

3

INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

Seznámení se s infračervenou spektrometrií a funkcí FTIR spektrometru. Měření základních optických vlastností materiálů – propustnosti, odrazivosti, pohltivosti. Identifikace měřených materiálů. Analýza spekter. Metoda stanovení emisivity v závislosti na vlnové délce a teplotě. Spektrální závislost intenzity vyzařování externích zdrojů záření v infračervené a viditelné oblasti spektra. Spektrální citlivost infračervených detektorů.

3.1 CÍL CVIČENÍ

- Seznámit se s FTIR spektrometrem a měřením vybraných optických vlastností materiálů v infračervené části spektra. Provést měření spektrální závislosti propustnosti.
- Stanovit pohltivost materiálů na vlnových délkách používaných infračervených laserů.
- Seznámit se s metodou měření emisivity pomocí infračervené spektrometrie. Změřit emisivitu v závislosti na vlnové délce a teplotě.
- Seznámit se s možnostmi měření intenzity vyzařování zdrojů viditelného a infračerveného záření. Změřit spektrální závislost zdrojů záření.
- Seznámit se s nejpoužívanějšími infračervenými detektory a určit jejich spektrální citlivost.

3.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

Spektrometrie je jedna z nejdůležitějších a nejznámějších technik zabývajících se měřením optických vlastností materiálů na různých vlnových délkách viditelného a neviditelného záření. Měřenými optickými vlastnostmi je především propustnost, absorpce, emise a odrazivost dopadajícího záření, měřenými materiály mohou být pevné látky (prášky, filmy, tablety), kapaliny i plyny.

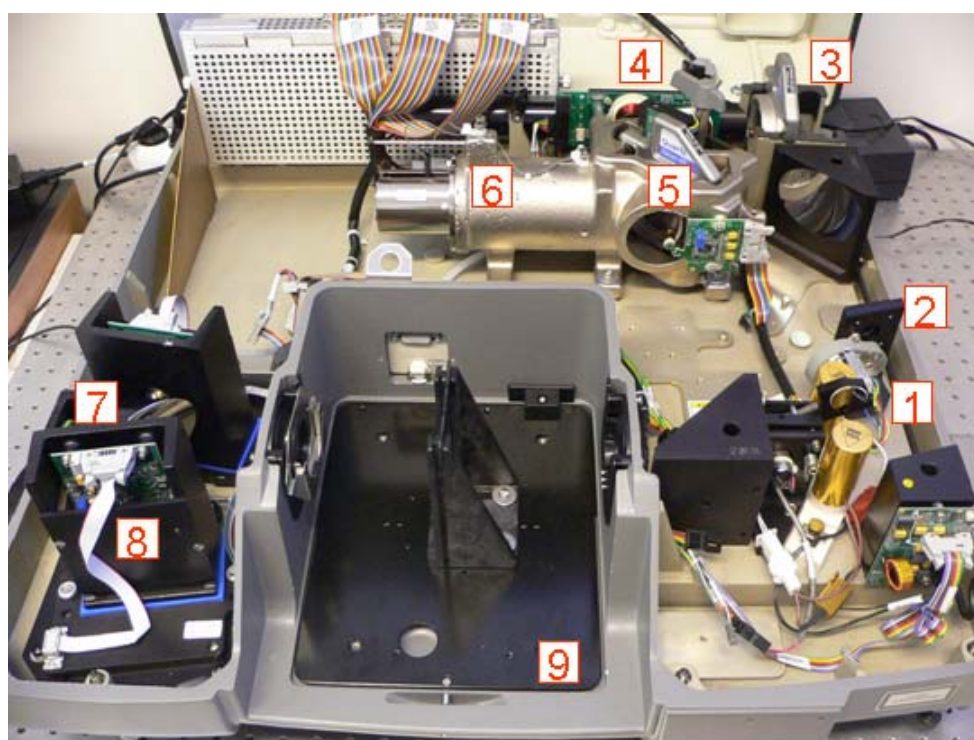
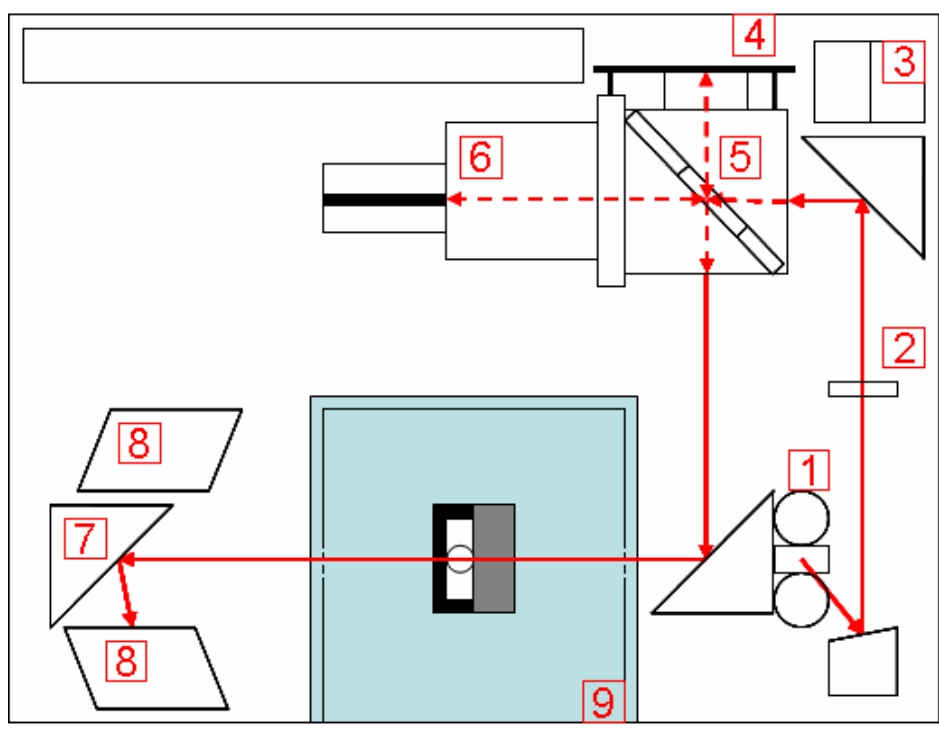
Díky rozsáhlým možnostem měření nachází spektrometrie širokou oblast uplatnění. Jednou z nich je identifikace a analýza organických a anorganických sloučenin včetně poskytnutí informací o tvaru a struktuře molekul. V tomto případě je spektrometrie mimo jiné používána v lékařství k identifikaci léků, v obalovém průmyslu ke stanovení čistoty monomerních materiálů či k identifikaci polymerů a jejich kompozitů, v soudní analýze např. k určení cizích materiálů v jídle nebo nápoji.

Druhou velmi širokou oblastí využití spektrometrie jsou fyzikální experimenty, mezi které lze zařadit měření emisivity materiálů v závislosti na vlnové délce a teplotě, intenzity zdrojů záření či citlivosti používaných detektorů.

3.2.1 Infračervený spektrometr

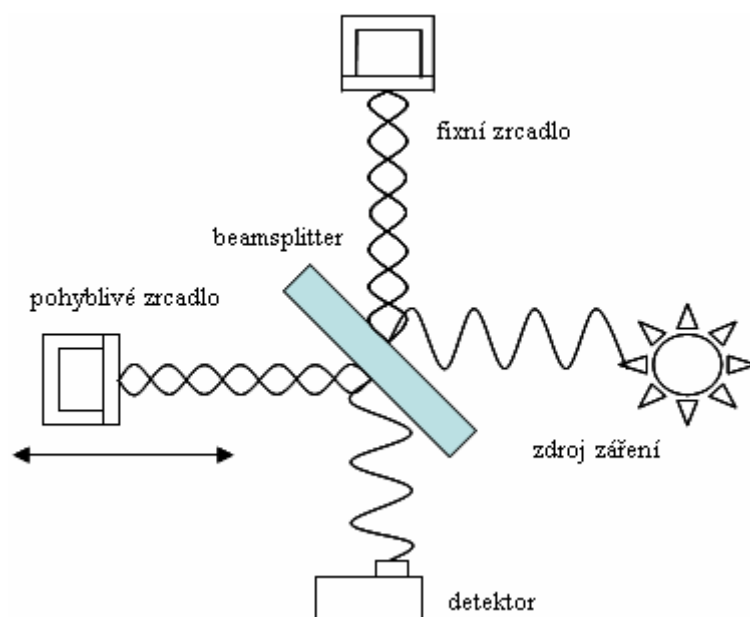
Infračervená spektrometrie využívá dva typy měřicích zařízení – FTIR spektrometr (infračervený spektrometr s Fourierovou transformací) a disperzní spektrometr. Jejich úkolem je registrovat infračervené spektrum, tj. závislost intenzity (absorbance nebo transmittance) infračerveného záření na vlnové délce.

U FTIR spektrometrů radiační zdroj vyzařuje infračervené záření, které dopadá na interferometr, kde je modulováno. Od interferometru toto záření prochází přes vzorkový prostor na detektor (viz. obr. 3.1). Nejdůležitějším z těchto procesů je modulace signálu pomocí interferometru (např. Michelsonova).



Obr. 3.1: FTIR spektrometr Nicolet 6700. 1 – zdroj záření, 2 – apertura, 3 – nepoužívané beamsplitters, 4 – pevné zrcadlo, 5 – beamsplitter, 6 – pohyblivé zrcadlo, 7 – otočné zrcadlo, 8 – detektor, 9 – vzorkový prostor

Michelsonův interferometr (viz. obr. 3.2) se skládá ze tří aktivních komponent: dvou na sebe kolmých zrcadel – pohyblivého a fixního, a beamsplitteru umístěného mezi těmito zrcadly na linii 45°. Úlohou beamsplitteru je přesně polovinu dopadajícího záření odrazit a druhou polovinu tohoto záření propustit. Odražený paprsek poté dopadá na fixní zrcadlo, prošlý paprsek dopadá na pohyblivé zrcadlo, které se pohybuje směrem k beamsplitteru a zpět ve směru paprsku. Důsledkem tohoto pohybu je vytvoření výsledné výstupní vlny s proměnlivou intenzitou – tzv. interferogram. Tato vlna prochází od beamsplitteru přes vzorek a je fokusována na detektor. Výsledné spektrum je vypočítáno z interferogramu Fourierovou transformací.

