

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

**Spektrometrické metody pro detekci a monitorování
ozonu a atmosférických polutantů – laboratorní studie a
studie v simulované atmosféře**

(diplomová práce)

Roman Tuček

květen, 2006

Především děkuji Ing. Zdeňku Zelingerovi, CSc. za odborné a trpělivé vedení této diplomové práce. Děkuji i ostatním pracovníkům Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského za praktické rady a pomoc. Mé díky patří i Ing. Luboši Matějčkoví, Dr. za interní vedení diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně citovány.

V Praze dne 5. května 2006

Roman Tuček

Obsah

Abstrakt	5
Abstract	6
1 Cíle a úkoly práce	7
2 Úvod	8
3 Teoretická část	10
3.1 Troposférická chemie NO_x a O₃	10
3.1.1 Zobecnění mechanismů tvorby a kumulace ozonu v znečištěném ovzduší	12
3.1.2 Vzájemná úloha VOC a NO _x při tvorbě ozonu	13
3.2 Laser	14
3.2.1 Historie	14
3.2.2 Princip laseru	14
3.2.3 Typy laserů	15
3.2.3.1 CO ₂ laser	15
3.2.3.2 Diodový laser	16
3.2.4 Vlastnosti laseru jako zdroje záření	18
3.3 Infračervená spektra molekul	18
3.3.1 Vibrace a rotace molekul	20
3.4 Spektrometrické detekční techniky pro monitorování atmosférických polutantů	22
3.4.1 Interakce, při nichž nedochází k výměně energie mezi hmotou a zářením	22
3.4.2 Interakce, při nichž hmota a záření vyměňují energii	23
3.4.2.1 Absorpční metody	23
3.4.2.1.1 <u>Diferenční optická absorpční spektrometrie (DOAS)</u>	24
3.4.2.1.2 <u>LIDAR</u>	24
3.4.2.1.3 <u>Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)</u>	26
3.4.2.1.4 <u>Laser diodová spektrometrie</u>	27
3.4.2.1.5 <u>Optoakustická spektrometrie (PAS)</u>	28
3.4.2.2 Emisní metody	30
3.4.2.3 Metody založené na Ramanově rozptylu	30
4 Experimentální část	32
4.1 Měření v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského	33
3.4.1.1 Snímání infračervených spekter ozonu a ethanolu	33
4.1.1.1 Laser diodová spektrometrie	33
4.1.1.2 FTIR spektrometrie	34

4.1.2	<i>Určování absorpčních koeficientů, meze detekce a koncentrací</i>	36
	optoakustickou spektrometrií	
4.1.2.1	Experimentální uspořádání	36
4.1.2.1.1	<u>Zdroj záření</u>	37
4.1.2.1.2	<u>Chopper</u>	38
4.1.2.1.3	<u>Analyzátor spektra</u>	38
4.1.2.1.4	<u>Optoakustická kyveta</u>	38
4.1.2.1.5	<u>Detektory infračerveného záření</u>	39
4.1.2.1.6	<u>Lock-in zesilovač</u>	39
4.1.2.1.7	<u>Ozonizér</u>	39
4.1.2.2	Postup práce	40
4.1.2.2.1	<u>Koncentrační standardy</u>	40
4.1.2.2.2	<u>Kalibrace optoakustického analyzátoru</u>	41
4.1.2.2.3	<u>Postup měření</u>	41
4.1.2.2.4	<u>Mez detekce</u>	43
4.1.2.2.5	<u>Absorpční koeficient</u>	43
4.2	Měření v aerodynamickém tunelu v Novém Kníně	44
4.2.1	Aerodynamický tunel	44
4.2.2	Model města	45
4.2.3	Postup měření	46
5	Výsledky	48
5.1	Měření v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského	48
5.1.1	Infračervená spektra ozonu a ethanolu	48
5.2	Měření v aerodynamickém tunelu v Novém Kníně	51
5.2.1	Výpočty absorpčních koeficientů, kalibrační konstanty a mezi detekce	51
5.2.2	Grafy závislosti koncentrace ethanolu na různé rychlosti proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu	56
5.2.3	Grafy závislosti koncentrace ozonu na různé rychlosti proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu	58
6	Diskuse a Závěr	60
7	Použité symboly	64
8	Literatura	66

Abstrakt

Název práce: Spektrometrické metody pro detekci a monitorování ozonu a atmosférických polutantů – laboratorní studie a studie v simulované atmosféře

Autor: Roman Tuček

Katedra: Ústav pro životní prostředí

Vedoucí diplomové práce: Ing. Zdeněk Zelinger, CSc., ÚFCH JH AVČR

E-mail vedoucího: zdenek.zelinger@jh-inst.cas.cz

Abstrakt: Znečištění atmosféry čtenými stopovými plyny má obrovský význam z hlediska následků na lidské zdraví a životní prostředí. Vysoce monochromatické infračervené záření CO₂ laseru je diskrétně laditelné v rozmezí 9,4 až 10,7 μm. V této oblasti absorbuje celá řada významných atmosférických polutantů. Relativně vysoký výkon CO₂ laseru pak umožňuje monitorovat tyto spíce až do stopových koncentrací. Laser diodová spektroskopie využívající diodové lasery jako zdroj IČ záření umožňuje provádět spektroskopická měření s vysokým spektrálním rozlišením na úrovni Dopplerovského rozšíření absorpčních linií.

