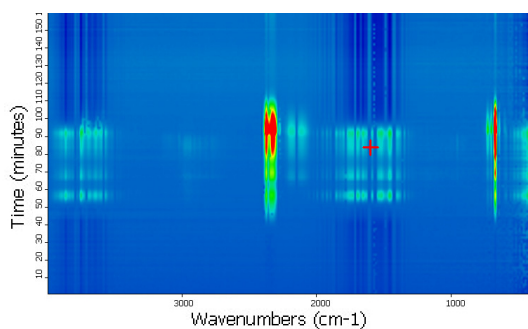
(a) Nástavec pro Nicolet 380



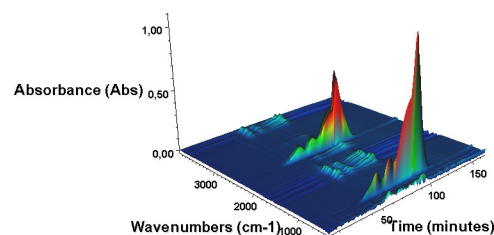
(b) Plynová kyveta

Obr. 5.6: Transmisní měření rozkladových plynů

mapy (viz obr. 5.13). [22]



(a) Konturová mapa

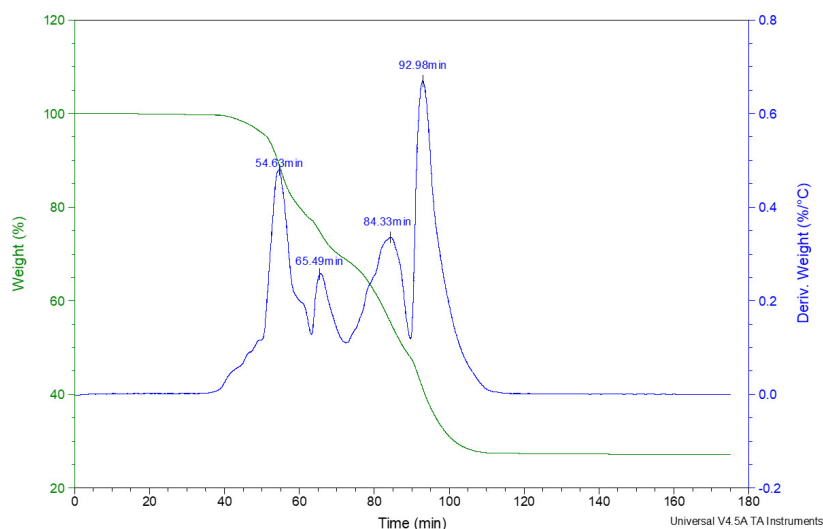


(b) 3D zobrazení

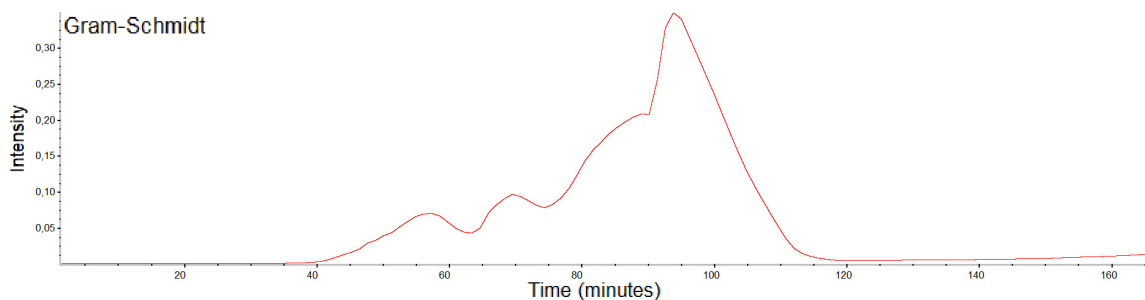
Obr. 5.7: Možnosti zobrazení Time Series

Jedním z výstupů simultánní termické analýzy je termogravimetrie, tzn. vyjádření závislosti hmotnosti, respektive její změny, na rostoucí teplotě [1]. Z křivky termogramu se dá tedy vyčíst, ve kterých momentech došlo k významným změnám, a tyto body by měly odpovídat špičkám Gram-Schmidtovy rekonstrukce. Díky kombinaci informací z termogravimetrie a IČ spektroskopie je možné určit okamžiky, ve kterých bude nejefektivnější vyhodnotit spektra.

Pro vzorek 1 je na obr. 5.8 termogram a na obr. 5.9 Gram-Schmidtova rekonstrukce, pro ostatní vzorky jsou tyto grafy uvedeny v příloze A. Pozice špiček změn může být lehce posunuta vzhledem k tomu, že rozkladové plyny musí nejprve z termogravimetru dorazit do kyvety. Na základě obou grafů vytvořených pro vzorek číslo 1 byly stanoveny čtyři časové body pro hodnocení IČ spekter: 60, 70, 90 a 100 minut. U měření ostatních vzorků

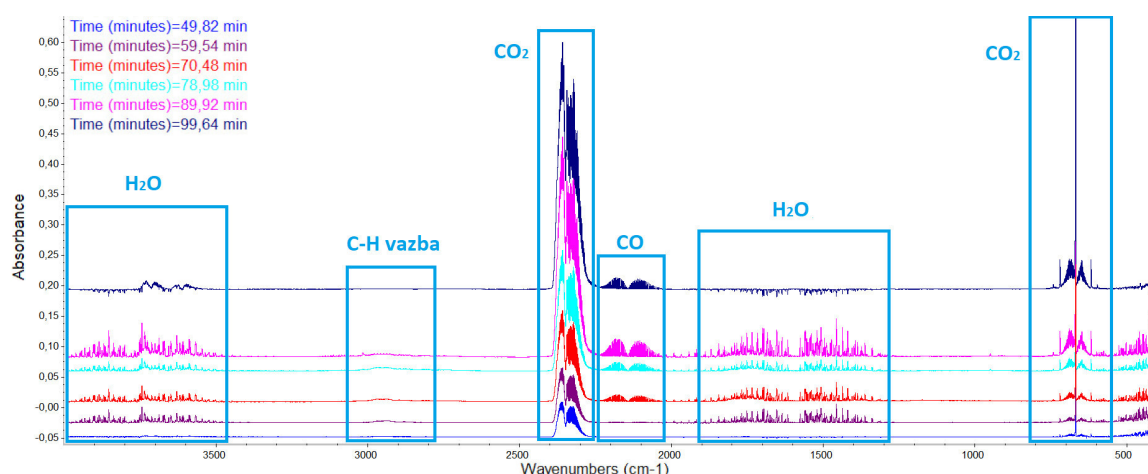


Obr. 5.8: Termogram vzorku 1



Obr. 5.9: Gram-Schmidtova rekonstrukce vzorku 1

je výraznější ještě jeden pás, takže do hodnocených bodů byla zařazena také 80. minuta.



