

Bakalářská práce

FT-IR spektrometrie plynných polutantů

Martin Ferus

Školitel: Doc. RNDr. Svatopluk Civiš, CSc.



Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta, Katedra anorganické chemie



Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského

Akademie věd České republiky

Praha 2006

Prohlašuji, že jsem pod vedením školitele Doc. RNDr. Svatopluka Civiše, CSc. pracoval samostatně a veškerou literaturu jsem řádně citoval.

V Praze 3. 6. 2006

Martin Jesus

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce panu Doc. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc. za jeho vstřícnost, vedení a rady při vypracovávání této bakalářské práce. Můj dík rovněž patří panu Doc. RNDr. Zdeňku Mičkovi, CSc.

Za poskytnutí chemikálií pro měření děkuji paní Ing. Aleně Vondrové, panu Doc. RNDr. Jiřímu Ludvíkovi, CSc. a panu RNDr. Jiřímu Urbanovi, CSc.

Za spolupráci děkuji svým kolegům Petru Kubelíkovi a Mgr. Jaroslavu Cihelkovi.

V neposlední řadě děkuji za trpělivost, pochopení a podporu své rodině a své přítelkyni Martině a jejím rodičům.

OBSAH:

1.	ÚVOD	1
2.	TEORETICKÁ ČÁST	3
2.1	INFRAČERVENÁ SPEKTRA MOLEKUL	3
2.2	FT-IR SPEKTROMETRIE	6
2.2.1	INTERFEROMETR	6
2.2.2	FOURIEROVA TRANSFORMACE	8
2.2.3	ROZLIŠENÍ	10
2.2.4	ALIAS SPEKTRUM	11
2.2.5	APODIZACE	11
2.2.6	KOREKCE FÁZE	13
2.2.7	USPOŘÁDÁNÍ FT-IR SPEKTROMETRU	14
2.2.8	VÝHODY FT-IR SPEKTROMETRIE	15
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	16
3.1	SPEKTROMETR BRUKER IFS 120	16
3.2	MĚŘÍCÍ KYVETA	17
3.3	INSTRUMENTACE PRO PRÁCI S VAKUEM	18
3.4	INSTRUMENTACE PRO PŘÍPRAVU OXIDU SIŘIČITÉHO	19
3.5	INSTRUMENTACE PRO PŘÍPRAVU OZONU	19
3.6	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	20
3.7	MĚŘENÍ SPEKTROMETREM IFS BRUKER 120	21
3.8	PŘÍPRAVA OXIDU SIŘIČITÉHO	22
3.9	PŘÍPRAVA OZONU	22
4.	VÝSLEDKY MĚŘENÍ SPEKTER VYSOKÉHO ROZLIŠENÍ	23
4.1	ACETON	25
4.2	ACETYLEN	26
4.3	AMONIAK	27
4.4	DIETHYLETHER	28
4.5	BENZEN	28
4.6	DICHLORETHAN	29
4.7	ETHAN	30
4.8	ETHANOL	30
4.9	ETHEN	31
4.10	HEXAN	31
4.11	CHLOROFORM	32
4.12	METHAN	32
4.13	METHANOL	33
4.14	OXID DUSIČITÝ	33
4.15	OXID DUSNATÝ	34
4.16	OXID DUSNÝ	35
4.17	OXID UHELNATÝ	35

4.18	OZON	36
4.19	TOLUEN	36
4.20	OXID SIŘIČITÝ	37
4.21	AUTOMOBILOVÉ EMISE	38
4.22	CIGARETOVÝ KOUŘ	41
5.	DISKUSE VÝSLEDKŮ	42
5.1	MĚŘENÍ SPEKTER VYSOKÉHO ROZLIŠENÍ	42
5.2	IDENTIFIKACE LÁTEK VE VÝFUKOVÝCH ZPLODINÁCH	45
5.2.1	OXID UHELNATÝ	46
5.2.2	OXID DUSIČITÝ	47
5.2.3	OXID UHLIČITÝ A VODA	47
5.2.4	UHLOVODÍKY	49
5.2.5	IDENTIFIKACE FORMALDEHYDU	52
5.3	PROBLEMATIKA ZJIŠTĚNÝCH ŠKODLIVIN	55
5.4	CIGARETOVÝ KOUŘ	57
5.4.1	ORGANICKÉ LÁTKY	57
5.4.2	ANORGANICKÉ LÁTKY	59
6.	ZÁVĚR	61

Seznam symbolů a zkratk

$f_{1/2}$	pološířka profilu (Gaussovského či Lorentzovského)
h	Plancova konstanta $h=6,626176 \cdot 10^{-34}$ J·s
E	energie
f	frekvence
f_{\max}	maximální frekvence
$I(f)$	optická hustota (absorbance nebo extinkce)
ε	dekadický extinkční koeficient
l	délka
c	koncentrace
N_{AT}	počet atomů
ν	vlnčet
ν_{\max}	maximální vlnčet
ΔE	rozdíl energií
S	intenzita světla
S_{ν}	jednotková intenzita světla vyvolávající odezvu v detektoru
I_{DET}	intenzita signálu z detektoru
δ	optický dráhový rozdíl
x	vzdálenost pohyblivého zrcadla
λ	vlnová délka
I	intenzita signálu v interferogramu
I_{\max}	maximální intenzita
δ_{\max}	maximální dráhový rozdíl paprsků
$\Delta \nu$	změna vlnčtu ve spektru, rozlišení
$\Delta \delta$	změna optického dráhového rozdílu v interferogramu
$\nu_{\text{He-Ne}}$	vlnčet helium-neonového laseru
sinc	funkce sinc
L	hodnota ve funkci sinc odpovídající maximálnímu optickému dráhovému rozdílu
A	absorbance
N	počet bodů, z nichž je složeno spektrum
N_k	počet molekul na k-té energetické hladině
N_0	celkový počet molekul v soustavě

d_k	počet degenerovaných stavů na k-té hladině
d_s	počet degenerovaných stavů s-té hladiny
E_s	energie s-té hladiny
E_k	energie k-té hladiny
T_s	termodynamická teplota soustavy
T	transmittance v %
τ	doba života hladiny
k	Boltzmannova konstanta $k=1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
$S_{\text{spec}}(\nu)$	spektrum látky
$S_B(\nu)$	referenční spektrum
$S_V(\nu)$	spektrum vzorku
MIR	Middle infrared radiation (střední oblast infračerveného záření)
NIR	Near infrared radiation (oblast tzv. blízkého infračerveného záření)
FT-IR	Fourier Transform Infrared (spektrometrie)
TZL	Tuhé znečišťující látky
ν	vibrační číslo
j	rotační číslo

1. Úvod

V problematice znečištění životního prostředí stojí na jednom z předních míst studium plynných látek, jež se dostávají do atmosféry antropogenní činností. Valná část z nich není škodlivá jen pro přírodní prostředí, ale má značně negativní vliv na zdraví obyvatelstva¹. Plícemi člověka denně projde cca 20 m³ vzduchu. Škodliviny pak být i v relativně nízkých koncentracích ovlivňují negativně respirační aparát a pronikají touto cestou rovněž do organismu. Ačkoliv znečištění ovzduší je pouze jedním z faktorů ovlivňujících lidské zdraví, studie ukazují na mnohá zdravotní rizika plynoucí z kontaminace atmosféry výfukovými plyny² nebo kouřem z lokálních topenišť na tuhá paliva. Výčet některých

Tab.1.: Výčet některých látek v automobilových zplodinách (ppm). Hvězdička označuje koncentraci látky 30s po startu automobilu (po delší době běhu motoru se látka ve zplodinách zcela či téměř zcela nevyskytuje).

LÁTKA	KONCENTRACE
methanol	4733,25*
formaldehyd	2,23
voda	224388
oxid uhelnatý	43,84
oxid uhličitý	114055
oxid dusnatý	8
oxid dusičitý	8,5*
oxid dusný	1,06
amoniak	14,76
acetylen	18,94
ethen	0,58
ethan	0,49
propen	18,72*
1,3-butadien	2,27
2-methylpropen	1,44

látek obsažených ve výfukových zplodinách³ podává tab. 1. Znepokojující je fakt, že emise pocházející ze zmíněných zdrojů opět rostou⁴ (tab. 2). V ohrožení jsou zejména rizikové skupiny populace. Znečištění vzduchu je připisováno zvýšení celkové mortality či mortality kojenců⁵, výskytu astmatu, srdečních a cévních chorob⁶, iritace respiračního aparátu⁷, zánětů a v neposlední řadě také rakoviny⁸. Problematika znečištění ovzduší je zakotvena v legislativě ČR zejména v rámci nařízení vlády č.

Tab.2.: Vývoj emisí některých škodlivin v ČR (tis.t.rok⁻¹).

ROK	TZL	oxidy dusíku	CO
2000	57	321	648
2002	59	318	546
2004	76	340	578

350/2002 Sb.⁹ (tab. 3) a zákona 86/2002 Sb., ačkoliv výčet polutantů nezahrnuje množství dalších škodlivin.

Není překvapující, že detekce polutantů je velmi důležitou oblastí. Ideální metoda by měla splňovat následující požadavky: stanovení širokého spektra látek s vysokou citlivostí, přesností, selektivitou, ve velkém rozsahu koncentrací a to on-line přímo na místě, levně, rychle a efektivně. Žádná z dosud používaných metod zcela nesplňuje tato kritéria. Podle potřeby jsou používány různé postupy: plynová chromatografie s různými druhy detektorů (hmotovým, plamenovým, detektorem elektronového záchytu

atp.), specifické metody pro vybrané polutanty jako např. chemiluminiscence v případě ozonu či oxidu dusičitého, konduktometrii pro halogeny, coulometrii pro oxid siřičitý nebo také absorpční spektrální metody.

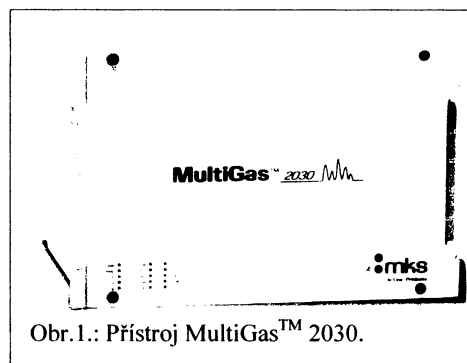
Spektrální metody patří mezi velice slibně se rozvíjející

detekční techniky. Laser-diodové^{10, 11} či laserové systémy (např. LIDAR) mohou rychle detekovat polutanty in situ. Zajímavé možnosti nabízí optoakustická detekce^{12, 13}. Mezi spektrální metody patří rovněž infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, pro níž se vžil termín FT-IR pocházející z anglického výrazu Fourier Transform Infrared Spectroscopy. V současnosti jsou dostupné komerčně vyráběné přístroje pro různá použití. Multikomponentní analýzu plynných vzorků lze provádět např. s přístrojem MultiGasTM 2030 od americké firmy MKS (obr. 1). Výhoda FT-IR oproti použití laserů tkví zejména v možnosti sledování široké spektrální oblasti. Laserovými metodami lze sledovat pouze úzký spektrální rozsah (do několika cm^{-1}), ačkoliv jsou tyto techniky citlivější díky použití laseru.

Tématem mé bakalářské práce bylo využití techniky FT-IR vysoce rozlišené spektrometrie pro detekci látek nacházejících se v automobilových výfukových plynech. Jako cíl jsem si vytýčil nejen identifikaci vybraných specií, ale i porovnání jejich zastoupení v závislosti na typu automobilu.

Tab.3.: Limity pro škodliviny podle nařízení vlády č.350/2002 Sb. ve znění pozdějších předpisů ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ není-li uvedeno jinak).

látko	hodinový	osmihodinový	denní	roční
oxid siřičitý	350		125	
oxid dusičitý	200			40
oxid uhelnatý		10000		
ozon		120		
PM 10			50	
kadmium				5ng
olovo				0,5
benzo(a)pyren				1ng
nikl				20ng
benzen				5
arsen				6ng



Obr.1.: Přístroj MultiGasTM 2030.

2. Teoretická část

2.1 Infračervená spektra molekul

Elektromagnetické záření je tvořeno magnetickou a elektrickou složkou (obr.2). Tyto složky se pohybují prostorem jako vlny o frekvenci f s energií

$$E = h \cdot f \quad (1.1)$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

Při interakci infračerveného záření s hmotou dochází k pohlcení kvanta energie

elektrické složky a zeslabení jeho intenzity (absorpci), což můžeme vyjádřit Lambert-Beerovým zákonem:

$$I(f) = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (1.2)$$

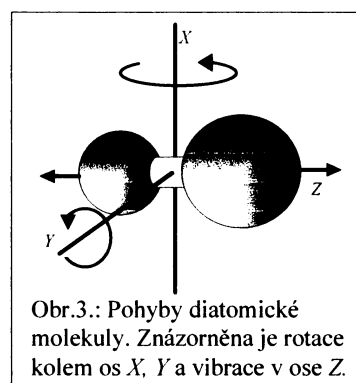
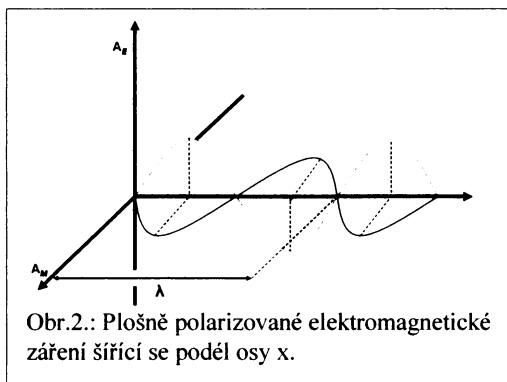
kde $I(f)$ je optická hustota, ε je dekadický extinkční koeficient, l je tloušťka vrstvy a c je koncentrace studované látky.

Molekuly vykonávají spektroskopicky bezvýznamný pohyb translační a pohyby vibrační a rotační (obr.3). Popisujeme je třemi souřadnicemi pro rotaci (úhly) a třemi souřadnicemi pro vibraci (osy). Počet stupňů volnosti soustavy propojených N_{AT} atomů je $3N_{\text{AT}} - 6$ v případě lineárních a diatomických molekul $3N_{\text{AT}} - 5$. Celkový pohyb molekuly je dán superpozicí jednotlivých dílčích pohybů. Molekula se vždy nachází v

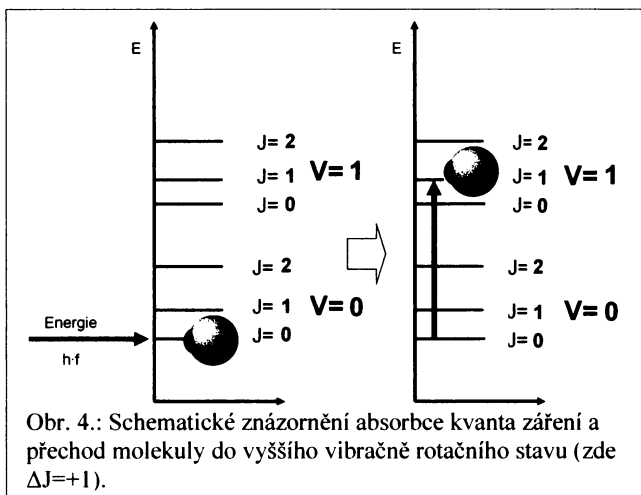
určitém energetickém stavu. Rozlišujeme stavy elektronové, vibrační a rotační. Frakci molekul na dané energetické hladině popisuje Boltzmannovo rozdělení:

$$N_k / N_0 = d_k \exp(-E_k / kT_s) / \sum_s d_s \exp(-E_s / kT_s) \quad (1.3)$$

kde N_k je počet molekul na energetické hladině E_k , N_0 je celkový počet molekul v soustavě, d_k je počet degenerací k -té hladiny, k je Boltzmannova konstanta ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), T_s je termodynamická teplota, d_s je počet degenerací s -té hladiny a E_s je energie s -té hladiny.



Absorbce kvanta infračerveného záření (od 250cm^{-1} do 12500cm^{-1}) se projevuje změnou vibračního a rotačního stavu molekuly plynu současně (obr.4). Dojde k přechodu z energetické hladiny nižšího vibračně rotačního stavu do hladiny vyššího vibračně rotačního stavu. Každou vibračně



rotační hladinu charakterizujeme vibračním kvantovým číslem ν a rotačním kvantovým číslem j . Existují jen určité přechody dovolené tzv. výběrovými pravidly, která jsou jednoznačně definována typem molekuly a její symetrií. Intenzita linie bude úměrná pravděpodobnosti dovoleného přechodu.

Jestliže sledujeme závislost frekvence záření na zeslabení jeho intenzity při průchodu látkou, obdržíme tzv. absorpční spektrum.

V absorpčním spektru látek v plynném stavu pozorujeme řady linií seřazených do pásů (obr.5). Každá z linií vypovídá o pohlcení energie soustavou molekul a přechodu částí molekul z vibračně rotačního stavu s nižší energií do stavu s energií vyšší. Linie má vždy tvar tzv. píku, což vyplývá z Heisenbergovy relace neurčitosti

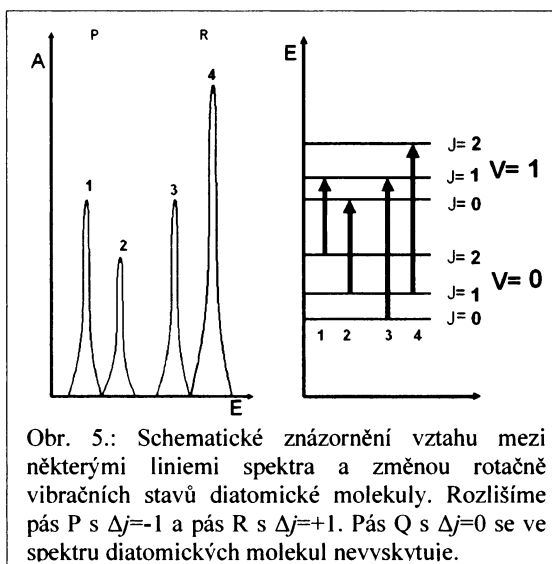
$$\Delta E \cdot \tau \geq h/2\pi \quad (1.4).$$

Kdyby se interval ΔE blížil k nule, musela by být doba života τ uvažované hladiny nekonečně dlouhá. Tvar linie lze přibližně popsat např. Lorentzovým (resp. Cauchyho) profilem

$$I(f) = I_{\max} (f_{1/2})^2 / 1 + 4(f - f_{\max})^2 \quad (1.5)$$

kde $I(f)$ je intenzita linie v závislosti na frekvenci f , I_{\max} je maximální intenzita (čili výška) linie, $f_{1/2}$ je pološířka linie a f_{\max} je frekvence, kde linie dosahuje I_{\max} .

Linie ve spektru jsou však ještě dodatečně



rozšířeny zejména Dopplerovým jevem. Pološířku linie $f_{1/2}$, jež se díky tomuto jevu blíží Gaussově profilu, charakterizujeme rovnicí

$$f_{1/2} = f / c(2kT_s \ln 2 / m)^{1/2} \quad (1.6)$$

kde m je hmotnost molekuly. Studium přesné identifikace přechodů mezi hladinami je předmětem teoretické kvantové spektroskopie. V rámci analytické aplikace se v této práci nebudeme zabývat teoretickou interpretací spekter.

Infračerveným spektrometrem vysokého rozlišení lze změřit spektrum, kde jednotlivé linie odpovídají absorpci v rámci rotačně vibračních přechodů molekuly.

Molekula, jež se dostane do vyššího rotačně vibračního stavu odevzdává interakcí s ostatními molekulami soustavy svou energii (relaxace) a dochází k tzv. termalizaci.

Absorpční spektrum je pro každou látku vysoce specifické. Neexistují dvě chemické látky mající totožné spektrum. Na základě srovnání jednotlivých linií vzorku a linií charakteristických pro čistou látku můžeme specii identifikovat. To platí zejména pro jednoduché anorganické molekuly. Možnost pozorovat zmíněné přechody je limitována rozlišovacími schopnostmi spektrometru a Dopplerovým jevem. Mřížkové přístroje dovolují rozlišení do přibližně $0,02 \text{ cm}^{-1}$, zatímco technikami laserdiodové spektrometrie a spektrometrie s Fourierovou transformací jsme schopni změřit spektrum s rozlišením v řádu tisícín cm^{-1} . V závislosti na vlnové délce jsou linie rotačně vibračních přechodů jednodušších molekul rozšířeny Dopplerovým jevem (viz rovnice 1.3) v řádu 10^{-3} cm^{-1} , avšak u složitějších látek majících komplikovanou rotačně vibrační strukturu absorpčních pásů tento jev způsobí, že i spektrometrem s tímto rozlišením nelze jednotlivé linie vzájemně separovat.

Pro teoretický úvod v rámci této kapitoly byla použita literatura uvedená v citacích ^{14 – 19}.

2.2 FT-IR spektrometrie

2.2.1 Interferometr

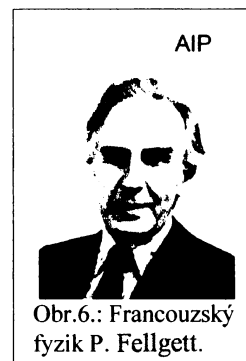
První infračervený spektrometr s Fourierovou transformací byl navržen francouzským fyzikem P. Fellgettem (obr.6) v roce 1952. Základní součástí přístroje je interferometr nejčastěji Michelsonova typu. Do interferometru vstupuje paprsek z infračerveného zdroje. Na polopropustném zrcadle je paprsek rozdělen na dvě složky z nichž jedna se odráží od zrcadla fixního a druhá od zrcadla pohyblivého. Geometrií interferometru je dáno, že zrcadlo pohybující se po dráze x udělí procházejícímu paprsku dráhový rozdíl δ :

$$\delta = 2x \quad (2.1).$$

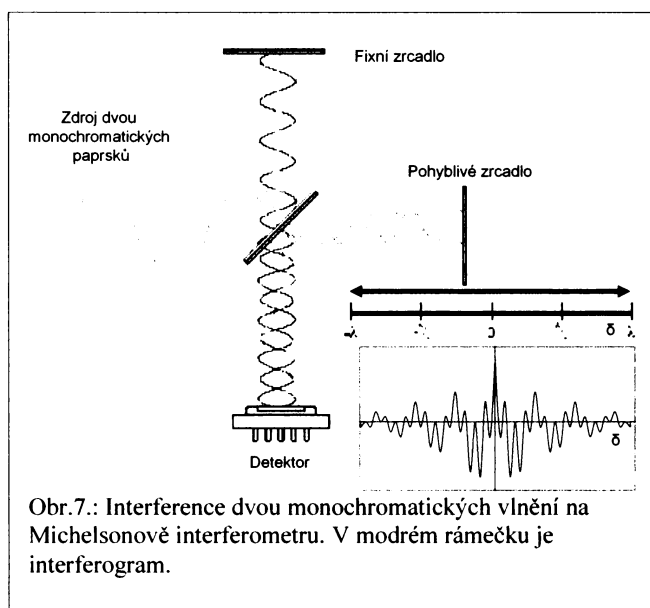
Uvnitř interferometru oba paprsky interferují. Pro intenzitu S monochromatického záření vzniklého interferencí dvou taktěž monochromatických paprsků o intenzitách S_1 a S_2 a vlnové délce λ platí vztah

$$S = S_1 + S_2 + 2\sqrt{S_1 S_2} \cos(2\pi\delta / \lambda) \quad (2.2)$$

kde δ je dráhový rozdíl.



Obr.6.: Francouzský fyzik P. Fellgett.



Obr.7.: Interference dvou monochromatických vlnění na Michelsonově interferometru. V modrém rámečku je interferogram.

Vložíme-li do dráhy paprsku kyvetu s absorbujícím plynem dochází k zeslabení záření charakteristických vlnových délek. Za komorou se vzorkem je umístěn detektor vhodný pro daný spektrální obor záření (obr.7). V detektoru je umístěn fotočlánek, který mění dopadající světlo na elektrický signál. Detektor neobdrží žádný signál, bude-li dráhový rozdíl $\delta = \lambda/2$ a signál bude naopak

maximální v případě $\delta = n \cdot \lambda$ (kde n je celé číslo).

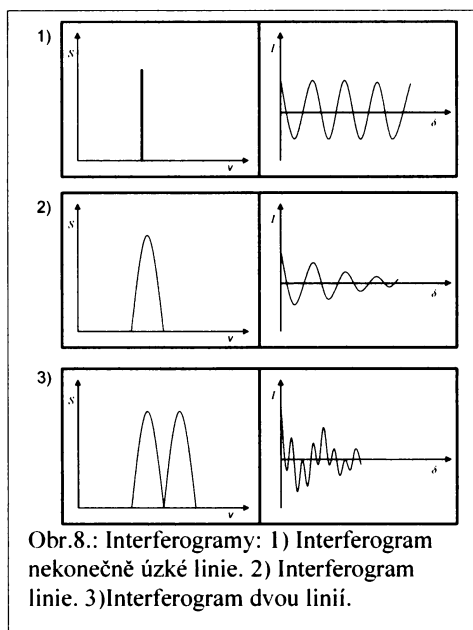
V praxi se spíše než s vlnovou délkou λ setkáváme s jednotkou vlnčet ν (ν cm^{-1}) danou vztahem

$$\nu = 1/\lambda \quad (2.3)$$

Intenzitu signálu z detektoru I_{DET} v závislosti na dráhovém rozdílu δ popíšeme rovnicí

$$I_{DET}(\delta) = S_{\nu}(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) \quad (2.4)$$

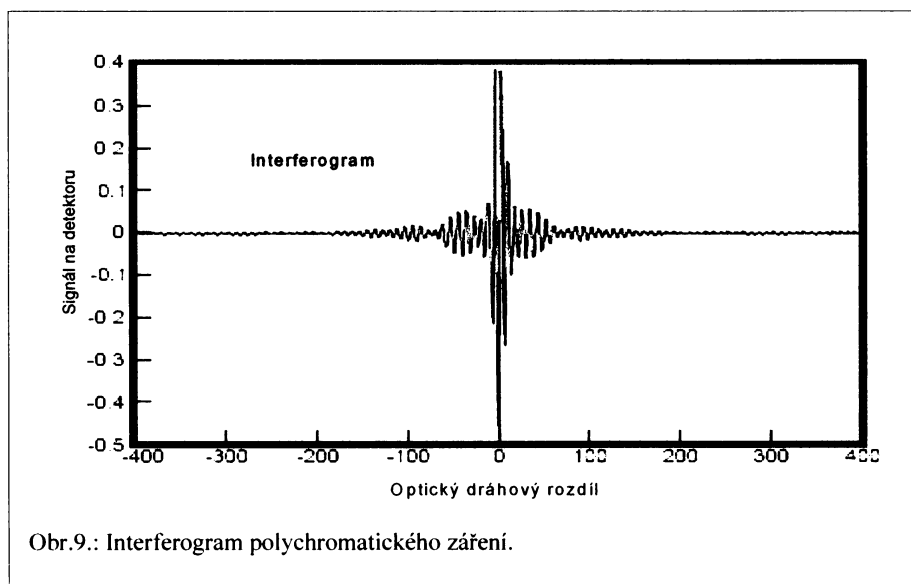
kde $S_{\nu}(\nu)$ je intenzita monochromatického záření a ν je vlnčet tohoto záření.



