

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

Fakulta elektrotechnická

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**2015**

**Jakub Jirsa**





**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

---

**Fakulta elektrotechnická**

**Katedra mikroelektroniky**

**Vícekanálový přenosný detektor plynů s infračerveným senzorem**

**Multigas portable gas monitor with infrared sensor**

Bakalářská práce

Studijní program: Komunikace, Multimédia, Elektronika

Studijní obor: Aplikovaná Elektronika

Vedoucí práce: Ing. Alexander Laposa

**Jakub Jirsa**

---

**Praha 2015**

# Prohlášení autora práce

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací. Dále prohlašuji, že nemám námitek proti půjčování nebo zveřejňování mé bakalářské práce nebo její části se souhlasem katedry.

V Praze dne .....

.....

Podpis autora práce

## Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval mému vedoucímu práce Ing. Alexandru Laposovi, za jeho cenné rady, trpělivost kterou se mnou měl a pomocnou ruku, kterou mi hlavně v první části mé práce pomohl překonat mé problémy.

Dále bych rád poděkoval svým rodičům, kteří mě podporovali jak po finanční tak psychické stránce a trpěli mé občasné výstřelky zejména ve zkuškových obdobích.

Nakonec bych chtěl poděkovat své přítelkyni, která zvláště poslední rok mého studia přečkala mé studijní vytížení.

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta elektrotechnická

katedra mikroelektroniky

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **JIRSA Jakub**

Studijní program: Komunikace, multimédia a elektronika  
Obor: Aplikovaná elektronika

Název tématu: **Vícekanálový přenosný detektor plynů s infračerveným senzorem**

Pokyny pro vypracování:

- 1) Vypracujte rešerši na téma infračervená spektrometrie pro detekci plynů a těkavých látek.
- 2) Navrhněte a realizujte funkční kompaktní přenosný přístroj s využitím komerčně dostupného vícekanálového pyroelektrického nebo termoelektrického senzoru.
- 3) Proveďte ověřovací měření.
- 4) Zhodnoťte dosažené výsledky a navrhněte další postup.

Seznam odborné literatury:

- [1] Rogalski, A. Infrared detectors, ISBN 978-1420076714, CRC Press 2011.
- [2] Capper P., Elliott C.T. Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices, ISBN 978-0792372066, Springer 2001.
- [3] Hodgkinson J., Tatam R.P. Optical gas sensing: a review, Measurement Science and Technology, Vol 24, 2013.
- [4] Perkin Elmer, Infrared Sensing Technologies Catalog, 2009.  
([http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/CAT\\_SensorsAndEmittersInfraredSensing.pdf](http://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/CAT_SensorsAndEmittersInfraredSensing.pdf))

Vedoucí: **Ing. Alexandr Laposa**

Platnost zadání: 31. 8..2016

L.S.

prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.  
vedoucí katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.  
děkan

V Praze dne 13. 2. 2015

# Anotace

Cílem této práce je realizovat přenosný detektor plynů. Abychom mohli zařízení postavit, musíme se seznámit s fyzikálními principy spektroskopie, vzniku elektromagnetického záření a způsobů jeho detekce. Na základě těchto znalostí pak můžeme rozhodnout o součástkách, které bychom mohli použít pro jeho výrobu.

V první části této práce se budeme věnovat fyzikálním principům infračervené spektroskopie. Ukážeme, jakými způsoby ji lze dělit a kde se užívá. Předpokladem k pochopení této části je základní znalost elektromagnetického vlnění.

Druhá část se věnuje zdrojům elektromagnetického záření a fyzikálním principům jeho vzniku. Na základě porovnání různých druhů zdrojů jsme pak vybrali vhodný zdroj do našeho zařízení.

Třetí část popisuje metody detekce optického záření a výhody a nevýhody různých druhů detektorů. Zvláště se budeme věnovat pyroelektrickým detektorům, jelikož jsme detektor tohoto typu vybrali pro naše zařízení.

Čtvrtá část je věnována optické cestě, zejména parametrům kyvet a různým druhům filtrů a okének.

Dále si ukážeme zajímavá řešení dostupných detektorů od několika firem (Alphasense, CO2meter, MIPEX technology, Pyreos, Edinburgh Sensors).

V poslední šesté části využijeme veškerých nabitých znalostí pro realizaci zařízení. Ukážeme, které komponenty jsme vybrali pro naše zařízení a popíšeme jeho realizaci.

## Klíčová slova

Infračervená spektroskopie, zdroje optického záření, tepelné zdroje, detektory optického záření, pyroelektrický detektor, optická cesta, přenosný přístroj na detekci plynů

# Annotation

The aim of this work is to realize a multigas portable gas monitor with infrared sensor. At the beginning we have to become familiar with physical principles of infrared spectroscopy, cause of the electromagnetic radiation and its detection. Based on this knowledge we can decide which components we will use.

In the first section we will deal with physical principles of infrared spectroscopy. We will describe how it can be divided and where it is used. A prerequisite to understand this part is a basic knowledge of electromagnetic radiation.

The second part is focused on sources of electromagnetic radiation and on physical principles of its creation. Based on the comparison of different types of sources, we can select an appropriate infrared source for our device.

The third section describes the detection methods of electromagnetic radiation and advantages and disadvantages of different types of detectors. In particular, we will deal with pyroelectric detectors because we have chosen this type of detector for our device.

The fourth section is focused on the optical path, especially parameters of cuvettes and various kinds of optical filters and windows.

Furthermore, we will show the most interesting solutions of gas detectors which are available from several companies (Alphasense, CO2meter, MIPEX technology, Pyreos, Edinburgh Sensors).

In the sixth part we will use all the knowledge acquired for the realization of the device. We will show which components we have chosen for our devices and describe their implementation.

## Keywords

Infrared spectroscopy, optical sources, infrared thermal sources, infrared thermal detectors, pyroelectric detectors, optical path, portable gas detector





# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Spektroskopie .....</b>	<b>18</b>
2.1	Dělení spektroskopie dle vlnové délky.....	19
2.1.1	V oblasti gama .....	19
2.1.2	RTG záření.....	19
2.1.3	Viditelná a UV oblast .....	20
2.1.4	Infračervená oblast .....	20
2.1.5	Mikrovlnné záření .....	20
2.2	Dělení spektroskopie dle měřící metody.....	21
2.2.1	Absorpční spektroskopie .....	21
2.2.1.1	Vibrační energie .....	21
2.2.1.2	Rotační energie .....	24
2.2.1.3	Elektronová spektra .....	25
2.2.2	Ramanova spektroskopie .....	27
2.2.3	Emisní spektroskopie .....	28
2.3	Měření zářivého toku .....	29
<b>3</b>	<b>Zdroje optického záření.....</b>	<b>30</b>
3.1	Tepelné zdroje .....	30
3.2	Polovodičové zdroje.....	33
3.2.1	LED .....	33
3.2.2	Laserové diody (LD).....	33
3.3	Lasery .....	35
3.4	Výbojky.....	35
3.5	Synchrotronní záření .....	35
<b>4</b>	<b>Detektory .....</b>	<b>36</b>
4.1	Tepelné detektory.....	36
4.1.1	Termoelektrické detektory .....	36
4.1.2	Bolometry .....	38
4.1.3	Pyroelektrické detektory .....	39
4.1.3.1	Pyroelektrické materiály.....	39
4.1.3.2	Pyroelektrické senzory .....	39
4.2	Fotoelektrické detektory.....	42
4.2.1	Fotoemisní detektory .....	42
4.2.2	Polovodičové detektory .....	43
4.2.2.1	Fotodiody.....	43

4.2.2.2	Fotorezistory.....	43
<b>5</b>	<b>Optická cesta plynových detektorů.....</b>	<b>44</b>
5.1	Okénka .....	44
5.2	Kyvety.....	46
5.3	Filtry .....	47
<b>6</b>	<b>Komerčně dostupné detektory.....</b>	<b>49</b>
6.1	Alphasense .....	49
6.2	CO2meter .....	50
6.3	MIPEX technology.....	50
6.4	Edinburgh Sensors .....	51
6.5	Pyreos.....	51
<b>7</b>	<b>Realizace detektoru plynu.....</b>	<b>53</b>
7.1	Grafický displej .....	53
7.2	Platforma mbed - LPC1768.....	54
7.3	Napájení .....	54
7.4	Ovládání IR zdroje .....	55
7.5	Obvod reálného času .....	55
7.6	Řízení proudění plynu .....	56
7.7	Detektor optického záření.....	57
7.8	Senzor teploty a vlhkosti .....	58
7.9	Kyveta.....	59
7.10	Program v LABVIEW .....	60
7.11	Ovládání .....	61
7.12	Ověřovací měření - kalibrace.....	62
7.13	Přenosný detektor plynů.....	62
7.14	Návrh dalšího postupu .....	63
<b>8</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>64</b>
<b>9</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>65</b>
<b>10</b>	<b>Přílohy.....</b>	<b>71</b>
10.1	Přiložené CD .....	71
10.2	Plošné spoje.....	71
10.3	Seznam součástek.....	74
10.4	Fotografie uživatelského rozhraní .....	75
10.5	Spektrální charakteristiky filtrů použitých v LMM-244 .....	79
10.6	Spektra významných sloučenin.....	80

# Seznam tabulek

Tab. 4-1 Rozdělení detektorů záření .....	36
Tab. 5-1 Přehled materiálů používaných pro výrobu okének [48].....	44
Tab. 5-2 Přehled filtrů dodávaných firmou Infratec [48].....	47
Tab. 7-1 Filtry použité v detektoru LMM-244 .....	57

# Seznam obrázků

Obr. 2-1 Dělení spektroskopie dle vlnové délky .....	19
Obr. 2-2 Spektrum elektromagnetického záření [1].....	19
Obr. 2-3 Dělení spektroskopie dle měřící metody .....	21
Obr. 2-4 Zelená křivka - harmonický oscilátor Modrá křivka - anharmonický oscilátor [9] .....	22
Obr. 2-5 Absorpční spektrum CO <sub>2</sub> [10].....	23
Obr. 2-6 Vibrace a rotace molekuly CO <sub>2</sub> [11] .....	24
Obr. 2-7 Atomová spektra vodíku, hélia, neonu, kyslíku, dusíku a rtuti [12] .....	25
Obr. 2-8 Schematický energetický diagram MO [13] .....	26
Obr. 2-9 Přenosný ramannův spektrometr Ahura FirstDefender [15].....	27
Obr. 2-10 Porovnání IR absorpční spektroskopie a ramanovy spektroskopie [16].....	27
Obr. 2-11 Emisní a absorpční spektrum [12] .....	28
Obr. 2-12 Lambert-Beerův zákon [17].....	29
Obr. 3-1 Dělení zdrojů záření dle jeho vzniku .....	30
Obr. 3-2 Záření absolutně černého tělesa [19].....	31
Obr. 3-3 Zdroj IRL 715 [22] .....	32
Obr. 3-4 Vyzařovací charakteristika IRL 715 s absorpčními čarami prvků [22] .....	32
Obr. 3-5 Zdroj IR záření Axetrix [23] .....	32
Obr. 3-6 Vyzařovací charakteristika IR zdroje od firmy Axetrix [23].....	32
Obr. 3-7 Pásový diagram diody [25].....	33
Obr. 3-8 Laserová dioda [28] .....	34
Obr. 3-9 Vyzařovací charakteristika LD [29] .....	34
Obr. 4-1 Termoelektrický detektor TPS-4339 [32] .....	37
Obr. 4-2 Schematické uspořádání bolometru [33].....	38
Obr. 4-3 LABOCA - multikánálové bolometrické pole [36] .....	38
Obr. 4-4 Schéma napěťového (vlevo) a proudového (vpravo) zesilovače [40] .....	40
Obr. 4-5 Multikánálový detektor od firmy Infratec [43] .....	41
Obr. 4-6 Fotonásobič [44] .....	42
Obr. 4-7 Princip fotonky [45] .....	42
Obr. 4-8 Ukázka fotorezistorů [46] .....	43
Obr. 4-9 Závislost odporu na vnějším osvětlení [46].....	43
Obr. 5-1 Schéma optické cesty mezi zdrojem a detektorem [47].....	44
Obr. 5-2 Propustnost filtrů různých tloušťek vyrobených z CaF <sub>2</sub> [49].....	45
Obr. 5-3 Propustnost filtrů různých tloušťek vyrobených z BaF <sub>2</sub> [49].....	45
Obr. 5-4 Kyveta s mnohonásobným odrazem [51].....	46
Obr. 5-5 Skleněné kyveta pro plyny [52].....	46
Obr. 5-6 Propustnost různých filtrů pro CO <sub>2</sub> od firmy Infratec [49].....	47
Obr. 5-7 Frekvenční charakteristika selektivních metal-mesh filtů [54].....	48
Obr. 5-8 Metal-mesh filtr [54].....	48
Obr. 6-1 Optická cesta detektoru CO <sub>2</sub> [55].....	49
Obr. 6-2 Detektory CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> [56].....	49
Obr. 6-3 Schematické zapojení NDIR senzoru od Alphasense [55] .....	49

Obr. 6-4 Detektor oxidu uhličitého CO <sub>2</sub> Meter [57].....	50
Obr. 6-5 Optická cesta detektoru CO <sub>2</sub> [58].....	50
Obr. 6-6 Detektory CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> [58] .....	50
Obr. 6-7 Chillcard NG - kompaktní modul od Edinburgh Sensors [59].....	51
Obr. 6-8 Princip ATR spektroskopie [61] .....	52
Obr. 6-9 Detektor PY128LA [62].....	52
Obr. 6-10 Lineární variabilní filtr [63] .....	52
Obr. 6-11 Henheld MID IR Spectrometer [60] .....	52
Obr. 6-12 Princip LVF [62] .....	52
Obr. 7-1 Blokové schéma zapojení multikánalového detektoru plynů .....	53
Obr. 7-2 Výstupní piny platformy mbed LPC-1768 [64].....	54
Obr. 7-3 Zapojení lineárního stabilizátoru L4940 .....	54
Obr. 7-4 Zapojení obvodu s IR zdrojem.....	55
Obr. 7-5 Zapojení obvodu reálného času [65].....	55
Obr. 7-6 Mikroventilátor [66] .....	56
Obr. 7-7 Obvod pro invertování napájecího napětí .....	57
Obr. 7-8 Zapojení jednoho ze čtyř kanálů senzoru LMM-244 [42] .....	57
Obr. 7-9 Obvod pro výběr a posunutí stejnosměrné složky měřeného signálu.....	58
Obr. 7-10 Senzor teploty a vlhkosti GE .....	58
Obr. 7-11 Plynová kyveta .....	59
Obr. 7-12 Záložka přehled měření z Labview .....	60
Obr. 7-13 Vývojový digram programu .....	61
Obr. 7-14 Ovládací panel přístroje.....	61
Obr. 7-15 Zadní panel přístroje.....	61
Obr. 7-16 Kalibrační křivka detektoru plynů.....	62
Obr. 7-17 Přenosné zařízení na detekci plynů.....	62
Obr. 10-1 Návrh plošného spoje .....	71
Obr. 10-2 Schéma zapojení .....	72
Obr. 10-3 Návrh plošného spoje kyvety.....	73
Obr. 10-4 Návrh plošného spoje LM?-244.....	73
Obr. 10-5 Návrh plošného spoje IR zdroje .....	73
Obr. 10-6 Schéma hlavní nabídky .....	75
Obr. 10-7 Záložka nastavení měření .....	76
Obr. 10-8 Záložka oxidu uhličitého .....	76
Obr. 10-9 Záložka oxidu uhelnatého.....	77
Obr. 10-10 Záložka uhlovodíků.....	77
Obr. 10-11 Záložka teploty .....	78
Obr. 10-12 Záložka relativní vlhkosti .....	78
Obr. 10-13 Spektrální charakteristika filtrů pro CO [49] .....	79
Obr. 10-14 Spektrální charakteristika filtru pro referenci, uhlovodíky a metan [49] .....	79
Obr. 10-15 Spektrum H <sub>2</sub> O databáze HITRAN2012 [67].....	80
Obr. 10-16 Spektrum CO <sub>2</sub> databáze HITRAN2012 [67] .....	80
Obr. 10-17 Spektrum CO databáze HITRAN2012 [67] .....	81

Obr. 10-18 <b>Spektrum CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> databáze HITRAN2012</b> [67] .....	81
Obr. 10-19 <b>Normalizovaná spektra významných sloučenin</b> [68] .....	82
Obr. 10-20 <b>Spektra významných sloučenin</b> [69] .....	82

# Seznam použitých zkratek

ADC	Analogově digitální převodník (z anglického Analog-to-Digital Converter)
ATR	Zeslabená úplná reflektance (z anglického Attenuated Total Reflection)
AOI	Úhel dopadu (z anglického Angle Of Incidence)
CWL	Centrální vlnová délka (z anglického Center WaveLength)
FET	Tranzistor řízený elektrickým polem (z anglického Field-Effect Transistors)
FIR	Vzdálená infračervená (z anglického Far InfraRed)
FUV	Vzdálená ultrafialová (z anglického Far UltraViolet)
HPBW	Šířka pásma pro pokles o polovinu výkonu (z anglického Half Power BandWidth)
I2C	Interní datová sběrnice (z anglického Inter-Integrated Circuit )
IR	Infračervená (z anglického InfraRed)
LCD	Displej z tekutých krystalů (z anglického Liquid Crystal Display)
LD	Laserová dioda (z anglického Laser Diode)
LED	Dioda emitující světlo (z anglického Light Emitting Diod)
LVF	Lineární variabilní filtr (z anglického Linear Variable Filter)
MIR	Střední infračervená (z anglického Middle InfraRed)
MO	Molekulové orbitály (z anglického Molecular Orbital)
MOSFET	Polem řízený tranzistor (z anglického Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)
MUV	Středně vzdálené ultrafialové (z anglického Middle UltraViolet)
NDIR	Nedestruktivní infračervené spektrometrie (z anglického Non-Dispersive Infra-Red)
NIR	Blízká infračervená (z anglického Near InfraRed)
NUV	Blízká ultrafialová (z anglického Near UltraViolet)
OZ	Operační Zesilovač

PWM	Pulzní šířková modulace (z anglického Pulse Width Modulation)
SPI	Sériové periferní rozhraní (z anglického Serial Peripheral Interface)
UART	Univerzální sériové rozhraní (z anglického Universal Asynchronous Receiver and Transmitter)
UV	Ultrafialová (z anglického UltraViolet)
VIS	Viditelná (z anglického VISible)
XUV	Extrémně vzdálená ultrafialová (z anglického eXtreme UltraViolet)



# 1 Úvod

Snahu pozorovat a zkoumat přírodu má lidstvo již od nepaměti. Díky technickému pokroku se stále vyvíjejí nové metody pro naše pozorování. Jednou z těchto metod je i optická metoda spektroskopie, díky které jsme schopni dívat se na svět jinak než pouhými očima. Touto metodou je možné zkoumat atomy a molekuly v různých skupenstvích a koncentracích. Toho se využívá prakticky ve všech odvětvích - v těžkém průmyslu, farmacii, stavařství, lékařství, částicové fyzice, zkoumání vzdáleného vesmíru aj.

Abychom však mohli tuto metodu použít v běžném životě, musíme ujít dlouhou cestu. Na jejím počátku je nutné pochopit fyzikální podstatu této metody. V dalších krocích je nutné se seznámit s možnostmi optických zdrojů a detektorů, díky nimž lze spektroskopii použít. To ale stále není vše. Nestačí nám signál pouze vysílat a přijímat, je také nutné ho dále zpracovat. Pro tyto účely se potřebujeme seznámit s vyhodnocovacími obvody pro kompletizaci měřícího zařízení.

Cílem této práce je obeznámit čtenáře s infračervenou (IR) spektroskopií, se základními principy detekce plynů, s různými druhy optických zdrojů a detektorů a nakonec navrhnout a realizovat přenosný detektor plynů.

## 2 Spektroskopie

Molekulární spektroskopie se zabývá interakcí elektromagnetického záření s molekulovým systémem. Používá se ke kvantitativní a kvalitativní analýze plynů, kapalin i pevných látek.

Kvantitativní analýza se používá v případě kdy je potřeba zjistit množství dané látky obsažené ve vzorku. Velice často se používá absorpční spektroskopie (viz oddíl 2.2.1), kde se zkoumá jak moc velký útlum způsobuje látka kterou prochází záření.

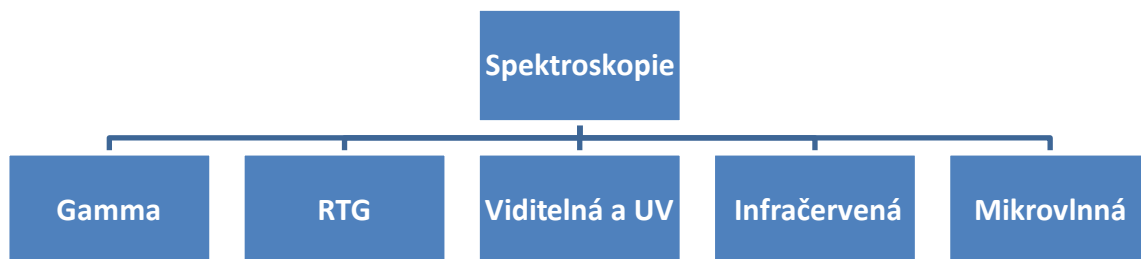
Pokud chceme získat informace o struktuře dané látky, používáme kvalitativní analýzu, pro kterou se používají hlavně vibrační a rotační spektra (viz kapitoly 2.2.1 a 2.2.2). Naměřené spektrum dané látky se pak porovnává se známými spektry z banky spekter. Jestliže v bance nalezneme shodu, vyhodnocovací přístroj nám oznámí, pro který prvek či sloučeniny shodu našel.

Nejčastěji se používají obě analýzy najednou. Nejdříve se za pomoci kvalitativní analýzy určí, které prvky se ve sloučenině nachází, a poté se díky kvantitativní analýze určí množství jednotlivých sloučenin či prvků.

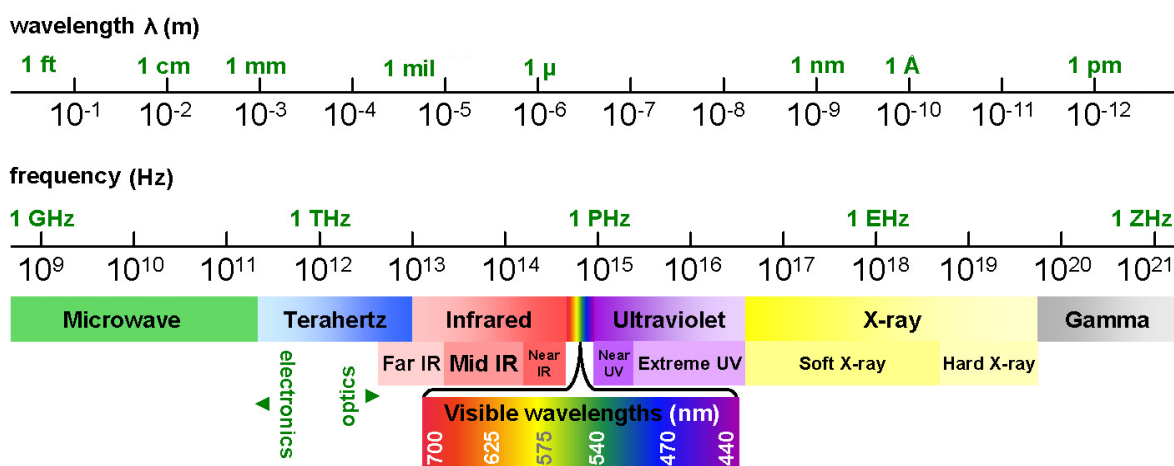
Spektroskopie má obecně velice široké využití: používá se k detekci zakázaných sloučenin na letištích, pro kontrolu koncentrace oxidu uhličitého v kotelnách a ventilacích, dále se využívá ve farmacii pro detekci látek v lécích, ve stavebnictví. Také se používá ke zkoumání vesmíru, kdy pomocí spektroskopie zjišťujeme složení atmosfér hvězd či látky v mezihvězdném prostoru.

Spektroskopii lze rozdělit mnoha způsoby. Uvedeme zde dva z nich: dělení spektroskopie dle vlnové délky (viz Obr. 2-1 a Obr. 2-2) a dělení dle měřící metody (viz Obr. 2-3). Dále se budeme zabývat především absorpční spektroskopií, která probíhá v IR oblasti, jelikož v této oblasti budeme detekovat měřené plyny.

## 2.1 Dělení spektroskopie dle vlnové délky



Obr. 2-1 Dělení spektroskopie dle vlnové délky



Obr. 2-2 Spektrum elektromagnetického záření [1]

### 2.1.1 V oblasti gama

Záření s vlnovou délkou menší než  $10^{-11}$  m označujeme jako gama záření [2]. Jedná se o vysokoenergetické, ionizující a pronikavé záření, které vzniká při radioaktivním rozpadu jader. Nadbytečné energie se nově vzniklé jádro v excitovaném stavu zbaví například emisí částice a jednoho nebo více fotonů záření  $\gamma$ . Využívá se například pro materiálový výzkum, studium jader a jaderných přeměn, atd. [3]

### 2.1.2 RTG záření

Jako rentgenové záření označujeme záření s vlnovou délkou  $10^{-11}$  až  $10^{-8}$  m. Dělíme ho na dva typy: tvrdé - vlnová délka je kratší ( $10^{-11}$  -  $10^{-10}$  m) a měkké - vlnová délka je delší ( $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  m) a [2]. Rentgenové záření má vysokou energii a je velmi pronikavé. Jeho hlavní využití je v medicíně a v krystalografii. V medicíně se používá hlavně pro pozorování kostních struktur a zubů. V krystalografii se používá pro určování krystalických struktur.

### 2.1.3 Viditelná a UV oblast

Ultrafialová (UV) a viditelná (VIS) oblast spektra zahrnuje záření s vlnovou délkou  $10^{-8}$  až  $7,5 \times 10^{-7}$  m. UV záření se dále dělí na extrémně vzdálené ultrafialové (XUV, 10 - 190 nm), vzdálené ultrafialové (FUV, 100 - 200 nm), středně vzdálené ultrafialové (MUV, 200 - 300 nm) a blízké ultrafialové (NUV, 300 - 380 nm). VIS spektrum zahrnuje oblast od 390 do 750 nm [2].

V UV a VIS oblasti dochází ke změnám v elektronových obalech [4]. Používá se např. pro analýza iontů přechodových kovů a organických látek obsahující násobné vazby.

### 2.1.4 Infračervená oblast

Záření s vlnovou délkou  $7,5 \times 10^{-5}$  až  $10^{-3}$  m se označuje jako IR a dále se dělí na blízkou infračervenou (NIR) oblast (0,8 – 3  $\mu$ m), střední infračervenou (MIR) oblast (3 - 30  $\mu$ m) a vzdálenou infračervenou (FIR) oblast 30 - 400  $\mu$ m [2].

V látkách absorbujících IR záření dochází ke změnám rotační a vibrační energie. Díky změnám této energie pak vznikají pásy v absorpčním či emisním spektru. Na základě těchto pásů pak můžeme sloučeniny či některé prvky identifikovat.