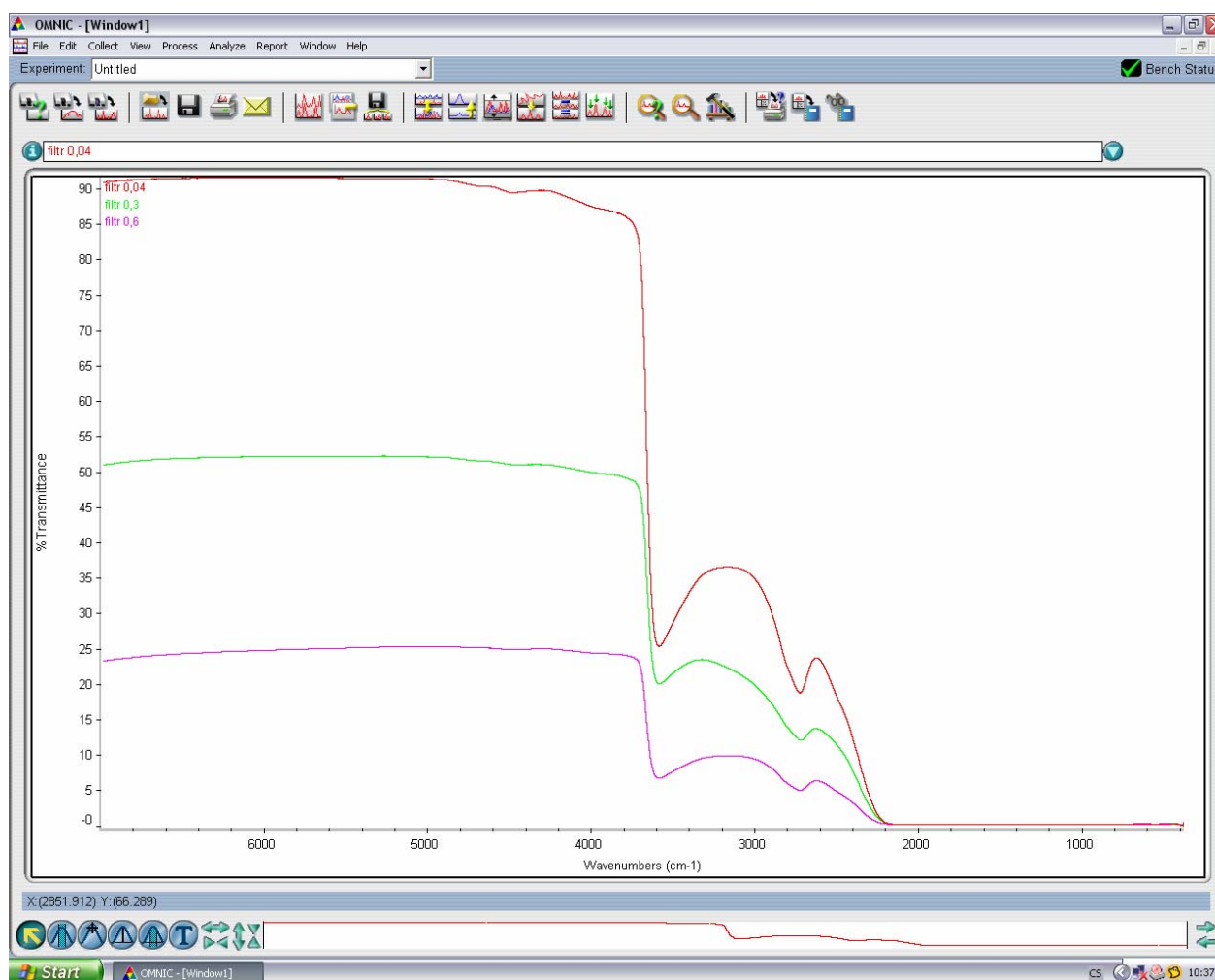


Obr. 3.2: Michelsonův interferometr

3.2.2 Měřicí a vyhodnocovací software

Infračervený spektrometr Nicolet 6700 je ovládán pomocí spektroskopického softwaru Omnic 7. Tento program umožňuje nejen nastavení vhodných parametrů spektrometru a řízení vlastního měření, ale jeho použitím lze naměřená spektra i vhodně upravit a podrobně analyzovat.

K analýze získaných spekter slouží celá řada funkcí pro rychlé a rozsáhlé rozbory včetně stanovení maxima pásů, vhodné separace a vyrovnávání pásů, kontroly kvality spekter či řady matematických operací se spektry. Tento program je také vybaven databází knihoven, ve které lze podle zadaných požadavků identifikovat chemické složení měřeného vzorku. Příklad spektrálního okna je uveden na obrázku 3.3.



Obr. 3.3: Spektrální okno softwaru Omnic 7 s ukázkou naměřené spektrální propustnosti optických filtrů

Výběr experimentu

Před nastavením parametrů měření se provede výběr experimentu v příkazovém řádku *Experiment* umístěného v horní části spektrálního okna.

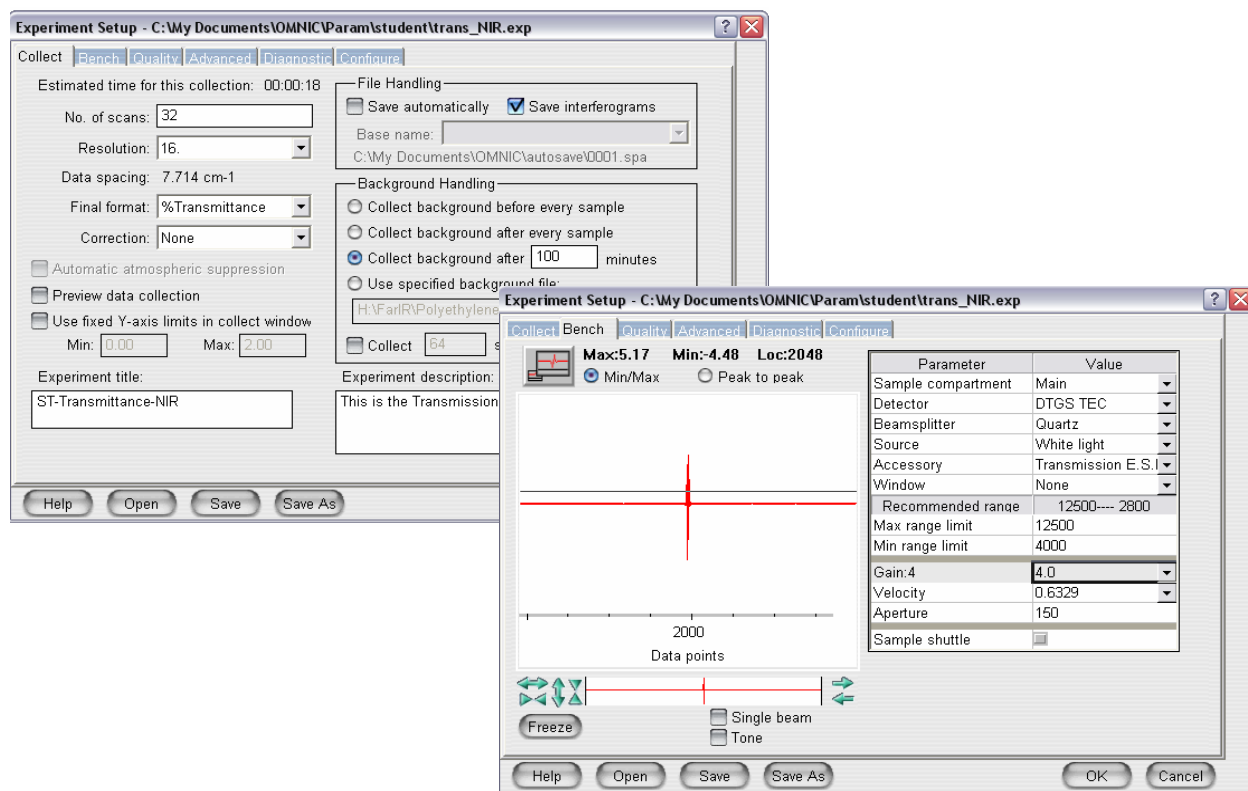
Parametry měření

Nastavení parametrů měření se provede v záložce *Collect* a *Bench* dialogového okna *Experiment Setup* v menu *Collect*.

V záložce *Collect* je nutné nastavit počet scanů (*No. of scans*), rozlišení (*Resolution*), výsledný formát spektra (*Final format*), uložení interferogramu (*File Handling/Save interferograms*) a četnost měření pozadí (*Background Handling/Collect background after 100 minutes*). Tato data lze také načíst již z předem vytvořených souborů uložených na Místní disk C/ My documents/Omnic/Param/Student stiskem tlačítka *Open*.

V levé části záložky *Bench* je znázorněn interferogram s minimem a maximum signálu (*Min/Max* nebo *Peak to peak*). Minimum ani maximum tohoto signálu nesmí překročit hodnotu 10 V. V pravé části této záložky se volí detektor (DTGS

nebo Si), beamsplitter (Quartz nebo KBr), zdroj světla (bílé světlo či IČ), hranice vlnočtu spektra (*Max a Min range limit*), zesílení signálu na detektoru (*Gain*), rychlost pohyblivého zrcadla v cm/s (*Velocity*) a apertura (*Aperture*).



Obr. 3.4: Dialogová okna nastavení parametrů měření v softwaru Omnic 7

Justace přístroje

Po výměně filtru či beamsplitteru, změně zdroje a detektoru je nutné pro zajištění přesného nastavení přístroje provést justaci. Justace se provádí v záložce *Diagnostic* dialogového okna *Experiment Setup* v menu *Collect* stiskem tlačítka *Align*. Justaci je možné provádět po nastavení zesílení (*Gain*) na hodnotu 1 a to nejdříve po 30 minutách po zapnutí IČ zdroje.

Měření pozadí a vzorku

Měření pozadí se spustí v menu *Collect/Collect Background*. Obdobně, měření požadovaného vzorku se spustí v menu *Collect/Collect Sample*. Nejprve se změří spektrum pozadí a posléze spektrum vzorku.

Uložení naměřených spekter

Naměřená spektra (pozadí i vzorků) se uloží jako soubor ve formátu *.csv* volbou v menu *File/Save As* do složky *jmeno_prijmeni* vytvořené na Místní disk D/Vyuka/Studenti/Spektrometrie.

Otevření nového okna

Pro lepší přehlednost měření je výhodné použít více spektrálních a úkolových oken. Okna se přidávají v menu *Window/New Window*. Pod čarou tohoto menu jsou uvedeny názvy aktuálně otevřených oken včetně úkolových.

Změna zobrazení rozsahu y-osy

Tento požadavek se provede v menu *View* třemi základními příkazy – *Full Scale*, *Common Scale* a *Match Scale*. Použitím prvního příkazu se všechna zobrazená spektra roztáhnou přes celé spektrální okno, zůstávají ale v rozdílných rozsazích osy Y, tzn. že jednotky na ose Y platí vždy pouze pro aktivní spektrum. Příkazem *Common Scale* se všechna spektra v aktivním okně zobrazí ve stejném rozsahu osy Y, který je vybrán z minima a maxima všech spekter. Obdobně je tomu pro příkaz *Match Scale*, jehož provedením se také všechna spektra zobrazí ve stejném rozsahu osy Y, který je však definován rozsahem aktivního (červeného) spektra.

Nastavení parametrů zobrazení spektrálního okna

Parametry zobrazení spektrálního okna se nastaví v menu *View/Display Setup*. V menu lze nastavit např. zobrazení mřížky, anotací či informací o zobrazených spektrech, barvy spekter, tloušťky čar, typ zobrazení osy X aj.

Matematické operace se spektry

S naměřenými spektry lze konat celou řadu matematických operací. Jedná se o výpočet první nebo druhé derivace spektra, násobení spektra volenou konstantou, sčítání dvou spekter, podíl spekter apod. K volbě matematických operací slouží menu *Process* a příkaz *Spectral Math*. V nově otevřeném úkolovém okně lze v příkazovém řádku *Operation* požadovanou matematickou operaci definovat (k – konstanta, A – aktivní spektrum). Po stisku tlačítka *Calculate* se v dolní části úkolového okna zobrazí výsledné spektrum.

Průměrná intenzita spektra ve zvoleném rozsahu je vypočtena automaticky použitím menu *Analyze* příkazem *Average*.

Práce s knihovnami

Pro správnou identifikaci chemického složení měřeného vzorku je nutné nastavit vhodné parametry hledání. Především se jedná o správný výběr knihovny či skupin knihoven, zadání podmínek vyhledávání, algoritmu vyhledávání a výběru vhodného spektrálního rozsahu.

Výběr knihovny či skupin knihoven se provede v menu *Analyze/Library Setup* záložce *Search Libraries* v položce *Available Search libraries and groups* označením požadované knihovny a stiskem tlačítkem *Add*.

Podmínky vyhledávání a algoritmus vyhledávání se zvolí v záložce *Search Results* výběrem položky *Use search expert*.

Výběr vhodného spektrálního rozsahu se učiní v záložce *Search Regions* výběrem položky *Use spectral regions*, následným stiskem tlačítka *Add* a uchopením hranice vybírané oblasti spektra.

Potvrzení parametrů hledání se provede stiskem tlačítka *OK*.

Samotné hledání v knihovnách se spustí výběrem v menu *Analyze/Search*.