Počítač zaznamenává intenzitu signálu z detektoru v závislosti na poloze zrcadla (resp. optickém dráhovém rozdílu). Grafickým znázorněním takové závislosti je interferogram (obr. 8 a 9).

Jestliže interferometrem prochází polychromatické záření, bude interferogram výsledkem všech konstruktivních a destruktivních interferencí celého rozsahu vlnových délek záření.

Klasické spektrum obdržíme matematickou operací nazvanou Fourierova transformace.



2.2.2 Fourierova transformace



Obr.10.: Francouzský matematik Fourier.

Výpočetní algoritmus převádějící interferogram na spektrum vychází z prací francouzského matematika Jeana Baptisty Josefa Fouriera (*1767, †1830) (obr.10). **Fourierova transformace je převodem funkční závislosti intenzity signálu (snímaného detektorem) na posunu zrcadla do funkční závislosti intenzity signálu (transmittance, absorbance) na vlnočtu.**

Interferogram můžeme ve vztahu ke spektru vyjádřit rovnicí

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\nu) \exp(i2\pi\nu\delta) d(\nu) \quad (2.5)$$

kde ve $I(\delta)$ je intenzita signálu na detektoru vzhledem k optickému dráhovému rozdílu δ ,

$S(\nu)$ je intenzita záření v závislosti na vlnočtu ν , i je imaginární jednotka ($i^2 = -1$).

Výpočet spektra $S(\nu)$ provedeme podle vztahu

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \exp(-i2\pi\nu\delta) d(\delta) \quad (2.6)$$

Zpětná Fourierova transformace vyjadřuje spektrum jako rozdíl sinů a kosinů, neboť

$$\exp(-i\theta\delta) = \cos(\theta\delta) - i \sin \theta\delta. \quad (2.7)$$

kde θ nahrazuje výraz $2\pi\nu$.

Pokud zanedbáme imaginární část $i \sin \theta\delta$, obdržíme v literatuře často zmiňovaný přibližný vzorec

$$S(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d(\delta) \quad (2.8)$$

V praxi samozřejmě není možné zaznamenávat interferogram až do nekonečného dráhového rozdílu. Zrcadlo se pohybuje podle konstrukce spektrometru a určuje dráhový rozdíl až do hodnoty δ_{\max} . Rovněž interferogram je snímán jen z jedné strany, tedy od optického dráhového rozdílu $\delta=0$. Rovnici (2.8) lze upravit do tvaru

$$S(\nu) = \int_0^{\delta_{\max}} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d(\delta) \quad (2.9)$$

Detektor neregistruje signál z detektoru analogovým způsobem, ale snímá diskrétní soubor N hodnot intenzit signálu v daném časovém intervalu. Výsledný interferogram je složen z N bodů a Frouierovu transformaci interferogramu lze provést podle rovnice

$$S(\nu_j) = \sum_{i=1}^m I(\delta_i) \cos(2\pi\nu_j\delta_i)\Delta\delta_i \quad (2.10)$$

kde $S(\nu_j)$ je intenzita záření na j -té pořadnici vlnočtu ν_j a $I(\delta_i)$ je intenzita signálu z detektoru na i -té pořadnici dráhovém rozdílu δ_i .

Výpočet vlastního spektra zahrnuje změření interferogramu bez vzorku (prázdná kyveta), čímž získáme referenční spektrum pozadí $S_B(\nu)$. Po té je měřeno spektrum vzorku $S_V(\nu)$. Výsledné spektrum látky $S_{spec}(\nu)$ je definováno vztahem

$$S_{spec}(\nu) = S_V(\nu) / S_B(\nu) \quad 21 \quad (2.11)$$

Během Fourierovy transformace interferogramu na spektrum často dochází ke vzniku řady spektrálních artefaktů. Abychom obdrželi spektrum co nejlepší kvality, je nutné dodržovat přesně vymezená pravidla nastavení podmínek měření a výsledné spektrum dále upravit. Ke zhoršení kvality spektra dochází jednak vlivem instrumentace a jednak zvoleným výpočetním postupem.

2.2.3 Rozlišení

V praxi se setkáváme s liniemi ve tvaru tzv. píku. Pravidelně se opakující oscilace intenzity v interferogramu budou s rostoucím dráhovým rozdílem postupně utlumeny. Čím širší bude linie, tím silnější bude tlumení. Tím můžeme vysvětlit, proč interferogram polychromatického záření vykazuje velmi ostré maximum v dráhovém rozdílu $\delta=0$, ačkoliv amplituda ostatních oscilací je velmi nízká²². Obrázek 11 ukazuje část interferogramu dvou spektrálních linií oddělených intervalem $\Delta\nu$.

Pro parametr $\Delta\delta$ platí vztah

$$\Delta\delta = 1/N\Delta\nu \quad (2.12)$$

Vzdálenost opakujících se oblastí v interferogramu je tedy nepřímo úměrná parametru $\Delta\nu$, který ztotožníme s rozlišením. Chceme-li měřit s vysokým rozlišením, je nutno zajistit dostatečně velký dráhový rozdíl paprsků. Z toho také vyplývá, že interferogram obsahuje ve svých koncových nejméně intenzivních částech informace vedoucí k maximálnímu rozlišení. Celkový dráhový rozdíl

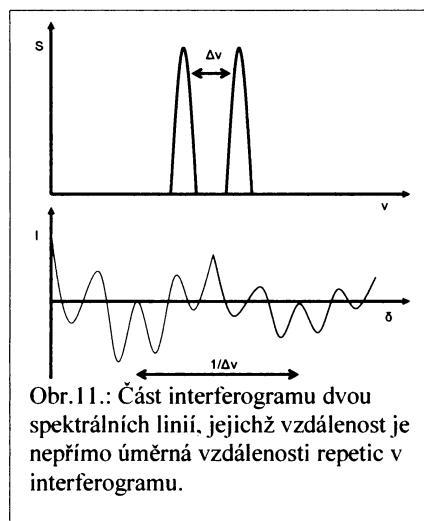
δ_{\max} je rozlišení $\Delta\nu$ nepřímo úměrný:

$$\Delta\nu = 1/\delta_{\max} \quad (2.13)$$

Interferogram musí být za daných podmínek složen z dostatečného počtu diskretních bodů, musí platit

$$N = \delta / \Delta\delta \quad (2.14)$$

Počet bodů N můžeme uměle navýšit proložením diskretního interferogramu dalšími body ležícími na počítačem extrapolované křivce, tzv. zero-filling postupem, což vede k lepšímu vykreslení spektra.



2.2.4 Alias spektrum

V některých případech dochází k tomu, že Fourierova transformace interferogramu povede k překrytí skutečného spektra jeho zrcadlovým obrazem. Ke zmíněnému jevu nedochází, jestliže při zadaných parametrech rozlišení dodržíme podmínku danou vztahem

$$\nu_{\max} \leq 1/2\Delta\delta \quad (2.15)$$

a zároveň

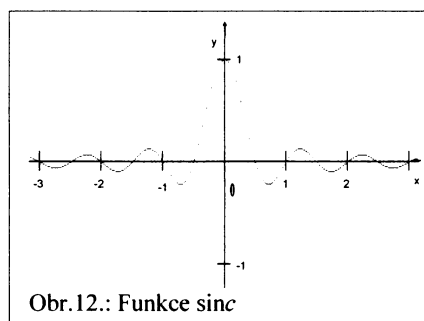
$$\nu_{\max} \leq N\Delta\nu/2 \quad (2.16)$$

kde ν_{\max} je maximální vlnčet rozsahu, který můžeme za daných podmínek zaznamenat. Jestliže signál z detektoru obsahuje příspěvek záření, jež má vlnčet vyšší než ν_{\max} , dojde ke vzniku alias spektra. Jestliže měříme jen úzkou oblast vlnčetů, může dojít k překrytí spektra, neboť detektor zaznamenává i signály z ostatních částí spektra světelného zdroje. Přístroj pro tento účel využívá elektronické filtry, které však neposkytují stoprocentní ochranu. Z tohoto důvodu se před zdroj vkládají optické interferenční filtry umožňující průchod světla jen ve zcela definovaném spektrálním rozsahu.

Z tohoto faktu vyplývá i maximální spektrální rozsah, v jakém může pracovat FT-IR spektrometr. Pozice zrcadla je totiž definována přesně He-Ne laserem, jež vydává koherentní záření s vlnčetem $\nu = 15802,78 \text{ cm}^{-1}$. Maximum signálu obdržíme vždy v intervalech $\lambda/2$. Polohu zrcadla zjišťujeme vždy v maximu. Interval $\Delta\delta$ jsou od sebe vzdáleny $1/2\nu_{\text{He-Ne}}$, tj. $1/31600 \text{ cm}$.

2.2.5 Apodizace

Apodizace je numerickou korekcí rozptylu spektrální intenzity linie do podružných maxim. Interferogram je zakončen neustále se opakujícími oscilacemi, které jsou se zvětšujícím se dráhovým rozdílem tlumeny. Při konečné hodnotě dráhového rozdílu δ_{\max} dojde k náhlému ukončení interferogramu. Matematicky lze takového efektu



dosáhnout vynásobením nekonečného interferogramu konstantní funkcí, jež v hodnotě, kterou ztotožníme s δ_{\max} , nabývá nuly. Výsledek Fourierovy transformace součinu takových funkcí analyticky znázorníme funkcí sinc (obr.12 na předchozí straně)

$$\sin c = \sin(2\pi\nu L) / 2\pi\nu L \quad (2.17)$$

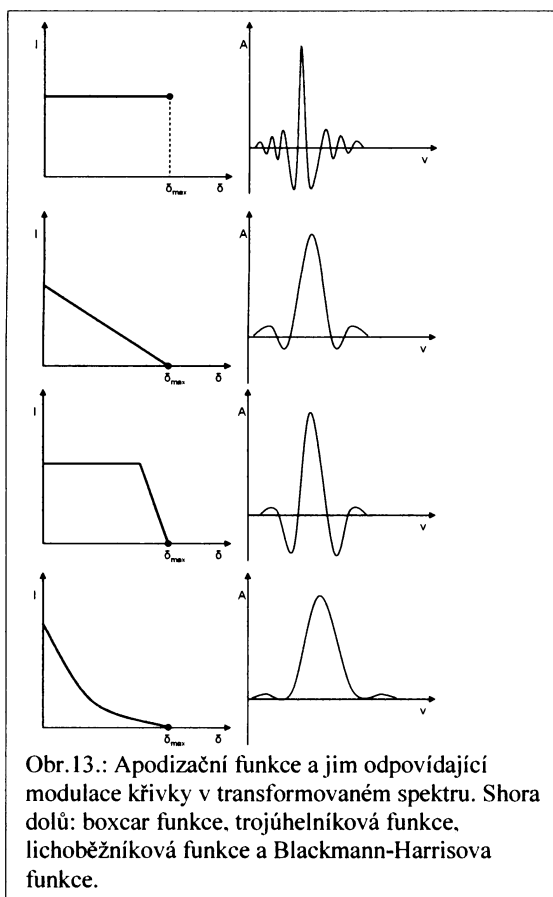
kde ν je vlnčet a L je parametr nahrazující ve funkci sinc optický dráhový rozdíl. Tvar linie ve vypočteném spektru odpovídá této funkci přičemž hodnotu $\nu=0$ funkce sinc ztotožníme s vlnčetem diskutované linie. Taková umělá spektrální linie ovšem neodpovídá skutečnému tvaru. Skutečná linie je tedy pozměněna a její intenzita je rozptýlena do podružných maxim vinou ukončení interferogramu v bodě maximálního dráhového rozdílu paprsků. Tento problém je řešen tak, že interferogram ukončíme jiným způsobem. K tomu se používají apodizační funkce, kterými je interferogram

vynásoben. Nejjednodušším a výše zmiňovaným řešením je funkce boxcar, která však

problém rozptylu spektrální intenzity prakticky neřeší. Další možností je ukončení pomocí funkce trojúhelníkové, funkce lichoběžníkové či Blackmann-Harrisovy (obr.13). Vynásobením interferogramu apodizační funkcí se pořadnice mezi 0 a δ_{\max} plynule redukuje na nulu. Fourierovu transformaci při aplikaci apodizační funkce $A(\delta_i)$ popíšeme vztahem

$$S(\nu_j) = \sum_{i=1}^m I(\delta_i) A(\delta_i) \cos(2\pi\nu_j \delta_i) \Delta\delta_i \quad (2.18)$$

Při korekci spektra apodizací dochází ke snížení rozlišení. Apodizovaná linie se totiž rozšiřuje. Jestliže budou dvě linie ve spektru situovány v těsné blízkosti, pak použitím nevhodné apodizační funkce dojde k takovému rozšíření, že tyto dvě linie splynou v jednu. Situace je prakticky totožná s rozšířením rotačně vibračních linií těžších molekul



Obr.13.: Apodizační funkce a jim odpovídající modulace křivky v transformovaném spektru. Shora dolů: boxcar funkce, trojúhelníková funkce, lichoběžníková funkce a Blackmann-Harrisova funkce.

Dopplerovým jevem, kdy obdržíme jen souvislou obálku rotačně-vibračního pásu. Blackmann-Harrisova apodizace snižuje rozlišení o 50%.

2.2.6 Korekce fáze

Poslední matematickou operací prováděnou během konverze interferogramu na spektrum je korekce fáze. Díky nedokonalostem v systému může dojít k tomu, že interferogram nebude symetrický podle počátku v bodě nulového optického dráhového rozdílu. Zmíněnou asymetrii může způsobit nepřesné určení pozice nulového dráhového rozdílu. To vede k lineárnímu posunu ve vlnočtech. Tento jev rovněž přisuzujeme zaznamenání interferogramu pouze z jedné strany a v posledním případě skutečnému fázovému posunu vlnočtů díky optickým či elektronickým prvkům.

Fourierova transformace vede ke komplexnímu spektru $C(\nu)$. Počítač zjistí z interferogramu hodnoty pro fázový exponent

$$e_i = \exp[i\Phi(\nu)] \quad (2.19)$$

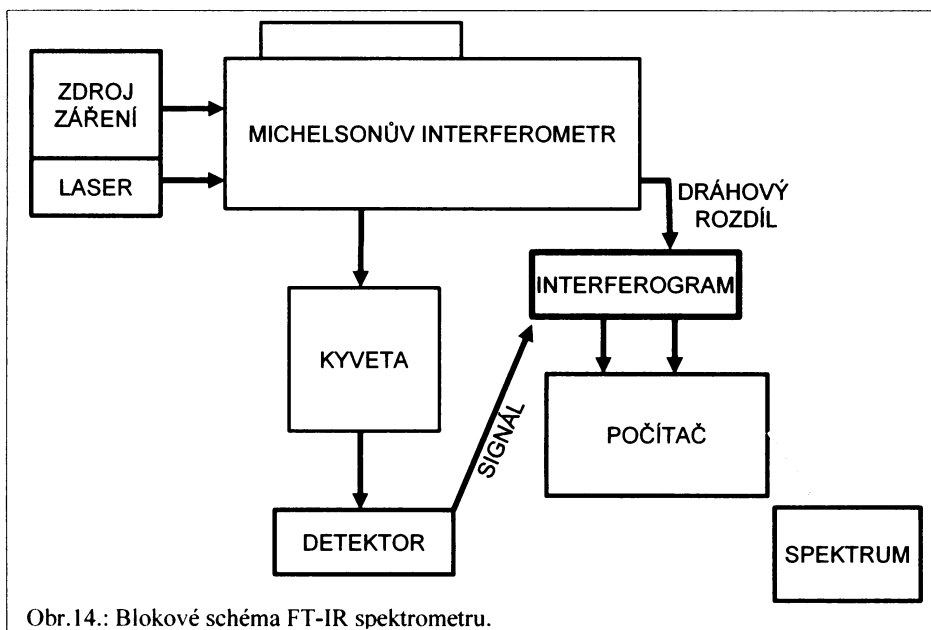
V tomto výrazu je zahrnuto posunutí $\Phi(\nu)$ závislé na vlnočtu. Skutečné spektrum je získáno vynásobením komplexního spektra inverzním fázovým exponentem.

$$R(\nu) = C(\nu)\exp[-i\Phi(\nu)] \quad (2.20)$$

Ve výsledku uvažujeme jen opravenou reálnou část, komplexní část plynoucí z asymetrie v interferogramu by měla být po korekci nulová.

2.2.7 Uspořádání FT-IR spektrometru

Blokové schéma znázorňující uspořádání FT-IR spektrometru ukazuje obr. 14. Ze zdroje polychromatického záření vychází paprsek světla putující do Michelsonova interferometru, jehož princip byl vysvětlen v kapitole 2.2.1. Zároveň s tímto zářením vchází do interferometru laserový paprsek, kterým je zjišťována přesná poloha pohyblivého zrcadla. Interferující záření z interferometru prochází kyvetou se vzorkem a dopadá na detektor. Signál detektoru je zaznamenáván oproti dráhovému rozdílu do interferogramu. Optický dráhový rozdíl je na základě polohy zrcadla přesně definován interferencí paprsků He-Ne laseru. Interferogram je po úpravách převeden počítačem na spektrum.



2.2.8 Výhody FT-IR spektrometrie

V šedesátých letech byly vedeny diskuze o výhodách a nevýhodách FT-IR spektrometrů. Díky větší dostupnosti počítačové techniky se názory definitivně přiklonily ve prospěch spektrometrů Fourierova typu. Nejlepší přístroje byly postaveny ve francouzských laboratořích Aime Cotton a ve Finsku na Univerzitě v Oulu. Rozlišení až 10^{-4} cm^{-1} je omezeno pouze rozšířením linií Dopplerovým jevem. První komerčně dostupné FT-IR přístroje začala vyrábět kanadská firma Bomem roku 1981. V devadesátých letech pak vstoupila na komerční trh německá firma Bruker.

Základní předností pramenící ze samotného způsobu získávání spektra je Fellgettova multiplexní výhoda. Na detektor dopadá v každém okamžiku simultánně záření v celém spektrálním rozsahu. Uvažujeme-li vysokou rychlost záznamu, získáme informaci o široké části spektra ve velmi krátké době. Přesnost měření (výhoda Connesových) je determinována pouze kalibrací He-Ne laseru. Vysoká rozlišovací schopnost je určena technickou dosažitelností velkého dráhového rozdílu. Poslední a neméně důležitá je Jacquinotova výhoda: V disperzním spektrometru dopadá na detektor jen malá část záření. V FT-IR přístrojích toto omezení odpadá a optická průchodnost systému je limitována hlavně velikostí zrcadel.

Pro vytvoření teoretického úvodu do FT-IR spektrometrie byla použita literatura¹⁸⁻²³.

3. Experimentální část

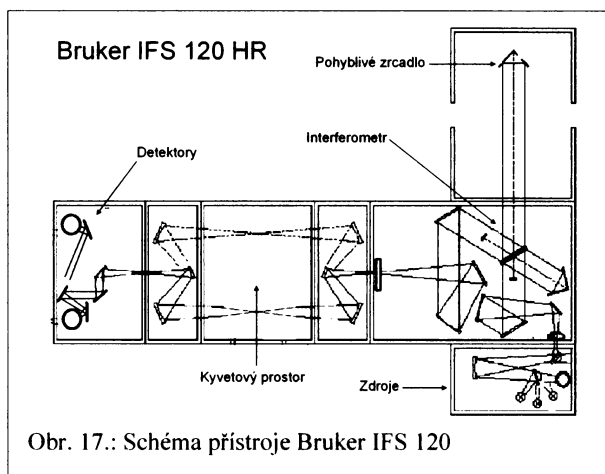
3.1 Spektrometr Bruker IFS 120



Obr. 15.: Spektrometr Bruker IFS 120.



Obr. 16.: Dělič paprsků Michelsonova interferometru.



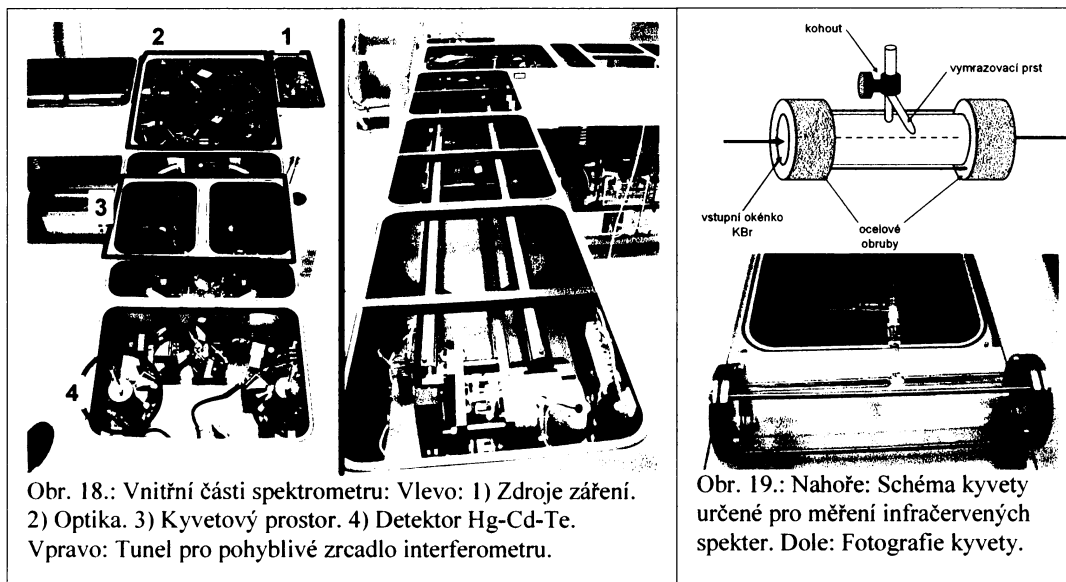
Obr. 17.: Schéma přístroje Bruker IFS 120

K měření spekter vysokého rozlišení byl použit komerčně dostupný infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Bruker IFS 120, SRN (obr. 15, 17 a obr. 18 na str. 17). Tímto přístrojem lze měřit jak absorpční, tak emisní spektra. Spektrometr v daném uspořádání pokrývá rozsah od 500 cm^{-1} do 10000 cm^{-1} s rozlišením až $0,0035\text{ cm}^{-1}$. Pro účely měření jsme používali jako zdroj infračerveného záření tyčinky z karbidu křemíku žhavené na 1300K (zářič globar), nebo jako zdroje blízkého infračerveného záření žhaveného wolframového vlákna (zářič tungsten). Základní součástí přístroje je Michelsonův interferometr. Dělič svazku (obr.16) je zhotoven z bromidu draselného pro oblast středního infračerveného záření (MIR)

a z fluoridu vápenatého pro oblast blízkého infračerveného záření (NIR). Pohyblivé zrcadlo ve tvaru duté krychle se pohybuje po invarových tyčích v tunelu o délce 170 cm . Optická soustava tvořená zrcadly s napařenou hliníkovou vrstvou vede interferující paprsky do kyvetového prostoru. Před kyvetovým prostorem je umístěn disk s clonami, jejichž

parametry je možno zvolit před měřením. Za kyvetovým prostorem se nachází detektorová část. Podle parametrů měření zvolí operátor In-Sb tekutým dusíkem chlazený detektor snímající oblast od 1800 cm^{-1} zejména však v oboru blízkého infračerveného záření (NIR), nebo Hg-Cd-Te rovněž tekutým dusíkem chlazený polovodičový detektor snímající oblast

od 500 cm^{-1} do 2800 cm^{-1} středního infračerveného záření (MIR). Kontrolu polohy zrcadla zajišťuje He-Ne laser pracující na vlnočtu $15802,78\text{ cm}^{-1}$. Spektrometr IFS Bruker 120 je propojen s osobním počítačem, v němž je nainstalován software OPUS 5.0 sloužící k jeho ovládání. Program OPUS umožňuje nastavení parametrů měření a další zpracování naměřených spekter včetně práce s databázemi.

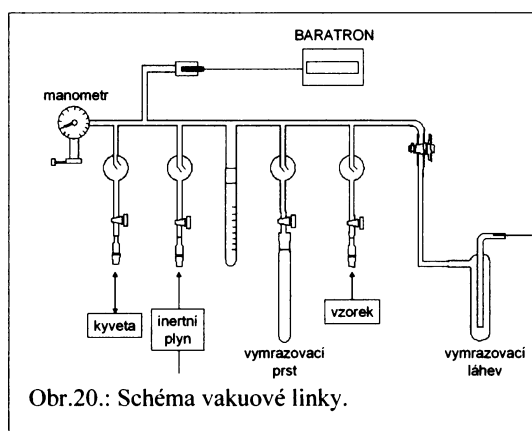


3.2 Měřicí kyveta

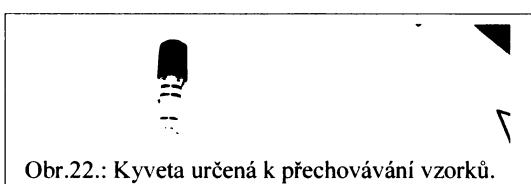
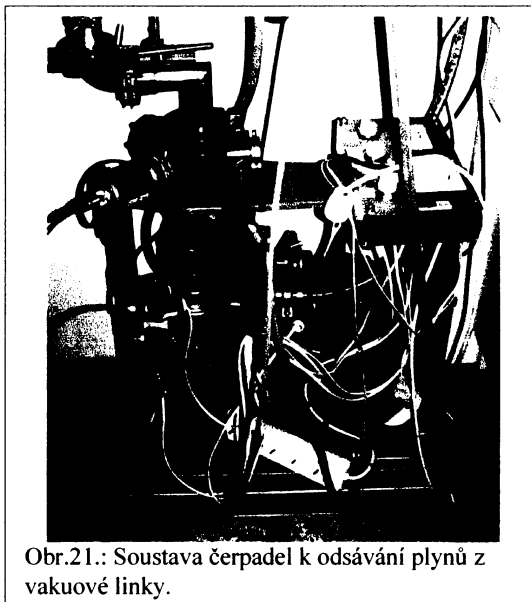
Kyvety určenou k proměřování infračervených spekter zobrazuje obr. 19. Je zhotovena ze skleněné trubice o délce 26,5 cm a průměru 5 cm, do něhož je přitavena trubice s vakuovým kohoutem. Paprsek prochází okénky z bromidu draselného. Okénka jsou k tělu kyvety připevněna ocelovými přírubami.