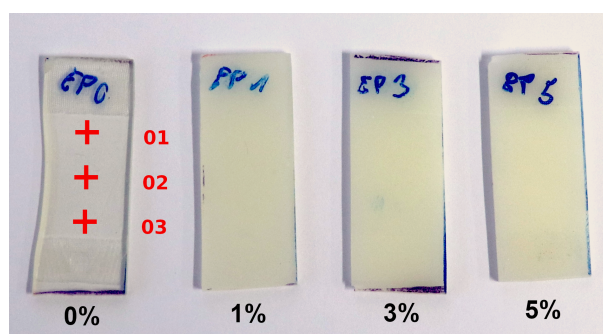
Obr. 5.10: Hodnocená spektra vzorku 1 s vyznačenými pásy v režimu Common Scale

Na obr. 5.10 jsou vynesena spektra prvního vzorku ze všech určených okamžiků a vyznačeny zjištěné absorpční pásy. Stejná spektra pro ostatní vzorky jsou uvedena v příloze A. Vyloučena je přítomnost většiny očekávaných toxických plynů. Pro identifikaci mole-

kuly je nutné najít ve spektru vždy všechny její vibrační pásy, v případě oxidů dusíku například chybí absorpční pásy mezi 900 a 800 cm^{-1} . Proti kyanovodíku vypovídá zase absence ostré špičky trojné vazby C a N v oblasti 2260 až 2220 cm^{-1} [7]. Při tepelném rozkladu materiálu naopak evidentně došlo k uvolnění vodní páry, oxidu uhličitého (CO_2) a jsou znatelné slabé charakteristické pásy odpovídající C-H vazbě, ale především je jasně identifikovatelný oxid uhelnatý (CO). Jedná se o produkt nedokonalého spalování materiálu, ke kterému může s velkou pravděpodobností při reálném použití dojít stejně jako při laboratorním měření. Polyuretan během hoření nemá k dispozici dostatek kyslíku, aby vznikal jen oxid uhličitý, a vzniká tedy také oxid uhelnatý. Ten se po vdechnutí váže na hemoglobin v červených krvinkách a myoglobin ve svalech, čímž omezuje schopnost správného přenosu kyslíku do tkání. Použití materiálu jako izolační zalévací hmoty tedy na základě analýzy doporučeno není.

5.2 Experiment č. 2

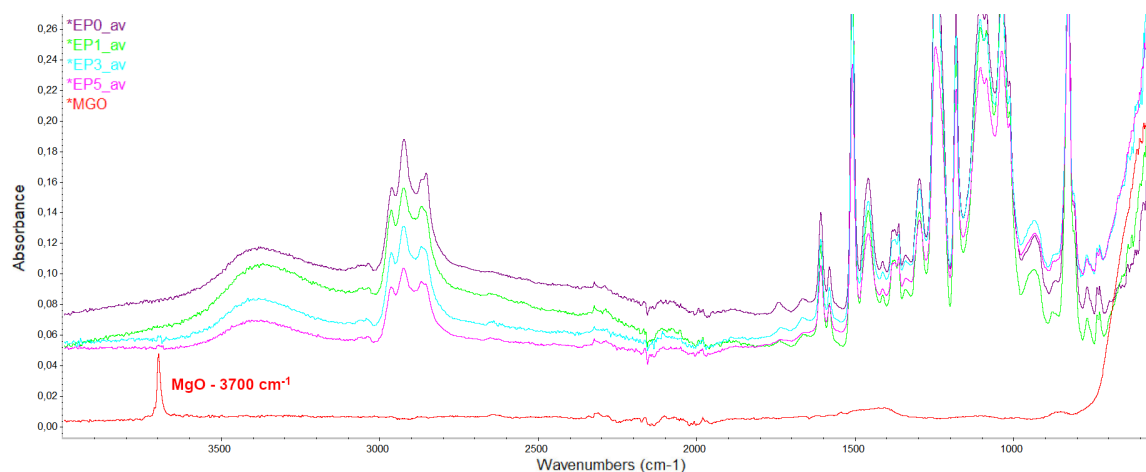
Předmětem dalšího experimentu byla analýza možnosti identifikace vzorků epoxidové pryskyřice s rozdílným plněním nanočásticemi oxidu hořečnatého (MgO) pomocí IČ spektroskopie. Oxid hořečnatý je elektrický izolant a dobrý tepelný vodič, jeho přítomnost v určitém množství má pozitivní vliv na vlastnosti epoxidové pryskyřice. [23]



Obr. 5.11: Vzorky epoxidové pryskyřice s příměsí MgO pro ATR měření

K dispozici byly čtyři vzorky s plněním MgO 0, 1, 3 a 5 %. Jako měřicí metoda bylo opět nejprve zvoleno ATR, protože není nutné materiál kromě očištění lihem nijak připravovat a je mnohem rychlejší. Každý vzorek byl snímán ve třech bodech (viz obr. 5.11), což by v případě kladného výsledku mohlo nést i dodatečnou informaci vypovídající o rovnoměrnosti rozložení plniva.

Zprůměrovaná spektra ATR měření všech čtyř vzorků jsou k vidění na obr. 5.12. MgO by bylo možné snadno identifikovat podle výrazného pásu na vlnočtu 3700 cm^{-1} . Spektra však nevykazují téměř žádné změny ve tvarech absorpčních pásů, různá intenzita je pravděpodobně způsobena jen odlišným tlakem působícím na vzorek, a tedy různým kontaktem s měřicím krystalem. Absence vlivu koncentrace na spektrum může být způsobena tím, že ATR metoda je méně citlivá, a proto byly vzorky podrobeny také transmisní



Obr. 5.12: ATR spektrum vzorků a MgO v režimu Full Scale

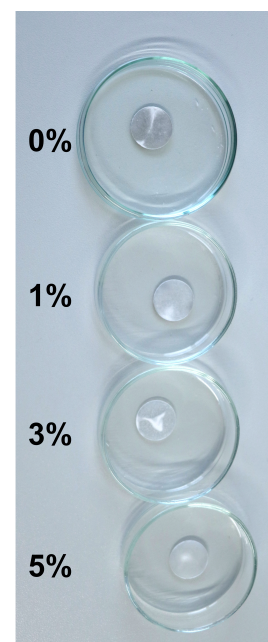
analýze.