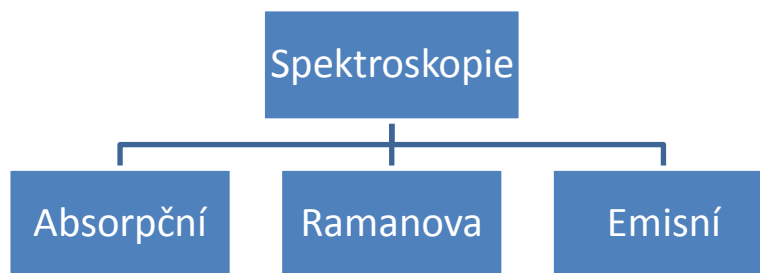
IR spektroskopie se používá například pro detekci oxidu uhličitého v atmosféře, detekci alkoholu v krvi atd. V infračerveném spektru se také vyskytují oblasti s charakteristickými absorpčními pásy pro funkční skupiny (-OH, -NO<sub>2</sub>, >C=O, -NH<sub>2</sub>,...) a oblasti "otisků prstů" (v anglické literatuře fingerprint), ve kterých má každá sloučenina své charakteristické spektrum [4–7].

### 2.1.5 Mikrovlnné záření

V oblasti o vlnových délkách  $0,4 \times 10^{-3}$  až  $3 \times 10^{-1}$  m mluvíme o mikrovlnném záření [2]. V mikrovlnném záření dochází ke změnám rotačních spekter. Výhodou mikrovlnné spektroskopie je velmi vysoká rozlišitelnost (až několik milionů pásů). Díky této vlastnosti je možné použít mikrovlnné záření ke kvalitativní analýze.

Mikrovlnná spektroskopie se používá k detekci molekulových vlastností, například geometrického uspořádání, dipólových momentů, potenciálových bariér atd. Také se používá například v radioastronomii [8].

## 2.2 Dělení spektroskopie dle měřící metody



Obr. 2-3 Dělení spektroskopie dle měřící metody

### 2.2.1 Absorpční spektroskopie

Vzniká ozářením molekuly, např. bílým světlem, které obsahuje všechny vlnové délky VIS spektra. Molekula potom absorbuje záření o vlnových délkách odpovídajících excitačním energiím elektronů ze základního stavu do energeticky vyšších stavů. Pro vlnovou délku pohlceného světla platí vztah (2.1)

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

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla a  $\Delta E$  je energetický rozdíl dvou hladin.

Molekulou pohlcená energie záření se přemění buď na vibraci molekuly (viz 2.2.1.1), rotaci molekuly (viz 2.2.1.2) nebo dochází k excitaci elektronu z určitého energetického stavu na vyšší energetický stav (viz 2.2.1.3). Platí také následující nerovnice (2.2)

$$E_E \gg E_V \gg E_J \quad (2.2)$$

kde  $E_J$  je rotační energii,  $E_V$  je vibrační energie a  $E_E$  elektronová energie. Dále je také známo, že v molekulách nikdy nedochází jen k elektronové excitaci. Ta je vždy provázena změnami  $E_V$  a  $E_J$ , což se projeví v rotačním a vibračním spektru [5].

#### 2.2.1.1 Vibrační energie

Vibrační energii si lze představit na heteropolární molekule A-B, kde oba atomy jsou spojené vazbou a udržují se tím v rovnovážné poloze (ekvilibriu). Pokud chápeme tuto vazbu jako spojení dvou různých hmotností  $m_a$  a  $m_b$  a jejich spoj bereme jako pružný, lze vyjít z Hookova zákona

$$F = -kx \quad (2.3)$$

kde  $k$  je konstanta pružnosti daného systému a  $x$  lze chápat jako výchylku z rovnovážné polohy [6]. Dále nás zajímá potenciální energie  $E$  daného systému. Z klasické mechaniky víme, že síla je záporný gradient potenciální energie. Vzhledem k tomu, že vztah odvozuje v jedné dimenzi, lze potenciální energii jednoduše spočítat integrací síly rovnice (2.4):

$$E = - \int F dx \quad (2.4)$$

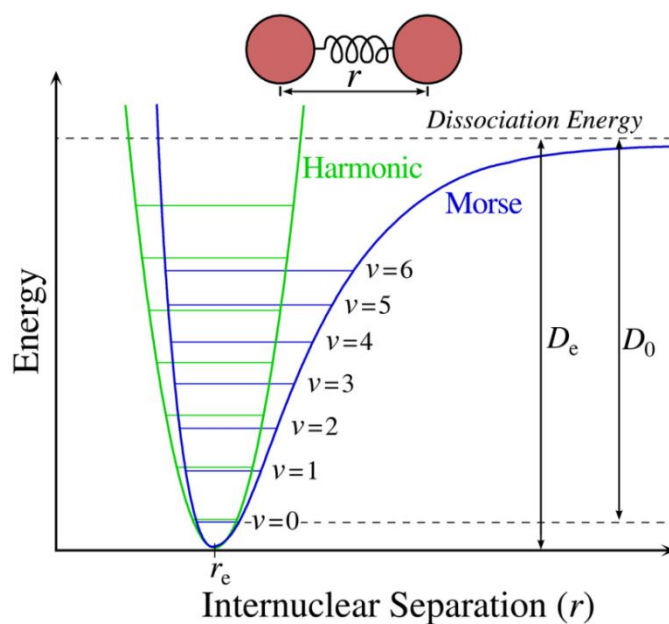
$$E = \frac{1}{2} f x^2 \quad (2.5)$$

Pokud nahradíme  $x$  výrazem  $r - r_e$ , kde  $r_e$  je poloha ekvilibria, můžeme sestavit graf pro potenciální energii (viz Obr. 2-4). Dosadíme-li za  $r$  velké hodnoty, zjistíme, že potenciální energie roste nade všechny meze, což v přírodě nemůže nastat, protože dojde k disociaci molekuly. Je tedy nutné náš model upravit, například pomocí mocninné řady viz rovnice (2.6).

$$E_x = \frac{1}{2} f_1 x^2 - \frac{1}{6} f_1 x^3 + \frac{1}{24} f_3 x^4 - \dots \quad (2.6)$$

Tento model je již přesnější, avšak stále počítá s energií dle klasické mechaniky, tedy že vibrační potenciální energie je spojitou funkcí [6].

Z hlediska kvantové teorie může vibrační energie nabývat pouze diskrétních hodnot  $V$ . Na Obr. 2-4 je vykresleno řešení pro harmonický oscilátor (zelená křivka) a anharmonický oscilátor (modrá křivka). Vodorovnou čarou jsou naznačeny všechna přípustná řešení Schrödingerovy vlnové rovnice.



Obr. 2-4 Zelená křivka - harmonický oscilátor Modrá křivka - anharmonický oscilátor [9]

Základem pro pochopení vibrační spektrometrie je pochopení modelu harmonického a anharmonického oscilátoru. Za zjednodušených podmínek a jistých zanedbání lze pro tyto dva případy odvodit rovnice pro potenciální energii již s diskrétními hladinami.

Rovnice (2.7) pro výpočet  $E_v$  u harmonického oscilátoru

$$E_V = \left(V + \frac{1}{2}\right) hf \quad (2.7)$$

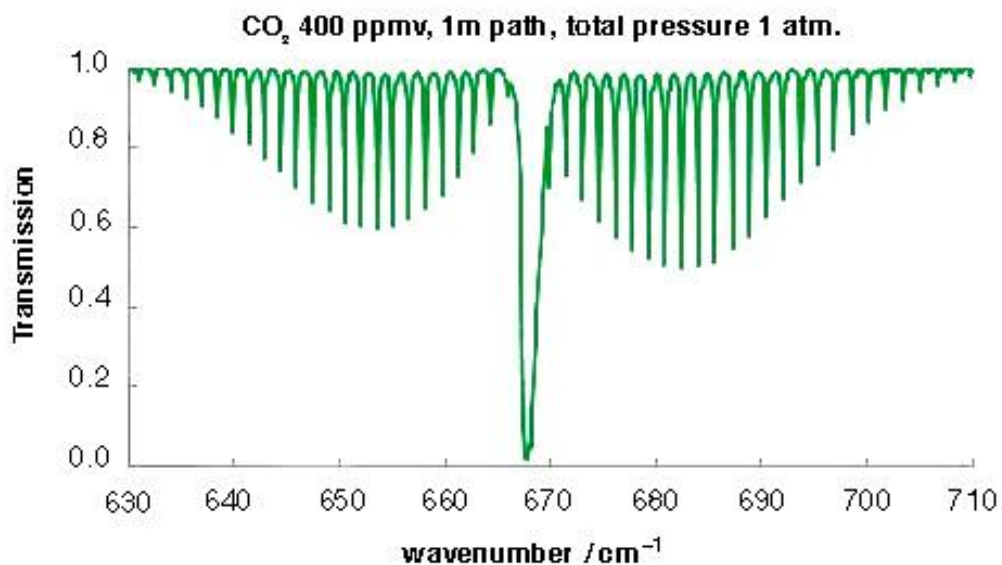
Rovnice (2.8) pro výpočet  $E_V$  u anharmonického oscilátoru

$$E_V = \left(V + \frac{1}{2}\right) hf - \left(V + \frac{1}{2}\right)^2 xhf + \dots \quad (2.8)$$

kde  $h$  je planckova konstanta,  $V$  je vibrační kvantové číslo,  $x$  je konstanta anharmonicity (její hodnota závisí na typu vazby),  $f$  je přirozená frekvence oscilátor viz (2.9)

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_m}} \quad (2.9)$$

kde  $k$  je konstanta tuhosti oscilací a  $\mu_m$  je redukovaná hmotnost. Celá situace je však stále velmi zjednodušená, platí pouze pro dvou atomové molekuly a nepočítáme v ní s možností, že elektron může být ve více různých energetických stavech [6]. Na Obr. 2-5 je naměřené vibračně - rotační spektrum  $\text{CO}_2$ .



Obr. 2-5 Absorpční spektrum  $\text{CO}_2$  [10]

### 2.2.1.2 Rotační energie

Rotační energii molekul je možno vypočítat s použitím Born-Oppenheimerovy aproximace [6], která předpokládá, že rotace a vibrace molekuly jsou navzájem nezávislé. Při splnění této podmínky získáme řešením Schrödingerovy rovnice pro dvouatomovou molekulu jako tuhý rotátor vztah pro rotační energie  $E_J$

$$E_J = hBJ(J + 1), \quad (2.10)$$

kde  $B$  je rotační konstanta,  $h$  je Planckova konstanta a  $J$  je rotační kvantové číslo.

Jelikož jsme počítali s Born-Oppenheimerovou podmínkou, můžeme rotační a vibrační energie sečíst podle rovnice (2.11).

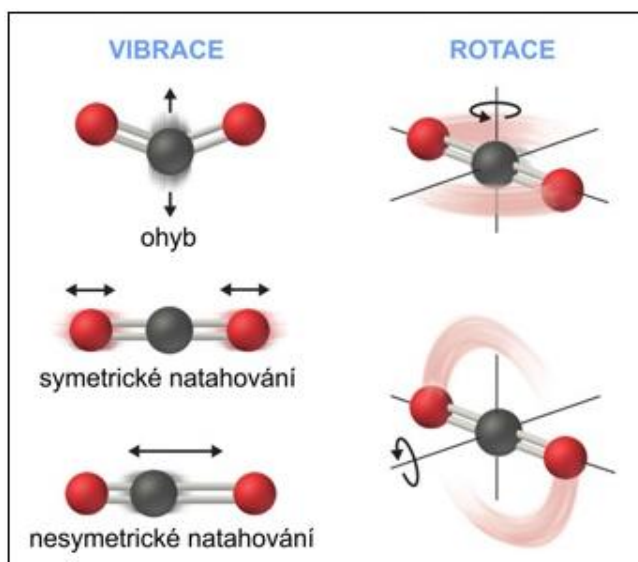
$$E_{V,J} = E_J + E_V \quad (2.11)$$

Substitucí za  $E_V$  a  $E_J$  získáme vztah pro rotačně vibrační energii

$$E_{V,J} = hBJ(J + 1) + \left(V + \frac{1}{2}\right) hf. \quad (2.12)$$

Díky této rovnici jsme schopni přibližně určit absorpční spektrum dvouatomové molekuly, např. CO.

V této části jsme ukázali, jak získat rovnici popisující rotační a vibrační energii dvouatomové molekuly (schematické naznačení rotace a vibrace je na Obr. 2-6). Energie složitějších molekul odvozovat nebudeme, neboť naším cílem není obsáhnout celou IR spektroskopii. Pro další práci využijeme toho, že absorpční spektra většiny sloučenin jsou k nalezení v odborné literatuře a v databázích (viz kapitola 10.4 Spektra významných sloučenin).



Obr. 2-6 Vibrace a rotace molekuly CO<sub>2</sub> [11]

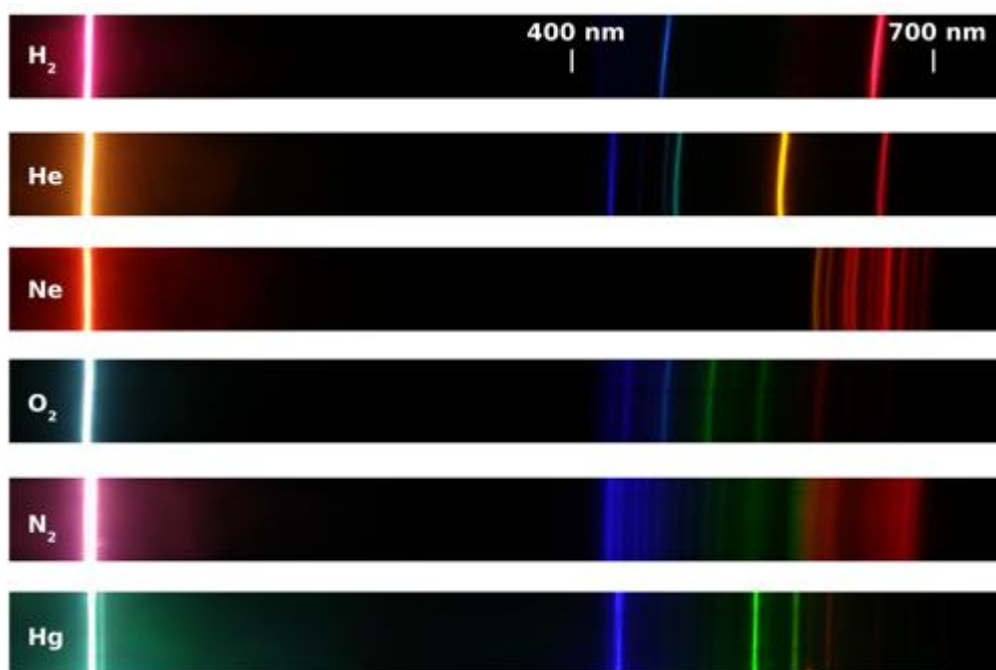


### 2.2.1.3 Elektronová spektra

Elektronová spektra vznikají při přechodu elektronů z jednoho energetického stavu do druhého. K tomu může docházet u atomů i molekul.

#### Atomová spektra

O atomech již víme, že elektrony v jejich obalech mohou nabývat pouze diskretních hladin energií. Přechod elektronu z jednoho stavu do druhého se může uskutečnit pouze v případě dodání či vyzáření přesného kvanta energie. Proto jsou atomová spektra čárová (Obr. 2-7). Na spektrometru se zobrazí pouze úzká čára odpovídající přesně dané energii. Toho se využívá především k identifikaci prvků.



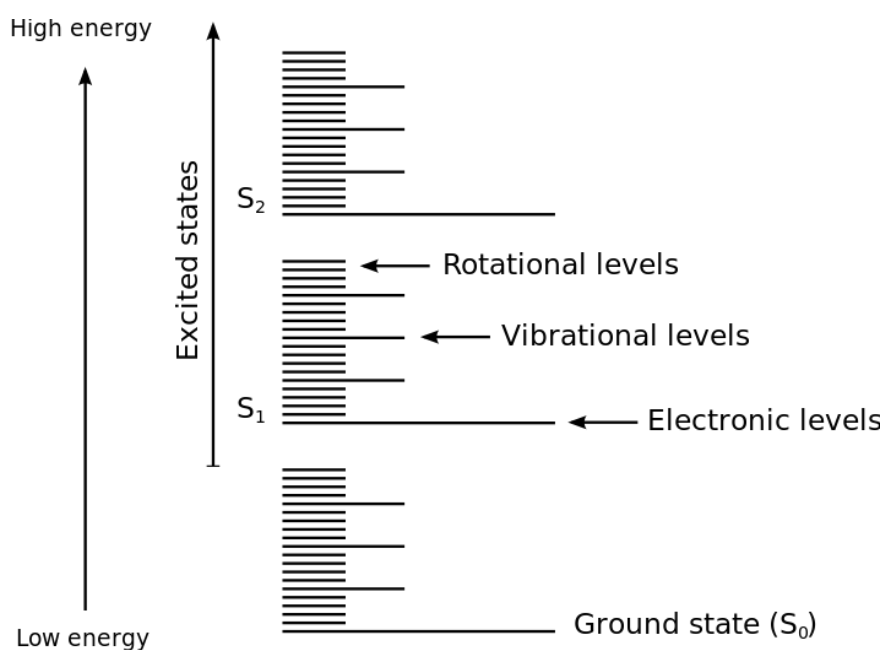
Obr. 2-7 Atomová spektra vodíku, hélia, neonu, kyslíku, dusíku a rtuti [12]

#### Molekulová spektra

Svojí fyzikální podstatou jsou velmi podobná atomovým spektrům, avšak počet možných energetických hladin je podstatně větší. Energie elektronových přechodů mezi energetickými hladinami jsou vyšší než energie přechodů mezi rotačními či vibračními stavy a pohybují se řádově okolo 500 kJ/mol, což odpovídá UV a VIS záření.

Vazby v molekule vznikají překryvem orbitalů jednotlivých atomů. Mezi atomy pak může vzniknout vazba  $\sigma$  nebo  $\pi$  a jim odpovídající molekulové orbitály (MO) - viz Obr. 2-8. Pro vazby platí několik pravidel [4]:

1. Pravidlo o nejnižší energii systému (nejprve se zaplňují MO s nižší energií)
2. Hundovo pravidlo (degenerované orbitály se zaplňují nejprve jedním elektronem tak, že nespárované elektrony mají stejný spin, není tedy možné, aby se dva elektrony nacházely ve stejném stavu a měly stejný spin)
3. Pauliho vylučovací princip (v jednom orbitalu se mohou nacházet maximálně dva elektrony, a to s opačným spinem)



Obr. 2-8 Schematický energetický diagram MO [13]

Jelikož naším hlavním cílem je se seznámit se spektroskopií v IR oblasti, nebudeme se elektronovou spektroskopií do hloubky dále zabývat. V naší práci budeme využívat hlavně vlastnosti rotačně vibračního spektra, jelikož v IR spektru k elektronovým excitacím nedochází.

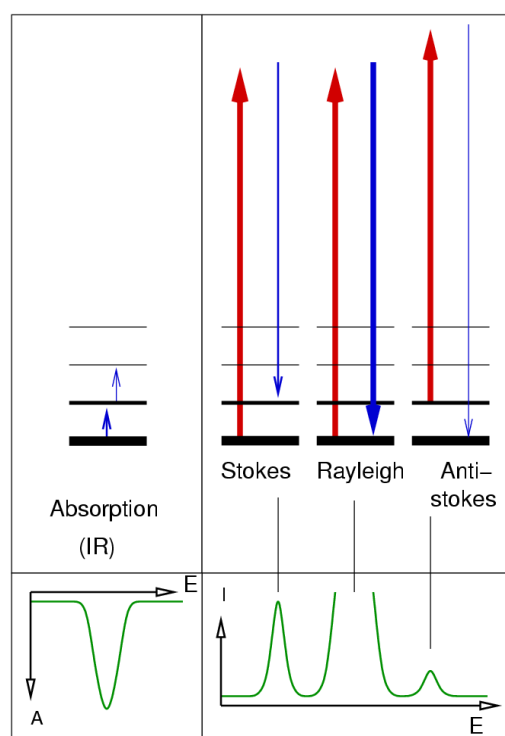
## 2.2.2 Ramanova spektroskopie

V Ramanově spektroskopii je zkoumaným molekulám dodána energie IR zářením, čímž jsou excitovány do vyššího rotačně vibračního stavu. Z excitovaného stavu molekula sestoupí na energetickou hladinu s nižší energií a přitom vyzáří foton. Vyzářený foton může mít nižší, stejnou či vyšší energii než původní molekulou absorbovaný foton. Pokud mají vyzářené fotony nižší energii, označuje se emitované záření jako Stokesův rozptyl. V případě, že mají stejnou energii jako fotony absorbované, hovoříme o Rayleighově rozptylu. Jestliže mají energii vyšší, nazýváme záření anti-Stokesův rozptyl [4, 7]. Na základě Stokesova a anti-Stokesova rozptylu jsme pak schopni určit rotační a vibrační energie molekuly. Ramanova spektra jsou charakteristická pro strukturu molekul a umožňují jejich identifikaci (fyzikální princip ramanovy a absorpční spektroskopie je na Obr. 2-10).

Zkoumání látek touto metodou má mnoho výhod. Intenzita Ramanova rozptylu pro vodu je velmi nízká, díky čemuž nejsou optické materiály citlivé na vlhkost jako u absorpční spektroskopie a voda může být použita jako rozpouštědlo. Spektra lze snadno měřit ve všech skupenstvích látek. Další výhodou je možnost použití pro Ramanovu mikroskopii (zkoumání látek o velikosti několika mikronů). Nevýhodou je vyšší cena měřicí aparatury a nemožnost měření některých typů látek (např. takových, které vykazují trvalý dipólový moment) [14]. Na Obr. 2-9 je ukázka přenosného ramanova spektrometru Ahura FirstDefender.



Obr. 2-9 Přenosný ramannův spektrometr Ahura First-Defender [15]



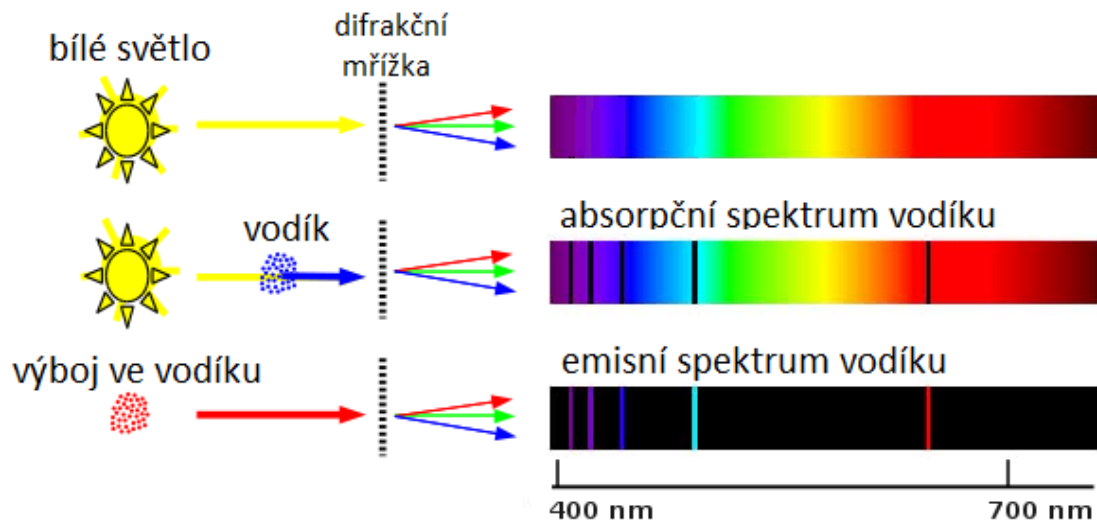
Obr. 2-10 Porovnání IR absorpční spektroskopie a ramanovy spektroskopie [16]

### 2.2.3 Emisní spektroskopie

Molekula, která se nachází v excitovaném stavu vlivem energie dodané vnějším zdrojem (světelným zdrojem, teplem, elektrickým proudem atd.), může vyzářit energii při přechodu elektronu ze stavu energeticky vyššího do stavu nižšího. Tomuto jevu říkáme luminiscence (Na Obr. 2-11 je emisní a absorpční spektrum vodíku). Luminiscenci lze dále rozdělit na fluorescenci a fosforescenci, které se liší především podle doby, která uplyne mezi pohlcením energie a jeho luminiscenčním vyzářením [4].

V případě, že dochází ke srážkám excitované molekuly s ostatními molekulami, dochází ke ztrátě energie u excitované molekuly. Tato energie se nejčastěji přeměňuje na translační energii molekul. Excitovaná molekula tak postupně přichází o nadbytečnou energii, až se dostane na takovou energetickou úroveň, že ostatní molekuly nejsou schopné absorbovat energetický rozdíl. Poté dojde k elektronovému přechodu a emisi fotonu. Takovýto děj nazýváme fluorescence [4, 7].

K fosforescenci dochází velice podobným mechanismem s tím rozdílem, že při sestupu elektronu na nižší energetickou hladinu se změnil spin. Návrat do původní energetické hladiny dle Hundova pravidla již není možný. Elektron tedy v daném stavu může setrvat až několik dnů [4].



Obr. 2-11 Emisní a absorpční spektrum [12]

## 2.3 Měření zářivého toku

Intenzitu prošlého záření lze spočítat z Lambert-Beerova zákona [7]. Ten říká, že intenzita prošlého záření je závislá na délce vzorku absorbující látky  $L$ , její látkové koncentraci  $c$  a absorpčním koeficientu  $\varepsilon$ , který je závislý na frekvenci záření. Absorpční koeficient dosahuje největších hodnot právě tehdy, když je absorpce nejintenzivnější.

Lambert-Beeruv zákon lze odvodit ze vztahu:

$$d\Phi_0 = -\varepsilon c \Phi dL \quad (2.13)$$

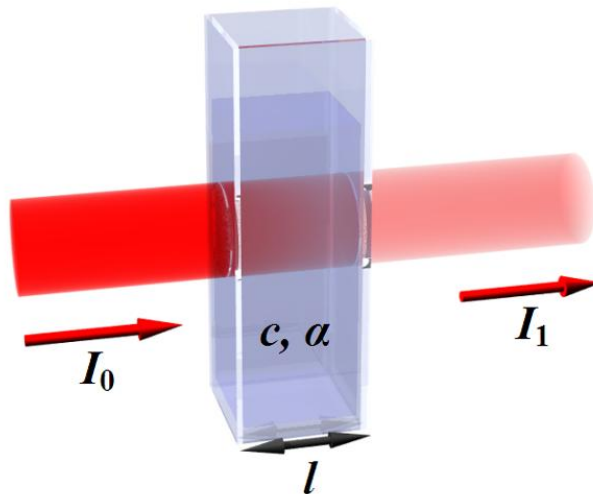
Je vidět, že se jedná o diferenciální rovnici prvního řádu se separovatelnými proměnnými a jejím vyřešením získáme Lambert-Beerův zákon.

$$\int_{\Phi_0}^{\Phi} \frac{1}{\Phi} d\Phi_0 = - \int_0^L \varepsilon c dL \quad (2.14)$$

$$\ln \frac{\Phi}{\Phi_0} = -\varepsilon c L \quad (2.15)$$

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\varepsilon c L} \quad (2.16)$$

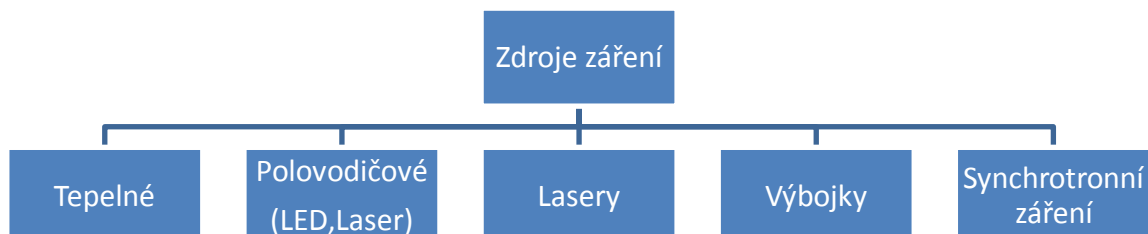
Z rovnice (2.16) je vidět, že intenzita prošlého záření exponenciálně klesá s délkou vzorku, absorpčním koeficientem a látkovým množstvím. Je také zřejmé, že je přímo úměrná intenzitě zdroje (na Obr. 2-12 je naznačen princip Lambert-Beerova zákona).