3.3 Instrumentace pro práci s vakuem

K plnění kyvety na definovaný tlak slouží tzv. vakuová linka, jejíž schéma je zobrazeno na obr. 20. Je zhotovena ze skla typu SIMAX. K uzavírání slouží vakuové kohouty s teflonovými těsnícími kroužky. K lince je připojen elektronický manometr typu BARATRON s rozsahem od 13,32 Torr do 10^{-2} Torr a mechanický manometr PREMA



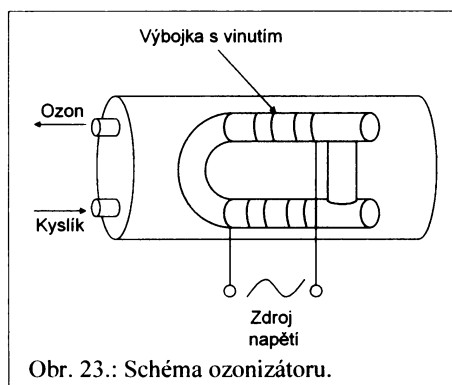
s rozsahem do 760 Torr po 25 Torr. Vzduch je přes vymrazovací láhev vyčerpáván rotační olejovou pumpou EDWARDS 5 až do tlaku 10^{-3} Torr. Vysokého vakuu až 10^{-5} Torr je možné dosáhnout pomocí difusní olejové pumpy (obr. 21). Na vakuovou linku jsou hadicemi TYGON přes zábrusové nebo speciální kovové redukce připojeny ostatní součásti. Vakuová linka je napojena na zdroj inertního plynu, v našem případě dusíku odebíraného z tlakové lahve. Plyny jsou odebírány do vzorkovacích nádob (obr. 22) uzavřených vakuovými kohouty.



3.4 Instrumentace pro přípravu oxidu siřičitého

Siřičitan sodný byl nasypán do 250ml trojhrdlé baňky. Do jednoho hrdla byla nasunuta baňka přikapávací a do druhého hadice odvádějící plyn z aparatury. K výstupu z vakuové linky byla připojena vymrazovací láhev.

3.5 Instrumentace pro přípravu ozonu



Přípravu ozonu jsme provedli v ozonizátoru znázorněném na obr. 23. Uvnitř ozonizátoru se nachází dutá trubice s feritovým vinutím naplněná parami rtuti. Vinutí je připojeno ke zdroji vysokofrekvenčního napětí, které v parách rtuti generuje výboj emitující UV záření. Vnější tubus je plněn kyslíkem a po vzniku je ozon odváděn do kyvety.

3.6 Použité chemikálie

K měření spekter plynů jsme používali plyny dodávané v tlakových lahvích. Těkavé kapaliny jsme dávkovali do baňky připojené k vakuové lince. Používali jsme chemikálie, jejichž výčet je podán v tabulce 4.

Tab. 4.: Použité chemikálie.

Použité chemikálie		
Název	Výrobce	Čistota
Aceton	Lachema	p.a.
Acetylen	Linde	99,999%
Amoniak	Fluka	99%
Benzen	Lachema	p.a.
Diethylether	Lachema	p.a.
Dichlorethan	Merck	p.
Dusík	Linde	99,99%
Ethan	Messer	3% s dusíkem
Ethanol	Lachema	p.a.
Ethen	Messer	3% s dusíkem
Hexan	Merck	p.
Chloroform	Lachema	p.a.
Kyselina sírová	Lachema	p.a.
Kyslík	MG Technogas	99%
Methan	Linde	99,95%
Methanol	Lachema	p.a.
Oxid dusičitý	Linde	3% s heliem
Oxid dusnatý	Linde	50% s dusíkem
Oxid dusný	Linde	50% s dusíkem
Oxid siřičitý	vyrobena	
Oxid uhelnatý	Linde	99,99%
Oxid uhličitý	Linde	99,995%
Ozon	vyrobena	
Siřičitan sodný	Lachema	p.a.
Toluen	Lachema	p.a.

3.7 Měření spektrometrem IFS Bruker 120

Při identifikaci jednotlivých látek ve spektru bylo nutné nejprve proměřit spektra čistých látek. Pracovali jsme s látkami plynnými a těkavými kapalinami. K práci se vzorkem a jeho přenesení do kyvety určené pro měření byla použita vakuová linka. Plynné vzorky byly dávkovány pomocí skleněných vzorkovnic a kapaliny v malých baňkách připojených přes zábrusovou redukci přímo na linku. Nádoba o objemu 500 ml naplněná plynem na atmosférický tlak byla připojena k lince hadicí Tygon. Po té byla celá linka třikrát napuštěna dusíkem a evakuována pomocí rotační olejové pumpy Edwards 5. Vzorek byl vymražen tekutým dusíkem a následně odpařen do kyvety o délce 35 cm a objemu 550 ml. Tlak v kyvetě byl měřen pomocí vakuového manometru BARATRON. Kyveta byla plněna plyny (resp. parami) zejména v rozmezí tlaků 0,1 – 10 Torr podle absorpce měřených molekul. Měření bylo prováděno tak, že do kyvetového prostoru byla nejdříve umístěna prázdná a evakuovaná kyveta, která sloužila k eliminaci spekter pozadí. Po té byla kyveta naplněna příslušným plynem na daný tlak a bylo měřeno spektrum s různým spektrálním rozlišením v závislosti na charakteru spektra a sloučeniny. Obecně se dá říci, že spektra byla měřena s rozlišením mezi $0,1 \text{ cm}^{-1}$ – $0,01 \text{ cm}^{-1}$ v blízké a střední infračervené oblasti spekter. Počet akumulací (skenů) opět závisel na absorpčních vlastnostech studovaných molekul (25 - 100). Pro měření jsme použili dva zdroje záření: Zářič GLOBAR pro střední infračervenou oblast (MIR) v kombinaci s Hg-Cd-Te detektorem a KBr děličem svazku a zářič typu TUNGSTEN pro blízkou infračervenou oblast (NIR) v kombinaci s In-Sb detektorem a CaF_2 děličem svazku. V závislosti na počtu skenů a rozlišení trvá měření od 20 min do několika hodin. Pokud to vyžadovaly podmínky, byly použity interferenční optické filtry propouštějící jen určitou užší oblast záření (např. pro získání vysoce rozlišeného absorpčního pásu). Spektrometr byl plně evakuován na tlak 50 mTorr, aby byla potlačena přítomnost vzdušných absorbentů (oxid uhličitý, voda). V prostředí programu OPUS 5.0 byly nastaveny parametry a spuštěn měřicí proces. Po ukončení měření počítač generuje spektrum a zobrazí jej na obrazovce. Spektrum je možné upravovat, porovnávat, převádět do jiných formátů (např. tabulky ASCII) atd.

Automobilové emise byly měřeny u vozu Tatra 613 a vozu Renault Scénic se vznětovým motorem a katalyzátorem. Výfukové plyny byly odsáty do kyvety a po té expandovány do celého objemu vakuové linky s připojenou měřicí kyvetou. Pro

zkoncentrování těkavých organických látek byl vymrazovací prst kyvety ochlazován tekutým dusíkem. Po 5 minutách byla kyveta uzavřena a vymražené látky ohřátím expandovány do kyvety. V případě vozu Renault Scénic bylo provedeno ještě jedno měření, kdy byly emise prosávány 5 minut přes vymrazovací nádobku.



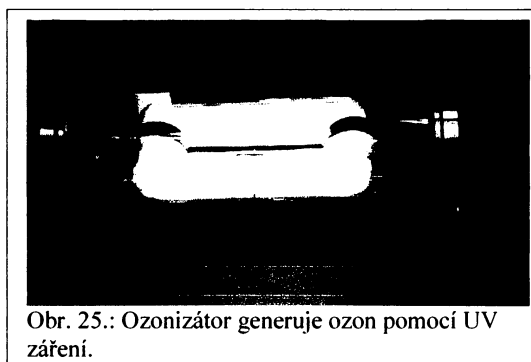
Obr.24.: Vůz z něhož byly odebrány vzorky emisí: Tatra 613.

3.8 Příprava oxidu siřičitého

Oxid siřičitý byl připravována v aparatuře zmíněné v oddílu o instrumentaci. Do přikapávací baňky jsme vpravili čistou kyselinu sírovou zředěnou deionizovanou vodou v poměru 1:1. Do trojhrdlé baňky byl nasypán siřičitan sodný. Baňku jsme připojili k vakuové lince a na výstupu z linky připojili vymrazovací nádobku chlazenou tekutým dusíkem. Celá aparatura byla napuštěna inertním plynem (dusík). Vznikající oxid siřičitý plnil vakuovou linku a jeho přebytek se vymrazoval ve vymrazovací nádobce. Po proběhnutí reakce jsme uzavřeli okruh linky a na trubici z vymrazovací láhve nasunuli zaslepenou hadici Tygon. Plyn jsme expandovali do kyvety.

3.9 Příprava ozonu

Ozon byl připraven v ozonizátoru, jež je popsán v oddílu o instrumentaci. Ozonizátor byl naplněn kyslíkem a připojeno VF napětí. Vznikající ozon jsme vymrazovali tekutým dusíkem do vymrazovacího prstu, jež je součástí vakuové linky. Spolu s ozonem se vymrazoval kyslík. Ačkoliv větší množství



Obr. 25.: Ozonizátor generuje ozon pomocí UV záření.

ozonu je s kyslíkem nemísitelné, v tomto případě malé množství ozonu tvořilo s kyslíkem namodralou kapalinu. Kyslík jsme po té destilovali postupným ohříváním prstu. V ideálním případě by měl zbyť jen namodralý čistý ozón. Zkoncentrovaný roztok jsme expandovali do kyvety a provedli měření spektra.

4. Výsledky měření spekter vysokého rozlišení

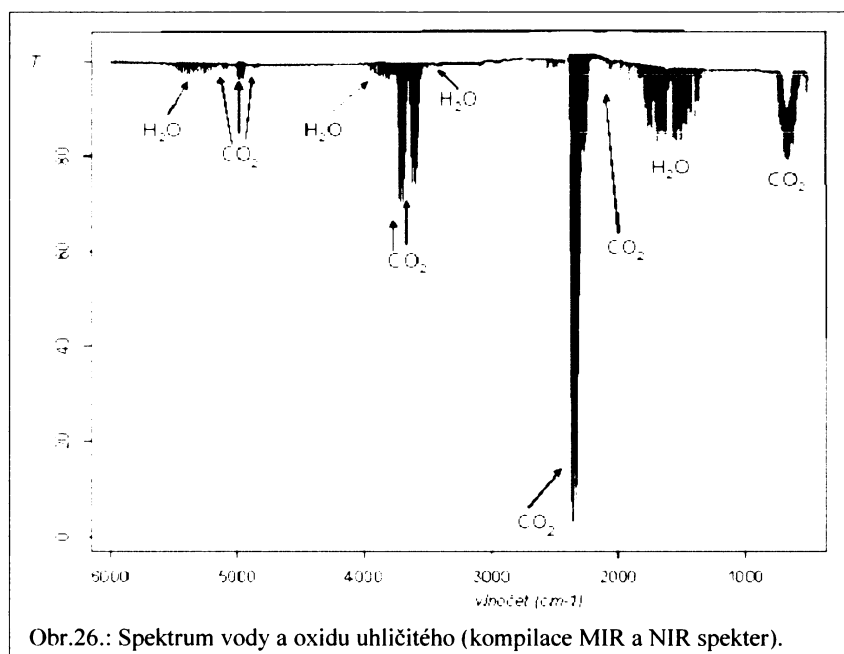
Během práce v laboratoři laser-diodové a FT-IR spektrometrie jsme proměřili spektra látek v MIR a NIR oblastech od 500 cm^{-1} do 6000 cm^{-1} . Spektra byla identifikována pomocí databáze HITRAN a dostupné literatury. Přesné přiřazení zjištěných spektrálních linií není nutné pro analytickou aplikaci. Látky byly měřeny za podmínek, jejichž výčet je podán v tab 5.

Tab.5.:

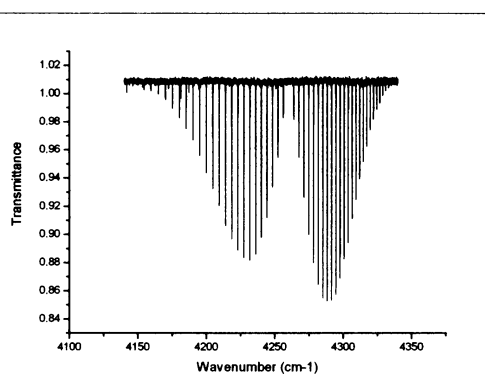
Název látky	NIR oblast			MIR oblast		
	Tlak (Torr)	Počet skenů	Rozlišení (cm^{-1})	Tlak (Torr)	Počet skenů	Rozlišení (cm^{-1})
Aceton	1.86	200	0.1	2.48	50	0.1
Aceton	1.86	100	0.0035	-	-	-
Acetylen	1.0	50	0.01	-	-	-
Acetylen	1.2	50	0.1	-	-	-
Amoniak	1	50	0.01	1	25	0.01
Benzen	7	50	0.1	6.98	25	0.01
Benzen	7.2	50	0.01	-	-	-
Diethylether	10	50	0.1	7.68	50	0.1
Dichlorethan	7.55	50	0.1	5.09	25	0.01
Dichlorethan	7.55	50	0.01	-	-	-
Ethan	6.5	50	0.01	6.53	25	0.01
Ethanol	7	50	0.1	5	25	0.01
Ethen	6.0	50	0.1	6.38	25	0.01
Hexan	0.5	50	0.1	3.3	50	0.1
Chloroform	12.4	100	0.1	4.8	50	0.1
Methan	10	50	0.01	12.36	25	0.01
Methanol	9	50	0.1	8.89	25	0.01
Methanol	9	50	0.01	-	-	-
Oxid dusičitý	-	-	-	3.9	25	0.01
Oxid dusnatý	-	-	-	1.5	100	0.01
Oxid dusný	1.2	50	0.1	2	100	0.01
Oxid uhelnatý	3.5	50	0.02	-	-	-
Ozon	-	-	-	20	50	0.01
Toluen	1.5	50	0.1	4.86	25	0.01
Toluen	1.2	50	0.01	-	-	-
Oxid uhličitý	0.5	50	0.01	5	50	0.1
Oxid uhličitý	-	-	-	600	25	0.01
Voda a oxid uhličitý	1.8	50	0.1	-	-	-
Oxid siřičitý	-	-	-	20	50	0.1

Při měření spekter je nutno brát do úvahy časovou náročnost měření ve vztahu k jeho účelu. Pro analytické účely jsme volili zejména rozlišení $0,1 \text{ cm}^{-1}$ - $0,01 \text{ cm}^{-1}$ při 25 - 100 skenech, takže výsledné měření trvalo přibližně od 20 minut do hodiny. Tlak byl zaznamenán po expanzi látky do kyvety a ustálení.

V získaných spektrech se často objevují pásy vody a oxidu uhličitého (obr. 26).



Spektra byla upravena tak, aby se v nich pásy vody a oxidu uhličitého nevyskytovaly. V následujícím přehledu jsou prezentována spektra, nebo výseky ze spekter jednotlivých měřených specií. Přehledová spektra jsou upravena tak, aby byly maximálně eliminovány zmíněné pásy. Jestliže se vibrační pás dané specie vyskytoval ve vibračním pásu vody nebo oxidu uhličitého, byla ponechána jen obálka vibračního pásu sledované látky. Vysoce rozlišená spektra jsou prezentována tak, jak byla změřena. Rotačně vibrační linie vody a oxidu uhličitého ve vysoce rozlišených výsecích spekter nejsou

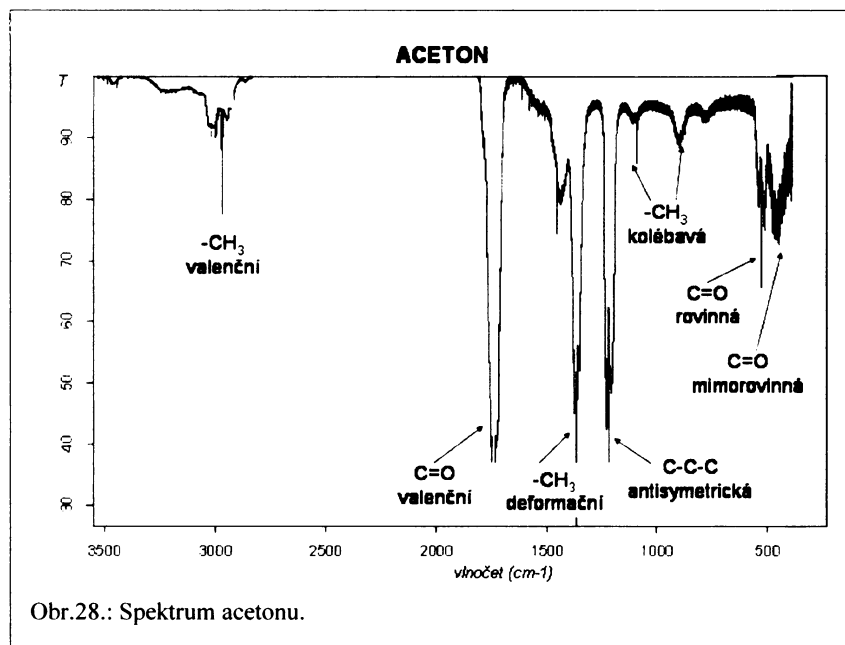


potlačeny. Spektra změřená v MIR a NIR oblasti bylo možno zkombinovat do jediného obrázku v případě, že se ve spektru vyskytl pás, jehož intenzitu bylo možno změřit jak v MIR tak v NIR oblasti.

V následujícím výčtu jsou prezentována změřená spektra a jejich části. Spektra byla zpracována v programu OPUS 5.0 a upravena v obrázkovém editoru MS DRAW 5.1 a programu MS POWERPOINT. Na ose y jsou uvedeny transmittance v %, na ose x je uveden vlnověčet v cm^{-1} . Část naměřených spekter je uložena na přiloženém kompaktním disku ve formě numerické tabulky obsahující vlnověčet (cm^{-1}) a transmittanci (%). Spektra je možné zobrazit v tabulkovém procesoru (např. ORIGIN - obr. 27 na předchozí straně). K popisu spekter jsme použili literaturu¹⁶ a databázi HITRAN²⁴ a NIST²⁵.

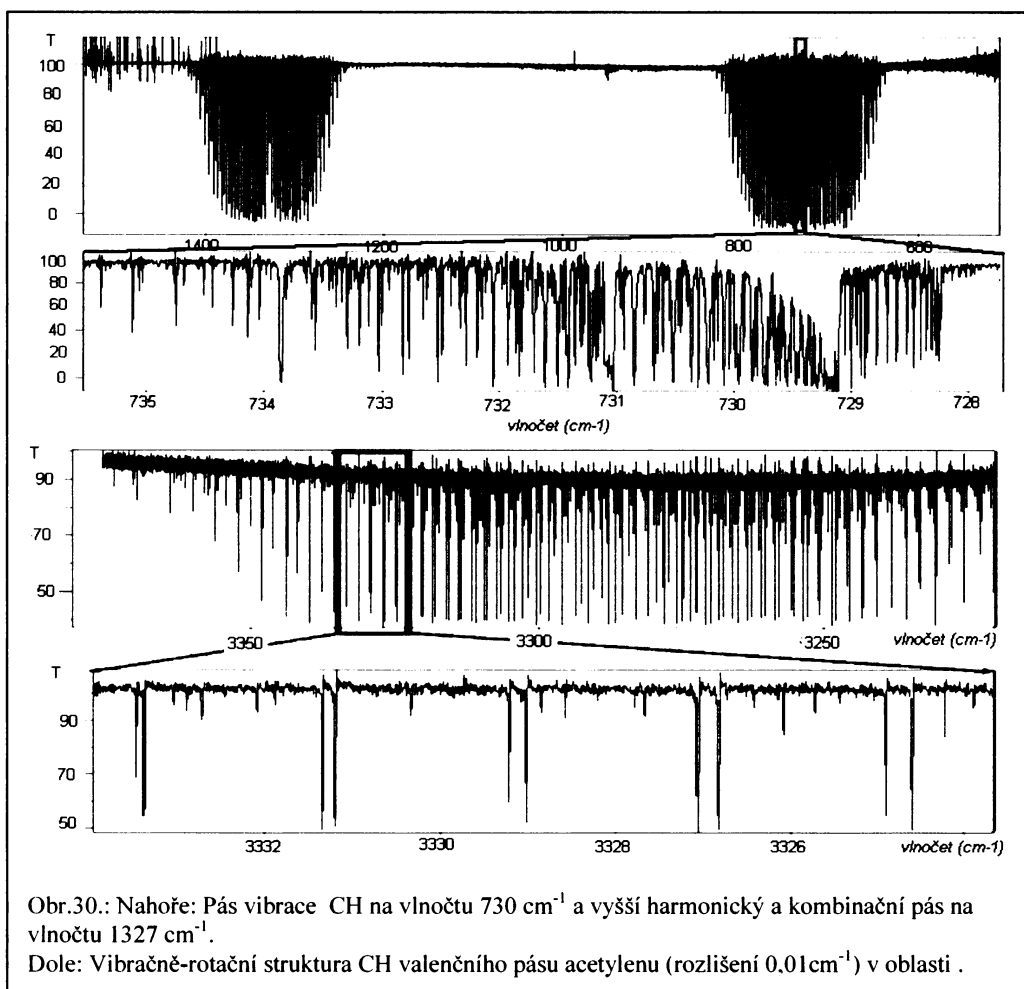
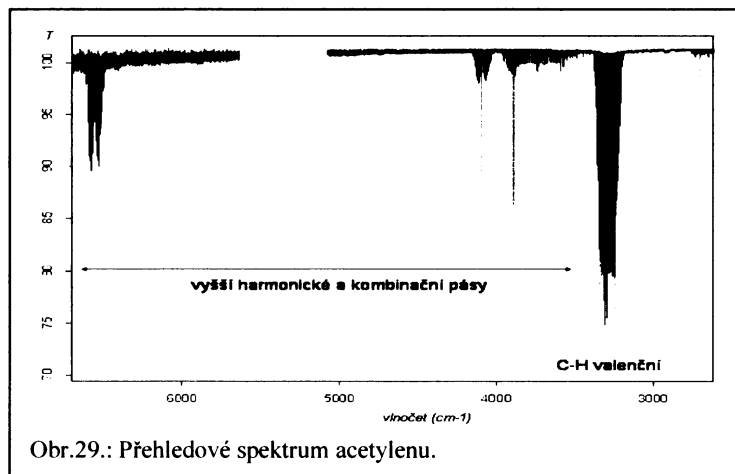
4.1 Aceton

Aceton je molekulou, jejíž rotačně vibrační linie jsou od sebe vzdáleny tak, že Dopplerovým jevem splynou v nerozlišitelný pás. Ani při rozlišení $0,0035 \text{ cm}^{-1}$ se nepodařilo vibrační pás 3000 cm^{-1} rozlišit. Spektrum acetonu vytvořené kompilací přehledových spekter v oboru MIR a NIR je znázorněno na obr. 28.



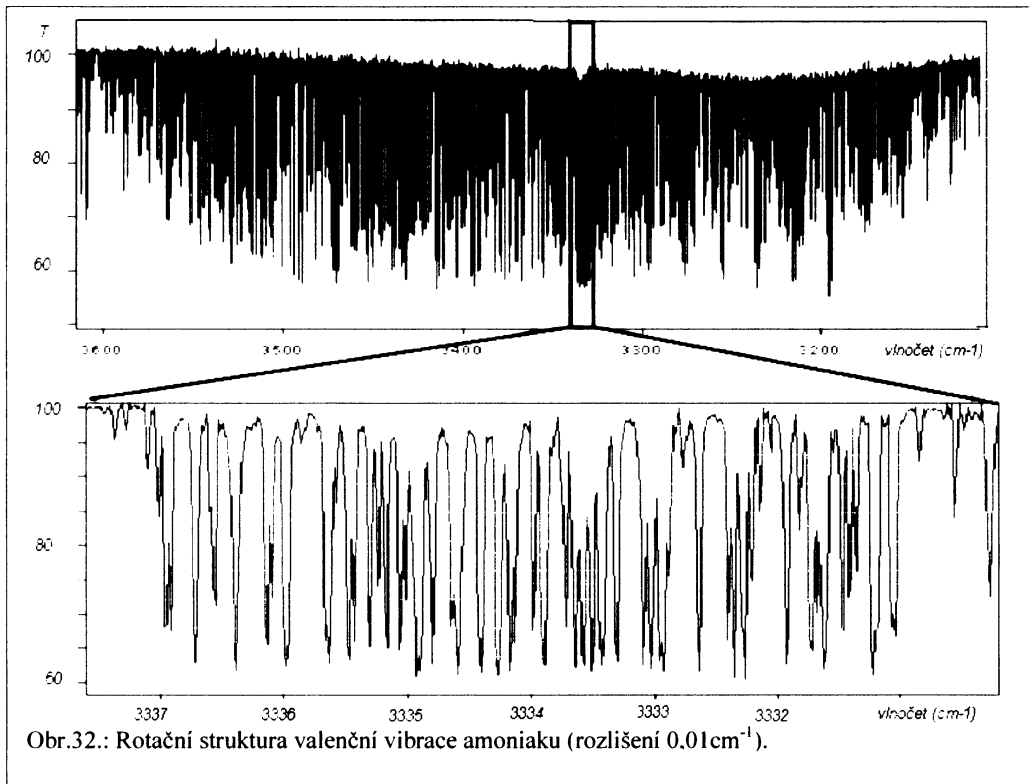
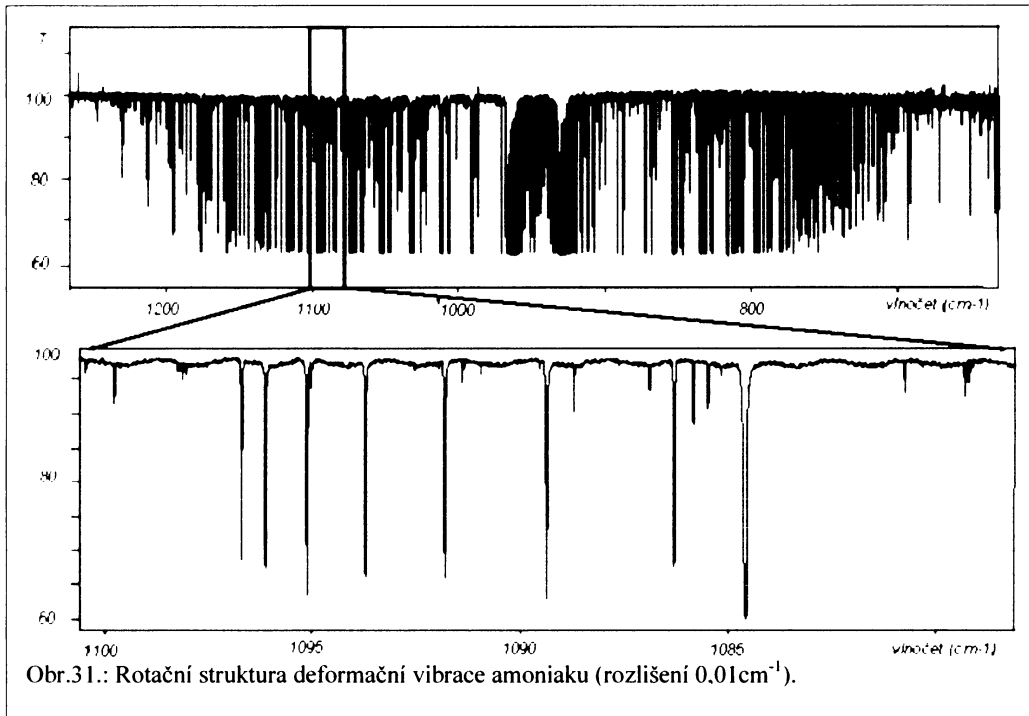
4.2 Acetylen

Ve spektru acetyleny lze rozlišit jednotlivé rotačně-vibrační linie. Na obr. 29 je znázorněno přehledové spektrum acetyleny získané v oblasti NIR, následující obrázek 30 znázorňuje spektrum MIR a nejintenzivnější pás v oblasti NIR.