(a) Lis



(b) Vibrační mlýnek



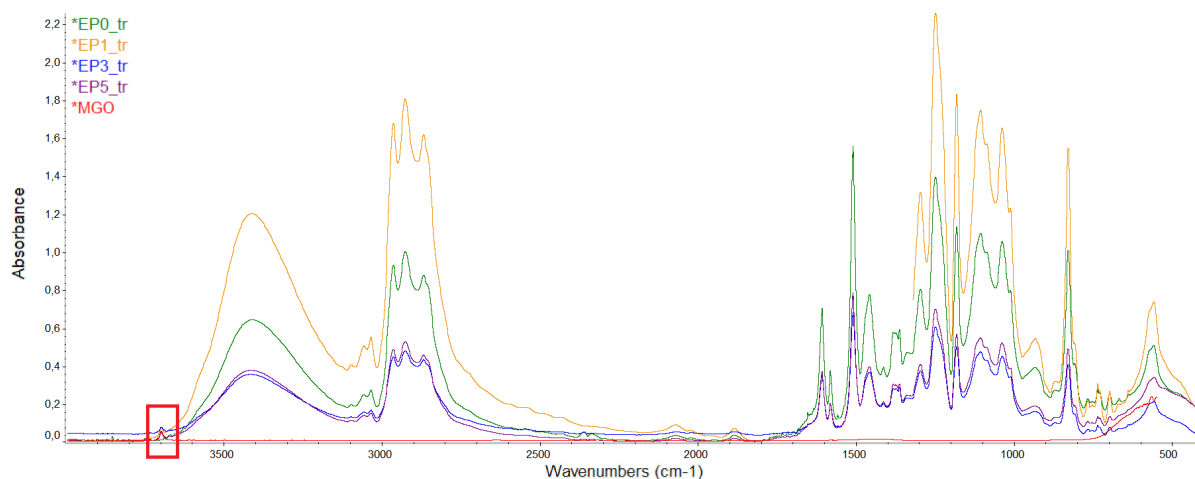
(c) Tablety

Obr. 5.13: Příprava tablet

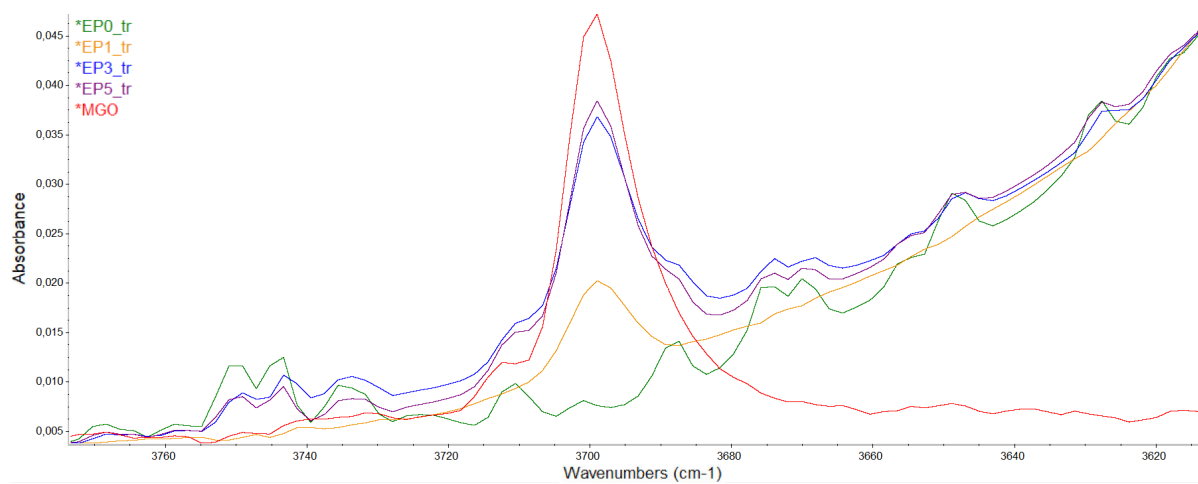
Pro transmisní měření je nutné nejprve materiál připravit do vhodné formy, která umožní průchod IČ paprsku. Vzhledem k možnostem dostupného vybavení byla zvolena KBr tableta. Pro její přípravu se nejprve smísí 3 mg naškrabaného vzorku a 180 mg KBr. Pro opravdu homogenní rozložení a správnou jemnost se tato směs vloží na 15 s do vibračního mlýnku (viz obr. 5.13b) a následně nasype do tabletovací formy, v tomto případě od společnosti PIKE Technologies. Povrch je nutné v rámci možností vyrovnat, aby byla koncentrace směsi v tabletě rovnoměrná. Forma s homogenizovaným práškem měřeného vzorku a KBr se vloží do lisu (viz obr. 5.13a), připojí k vakuové vývěvě, mechanicky utáhne a následně se nechá působit nejprve tlak 30 kN po dobu 15 s a nakonec 80 kN po

dobu 30 s. Hotové tablety o průměru 13 mm připravené pro měření jsou na obr. 5.13c.

Tablety se umístí do nástavce pro transmisní měření přístroje Nicolet 380. Všechna výsledná spektra jsou vynesena na obr. 5.14, kde je také označena oblast, ve které se nachází charakteristický pás MgO. Na obr. 5.15 je zobrazen detail této oblasti, z něhož jsou rozdíly mezi spektry lépe čitelné. Intenzita absorpčního pásu na vlnočtu MgO odpovídá jeho koncentraci v materiálu, což koresponduje s předpokladem na základě Beerova zákona (viz rovnice 2.3). Odpověď na hlavní otázku celého experimentu je tedy kladná, obsah plniva se projeví při infračervené spektroskopii.