Diplomová práce spočívá v rozvoji metodiky koncentračních měření s využitím CO₂ laser optoakustické spektrometrie. Tato metodika zahrnuje určování absorpčního koeficientu, kalibrační konstanty, práci s koncentračními standardy atd. Pro měření je v celé experimentální části použit ethanol a ozon. Dále se práce zabývá měřením infračervených spekter laser diodovou a FTIR spektroskopií. Zkoumá se rozšíření absorpčních linií v závislosti na změně tlaku. Optoakustická detekce s CO₂ laserem je dále aplikována na měření v aerodynamickém tunelu. K měření je využit model města Hannover. Zjišťuje se koncentrace ve čtyřech bodech v závislosti na devíti různých rychlostech větru.

Nejnižší mez detekce (0,01 ppm) byla stanovena u ozonu na linii 9P14. Absorpční koeficient se stanovoval u ethanolu na linii 9R30 a 9P14. Při měření IČ spekter ozonu se při vyšších tlacích pozorovalo rozšíření absorpčních linií.

Klíčová slova: optoakustická detekce, CO₂ laser, diodový laser, aerodynamický tunel, absorpční IČ spektra, ozon

Abstract

Title: Spectrometric methods for detection and monitoring of ozone and atmospheric pollutants – laboratory studies and studies in simulated atmosphere.

Author: Roman Tuček

Department: Institute for Environmental Studies

Supervisor: Ing. Zdeněk Zelinger, CSc., AS CR

Supervisor's e-mail address: zdenek.zelinger@jh-inst.cas.cz

Abstract: The pollution of the atmosphere by numerous trace gases is of great importance due to its serious consequences to the human health and to the environment. High monochromatic infrared radiation of CO₂ laser is discretely tuneable in the range from 9,4 μm to 10,7 μm. In this range many significant atmospheric pollutants absorb. Relatively high power CO₂ laser enables monitoring these pollutants till trace concentrations. Laser diode spectroscopy using diode lasers as the source of IR radiation provides spectroscopic measurements with high spectral resolution on the level of Doppler broadening of absorption lines.

This thesis consists in development of the methods of concentration measurements with CO₂ laser photoacoustic spectroscopy. It includes determination of absorption coefficients, calibration constant, working with concentration standards etc. Further thesis deals with measurement of IR spectrum (ethanol, ozone) by laser diode and FTIR spectroscopy. We have studied absorption line broadening - pressure dependency. CO₂ laser photoacoustic detection is applied for measurement in the wind tunnel, where the model of city Hannover is used. Our interest was in detection of concentrations under several different speeds of air flow inside tunnel.

The lowest limit of detection (0,01 ppm) was obtained for ozone on 9P14 spectral line of CO₂ laser, ethanol was measured on line 9P14 and 9R30. Pressure broadening of absorption lines and corresponding detection on CO₂ emission line have been demonstrated for ozone. In wind tunnel CO₂ laser photoacoustic spectrometry has been applied for model of Hannover.

Keywords: photoacoustic detection, CO₂ laser, diode laser, aerodynamic tunnel, absorption IR spectrum, ozone.

1 Cíle a úkoly práce

Cíle a úkoly diplomové práce sestávají ze tří částí:

- **Snímání a kalibrace spekter laser diodovou a FTIR spektrometrií.** Tato část slouží v podstatě jako úvod do infračervené spektroskopie. Cílem bylo změřit absorpční spektrum ethanolu a ozonu v IČ oblasti a naučit se získávat informace z tvarů absorpčních linií. Dále se sledovalo rozšíření absorpčních linií v závislosti na změně tlaku.
- **Zvládnutí experimentální techniky optoakustické detekce s CO₂ laserem.** Tato část spočívá v rozvoji metodiky koncentračních měření ethanolu a ozonu, což zahrnuje řadu dílčích kroků jako např. optimalizace experimentální sestavy, práce s koncentračními standardy, výpočet absorpčního koeficientu nezbytného pro určení kalibrační konstanty optoakustické kyvety, dále pak využití ozonizéru k produkci ozonu, výpočet meze detekce atd. Zvládnutí této části bylo nezbytným předpokladem k aplikaci laser optoakustické spektroskopie při měření v aerodynamickém tunelu.
- **Aplikace zvládnuté experimentální techniky optoakustické detekce při měření v aerodynamickém tunelu.** K této aplikaci optoakustické spektrometrie se využil model města Hannoveru umístěný v nízkorychlostním aerodynamickém tunelu. Cílem této části bylo měření koncentrací ethanolu a ozonu ve vybrané ulici výše zmíněného modelu v závislosti na různých rychlostech proudění vzduchu v tunelu.