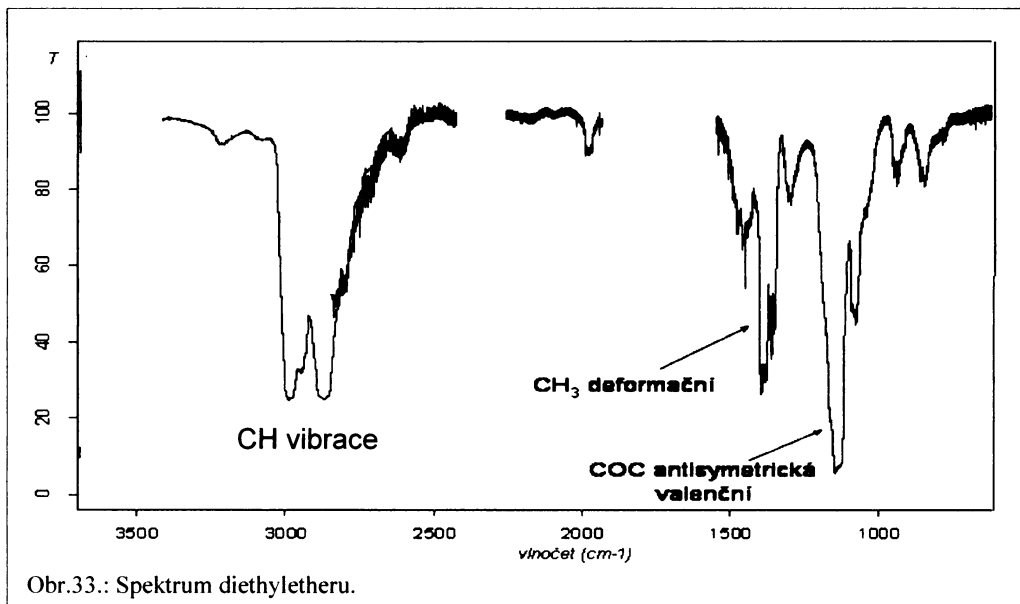
4.3 Amoniak

Obr. 31 a 32 ukazují jednotlivé oblasti, ve kterých se nám podařilo změřit vibračně-rotační pásy amoniaku.



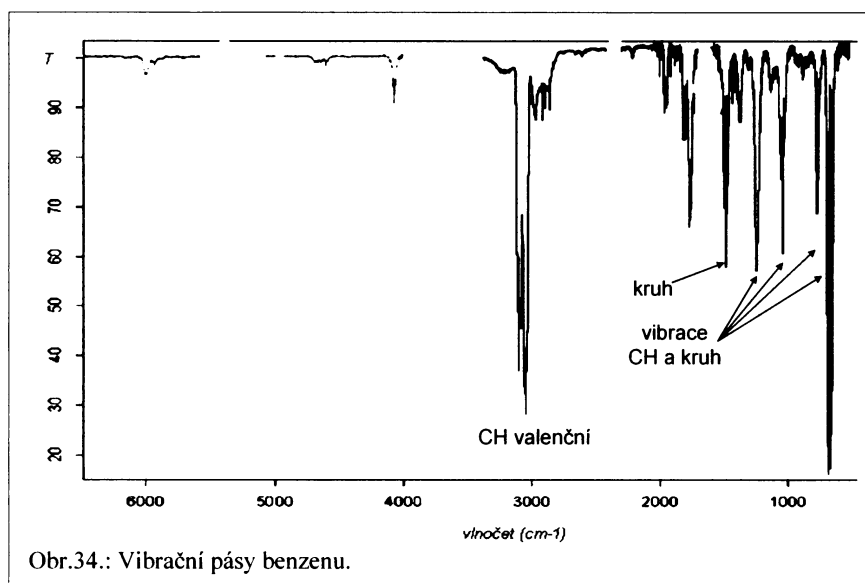
4.4 Diethylether

Obr. 33 znázorňuje spektrum diethyletheru¹⁶. V případě této molekuly nebylo možno rozlišit rotační strukturu pásů.



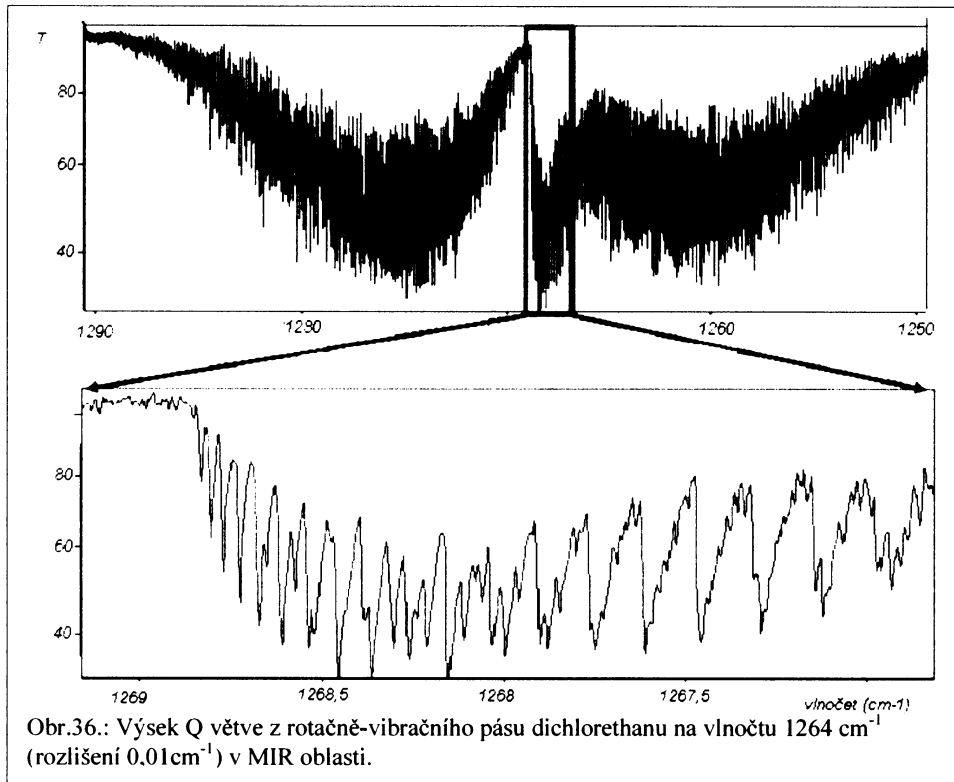
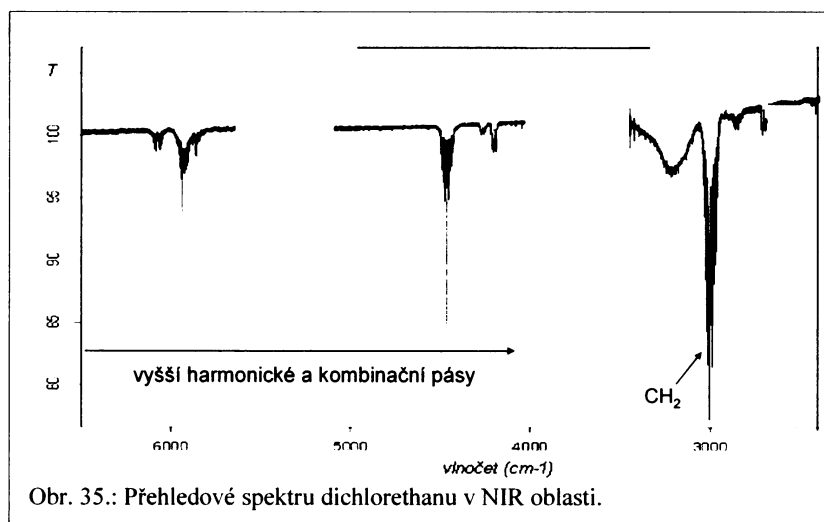
4.5 Benzen

Obrázek 34 ukazuje kompilaci spekter MIR a NIR vibračních pásů benzenu.



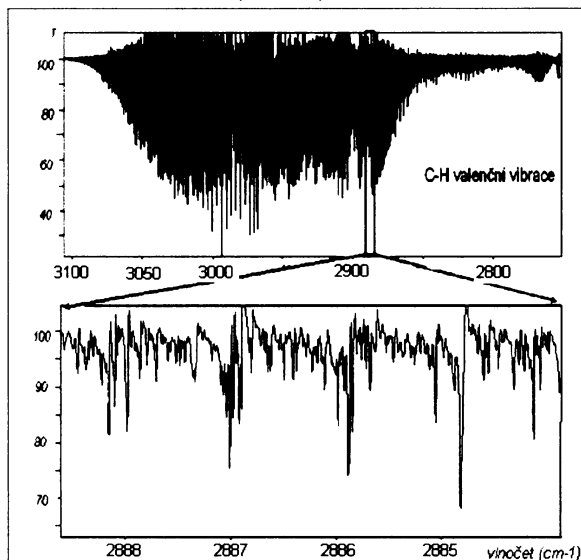
4.6 Dichlorethan

Přehledové spektrum dichlorethanu ukazuje obrázek 35. Dichlorethan je molekulou, v jejímž spektru při vyšších rozlišeních (zde $0,01\text{ cm}^{-1}$) lze částečně pozorovat rotační strukturu. Přesto jednotlivé linie odpovídají kombinaci dílčích příliš rozšířených linií.

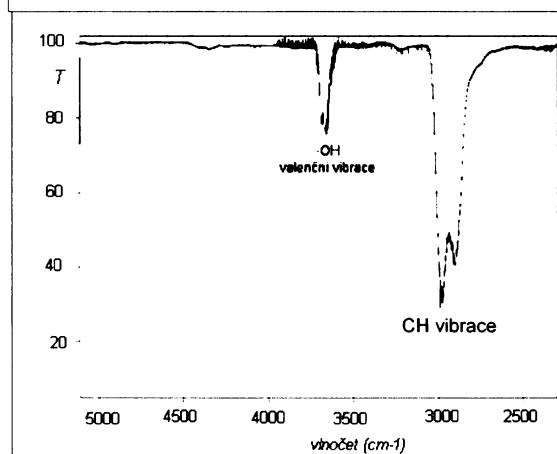


4.7 Ethan

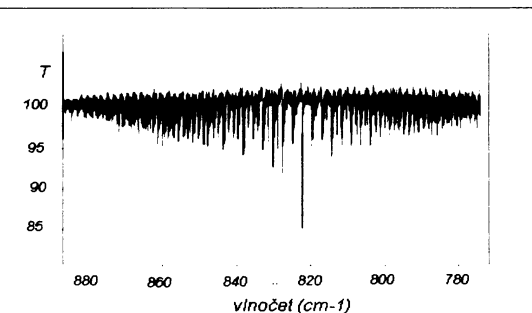
Dva výseky ze spektra ethanu ukazují obr. 37 a 38. Další dvě linie, jež se podařilo změřit, jsou překryty pásy vody (CH_3 deformační pás kolem 1469 cm^{-1}) a oxidu uhličitého (vyšší harmonický pás 2369 cm^{-1}). Intenzivní a analyticky významný pás je v oblasti kolem 2950 cm^{-1} (obr.34).



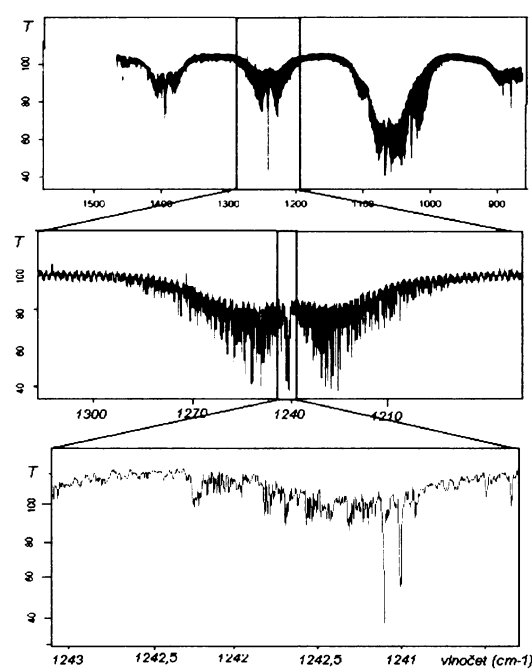
Obr.37.: CH_3 vibrační pás ethanu (rozlišení $0,01\text{ cm}^{-1}$).



Obr.39.: Spektrum ethanolu v oblasti NIR. Kolem vlnočtu 3600 cm^{-1} se opět vibrace OH skupiny kryje s vibrací vody.



Obr.38.: Rozlišený pás CH_3 vibrace ethanu.



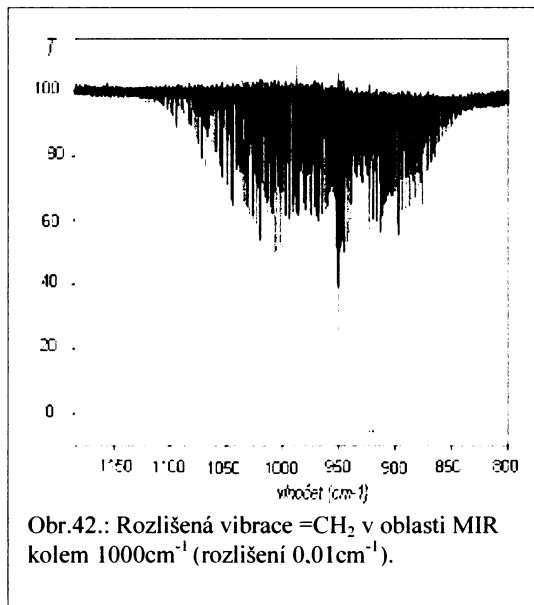
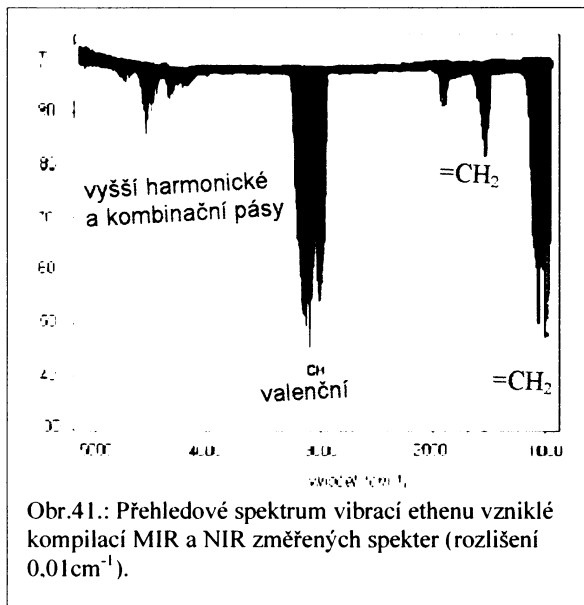
Obr.40.: Spektrum ethanolu v MIR oblasti. V oblasti kolem vlnočtu 1400 cm^{-1} se vibrace OH skupiny kryje s vibracemi vody (rozlišení $0,01\text{ cm}^{-1}$).

4.8 Ethanol

Obr. 39 a 37 nahoře znázorňují spektrum ethanolu v MIR a NIR oblasti. Obr. 40 zobrazuje postupné výřezy ze spektra této látky až po dobře rozlišenou Q větev vibrace na 1240 cm^{-1} .

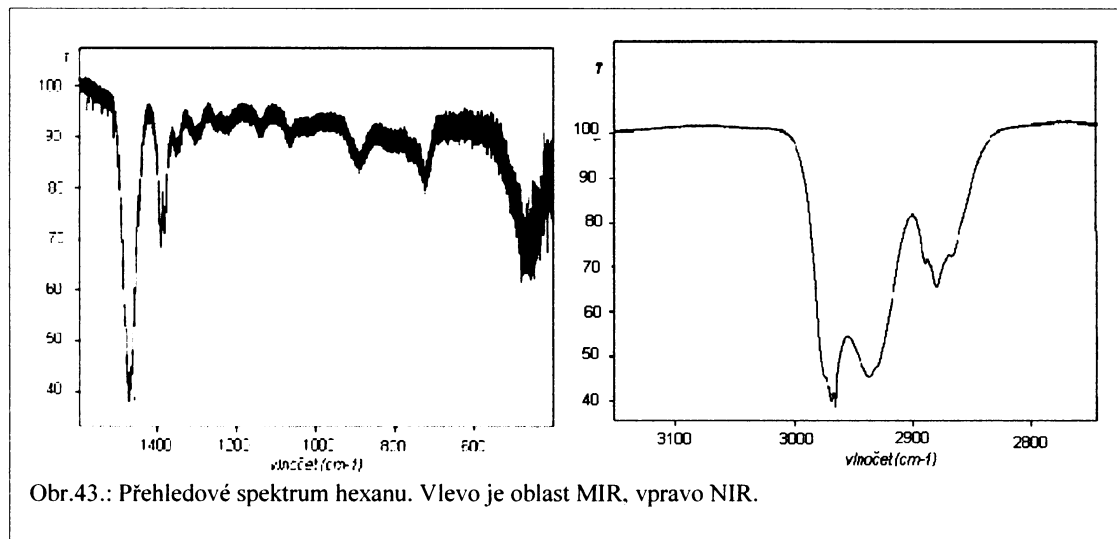
4.9 Ethen

Přehledové spektrum ethenu je ukázáno na obr. 41. Rotační struktura pásu vibrací $=CH_2$ je patrná při rozlišení $0,01cm^{-1}$ (obr.42).



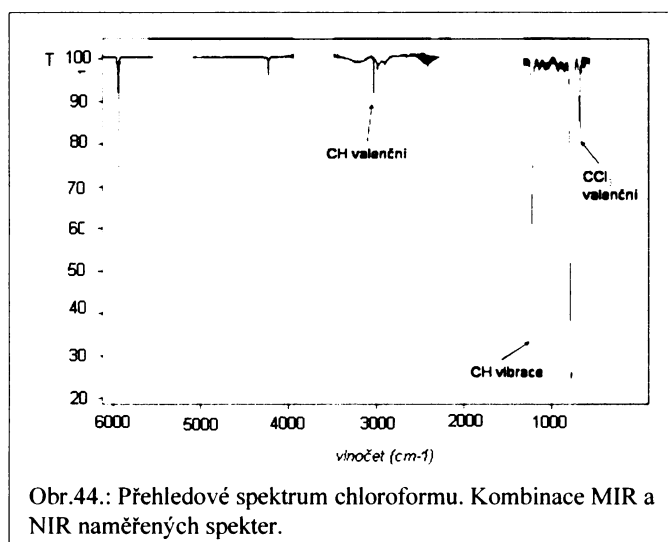
4.10 Hexan

Vibrační pásy hexanu znázorňuje obr. 43. Rotační struktura není rozlišitelná.



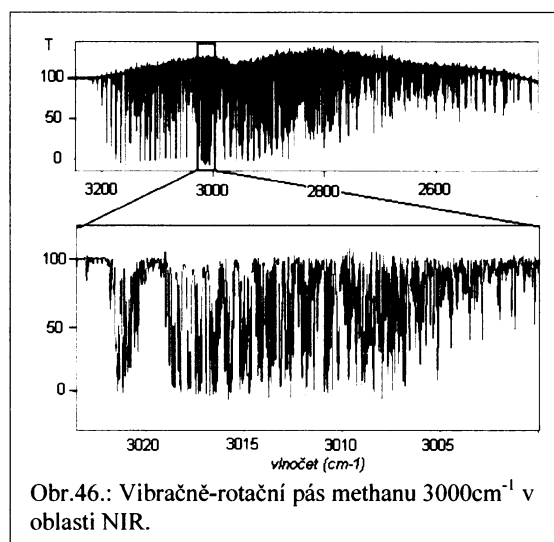
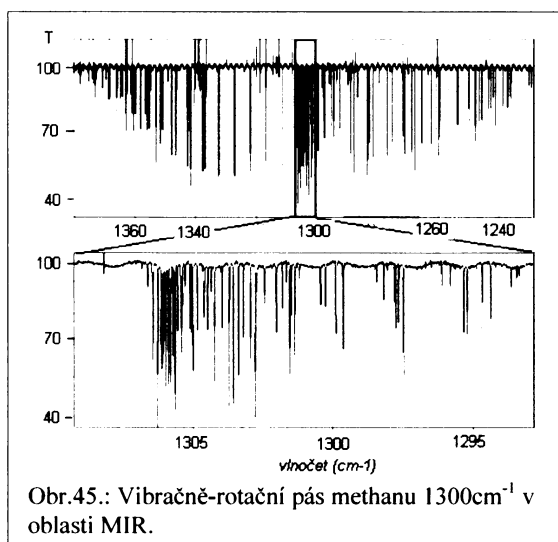
4.11 Chloroform

Vibrační spektrum chloroformu znázorňuje obrázek 44. Rotační strukturu se nepodařilo rozlišit.



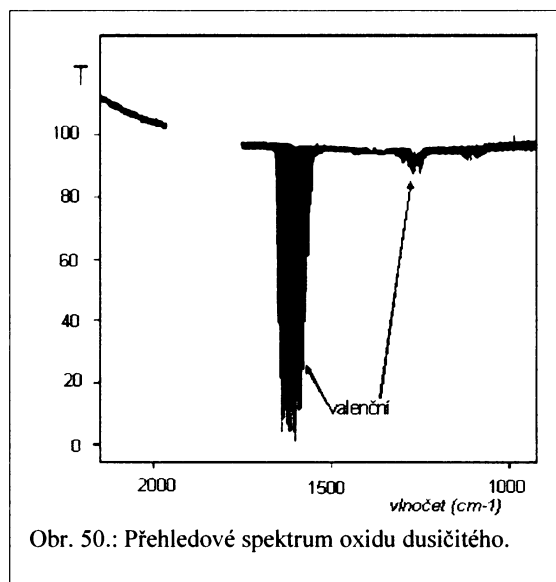
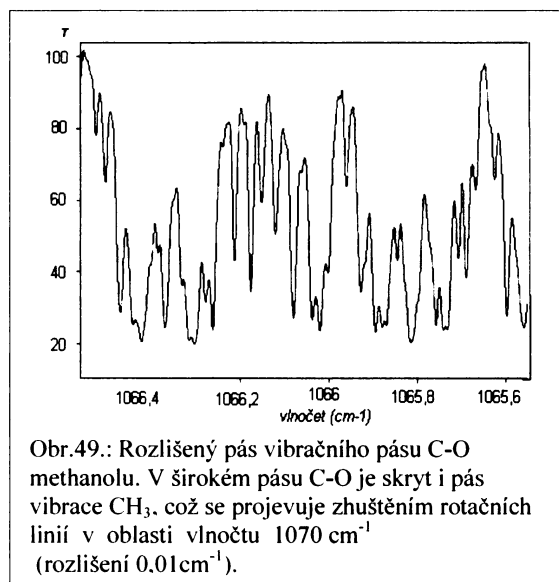
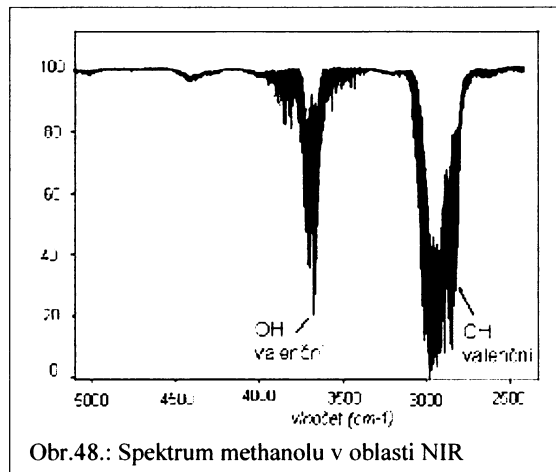
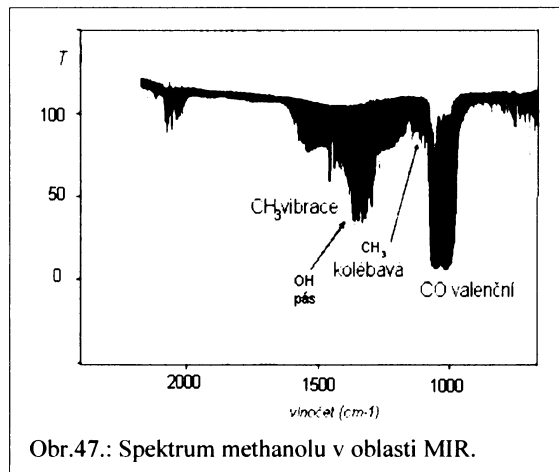
4.12 Methan

Obr. 45 a 46 ukazují rozlišené nejsilnější rotačně-vibrační pásy methanu v oblastech 1300cm^{-1} a 3000cm^{-1} .



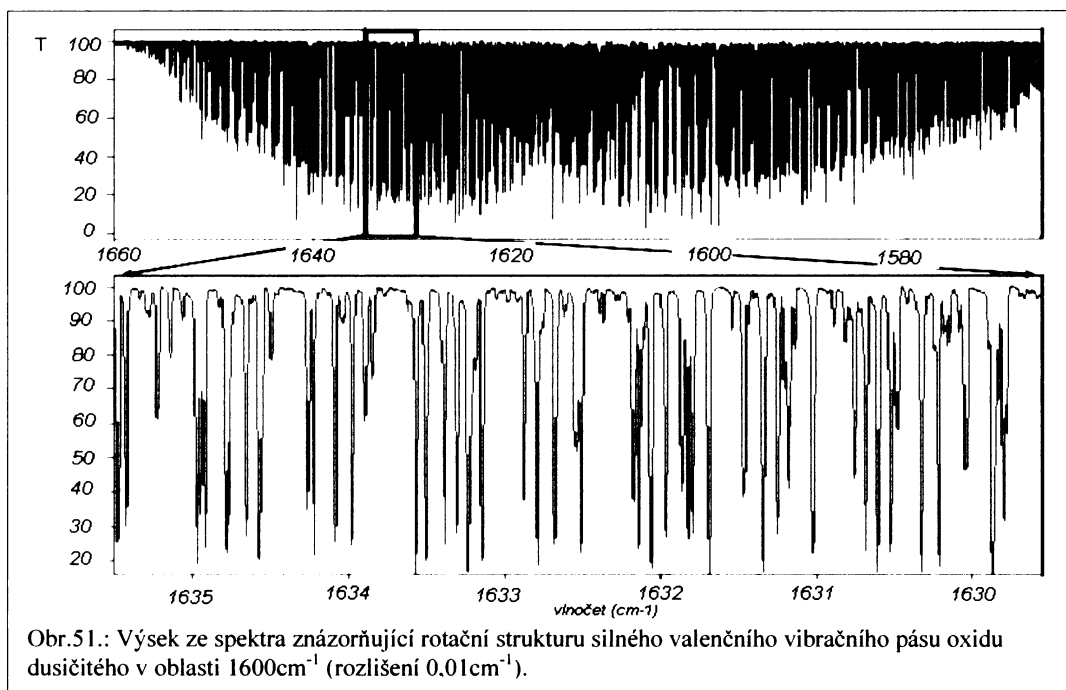
4.13 Methanol

Spektrum methanolu zobrazují obr. 47 a 48. Silný pás vibrace C-O v oblasti kolem 1000 cm^{-1} (obr.49) se podařilo rozlišit (rozlišení $0,01\text{ cm}^{-1}$).