Obr. 5.14: Transmisní spektra vzorků a MgO v režimu Common Scale

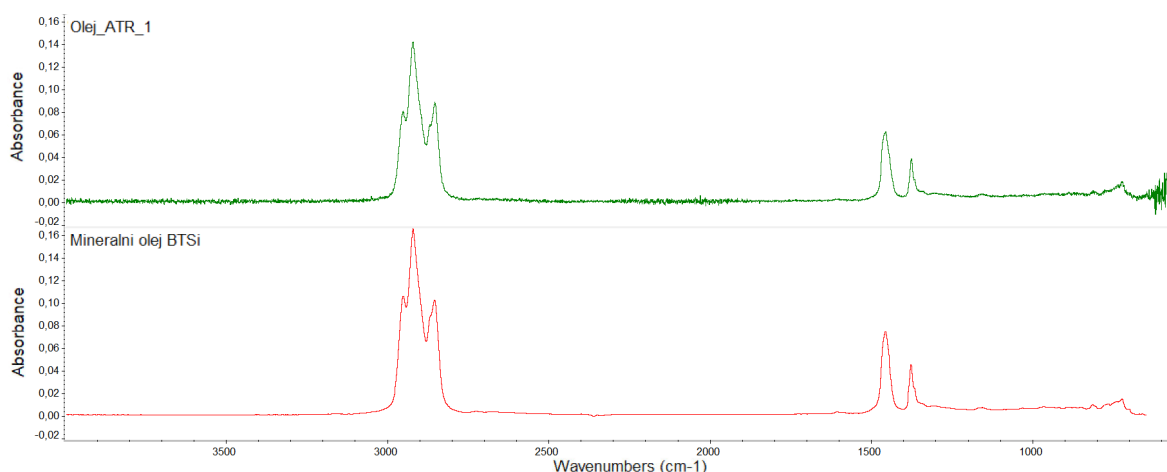


Obr. 5.15: Detailní pohled na absorpční pás MgO v režimu Common Scale

5.3 Experiment č. 3

Poslední poskytnutý vzorek je transformátorový olej. Byl odebrán z transformátoru provozovaného společností Stredoslovenská distribučná, a.s., který vykazoval nestandardní chování v provozu i po provedené filtraci a regeneraci izolačního oleje. Cílem analýzy je tedy zjistit, zda není v oleji přítomna složka, jež by chyby mohla způsobovat. Vyhodnotit přítomnost nežádoucích složek je vždy nejjednodušší, pokud je k dispozici referenční vzorek, jehož IČ spektrum se s měřeným porovná. V tomto případě ale žádný referenční vzorek k dispozici nebyl, takže bylo nutné analyzovat všechny složky spektra a vyloučit jejich souvislost s vadou přístroje.

Olej byl nejprve měřen metodou ATR se spektrálním rozlišením 1. Výsledné spektrum posloužilo dobře pro zjištění pravděpodobného složení. Nejvyšší míru shody vykazuje s minerálním olejem BTSi z knihovny ZCU FEL/KET – ZnSe, a to celých 89 % (viz obr. 5.16). Ve spektru ale nejsou znatelné žádné další pásy, u transformátorového oleje je možné očekávat například absorpční pás inhibitoru, který se může vyskytovat na vlnočetu 3650 cm^{-1} . Vzhledem k tomu, že se obsah inhibitoru obvykle pohybuje kolem 0,3 % hmotnosti oleje, intenzita absorpčních pásů může být tak malá, že se ztratí v šumu. [1][24]



Obr. 5.16: ATR spektrum vzorku oleje a spektrum minerálního oleje BTSi

Pro další analýzu byla tedy zvolena transmisní metoda měření, opět se spektrálním rozlišením 1 cm^{-1} . Vzorek byl umístěn do nerozebíratelné kapalinové kyvety s konstantní optickou dráhou 1 mm (viz obr. 5.17). Kyveta má okénka z IČ transparentního materiálu KBr, který je hydroroskopický. Z tohoto důvodu se kyveta nenechává prázdná, aby neabsorbovala vzdušnou vlhkost. Poslední měřený vzorek se jen vytlačí větším množstvím dalšího tak, že by nemělo dojít ke kontaminaci.

Na obr. 5.18 je již vidět naměřené transmisní spektrum. Absorpční pásy minerálního oleje identifikovaného předchozí metodou jsou saturované. Transmisní měření je obecně citlivější a z vyobrazených spekter je zřejmé, že zvolená délka optické cesty je pro špičky

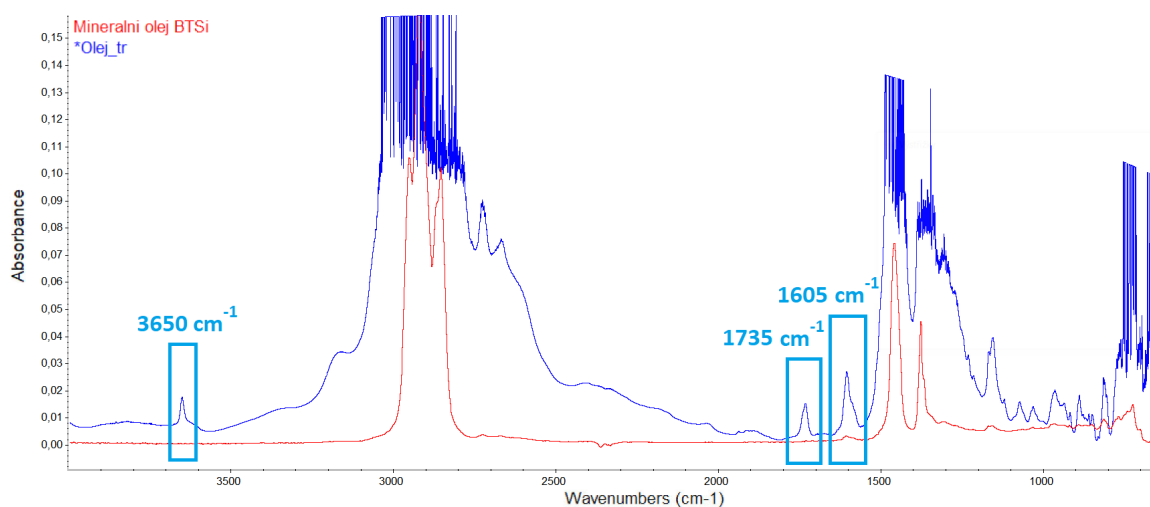
zachycené ATR metodou příliš velká. Na druhou stranu jsou však již rozeznatelné pásy aditiv a dalších případných složek, jejichž obsah je mnohem nižší.

Výrazné rozdíly mezi spektrem minerálního oleje a vzorku jsou vyznačeny kolem tří různých vlnočtů. Jako první lze identifikovat oxidační inhibitor, jehož pás se nachází na předpokládaných 3650 cm^{-1} . Může se jednat o valenční vibraci OH skupin například běžně užívaného DBPK (2,6-di-terc.butyl-p-kresol). Stárnutí oleje provází jev tepelné oxidace a s ní související nitrace. Při tepelné oxidaci reaguje s olejem kyslík za vzniku hydroperoxidových a karbonylových skupin, u kterých se absorpce pohybuje mezi vlnočty 1800 až 1650 cm^{-1} . Nitrace je pak proces, kdy se organická sloučenina mění při zvýšené teplotě na oxidy dusíku, jež následně reagují s olejem za vzniku tzv. organických nitrátů. Absorpční pás nitrátových vazeb ($-\text{O}-\text{NO}_2$) se vyskytuje mezi 1650 a 1600 cm^{-1} . [1][24][25] Další dvě špičky nacházející se v oblasti charakteristických absorpcí tedy odpovídají těmto dvěma jevům.

Vzhledem k tomu je pravděpodobné, že ve složení vzorku se nenachází další složka, která by mohla být příčinou selhání transformátoru. Olej z přístroje již prošel jen značným opotřebením, pravděpodobně tepelnou degradací, došlo k poklesu obsahu oxidačního inhibitoru, a proto by měl být nahrazen novým. Případně by měl být zároveň podrobněji analyzován celkový stav transformátoru, protože degradace oleje by mohla být důsledkem další závady.