Obr. 3.5: Okno softwaru Omnic 7 – nastavení parametrů vyhledávání v knihovnách

3.3 MĚŘENÍ SPEKTRÁLNÍ ZÁVISLOSTI PROPUSTNOSTI

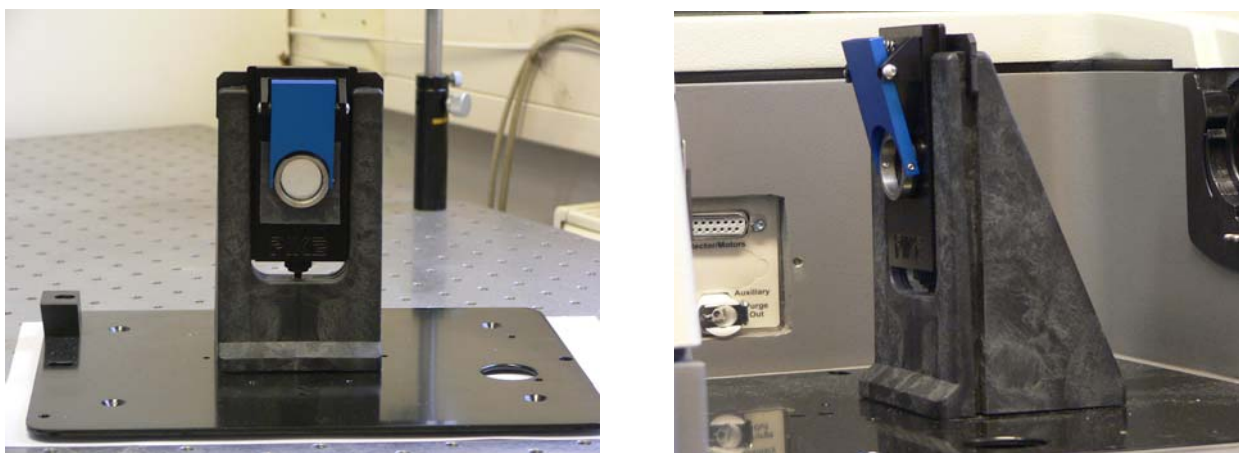
Technika měření spektrální závislosti propustnosti je založena na interakci dopadajícího záření s měřenými materiály. Interakce je závislá na vlastnostech materiálu. Princip techniky spočívá v průchodu dopadajícího infračerveného záření skrz vzorek (pevnou látku, kapalinu nebo plyn). Pokud frekvence tohoto záření odpovídá frekvenci molekulové vibrace, nastane absorpce. Výsledné spektrum je poté dáno vztahem:

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad [\%], \quad (3.1)$$

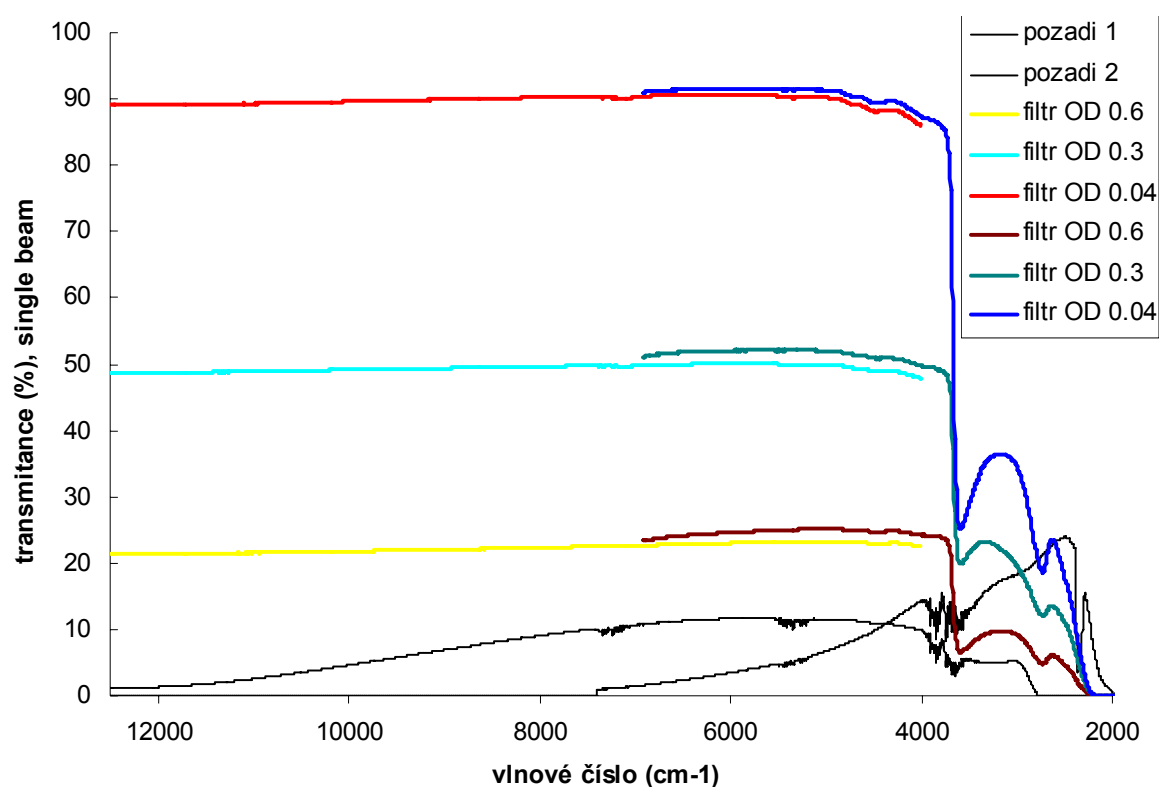
kde T je transmittance, I je záření propuštěné vzorkem a I_0 je záření dopadající na vzorek.

Předmětem cvičení je touto technikou změřit spektrální závislost propustnosti optických komponent (filtrů), tenkovrstvých materiálů a kapalných prostředí a

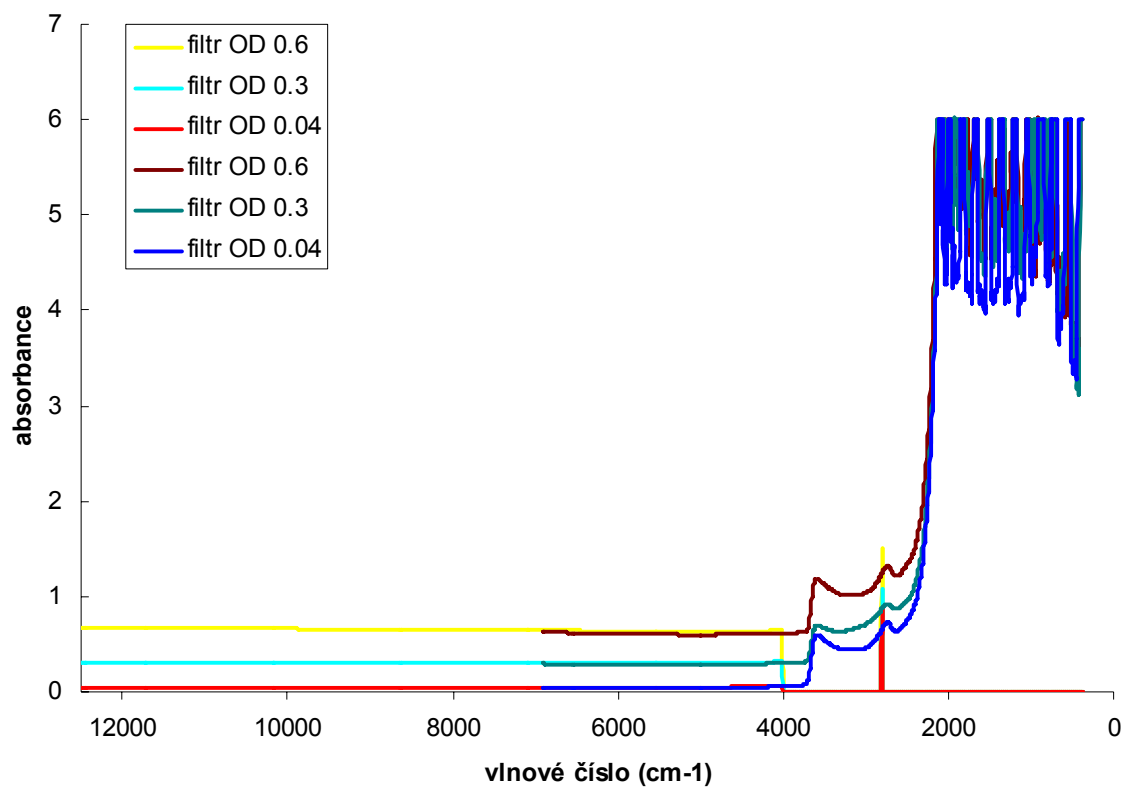
identifikovat chemické složení vybraných vzorků. Měřené vzorky jsou umístěny do vzorkového prostoru do nástavce umožňujícího měření propustnosti (viz. obr. 3.6). Po uzavření tohoto prostoru je provedeno měření. Naměřené hodnoty jsou uvedeny na obr. 3.7 až obr. 3.10. Identifikace chemického složení je provedena po ukončení měření využitím knihovny spekter v softwaru Omnic 7.



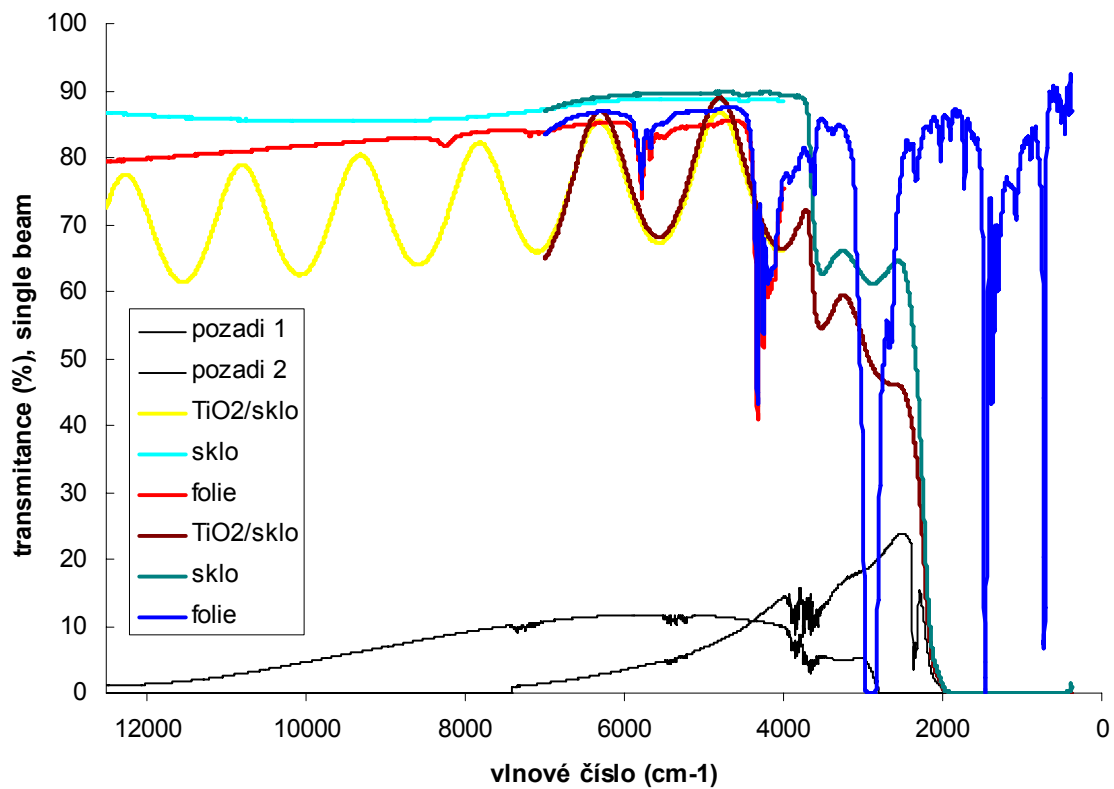
Obr. 3.6: Nástavec na měření spektrální závislosti propustnosti (transmittance)