2 Úvod

Znečištění atmosféry čtenými stopovými plyny má obrovský význam z hlediska následků na lidské zdraví a životní prostředí. Znalost časové a prostorové distribuce polutantů v ovzduší je nezbytným předpokladem pro porozumění komplexních chemických procesů odehrávajících se v atmosféře, pro ověření teoretických modelů nebo pro zhodnocení různých strategií.

Se zvyšujícím se povědomím o problémech životního prostředí, nabývá vývoj nových metod pro detekci polutantů na větší důležitosti. Atmosférické znečištění automobilovou dopravou, elektrárnami, průmyslem atd. stimuluje ještě více vývoj efektivních metod pro monitoring znečištění ovzduší. Tyto detekční metody by v ideálním případě měly podle Sigrista (1995) splňovat následující požadavky:

- možnost měření různých sloučenin pomocí jedné instrumentace
- vysoká citlivost dovolující detekovat koncentrace v jednotkách ppb (10^{-9}) nebo dokonce ppt (10^{-12})
- vysoká selektivita umožňující jasné odlišení různých sloučenin od sebe (zejména u těkavých organických látek – VOCs)
- široký dynamický rozsah měření koncentrací (od nízkých koncentrací ve venkovských oblastech, až po vysoké poblíž emisních zdrojů)
- přenosnost pro in-situ měření a dálkový monitoring
- automatizace

Existuje celá řada různých detekčních metod pro monitoring znečištění ovzduší, jež můžeme jednoduše rozdělit na metody spektrometrické a nespektrometrické. Chemiluminiscence, plynová chromatografie a plamenová ionizace jsou nejvýznačnějšími představiteli nespektrometrických metod. Přestože tyto a mnoho dalších metod jsou úspěšně aplikovány pro běžné atmosférické studie, často jim chybějí důležité prvky. (Klouda, 1996). Rozvoj a aplikaci spektroskopických metod pro monitoring znečištění ovzduší umožnil především vývoj a dostupnost laditelných světelných zdrojů, zejména laserů. Tyto metody jsou většinou obecně založeny na absorpčním měření. Jelikož absorpční spektrum, zejména v IČ oblasti vlnových délek, je jedinečné pro každou molekulu (oblast „otisku palce“), umožňují tyto metody často simultánní detekci mnoha sloučenin v závislosti na laditelnosti a pásmové šířce zdroje záření a na spektrálním rozlišení detektoru záření. (Němcová et al., 1998).

Proladitelné lasery jako zdroje záření dnes umožňují realizovat monitoring ovzduší prakticky ve všech atmosférických oknech, tedy spektrálních oblastech do $2,5 \mu\text{m}$, od $3 \mu\text{m}$ do $5 \mu\text{m}$, od $8 \mu\text{m}$ do $14 \mu\text{m}$ (Meyer a Sigrist, 1988), v oblasti viditelné i blízké ultrafialové (která je vhodná např. pro detekci NO_2 , SO_2 , či volných radikálů), kde atmosféra vykazuje pro záření daných vlnových délek dobrou transparentci (Obr. 1)