Obr. 2-12 Lambert-Beerův zákon [17]

## 3 Zdroje optického záření

Zdroje optického záření lze dělit několika způsoby. V této práci budeme zdroje dělit dle vzniku záření (viz Obr. 3-1). Nejvíce nás budou zajímat první dvě skupiny, tedy zdroje tepelné a polovodičové.



Obr. 3-1 Dělení zdrojů záření dle jeho vzniku

### 3.1 Tepelné zdroje

Látky ve všech skupenstvích vyzařují elektromagnetické záření o určité vlnové délce. To je dáno termickým pohybem částic v látce. Záření je charakterizováno energetickou veličinou, které se říká intenzita vyzařování  $H$ . Lze ji vypočítat jako podíl zářivého toku a plochy, z které vychází viz rovnice (3.1).

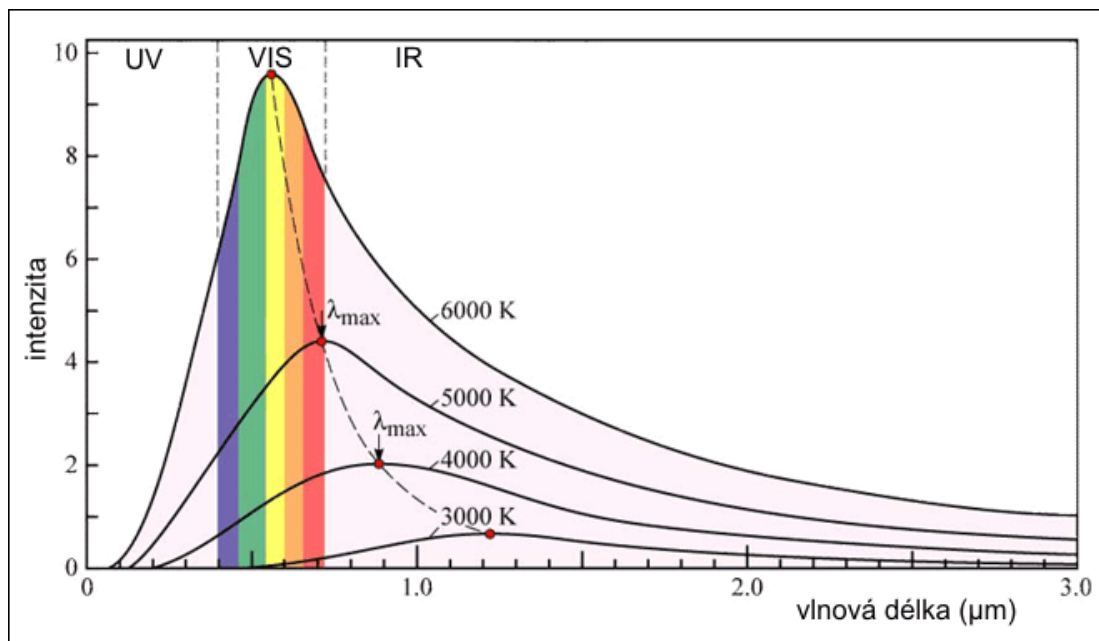
$$H = \frac{d\Phi}{dS} \quad (3.1)$$

Tato hodnota je však specifická pro každou vlnovou délku. Proto se zavádí spektrální hustota intenzity vyzařování  $H_\lambda$ , která odpovídá části energie, která se vyzáří při přesně dané vlnové délce [18].

Každé těleso může záření také přijímat. To závisí na koeficientu relativní absorpce  $\alpha_\lambda$ , který je pro každé těleso specifický. Jedinou výjimku tvoří takzvané černé těleso, které má koeficient relativní absorpce roven 1 pro všechny vlnové délky. Pohlcuje veškeré záření, které na něj dopadá, je tedy dokonale černé. Pro tepelné záření černého tělesa byl odvozen Planckův vyzařovací zákon:

$$H_{0\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1)} \quad (3.2)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla ve vakuu,  $T$  je termodynamická teplota a  $k$  je Boltzmannova konstanta [18].



Obr. 3-2 Záření absolutně černého tělesa [19]

Maximum vyzařovací funkce se posouvá směrem ke kratším vlnovým délkám se zvyšující se teplotou. To je popsáno dle Wienova posuvného zákona (viz Obr. 3-2).

$$\lambda_m = \frac{b}{T} \quad (3.3)$$

Kde  $b$  je Wienova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota.

Proto tělesa rozžhavená na vysokou teplotu svítí červeně (maximum je posunuto k VIS spektru), zatímco tělesa s nižší teplotou (např. záření lidského těla) je viditelné pouze IR detektorem.

Výsledná intenzita záření reálného tělesa je spjatá se spektrální hustotou intenzity vyzařování černého tělesa dle Kirchhoffova zákona.

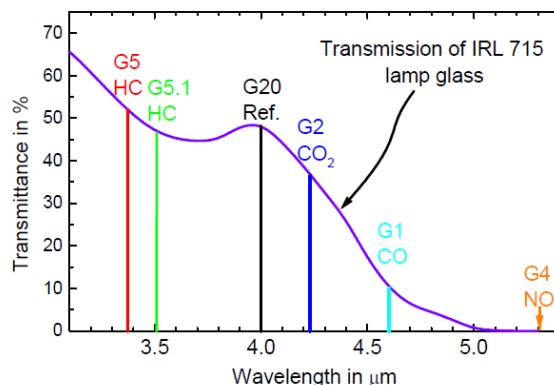
$$H_\lambda = \alpha_\lambda H_{0\lambda} \quad (3.4)$$

Z tohoto zákona je zřejmé, že záření tělesa je závislé na koeficientu relativní absorpce. Existují takzvané selektivní zářiče, u kterých se koeficient  $\alpha_\lambda$  náhle mění. Dále existují šedé zářiče, u kterých se dá aproximovat koeficient absorpce konstantou pro všechny vlnové délky. Jeho intenzita vyzařování je pak  $\alpha$ -krát menší než u černého tělesa [18].

Jako tepelný zdroj záření ve VIS a NIR se může využít klasická žárovka, přesněji tedy žhavené wolframové vlákno. V IR oblasti se používá globar, což je tyčinka karbidu křemíku žhavená procházejícím proudem [20]. Jako zdroj tepelného záření je možné použít zdroj IRL 715 od firmy Perkin Elmer (Obr. 3-3 a Obr. 3-4), který je napájen 5 V a jehož výkon je 575 mW. K buzení tohoto zdroje je možné použít modulační frekvenci do několika Hz (záleží na požadovaném výkonu zdroje a frekvenci používané pro měření). Jeho cena je okolo 100 Kč [21].



Obr. 3-3 Zdroj IRL 715 [22]

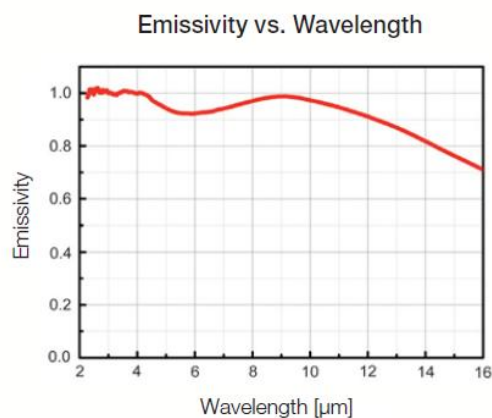


Obr. 3-4 Vyzařovací charakteristika IRL 715 s absorpčními čarami prvků [22]

Další IR zdroj EMIRS200 je od firmy Axetrix (Obr. 3-5 a Obr. 3-6). Jeho velkou výhodou je plochá vyzařovací charakteristiku v širokém pásmu, lepší uzpůsobení frekvenční modulaci než u IRL 715, relativně nízká spotřeba 450mW, vysoká emisivita 95% a dlouhá životnost (více než 10 let) [23]. Proto jsme nakonec zvolili tento zdroj.



Obr. 3-5 Zdroj IR záření Axetrix [23]



Obr. 3-6 Vyzařovací charakteristika IR zdroje od firmy Axetrix [23]

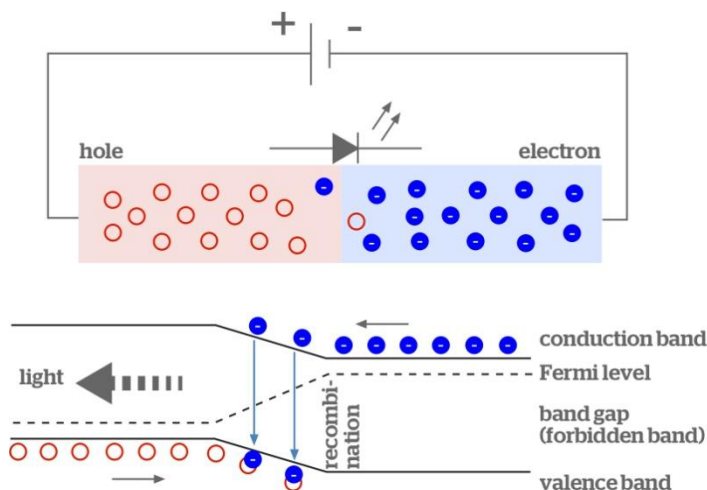


## 3.2 Polovodičové zdroje

### 3.2.1 LED

Princip svítivé diody (LED) spočívá ve vyzáření fotonů při rekombinaci páru elektron-díra. Elektron sestoupí z vodivostního pásu do valenčního, kde rekombinuje s dírou. Tímto způsobem vzniká elektromagnetické záření (princip fungování LED je na Obr. 3-7). Frekvence záření je tím vyšší, čím je zakázaný pás širší. Aby mohlo dojít k vytvoření elektron-děrového páru, musí dojít k injekci majoritních nosičů. To nastane v případě, že přiložíme propustné napájecí napětí (záleží na typu diody, pohybuje se od desetin voltů až po jednotky voltů).

LED diody jsou zdroje nekoherentního záření, tedy frekvence, polarizace a fáze vznikajícího záření není shodná. Proto mají velice širokou spektrální čáru. Jako zářivé LED diody se používají polovodiče s přímým přechodem (např. GaAs, GaP, SiC) [24].



Obr. 3-7 Pásový diagram diody [25]

LED vhodné pro spektroskopii v IR dodává například firma LED Microsensor NT [26], která se specializuje na výrobu diod v IR oblasti. Vyrábí diody mezi 1600 - 5000 nm. Nevýhody těchto diod je jejich široká spektrální čára a nízký vyzářovací výkon. Výhodou je nízké napájecí napětí (vhodné do integrovaných obvodů) a dlouhá životnost.

### 3.2.2 Laserové diody (LD)

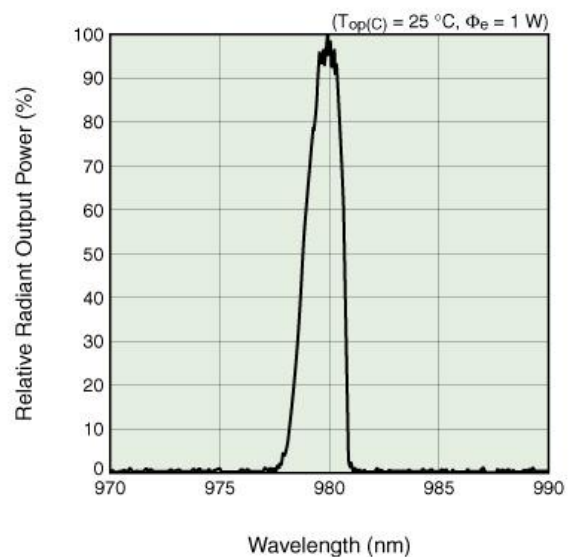
LD fungují na podobném fyzikálním principu jako LED. Rozdíl spočívá v tom, že v LD ne probíhá spontánní emise. K přechodu elektronu na nižší energetickou hladinu dochází teprve po stimulaci zářením o vlnové délce shodné s emitovanými fotony. Podmínkou pro vznik stimulované emise je aktivní laserové prostředí, tj. převaha populace elektronů na vyšší energetické hladině. Tento stav, k jehož dosažení je nutné dodávat elektronům budičí energii pro přechod na vyšší energetickou hladinu, nazýváme inverzní populací.

Pro další zlepšení vlastností LD se používá kladná zpětná vazba. Té dosáhneme např. použitím Fabry-Perotova rezonátoru. Tento rezonátor tvoří nejčastěji dvě rovinná zrcadla (existují parabolické i jiné tvary) umístěná naproti sobě. Jedno ze zrcadel je polopropustné. Vzniklé záření se od zrcadel odráží a dochází k destruktivní i nedestruktivní interferenci. Díky tomu dojde k selekci a posílení záření pro danou vlnovou délku [27].

Mezi hlavní výhody LD patří selektivita, koherence, směrovost a velice nízký příkon. Hlavní nevýhodou polovodičových laserů pro IR spektroskopii je jejich vysoká cena. Na Obr. 3-8 je ukázka LD a na Obr. 3-9 je její vyzařovací charakteristika.



Obr. 3-8 Laserová dioda [28]



Obr. 3-9 Vyzařovací charakteristika LD [29]

### 3.3 Lasery

Lasery lze dělit několika způsoby. Nejčastěji se dělí dle způsobu excitace elektronů (elektrické pole, chemická reakce, elektronový svazek atd.), režimu práce (pulsní, kontinuální), počtu energetických hladin (dvou, tří atd.) a skupenství aktivního materiálu (pevnolátkové, kapalinové, plynné).

Všechny druhy laserů pracují na fyzikálním principu popsaném v kapitole 3.2.2 Laserové diody. Na rozdíl od LD nejsou lasery vhodné pro použití v přenosných zařízeních kvůli jejich velikosti. Díky vlastnostem emitovaného záření (koherence, směrovost, šířka spektrální čáry atd.) a možnosti přeladění vlnové délky se používají ve spektroskopii i v nespektrálních optických metodách (např. v nefelometrii).

### 3.4 Výbojky

Nejčastěji se jedná o uzavřené skleněné trubice, které jsou naplněné vzácnými plyny. V těchto trubicích se nachází dvě a někdy i více elektrod. Mezi těmito elektrodami (obvykle katodou a anodou) vzniká elektrický výboj. Výbojem se ionizuje plyn, kterým je výbojka naplněna. Při následném zachytu volných elektronů ionizovanými atomy plynu vzniká elektromagnetické záření. Výbojky jsou nejčastěji naplněny heliem, argonem, neonem, xenonem a parami kovů (Na, Hg). Jelikož jsou výbojky příliš velké a mají velká napájecí napětí, jsou pro stavbu malých přenosných zařízení zcela nevhodné. Používají se například v laboratorních spektrometrech.

### 3.5 Sychrotronní záření

Sychrotronní záření odpovídá záření v pásmu vlnových délek od RTG do IR. Vzniká vždy, když se elektrony pohybují rychlostí blízkou rychlosti světla a jsou vychýleny ze své dráhy například magnetickým polem. Toto záření je vyzářeno v tečném (tangenciálním) směru jejich pohybu. Mezi základní vlastnosti takto vzniklého záření patří velmi vysoká intenzita, spojité spektrum a vysoká směrovost.

Sychrotronní záření se využívá především ke zkoumání elementárních částic. Opět je pro naše účely zcela nepoužitelné, jelikož do malého zařízení není možné vložit celý urychlovač.

## 4 Detektory

Detektory optického záření lze dělit několika způsoby (dle vlnové délky, koherence, spojitosti spektra, atd.), my jsme vybrali dělení na fotoelektrické a tepelné detektory (viz Tab. 4-1).

<b>Fotoelektrické</b>	<b>Fotoemisní</b>	Fotonka
		Fotonásobič
	<b>Polovodičové</b>	Fotodiody
		Fotorezistory
		PIN-diody
		Fototranzistor
<b>Tepelné detektory</b>	Termoelektrické detektory	
	Bolometry	
	Pyroelektrické detektory	

Tab. 4-1 Rozdělení detektorů záření

### 4.1 Tepelné detektory

Záření zdroje dopadá na aktivní materiál tepelného detektoru, který záření absorbuje a tím se ohřeje. Změna teploty je následně detekována. Nejčastěji používanými senzory jsou termoelektrické detektory, bolometry a pyroelektrické detektory.

#### 4.1.1 Termoelektrické detektory

Termoelektrické detektory fungují na principu Seebeckova jevu (převodu tepelné energie na elektrickou). Jsou-li dva vodiče z různých materiálů spojeny do elektrického obvodu a mají-li tyto vodiče rozdílnou teplotu, vznikne termoelektrické napětí, které jsme schopni detekovat.

Termoelektrické detektory nebo termoelektrické baterie jsou konstruovány jako sériově řazené termočlánky, zpravidla ve formě tenkých kovových pásků o šířce přibližně 30  $\mu\text{m}$ . Ty jsou nejčastěji zhotovené technologií tenkých vrstev. Citlivá část senzoru je poté načerněna pro lepší absorpci záření. Dle požadavků na senzor (teplotním rozsahu, mechanické odolnosti, přesnosti atd.) je vybírán materiál senzoru. Monolitické termočláňkové baterie se díky vysoké teplotní vodivosti křemíku zhotovují na tenké membráně s vysokým teplotním odporem. Měřicí část se nalézá ve středu a porovnávací na okraji [30].

Termoelektrické články jsou často realizovány z Bi-Sb, Si-Al, Si-Au a Si-Au [31]. Jako detektory IR záření mohou detekovat záření o vlnových délkách 1 - 18  $\mu\text{m}$  a teplotním rozsahu od -20 až do 500  $^{\circ}\text{C}$ . Mezi jejich výhody patří široký spektrální rozsah bez potřeby vnějšího napájení. Nevýhodou je velký vnitřní odpor [30].

Jako možný kandidát pro naše účely připadal v úvahu termoelektrický detektor TPS 4339 od firmy Perkin Elmer [32] (viz Obr. 4-1). Tento detektor umožňuje detekci 3 plynů (CO, CO<sub>2</sub> a uhlovodíky). Jeho výhodou je integrovaný termistor, díky kterému je možné provést teplotní kompenzaci. Další výhodou je, že u termoelektrických senzorů není nutné provádět frekvenční modulaci zdroje.

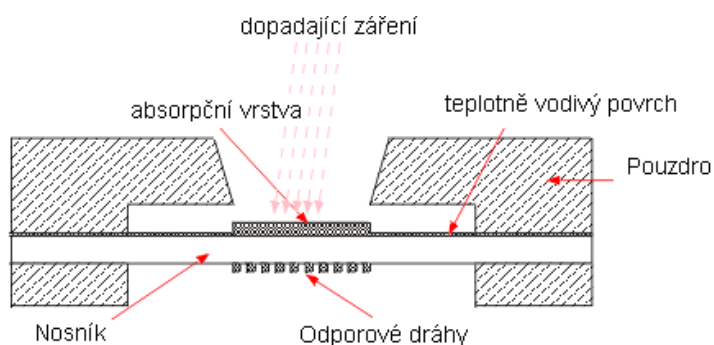
Naopak jeho nevýhodou je, že nemá integrovanou zesilovací část. Je tedy nutné zapojit ho do obvodu se zesilovačem. Cena takového detektoru je okolo 2000 Kč.



Obr. 4-1 Termoelektrický detektor TPS-4339 [32]

### 4.1.2 Bolometry

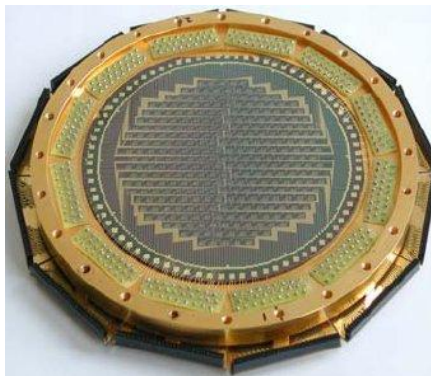
Bolometrické senzory (bolometry - viz Obr. 4.2) fungují na podobném principu jako odporové senzory teploty. Na rozdíl od nich je změna odporu způsobena pouze absorbovaným zářením. Bolometr je tedy nutné tepelně izolovat od okolí. Jako absorpční vrstva se používá materiál s konstantní hodnotou koeficientu relativní absorpce (zlato, platinová černě). Absorpční vrstva, která pohlcuje až 95 % záření, ohřívá tepelně vodivý povrch a nosník, čímž se ohřívají odporové dráhy, která pak mění svůj odpor [30].



Obr. 4-2 Schematické uspořádání bolometru [33]

Velice často se také využívá mikrobolometr, který se zapojuje spolu s dalšími do maticového pole. Takto vzniklý senzor se pak používá v IR kamerách a dalekohledech. Používá se k pozorování vesmíru v submilimetrové oblasti, například u teleskopu James Clerk Maxwell Telescope je v této spektrální oblasti použito bolometrické pole SCUBA-2 (Submillimetre Common-User Bolometer Array) [34], nebo u radioteleskopu APEX (Atacama Pathfinder EXperiment), u kterého je použit snímač LABOCA (Large APEX BOLometer CAmera) [35, 36] (viz Obr. 4-3).

Bolometry jsou vyráběny z  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $NiO$  a  $TiO_2$  (pro kosmické zařízení). Jejich výhodou je velká citlivost, široký spektrální rozsah ( $1,6 \mu m$  až  $5000 \mu m$ ), velký pracovní rozsah, malé rozměry a malá časová konstanta. Nevýhodou je velmi vysoká cena a u některých typů je nutné dodatečné chlazení [30].



Obr. 4-3 LABOCA - multikanálové bolometrické pole [36]

### 4.1.3 Pyroelektrické detektory

#### 4.1.3.1 Pyroelektrické materiály

Pyroelektrický jev je děj, u kterého se generuje náboj vlivem tepelného toku. Působením záření na pyroelektrický materiál dochází ke změně jeho polarizačního vektoru, čímž vznikají posuvné proudy indukující napětí. Pyroelektrické detektory mají velký frekvenční rozsah a plochou absorpční charakteristiku. Důležité ale je, aby detekovaná teplota nepřekročila Curieovu teplotu, neboť při této teplotě materiál ztrácí své ferromagnetické či piezoelektrické vlastnosti.

Pro výrobu senzorů se nejčastěji používají tyto materiály: triglycin-sulfát, polyvinylfluorid či Pb-Zr-Ti keramika [31]. Nejčastěji je pyroelektrický senzor ve formě „kondenzátoru“. Má tedy dvě elektrody a mezi nimi je pyroelektrický substrát, na který působí tepelné záření. Mezi jeho základní parametry patří pyroelektrický koeficient  $p$  definovaný vztahem (3.5)

$$p = \left( \frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_T \quad (3.5)$$

kde  $P_s$  je spontánní polarizace a  $T$  je termodynamická teplota. Pro indukovaný náboj potom platí rovnice (3.6).

$$dQ = S \left( \frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_T dT = S |p(T)| dT \quad (3.6)$$

kde  $S$  představuje plochu daného elementu. Pro elektrické napětí na deskovém kondenzátoru platí

$$U = \frac{Q}{C} \quad (3.7)$$

Dosazením vztahu pro kapacitu deskového kondenzátoru za  $C$  a rovnici pro indukovaný náboj za  $Q$  obdržíme rovnici (3.8)

$$dU = \frac{r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r(T)} p(T) dT \quad (3.8)$$

Tato rovnice popisuje indukované napětí piezoelektrického detektoru o tloušťce  $r$ , který je uspořádán jako deskový kondenzátor [30].

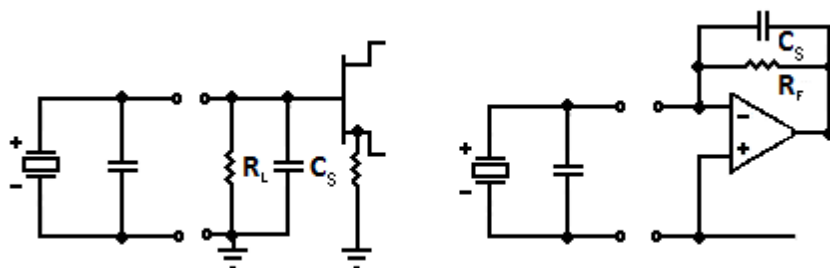
#### 4.1.3.2 Pyroelektrické senzory

Pyroelektrické senzory jsou často uspořádány ve formě kondenzátoru, mají tedy dvě elektrody. Na rozdíl od kondenzátorů je ale nutné, aby záření mohlo dopadat na pyroelektrický krystal. K tomu je nutné uzpůsobit jednu z elektrod, která je poté načerněna (např. platinovou černí [30]) pro lepší absorpci materiálu. Jelikož pyroelektrický materiál není selektivní, je nutné použít filtr. Pro tyto účely se okénko detektoru vytváří z materiálů, které propouští pouze určité vlnové délky (viz kapitola 5.1 Okénko). Detektor se tak stane selektivním.

Nevýhodou u pyroelektrických senzorů je, že mohou pracovat pouze v dynamickém režimu (generovaný náboj se časem vybíjí). Proto je nutné použít modulátor. Nejčastěji se používají dvě metody. První z nich je modulace světelného zdroje, tedy vypínání a zapínání IR zářiče. Druhá metoda je mechanické přerušování (chopping) světelného toku. Pro tento účel se používá rotující clona, která je umístěna za okénkem detektoru. Modulační frekvence nabývá hodnot od desetin Hz až po jednotky kHz [37].

Dále je nutné takto vzniklý střídavý signál zesílit (pro přímé odečítání je příliš slabý). K tomu se používá tranzistor řízený polem (FET) nebo operační zesilovač (OZ) (viz Obr. 4-4). Detekce pak probíhá v napěťovém/proudovém režimu. Hlavní rozdíl mezi zapojením s FET a OZ je změna odezvy senzoru s frekvencí, která je dána dvěma časovými konstantami [38].

Tepelná časová konstanta (to je doba mezi dopadem záření na aktivní povrch a elektrickým signálem na výstupu) je dána především vlastnostmi materiálu (tloušťka, tepelná vodivost atd.). U pyroelektrických materiálů má typicky hodnoty okolo 150 ms [39]. Druhá určující konstanta je elektrická. V napěťovém režimu ji nelze příliš měnit, je určena především kapacitou použitého materiálu a hradlovým odporem. U proudového režimu je dána zpětnovazebním rezistorem a kapacitorem. Je nutné, abychom využili takovou frekvenční modulaci, aby se perioda nacházela mezi těmito dvěma konstantami. Protože je v proudovém režimu možné měnit elektrickou konstantu. Díky tomu můžeme pracovat s modulační frekvencí v řádu až jednotek kHz. Dosažitelný zisk v proudovém režimu je navíc o mnoho vyšší a může být snadno změněn použitím jiných součástek.