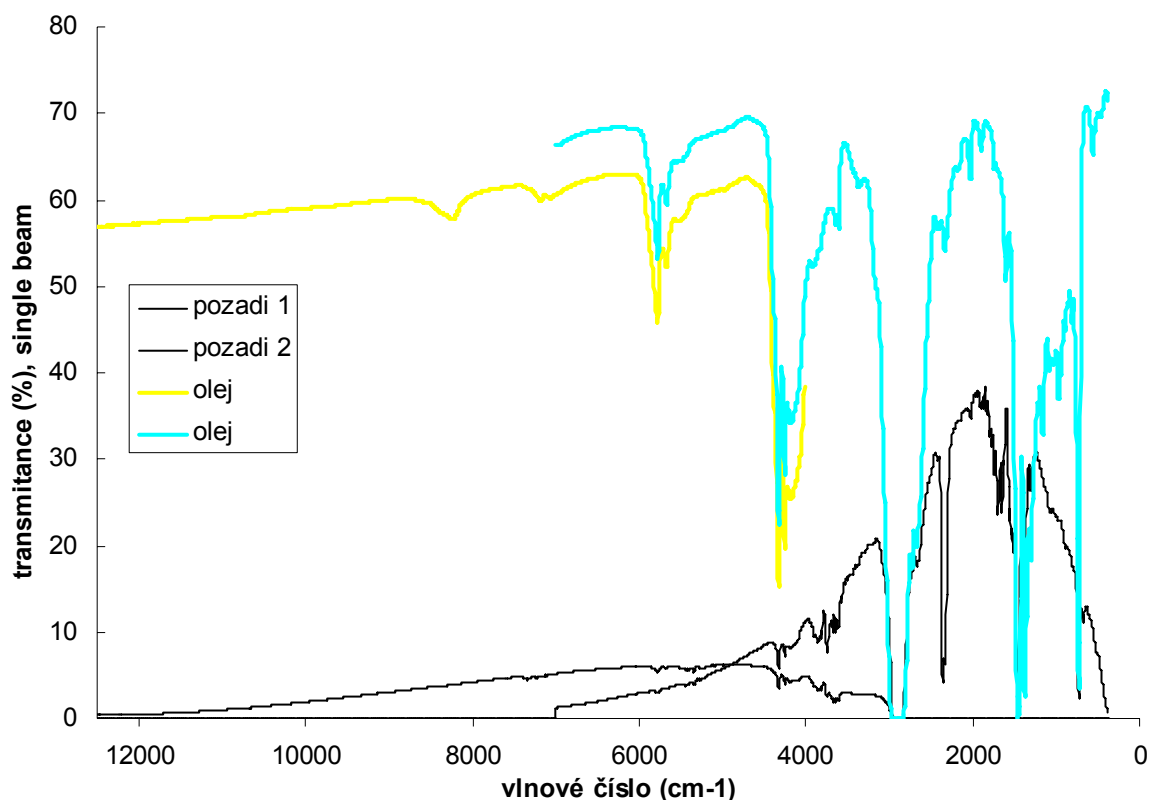
Obr. 3.7: Spektrální závislost propustnosti optických filtrů v blízké a střední infračervené oblasti



Obr. 3.8: Spektrální závislost absorbance optických filtrů v blízké a střední infračervené oblasti



Obr. 3.9: Spektrální závislost propustnosti tenkovrstvých materiálů v blízké a střední infračervené oblasti



Obr. 3.10: Spektrální závislost propustnosti kapalných prostředí v blízké a střední infračervené oblasti

3.3.1 Postup laboratorního měření

Příprava experimentu

- seznámit se s měřicím přístrojem a jeho ovládáním
- vybrat vhodné vzorky pro měření
- do přístroje umístit vhodný beamsplitter
- umístit nástavec na měření propustnosti do vzorkového prostoru
- nastavit vhodné parametry pro měření
- provést justaci přístroje

Tab. 3.1: Parametry měření

	NIR	MIR
Počet scanů	32	32
Rozlišení	16	16
Formát	Transmittance/absorbance	Transmittance/absorbance
Detektor	DTGS	DTGS
Beamsplitter	Quartz	KBr
Zdroj	Bílý zdroj	IČ
Spektrální rozsah	12500 – 4000 cm ⁻¹	7000 – 375 cm ⁻¹
Zesílení	4	1

Rychlost	0.6329	0.6329
Apertura	150 (filtry a kapalná prostředí) 88 (tenkovrstvé materiály)	150 (filtry a kapalná prostředí) 88 (tenkovrstvé materiály)

Měření propustnosti optických komponent

- změřit pozadí – prázdný držák vzorků
- do vzorkového držáku umístit filtr
- změřit spektrální závislost absorbance a transmitance filtru

Měření propustnosti tenkovrstvých materiálů

- změřit prázdný vzorkový prostor – pozadí výsledného spektra
- do vzorkového držáku umístit daný vzorek
- změřit spektrální závislost transmitance vzorku

Měření propustnosti kapalných prostředí

- změřit pozadí – za pozadí je vzata prázdná polyethylenová folie
- změřit spektrální závislost kapaliny

Konec měření

- všechna naměřená data uložit ve formátu .csv
- vyjmout nástavec na měření propustnosti ze vzorkového prostoru
- vzorkový prostor uzavřít

3.3.2 Vyhodnocení spektrální závislosti propustnosti

Pro provedená měření vykreslit průběhy spektrální závislosti propustnosti obou měřených rozsahů (12500 až 4000 cm^{-1} a 7000 až 375 cm^{-1}) včetně pozadí.

U vyhodnocení optických komponent z naměřené absorbance vypočítat transmitanci podle vzorce:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad [-], \quad (3.2)$$

kde A je absorbance, T je transmitance.

Vypočtenou transmitanci porovnat s naměřenou a zdůvodnit případné odchylky.

Využitím knihovny spekter ve střední infračervené oblasti ($7000 - 375\text{ cm}^{-1}$) určit chemickou podstatu měřené folie.

3.4 MĚŘENÍ POHLTIVOSTI MATERIÁLŮ

Pohltivost materiálů je další optickou vlastností, která může být stanovena využitím FTIR spektrometrie. Pro jednotlivé složky záření dopadajícího na měřený vzorek platí, že záření tímto vzorkem částečně prochází, částečně se odráží a částečně se pohlcuje. Zároveň platí, že složky dopadajícího záření jsou závislé na vlnovém čísle (či vlnové délce). Poté lze mluvit tzv. spektrální pohltivosti (absorpci), spektrální odrazivosti (reflektanci) a spektrální propustnosti (transmitanci). Součet všech tří faktorů je v celém spektrální rozsahu pro konkrétní vlnovou délku roven jedné. Proto platí rovnice:

$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (3.3)$$

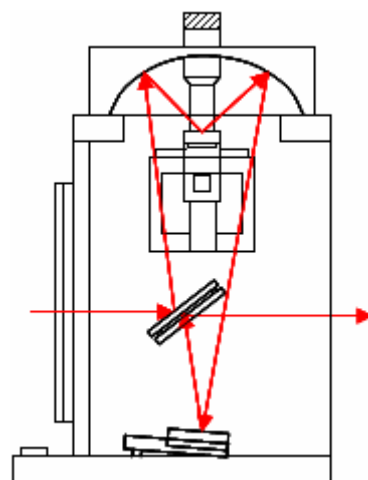
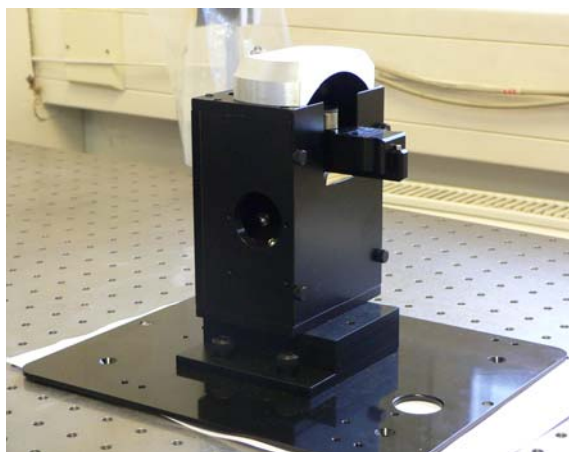
kde R je spektrální odrazivost, A spektrální pohltivost a T spektrální propustnost.

Za předpokladu, že měřený materiál je zcela nepropustný, platí:

$$T(\lambda) = 0 \quad \Rightarrow \quad A(\lambda) = 1 - R(\lambda) \quad (3.4).$$

Z výše uvedeného vyplývá, že pohltivost zcela nepropustných materiálů může být měřena pomocí odrazivosti. Po dopadu infračerveného záření na měřený materiál však dochází ke dvěma typům odrazu – zrcadlovému (spekulárnímu) a difúznímu. Zrcadlová složka se přímo odráží od povrchu vzorku a je rovna úhlu dopadu a úhlu odrazu (není vzorkem absorbována). Difúzní složka proniká do malé hloubky pod povrch vzorku a následně se rozptýlí do všech směrů.

Pro měření difúzní odrazivosti se používá nástavec EasiDiffTM zobrazený na obr. 3.11. Jeho funkce spočívá v zachycení záření odraženého ze vzorku v širokém prostorovém úhlu a jeho následným zaměřením na detektor. Infračervený paprsek vydávaný zdrojem záření dopadá na dvojité zrcadlo umístěné uvnitř nástavce. Dvojitě zrcadlo odráží infračervený paprsek na hemisféru a následně na vzorek. Odtud je dopadající energie difúzně odražena na hemisféru a pomocí optiky navedena na detektor spektrometru.