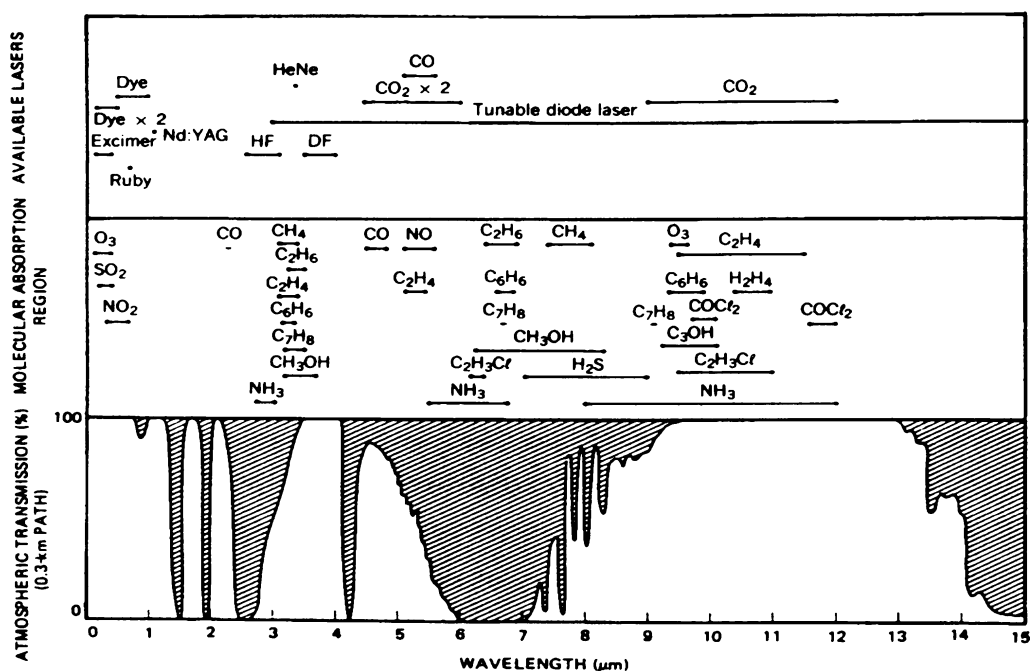
Spektrometrické metody zahrnují velkou různorodost rozdílných technik. Pro detekci plynů v atmosféře se nejvíce využívají tyto absorpční metody: diferenční optická absorpční spektrometrie (DOAS), tradiční IČ a Fourier transformační IČ (FTIR) spektrometrie, laserdiodová spektrometrie, LIDAR a optoakustická spektrometrie (OAS). (Sigrist, 1995). O těchto metodách je blíže pojednáno v teoretické části diplomové práce.

Tato diplomová práce se právě zabývá využitím optoakustické spektrometrie pro měření koncentrací a odhadu distribuce škodlivin (ethanol, ozon) v simulované atmosféře aerodynamického tunelu.

Aktuální meteorologické a geografické poměry silně ovlivňují šíření atmosférických polutantů v krajině. Pro získání informací o těchto jevech je v podstatě možno využít dvou základních zdrojů:

- přímé (in-situ), popř. dálkové (remote-sensing) monitorování koncentračních úrovní polutantů
- matematické a fyzikální modelování

Fyzikální modelování šíření znečištění v mezní vrstvě atmosféry je v podstatě simulace atmosférických podmínek a dané krajiny v aerodynamickém tunelu. Simulace atmosféry v aerodynamických tunelech poskytuje cenné informace o globálním obraze šíření polutantů v městských zástavbách, které je velice obtížné a často skoro nemožné získat přímými monitorovacími metodami. (Zelinger a kol., 1999)



Obr. 1 Transparentnost atmosféry, oblast absorpce některých látek a pásma přeladění laserů

3 Teoretická část

3.1 Troposférická chemie NO_x a O₃

V současné době neexistuje žádná část globální atmosféry, která by nebyla ovlivněna antropogenním znečištěním. Přesto existují pozaďové oblasti, tedy takové, jenž jsou vzdáleny od průmyslových center a sídelních aglomerací, a tedy méně znečištěné (Holoubek et al., 2005). Pro porozumění procesům atmosférického znečištění a pro srovnání stavu znečištění potřebujeme znát a rozumět chemii pozaďové atmosféry.

Významným rozdílem mezi troposférou a stratosférou při vzniku ozonu je fakt, že potřebný atom kyslíku O nevzniká fotolýzou kyslíku (z důvodu absence dostatečně intenzivního UV záření), ale fotolýzou NO₂ slunečním zářením o vlnové délce < 424 nm (1.1, 1.2). (Jacobson, 2002).



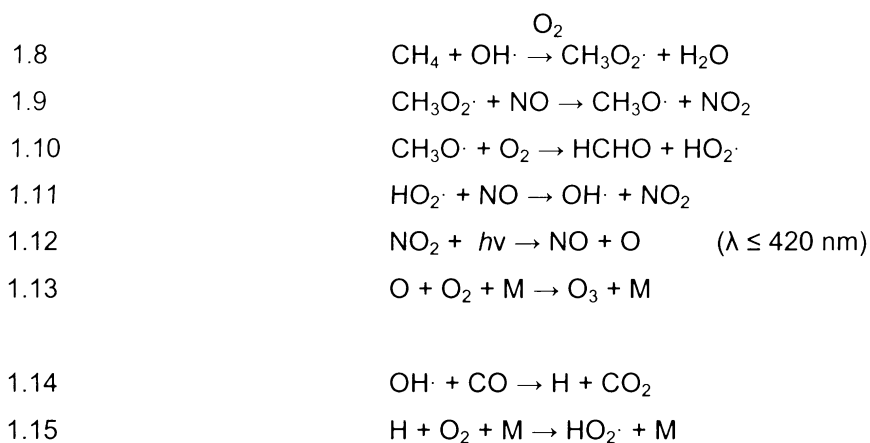
Ozon je z troposféry odstraňován především reakcí s oxidem dusnatým (1.3). Ozon se vyskytuje v ovzduší ve větších koncentracích tehdy, když je koncentrace NO v ovzduší zanedbatelná. Pro zvýšení koncentrací O₃ jsou tedy podstatné i reakce, ve kterých je NO odčerpáván, významné jsou reakce s peroxylovými (1.4) a peroxidovými (1.5) radikály.