Obr. 5.17: Transmisní nástavec s kapalinovou kvyetou



Obr. 5.18: Transmisní spektrum vzorku oleje a minerálního oleje BTSi v režimu Full Scale

6

Závěr

Podstatou infračervené spektroskopie je teorie molekulových vibrací. Látky pohlcují záření specifickým způsobem a díky tomu je možné je podle jejich vibračních spekter identifikovat. V první části práce je tento fyzikální princip spolu s optickým zářením podrobně rozebrán. Výsledkem interakce záření a materiálu je rozptyl, odraz, absorpce či průchod světla. Pro popis tohoto děje pracujeme se zákonem zachování energie a Beerovým zákonem, díky kterým jsme schopni vyjadřovat optické vlastnosti materiálu veličinami absorpance či transmitance. Vznik absorpčních pásů ve spektru je podmíněn změnou dipólového momentu molekuly a správnou energií záření, jež musí odpovídat rozdílu vibračních energetických stavů molekuly. Pro lepší porozumění se vytváří zjednodušené modely a využívá se analogie s klasickou mechanikou. Pro analýzu v infračervené oblasti jsou nejvýznamnější tzv. fundamentální přechody mezi energetickými hladinami. V závislosti na počtu atomů se dá stanovit počet stupňů volnosti a s tím také počet způsobů, jakými může molekula vibrovat. I pohyby komplexních struktur lze rozložit na základní valenční či deformační vibrace. Kromě infračervené spektroskopie využívá teorii molekulových vibrací i Ramanova spektroskopie; obě metody jsou v práci krátce srovnány.

Spektrometry, tedy měřicí přístroje pro infračervenou spektroskopii, prošly velkým vývojem. Samozřejmě jsou k dispozici lepší, efektivnější a odolnější zdroje či teplotní a kvantové detektory záření, podstatnou část ale tvoří analyzátoři. V historii byly spektrometry především disperzní s monochromátory v podobě hranolu nebo difrakční mřížky. Funkci analyzátoru může plnit také optický filtr. Nejvýznamnější je však využití Michelsonova interferometrického modulátoru spolu s Fourierovou transformací pro rekonstrukci výstupů ve frekvenční oblasti z dat interferogramů. Ve prospěch FT-IR spektrometrů vypovídají výhody Fellgetova, Jacquinetova a Connesové.

Paprsek infračerveného záření při měření buď vzorkem prochází, nebo se od něj odráží. V prvním případě se jedná o transmisní metody. Postup přípravy vzorku i měření samotného závisí především na skupenství materiálu. Kapaliny se analyzují ve formě kapilární vrstvy nebo uzavřené v kyvetě, pro plyny existují speciální druhy kyvet a pevné látky je nutné přetvořit do formy tablet, suspenze s parafinovým olejem či tenkého filmu. Druhá skupina metod využívá různých druhů odrazu. Při zrcadlovém odrazu se paprsek

od lesklého povrchu odráží pod stejným úhlem, jako dopadá, metoda DRIFTS je založená na difuzním odrazu a metoda ATR na vnitřním tlumeném odrazu. Především poslední ze zmíněných je velice populární. Přestože je hloubka vniku záření jen několik mikrometrů, je vyžadována pouze minimální či žádná příprava vzorku, takže měření probíhá opravdu rychle. V rámci kapitoly jsou rozebrány i materiály transparentní pro infračervené záření a jejich vlastnosti, například bromid draselný, chlorid sodný či selenid zinečnatý.

V rámci praktické části práce byly realizovány tři experimenty. Jako první byly analyzovány čtyři vzorky neznámého materiálu a cílem bylo určit, zda by bylo vhodné ho použít jako zalévací izolační hmotu. Pomocí ATR metody, která je jednoduchá a velmi rychlá, byla vyhodnocena nejvyšší shoda s rigidním polyuretanem. Dalším krokem byla kombinace simultánní termické analýzy a transmisní spektroskopie rozkladových plynů uvolňovaných při tepelné dekompozici materiálu. Na základě teoretických podkladů a dostupných knihoven byly ve spektru identifikovány absorpční pásy vody, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Poslední z uvedených plynů je pro lidský organismus jedovatý, takže použití materiálu doporučeno není. Přítomnost ostatních předpokládaných toxických plynů však byla vyloučena.

Druhý experiment měl za cíl určit, zda je možné identifikovat různý obsah plniva ve formě nanočástic oxidu hořečnatého v epoxidové pryskyřici. Opět byla jako první zvolena metoda ATR, ale při porovnání s infračerveným spektrem samotného oxidu hořečnatého nebyl vliv znatelný. Je možné, že se změny ztratily v šumu, a proto bylo pro analýzu provedeno ještě transmisní měření, které je citlivější. Vzorky musely být nejprve zpracovány do tablet s bromidem draselným a umístěny do transmisního nástavce. Ve výsledných spektrech se však již projevil obsah oxidu hořečnatého, takže je opravdu možné pomocí infračervené spektroskopie identifikovat vzorky s různým množstvím plniva.

Posledním materiálem byl transformátorový olej, u kterého bylo nutné zjistit, zda neobsahuje složky způsobující nežádoucí chování přístroje. Z ATR spekter byla určena nejvyšší shoda s minerálním olejem BTSi, ale pro další analýzu muselo být provedeno opět i transmisní měření. Délka optické dráhy byla zvolena tak, že se absorpční pásy charakteristické pro minerální olej dostaly do saturace, ale ve spektru se díky tomu objevily složky s nižší koncentrací. Kromě očekávaného inhibitoru byly zjištěny také absorpční pásy odpovídající jevu oxidace a nitrace. Na základě těchto výsledků lze prohlásit, že nevyhovující vlastnosti transformátorového oleje jsou pravděpodobně způsobeny jen opotřebením a tepelnou degradací.

Interpretace infračervených vibračních spekter je komplexní úkol. Výsledky analýzy kromě dostupného přístrojového vybavení, postupu při přípravě vzorku či měření výrazně ovlivňuje následné zpracování a vyhodnocení spekter. K problému lze samozřejmě přistupovat převážně aplikačně, maximálně využít možnosti softwaru a dostupných knihoven, ale obojí má své limity. Vždy je tedy nutné tyto závěry konfrontovat s manuální interpretací spektra. Znalosti především organické chemie jsou velkým přínosem a podrobné vyhodnocování nejen experimentů v této práci vyžaduje velké množství zkušeností a času.