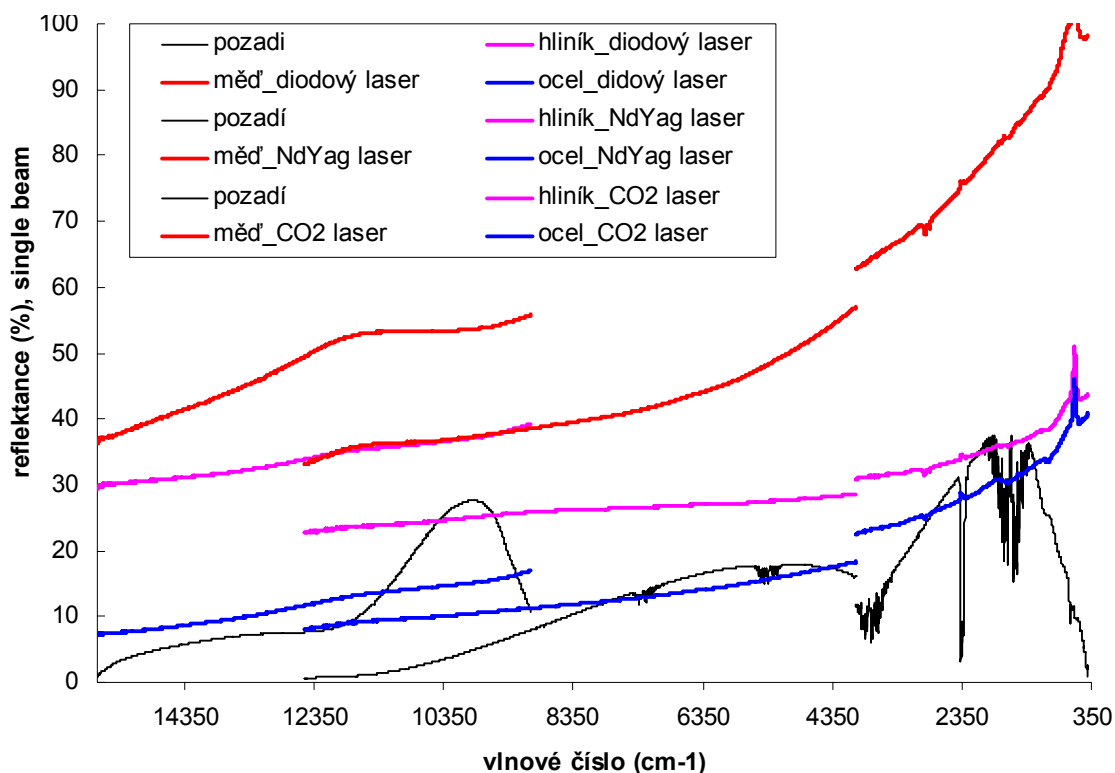


Obr. 3.11: Nástavec EasiDiffTM pro měření difúzní odrazivosti

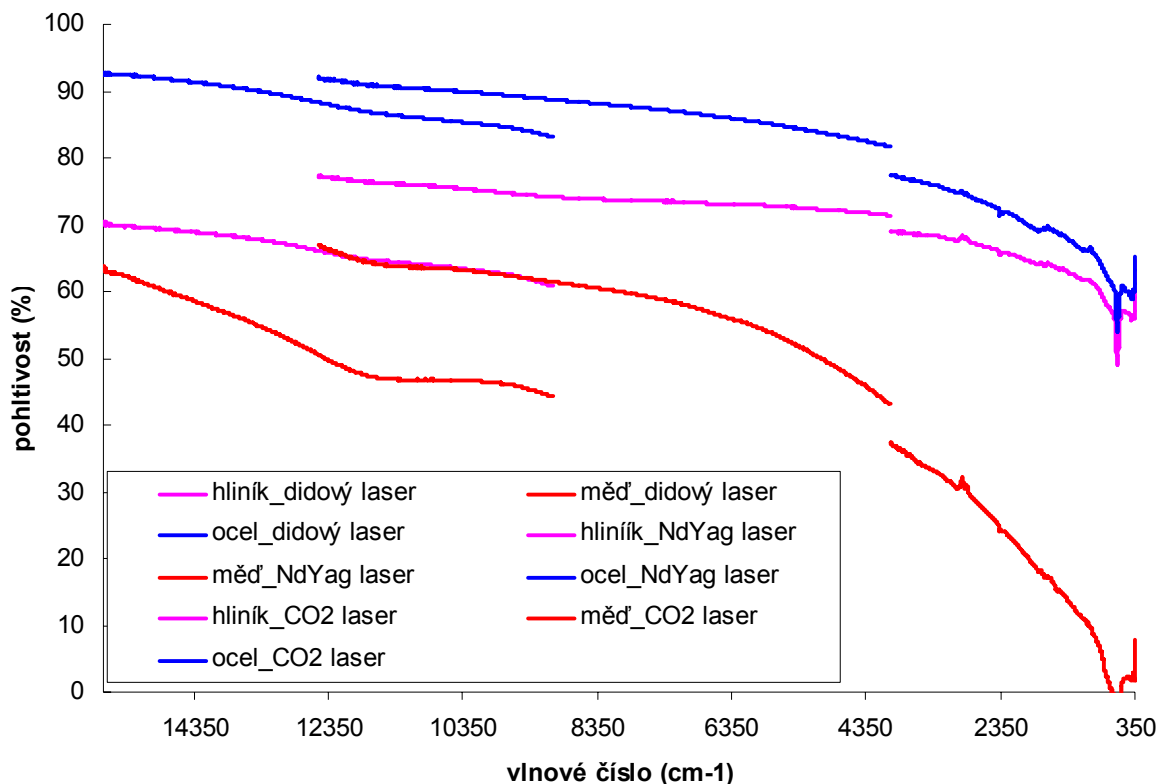
Pro zajištění správné funkce difúzního nástavce je potřeba provést jeho správné uchycení a nastavení. To nejprve spočívá v umístění nástavce do vzorkového prostoru dle vyznačených pozic a k následnému uchycení k základní desce. Poté je do nástavce umístěn vzorkový držák s hliníkovým zrcadlem nebo měřeným vzorkem. Držák dovoluje nastavit dvě vzorkovací pozice – jednu pro měření pozadí a druhou pro měření vzorku. Pozice se nastaví klouzáním držáku směrem do spektrometru (zadní pozice) nebo ze spektrometru (přední pozice). Pozice je dána zarážkou. Po zajištění vhodné vzorkovací pozice se maximalizuje signál procházející skrz příslušenství pomocí mikrometru umístěného na horní straně difúzního nástavce. Jakmile je signál maximalizovaný, sebere se jednopaprskové spektrum zrcadla. Poté se zrcadlo umístěné ve vzorkovém držáku vymění za měřený vzorek a procedura se opakuje. Výsledné spektrum vzorku je dáno podílem dvou naměřených jednopaprskových spekter.

Úkolem cvičení je touto metodou změřit spektrální závislost odrazivosti požadovaných vzorků (mědi, hliníku a oceli) a vypočítat pohltivost měřených materiálů na vlnových délkách didového, NdYag a CO₂ laseru. Pro orientaci jsou naměřené hodnoty zobrazeny na obr. 3.12 a obr. 3.13. Vzhledem k tomu, že spektrální rozsah laserů je uveden v jednotkách vlnové délky [μm] a odrazivost v jednotkách vlnového čísla [cm⁻¹], je třeba provést přepočet jednotek podle vzorce:

$$\text{vlnové číslo [cm}^{-1}\text{]} = \frac{1}{\text{vlnová délka [\mu m]}} * 10^{-4} \quad (3.5).$$



Obr. 3.12: Spektrální závislost odrazivosti měřených materiálů ve viditelné, blízké infračervené a střední infračervené oblasti



Obr. 3.13: Vypočtená spektrální závislost pohltivosti měřených materiálů ve viditelné, blízké infračervené a střední infračervené oblasti

Postup laboratorního měření

Příprava experimentu

- seznámit se s metodou stanovení pohltivosti materiálů pomocí difúzní odrazivosti
- vybrat vhodné vzorky pro měření
- do přístroje umístit vhodný beamsplitter a požadované filtry či clonky
- umístit nástavec na měření difúzní odrazivosti do vzorkového prostoru

Vlastní měření

- nastavit vhodné parametry pro měření pozadí
- provést justaci přístroje
- změřit pozadí – jednopaprskové spektrum hliníkového zrcadla
- nastavit vhodné parametry pro měření vzorku
- změřit spektrální závislost reflektance (odrazivosti) vzorku

Tab. 3.2: Parametry měření

	Diodový laser	Nd:YAG laser	CO ₂ laser
Vlnová délka laseru	0.8 – 1 μm	1.06 μm	10.6 μm
Počet scanů	32	32	32
Rozlišení	8	8	8
Formát	Reflektance	Reflektance	Reflektance
Detektor	Si	DTGS	DTGS
Beamsplitter	Quartz	Quartz	KBr
Zdroj	Bílý zdroj	Bílý zdroj	IČ
Spektrální rozsah	15700 – 9000 cm^{-1}	12500 – 4000 cm^{-1}	4000 – 350 cm^{-1}
Zesílení	2	2	1
Rychlost	0.9494	0.1581	0.4747
Apertura	70	70	70
Filtr	Červený	Bez filtru	Bez filtru
Clonka	C clonka	Bez clonky	Bez clonky

Ukončení experimentu

- naměřená data uložit ve formátu .csv
- vyjmout nástavec na měření difúzní odrazivosti ze vzorkového prostoru
- vzorkový prostor uzavřít

Zpracování naměřených dat

- pro provedená měření vykreslit průběhy spektrální závislosti odrazivosti všech měřených rozsahů včetně pozadí
- vypočítat spektrální pohltivost všech měřených vzorků
- ze získaných výsledků odečíst pohltivost materiálů na vlnových délkách vybraných laserů
- v daném spektrálním rozsahu měřené materiály porovnat

3.5 MĚŘENÍ EMISIVITY MATERIÁLŮ V ZÁVISLOSTI NA VLNOVÉ DÉLCE A TEPLOTĚ

Emisní spektrometrie je technika používaná k měření emisivity materiálů v závislosti na vlnové délce. Měřicím přístrojem je infračervený spektrometr této technice uzpůsobený. Spektrometr musí být vybaven externím portem a možností vyjmutí vnitřního zrcadla odrážejícího záření vydávané zdrojem k interferometru. Měřený materiál nahrazující vnitřní radiační zdroj záření je umístěn vně vzorkový prostor spektrometru. Záření vydávané vzorkem je pomocí externího zrcadla odraženo a přes externí port dopraveno na interferometr odkud prochází přes prázdný vzorkový prostor na detektor (viz. obr. 3.14). Výsledné emisní spektrum je dáno vztahem:

$$\varepsilon = \frac{I_r}{I_\varepsilon} \quad [-], \quad (3.6)$$

kde ε je emisivita materiálu, I_r je intenzita vyzařování reálného tělesa, I_ε je intenzita vyzařování černého tělesa.

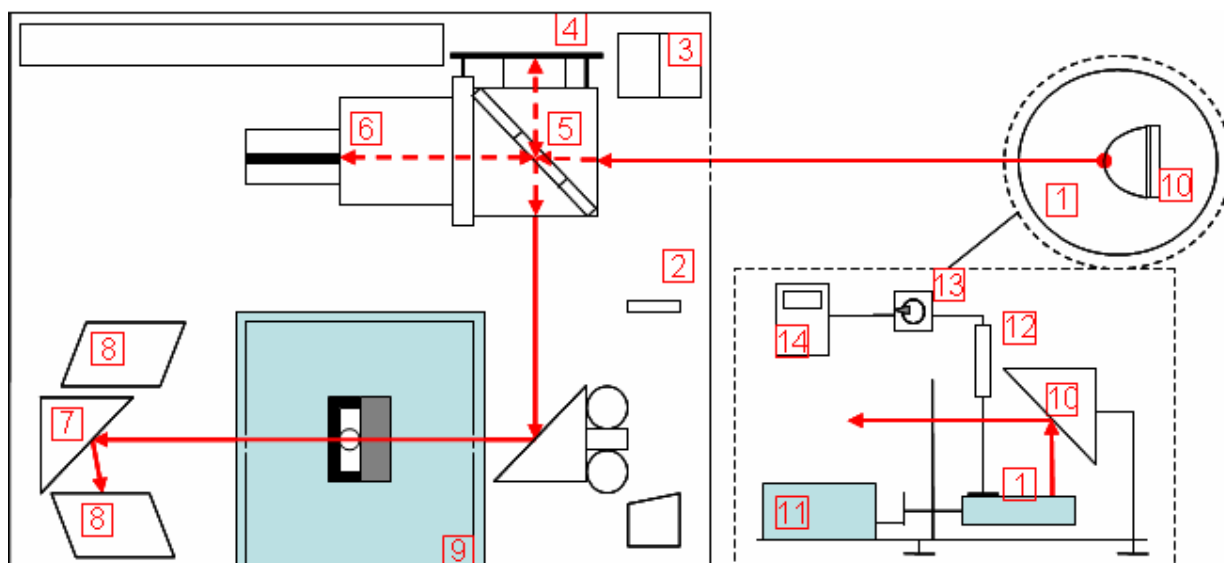
Ovládací software spektrometru bohužel neumožňuje stanovit emisivitu přímo. Pro vyhodnocení je tedy použito analogického vztahu pro transmitanci:

$$T = \frac{I}{I_o} * 100 \quad [\%], \quad (3.7)$$

kde T je transmitance, I je intenzita vyzařování vzorku, I_o je intenzita vyzařování pozadí.

Naměřené hodnoty v jednotkách transmitance tedy odpovídají hodnotám emisivity měřeného materiálu.

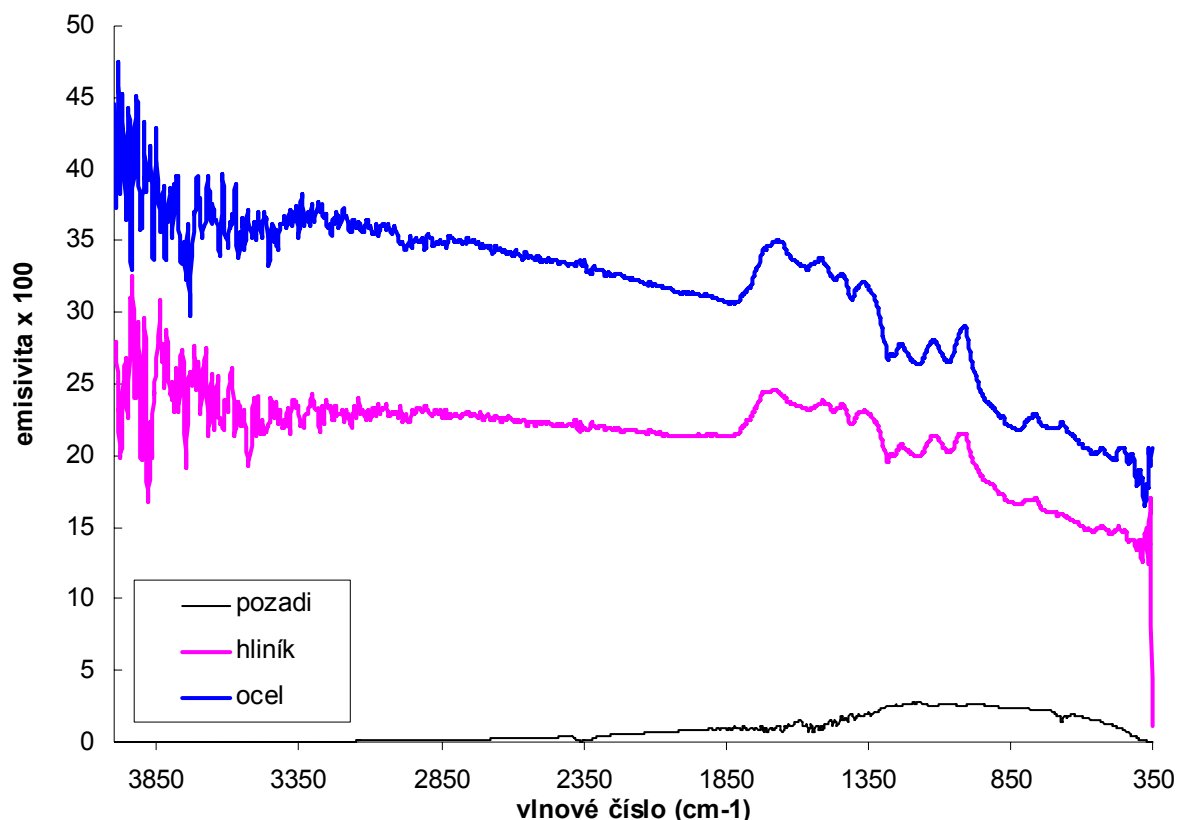
Podmínkou zachycení správného emisního spektra je zajištění dostatečného množství záření dopadající na interferometr. Záření je získáno vhodnou geometrií úlohy a ohřevem vzorku na teplotu vyšší, než je teplota okolí.