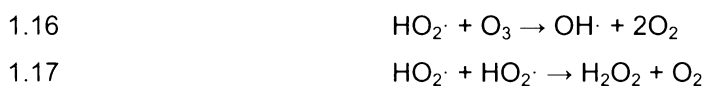
Fotolýza ozonu slunečním zářením neprobíhá pouze ve stratosféře ale důležitou roli hraje i v troposféře (Seinfeld a Pandis, 1998), vzniká tak atom kyslíku v základním (1.6 a) nebo excitovaném stavu (1.6 b). Atomy O(¹D) jsou buďto deaktivovány na atom O(³P) základního stavu srážkami s molekulami složek ovzduší, nebo reagují s vodní parou za vzniku význačného oxidačního hydroxylového radikálu (1.7).



OH radikál hraje klíčovou roli v oxidaci methanu CH₄ (1.8 – 1.10) a oxidu uhelnatého CO (reakce 1.14 a 1.15) za vzniku ozonu O₃ (1.11 – 1.13).



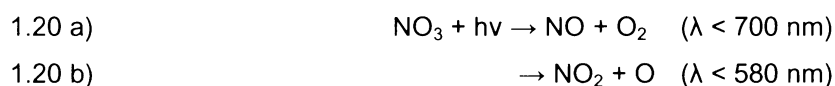
Hydroperoxy radikál $\text{HO}_2\cdot$, vzniklý např. reakcemi 1.10, 1.15, může, v závislosti na koncentraci NO , reagovat s NO (1.5), s ozonem (1.16), nebo sám se sebou (1.17). Zatímco reakce 1.5 spěje výsledně k tvorbě ozonu, reakce 1.16 a 1.17 vedou k úbytku troposférického O_3 .



Nitrátový radikál NO_3 , sehrávající v chemii ozonu význačnou roli, vzniká stejně jak v nižší stratosféře reakcí NO_2 s O_3 (1.18). Radikál NO_3 je v nižší troposféře téměř v rovnováze s oxidem dusičným N_2O_5 (1.19), část N_2O_5 je termálně rozložena zpět na NO_3 a NO_2 :



Během dne podléhá NO_3 velmi rychle fotolýze (1.20 a, b), doba života je kolem 5 vteřin při poloze slunce v nadhlavníku. (Seinfeld a Pandis, 1997). Děje se tak dvěma způsoby:



Nitrátový radikál NO_3 reaguje též snadno s oxidem dusnatým NO (1.21), tato reakce probíhá hlavně v noci a dochází při ní k hlavnímu propadu NO . Mezi nejdůležitější reakce radikálu NO_3 patří oxidace VOC probíhající hlavně v noci (1.22), ve dne je oxidace VOC iniciována především hydroxylovým radikálem $\text{OH}\cdot$. (Fiala a Záborský, 2003).



K odstraňování NO_x dochází mokrou a suchou depozicí kyseliny dusičné HNO_3 . K tvorbě HNO_3 vedou ve dne reakce NO_2 s radikálem OH (1.23) a v noční době tvorba N_2O_5 (1.19) následovaná reakcí s vodou (1.24).



OH radikály mohou též reagovat s oxidem dusnatým NO za vzniku kyseliny dusité HNO_2 (1.25), která může v časných ranních hodinách fotodisociovat a stát se tak důležitým zdrojem OH radikálů (1.26).



3.1.1 *Zobecnění mechanismů tvorby a kumulace ozonu v znečištěném ovzduší*

Lokální rovnováha troposférického ozonu je nejvíce ovlivněna množstvím UV záření, koncentrací H_2O a oxidů dusíku NO_x (Atkinson, 2000). Tvorba a kumulace ozonu v znečištěném ovzduší se děje díky sledu celé řady reakcí, jež jsou mechanismem fotochemického smogu. Tento mechanismus zahrnuje především fotooxidaci těkavých organických látek (VOC) za přítomnosti NO_x . Mechanismus troposférické oxidace VOC lze zpravidla rozdělit do čtyř kroků:

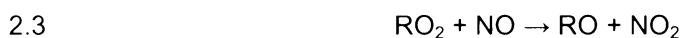
- 1) Tvorba organických radikálů (**R**) (2.1). Děje se tak odtržením atomu vodíku OH radikálem, adicí OH , O_3 , NO_3 na dvojnou vazbu a fotolýzou v případě karbonylů. Nejreaktivnější jsou alkeny a aromatické sloučeniny (s výjimkou benzenu).