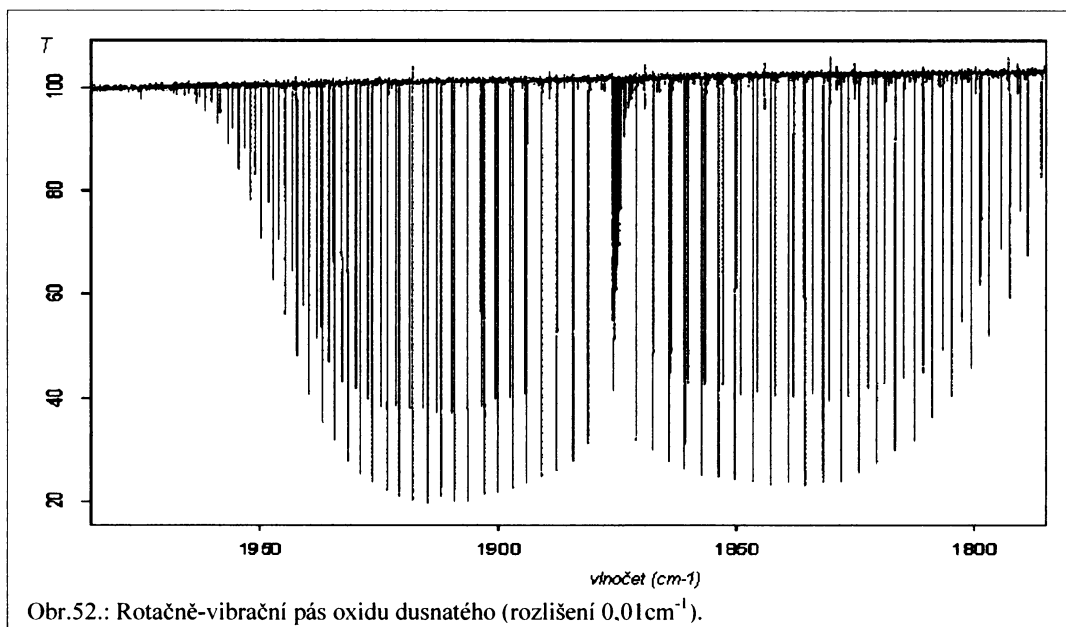
4.14 Oxid dusičitý

Přehledové spektrum oxidu dusičitého je znázorněno na obrázku 50. Silný vibrační pás v oblasti 1600 cm^{-1} je rozlišitelný (obr.51 na následující straně).



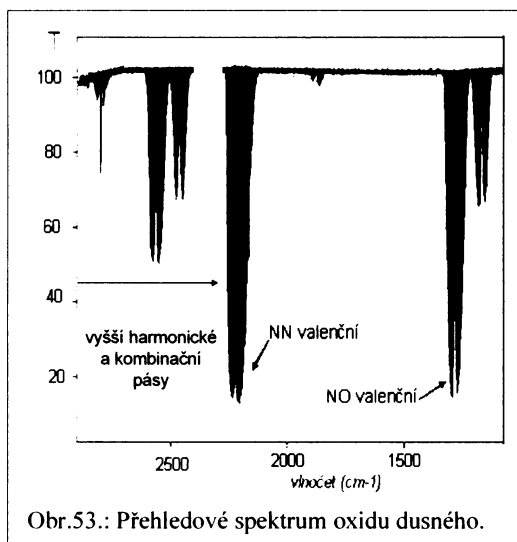
4.15 Oxid dusnatý

Hlavní rotačně-vibrační pás oxidu dusnatého znázorňuje obrázek 52.

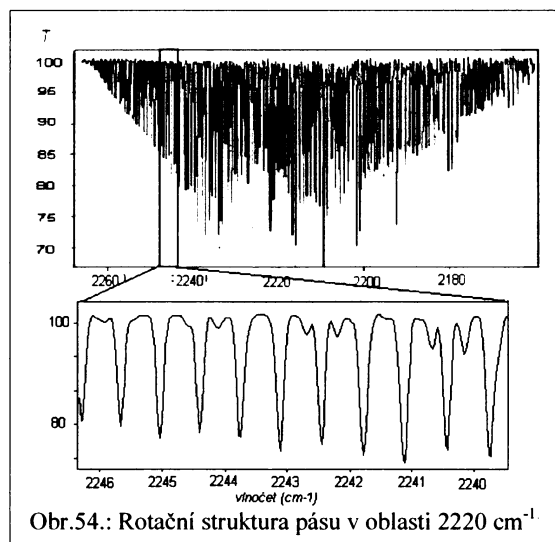


4.16 Oxid dusný

Přehledové spektrum oxidu dusného (obr. 53) bylo vytvořeno kompilací změřených spekter v oblastech MIR a NIR. Obr. 54 ukazuje rotační strukturu nejsilnějšího pásu valenční vibrace NN na vlnočtu 2220 cm^{-1} .



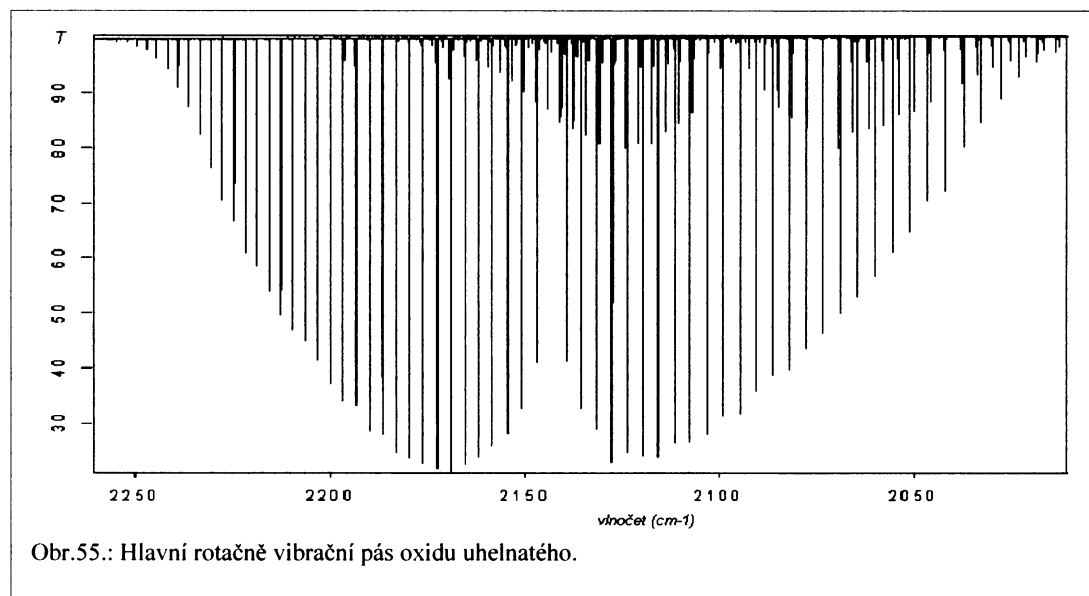
Obr.53.: Přehledové spektrum oxidu dusného.



Obr.54.: Rotační struktura pásu v oblasti 2220 cm^{-1} .

4.17 Oxid uhelnatý

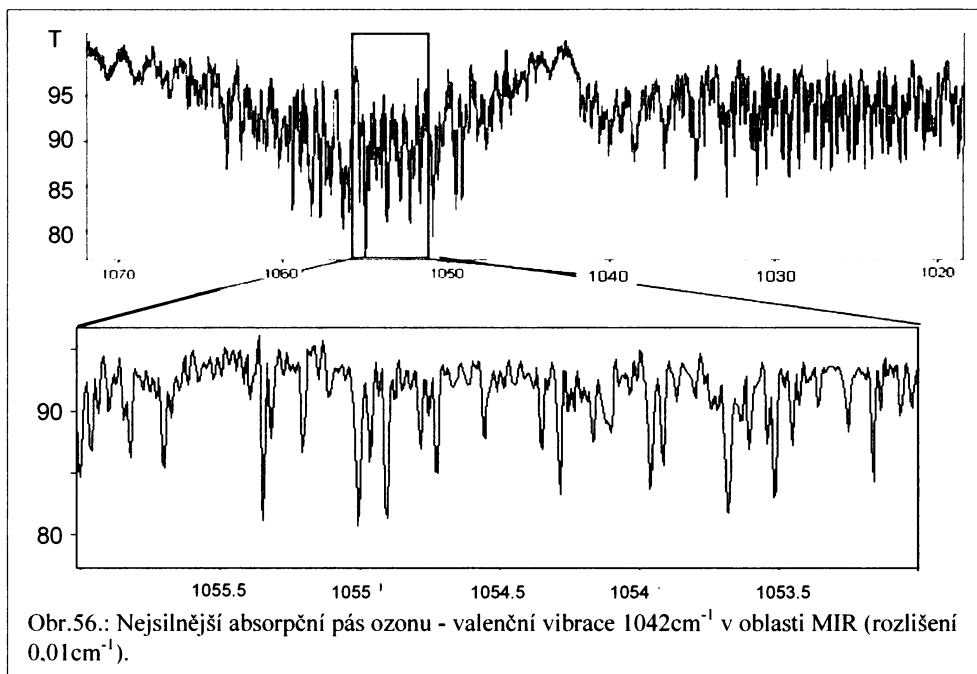
Obrázek 55 zobrazuje hlavní rotačně-vibrační pás oxidu uhelnatého.



Obr.55.: Hlavní rotačně vibrační pás oxidu uhelnatého.

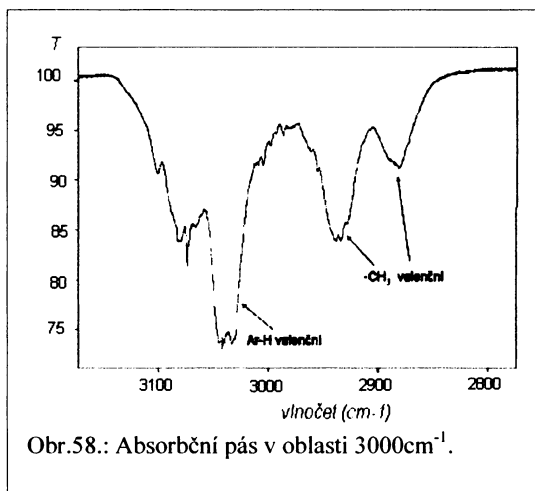
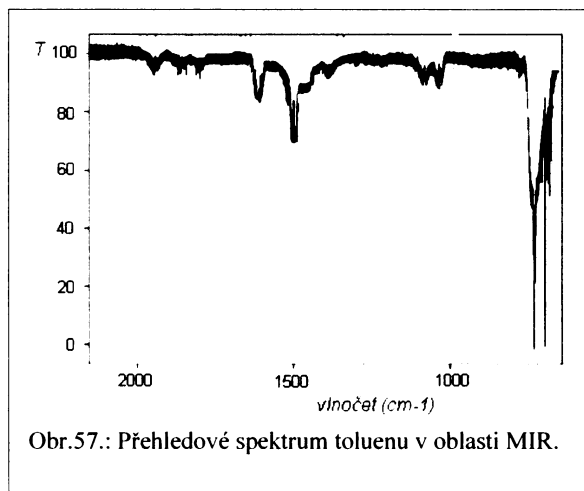
4.18 Ozon

Ze spektra ozonu byl změřen nejsilnější pás v oblasti 1045cm^{-1} . Rotační struktura tohoto pásu je zobrazena na obr. 56.



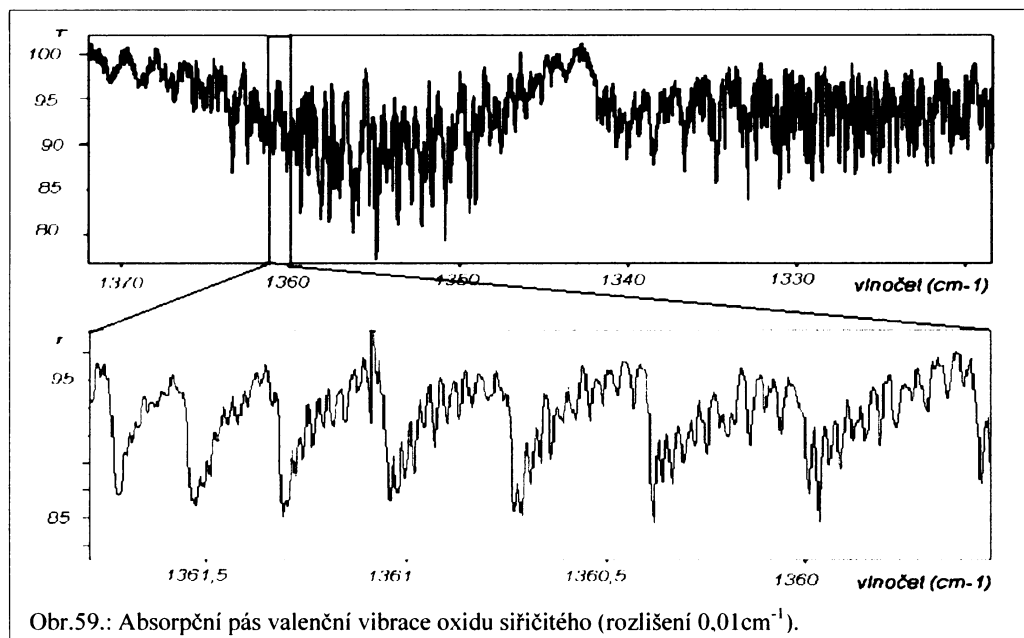
4.19 Toluén

Rotační strukturu ve spektru toluenu nebylo možno rozlišit. Přehledové transmisní spektrum zobrazuje obr. 57. Pás v oblasti 3000cm^{-1} má pro toluen charakteristický tvar a je možno odlišit od sebe jednotlivé uhlovodíky: Lze pozorovat vibraci methylové skupiny (nevyskytuje se u benzenu) a vibraci vodíků napojených na aromatický kruh (nevyskytuje se u alifatických uhlovodíků) (obr.58).



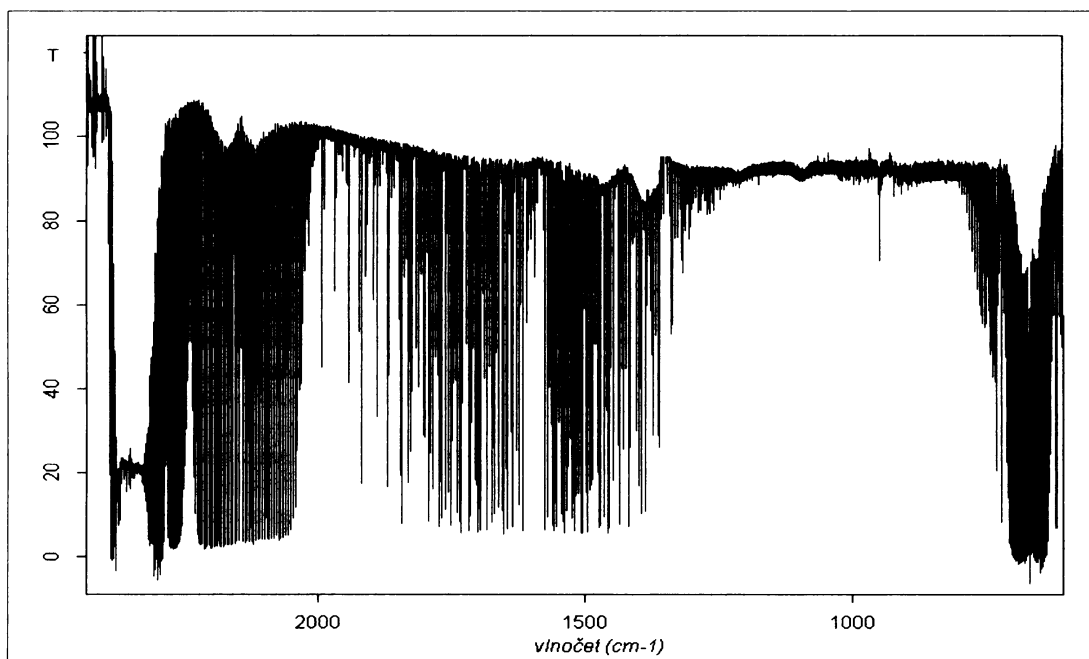
4.20 Oxid siřičitý

Podářilo se nám změřit pouze nejsilnější vibračně-rotací pás oxidu siřičitého na vlnočtu 1345 cm^{-1} (obr. 55).

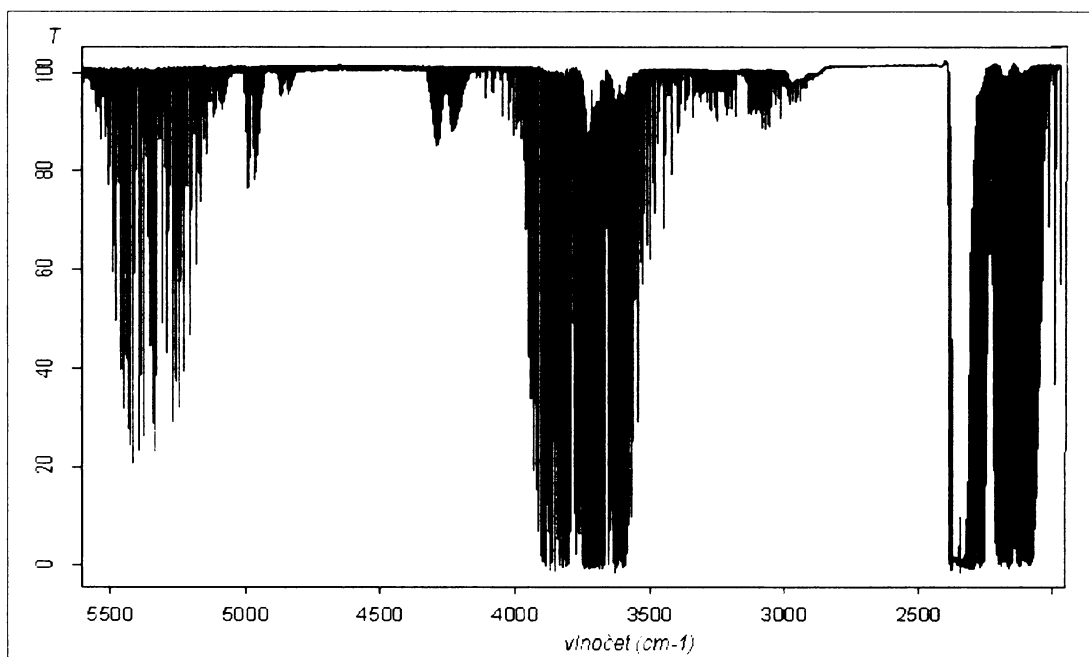


4.21 Automobilové emise

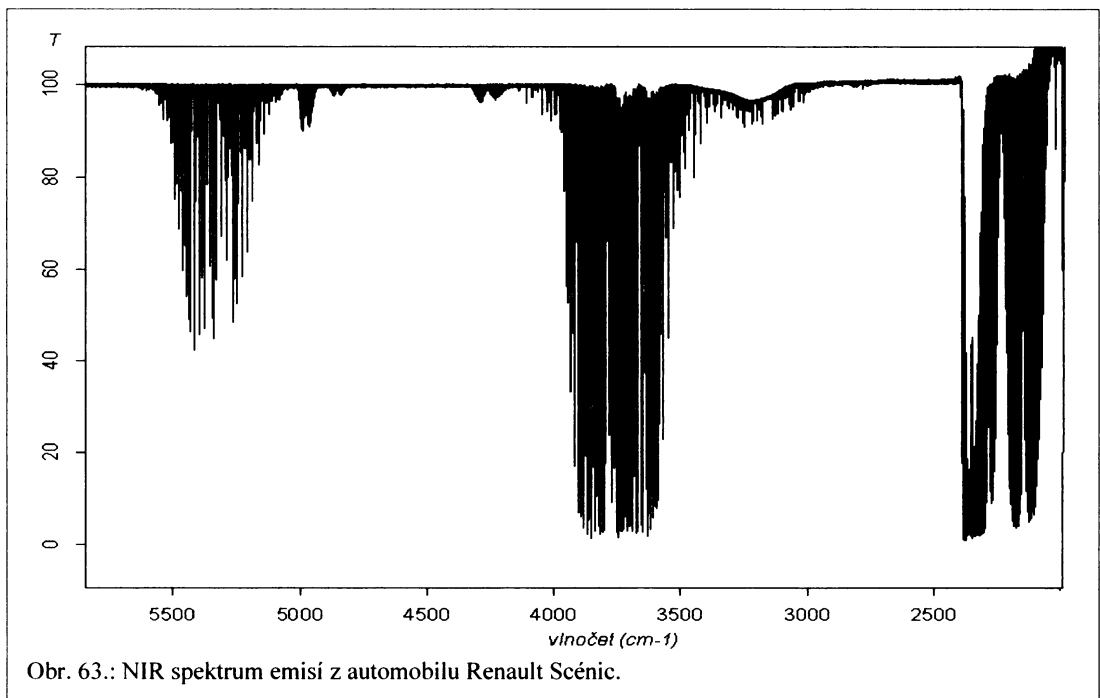
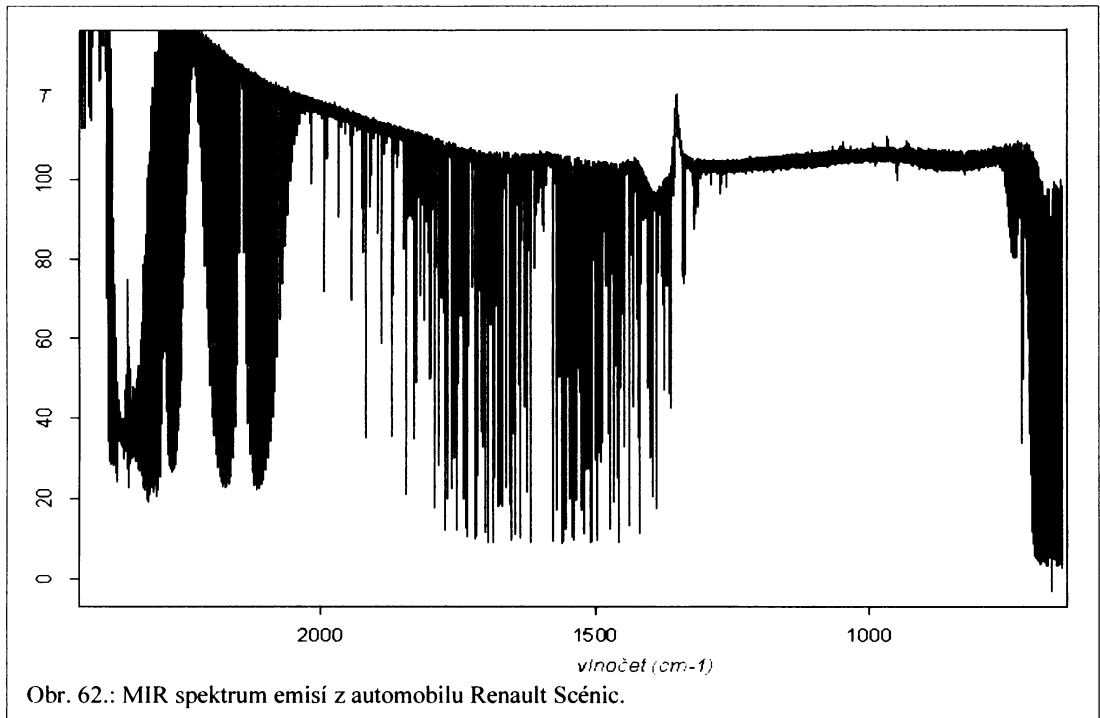
Spektrometrem vysokého rozlišení Bruker IFS 120 byla změřena spektra emisí z automobilu Tatra 613 a dieselového motoru automobilu Renault Scénic s katalyzátorem. Zjištěná spektra jsou zobrazena na obr. 60, 61 a 62, 63 na následujících stranách. Tlak v aparatuře byl po expandování látek ze vzorkovnice 360 Torr, během vymrazování viditelně nepoklesl (měření bylo prováděno mechanickým manometrem PREMA). V případě automobilu Renault Scénic bylo provedeno MIR měření vzorku prosátého přes vymrazovací nádobku. Vzorek byl po té postupně expandován do kyvety (tlak 150 Torr). Ve spektru se však podařilo prokázat pouze vodu, oxid uhličitý a silný absorpční pás NO_2 (obr. 72 na str. 47). Rozlišení bylo nastaveno na $0,01\text{cm}^{-1}$ jak v oblasti MIR, tak v oblasti NIR za použití 50 skenů.



Obr. 60.: MIR spektrum emise z automobilu Tatra 613.