Obr. 3.14: Uspořádání pracoviště měření emisivity pomocí infračervené spektrometrie. 1 – zdroj záření (plotýnka nebo vzorek o definované teplotě), 2 – apertura, 3 – nepoužívané beamsplitters, 4 – pevné zrcadlo, 5 – beamsplitter, 6 – pohyblivé zrcadlo, 7 – otočné zrcadlo, 8 – detektor, 9 – vzorkový prostor, 10 – vnější parabolické zrcadlo, 11 – napájení topné desky, 12 – termočlávková dotyková sonda, 13 – přepínač termočlávků, 14 – záznam měřené teploty

Předmětem cvičení je pomocí emisní spektrometrie změřit spektrální závislost emisivity materiálů. Měřenými vzorky jsou hliník a ocel, černé těleso je pro jednoduchost měření nahrazeno materiálem natřeným černou emisní barvou s emisivitou 0.95. Ohřev vzorků a imitace černého tělesa na shodnou teplotu je zajištěn plotýnkou, jejíž teplota je regulována externím zdrojem. Teplota vzorků během měření je kontrolována pomocí dotykového digitálního teploměru Technoterm 9500. Pro zachycení správného emisního spektra je nutné zajistit, aby měřený vzorek byl umístěn do ohniska zrcadla. Správné umístění vzorku umožňuje laserový paprsek vycházející z externího vstupu spektrometru. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny na obr. 3.15.



Obr. 3.15: Spektrální závislost emisivity hliníku a oceli při teplotě 200 °C ve střední infračervené oblasti spektra

Postup laboratorního měření

Příprava experimentu

- seznámit se technikou měření emisivity pomocí emisní spektrometrie
- ze spektrometru vyjmout vnitřní zrcadlo odrážející záření vydávané zdrojem k interferometru a otevřít externí port
- do přístroje umístit vhodný beamsplitter
- umístit nástavec na měření propustnosti do vzorkového prostoru a vzorkový prostor uzavřít
- vnější parabolické zrcadlo nastavit do správné pozice pro měření
- umístit měřené materiály do měřicí polohy

Vlastní měření

- ohřát měřené materiály na požadovanou teplotu
- nastavit vhodné parametry pro měření
- provést justaci přístroje
- změřit pozadí – jednopaprskové spektrum imitace černého tělesa
- změřit spektrální závislost emisivity (transmitance) vzorku

Tab. 3.3: Parametry měření

	MIR
Teplota vzorků	200 °C
Počet scanů	32
Rozlišení	8
Formát	Transmittance
Detektor	DTGS
Beamsplitter	KBr
Zdroj	Off
Spektrální rozsah	4000 – 350 cm ⁻¹
Zesílení	8
Rychlost	0.3165
Apertura	70

Ukončení experimentu

- vypnout ohřev vzorků
- naměřená data uložit ve formátu .csv
- uzavřít externí port
- zakrýt vnější parabolické zrcadlo
- vyjmout nástavec na měření propustnosti ze vzorkového prostoru
- uzavřít vzorkový prostor

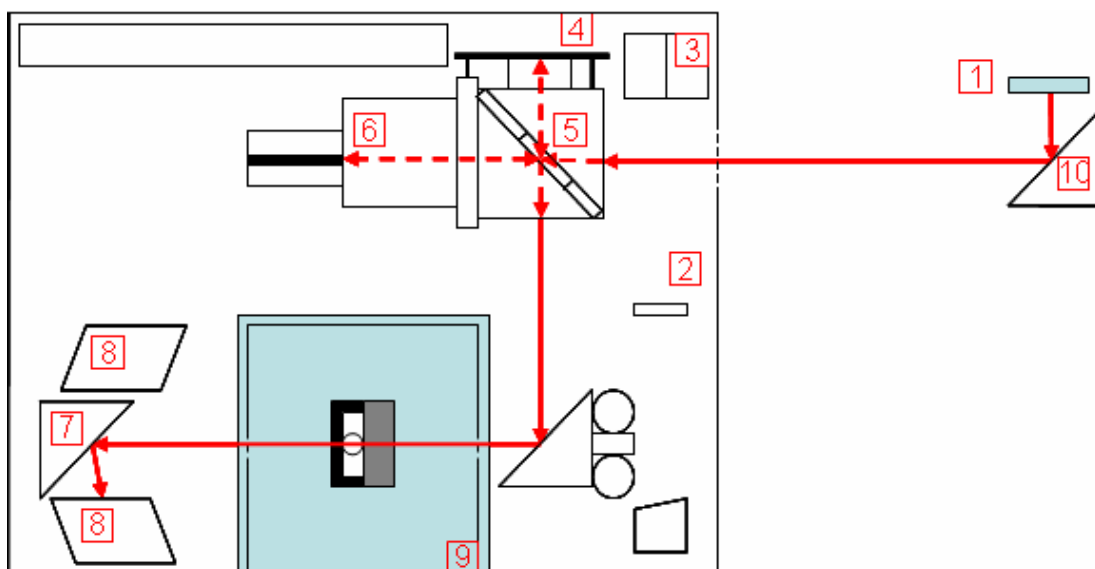
Zpracování naměřených dat

- pro provedená měření vykreslit průběhy spektrální závislosti emisivity
- ve spektrálním rozsahu 770 – 1350 cm⁻¹ stanovit průměrnou hodnotu emisivity obou měřených materiálů

3.6 MĚŘENÍ SPEKTRÁLNÍ ZÁVISLOSTI INTENZITY VYZAŘOVÁNÍ ZDROJŮ ZÁŘENÍ

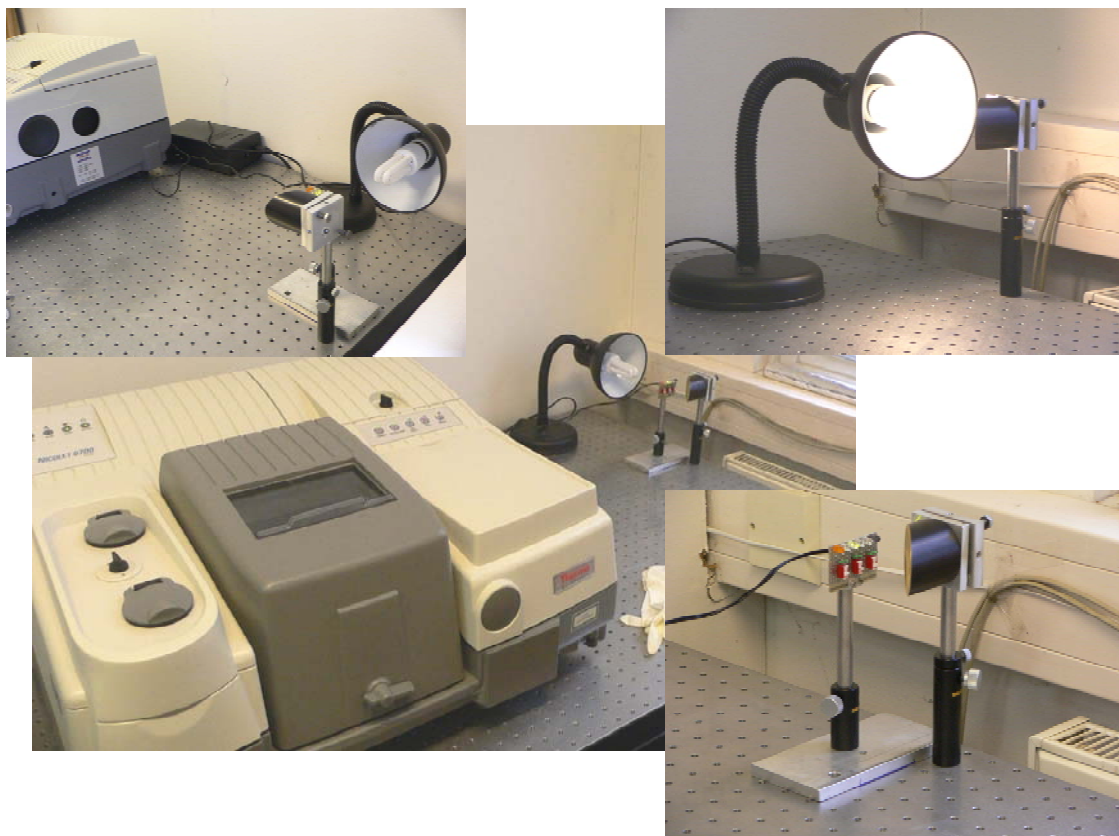
Technika měření intenzity zdrojů záření v závislosti na vlnové délce je ve své podstatě velice podobná emisní spektrometrii. I u této techniky platí, že vnitřní radiační zdroj je nahrazen zdrojem externím a záření vydávané tímto zdrojem je pomocí externího zrcadla odraženo, přes externí port dopraveno na interferometr a po projití prázdným vzorkovým prostorem dopadá na detektor (viz. obr. 3.16).

Rozdíl je však v charakteru výsledného spektra. Na rozdíl od emisní spektrometrie, kde je výsledné spektrum dáno poměrem intenzity vyzařování reálného a černého tělesa, je intenzita vyzařování zdrojů záření měřena přímo – výsledné spektrum je jednopaprskové.



Obr. 3.16: Schéma měření spektrální závislosti intenzity vyzařování zdrojů záření.
1 – zdroj záření, 2 – apertura, 3 – nepoužívané beamsplittery, 4 – pevné zrcadlo,
5 – beamsplitter, 6 – pohyblivé zrcadlo, 7 – otočné zrcadlo, 8 – detektor,
9 – vzorkový prostor, 10 – vnější parabolické zrcadlo

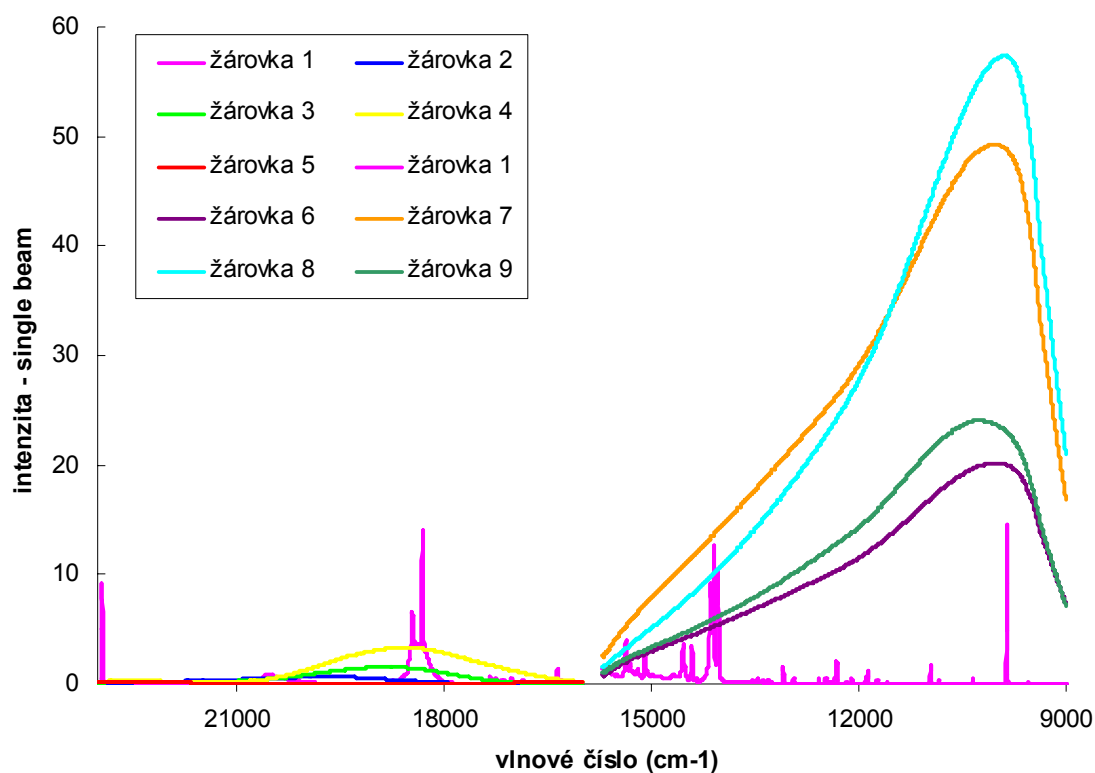
Předmětem cvičení je změřit spektrální závislost intenzity vyzařování zdrojů záření ve viditelné a blízké infračervené oblasti. K tomuto účelu je vybudované pracoviště měření intenzity zdrojů záření, které je zobrazeno na obr. 3.17. Za zdroje záření jsou vzaty různobarevné žárovky a diody, jejichž označení a charakteristika jsou uvedeny v tabulce 3.4. K umístění zdroje záření do ohniska vnějšího parabolického zrcadla slouží laserový paprsek vycházející z externího vstupu spektrometru. Naměřená spektra intenzity vyzařování žárovek ve viditelné oblasti jsou uvedena na obr. 3.18, spektra intenzity vyzařování diod ve viditelné oblasti na obr. 3.19 a intenzita vyzařování infračervené diody ve viditelné a blízké infračervené oblasti na obr. 3.20.