- 2) Tvorba peroxyradikálu RO_2 adicí molekuly kyslíku na radikál R vytvořený předchozí reakcí:



- 3) Redukce vytvořeného radikálu RO_2 prostřednictvím NO (nejčastější případ, 2.3), nebo reakcí s radikálem HO_2 , či radikálem RO_2 .



- 4) Radikál RO vytvořený reakcí 3.3 reaguje s molekulárním kyslíkem a vytváří karbonylové sloučeniny a radikál HO₂ (2.4). Radikál RO může také izomerovat nebo se rozložit a vytvořit tak v obou případech radikál R, který reaguje s O₂ a vytváří opětovně peroxyradikál HO₂.



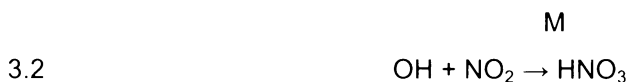
Při všech těchto mechanismech se vždy vytváří jeden nebo více radikálů HO₂ a RO₂, které mohou zoxidovat NO na NO₂, aniž by docházelo k úbytku ozonu oxidací NO. NO₂ fotolyzuje za tvorby atomárního kyslíku a výsledkem je tvorba ozonu (1.12 a 1.13).

Hlavním terminujícím dějem v systému NO_x – VOC je reakce 2.5. Tato reakce odstraňuje ze systému jak radikály OH, tak NO₂ (NO_x). Kromě odstraňování NO_x reakcí 2.5 mohou být oxidy dusíku odstraněny vznikem sloučenin představujících dočasný rezervoár NO_x, jako jsou organické nitrosloučeniny (2.6) a PANs (2.7).



3.1.2 *Vzájemná úloha VOC a NO_x při tvorbě ozonu*

Klíčovou reaktivní složkou při tvorbě ozonu v troposféře je OH radikál. (Atkinson, 2000). VOC–OH reakce iniciuje sekvenci oxidativních reakcí. VOC a NO_x soutěží o OH radikál. Při velkém poměru koncentrací [VOC] k [NO_x] bude OH radikál reagovat především s VOC (3.1). Při nízkém poměru [VOC] k [NO_x] bude převládat reakce s NO_x (3.2). (Fiala a Záborský, 2003). Hodnota poměru závisí na složení směsi VOC.



Za venkovních podmínek je rychlostní konstanta druhého řádu reakce OH-NO₂ přibližně 1,7 · 10⁴ ppm⁻¹ min⁻¹. Při uvažování obvyklého městského složení VOC je průměrná VOC–OH rychlostní konstanta asi 3,1 · 10³ ppmC⁻¹ min⁻¹. (Atkinson, 2000). Poměr rychlostních konstant OH-NO₂ k OH-VOC činí asi 5,5. Je-li tedy poměr koncentrací [VOC] / [NO₂] kolem 5,5:1, jsou rychlosti reakcí OH s VOC a NO₂ srovnatelné, pokud je poměr menší než 5,5:1, reakce OH s NO₂ převládají nad reakcemi OH s VOC (Seinfeld a Pandis, 1998).

V prostředí bohatém na NO_x (malý poměr VOC/NO_x) je značná část radikálů OH reakcí 3.2 přeměrována k tvorbě kyseliny dusičné HNO_3 , což zpomaluje rychlost tvorby ozonu první reakcí. Tento proces je pozorován v centrech měst, kde je zachycování ozonu dominantní. V prostředí chudém na NO_x je druhá reakce méně významná a ozon se vytváří ve větším množství. Tento proces pozorujeme v závětrí aglomerací. (Holoubek et al., 2005).

Emise NO_x jsou hlavně zapříčiněné emisemi z dopravy, a tedy lokalizované v hustě obydlených oblastech, organické sloučeniny jsou rovněž emitovány fermentací a vegetací a jsou tudíž prostorově velmi rozšířené. Z globálního hlediska klesá koncentrace NO_x rychleji než koncentrace VOC, vzdalujeme-li se od zdrojů, poměr VOC/NO_x se tedy zvyšuje. Výsledkem toho je postupný přechod ze situace výrazného odbourávání ozonu do situace, kde převažuje produkce.