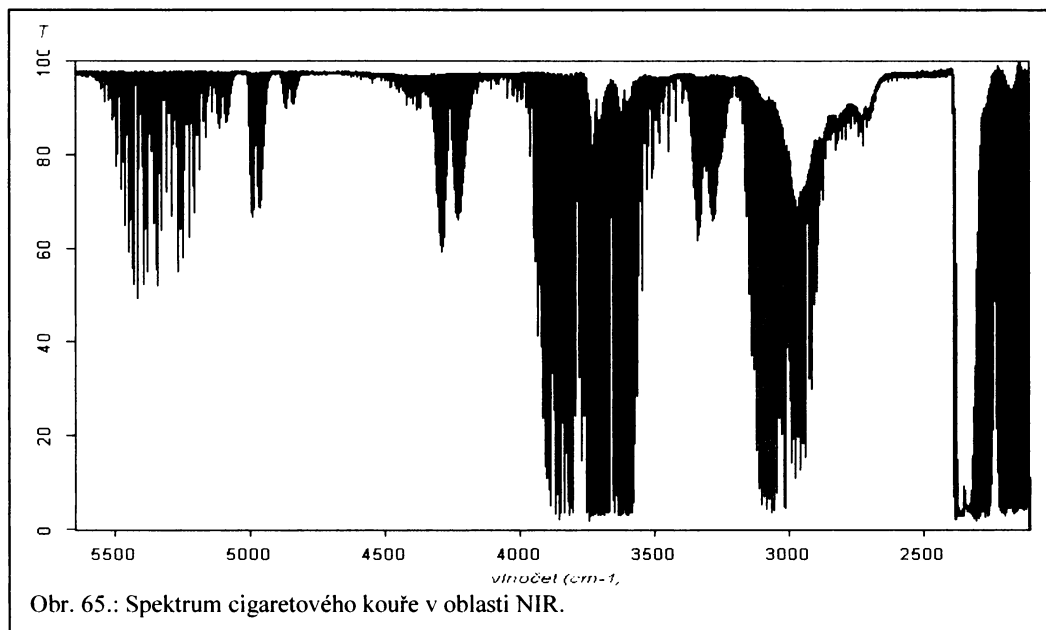
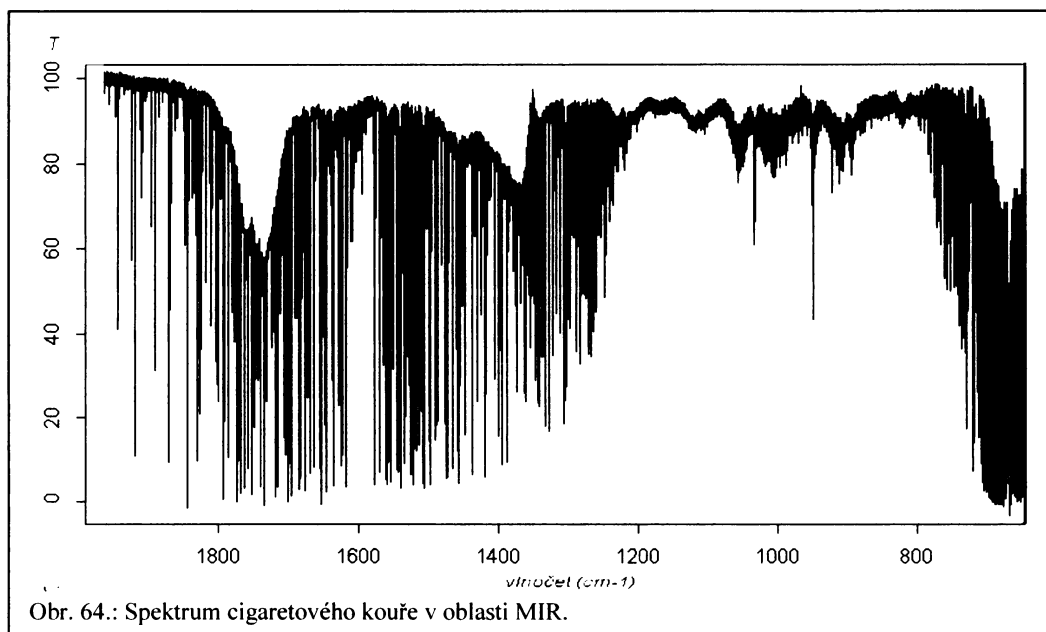


Obr. 61.: NIR spektrum emise z automobilu Tatra 613.



4.22 Cigaretový kouř

Ačkoliv identifikace škodlivin obsažených v cigaretovém kouři nebyla primárním cílem, rozhodl jsem se vzhledem k zajímavým výsledkům zařadit i tuto problematiku do bakalářské práce. Vzhledem k rozsahu však bude diskutována pouze identifikace zjištěných škodlivin. Spektrum bylo měřeno při atmosférickém tlaku 50 skeny s rozlišením $0,01\text{cm}^{-1}$ v oblastech jak MIR, tak NIR.



5. Diskuse výsledků

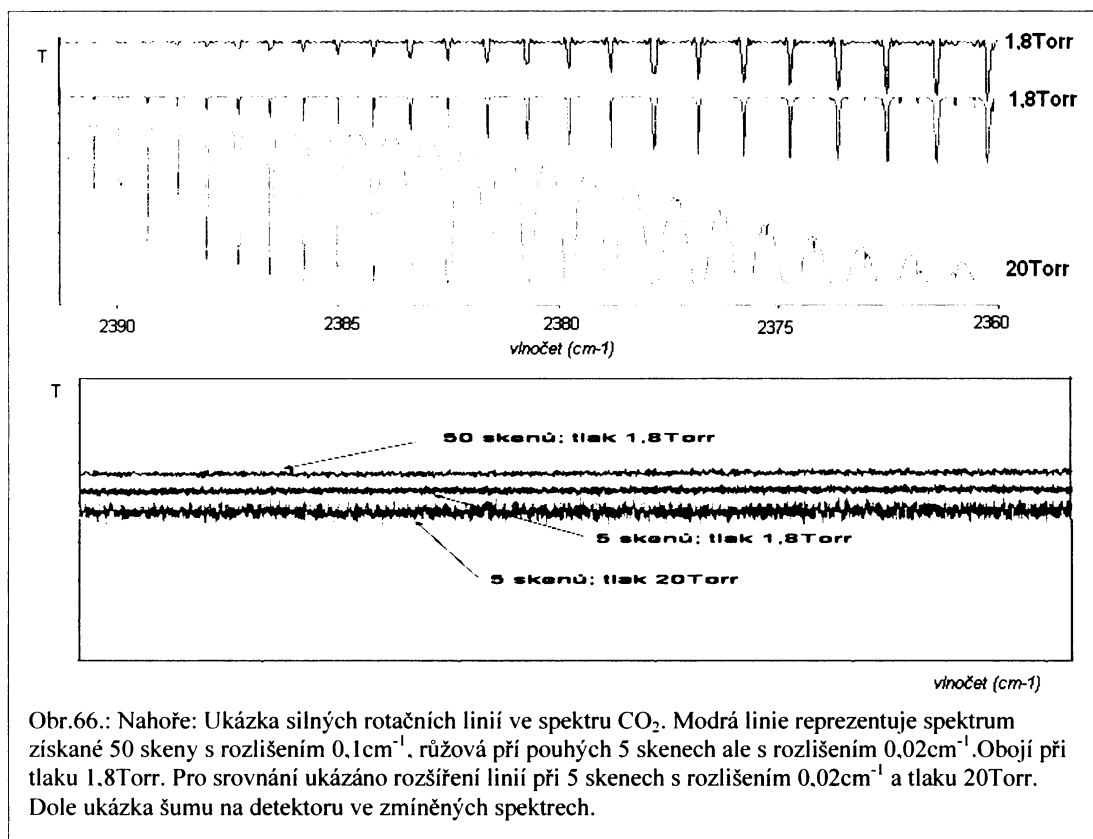
5.1 Měření spekter vysokého rozlišení

Ačkoliv spektrometr Bruker IFS 120 tvoří sofistikovaný systém, nejedná se o přístroj, který nevyžaduje proškolenou obsluhu. Chceme-li získat spektra patřičné kvality, je nutno nastavit podmínky měření odpovídajícím způsobem. Klasické požadavky na výsledky práce můžeme shrnout do několika bodů:

- Poměr užitečný signál k šumu musí být co největší.
- Rozlišení spektra musí být co nejlepší.
- Pro analytické aplikace musí být citlivost přístroje maximální.
- Spektrum nesmí být rušeno absorpčními pásy jiných molekul.
- Absorpční pásy musí být dobře patrné, zároveň však nesmí dojít k saturaci detektoru.
- Měření spektra musí trvat co nejkratší dobu.
- Spektrum nebude vyžadovat další úpravy.

V praxi je nemožné všechny tyto požadavky splnit najednou. Naším cílem bylo změřit spektra maximálního počtu dostupných látek a identifikovat je ve vzorcích výfukových plynů. Z tohoto důvodu jsme museli najít mezi výše uvedenými požadavky kompromis.

Poměr signál k šumu je přímo úměrný druhé odmocnině z počtu skenů provedených přístrojem. Jeden sken znamená jednu cestu pohyblivého zrcadla Michelsonova interferometru tam a zpět. Dráha, kterou zrcadlo urazí, je přímo úměrná rozlišení. Doba, za kterou je přístroj schopen změřit spektrum, vzrůstá se zvoleným rozlišením a počtem skenů. Pro rychlé získání kvalitního přehledového spektra se osvědčil postup proměření padesáti skeny s rozlišením $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Měření trvá přístroji asi 20 minut. Tento postup je vhodný zejména u složitějších organických látek, u kterých lze předpokládat nerozlišenou strukturu rotačně vibračních pásů. Chceme-li získat kvalitní přehledové spektrum anorganických látek, postačí rozlišení $0,02 \text{ cm}^{-1}$ a 25 - 50 skenů. Abychom získali spektrum vysokého rozlišení, je nutno zvážit absorpci dané specie. Při vysokém tlaku dojde k rozšíření linií, jež po té splynou v jediný pás. Při nízkém tlaku naopak slabší linie mizí. Optimální parametry je nutno stanovit experimentálně. Základem pro získání kvalitního



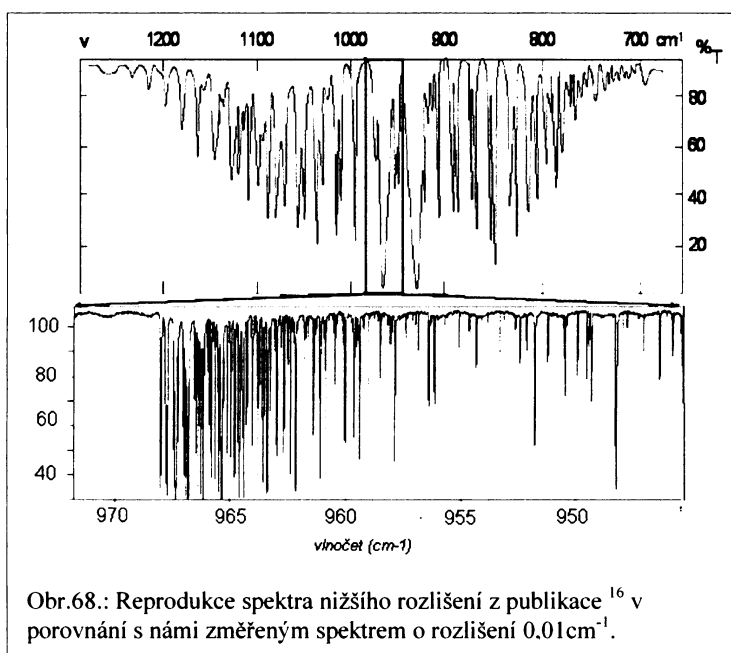
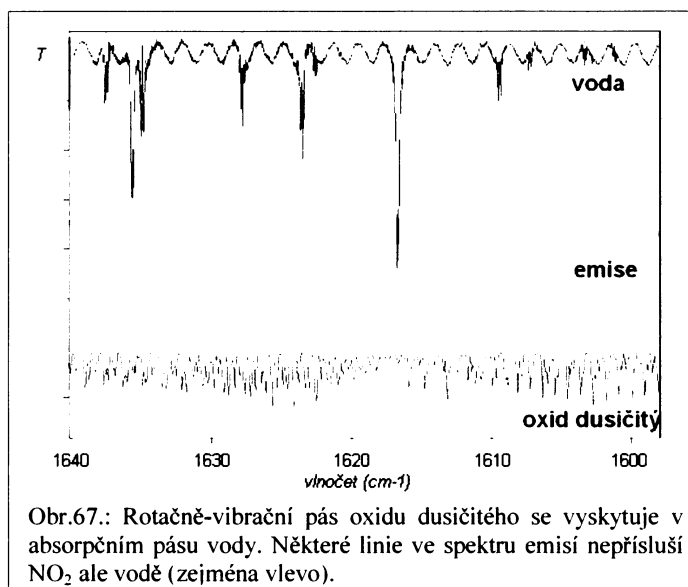
spektra je proměření prázdné kyvety. Kyvetu jsme evakovali na co nejnižší tlak (v praxi 0,008Torr) a získali spektrum. Spektrum je při proměření vzorku automaticky korigováno vzhledem ke spektru pozadí. Abychom nemuseli před každým měřením spektrum pozadí znovu zjišťovat, uložili jsme je do speciální složky. Při následujícím měření je v prostředí programu OPUS možné vhodné pozadí podle parametrů měření znovu načíst. Používáním kyvety se však její parametry časem mění, a proto je nutné po delší době pozadí znovu proměřit, jinak hrozí deformace tvaru spektra.

Oproti mřížkovým spektrometrům dosahuje FT-IR spektrometr lepších výsledků. Porovnat můžeme například spektrum amoniaku prezentované v knize Infračervená spektra a struktura molekul autorů M. Horáka a D. Papouška z roku 1976 se spektrem změřeným s rozlišením 0,01cm⁻¹ na spektrometru Bruker IFS 120 (na následující straně obr. 68). Z obrázku vidíme, že jednotlivé rotační linie deformační vibrace ν_2 jsou ve skutečnosti tvořeny dalšími liniemi.

Problematickým aspektem získávání spekter čistých látek je přítomnost silných absorbentů nacházejících se v atmosféře. Jedná se o oxid uhličitý a vodu, jejichž spektrum bylo diskutováno v kapitole 6. Jejich působení ve spektrech dobře vystihuje název, který se pro tyto látky vžil v anglosaské literatuře: "Troublegases". Částečně lze jejich efekt potlačit samotnou korekcí spektra pozadí, což však v řadě případů nestačí. Program OPUS

umožňuje odečtení spekter navzájem od sebe, avšak v takovém případě dochází k deformacím spektra. Pro analytickou aplikaci postačuje identifikace jednotlivých linií, takže i specii, jejíž absorpční pás se nachází v pásu oxidu uhličitého či vody, lze bez problémů identifikovat (viz dále).

Ačkoliv spektrometr Bruker je přístrojem mimořádně kvalitním, jeho citlivost je omezena, tak jako u každého spektrometru, délkou absorpční kvyety. Za tímto účelem je do budoucna počítáno s připojením multireflexní kvyety, která jeho citlivost zvýší.



5.2 Identifikace látek ve výfukových zplodinách

Z hlediska aplikace lze shrnout možnosti FT-IR spektrometrie do následujících bodů:

- Proměrování vysoce rozlišených spekter molekul za účelem jejich studia.
- Kvantitativní stanovení látky.
- Identifikace neznámé látky.
- Identifikace látek přítomných ve směsi.

Všechny tyto aplikace FT-IR přístrojů jsou již v praxi zavedeny. Přístroj Bruker IFS 120 je v současnosti jediným svého druhu v ČR, spojili jsme tedy práci s testováním tohoto přístroje. Jako cíl své práce jsem si vybral dvě naposled jmenované oblasti ve spojení s porovnáním zastoupení zjištěných látek v emisích dvou různých automobilů.

Problematiku identifikace látek přímo v prostředí pomocí FT-IR spektrometrie zkoumali například studenti na univerzitě v Kansasu²⁶. Pro účel experimentu si vybrali halogenované uhlovodíky, jež se pokoušeli detekovat na 100 m dlouhé optické dráze.

Ideální směsí pro vyzkoušení možností FT-IR spektrometrie jsou výfukové zplodiny, neboť jejich složení je známo a bylo mj. i touto metodou stanovováno²⁷. Jelikož jsme použili i automobil starší generace, bylo předpokládáno zastoupení většího množství látek. Emise z automobilů byly navíc týmem pod vedením S. Civiše zkoumány pomocí optoakustické detekce.

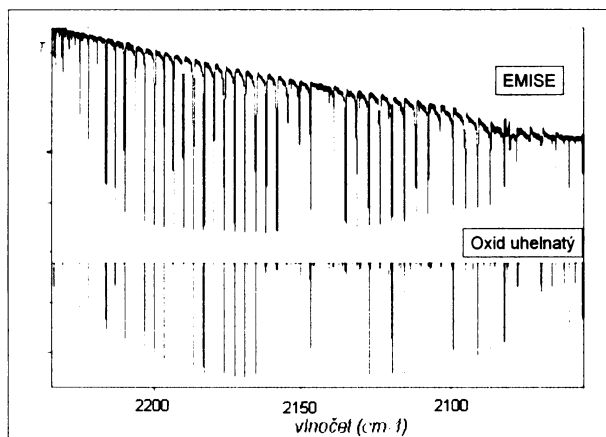
V automobilových zplodinách jsme očekávali zejména tyto látky²⁸:

- Produkty spalovacího procesu: vodu (až 8,5%), oxid uhličitý (až 17%) a oxid uhelnatý (až 12% při volnoběhu) vznikající nedokonalým spálením paliva.
- Látky vznikající de novo díky vysoké teplotě a tlaku ve spalovacím válci (desetiny procenta až několik procent): polyaromáty (tzv. PAH); aromáty, aldehydy, ketony a alkoholy, uhlovodíky (tzv. VOC); oxidy dusíku a oxidy síry vznikající hlavně ve vznětových motorech díky obsahu síry v naftě.
- Nespálené uhlovodíky.

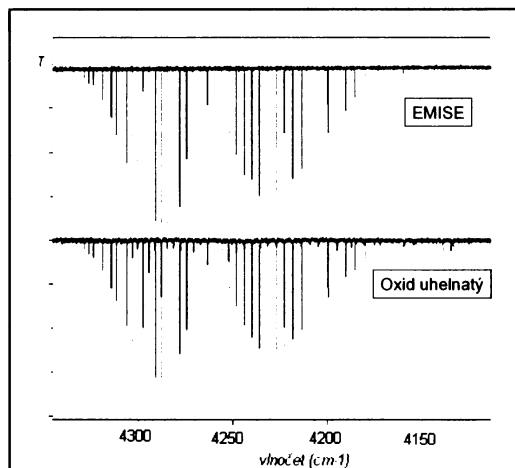
Hlavní složkou spalin jsou CO_2 , CO a H_2O . Ve spalinách vznětových motorů je CO zastoupen minimálně, avšak uhlovodíků je až dvakrát více. Zastoupení oxidů dusíku je zhruba stejné, avšak vznětové motory oproti benzínovým produkují až trojnásobné množství zplodin. Katalyzátor významně redukuje obsah škodlivých látek²⁹. Identifikovat se nám podařilo látky uvedené v následujícím výčtu.

5.2.1 Oxid uhelnatý

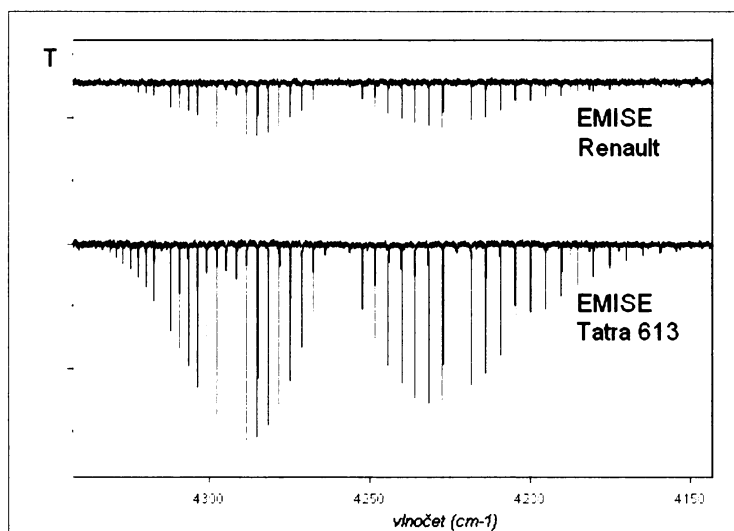
Oxid uhelnatý byl nalezen hlavně ve výfukových zplodinách vozu Tatra 613. Ve výfukových plynech automobilu s dieslovým motorem byl tento plyn zastoupen méně, což je ve shodě s údaji z literatury²⁸. Identifikaci CO na základě rotačně vibračního pásu ukazují obr. 69 - 71.



Obr.69.: Identifikace CO v emisích Tatry 613 na silném absorpčním pásu 2140cm⁻¹.



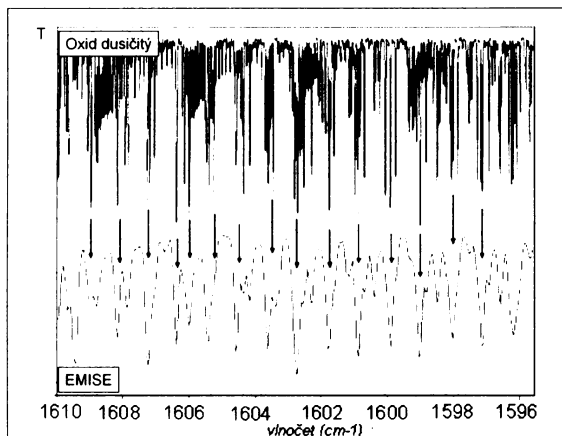
Obr.70.: Identifikace CO v emisích Tatry 613 na druhém harmonickém absorpčním pásu 4260cm⁻¹.



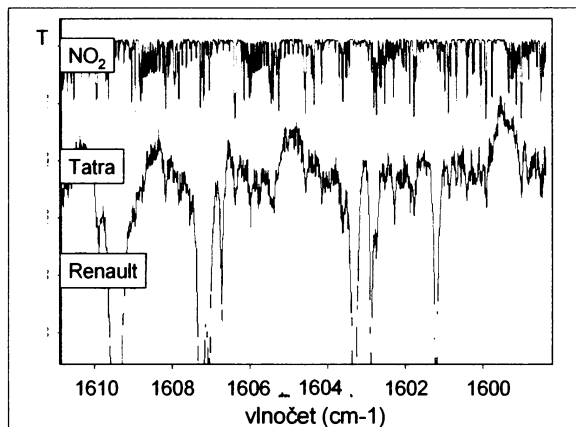
Obr.71.: Identifikace CO v emisích dieslového motoru s katalyzátorem. Absorbční pás 4260cm⁻¹ je slabší.

5.2.2 Oxid dusičitý

Absorbční pás oxidu dusičitého byl identifikován v emisích automobilů Renault i Tatra 613. Identifikaci ukazují obr. 72 a 73. Intenzita pásu NO_2 je větší v případě zplodin vznětového motoru (ve spektrech měřených za stejných podmínek). Vzorek z automobilu Renault byl pouze v tomto případě zkoncentrován prosátím zplodin přes vymrazovací nádobku (obr.72).



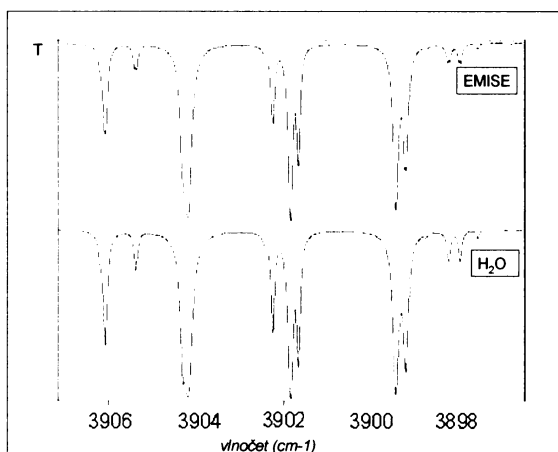
Obr.72.: Absorbční pás oxidu dusičitého 1615cm^{-1} . Emise vznětového motoru. Vzorek zkoncentrován prosátím přes vymrazovací nádobku. Tlak 150 Torr, rozlišení $0,01\text{ cm}^{-1}$, 50 skenů.



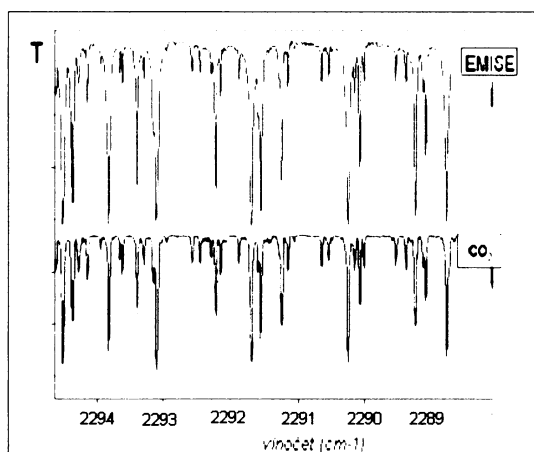
Obr.73.: Absorbční pás oxidu dusičitého 1615 cm^{-1} v emisích v porovnání se spektrem NO_2 . Spektrum je upraveno tak, aby byly absorpční linie ve spektrech patrné.

5.2.3 Oxid uhličitý a voda

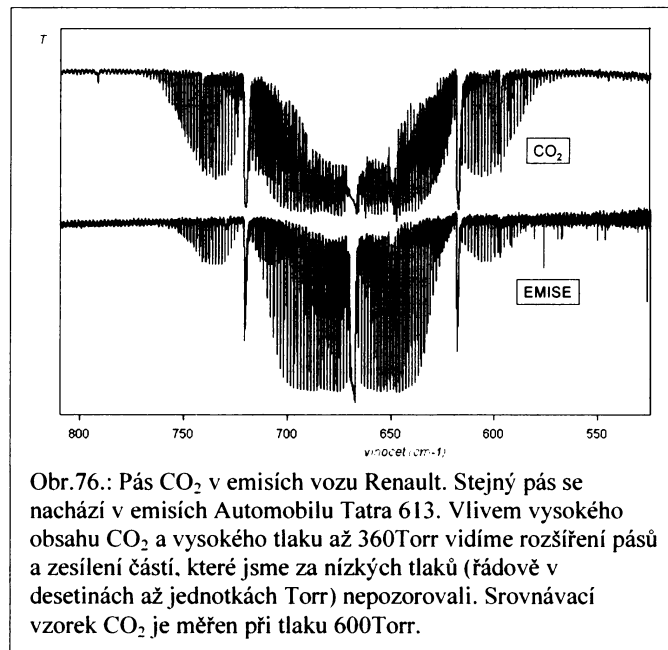
Oxid uhličitý a voda jako produkty hoření paliva byly identifikovány ve zplodinách obou automobilů (zde na obr. Tatra 613). Identifikaci ukazují obr. 74 a 75.



Obr.74.: Identifikace vody ve spektru automobilových emisí. Pás vibrace OH skupiny.



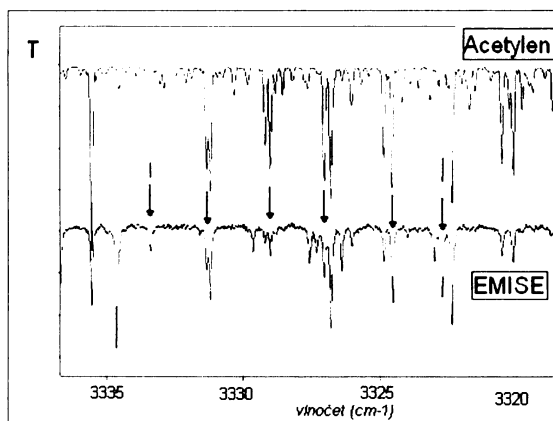
Obr.75.: Identifikace oxidu uhličitého v automobilových zplodinách.



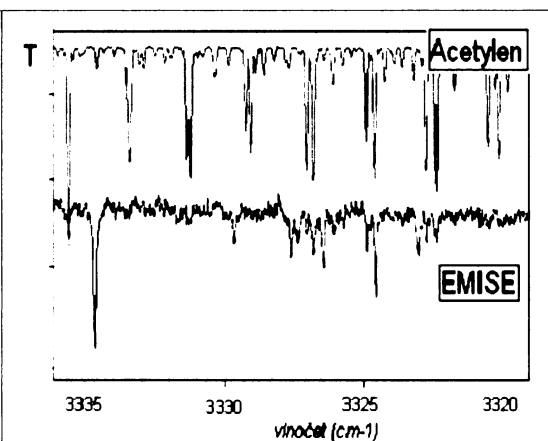
Obr.76.: Pás CO₂ v emisích vozu Renault. Stejný pás se nachází v emisích Automobilu Tatra 613. Vlivem vysokého obsahu CO₂ a vysokého tlaku až 360Torr vidíme rozšíření pásů a zesílení částí, které jsme za nízkých tlaků (řádově v desetínách až jednotkách Torr) nepozorovali. Srovnávací vzorek CO₂ je měřen při tlaku 600Torr.