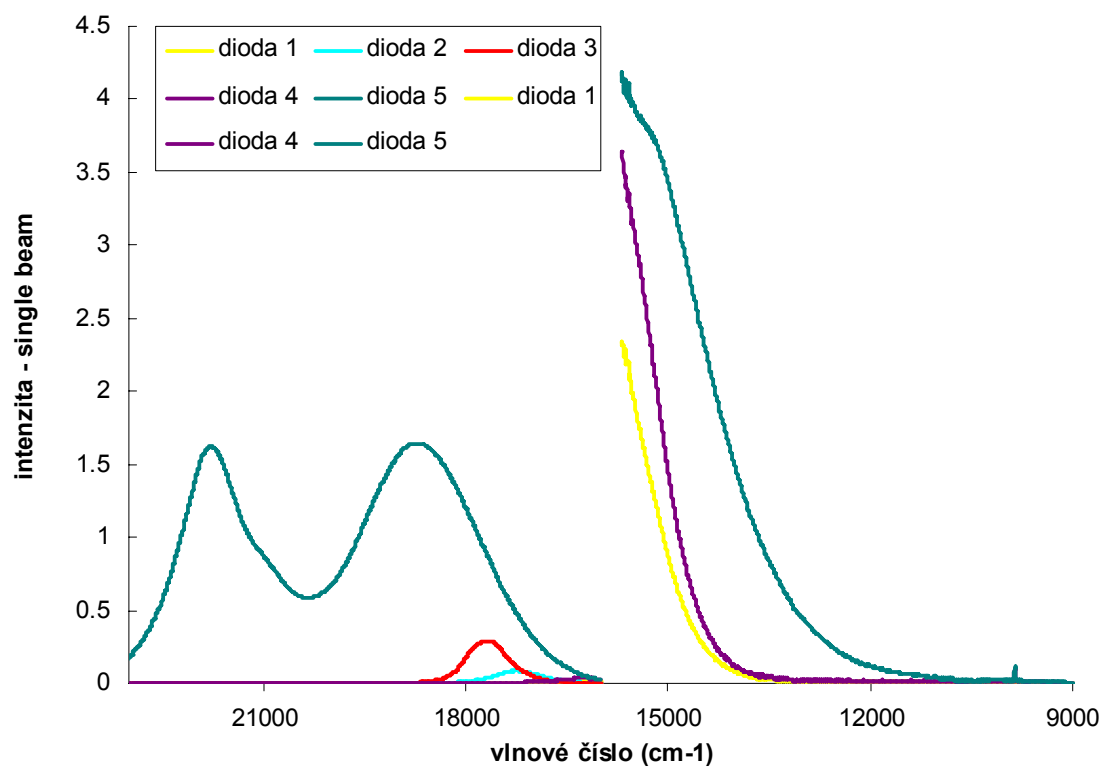
*Obr. 3.17: Pracoviště měření spektrální závislosti intenzity
vyzařování zdrojů záření*

Tab. 3.4: Označení žárovek a diod

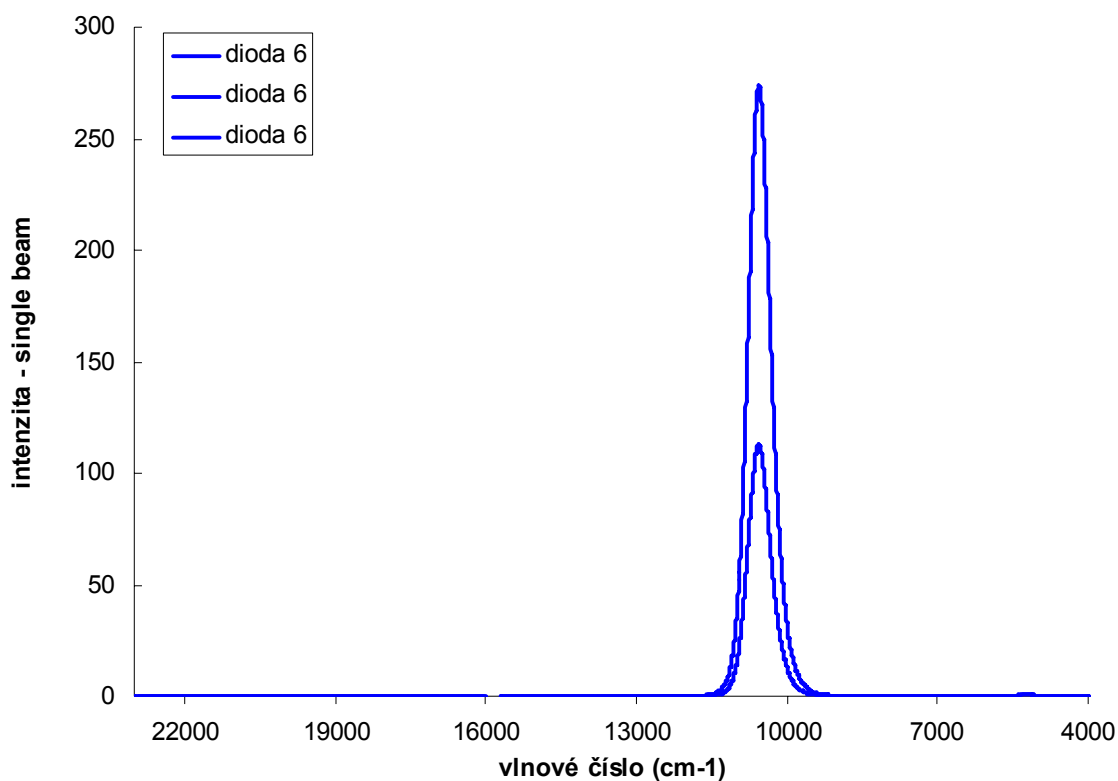
Žárovka	Označení	Dioda	Označení
1	Úsporná žárovka PILA 9W (~40W)	1	Oranžová L-53ED-12.5
2	Reflektorová žárovka modrá PHILIPS 40W	2	Žlutá L-53YC
3	Reflektorová žárovka zelená PHILIPS 40W	3	Zelená L-53GC
4	Reflektorová žárovka žlutá PHILIPS 40W	4	Červená L5-3EC
5	Reflektorová žárovka červená PHILIPS 40W	5	Bílá
6	Měkké bílé světlo PHILIPS 40 W	6	Infračervená LD247
7	Standardní průsvitná žárovka PHILIPS 40 W	-	-
8	Standardní bílá žárovka PHILIPS 40W	-	-
9	Žárovka působící proti hmyzu PHILIPS 60W	-	-



Obr. 3.18: Spektrální závislost intenzity vyzařování žárovek ve viditelné oblasti spektra



Obr. 3.19: Spektrální závislost intenzity vyzařování diod ve viditelné oblasti spektra



Obr. 3.20: Spektrální závislost intenzity vyzařování infračervené diody ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra

Postup laboratorního měření

Příprava experimentu

- seznámit se s metodou měření spektrální závislosti intenzity vyzařování zdrojů záření
- vybrat vhodné externí zdroje pro měření
- ze spektrometru vyjmout vnitřní zrcadlo odrážející záření vydávané zdrojem k interferometru a otevřít externí port
- do přístroje umístit vhodný beamsplitter a požadované filtry či clonky
- umístit nástavec na měření propustnosti do vzorkového prostoru a vzorkový prostor uzavřít
- vnější parabolické zrcadlo nastavit do správné pozice pro měření
- umístit externí zdroj záření do měřicí polohy

Vlastní měření

- zapnout externí zdroj záření
- nastavit vhodné parametry pro měření
- provést justaci přístroje
- změřit spektrální závislost intenzity vyzařování externího zdroje

Tab. 3.5: Parametry měření

	VIS_B	VIS_R	NIR
Měřené zdroje	Žárovky 1,2,3,4,5 Diody 1,2,3,4,5,6	Žárovky 1,6,7,8,9 Diody 1,4,5,6	Dioda 6
Počet scanů	25	25	25
Rozlišení	16	16	16
Formát	Single beam	Single beam	Single beam
Detektor	Si	Si	DTGS
Beamsplitter	Quartz	Quartz	Quartz
Zdroj	Off	Off	Off
Spektrální rozsah	23000 – 16000 cm ⁻¹	15700 – 9000 cm ⁻¹	12500 – 4000 cm ⁻¹
Zesílení	8	1	1
Rychlost	0.3165	0.6329	0.9494
Apertura	96	70	70
Filtr	Modrý	Červený	Bez filtru
Clonka	Bez clonky	A clonka (zářivka)	Bez clonky

Ukončení experimentu

- vypnout externí zdroj záření
- naměřená data uložit ve formátu .csv
- uzavřít externí port
- umístit vnitřní spektroskopické zrcadlo do spektrometru
- zakrýt vnější parabolické zrcadlo
- vyjmout nástavec na měření propustnosti ze vzorkového prostoru
- uzavřít vzorkový prostor

Zpracování naměřených dat

- vykreslit jednotlivé průběhy spektrální závislosti intenzity vyzařování externích zdrojů záření
- provést jejich vzájemné porovnání

3.7 MĚŘENÍ SPEKTRÁLNÍCH ZÁVISLOSTÍ DETEKTIVITY INFRAČERVENÝCH DETEKTORŮ

Detektor je jednou z důležitých součástí FTIR spektrometrů. Jeho úkolem je transformovat vstupní energii (tepelnou energii, světelné kvantum) na energii výstupní, která je poté převedena na signál. Pro infračervenou oblast FTIR spektrometrů jsou často používány dva typy detektorů – DTGS (deuterované triglycerinsulfát detektory) nebo MCT (HgCdTe) detektory.

DTGS detektory spadají do skupiny tepelných detektorů, které převádějí tepelnou energii na elektrický signál, konkrétně reagují na tepelné podněty způsobující změnu kapacity detektoru. Tato změna je poté měřena jako změna napěťová. Mezi jejich přednosti lze zařadit nízké pořizovací náklady, možnost chodu bez nutnosti chlazení a relativně jednoduchou citlivost v celém spektrálním rozsahu. Tato citlivost je však oproti kvantovým detektorům poměrně malá.