3.2 Laser

3.2.1 Historie

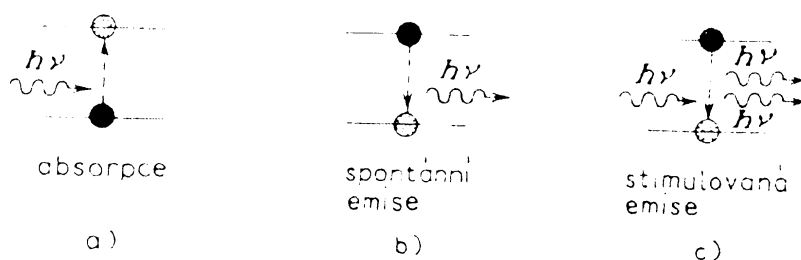
Slovo LASER je akronymem anglického názvu *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (zesílení světla stimulovanou emisí záření). Albert Einstein v roce 1916 byl první, kdo předpověděl možnost stimulované emise záření. Roku 1928 podal Ladenburg první experimentální důkaz stimulované emise. (Mantz, 1995). Rostoucí využívání a zdokonalování radaru stimulovalo práce v oblasti mikrovlnné techniky a přineslo potřebu nízkošumového zesilování mikrovlnného záření. Townes, Basov a Prokorov byli první, kdo toto zesílení realizovali a roku 1953 Townes a jeho spolupracovníci vytvořili tzv. MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Na bázi těchto maserů začaly pracovat první kvantové zesilovače. Roku 1958 Schawlow a Townes publikovali velmi důležitou studii, která prezentovala klíčový princip nutný k dosažení stimulované emise o krátkých vlnových délkách. (Mantz, 1995) Tato studie byla iniciátorem závodu ve vývoji prvního laseru. Jako první uskutečnil generaci optického koherentního záření 15. května 1960 fyzik Theodore Maiman.. (Němcová et al., 1998).

V roce 1964 byla za kvantovou elektroniku, obor zahrnující jak masery tak lasery, udělena Nobelova cena za fyziku C. H. Townesovi, N. G. Basovovi a A. M. Prochorovovi.

3.2.2 Princip laseru

Princip laseru se zakládá na zesilování světelného záření stimulovanou emisí. Obr. 2 znázorňuje proces interakce fotonu s hmotou, reprezentovanou kvantovými hladinami energie. Na obr. 2 c) je znázorněna interakce rezonančního fotonu s excitovaným systémem. Rezonanční foton stimuluje molekulu v excitovaném stavu k návratu na základní hladinu a současněmu vyslání dalšího fotonu. Systém přitom opouští dva fotony, jeden je původní, druhý je vyzařen díky interakci systému s rezonančním fotonem. Oba fotony mají stejný směr,

energii, frekvenci, fázi a polarizaci. (Moore, 1979). Zásadním faktem ovšem je, že oba fotony mají vyšší amplitudu než rezonanční foton, jedná se tedy o zesílení světla.



Obr. 2 Princip stimulované emise fotonů

Má-li stimulovanou emisí dojít k zesílení světla, musí u molekul daného prostředí existovat inverze v obsazení energetických stavů (Vrbová et al., 1994), což znamená, že ve vyšším z obou stavů, mezi nimiž se daný přechod uskutečňuje, musí být více molekul než ve stavu nižším. Inverzi v obsazení energetických stavů (tzv. buzení laserů) docílujeme pomocí několika metod:

- a) optické buzení
- b) elektrický výboj v plynech
- c) využití rozdílné rychlosti relaxace
- d) exotermická chemická reakce
- e) elektrický proud

3.2.3 Typy laserů

V současné době existuje velmi široká škála různých laserů, které můžeme obecně třídit podle: - materiálu aktivního prostředí (pevnolátkové, plynové, kapalinové a polovodičové lasery)

- časového průběhu intenzity laserového záření (kontinuální (cw) lasery, pulsové lasery)
- spektroskopického chování laserů (laditelné lasery)

Na následujících stránkách se podrobněji zmíním o dvou typech laseru a to o CO_2 laseru a diodovém laseru, neboť oba typy byly použity v experimentální části diplomové práce.