Literatura

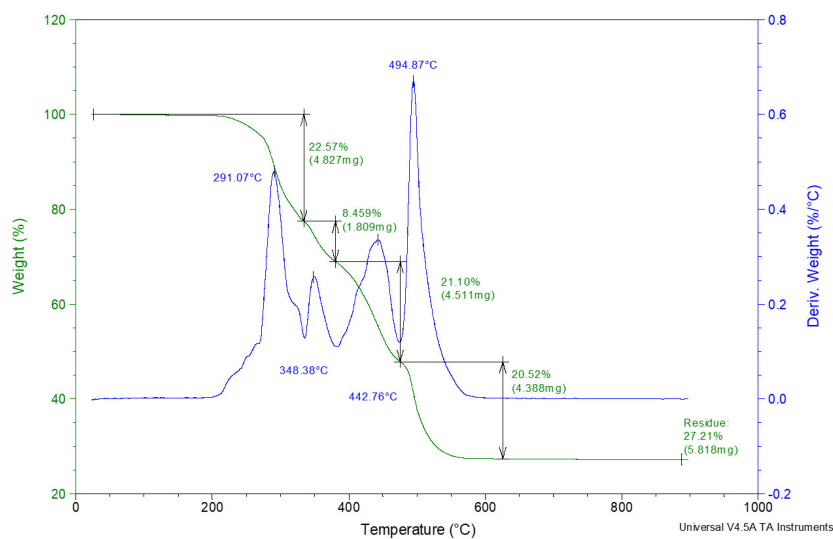
- [1] MENTLÍK, Václav, Josef PIHERA, Radek POLANSKÝ, Pavel PROSR a Pavel TRNKA. *Diagnostika elektrických zařízení*. Praha: BEN – technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [2] LAMPMAN, Steve, ed. *Characterization and Failure Analysis of Plastics*. 3rd ed. Materials Park (Ohio): ASM International, 2005, ©2003. ISBN 978-0-87170-789-5.
- [3] GRIFFITHS, Peter. R. a James A. de HASETH. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2007. ISBN 978-0-471-19404-0.
- [4] LÁZNÍČKOVÁ, Alice a Vladimír KUBÍČEK. *Základy fyzikální chemie: vybrané kapitoly pro posluchače Farmaceutické fakulty*. 3. vyd. Praha: Karolinum, 2014. ISBN 978-80-246-2791-5.
- [5] MALÝ, Petr. *Optika*. 2., přeprac. vyd. Praha: Karolinum, 2013. ISBN 978-80-246-2246-0.
- [6] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Multimediální encyklopedie fyziky* [online]. ©2006, poslední aktualizace 14. 4. 2012 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/>
- [7] SMITH, Brian C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. Boca Raton: CRC Press, 1999. ISBN 0-8493-2463-7.
- [8] ADHIKARI, Chiranjibi. Theory of IR spectroscopy. In: *SlideShare* [online]. 22. 6. 2016 [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <https://www.slideshare.net/chiranjibi68/theory-of-ir-spectroscopy>
- [9] WILSON, Jr., E. Bright, J. C. DECIUS a Paul C. CROSS. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. New York: Dover Publications, 1980, ©1955. ISBN 978-0-486-63941-3.
- [10] COOPER, Paul. *Physical Chemistry Laboratory II*. Perth: University of Australia, 2009 [cit. 2020-12-09]. Dostupné z: <http://gmuphyschemlab.pbworks.com/f/Expt+9-3+I2vibronic.pdf>

- [11] WAISSER, Karel a Milan POUR. *Fyzikální metody organické chemie*. Praha: Karolinum, 2016. ISBN 978-80-246-3097-7.
- [12] HANSEN, Elo Harald a Jianhua WANG. Flow Injection/Sequential Injection Analysis. In: CAZES, J., ed. *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, 2005. ISBN 0-8247-5348-8.
- [13] SCHRADER, Bernhard, ed. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. Weinheim: VCH, 1995. ISBN 3-527-26446-9.
- [14] Surface FTIR. In: *The Molecular Materials Research Center* [online]. [b.r.] [cit. 2021-04-10]. Dostupné z: <https://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIR.html>
- [15] SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, ©2011. ISBN 9-781-42006-929-7.
- [16] DERRICK, Michele R., Dusan STULIK a James. M. LANDRY. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, ©1999. ISBN 0-89236-469-6.
- [17] NĚMEC, Ivan. *Instrumentace infračervené spektroskopie* [online]. Univerzita Karlova, [b.r.] [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: <http://www.web.natur.cuni.cz/agnemec/Instrumentace%20IR.pdf>
- [18] TRCHOVÁ, Miroslava. Jak vibrují atomy v molekulách. In: *Sborník – Praktické kurzy z fyziky a chemie: Otevřená věda, Nové Hrady, 2006* [online]. Praha: Akademie věd ČR, 2006 [cit. 2020-12-19]. ISBN 80-86675-08-4. Dostupné z: <https://adoc.pub/jak-vibruji-atomy-v-molekulach.html>
- [19] KANIA, Patrik. *Infračervená spektrometrie* [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [b.r.] [cit. 2020-12-21]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf>
- [20] *OMNIC User's Guide, Version 7.3*. Madison (Wisconsin): Thermo Electron Corporation, ©2006 [cit. 2021-05-08]. Dostupné z: <https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Nicolet/Nicolet%20manuals/Omnic%20Users%20Manual%207.3.pdf>
- [21] McKENNA, Sean Thomas a Terence Richard HULL. The fire toxicity of polyurethane foams. *Fire Science Reviews* [online]. Heidelberg: Springer, březen 2016, roč. 52, č. 2 [cit. 2021-05-08]. ISSN 2193-0414. DOI 10.1186/s40038-016-0012-3.
- [22] *FT-IR and Raman Spectrometers: Series – Getting Started* [online]. Thermo Fisher Scientific, 2012 [cit. 2021-05-09]. Dostupné z: https://www.k-ri.co.kr/bbs_shop/file_download.php?board_code=sub4_3&board_idx=17877&sel_no=

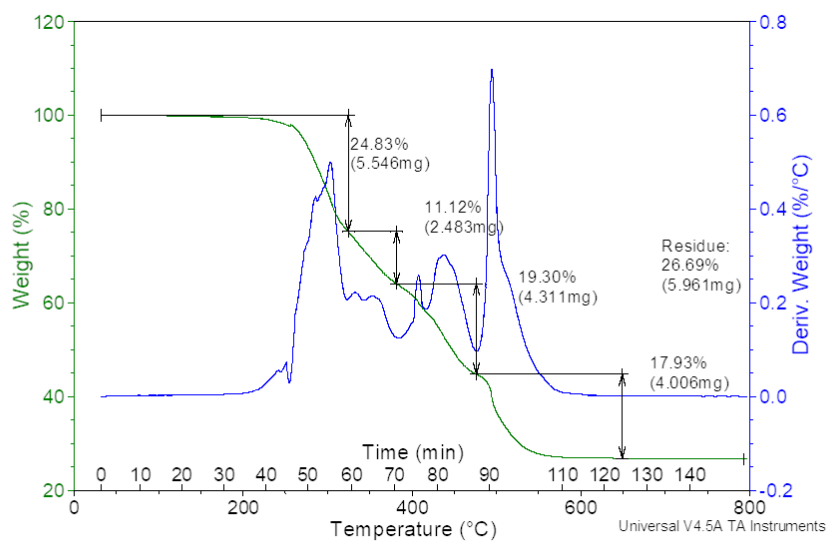
- [23] JIABEI, Zhang, Qiu MING, Zhang HONGJIE a Zhao YONGQING. Dielectric properties of MgO/Epoxy nanocomposites in liquid nitrogen environment [online]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Bristol: IOP, 2018 [cit. 2021-05-09]. ISSN 1757-899X. DOI 10.1088/1757-899X/423/1/012067.
- [24] POLANSKÝ, Radek, Pavel PROSR, Robert VIK, Daniela MORAVCOVÁ a Josef PIHERA. Comparison of the mineral oil lifetime estimates obtained by differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, and dielectric dissipation factor measurements. *Thermochimica Acta* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2017, roč. 647, č. January 2017, s. 86–93 [cit. 2021-05-10]. ISSN: 0040-6031. DOI 10.1016/j.tca.2016.12.002.
- [25] PROSR, Pavel, Radek POLANSKÝ a Václav MENTLÍK. Infrared Spectroscopy of the Regenerated Mineral Insulating Oil. In: KATALINIC, Branko, ed. *Annals of DAAAM for 2011 & Proceedings of the 22nd International DAAAM Symposium “Intelligent Manufacturing & Automation: Power Of Knowledge And Creativity”* [online]. Vídeň: DAAAM International, 2011. Roč. 33, č. 1 [cit. 2021-05-10]. ISSN 1726-9679. Dostupné z: https://www.daaam.info/Downloads/Pdfs/proceedings/proceedings_2011/0031_Proshr.pdf