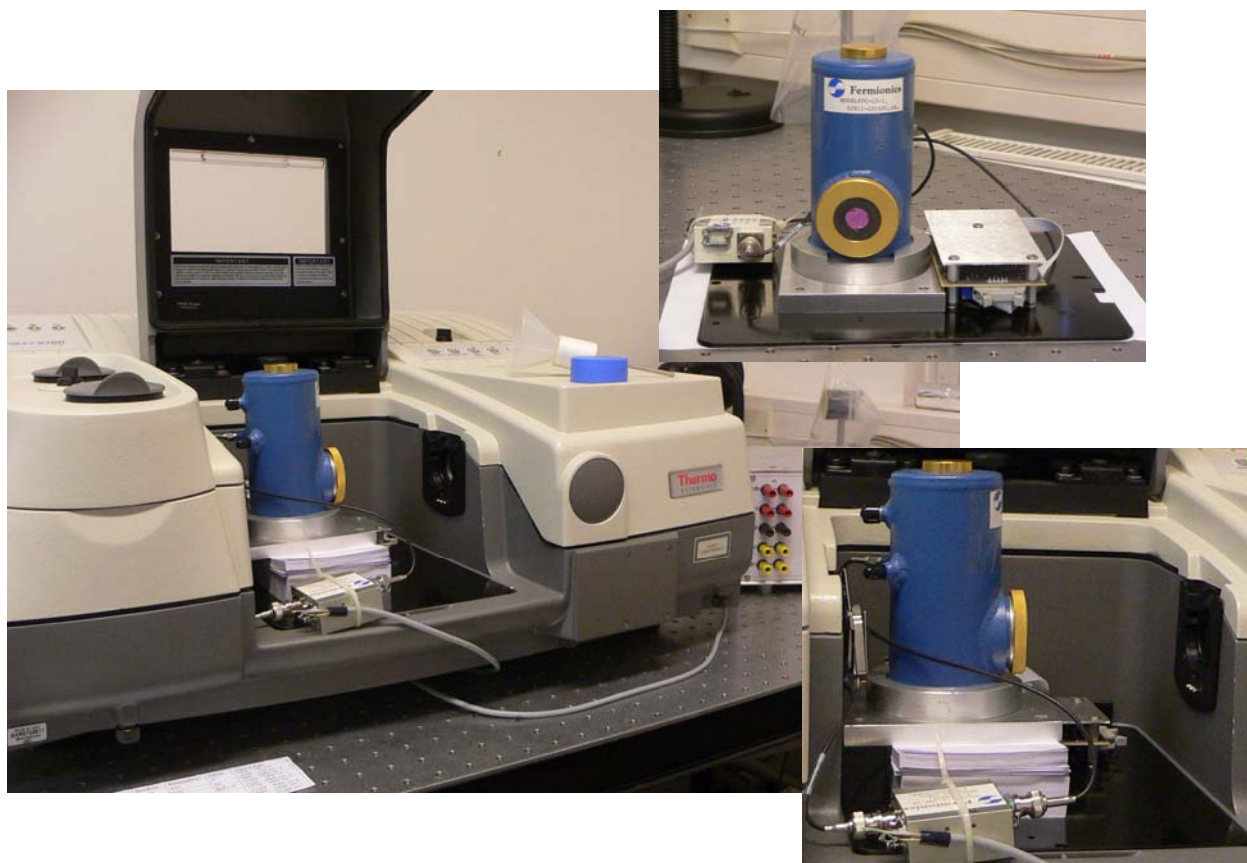
MCT detektory pracují na principu kvantové mechaniky. Jejich princip tedy spočívá v excitaci elektrického náboje (elektronu) pomocí dopadajícího infračerveného záření. Počet excitovaných elektronů a tedy velikost výstupního signálu je úměrná intenzitě záření. Hlavní výhodou těchto detektorů je vysoká citlivost, nevýhodou je pak užší spektrální rozsah a nutnost chlazení na nízkou provozní teplotu tekutým dusíkem.

Základním ukazatelem vlastností detektorů je detektivita:

$$D = \frac{\Delta f^{1/2} * V_s}{V_n * E_s * A^{1/2}} \quad (3.8)$$

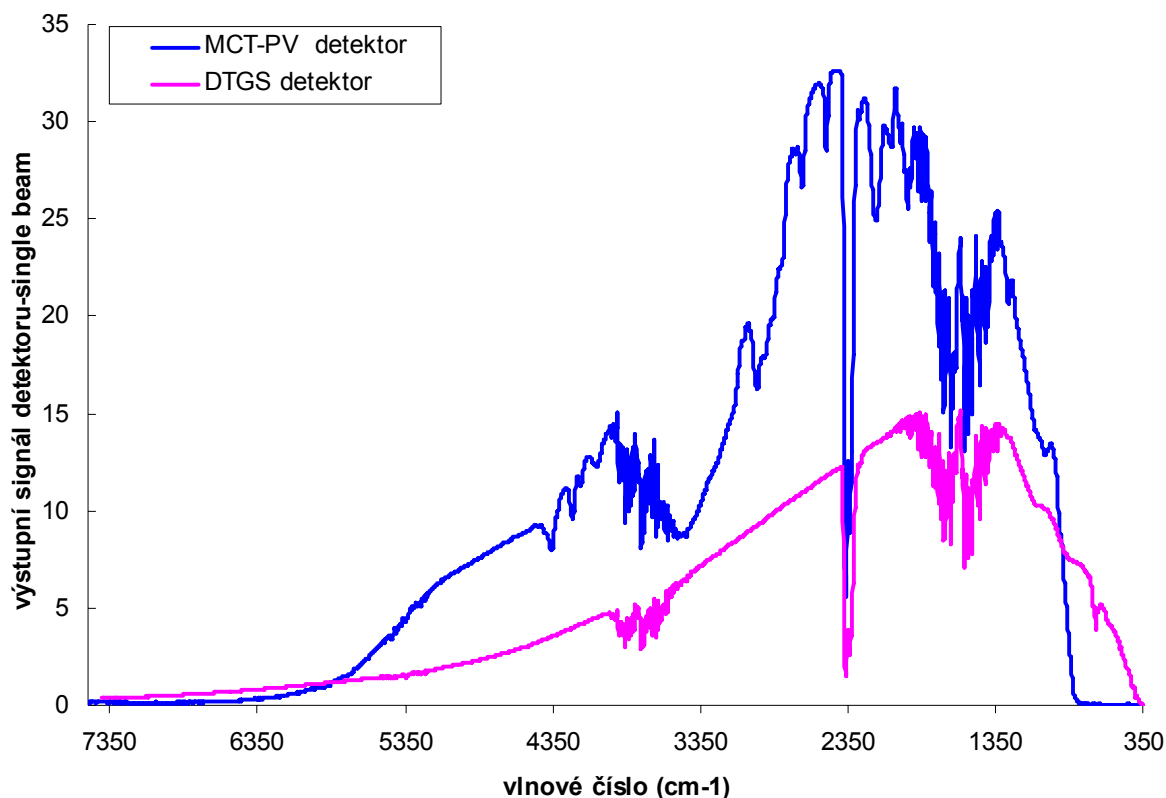
kde Δf je šířka pásma frekvencí, V_s je výstupní signál detektoru, V_n je střední kvadratická hodnota šumu detektoru (rms), E_s je hustota toku dopadající na detektor a A je plocha detektoru.

Pro měření spektrální závislosti citlivost detektorů je používán detektorový interface zobrazený na obr. 3.21. Toto příslušenství je stejně jako nástavec na měření transmittance a difúzní odrazivosti umístěn do vzorkového prostoru spektrometru a pomocí externího vstupu je k němu připojen detektor. Před připojením MCT detektoru je nutné zajistit jeho chlazení kapalným dusíkem a dostatečné zesílení pomocí předzesilovače. Zapnutí detektoru je provedeno až po připojení k interface. Externí detektor je možné připojit či odpojit pouze, když je v ovládacím softwaru spektrometru nastaven jiný detektor. Pro zachycení správného výstupního signálu je zapotřebí detektor vložit do ohniska zrcadla odrážejícího infračervený paprsek od interferometru do vzorkového prostoru. Výstupní signál DTGS detektoru umístěného uvnitř spektrometru je měřen přes prázdný vzorkový prostor při standardní konfiguraci.



Obr. 3.21: Pracoviště měření spektrální rozložení citlivosti infračervených detektorů s detailem detektorového interface

Detektivitu lze podle rovnice (3.8) vyhodnotit za předpokladu znalosti všech výše uvedených parametrů. Využitím vnitřního zdroje záření spektrometru lze zabezpečit, aby na měřené detektory dopadala stejná hustota energie. Průchodem přes vnitřek spektrometru se spektrální rozložení a intenzita zdroje záření mění, není proto známa přesná hodnota dopadající na detektor. Z tohoto důvodu nemůže být při tomto experimentálním uspořádání vyhodnocována hodnota detektivitu, ale porovnáním výstupního signálu (viz. obr. 3.22) měřeného detektoru s výstupním signálem širokopásmového detektoru spektrometru může být určeno spektrální rozložení citlivosti.



Obr. 3.22: Spektrální závislost výstupního signálu DTGS a MCT-PV detektoru v infračervené oblasti spektra

Postup laboratorního měření

Příprava experimentu

- seznámit se s detektorovým příslušenstvím a metodou měření detektorů pomocí tohoto příslušenství
- vybrat správné detektory pro měření
- MCT-PV detektor připravit pro měření (vychladit kapalným dusíkem a připojit předzesilovač)
- do přístroje umístit vhodný beamsplitter a požadované clonky

Měření výstupního signálu DTGS detektoru

- nastavit vhodné parametry pro měření
- provést justaci přístroje
- změřit výstupní signál DTGS detektoru

Měření výstupního signálu MCT-PV detektoru

- umístit detektorový interface do vzorkového prostoru
- připojit externí detektor k detektorovému interface a umístit ho do správné měřicí pozice
- nastavit vhodné parametry pro měření

- provést justaci přístroje
- změřit výstupní signál MCT-PV detektoru

Tab. 3.6: Parametry měření

	DTGS detektor	MCT-PV detektor
Počet scanů	25	25
Rozlišení	8	8
Formát	Single beam	Single beam
Detektor	DTGS	Photoacoustic
Beamsplitter	KBr	KBr
Zdroj	IČ	IČ
Spektrální rozsah	7500 – 350 cm ⁻¹	7500 – 350 cm ⁻¹
Zesílení	1	1
Rychlost	1.8988	1.8988
Apertura	88	88
Clonka	Bez clonky	D clonka

Ukončení experimentu

- naměřená data uložit ve formátu .csv
- vypnout externí detektor a vyjmout ho z měřicí pozice
- vyjmout detektorový interface ze vzorkového prostoru
- uzavřít vzorkový prostor

Zpracování naměřených dat

- vykreslit průběhy výstupních signálů měřených detektorů
- podle vykreslených průběhů definovat spektrální citlivost detektorů

3.8 POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ PÍSEMNÉHO REFERÁTU A KONTROLNÍ OTÁZKY

3.8.1 Obsah referátu

V části zvolené metody zpracování popsat jednotlivé experimenty měření – spektrální závislost propustnosti materiálů, metodu stanovení pohltivosti materiálů pomocí difúzní odrazivosti, emisní experiment, měření intenzity vyzařování zdrojů záření a detektivity detektorů – celkové uspořádání, měřené materiály, parametry měření, postup měření a vyhodnocení.

V části výsledky a diskuse uvést:

- průběh spektrální závislosti propustnosti všech měřených materiálů a spektrální závislosti absorbance optických komponent rozdělený do grafů podle spektrálních rozsahů a skupin vzorků, vykreslit hodnoty vypočtené transmitance a tyto hodnoty porovnat s transmitancí naměřenou, identifikovat materiál měřené fólie,
- průběh spektrální závislosti reflektance a pohltivosti měřených materiálů pro celý měřený spektrální rozsah, konkrétní hodnoty pohltivosti materiálů na vlnových délkách laserů a vzájemné porovnání materiálů,
- průběh spektrální závislosti emisivity při teplotě vzorků 200 °C, průměrnou hodnotu emisivity v definovaném spektrálním rozsahu,
- průběh spektrální závislosti intenzity vyzařování zdrojů záření rozdělený do grafů podle skupin měřených zdrojů, měřené zdroje vzájemně porovnat,
- průběh výstupních signálů infračervených detektorů v měřené oblasti spektra včetně jejich skutečného spektrálního rozsahu.

3.8.2 Kontrolní otázky

- Na jakém principu pracuje FTIR spektrometr?
- Co je to transmitance a jakým způsobem se měří?
- Jakou metodou je měřena pohltivost materiálů a v čem spočívá její princip?
- Co je emisivita a jaké jsou způsoby jejího stanovení?
- Jakým způsobem je měřena intenzita vyzařování externích zdrojů?
- Jak je definována detektivita detektorů a na čem především je závislá?