5.2.4 Uhlovodíky

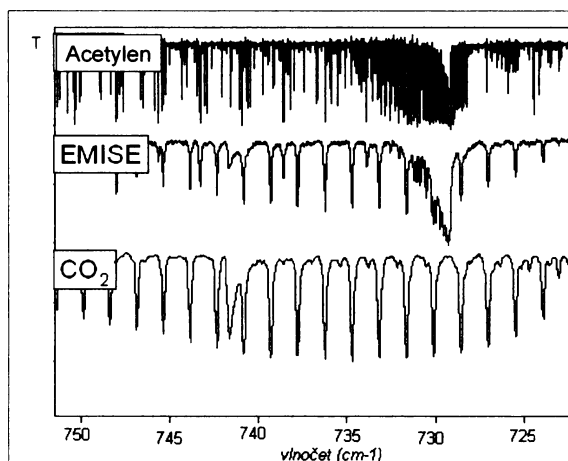
Ve spektru zplodin Tatry 613 lze identifikovat silné absorpční pásy uhlovodíků, jež patří do skupiny těkavých organických sloučenin (VOC) produkovaných motory. Zejména se jedná o acetylen, který byl rovněž FT-IR spektrometrem zjištěn v kouři ze spalování dřeva, dále pak o methan, ethan, ethen a předpokládat můžeme rovněž přítomnost vyšších uhlovodíků. Vysledovat lze například koincidenci mezi nerozlišeným spektrem hexanu a nerozlišeným pásem vibrace CH ve spektrech emisí (obr. 81 na následující straně). Oproti očekávání se nám nepodařilo prokázat přítomnost aromatických uhlovodíků, např. benzenu nebo alkoholů, jako např. methanolu. Ve spektrech zplodin vznětového motoru se podařilo prokázat přítomnost methanu a ethenu. Acetylen, ethan ani vyšší uhlovodíky se ve spektru nepodařilo nalézt.



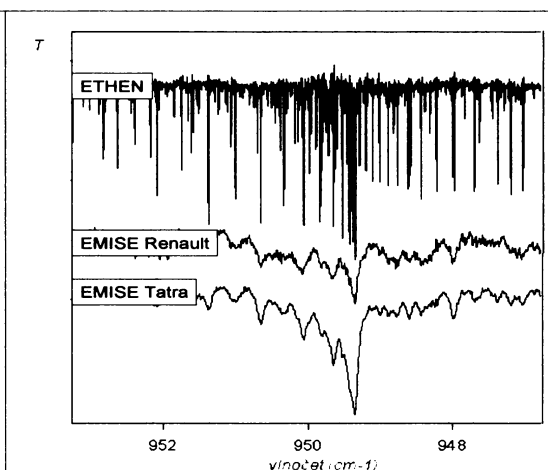
Obr.77.: Identifikace acetylenu na absorpčním pásu 3285 cm^{-1} CH valenční vibrace ve zplodinách Tatry 613.



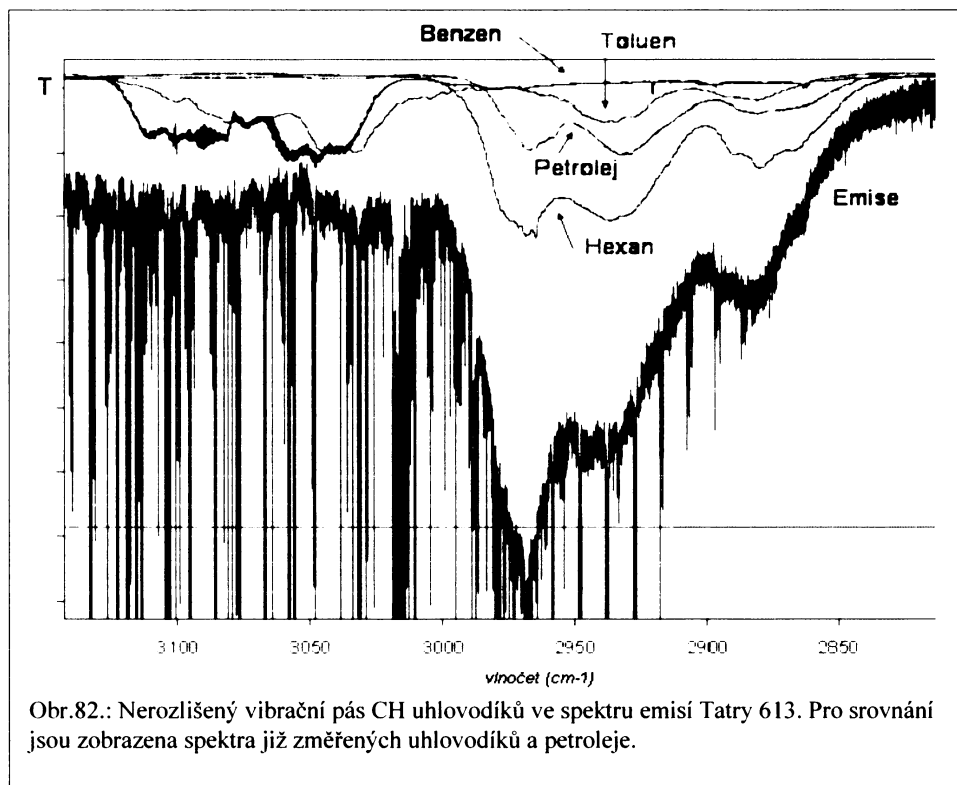
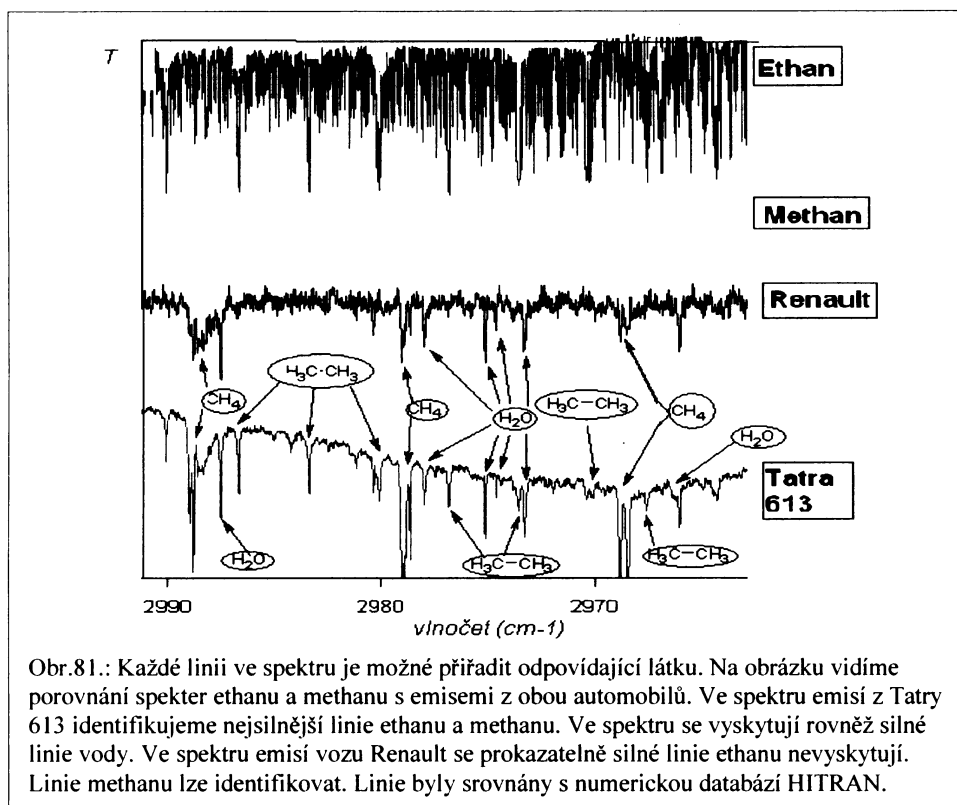
Obr.78.: Stejná oblast spektra v emisích vozu Renault nevykazuje přítomnost acetylenu.

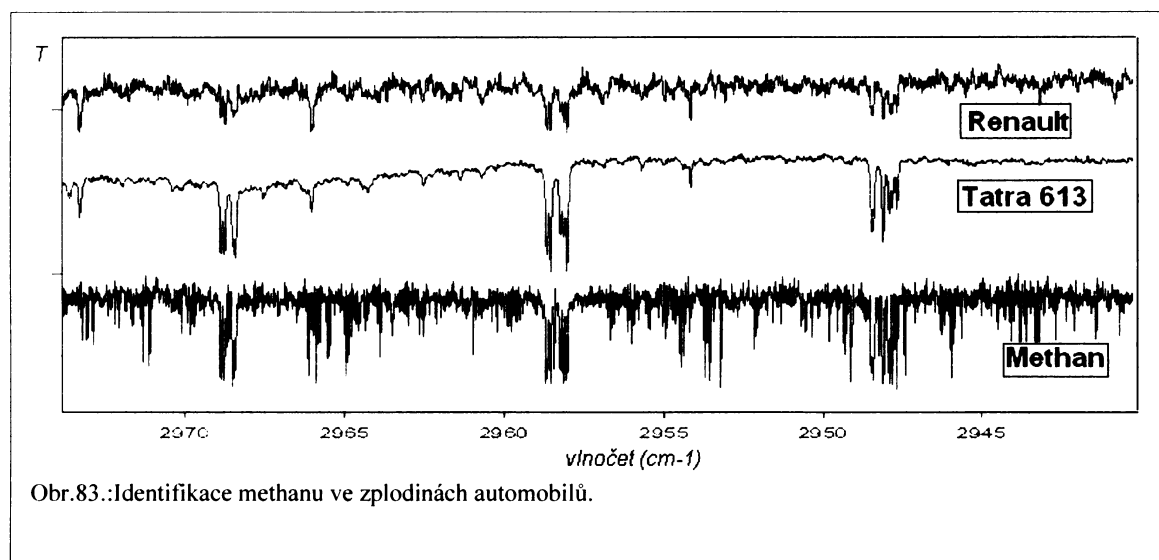


Obr.79.: Identifikace acetylenu v emisích Tatry 613 podle pásu v MIR oblasti. Emise Renaultu nevykazovaly v této oblasti absorpci. Emise byly měřeny při tlaku 360 Torr.



Obr.80.: Identifikace ethenu podle nejsilnějšího píku této sloučeniny v oblasti $949,5\text{ cm}^{-1}$ v emisích obou automobilů. Emise byly měřeny při tlaku 360 Torr.

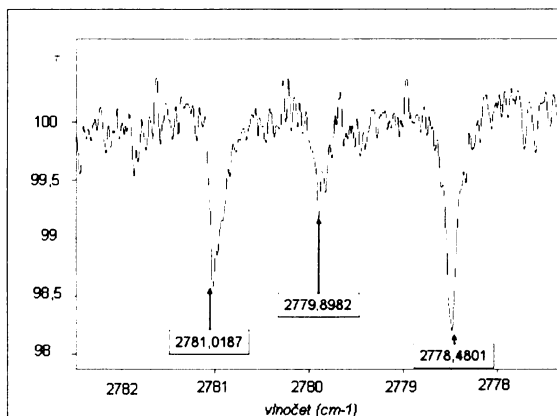




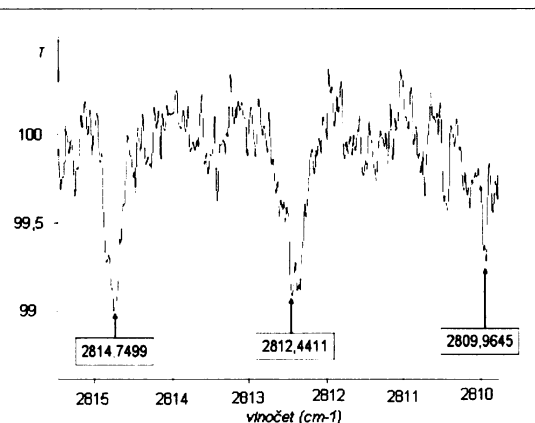
Obr.83.:Identifikace methanu ve zplodinách automobilů.

5.2.5 Identifikace formaldehydu

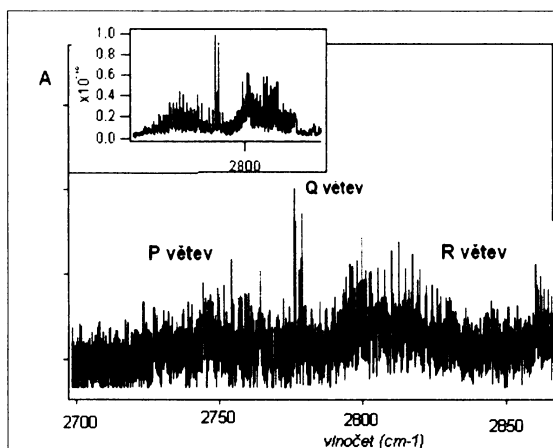
Ve spektru zplodin automobilu Renault byl identifikován formaldehyd na základě porovnání rotačních linií s databází HITRAN²⁴. Spektrum bylo v programu OPUS upraveno zerofilling postupem a převedeno do numerické formy programu ORIGIN. Vlnočty vyhledané linie jsme zjistili graficky v programu OPUS a pak vyhledali na základě údajů o transmitanci v tabulce programu ORIGIN. Obrázky dokumentují přiřazení některých linií.



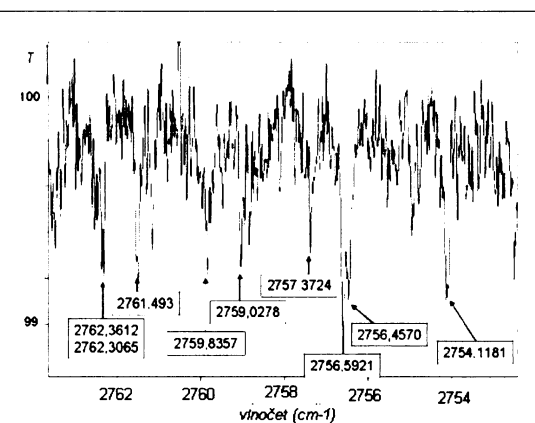
Obr.84.: Q větev rotačně-vibračního pásu formaldehydu ve zplodinách s přiřazenými vlnočty. Vlnočty nalezené v databázi HITRAN byly: 2781.0185 cm^{-1} ; 2779.900 cm^{-1} a 2778.478 cm^{-1} . Spektrum bylo měřeno s rozlišením 0.01 cm^{-1} .



Obr.85.: R větev rotačně-vibračního pásu formaldehydu s vyznačenými s databázi HITRAN se shodujícími liniemi. Vlnočty nalezené v databázi byly: 2814.7334 cm^{-1} ; 2812.4314 cm^{-1} a 2809.96 cm^{-1} .

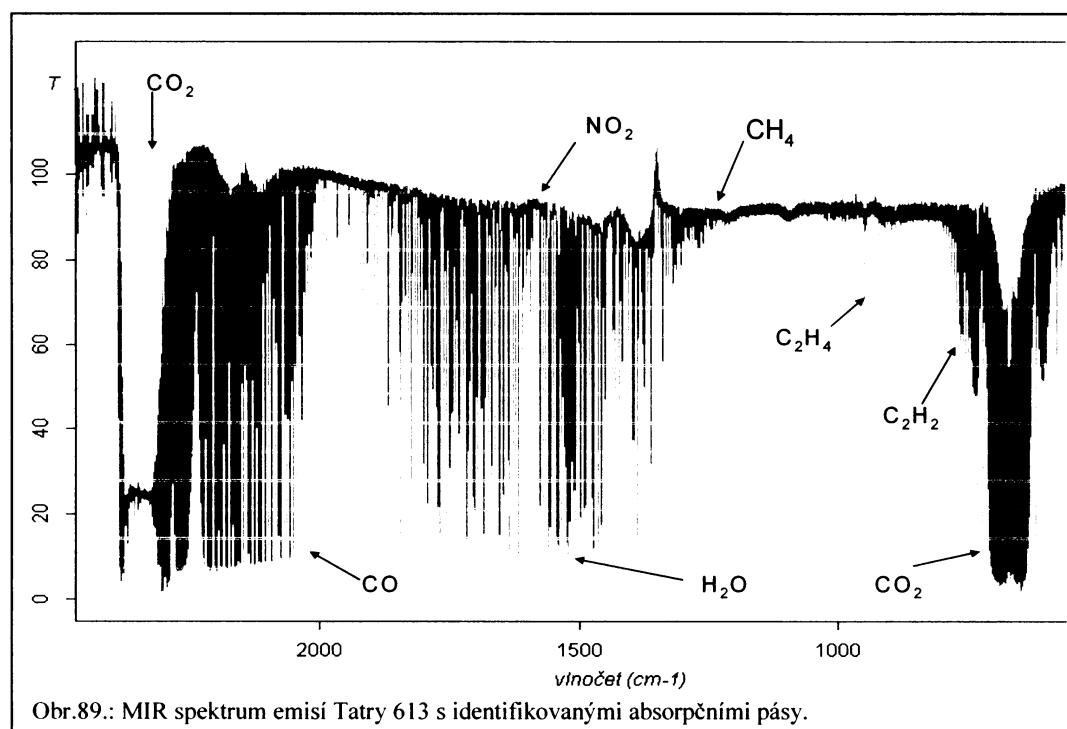
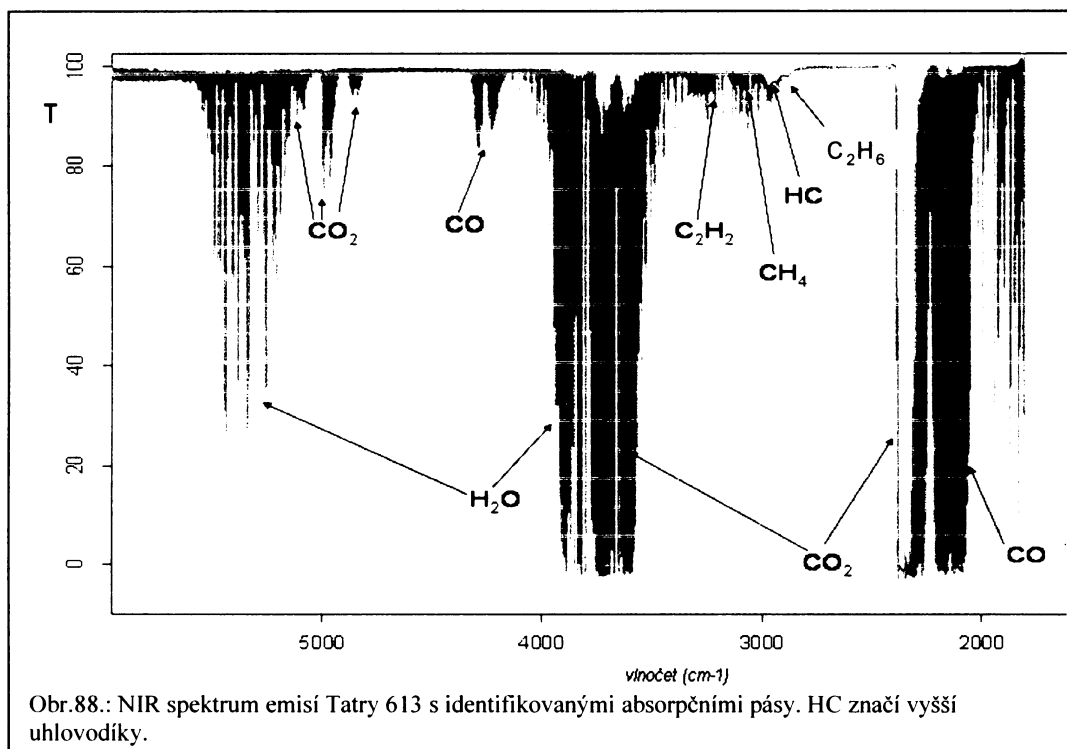


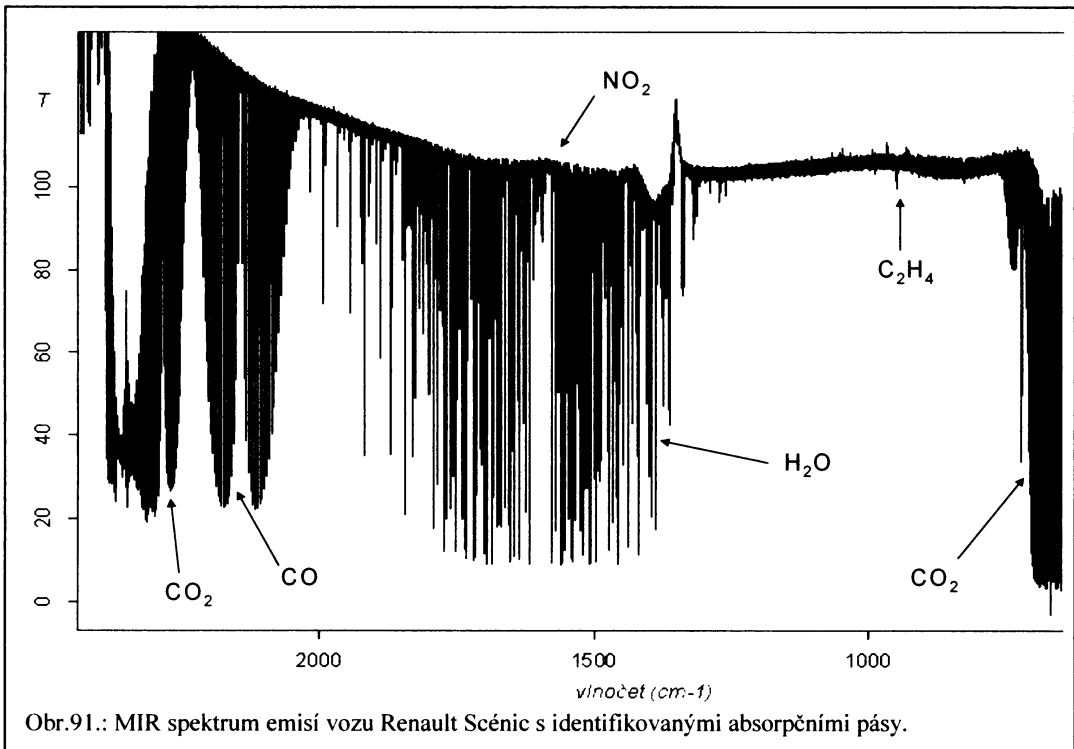
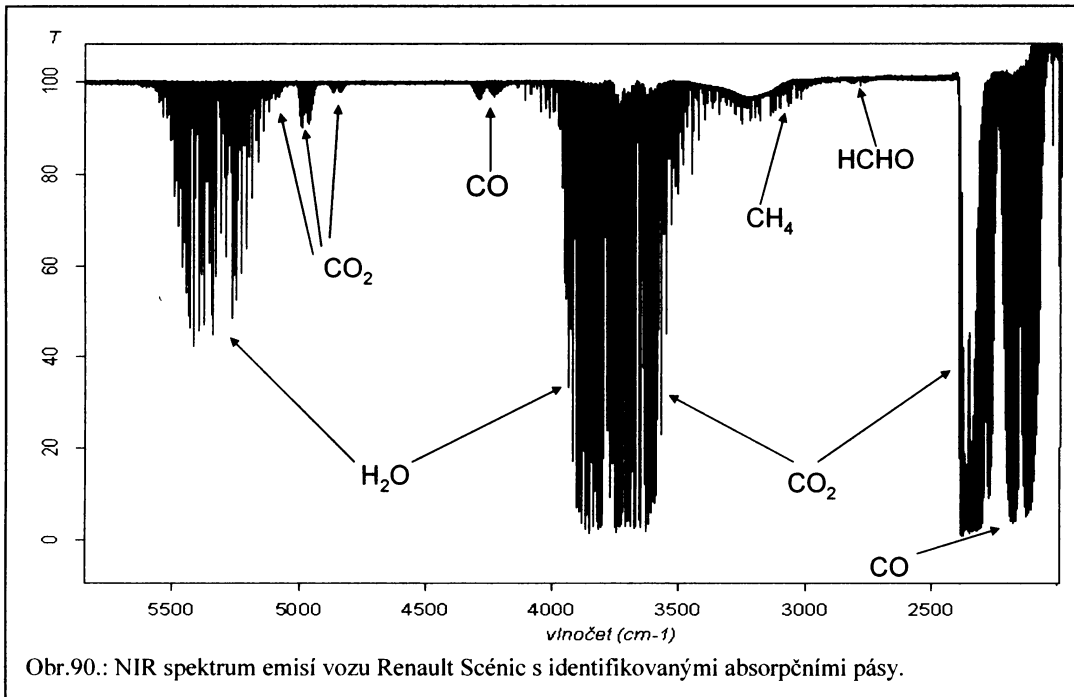
Obr.86.: Vibrační pás dubletu valenční vibrace CH a druhé harmonické frekvence deformační vibrace OCH molekuly formaldehydu ve zplodinách z vozu Renault. Vložen je obrázek zmíněného nejsilnějšího pásu převzatý z internetové databáze HITRAN.



Obr.87.: P větev rotačně-vibračního pásu formaldehydu s vyznačenými vlnočty některých shodných linií. Údaje z databáze HITRAN byly: 2762.3323 cm^{-1} ; 2762.3196 cm^{-1} ; 2761.4941 cm^{-1} ; 2759.8456 cm^{-1} ; 2759.0289 cm^{-1} ; 2757.376 cm^{-1} ; 2756.60 cm^{-1} ; 2756.4624 cm^{-1} a 2754.121 cm^{-1} .

Shrnutí absorpčních pásů jednotlivých identifikovaných specií ukazují obr. 88-91.





Při stanovení kvalitativního složení výfukových zplodin byla největší překážkou délka kyvety, která neumožňovala nalezení sloučenin, které jsou v emisích zastoupeny v menší míře.

5.3 *Problematika zjištěných škodlivin*

Většina ve výfukových zplodinách detekovaných specií patří mezi látky mající škodlivý vliv na zdraví člověka i přírodní prostředí¹.

Oxid uhelnatý je látkou nebezpečnou hlavně pro lidi starší a lidi trpící anginou pectoris. Hladina karboxyhemoglobinu v krvi je u normální populace asi 1%, avšak u kuřáků dosahuje až k 15%. Všeobecně se soudí, že na zdravé jedince nemají nízké koncentrace CO prakticky žádný vliv. Problematickým aspektem přítomnosti této sloučeniny ve vzduchu je participace na tvorbě troposférického ozonu³⁰. Ve shodě z údaji o složení výfukových plynů jsme zjistili, že ve výfukových plynech vznětového motoru je CO méně zastoupen.