Příloha A

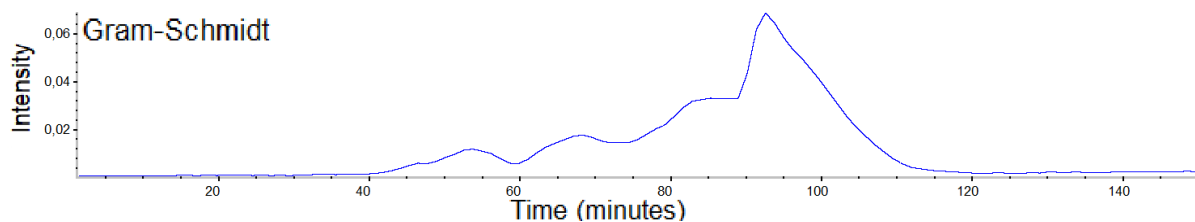
Výsledky experimentu č. 1



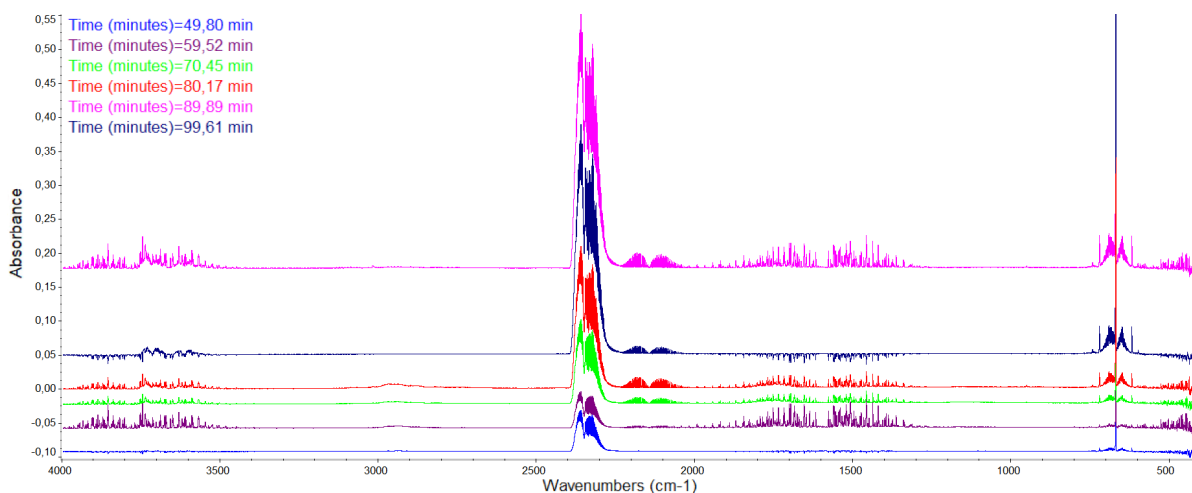
Obr. A.1: Termogram vzorku 1 se závislostí na teplotě



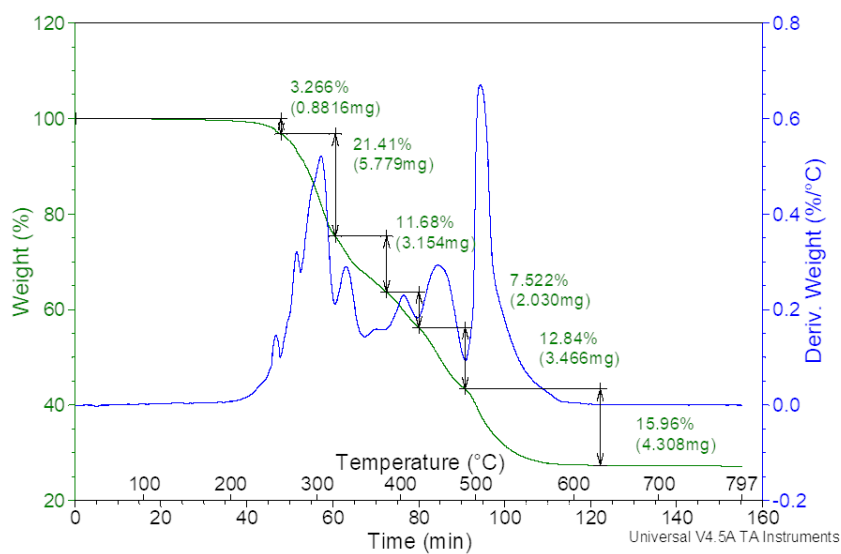
Obr. A.2: Termogram vzorku 2



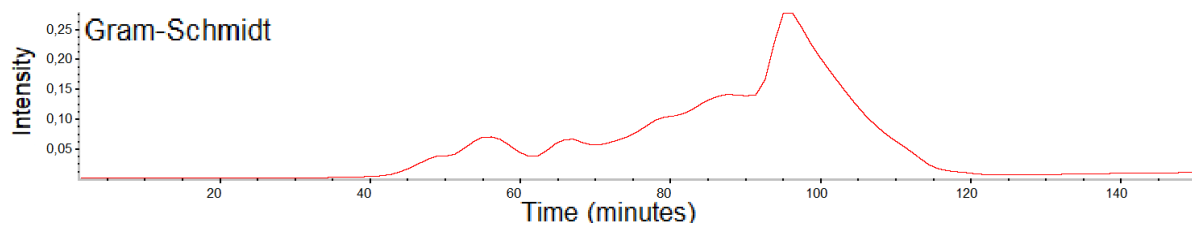
Obr. A.3: Gram-Schmidtova rekonstrukce vzorku 2