Obr. 4-4 Schéma napěťového (vlevo) a proudového (vpravo) zesilovače [40]



Vlastnosti napěťového režimu spočívají v jednoduchosti obvodu, menším šumu a maximem senzitivity při nízké frekvenci (desetiny Hz). U proudového režimu je výhodou vysoké zesílení a konstantní sensitivita až do jednotek kHz [38].

Další důležitou vlastností pyroelektrických sensorů je teplotní kompenzace. Pro tu se používá paralelně zapojený opačně pólovaný pyrosenzor. Detekční ploška tohoto senzoru je natřena tenkou vrstvou zlata. Měla by tedy veškeré záření odrážet a výsledný signál by neměl být závislý na okolní teplotě. Kromě teplotní kompenzace má takto zapojený senzor sloužit také k redukci tzv. mikrofonního efektu. U pyroelektrického jevu se vždy projevuje parazitní piezoelektrický jev (při deformaci materiálu vzniká elektrické napětí). To se projevuje při deformaci pyroelektrika, například při prudkých otřesech či při pádu.

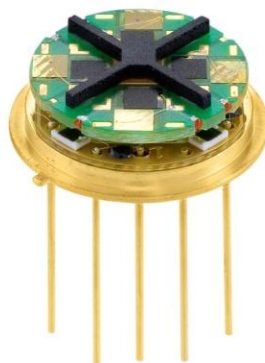
Poslední důležitou vlastností pyroelektrických sensorů je šum. Šum se u pyroelektrických materiálů skládá ze tří částí: teplotní šum, dielektrický šum a šum zesilovače [41].

Tepelný šum vzniká při teplotních změnách v pyroelektrickém krystalu, ke kterým dochází v důsledku dopadajícího záření. Tento šum je však velmi malý, nejmenší ze všech tří.

Dielektrický šum vzniká vlivem nerovnoměrného pohybu elektronů uvnitř materiálu. Tím vznikají nepravidelné změny potenciálu, které detekujeme jako šum.

Šum zesilovače vzniká při použití zesilovače pro výstupní signál (FET/OZ). Šum daného zesilovače záleží na kvalitě výrobku (na použitých elektronických součástkách, použitých materiálech, atd.)

Námi vybraný senzor je LMM-244 od firmy Infratec [42] - viz Obr. 4-5. Tento senzor má integrovaný proudový zesilovač, teplotní kompenzaci v podobě dalšího pyroelektrického detektoru zapojeného paralelně s aktivním detektorem a velkou citlivost. Jeho nevýhoda spočívá v nutnosti frekvenční modulace zdroje (ideálně 3 Hz), nebezpečí zničení vlivem teplotního šoku (rychlá změna teploty cca 50 °C/min [38]) a náchylnost na otřesy.



Obr. 4-5 Multikanálový detektor od firmy Infratec [43]

## 4.2 Fotoelektrické detektory

Fotoelektrické detektory využívají převodu optického záření na elektrickou energii. Využívá se vnějšího fotoelektrického jevu (elektrony jsou uvolňovány z povrchu daného materiálu) nebo vnitřního fotoelektrického jevu (elektrony jsou uvolňovány uvnitř materiálu).

Fotoefekt byl objeven Albertem Einsteinem roku 1905. K fotoefektu dochází v případě, že je energie záření větší než výstupní práce  $w_0$ . Výstupní práce  $w_0$  je rovna energii, jež je potřebná k překonání, potenciálové hráze daného materiálu. Je to tedy energie nutná pro uvolnění elektronu. Tento jev popisuje rovnice (3.9).

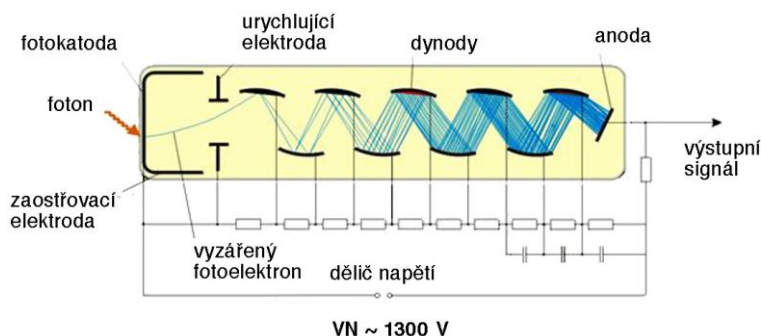
$$E = hf_0 + E_k \quad (3.9)$$

kde  $E$  představuje celkovou energii záření,  $hf_0$  je rovno výstupní práci  $w_0$  ( $h$  je Planckova konstanta a  $f_0$  je mezní frekvence daného materiálu) a  $E_k$  je kinetická energie fotoelektronu (volného elektronu). Z rovnice je tedy vidět, že energie elektronů roste lineárně s kmitočtem dopadajícího záření [18].

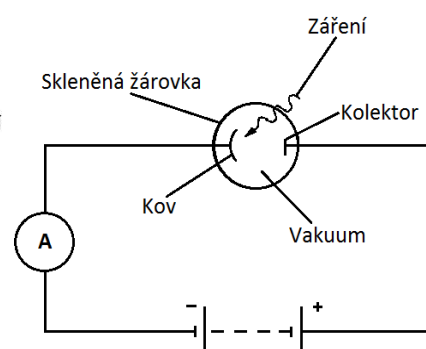
### 4.2.1 Fotoemisní detektory

Tyto detektory využívají vnějšího fotoelektrického jevu. Pokud má záření dostatečnou energii, může dojít k emisi fotoelektronu z fotokatody. Tím vzniká proud, jehož hustota je úměrná osvětlení. Takovýmto způsobem je možné detekovat záření ve fotonkách (Obr. 4-7) a fotonásobičích (Obr. 4-6).

Rozdíl mezi fotonkou a fotonásobičem je v možnosti zesílení přijímaného signálu. Zatímco fotonka má jednu fotokatodu a anodu, fotonásobič má kromě zmíněných dvou elektrod ještě několik dalších, takzvané dynody, které umožňují mnohonásobné zesílení přijímaného signálu. Výhodou těchto zařízení je velice rychlá odezva na vstupní signál a možnost velkého zesílení. Ve spektroskopii se využívají hlavně v laboratorní aparatuře, pro naše účely je není možné použít z důvodu jejich velikosti.



Obr. 4-6 Fotonásobič [44]



Obr. 4-7 Princip fotonky [45]

## 4.2.2 Polovodičové detektory

Polovodičové senzory jsou senzory s vnitřním fotoelektrickým jevem. Dopadající záření způsobí vytvoření elektron-děrového páru díky, němuž pak můžeme detekovat záření. Polovodičových detektorů existuje celá řada, například fotodiody, fotorezistory, fototranzistory atd.

### 4.2.2.1 Fotodiody

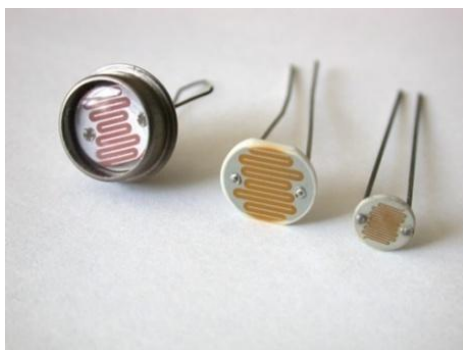
Fotodiody jsou polovodičové součástky, které jsou citlivé na vnější elektromagnetické záření. Mezi nejpoužívanější zástupce patří diody s P-N přechodem, Schottkyho fotodiody, lavinové fotodiody atd. Používají se ve dvou režimech: hradlovém (fotovoltaickém) nebo odporovém. V hradlovém režimu se fotodioda chová jako zdroj elektrického napětí řízený světelným zářením, zatímco v odporovém se chová jako světlem řízený odpor.

Pro výrobu se nejčastěji používá křemík (190 - 1100 nm), ale lze použít i jiné materiály jako GaP (190 - 550 nm), GaAsP (190 - 680 nm), atd. [30].

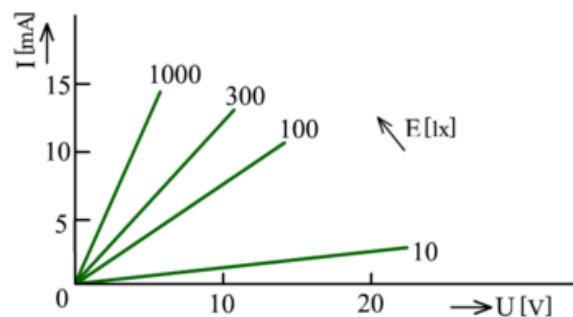
Charakteristické vlastnosti pro detekci IR záření fotodiódou (pro příklad uvedeme i typické hodnoty pro InGaAs fotodiódou) jsou: citlivost (900 mA/W při 1  $\mu$ m), proud nakrátko (50 nA), proud ve tmě (100 pA), časová odezva (1 ns) a mezní frekvence (až 2 GHz) [30].

### 4.2.2.2 Fotorezistory

Jedná se o polovodičové senzory, které fungují na principu změny vodivosti vlivem vnějšího záření. Záření dodá energii, která naruší chemickou vazbu a vznikne pár elektron-díra. Díky tomu se mění vodivost materiálu. Hlavní parametry fotorezistorů jsou citlivost a odpor za tmy. Citlivost je ovlivněna šířkou zakázaného pásu. Největší citlivosti se dosahuje v oblasti viditelných vlnových délek (např. CdS má největší citlivost při 520 nm, Si při 1100 nm atd.). Odpor za tmy je odpor neosvětleného rezistoru. Dosahuje až megaohmů a při osvětlení klesá o několik řádů. Nevýhody fotorezistorů jsou dlouhá doba odezvy (doba ustálení může dosahovat okolo 30 minut) a velká teplotní závislost. Naopak jeho výhody spočívají v ceně (několik desítek až stovek korun), snadném použití a dobré citlivosti [30].



Obr. 4-8 Ukázka fotorezistorů [46]

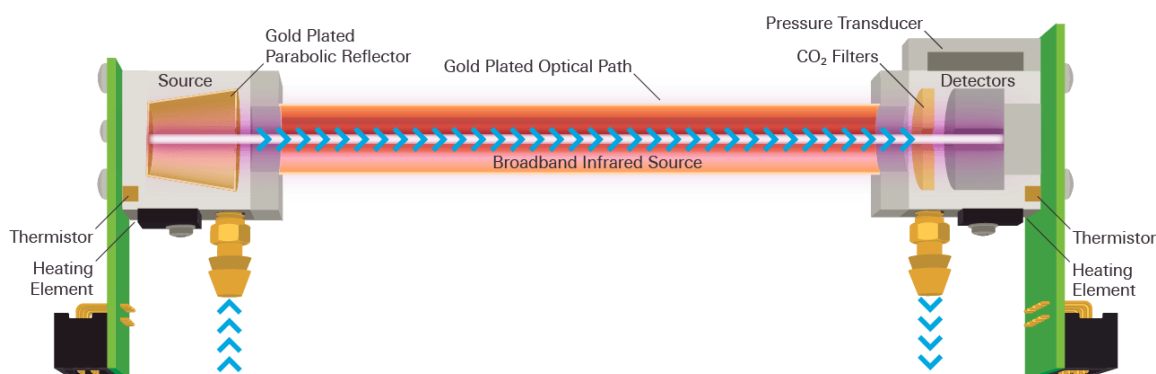


Obr. 4-9 Závislost odporu na vnějším osvětlení [46]

## 5 Optická cesta plynových detektorů

V kapitole zdroje a detektory jsme probrali vznik optického záření a způsob jeho detekce. Záměrně jsme vynechali část zabývající se optickou cestou, které se budeme věnovat v této kapitole.

Optická cesta je cesta paprsku mezi zdrojem a detektorem (viz Obr. 5-1). Nejčastěji se skládá z okénka, kyvety a filtru. Okénka mají za úkol oddělit prostor naplněný plynem od aktivní plochy zdroje a detektoru. Filtr vymezuje část spektra v rozsahu vlnových délek, při kterých měření provádíme. Kyveta je prostor, kterým proudí plyn a zároveň jím prochází záření. V kyvetě tedy dochází k interakci záření s molekulami daného plynu.



Obr. 5-1 Schéma optické cesty mezi zdrojem a detektorem [47]

### 5.1 Okénka

Okénka se vkládají buď do kyvety, nebo jsou přímo implementována do detektoru či zdroje záření. Jejich hlavním úkolem je ochránit aktivní plochy senzorů a detektorů před přímým kontaktem s plynem, díky kterému by mohlo dojít k chemické reakci a jejich poškození.

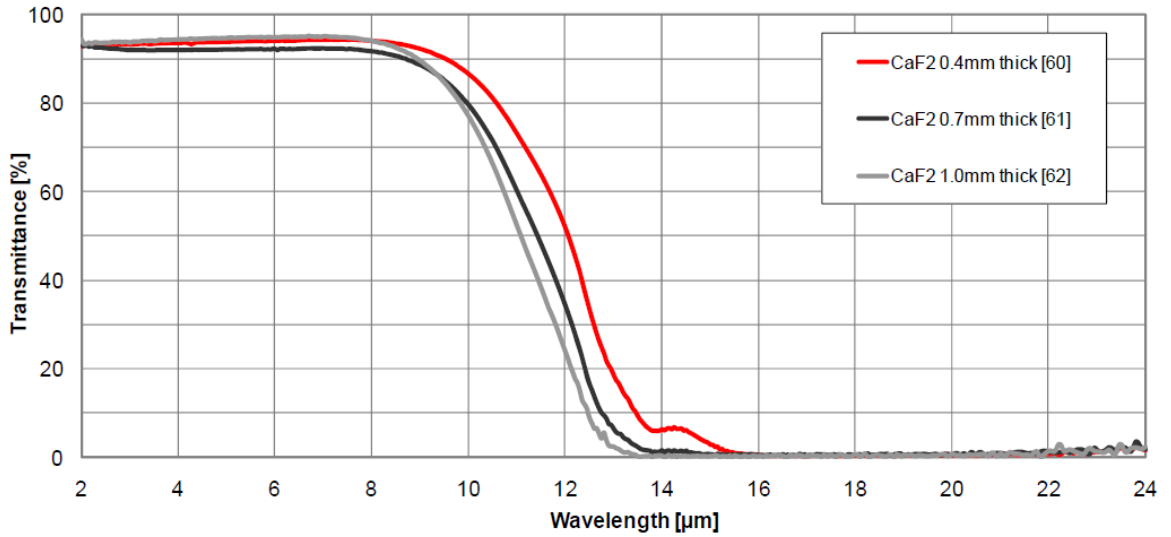
Okénka se zhotovují z různých materiálů o různých tloušťkách. Materiál a jeho tloušťku je nutné zvolit tak, aby okénka měla co nejvyšší propustnost v pásmu, ve kterém provádíme měření. Nejčastěji používané materiály na výrobu okének jsou uvedeny v Tab. 5.1 [48].

Vzorec	Název	Propustnost
$\text{CaF}_2$	Fluorid vápenatý	UV-9 $\mu\text{m}$
$\text{BaF}_2$	Fluorid barnatý	UV-12 $\mu\text{m}$
$\text{CsI}$	Iodid cesný	UV-50 $\mu\text{m}$
$\text{KBr}$	Bromid draselný	UV-30 $\mu\text{m}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Oxid hlinitý (Safír)	UV-5 $\mu\text{m}$

Tab. 5-1 Přehled materiálů používaných pro výrobu okének [48]

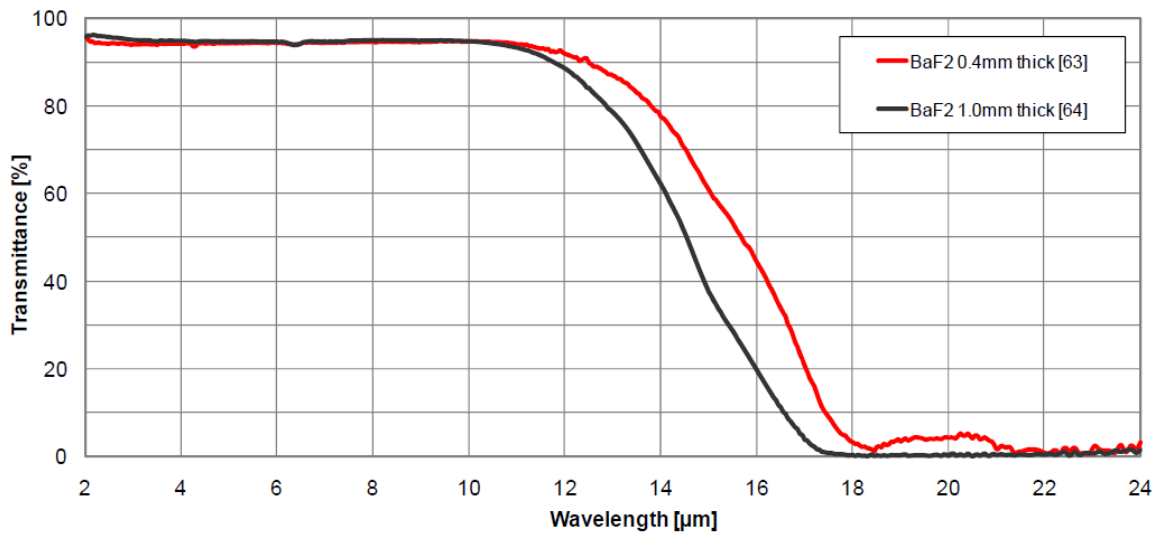
Na ukázkou frekvenčních charakteristik filtrů jsme vybrali filtr vyrobený z fluoridu vápenatého Obr. 5-2 a fluoridu barnatého Obr. 5-3.

#### Calcium fluoride



Obr. 5-2 Propustnost filtrů různých tloušťek vyrobených z CaF<sub>2</sub> [49]

#### Barium fluoride

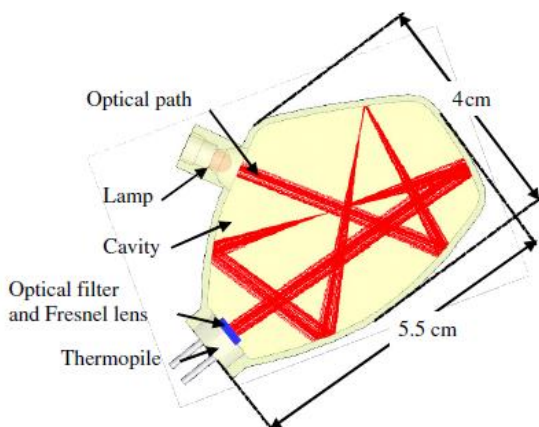


Obr. 5-3 Propustnost filtrů různých tloušťek vyrobených z BaF<sub>2</sub> [49]

## 5.2 Kyvety

U kyvet je důležité, aby materiál, ze kterého jsou vyrobeny, byl tepelně i chemicky stálý při kontaktu s plynem. Proto se kyvety nejčastěji vyrábějí ze skla či kovu. Vnitřní povrch kyvet pak bývá pokryt tenkou vrstvou reflexního materiálu, např. zlatem. Pro vyšší koncentrace plynů (jednotky procent) se používají kyvety s optickou dráhou mezi 5 až 20 cm, zatímco pro nízké koncentrace plynů (ppb - ppm) se používají optické cesty o délce jednotek až desítek metrů. Pro konstrukci kyvet s takto dlouhou optickou cestou se využívá mnohonásobného odrazu od stěn nebo zrcadel umístěných uvnitř kyvety [50].

Pro průtokovou analýzu je vhodné použít kyvety s co nejmenším objemem. Takové kyvety totiž umožňují sledování rychlých změn koncentrací plynů. Na Obr. 5-4 je kyveta určena pro přenosný detektor plynů a na Obr. 5-5 je laboratorní kyveta. Pro některé aplikace je nezbytné plyn do kyvety vhnět. K tomu se používají mikropumpy, ventilátory či teplotní difúze.



Obr. 5-4 Kyveta s mnohonásobným odrazem [51]



Obr. 5-5 Skleněné kyveta pro plyny [52]

## 5.3 Filtry

Filtry se vkládají do optické cesty za účelem potlačení všech vlnových délek kromě takových, při kterých měření provádíme. Filtry lze dělit několika způsoby, například podle typu propusti (Shortpass, Longpass, Bandpass) nebo podle fyzikálního principu daného filtru (absorpční filtry, odrazové filtry, interferenční filtry, polarizační atd.) [48, 53].

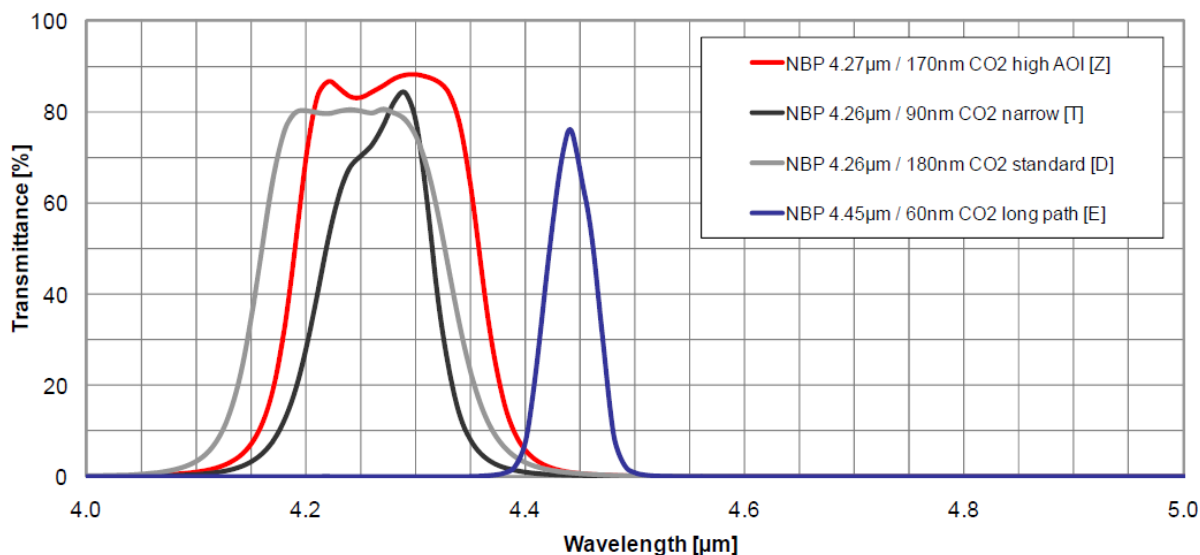
Jelikož si výrobci detektorů chrání složení materiálu z kterých jsou filtry zhotoveny, můžeme si filtr vybrat pouze na základě frekvenční charakteristiky. V Tab. 5.2 jsou uvedeny některé typy filtrů od firmy InfracTec se základními parametry (CWL - centrální vlnová délka, HPBW - šířka pásma pro pokles o polovinu výkonu, AOI - úhel dopadu) [43].

Plyn	CWL/HPBW	Tolerance CWL	Tolerance HPBW
Reference	3.95 $\mu\text{m}$ / 90 nm	$\pm 30$	$\pm 20$
CH <sub>4</sub>	3.33 $\mu\text{m}$ / 160 nm	$\pm 20$	$\pm 20$
CO <sub>2</sub> - narrow	4.26 $\mu\text{m}$ / 90 nm	$\pm 20$	$\pm 20$
CO <sub>2</sub> - standard	4.26 $\mu\text{m}$ / 180 nm	$\pm 20$	$\pm 20$
CO <sub>2</sub> - long path	4.45 $\mu\text{m}$ / 60 nm	$\pm 20$	$\pm 20$
CO <sub>2</sub> - high AOI	4.27 $\mu\text{m}$ / 170 nm	$\pm 30$	$\pm 20$
CO - centered	4.66 $\mu\text{m}$ / 180 nm	$\pm 40$	$\pm 20$
NO <sub>x</sub>	5.30 $\mu\text{m}$ / 180 nm	$\pm 40$	$\pm 20$
SO <sub>2</sub>	7.30 $\mu\text{m}$ / 200 nm	$\pm 40$	$\pm 30$

Tab. 5-2 Přehled filtrů dodávaných firmou InfracTec [48]

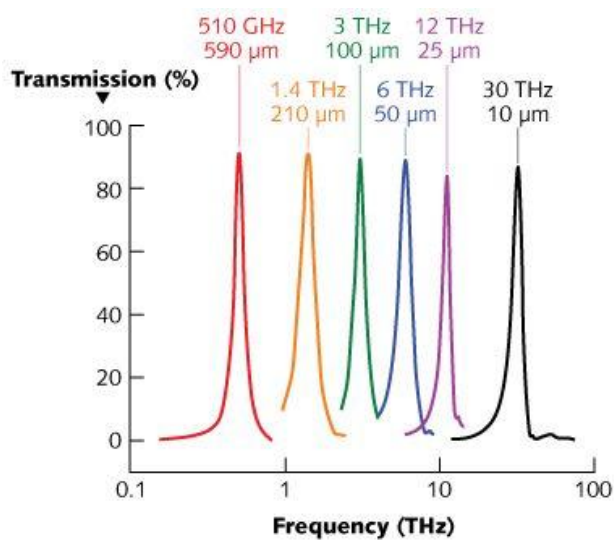
Na Obr. 5-6 vidíme frekvenční charakteristiky čtyř různých filtrů pro CO<sub>2</sub>.

### Band pass filter carbon dioxide

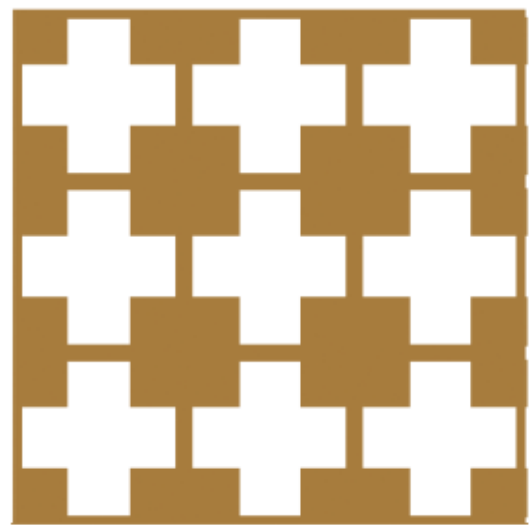


Obr. 5-6 Propustnost různých filtrů pro CO<sub>2</sub> od firmy InfracTec [49]

Jako příklad zajímavé technologie filtru jsme vybrali mřížkový filtr (v anglické literatuře metal-mesh filter). Tento druh filtru se používá ve vzdálené infračervené a submilimetrové oblasti, kde se jen těžko můžeme setkat s vrstvenými dielektrickými filtry (dielektrické filtry pro takové účely je náročné získat jak po technologické stránce, tak po stránce finanční) [54]. Filtr pracuje na principu elektromagnetické rezonance na mřížce s přicházejícím zářením (mřížku si můžeme představit jako rezonanční obvod, který při kontaktu se zářením vybírá pouze ty vlnové délky na které je „obvod naladěn“). To, které vlnové délky bude mřížka propouštět, záleží hlavně na jejím tvaru. Na Obr. 5-8 je ukázka Metal-mesh filtru a na Obr. 5-7 jsou jeho frekvenční charakteristiky.