Oxid dusičitý je další látkou, jejíž signifikantní zdravotní vliv je diskutabilní. Problematicky se jeví hlavně při posuzování dráždivých a zánětlivých účinků, nitrosní plyny jsou rovněž podezřelé z karcinogenity. Prokázán byl v obou typech spalovacích motorů. Oxidy dusíku se stejně jako VOC a oxid uhelnatý podílejí na tvorbě troposférického ozonu.

Oxid uhličitý a voda nejsou zdraví škodlivou složkou spalin. V poslední době je brán v potaz možný vliv oxidu uhličitého na globální klima. S rostoucím objemem dopravy roste i její úloha v celosvětové produkci skleníkových plynů (do této skupiny patří i voda a níže zmíněný metan).

Uhlovodíky patří mezi těkavé organické látky (VOC). Zjištěné uhlovodíky jako methan, ethan, acetylen a vyšší uhlovodíky nelze primárně považovat za škodlivé. Problematické jsou však produkty jejich dalších reakcí v troposféře. Jednak se podílejí na vzniku přízemního ozonu, jednak se dále mohou přeměňovat na toxičtější sloučeniny

(např. methan na formaldehyd). Ve spalínách vznětového motoru vozu Renault nebyly absorpční pásy vyšších uhlovodíků pozorovány, prokázán byl pouze methan a ethen.

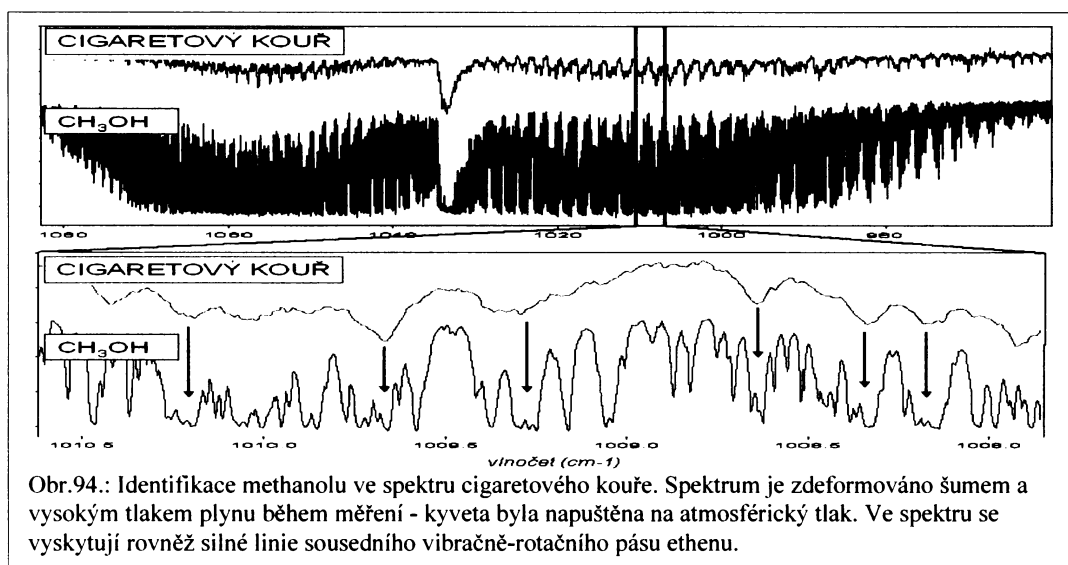
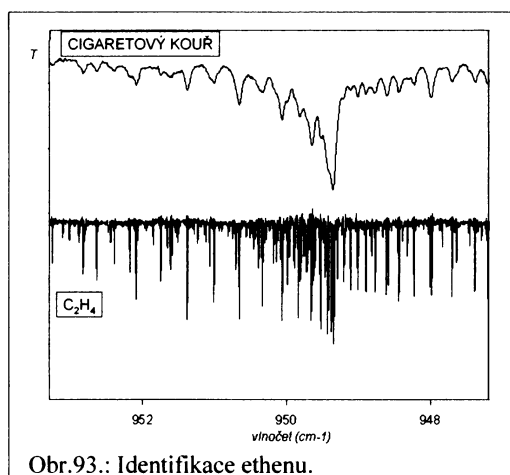
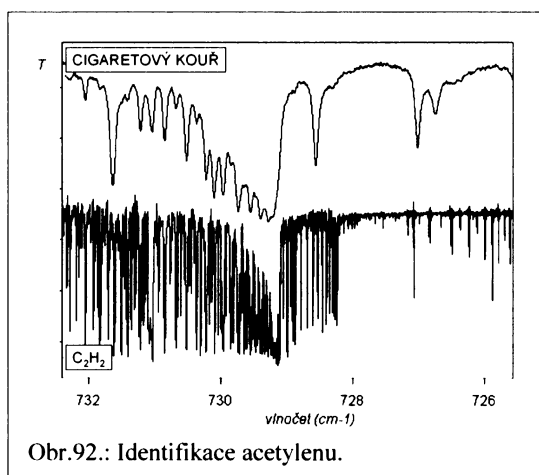
Formaldehyd je považován za látku velice škodlivou. Soudí se, že nejvíce této škodliviny je přijímáno inhalačně. Akutním účinkem je zejména podráždění sliznic, avšak byl prokázán rovněž účinek genotoxický pozorovaný jak in vitro (vliv na rozštěpení ssDNA, výskyt chromosomových aberací, výměnu sesterských chromatid i přímou souvislost s mutacemi v bakteriálních i lidských buňkách), tak in vivo (v plicní tkáni krys byly pozorovány chromosomové anomálie). U lidí je předpokládána souvislost mezi inhalací formaldehydu a rakovinou nosních dutin a nosohltanu. Formaldehyd je obsažen zejména ve spalínách vznětových motorů (produkce až 1g z litru paliva), což potvrdily i výsledky našeho měření. Benzínové motory produkují formaldehyd také, ale v menší míře (mg z litru spotřebovaného paliva). Katalyzátor by měl emise formaldehydu významně redukovat, avšak spaliny byly odebírány asi minutu po nastartování vozu při volnoběhu. Katalyzátor v tu dobu patrně ještě nevykazoval dostatečnou účinnost.

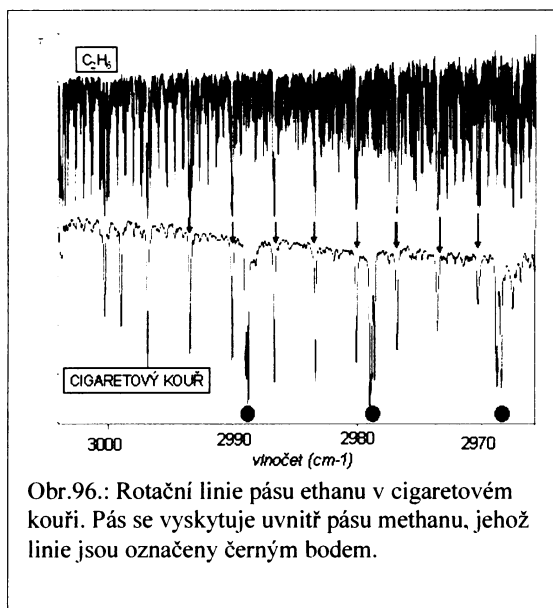
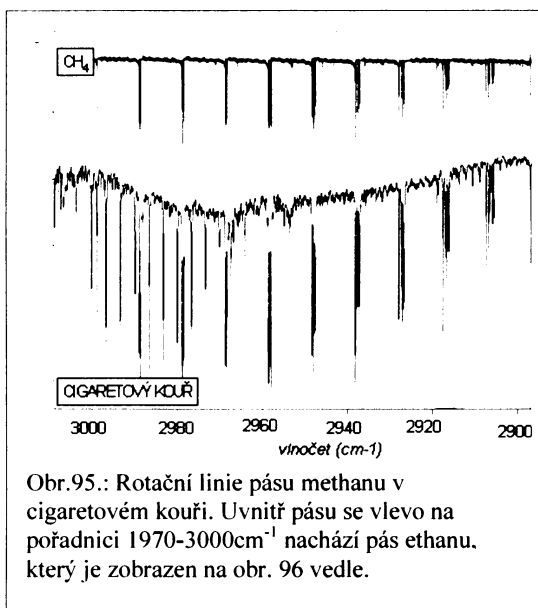
5.4 Cigaretový kouř

Identifikace škodlivin v cigaretovém kouři nebyla primárním cílem, avšak po kvalitativní analýze spekter výfukových plynů jsme se rozhodli databázi použít v problematice nepříliš důležité pro stav životního prostředí, ovšem o to důležitější pro zdraví cigaretovému kouři exponovaných. Zjistili jsme látky jmenované v následujícím výčtu.

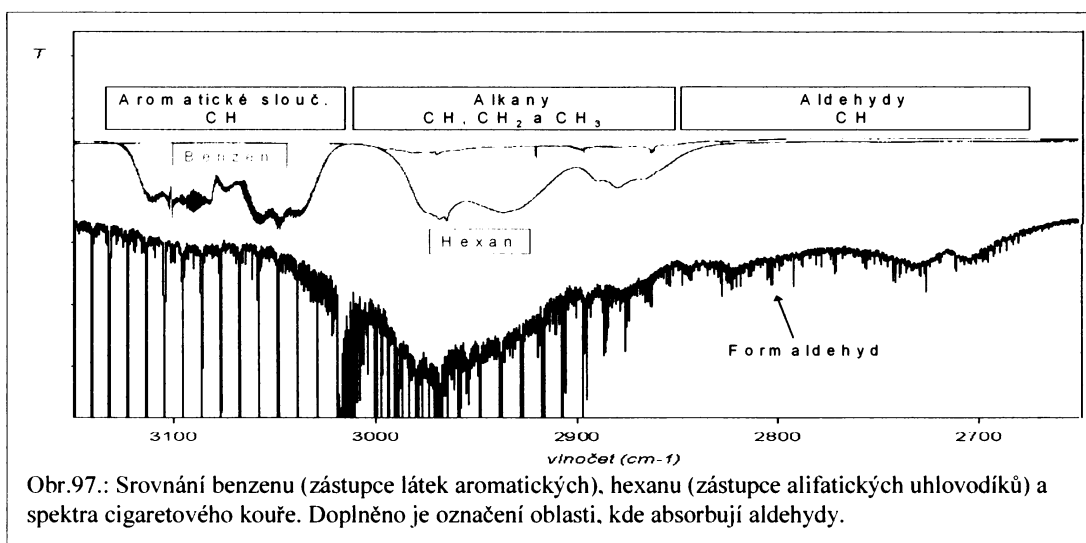
5.4.1 Organické látky

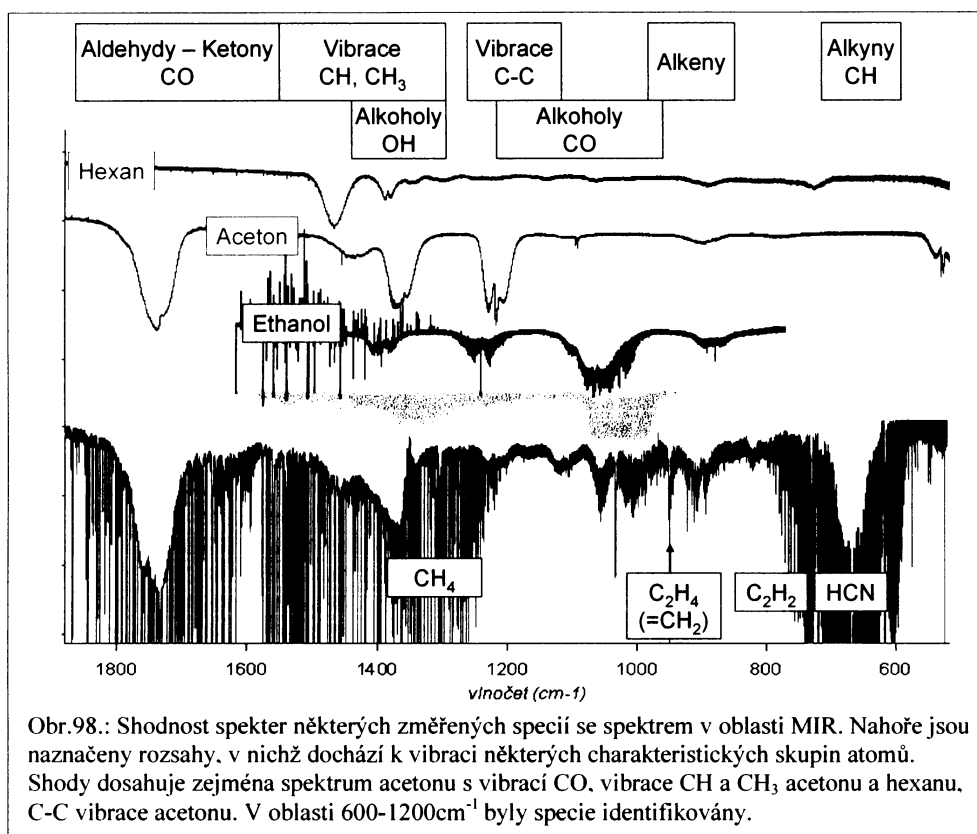
V cigaretovém kouři byl identifikován acetylen, který se vyskytoval rovněž ve výfukových emisích Tatry 613 i vzorcích kouře pocházejícího ze spalování dřeva, ethen, methanol, methan a ethan. Na základě srovnání rotačních linií shodným způsobem, jako v kapitole o identifikaci formaldehydu v emisích vznětového motoru jsme rovněž identifikovali formaldehyd.





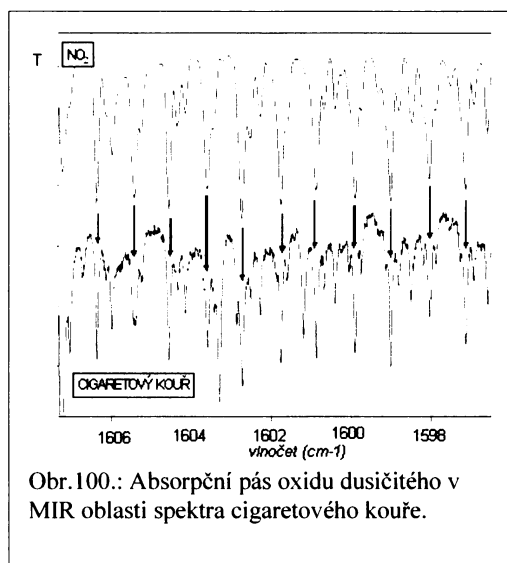
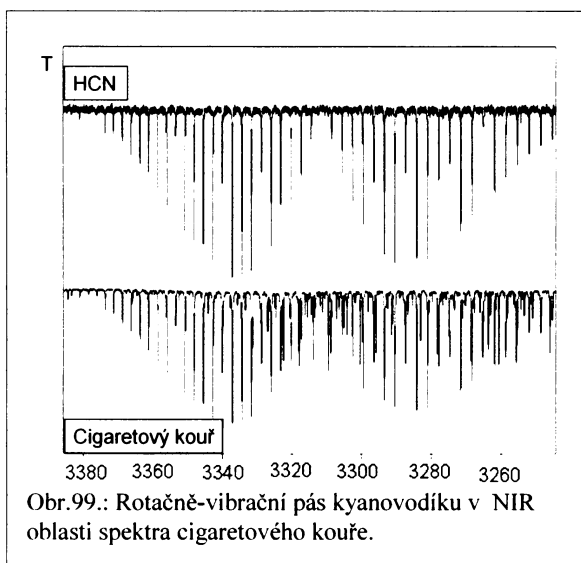
Některé nerozlišené pásy nebylo možné s jistotou identifikovat. Lze zjistit, jaký typ sloučeniny se nachází ve zkoumaném vzorku, neboť vibrační pásy jsou charakteristické i pro různé skupiny atomů vyskytující se v molekule. Podle spektra lze soudit, že cigaretový kouř obsahuje látky, které mají tyto charakteristiky: látky v sobě mají benzenové jádro, delší uhlíkatý řetězec jako vyšší uhlovodíky, aldehydickou skupinu (obr. 98), skupinu CO a OH skupinu. Jelikož hlavně v oblasti MIR je možná řada překrývajících se vibračních pásů různých skupin atomů, ukazuje obr. 98 přehled vibračních pásů již změřených látek, které přibližně koincidují s pásy ve spektru cigaretového kouře (velké shody až na pás 1390 cm^{-1} dosahuje spektrum acetonu). V horní části jsou naznačeny oblasti vibrací některých skupin atomů v molekule změřených sloučenin. Při identifikaci je třeba si uvědomit, že silné pásy deformují spektrum, jak je tomu vidět u pásu oxidu uhličitého v oblasti 670 cm^{-1} .

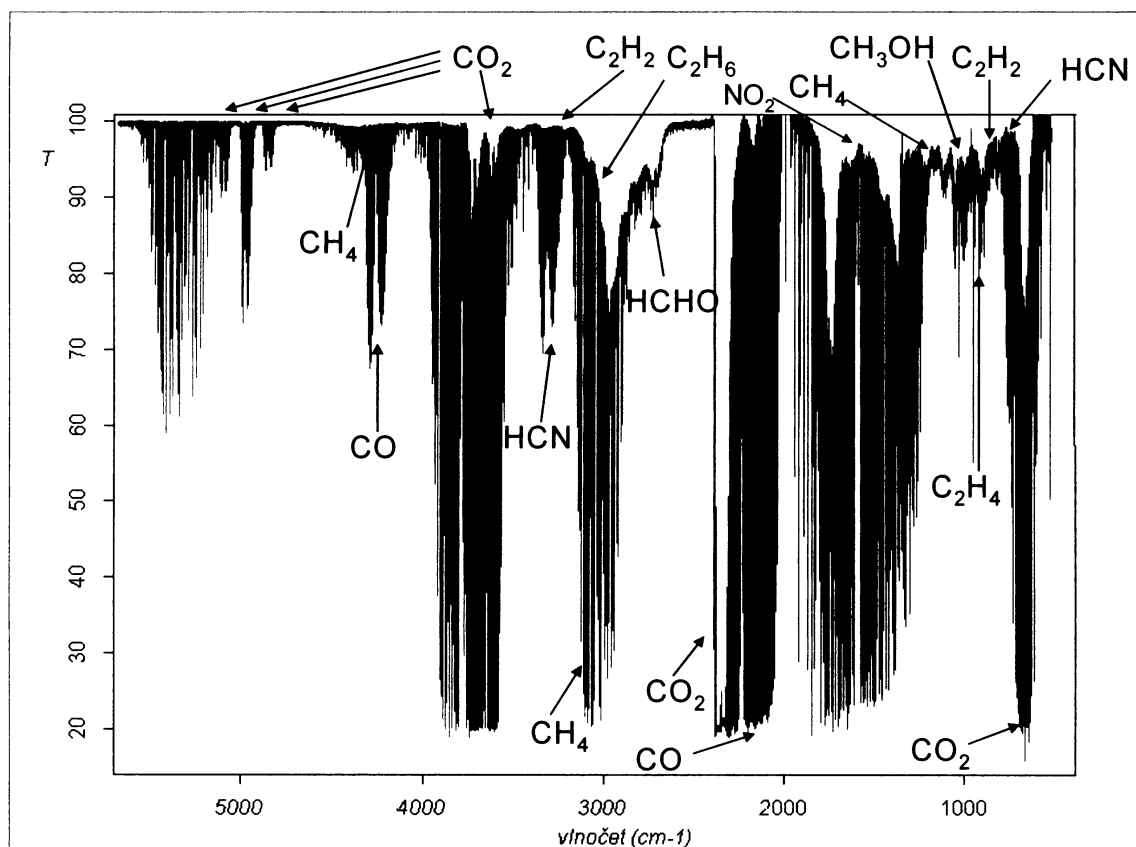




5.4.2 Anorganické látky

Stejným způsobem jako ve spektrech emisí jsme v cigaretovém kouři identifikovali typické produkty spalovacího procesu: oxid uhlíčitý, oxid uhelnatý a vodu. Dále byl přítomen oxid dusičitý a kyanovodík.





Obr.101.: Shrnutí identifikace látek v cigaretovém kouři. Naznačeny jsou jen identifikované nejsilnější absorpční pásy s jistotou rozpoznání specii. Podle charakteristických pásů nacházejících se ve spektru lze rovněž usuzovat na přítomnost vyšších uhlovodíků (patrně jejich aldehydů), aromatických sloučenin (pás kolem 3000cm^{-1}). Pás vibrace CO potvrzuje přítomnost aldehydů. Kromě této vibrace CO naznačující rovněž přítomnost ketonů potvrzuje tuto domněnku i charakteristická vibrace C-C-C typická pro ketony (zde 1218cm^{-1}). Srovnání provedeno na základě již změřených sloučenin.

6. Závěr

Hlavním cílem práce bylo seznámení se spektrometrem typu FT-IR, teoretické studium základů FT-IR spektrometrie, práce s tímto přístrojem - měření infračervených spekter automobilových emisí ve spojení s identifikací látek a porovnání jejich zastoupení ve zplodinách v závislosti na typu automobilu.

Byla změřena referenční infračervená spektra čistých plynů a po té byla provedena identifikace specií v reálném vzorku výfukových plynů a posléze i kouře z cigaret. Výsledky shrnuje tabulka 6.

Tab.6: Shrnutí výsledků identifikace látek v diskutovaných spektrech.

látka	zastoupení		
	automobil		cigaretový kouř
	Tatra 613	Renault	
acetylen	zastoupen		zastoupen
aromáty			zastoupeny
ethan	zastoupen		zastoupen
ethen	zastoupen	zastoupen	zastoupen
formaldehyd		zastoupen	zastoupen
kyanovodík			zastoupen
methan	zastoupen	zastoupen	zastoupen
methanol			zastoupen
oxid dusičitý	zastoupen	zastoupen	zastoupen
oxid uhelnatý	zastoupen	zastoupen	zastoupen
oxid uhličitý	zastoupen	zastoupen	zastoupen
voda	zastoupena	zastoupena	zastoupena
vyšší uhlovodíky	zastoupeny		zastoupeny

Obecně lze shrnout: Látky nalezené v obou vzorcích emisí patří mezi škodlivé jak pro přírodu, tak pro lidské zdraví, jak již bylo zmíněno v diskusní části práce - podílejí se na tvorbě atmosférického znečištění přímo nebo tvorbou dalších reakčních produktů. To platí rovněž o látkách nalezených v cigaretovém kouři. Zanedbatelná rovněž není ekosystémová toxicita sloučenin a produktů jejich rozpadu.

Literatura

1. Hester, H.; Harrison, R.: Air Pollution and Health. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1998.
2. McDonald, J. D.; Eide, I.; Seagrave, J.; Zielinska, B.; Whitney, K.; Lawson, D. R.; Mauderly, J. L.: Relationship between Composition and Toxicity of Motor Vehicle Emission Samples. *Environmental Health Perspectives* 2004, **112** (1527-1538).
3. The Measurement of Methanol and Formaldehyde in Automobile Exhaust Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy.
<https://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_24983.pdf>
4. Zpráva o životním prostředí ČR v roce 2002. MŽP, Praha 2003 a Zpráva o životním prostředí ČR v roce 2004 MŽP, Praha 2005.
5. Kim, J. J. et al. from Committee on Environmental Health: Ambient Air Pollution: Health Hazards to Children. American Academy of Pediatrics, *Pediatrics* 2004, **114** (1699-1707).
6. Brook, D. B.; Chair, B. F.; Cascio, W.; Hong, Y.; Howard, G.; Lipsett, M.; Luepker, R.; Samet, J.; Smith ml., S. C.; Tager, I.; Mittleman, M.: Air Pollution and Cardiovascular Disease. *Circulation* 2004, **109** (2655-2671). <<http://circ.ahajournals.org/cgi/reprint/109/21/2655>>
7. Gilmour, M. I.; Jaakkola, M. S.; London, S. J.; Nell, A. E.; Rodgers, C. A.: How Exposure to Environmental Tobacco Smoke, Outdoor Air Pollutants, and Increased Pollen Burdens Influences the Incidence of Asthma. *Environmental Health Perspectives* 2006, **114** (627-633).
8. Lewtas, J.: Airborne carcinogens. *Pharmacology and toxicology* 1993, **72** (S55-S63)
9. Nařízení vlády České republiky č. 350/2002Sb. ve znění nařízení vlády ČR č. 60/2004Sb.
10. Slavík, M.: Analýza atmosférických polutantů pomocí infračervené laser-diodové spektroskopie, Dipl. práce, PřF UK, Praha 1994.
11. Grisar, R.; Preier, H.; Schmidtke, G.; Restelli, G.: Monitoring of Gaseous Pullutants by Tunable Diode Lasers. D. Reidel Publ. Comp., Brusel 1987.
12. Horká, V.; Civiš, S.; Li-Hong, X.; Lees, R. M.: Laser diode photoacoustic detection in the infrared and near infrared spectral ranges. *The Analyst* 2005, **130** (1148-1154).
13. Střížík, M.: Infračervená spektroskopie s optoakustickou detekcí jako selektivní metoda monitorování znečištění ovzduší. Diplom. práce, PřF UK, Praha 1995.
14. Kolář, F.: Analýza vibračně rotačních spekter vysokého rozlišení molekul typu symetrického setrvačníku. Diplom. práce, PřF UK, Praha 1997.
15. Brdička, R.: Základy fyzikální chemie. Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1952.
16. Horák, M.; Papoušek, D.: Infračervená spektra a struktura molekul. Academia, Praha 1976.
17. Hollas, M.: Modern Spectroscopy. John Willey & Sons, Chichester 1999.
18. Papoušek, D.: O kvantech energie, molekulách a vesmíru. Academia, Praha 1985.
19. Brown, J. M.: Molecular Spectroscopy. Oxford University Press, Oxford 1998.
20. Connes, J.: Spectroscopic Studies using Fourier Transformation, China Lake - California, 1963.
21. Gronholz, J.; Herres, W.: Understanding FT-IR Data Processing. Dr. Alfred Huethig Publishers, CAL 1984 (418 – 425).
22. Introduction to FTIR Spectroscopy <<http://www.newport.com/Introduction-to-FT-IR-Spectroscopy/405840/1033/catalog.aspx>>
23. Griffith, H.: Fourier Transform Infrared Spectroscopy. John Wiley & Sons, New York 1986.
24. Databáze HITRAN <<http://cfa-www.harvard.edu/HITRAN/>>
25. Databáze NIST <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>

26. Phan, H.; Auth, J.: Measurements of Chemical Emissions using FTIR spectrometry, AP 107 < <http://www.midac.com/apnotes/AP-107.PDF>>
27. Ganske, J. A.: The History of Improving Automobile Emissions: Infrared Spectroscopic Analysis of Tailpipe Exhaust over a Several-Decade-Model-Year Range. *The Chemical Educator* 2003, **8** (353-357).
(<http://chemeducator.org/sbibs/s0008006/spapers/860353jg.pdf>)
28. Kohoutek, J.; Holoubek, I.: Vývoj složení emisí z automobilové dopravy v závislosti na technickém pokroku v konstrukci vozidel. Tocoen Report no. 116, Brno 1996
29. Nievergeld, J. L. A.: Automotive exhaust gas conversion: Reaction kinetics, reactor modelling and control. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven 1998.
30. Viden, I.: Chemie ovzduší. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2005.