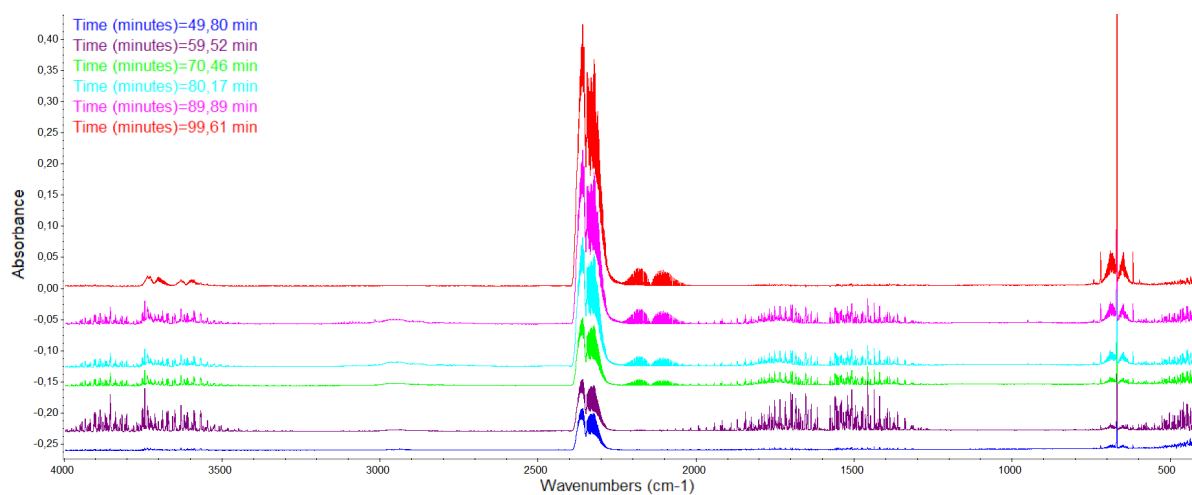
Obr. A.4: IČ spektrum vzorku 2



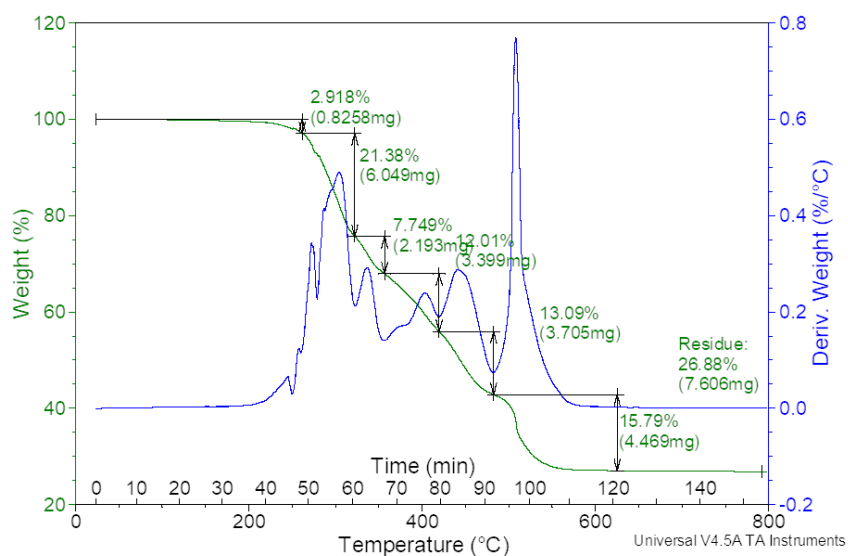
Obr. A.5: Termogram vzorku 3



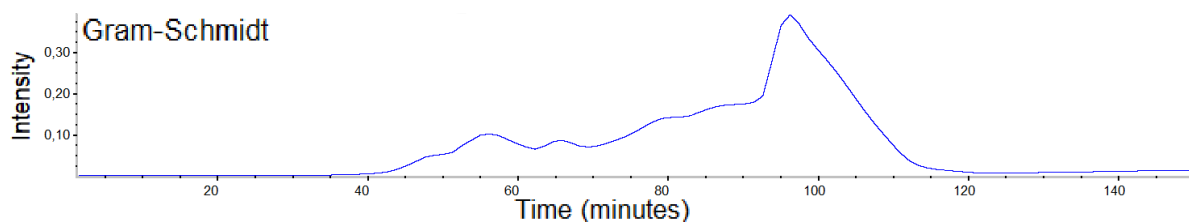
Obr. A.6: Gram-Schmidtova rekonstrukce vzorku 3



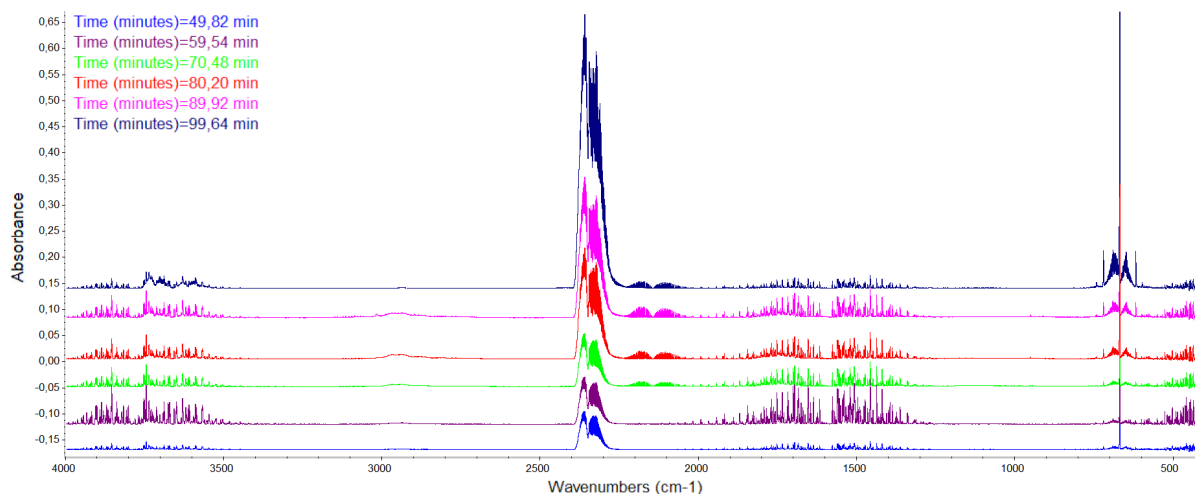
Obr. A.7: IČ spektrum vzorku 3



Obr. A.8: Termogram vzorku 4



Obr. A.9: Gram-Schmidtova rekonstrukce vzorku 4



Obr. A.10: IČ spektrum vzorku 4