Obr. 5-7 Frekvenční charakteristika selektivních metal-mesh filtů [54]



Obr. 5-8 Metal-mesh filtr [54]

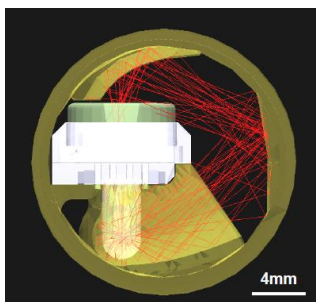


## 6 Komerčně dostupné detektory

V této kapitole si ukážeme několik funkčních modulů pracujících na principu nedestruktivní infračervené spektrometrie (NDIR). Vybereme zařízení od několika firem, jako například Alphasense, Pyreos, CO2meter, Edinburgh Sensors, Dynamet, Mipex Technology aj.

### 6.1 Alphasense

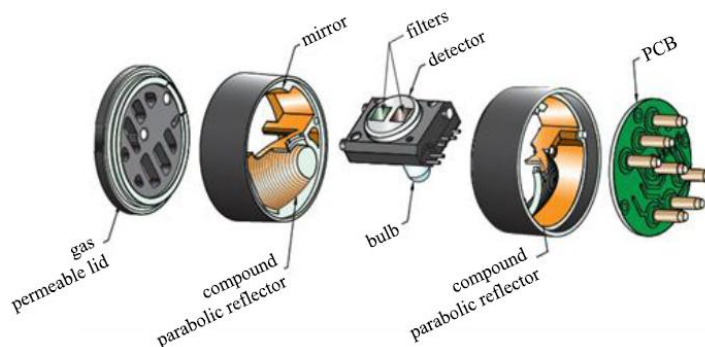
Se zajímavým řešením detekce plynů ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) přišla na trh firma Alphasense. Snahou této firmy bylo vytvořit kompaktní detektor plynu pracující na principu IR spektroskopie tak, aby bylo možné konkurovat svou integrovatelností ostatním detektorům pracujícím na elektrochemickém principu. Hlavní výhodou NDIR senzorů oproti elektrochemickým senzorům je, že s časem nedegradují, lze je tedy používat mnoho let. Výrobci se podařilo integrovat do velice malého pouzdra (Obr. 6-2) veškeré komponenty nutné pro detekci plynu. Přestože je zařízení velice malé a optická cesta má délku pouze 30.4 mm (Obr. 6-1), na přesné vyhodnocení koncentrací plynů to stačí. Při detekci koncentrací plynu od nuly do sta procent výrobce garantuje chybovost menší než jedno procento. Na Obr. 6-3 vidíme schematické zapojení senzoru. V levé části obrázku je vidět prachový filtr s otvory, kterými difunduje měřený plyn. Ve střední části je vidět komerčně dostupný pyroelektrický detektor, tepelný zdroj a optickou cestu. V pravé části obrázku se nacházejí vyhodnocovací a komunikační obvody [55].



Obr. 6-1 Optická cesta detektoru  $\text{CO}_2$  [55]



Obr. 6-2 Detektory  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  [56]



Obr. 6-3 Schematické zapojení NDIR senzoru od Alphasense [55]

## 6.2 CO2meter

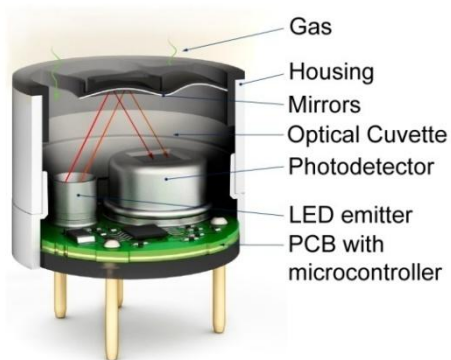
Firma CO2meter nabízí několik druhů detektorů na oxid uhličitý, které jsou schopny detekovat různé koncentrace  $\text{CO}_2$  od několika procent do několika desítek procent. Moduly pracují s přesností jednotek procent z naměřené hodnoty a jsou vybaveny elektronikou pro digitální komunikaci, díky čemuž je k datům snadný přístup. Zajímavé u těchto detektorů je, že využívají kyvety s mnohonásobným odrazem, čímž se prodlouží optická cesta. Ceny modulů se pohybují od dvou do šesti tisíc Kč, záleží na typu modulu [57].



Obr. 6-4 Detektor oxidu uhličitého CO2Meter [57]

## 6.3 MIPEX technology

Tato firma se zabývá nízkopříkonovými detektory metanu a oxidu uhličitého. Kromě detektorů vyrábí i hotová zařízení určená hlavně pro těžký průmysl (důlní inženýrství, rafinerie atd.). Sensory jsou vyráběny v několika variantách, buď železné, plastové nebo železné s otvory po stranách pro rychlejší odezvu na změny koncentrace (viz Obr. 6-6 a Obr. 6-5). Sensory mají také integrované mikroprocesory pro komunikaci po univerzálním sériovém rozhraní (UART). Hlavní výhodou detektorů od této firmy je extrémně nízká spotřeba energie (cca 3 mW) díky použití LED jako zdroje optického signálu. Cenu se nám bohužel nepodařilo zjistit, neboť ceny většina prodejců neuvádí.



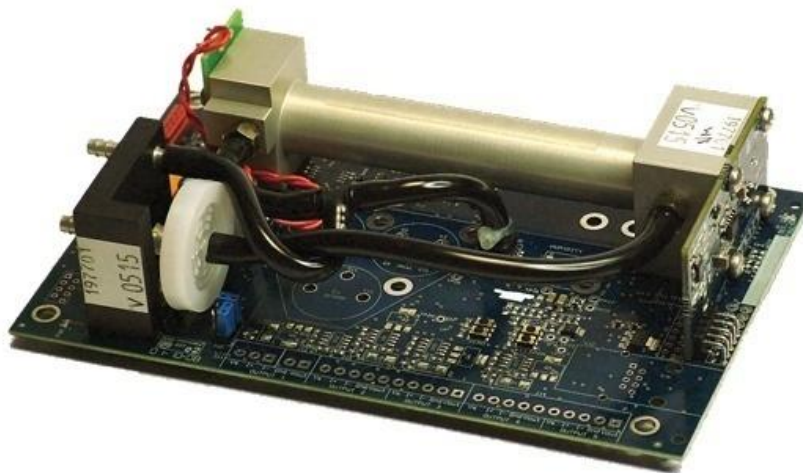
Obr. 6-5 Optická cesta detektoru  $\text{CO}_2$  [58]



Obr. 6-6 Detektory  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  [58]

## 6.4 Edinburgh Sensors

Firma Edinburgh Sensors, která je divizí Edinburgh Instruments, je zaměřena na detekci plynů, převážně CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a CO. Pro jejich detekci využívá kromě elektrochemických metod i NDIR. Tato firma prodává hotové přístroje (pro těžký průmysl) i přípravky pro montáž (viz Obr. 6-7). Základním stavebním kamenem přípravků je kovová kvjeta s mikropumpou, s vyhodnocovacími a s komunikačními obvody (RS232). Firma také nabízí různé druhy příslušenství (displej, různé filtry atd.).

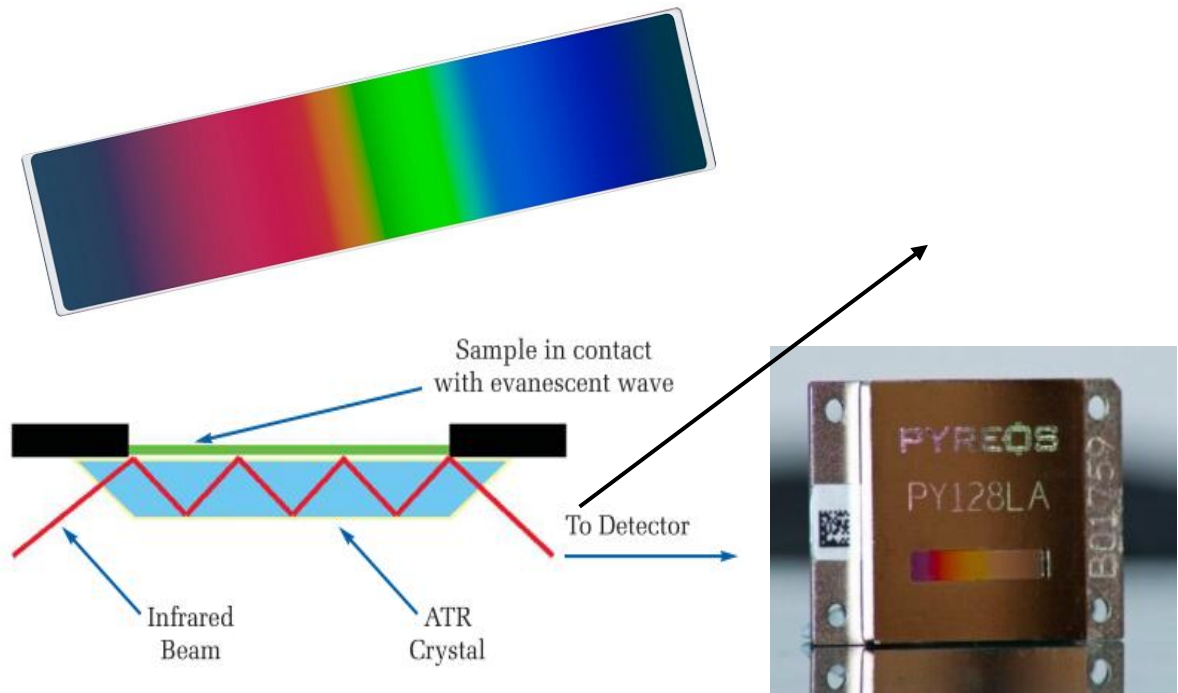


Obr. 6-7 Chillcard NG - kompaktní modul od Edinburgh Sensors [59]

## 6.5 Pyreos

Firma Pyreos vyrábí mnoho druhů zařízení pro IR spektroskopii (přenosné spektrometry, pyroelektrické detektory, laboratorní spektrometry atd.). My jsme vybrali nejzajímavější zařízení, kterým je Henheld MID IR Spectrometer. Toto zařízení na rozdíl od ostatních běžně dostupných přenosných spektrometrů využívá technologii zeslabené úplné reflexe (ATR) a lineárního variabilního filtru (LVF). Díky nim je možné vyrobit přenosné zařízení, které umožňuje detekci různých druhů látek v kapalném skupenství (zařízení však není určeno k detekci plynů).

Na začátku je, stejně jako u ostatních výrobců, širokospektrální IR zdroj. Za ním se však nenachází kvjeta, ale ATR krystal, na který je nanášena tenká vrstva zkoumaného materiálu. Tento krystal musí mít vysoký index lomu oproti zkoumané látce, aby bylo možné dosáhnout totálního odrazu. Pro výrobu ATR krystalů se používají materiály jako germanium a selenid zinečnatý [60]. Princip průchodu záření krystalem je pak velice podobný jako u optických vláken. Malá část záření proniká do zkoumaného materiálu. Této vlně se říká evanescentní vlna, hloubka jejího vniku je okolo 0,5 - 5  $\mu\text{m}$  [61]. Část energie evanescentní vlny je absorbována, zatímco zbývající část je odražena zpět do ATR krystalu viz Obr. 6-8.



Obr. 6-8 Princip ATR spektroskopie [61]

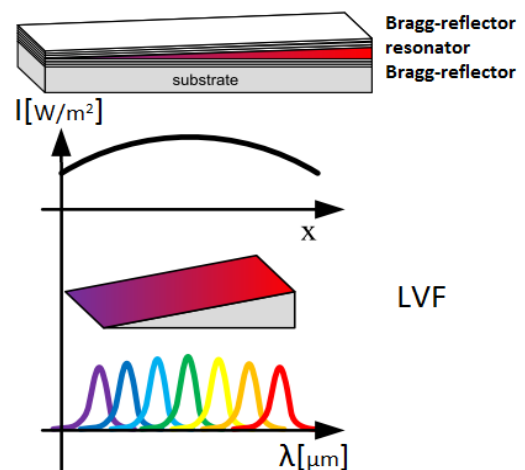
Obr. 6-9 Detektor PY128LA [62]

Obr. 6-10 Lineární variabilní filtr [63]

Po několikanásobném odrazu a absorpci se záření dostává k LVF, který umožňuje průchod pouze určitým vlnovým délkám. Na konci se nachází pole pyroelektrických detektorů, kterými se detekují vyfiltrované vlnové délky (viz Obr. 6-12 a Obr. 6-10). Výhodou takovýchto zařízení je vysoká sensitivita, schopnost rychlých měření, možnost detekovat mnoho různých sloučenin a velikost zařízení. Cena zařízení se pohybuje okolo 300 000 Kč.



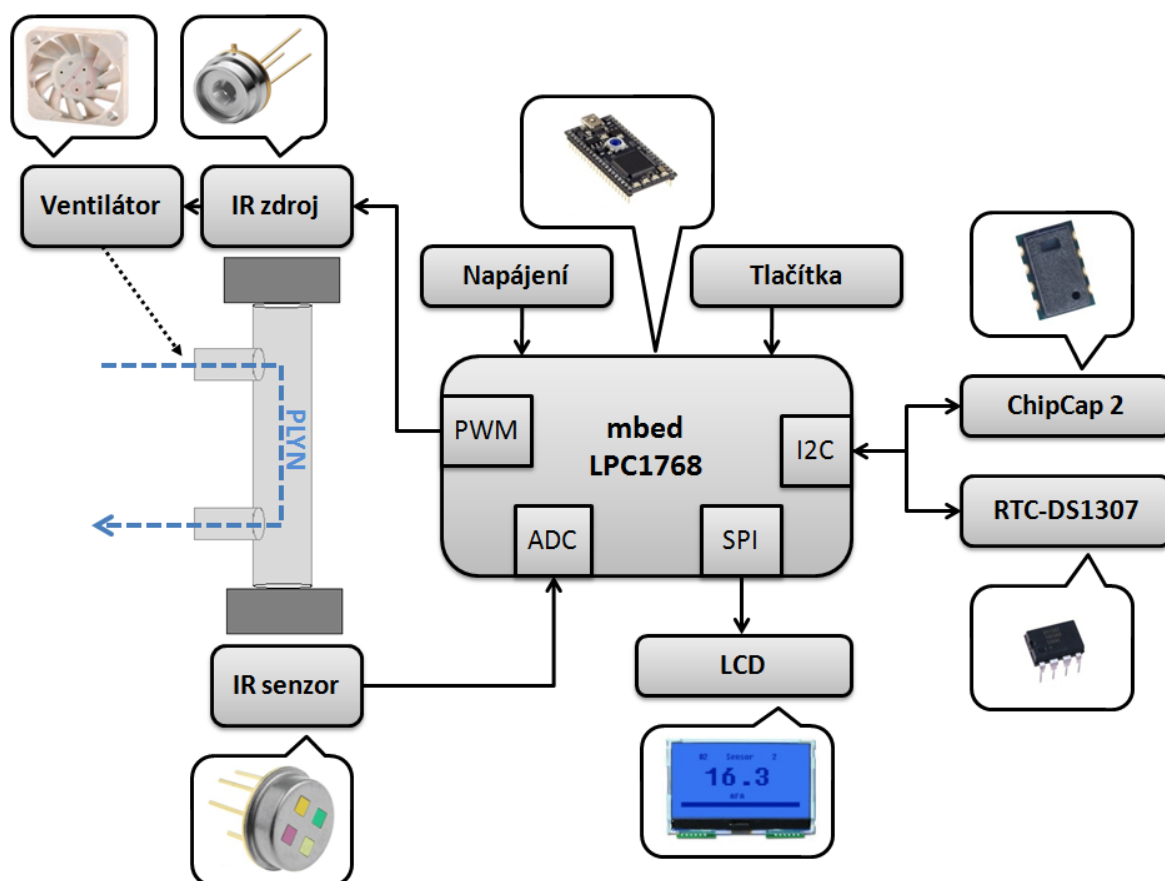
Obr. 6-11 Henheld MID IR Spectrometer [60]



Obr. 6-12 Princip LVF [62]

## 7 Realizace detektoru plynu

Hlavním cílem této práce je vyrobit přenosný multikanálový detektor plynů, který bude měřit koncentrace oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ), oxidu uhelnatého ( $\text{CO}$ ) a uhlovodíků ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), teplotu a vlhkost. Kromě detekce plynů musí zařízení přiřazovat k naměřeným vzorkům také čas jejich detekce. Proto jsme k detektoru připojili hodinový obvod. Dále jsme zařízení vybavili tlačítky a zobrazovačem pro lepší komunikaci s uživatelem. Blokové schéma zařízení je na Obr. 7-1.



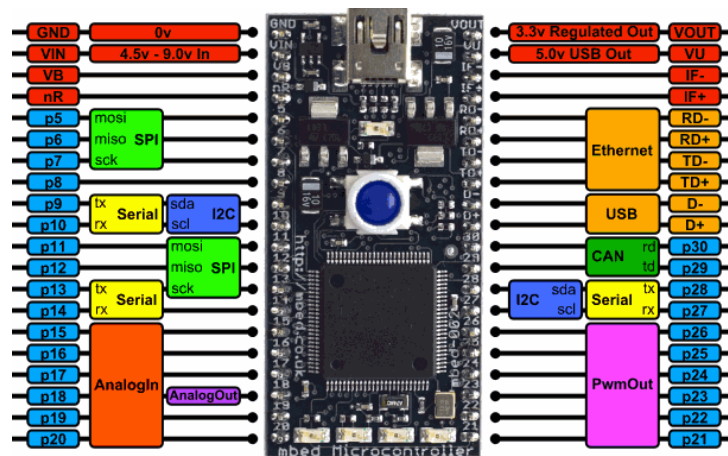
Obr. 7-1 Blokové schéma zapojení multikanálového detektoru plynů

### 7.1 Grafický displej

Pro zobrazení naměřených hodnot jsme zvolili displej z tekutých krystalů (LCD) od firmy Newhaven Display. Displej má rozlišení 128x64. Pro jeho ovládání používáme sériové periferní rozhraní (SPI). Podsvícení displeje je možné změnit na jednu ze tří základních RGB barev či jejich barevnou kombinaci. Z důvodu úspory energie jsme zvolili pouze jednu barvu, a to modrou, jelikož s ní byl displej nejlépe čitelný. Napájecí napětí pro podsvícení displeje a řídicí logiku je 3,3 V. Spotřeba displeje se pohybuje okolo 30 - 40 mA.

## 7.2 Platforma mbed - LPC1768

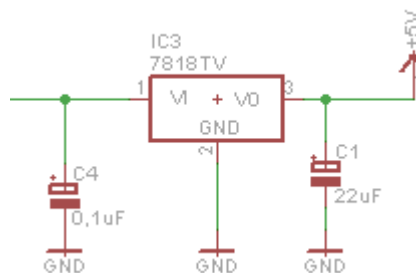
Hlavní součástí celého zařízení je platforma mbed LPC1768 osazená procesorem Cortex-M3 od firmy ARM (viz Obr 7-2). Tuto platformu jsme zvolili díky výborné technické podpoře, snadnému nahrávání programů, množství výstupních pinů a komunikačních rozhraní. Pro nás jsou nejdůležitější tyto dvě: SPI a interní datová sběrnice (I<sup>2</sup>C). Ty budeme používat pro komunikaci se senzorem teploty a vlhkosti, obvodem reálného času a displejem. Kromě komunikačních rozhraní má také 6x analogově digitálních převodníků (ADC), které budeme využívat pro snímání dat z detektoru optického záření. Mbed dále podporuje pulzní šířkovou modulaci (PWM), kterou budeme používat pro ovládání zdroje záření a ventilátoru. Spotřeba zařízení se při napájecím napětí 5V pohybuje okolo 100mA.



Obr. 7-2 Výstupní piny platformy mbed LPC-1768 [64]

## 7.3 Napájení

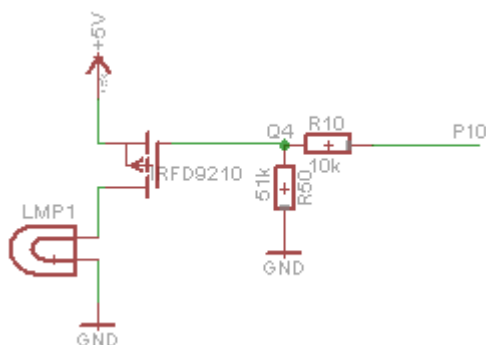
Zařízení je napájeno z 6 tužkových AA článků s celkovým napětím 9V. Jelikož je nutné, abychom pro všechna měření měli stejné napětí na IR zdroji (při postupném vybíjení článků by se měnila intenzita záření), použili jsme lineární regulátor napětí (5V/1,5A), z kterého napájíme mikrokontrolér, obvod hodin a IR zdroj (zapojení stabilizátoru je na Obr. 7-3). Druhý používaný stabilizátor (3,3V/800mA) je integrovaný v mbedu. Tímto stabilizátorem napájíme zbylá zařízení.



Obr. 7-3 Zapojení lineárního stabilizátoru L4940

## 7.4 Ovládání IR zdroje

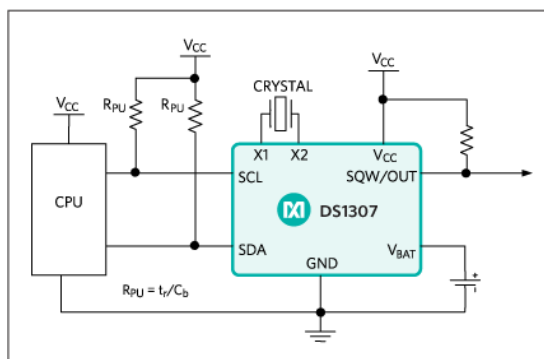
Jako IR zdroj jsme zvolili EMIRS200 od firmy Axetrix (emisní charakteristiky zdroje jsou v kapitole 3. Zdroje optického záření). Pro tento zdroj jsme vybrali okénko z  $\text{CaF}_2$ , protože propouští vlnové délky až do  $9 \mu\text{m}$ . Máme tedy jistotu, že neovlivní měření na kratších vlnových délkách (spektrální charakteristika okénka viz sekce 5.1 Okénka). Tento zdroj lze napájet buď stejnosměrným nebo pulzním signálem. Jelikož pyroelektrické detektory reagují pouze na změnu světelného signálu, je nutné zdroj napájet pulzně. Šířku pulzu jsme zvolili  $150 \text{ ms}$  (aby odpovídal frekvenci cca  $3 \text{ Hz}$ ) a výšku  $5 \text{ V}$ . Pro pulzní modulaci jsme využili zapojení s P-kanálovým polem řízeným tranzistorem (MOSFET), který je zapojen jako horní spínač viz Obr. 7-4.



Obr. 7-4 Zapojení obvodu s IR zdrojem

## 7.5 Obvod reálného času

Jako obvod reálného času jsme zvolili obvod DS1307 od firmy Maxim. Tento obvod nabízí kompaktní a jednoduché řešení pro měření času. Pro jeho správnou funkci je nutné připojit k němu krystal s frekvencí  $32\,768 \text{ Hz}$ , dva pullup rezistory pro komunikaci po sběrnici  $\text{I}^2\text{C}$  a knoflíkovou baterii s napětím  $3,3 \text{ V}$  (zapojení obvodu DS1307 je na Obr. 7-5). S touto baterií by obvod měl fungovat až po dobu 10 let. V případě připojení vnějšího napájení  $5 \text{ V}$  odpojí obvod napájení baterií a aktivuje obvody pro vnější komunikaci. Umožní nám tak vyčítat data.



Obr. 7-5 Zapojení obvodu reálného času [65]

## 7.6 Řízení proudění plynu

Pro měření koncentrací plynu v reálném čase je nutné, aby plyn kyvetou proudil. To je možné realizovat několika způsoby.

První způsob využívá teplotního gradientu. U jednoho vývodu z kyvety se zapne ohřev vzduchu. Ohřátý vzduch poté stoupá vzhůru, čímž dochází k proudění a sání druhým koncem kyvety. Nevýhody této metody jsou nerovnoměrné proudění v závislosti na poloze kyvety a možné poškození součástí při nevhodném umístění.

Další metodou je využití mikropumpy. Toto řešení je nejlepší, neboť umožňuje přesně nastavit rychlost a množství proudění vzduchu do kyvety. Bohužel mikropumpy jsou drahé a proto jsme nezvolili ani toto řešení.

Poslední možností je využití mikroventilátor (viz Obr. 7.6). Toto řešení není ideální z toho důvodu, že nejsme schopni přesně určit množství a rychlost proudícího vzduchu. Pro účely navrženého přístroje je nepřesnost měření způsobená nerovnoměrným prouděním plynu nepodstatná. Navíc jsou mikrovětráky poměrně levné (ceny se pohybují okolo 500 Kč). Proto jsme zvolili tuto variantu.

Větrák ovládáme pomocí spínacího obvodu s N-kanálovým MOSFETem. Kvůli úspoře energie pro spínání tohoto obvodu používáme PWM.



Obr. 7-6 Mikroventilátor [66]



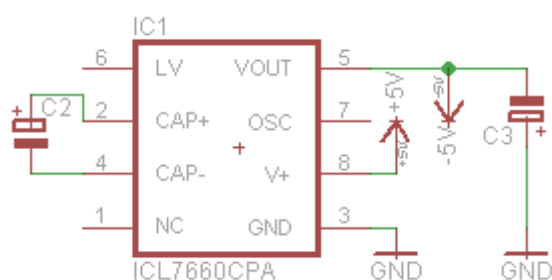
## 7.7 Detektor optického záření

Jako detektor IR záření jsme použili LMM-244 od firmy Infratec, a to díky zabudovanému zesilovači a teplotní kompenzaci, která je provedena paralelním zapojením pyroelektrického senzoru k senzoru měřicímu (viz Obr. 7-8). V Tab. 7-1 jsou uvedeny filtry použité na vstupu detektoru pro jednotlivé kanály. Tím jsou také vymezeny plyny, které lze detekovat.

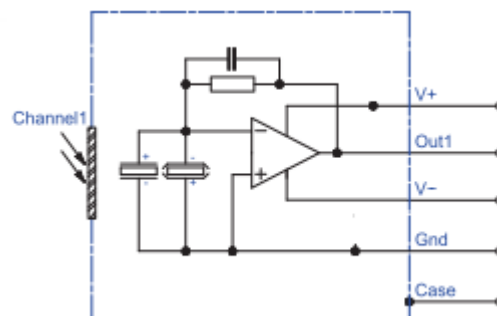
Kanál	CWL/HBPW	Plyn
CH - 1	3.95 $\mu\text{m}$ / 90 nm	Reference
CH - 2	3.40 $\mu\text{m}$ / 120 nm	$\text{C}_x\text{H}_y$
CH - 3	4.26 $\mu\text{m}$ / 180 nm	$\text{CO}_2$
CH - 4	4.66 $\mu\text{m}$ / 180 nm	CO

Tab. 7-1 Filtry použité v detektoru LMM-244

Pro napájení integrovaného zesilovače signálu, je potřeba symetrické napájecí napětí, které jsme získali pomocí nábojové pumpy ICL7660 (zapojení na Obr. 7-7). Na vstup je přivedeno napájecí napětí +5V a na výstupu je napájení invertované na -5V.

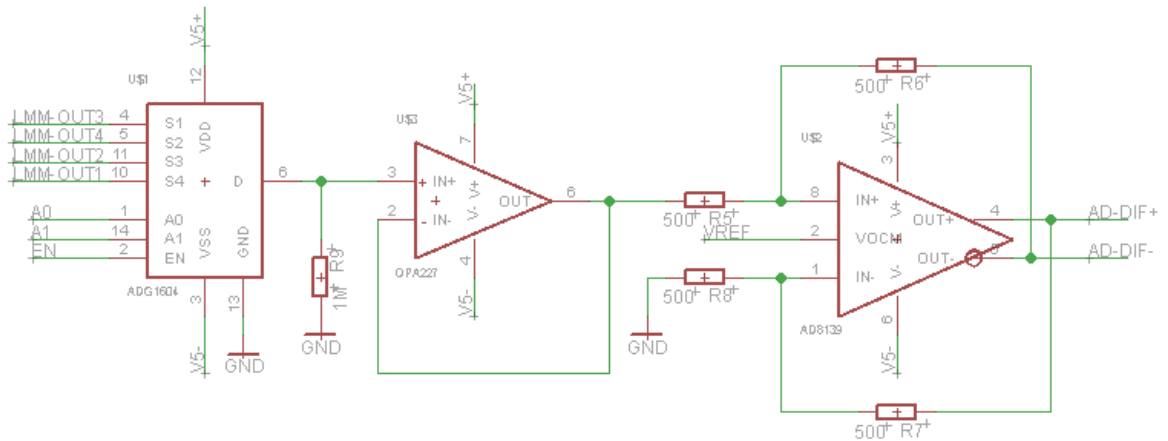


Obr. 7-7 Obvod pro invertování napájecího napětí



Obr. 7-8 Zapojení jednoho ze čtyř kanálů senzoru LMM-244 [42]

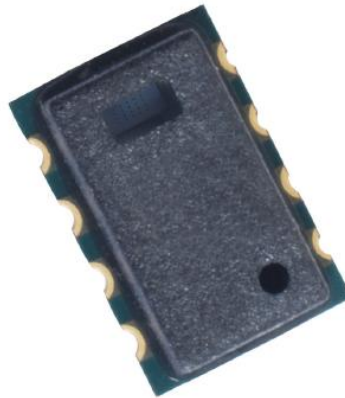
Všechny čtyři kanály jsou ze senzoru připojeny na multiplexor, z kterého vybíráme signál měřeného kanálu. Za multiplexorem je zapojen napěťový sledovač spolu s obvodem pro posunutí stejnosměrné složky (viz Obr. 7-9). Tento obvod je nezbytný, jelikož na pin mbedu nemůžeme připojit záporné napětí (pyrosenzor generuje napětí jak kladné, tak záporné). Zesílený a posunutý signál poté vzorkujeme (frekvencí 2 kHz) a digitalizujeme pomocí integrovaného ADC. Naměřená data pak průměrujeme kvůli minimalizaci šumu. Z naměřených a kalibračních dat se poté určí výsledná koncentrace plynu.



Obr. 7-9 Obvod pro výběr a posunutí stejnosměrné složky měřeného signálu

## 7.8 Senzor teploty a vlhkosti

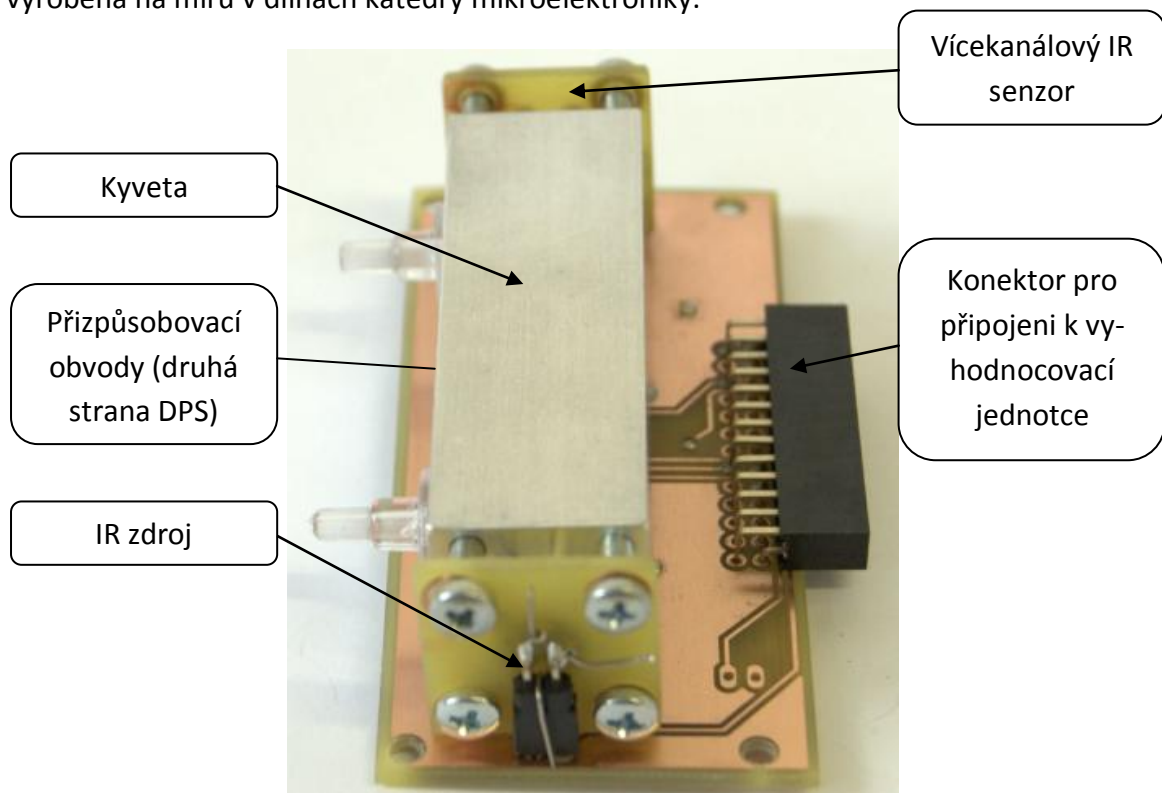
Jako detektor teploty a vlhkosti jsem zvolil senzor ChipCap 2 od firmy GE - Obr. 7-10 [67]. Komunikace s tímto senzorem probíhá buď digitálně nebo analogově. My jsme vybrali digitální komunikaci prostřednictvím sběrnice I<sup>2</sup>C, což nám značně zjednoduší přístup k naměřeným datům. Data se odesílají ve formě bajtů. Každé měřené veličině přísluší 14 bitů z odeslané zprávy (celkem 5 bajtů 1 pro navázání komunikace se senzorem zbylé 4 bajty jsou vyhrazeny pro naměřená data). Zařízení je napájeno stejnosměrně 3,3 V a proud se pohybuje maximálně v jednotkách mA.



Obr. 7-10 Senzor teploty a vlhkosti GE [67]

## 7.9 Kyveta

Kyvetu jsme zvolili z monolitického kusu hliníku o délce 6 cm (viz Obr. 7-10). Kyveta byla vyrobena na míru v dílnách katedry mikroelektroniky.

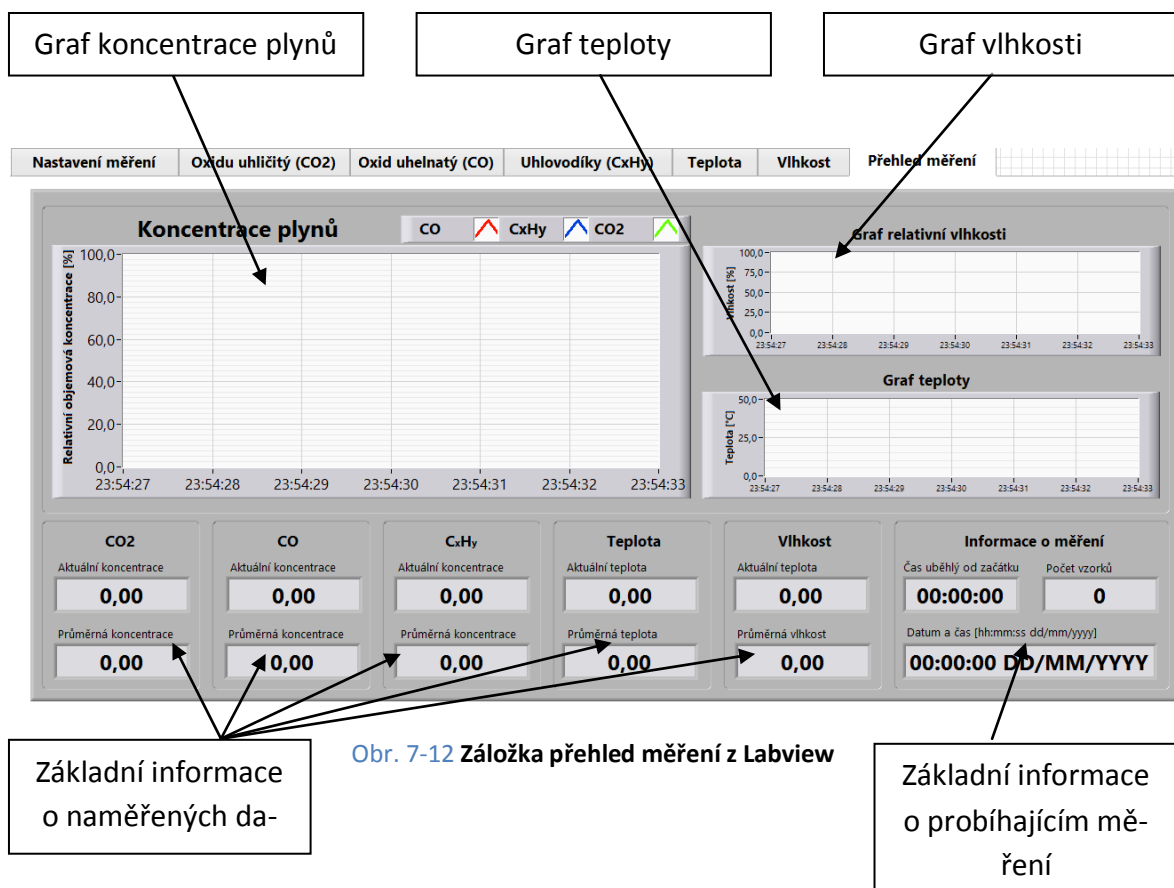


Obr. 7-11 Plynová kyveta

## 7.10 Program v LABVIEW

Jelikož je v dnešní době nutné, aby zařízení mohla komunikovat a ukládat data na PC, rozhodli jsme se naprogramovat uživatelské rozhraní v programu Labview pro možnost zpracování naměřených dat v počítači.

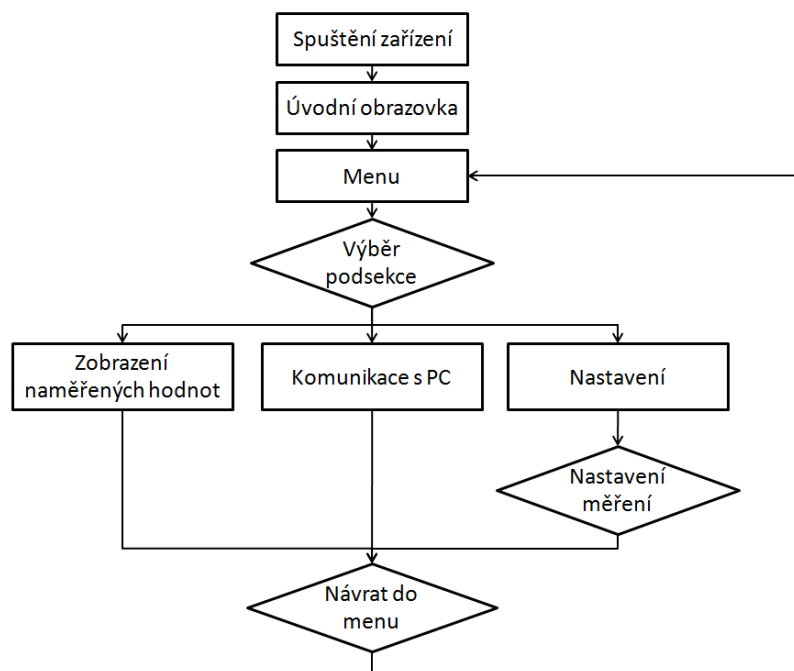
Program je rozdělen do 7 sekcí. V první sekci se nastavuje komunikace s detektorem a ukládání naměřených dat. Po správném nastavení přístupových portů je možné měření spustit. Naměřená data jsou poté zpracovávána a zpřístupněna v 5 sekcích, kde je možné podrobně se podívat na každou měřenou veličinu (průměrnou, maximální, minimální a aktuální hodnotu měřené veličiny, počet naměřených vzorků a dobu trvání měření a grafické zpracování naměřené hodnoty v závislosti na čase). V poslední sedmé sekci se nacházejí souhrnné informace o průběhu měření a nejdůležitější naměřená data. Ukázka poslední sekce je na Obr. 7-12.



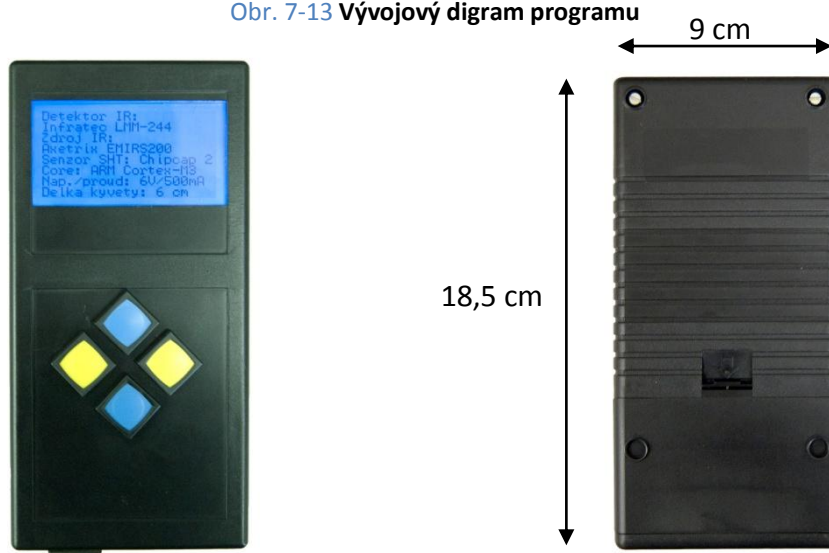
Obr. 7-12 Záložka přehled měření z Labview

## 7.11 Ovládání

Zařízení má 5 ovládacích tlačítek. Jedno tlačítko slouží k vypnutí a zapnutí přístroje. Po zapnutí se zobrazí úvodní obrazovka a poté menu, ze kterého je možné vybrat příslušnou podsekcí (zobrazení naměřených hodnot, komunikace s Labview, nastavení data či času, vzorkovací frekvence či ukládání dat). K průchodu hlavní nabídkou slouží zbylá čtyři tlačítka (viz Obr. 7-14). Tlačítka lze formálně označit jako: zpět, posun nahoru, posun dolů a potvrzení výběru (ok). Vývojový diagram řídicího programu je na Obr. 7-13.



Obr. 7-13 Vývojový digram programu

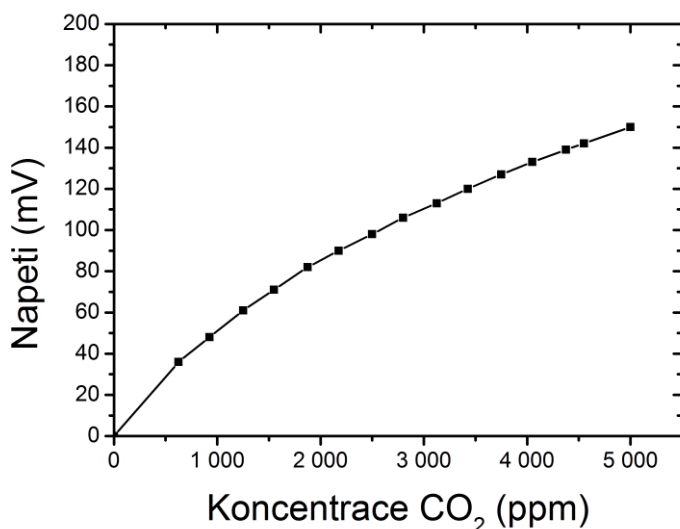


Obr. 7-14 Ovládací panel přístroje

Obr. 7-15 Zadní panel přístroje

## 7.12 Ověřovací měření - kalibrace

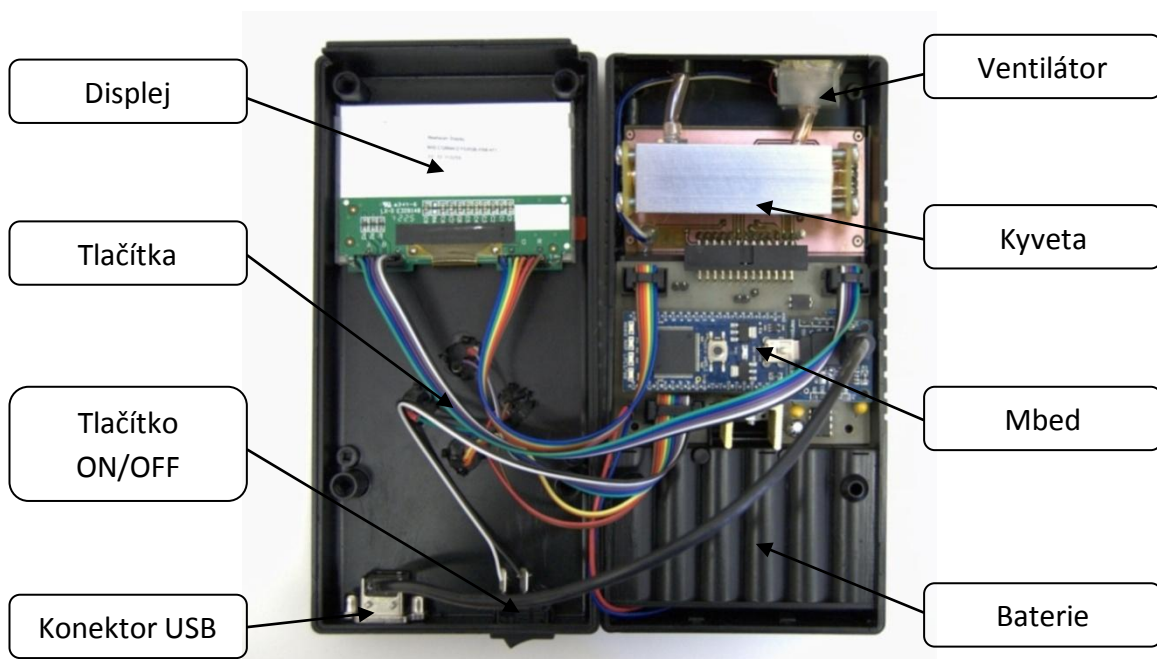
Kalibraci přístroje jsme provedli před sestavením přístroje na laboratorní aparatuře, na které je možné přesně nastavit koncentraci plynů. Přístroj jsme kalibrovali pouze pro CO<sub>2</sub>, protože jsme neměli přístup k ostatním plynům. Koncentraci jsme měnili od 0 ppm do 5000 ppm a výsledky vynesly do grafu (Obr. 7-16). Na ose x je vynesena koncentrace CO<sub>2</sub> a na ose y je vynesena rozdíl napětí při nulové a zvolené koncentraci.



Obr. 7-16 Kalibrační křivka detektoru plynů

## 7.13 Přenosný detektor plynů

Realizované zařízení pro detekci plynů je na Obr. 7-17.



Obr. 7-17 Přenosné zařízení na detekci plynů

## 7.14 Návrh dalšího postupu

Jelikož se jedná pouze o prototyp zařízení, je možné zařízení vylepšit v mnoha směrech. Uvedme pár příkladů:

- ukládání dat na SD kartu
- místo platformy mbed použít pouze procesor Cortex-M3
- použití barevného displeje s větším rozlišením
- použít nabíjecí články spolu s obvodem pro jejich napájení
- zmenšit pouzdro celého detektoru
- místo ventilátoru použít mikropumpu
- provést kalibraci pro všechny plyny
- použití LVF spolu s maticí IR senzorů pro detekci více druhů plynů
- pro výrobu použít pouze SMD součástky
- porovnání s komerčně dostupným detektorem

## 8 Závěr

V této práci byly podrobně probrány všechny části měřicího řetězce pro detekci plynů. Každá část byla teoreticky rozebrána a na základě těchto znalostí bylo vybráno vhodné řešení: součástky a postupy pro výrobu přenosného multikanálového detektoru plynů.

Navržené zařízení bylo vyrobeno a bylo provedeno měření pro kalibraci na CO<sub>2</sub>, které bylo realizováno na aparatuře určené k charakterizaci senzorů plynu na katedře mikroelektroniky FEL - ČVUT. Realizovaný detektor byl doplněn o aplikaci v prostředí Labview, které dovoluje přehlednější sběr a zpracování kalibračních dat.

Detektor je hardwarově i softwarově připraven na kalibraci pro další plyny a těkavé látky. Dalším krokem v jeho vývoji by jistě měla být implementace vylepšení shrnutých v kapitole 7.14 Návrh dalšího postupu.



## 9 Použitá literatura

- [1] *SURA | Technology Commercialization | Terahertz* [online]. [vid. 21. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.sura.org/commercialization/terahertz.html>
- [2] *Elektromagnetické záření a jeho energie* [online]. [vid. 18. březen 2015]. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/tabulky/tb\\_spektrum.php](http://www.aldebaran.cz/tabulky/tb_spektrum.php)
- [3] WAGNER, Vladimír. *Základy jaderné spektroskopie* [online]. [vid. 18. březen 2015]. Dostupné z: <http://hp.ujf.cas.cz/~wagner/prednasky/spektroskopie/osnova.html>
- [4] VACÍK, Jiří. *Obecná chemie*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1986.
- [5] JANÁČ, Jiří. *Infračervená provozní analýza plynů*. B.m.: Běchovice u Prahy : Ústav pro výzkum a využití paliv, 1971.
- [6] BRITAIN, Edward Frederick Hugh, William Owen GEORGE a Clifford Henry James WELLS. *Introduction to Molecular Spectroscopy: Theory and Experiment*. London: Academic press, 1970. ISBN 0121350509.
- [7] ATKINS, Peter a Julio de PAULA. *Physical chemistry*. 8. vyd. B.m.: Oxford University Press, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.
- [8] WLODARCZAK, Georges. *Microwave spectroscopy and applications* [online]. [vid. 18. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.chem.uni-wuppertal.de/quasaar/hansur-lesse/files/Wlodarczak1.pdf>
- [9] *Vibronic spectroscopy*. *Wikipedia: The Free Encyclopedia* [online]. [vid. 1. březen 2015]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Vibronic\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Vibronic_spectroscopy)
- [10] *Emission Levels and Spectra* [online]. [vid. 16. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.barrettbellamyclimate.com/page60.htm>
- [11] BŘEŇ, David. Molekuly v subatomárních částicích. *Aldebaran bulletin* [online]. 2015, roč. 13, č. 17. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2015\\_17\\_dav.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2015_17_dav.php)
- [12] SCHOLTZ, Vladimír. Nízkoteplotná plazma III – základná diagnostika, spektroskopia. *Aldebaran bulletin* [online]. 2012, roč. 10, č. 33. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012\\_33\\_vla.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2012_33_vla.php)
- [13] *The origin of infrared radiation* [online]. [vid. 18. březen 2015]. Dostupné z: [http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/infrared\\_astronomy/ch03s02.html](http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/infrared_astronomy/ch03s02.html)

- [14] PEERAN, Mehboob. *Comparison of Raman and IR Spectroscopy* [online]. [vid. 29. března 2015]. Dostupné z: <http://www.chemvista.org/ramanIR4.html>
- [15] *Ahura FirstDefender* [online]. [vid. 29. března 2015]. Dostupné z: [http://www.asdwire.com/press-release-7592/ahura\\_firstdefender\(tm\)\\_handheld\\_chemical\\_id\\_system\\_now\\_listed\\_on\\_the\\_responder\\_knowledge\\_base.htm](http://www.asdwire.com/press-release-7592/ahura_firstdefender(tm)_handheld_chemical_id_system_now_listed_on_the_responder_knowledge_base.htm)
- [16] *Spektroskopické metody* [online]. [vid. 29. března 2015]. Dostupné z: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden\\_I\\_7.xhtml](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_I_7.xhtml)
- [17] Absorbance. *WikiSkripta* [online]. [vid. 14. března 2015]. Dostupné z: <http://www.wikiskripta.eu/index.php/Absorbance>
- [18] KOSEK, František, Zdeněk HORÁK a František KRUPKA. *Fyzika: Příručka pro vysoké školy technického směru. Svazek 2.* 2. vyd. Praha: SNTL, 1976.
- [19] Planckova konstanta. *Aldebaran* [online]. [vid. 16. března 2015]. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/lab/planck/2\\_cteni\\_2.php](http://www.aldebaran.cz/lab/planck/2_cteni_2.php)
- [20] BENTLAGE, Michael. *Sources of Infrared radiation* [online]. 2008 [vid. 18. března 2015]. Dostupné z: [https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/IR\\_radiation\\_sources\\_MichaelBentlage\\_.pdf](https://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/juestel/juestel/IR_radiation_sources_MichaelBentlage_.pdf)
- [21] Perkin elmer IRL 715. *TME* [online]. [vid. 18. března 2015]. Dostupné z: <http://www.tme.eu/cz/details/irl715/opticka-cidla-pro-plosne-spoje/perkin-elmer/irl-715/#>
- [22] *IRL 715* [online]. [vid. 18. března 2015]. Dostupné z: <https://ec.setron.de/products/92855-95382114.aspx>
- [23] *Axetris - Infrared Sources - TO39 with Reflector4 - Axetris* [online]. [vid. 18. března 2015]. Dostupné z: <http://www.leister.com/en-fr/axetris/irs/products/emirs200/to39-with-reflector4>
- [24] VOBECKÝ, Jan a Vít ZÁHLAVA. *Elektronika*. 3. vyd. Praha: Grada Publishing a.s., 2005. ISBN 80-247-1241-5.
- [25] *THE LED* [online]. [vid. 19. března 2015]. Dostupné z: [http://www.sakma.com/index.php?page=el-led&hl=en\\_EN](http://www.sakma.com/index.php?page=el-led&hl=en_EN)
- [26] *LED Microsensor NT* [online]. [vid. 3. března 2015]. Dostupné z: <http://lmsnt.com/>

- 
- [27] LUKÁŠ, Michal. Laserové diody. *elektrorevue* [online]. 2001, č. 34. Dostupné z: <http://www.elektrorevue.cz/clanky/01034/index.html>
- [28] *Visible laser diode* [online]. [vid. 31. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.directindustry.com/prod/sony-semiconductors/visible-laser-diode-measurement-power-29226-225669.html#1336992373850>
- [29] *CW Laser diode* [online]. [vid. 31. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.hamamatsu.com/jp/en/product/category/1001/1003/L9418-42/index.html#1336992373850>
- [30] HUSÁK, Miroslav. *Mikrosenzory a mikroaktuátory*. 1. vyd. Praha: Academia, 2008. ISBN 80-200-1478-8.
- [31] RIPKA, Pavel, Stanislav ĎAĎO, Marcel KREIDL a Jiří NOVÁK. *Senzory a převodníky*. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2005.
- [32] TPS-4335. *TME* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.tme.eu/cz/Document/6712da837cfc12bcf54f3b3d165a1582/tps4339.pdf>
- [33] VOJÁČEK, Antonín. *Přehled principů el. měření teploty* [online]. 2014 [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://automatizace.hw.cz/rehled-principu-el-mereni-teploty-2-dil-bezdotykove>
- [34] *SCUBA-2* [online]. [vid. 17. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.eaobservatory.org/jcmt/instrumentation/continuum/scuba-2/>
- [35] ŽÁČEK, Martin. LABOCA otevírá nové okno do vesmíru. *Aldebaran bulletin* [online]. 2008, roč. 6, č. 50. Dostupné z: [http://www.aldebaran.cz/bulletin/2008\\_50\\_lab.php](http://www.aldebaran.cz/bulletin/2008_50_lab.php)
- [36] *Technical description of LABOCA* [online]. [vid. 23. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.apex-telescope.org/bolometer/laboca/technical/>
- [37] *Characteristics and use of infrared detectors* [online]. [vid. 14. březen 2015]. Dostupné z: [http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/infrared\\_techinfo\\_e.pdf](http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/infrared_techinfo_e.pdf)
- [38] Choosing and Using Pyroelectric Detectors. *Eltec Instruments* [online]. [vid. 14. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.eltecinstruments.com/PDF/Dn/ELTECdata101.pdf>

- [39] *Infratec - time response* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: [http://www.infratec.de/fileadmin/downloads/pdf/TechPaper\\_\\_Fast\\_Response\\_Dualcolor\\_Detector\\_extern.pdf](http://www.infratec.de/fileadmin/downloads/pdf/TechPaper__Fast_Response_Dualcolor_Detector_extern.pdf)
- [40] INSTRUMENTS, Eltec. *Introduction to Infrared Pyroelectric Detectors* [online]. [vid. 1. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.eltecinstruments.com/PDF/Dn/ELTECdata100.pdf>
- [41] HYSENI, GENC, NEBI CAKA a KUJTIM HYSENI. *Infrared Thermal Detectors Parameters: Semiconductor Bolometers Versus Pyroelectrics* [online]. nedatováno. Dostupné z: <http://www.wseas.us/e-library/transactions/circuits/2010/42-545.pdf>
- [42] *LMM-244* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.infratec.de/fileadmin/media/Sensorik/pdf/LMM-244.pdf>
- [43] *InfraTec* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.infratec-infrared.com/>
- [44] ENCYKLOPEDIIE FYZIKY. *Fotonásobič* [online]. [vid. 31. březen 2015]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/747-fotonasobic>
- [45] *Exam-style Questions: Quantum Physics* [online]. [vid. 31. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.s-cool.co.uk/a-level/physics/quantum-physics/test-it/exam-style-questions>
- [46] *Kráčající mobilný robot* [online]. [vid. 14. březen 2015]. Dostupné z: [http://ap.urpi.fei.stuba.sk/sensorwiki/index.php/Kr%C3%A1%C4%8Daj%C3%BAci\\_mobiln%C3%BD\\_robot](http://ap.urpi.fei.stuba.sk/sensorwiki/index.php/Kr%C3%A1%C4%8Daj%C3%BAci_mobiln%C3%BD_robot)
- [47] *Optická cesta* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: [http://www.licor.com/env/products/gas\\_analysis/LI-820/features.html](http://www.licor.com/env/products/gas_analysis/LI-820/features.html)
- [48] IR Filters and Windows. *Infratec* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.infratec.eu/fileadmin/media/Sensorik/pdf/IRFilter-Description.pdf>
- [49] Typical Filter Plots. *Infratec* [online]. [vid. 19. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.infratec.eu/fileadmin/media/Sensorik/pdf/IRFilter-Typical-Plots.pdf>
- [50] PÁSZTOR, Ján a Karel ŠEC. *FTIR analýza plynných vzorků, vzorkovací schémata* [online]. [vid. 17. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/userfiles/file/ruzne/FTIRgas.pdf>
- [51] YOO, K P, H P HONG, M J LEE, S J MIN, C W PARK, W S CHOI a N K MIN. *Fabrication, characterization and application of a microelectromechanical system (MEMS)*

- thermopile for non-dispersive infrared gas sensors. *Measurement Science and Technology* [online]. 2011, roč. 22, č. 11. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/0957-0233/22/11/115206>
- [52] *Skleněná kyveta* [online]. [vid. 18. březen 2015]. Dostupné z: [http://iss-store.co.uk/catalog/popup\\_image/pID/25165](http://iss-store.co.uk/catalog/popup_image/pID/25165)
- [53] BURDOVÁ, Pavla. *FILTRY V OPTICE A OPTOMETRII* [online]. B.m., 2012. MASARYKOVA UNIVERZITA. Dostupné z: [http://is.muni.cz/th/358882/lf\\_b/BP\\_final\\_tisk.pdf](http://is.muni.cz/th/358882/lf_b/BP_final_tisk.pdf)
- [54] MCGOVERN, William R., Philip R. SWINEHARTA, Eric L. HOGUEA, David R. DAUGHTON a Jay V. DELOMBARD. Metal-mesh optical filter technology for mid-IR, far-IR, and submillimeter. *lakeshore* [online]. nedatováno. Dostupné z: <http://www.lakeshore.com/documents/metal-mesh-optical-filter-technology.pdf>
- [55] HODGKINSON, Jane, Smith RICHARD, Wah On HO, John R. SAFFELL a Ralph P. TATAMA. Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 $\mu$ m in a compact and optically efficient sensor. *Sensors and Actuators B: chemical* [online]. 2013, roč. 186, s. 580–588. Dostupné z: [https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/1826/8119/1/Non-dispersive\\_infrared%28NDIR%29%20measurement-2013.pdf](https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/1826/8119/1/Non-dispersive_infrared%28NDIR%29%20measurement-2013.pdf)
- [56] *Alphasense* [online]. [vid. 27. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.alphasense.com/index.php/products/ndir-air/>
- [57] *CO2meter* [online]. [vid. 29. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.co2meter.com/collections/co2-sensors>
- [58] *Mipex* [online]. [vid. 29. březen 2015]. Dostupné z: <http://www.mipex-tech.com/en/welcome.html>
- [59] Chillcard NG. *Edinburgh Sensors* [online]. [vid. 29. duben 2015]. Dostupné z: <http://www.edinburghsensors.com/sensors/OEM/chillcard-NG/>
- [60] *Mid-IR spectroscopy technique for oil, biodiesel, food and diabetes detection; Portable Spectrometer* [online]. 2013 [vid. 28. duben 2015]. Dostupné z: <http://alliedscientificpro.com/mid-ir-spectroscopy-technique-for-oil-food-and-diabetes-detection-portable-spectrometer/>
- [61] FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). *Perkin Elmer Life and Analytical Sciences* [online]. 2005 [vid. 26. duben 2015]. Dostupné z: [http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf)

- 
- [62] MEMs Thin Film Pyroelectric IR Sensors. *Pyreos* [online]. [vid. 27. duben 2015]. Dostupné z: [http://www.systems-eng.co.jp/dcms\\_media/other/pyreos\\_item01.pdf](http://www.systems-eng.co.jp/dcms_media/other/pyreos_item01.pdf)
- [63] *Linear Variable Bandpass Filters replace multiple dedicated filters* [online]. [vid. 27. duben 2015]. Dostupné z: [http://www.opli.net/opli\\_magazine/eo/2013/linear-variable-bandpass-filters-replace-multiple-dedicated-filters-eo-feb/](http://www.opli.net/opli_magazine/eo/2013/linear-variable-bandpass-filters-replace-multiple-dedicated-filters-eo-feb/)
- [64] *mbed NXP LPC1768 Getting Started* [online]. [vid. 8. květen 2015]. Dostupné z: <https://developer.mbed.org/handbook/mbed-NXP-LPC1768-Getting-Started>
- [65] *DS1307 64 x 8, Serial, I<sup>2</sup>C Real-Time Clock - Maxim* [online]. [vid. 9. květen 2015]. Dostupné z: <http://www.maximintegrated.com/en/products/digital/real-time-clocks/DS1307.html>
- [66] *SUNON - Cooling Fan* [online]. [vid. 18. květen 2015]. Dostupné z: <http://www.cooling-fan.com/>
- [67] *Chipcap 2* [online]. [vid. 21. květen 2015]. Dostupné z: <http://www.amphenol-sensors.com/en/component/edocman/341-telaire-chipcap-2-application-guide/download?Itemid=152>
- [68] *Spectral Calculator-Hi-resolution gas spectra* [online]. [vid. 17. květen 2015]. Dostupné z: [http://www.spectralcalc.com/spectral\\_browser/db\\_intensity.php](http://www.spectralcalc.com/spectral_browser/db_intensity.php)
- [69] *Diodes laser DFB & DFB-QCL* [online]. [vid. 17. květen 2015]. Dostupné z: [http://nano-giga.fr/ANGLAIS/gat\\_2.php?idgat2=102](http://nano-giga.fr/ANGLAIS/gat_2.php?idgat2=102)
- [70] HODGKINSON, Jane a Ralph P TATAM. Optical gas sensing: a review. *Measurement Science and Technology* [online]. 2012, roč. 24. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/24/1/012004

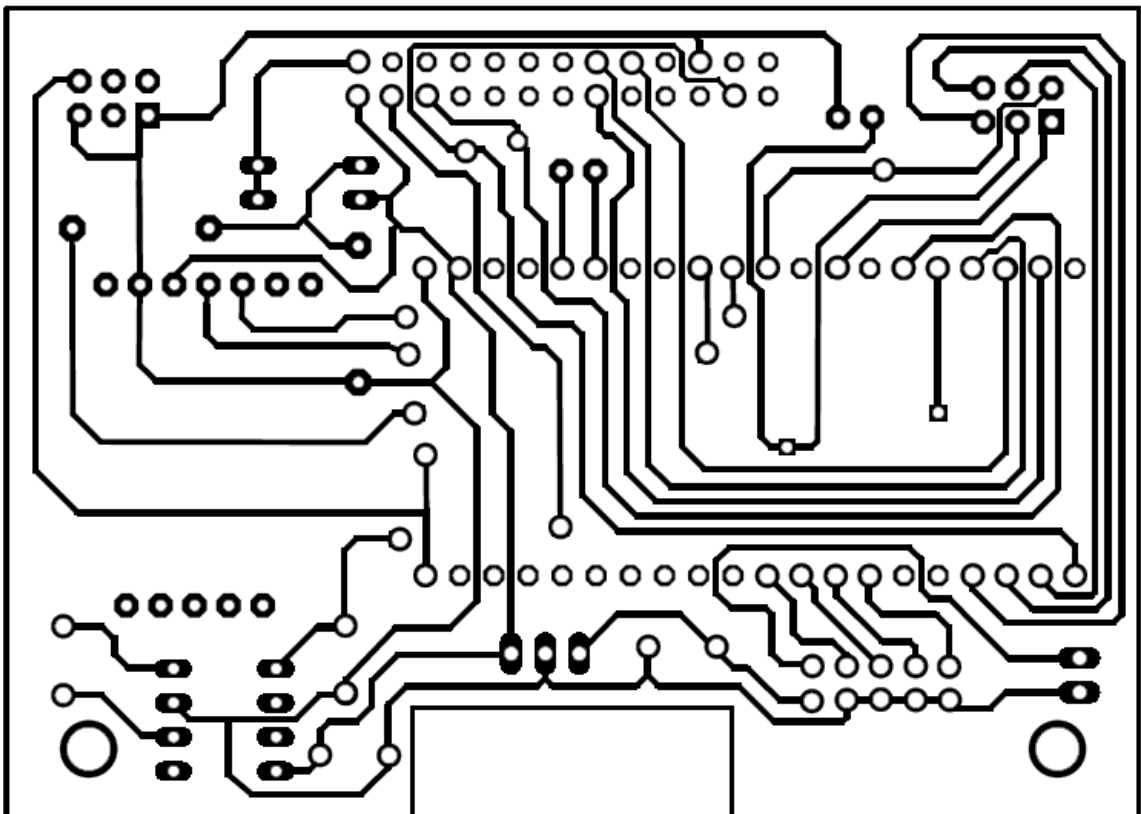
# 10 Přílohy

## 10.1 Příložené CD

Na kompaktním disku jsou uloženy:

- Bakalářská práce v elektronické podobě
- Program pro Labview
- Zdrojový kód pro mikrokontrolér
- Fotografie přístroje
- Návrh plošných spojů

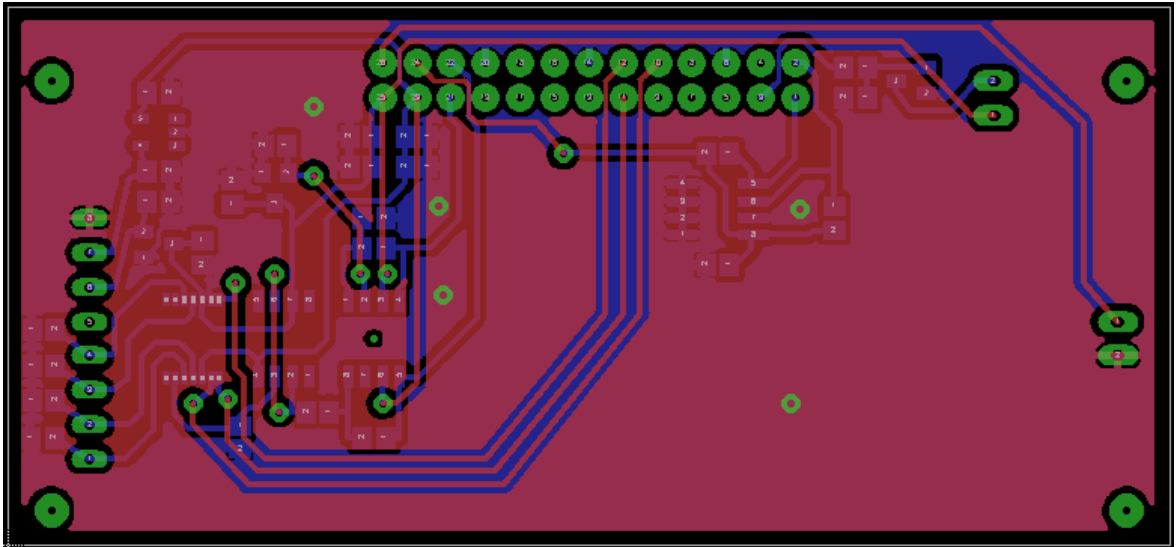
## 10.2 Plošné spoje



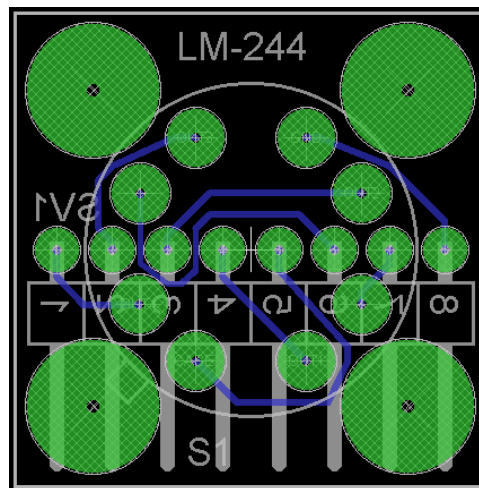
Obr. 10-1 Návrh plošného spoje



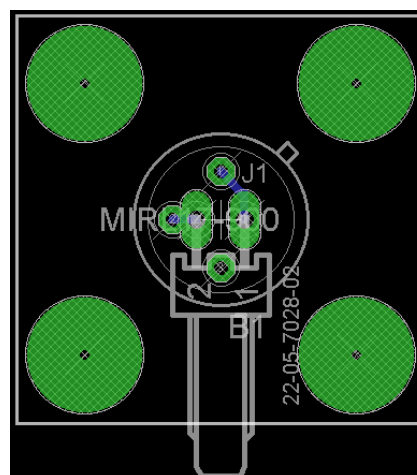




Obr. 10-3 Návrh plošného spoje kyvety



Obr. 10-4 Návrh plošného spoje LM?-244



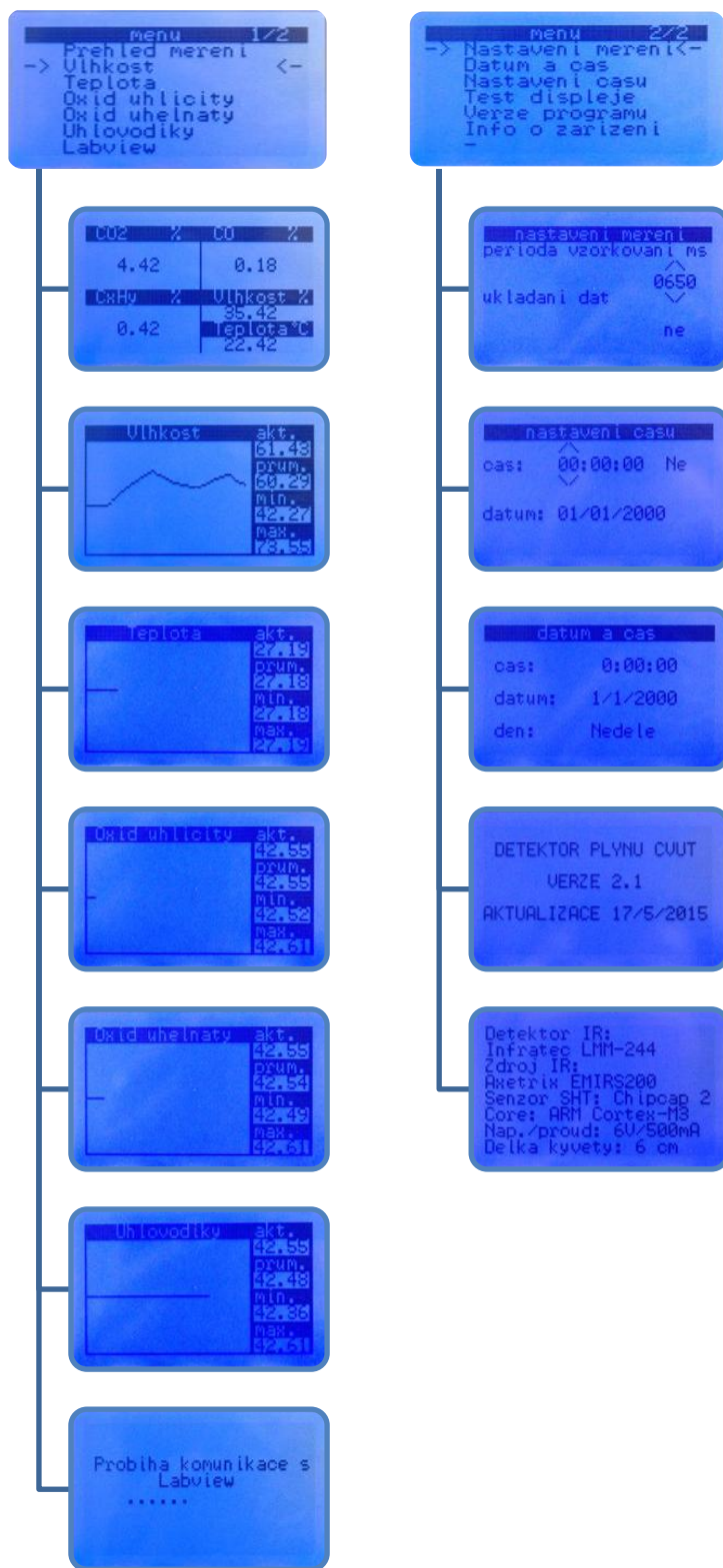
Obr. 10-5 Návrh plošného spoje IR zdroje

## 10.3 Seznam součástek

Součástka	Počet kusů	Cena v Kč
Kabel FBK10H 2m	1	24
Konektor MLW06G	2	19,6
L4940V05	1	31
Dutinová lišta BL820G	2	18
Konektor PFL06	2	44
MLW26A	1	9
Kondenzátor 22uF	1	0,6
Kondenzátor 0,1uF	1	0,6
Tlačítka SCHURTER	4	360
Kolébkový vypínač P-H8600VB01	1	20
Displej NHD-C12864A1Z-FS(RGB)-FBW-HT1	1	420
Detektor LMM-244	1	6048
Nábojová pumpa ICL7660	1	30
MOSFET IRFD9210 HEXDIP	1	13
mbed LPC1768	1	1296
RTC - DS1307	1	79
Články 1,5V	6	54
IR zdroj EMIRS200	1	1980
Větrák	1	676
Odpory	2	2
Kondenzátor - tantalový	2	4,8
Chipchop 2	1	297
Krabička - KM103	1	121
USB - B konektor	1	48
Materiál na výrobu kabelů	-	80
Fotocuprexit	1	70
Dutinková lišta AWRF36Z-6,9	1	76
Kabel USB, A-B mini, 5pinů	1	21
USB 2.0 A-B, 1.8 m	1	29
	<b>Celkem</b>	<b>11781</b>

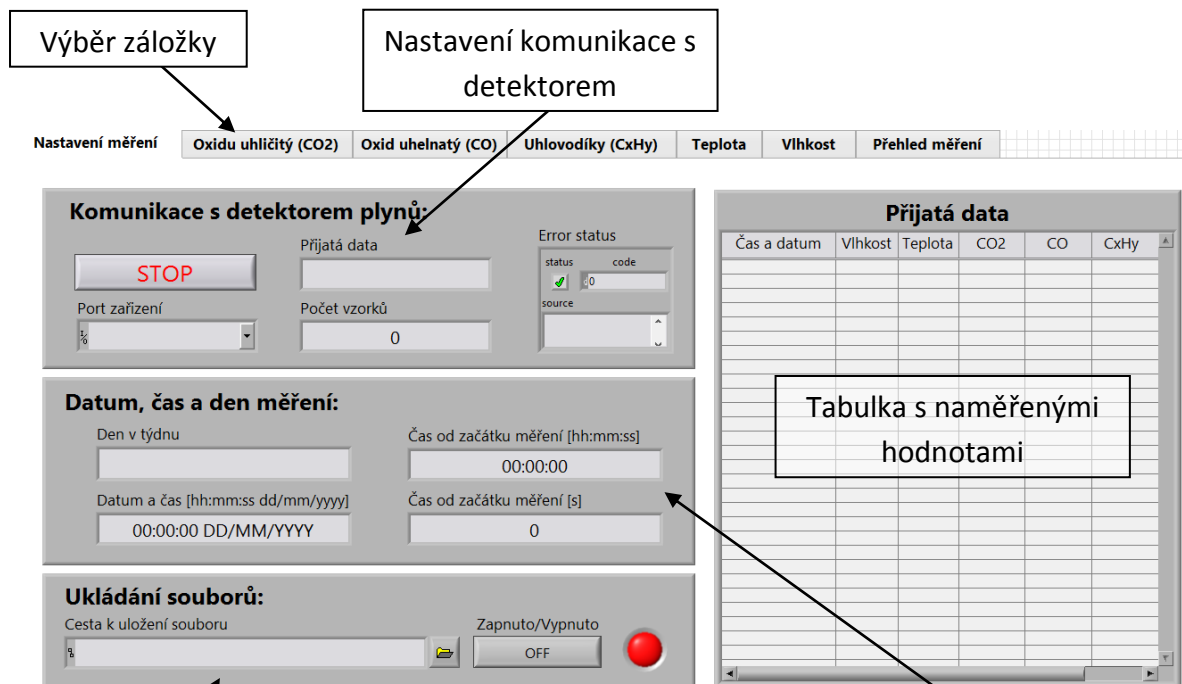
## 10.4 Fotografie uživatelského rozhraní

- Uživatelské rozhraní přenosného detektoru



Obr. 10-6 Schéma hlavní nabídky

• Uživatelské rozhraní v LABVIEW



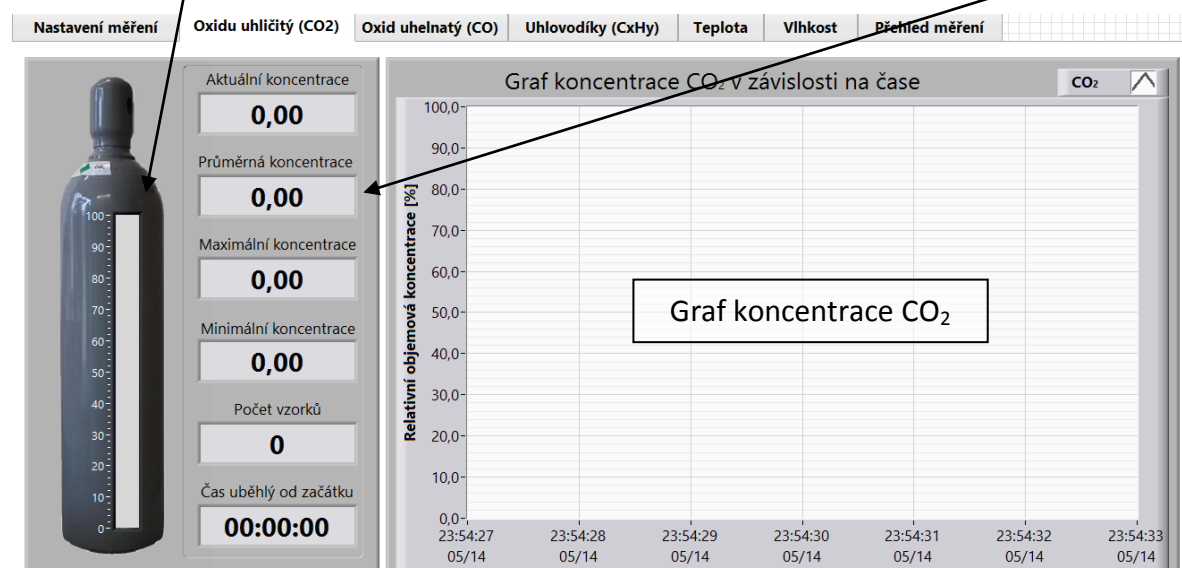
Nastavení ukládání souborů

Obr. 10-7 Záložka nastavení měření

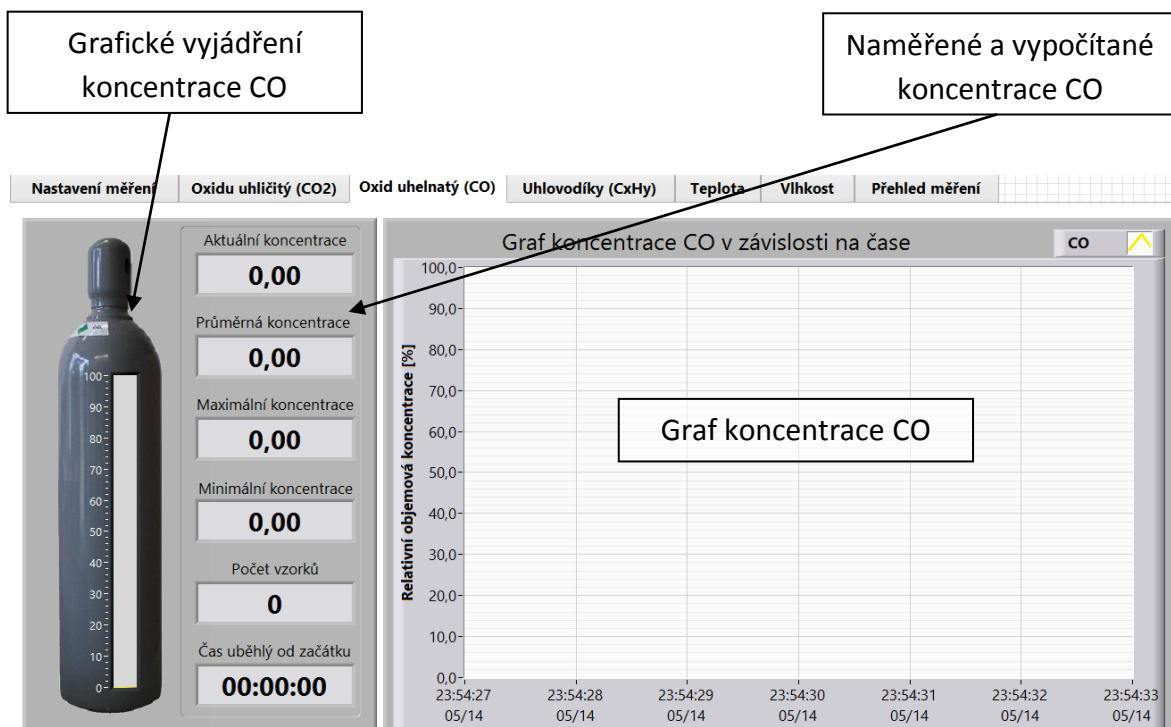
Datum čas a doba trvání měření

Grafické vyjádření koncentrace CO<sub>2</sub>

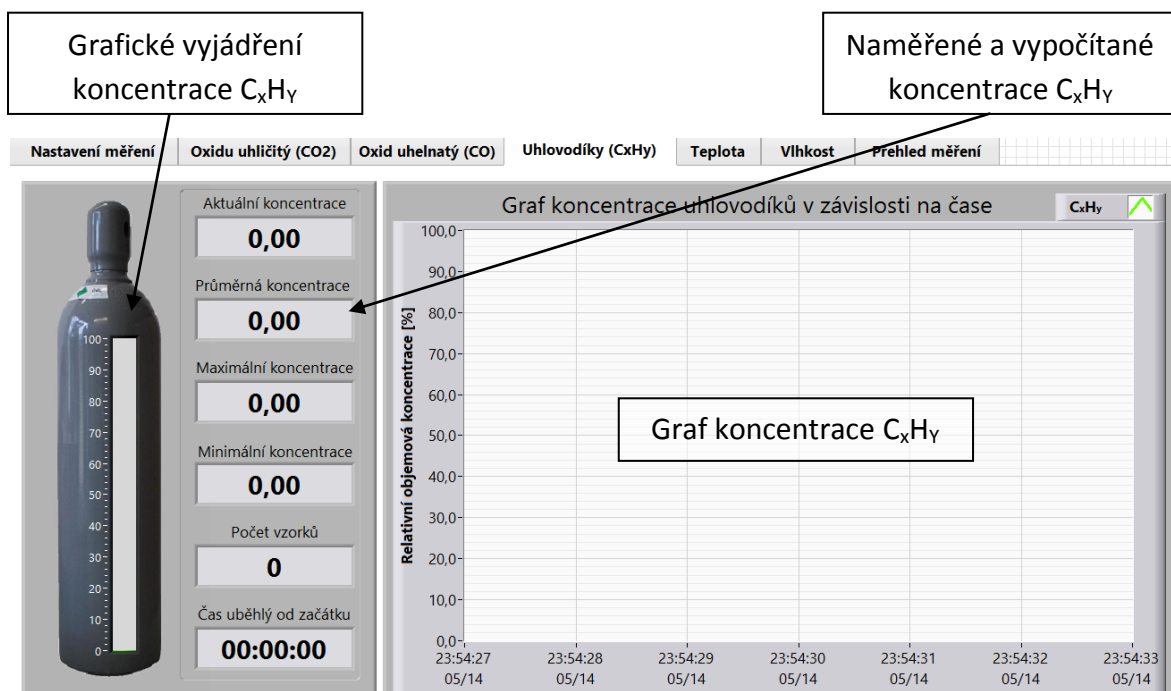
Naměřené a vypočítané koncentrace CO<sub>2</sub>



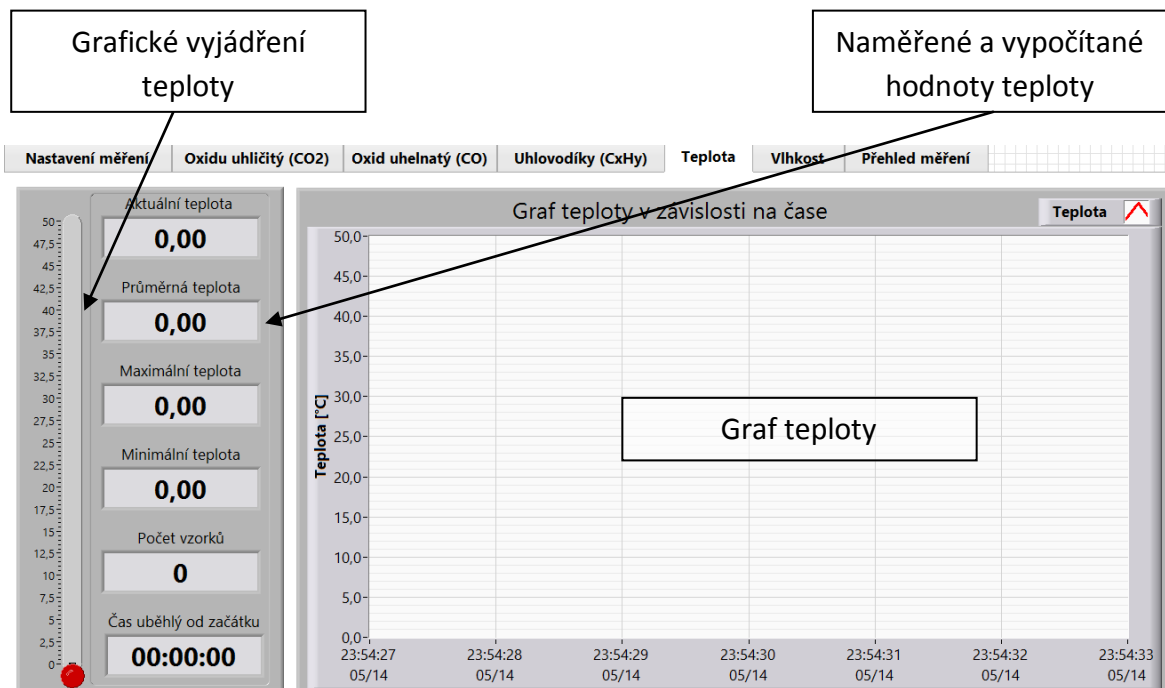
Obr. 10-8 Záložka oxidu uhličitého



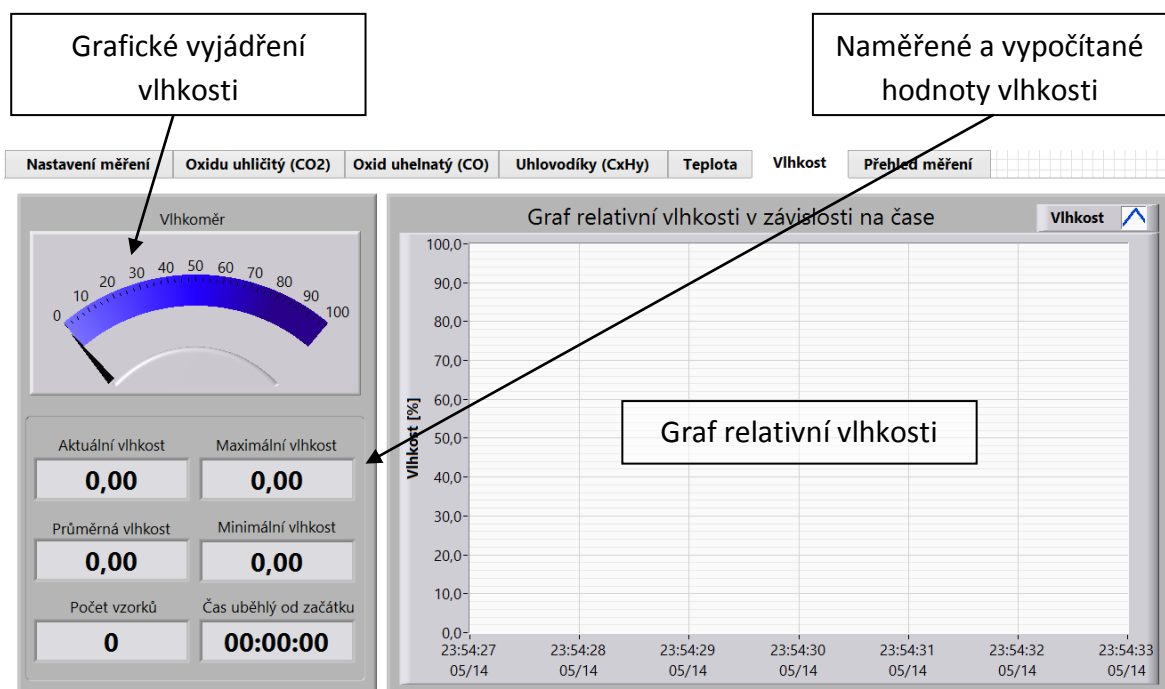
Obr. 10-9 Záložka oxidu uhelnatého



Obr. 10-10 Záložka uhlovodíků



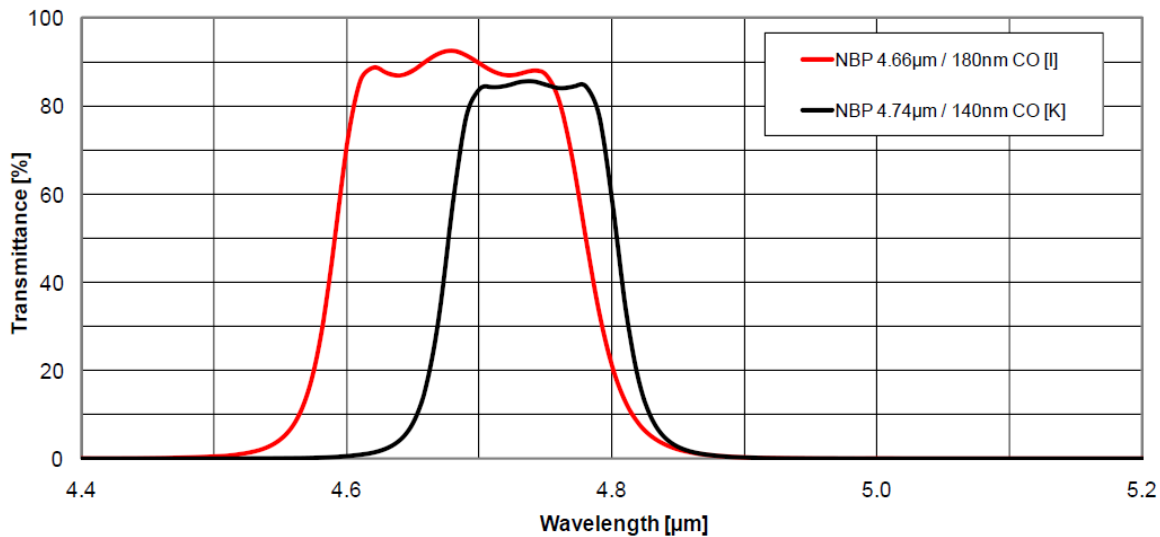
Obr. 10-11 Záložka teploty



Obr. 10-12 Záložka relativní vlhkosti

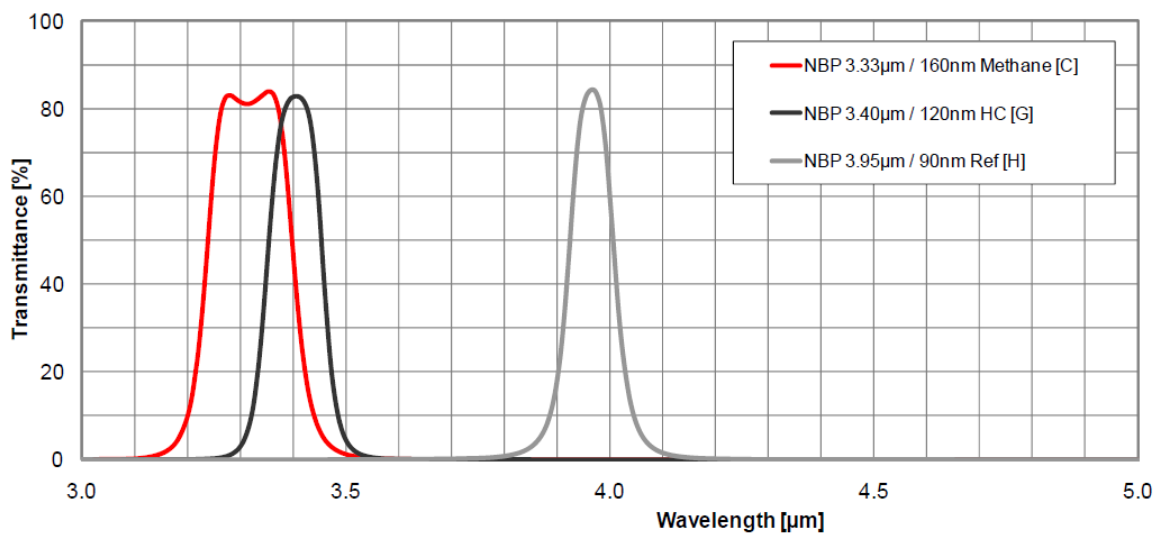
## 10.5 Spektrální charakteristiky filtrů použitých v LMM-244

### Band pass filter carbon monoxide



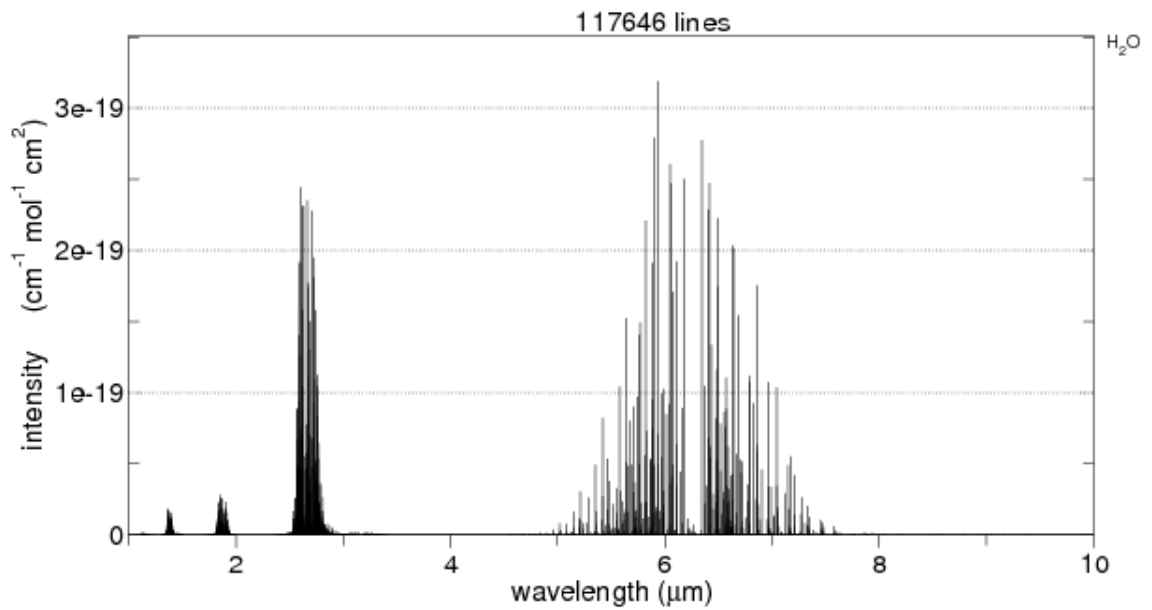
Obr. 10-13 Spektrální charakteristika filtrů pro CO [49]

### Band pass range (3.0 ... 4.0) μm

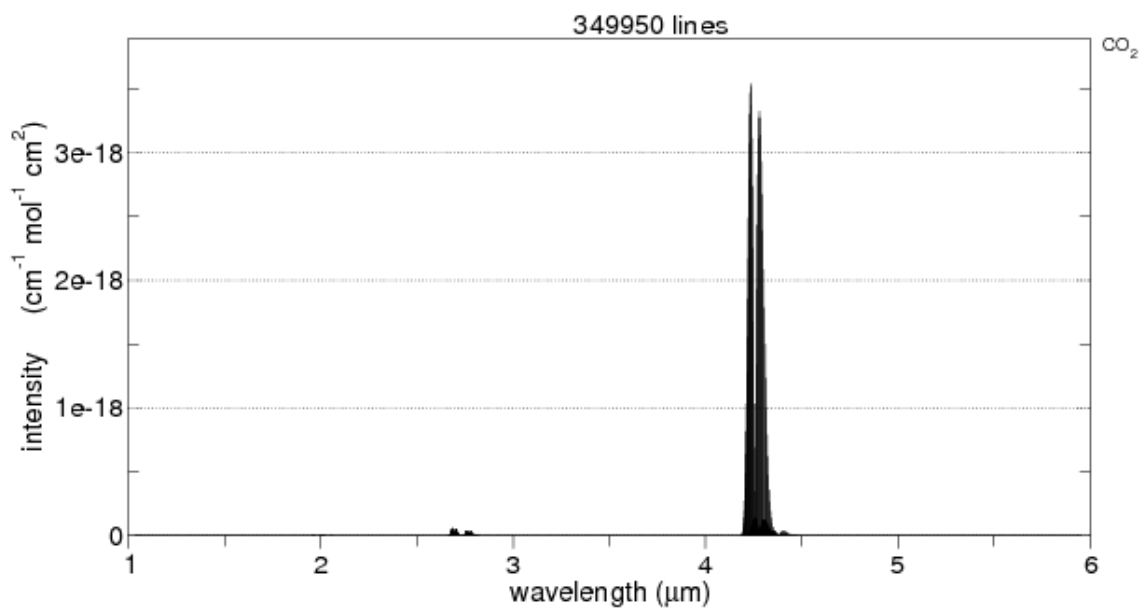


Obr. 10-14 Spektrální charakteristika filtru pro referenci, uhlovodíky a metan [49]

## 10.6 Spektra významných sloučenin

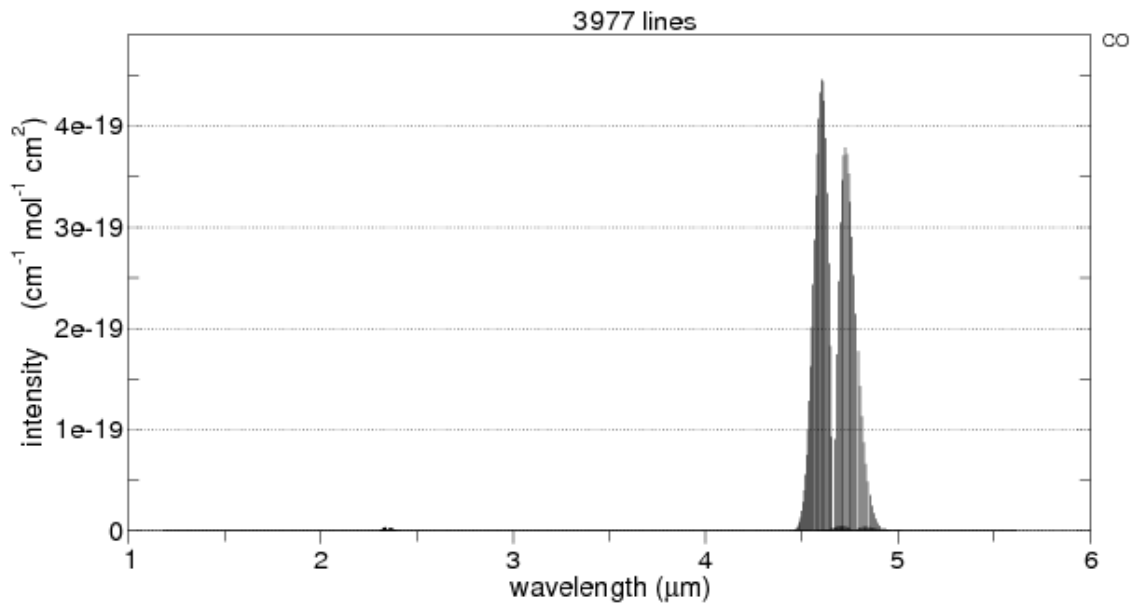


Obr. 10-15 Spektrum  $\text{H}_2\text{O}$  databáze HITRAN2012 [68]

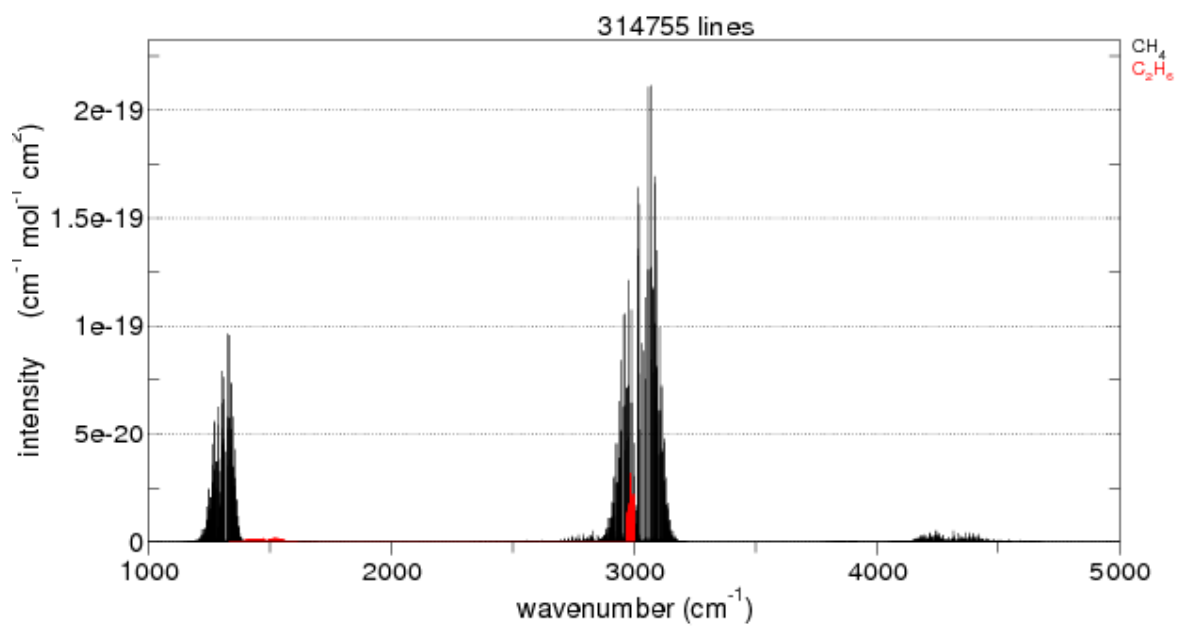


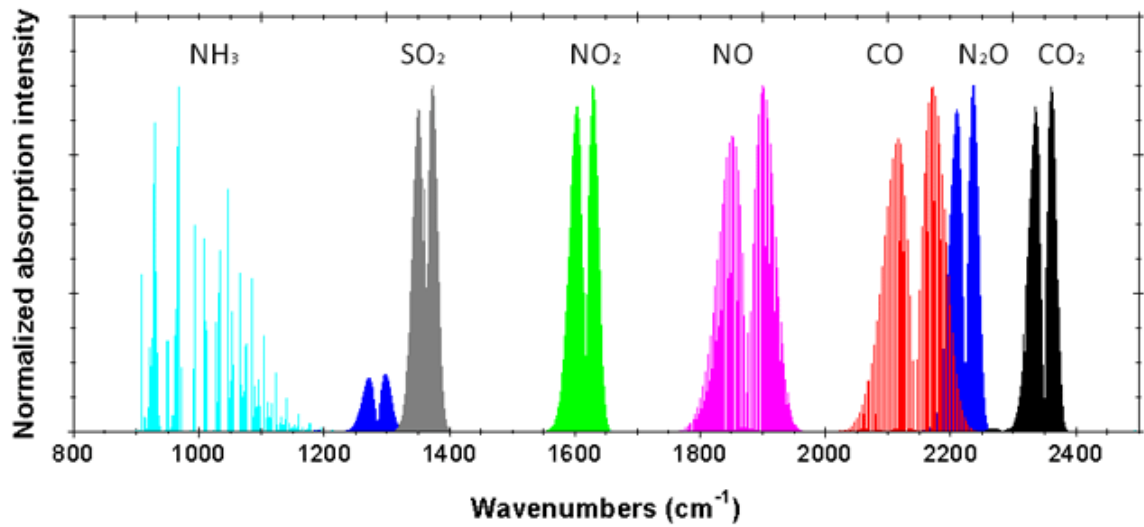
Obr. 10-16 Spektrum  $\text{CO}_2$  databáze HITRAN2012 [68]



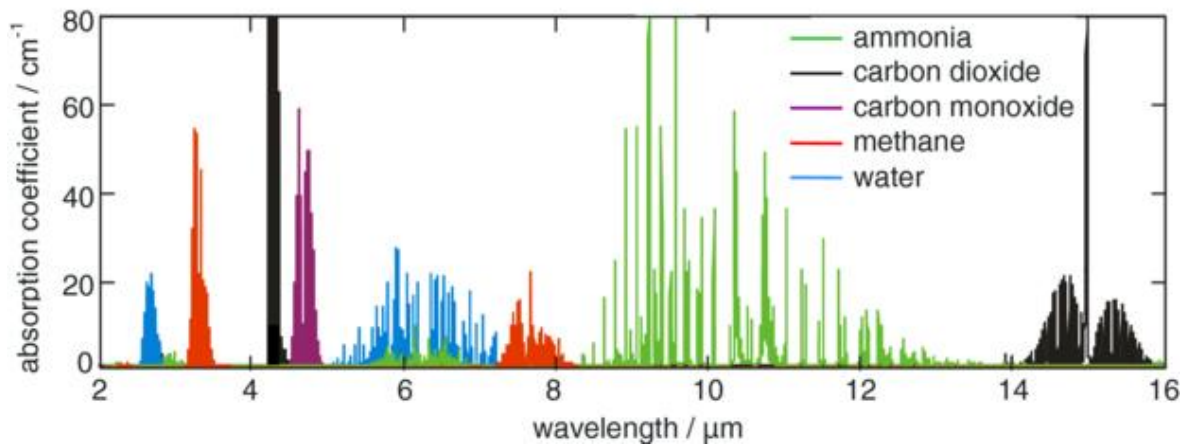


Obr. 10-17 Spektrum CO databáze HITRAN2012 [68]

Obr. 10-18 Spektrum CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> databáze HITRAN2012 [68]



Obr. 10-19 Normalizovaná spektra významných sloučenin [69]



Obr. 10-20 Spektra významných sloučenin [70]