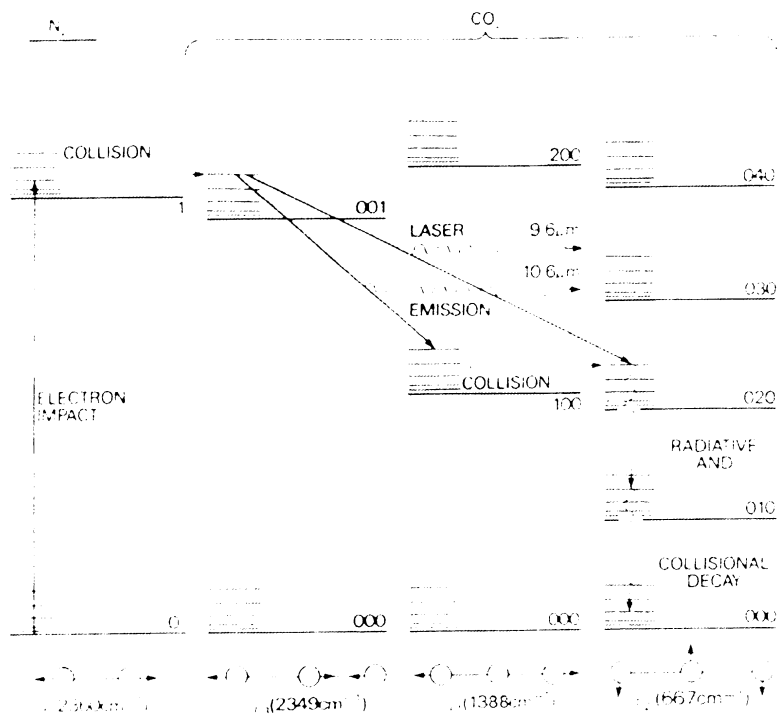
3.2.3.1 CO_2 laser

Tento typ laseru je příkladem molekulárního plynového laseru, pracujícím na rotačně vibračním přechodu molekul CO_2 (Obr. 3). CO_2 laser se řadí mezi tzv. diskrétně laditelné lasery, což znamená, že výběrem jednotlivých rotačních hladin vibračního přechodu je možno měnit emisní vlnovou délku laseru.

Hladiny (001) molekuly CO_2 , jež se ideálně hodí jako horní hladina pro provoz laseru, můžeme dosáhnout buď přímou excitací elektrickým výbojem, nebo ještě účinněji elektrickým výbojem ve směsi CO_2 a N_2 , kde se přímo excitují molekuly N_2 a ty pak přenosem své energie na molekuly CO_2 vyvolají jejich excitaci do stavu (001). Elektrickým výbojem ve směsi CO_2 a N_2 se tedy splní první podmínka pro provoz laseru – inverze v obsazení energetických hladin, vedoucí k vytvoření vysoké koncentrace molekul CO_2 ve vibračním stavu (001).

U molekuly CO_2 jsou možné dva přechody spojené s vyzářením energie; molekula může přejít do stavu (100) za emise IČ záření o vlnové délce 10,6 μm , nebo do stavu (020) za emise záření o vlnové délce 9,6 μm . (Moore, 1979). Další přechod molekul CO_2 z nižších excitovaných stavů (100) a (020) do stavu základního se děje nerezonančními srážkami, při nichž se vibrační energie mění v translační kinetickou energii.

Největší průmyslové uplatnění CO_2 laseru v současnosti leží v materiálových procesech, jako vrtání, sváření, řezání a jiných povrchových zpracováních. Lasery jsou rovněž rozsáhle využívány v oblasti laserem indukovaných chemických reakcí a pro analytické účely (Andrews, 2001).



Obr. 3 Energetické hladiny CO_2 laseru. Schématické znázornění vibračních hladin molekuly CO_2 .

3.2.3.2 Diodový laser

Roku 1962, dva roky po vynalezení rubínového laseru, byl uveden první diodový laser, založený na p-n přechodu galia arsenidu. (Imasaka, 1999). První lasery operovaly pouze v pulzním módu. (Sochor, 1990). Roku 1963 byl demonstrován infračervený diodový laser vyrobený z olovnatých solí. (Feit et al., 1991). Tento laser byl vyvinut pro atmosférický

monitoring polutantů, ale jelikož pro svůj provoz vyžaduje kapalné helium, není široce rozšířen pro praktické aplikace.

Diodové (polovodičové) lasery vycházejí z charakteristických vlastností polovodičů. Každý polovodič je tvořen dvěma energetickými pásy – vodivostním a valenčním. Mezi těmito pásy existuje jen malý energetický rozdíl, což je jedna z charakteristických vlastností polovodičů. (Andrews, 2001).

Rozeznáváme dva typy polovodičů: (p) typ má ve své mřížce příměsové atomy vlastní méně valenčních elektronů než atomy, které jsou příměsí nahrazovány (vzniká děrový proud) a (n) typ vlastní příměsové atomy s více valenčními elektrony (vzniká elektronový proud). Spojením (p) a (n) materiálů vzniká na rozhraní tzv. p-n přechod, na jehož fungování je vlastně založena celá současná polovodičová elektronika. Nejznámějšími polovodičovými materiály jsou prvky 4. třídy jako křemík a germanium. (Engst, 1989).

K emisi laserového záření (většinou v infračervené oblasti) dochází při přechodu elektronů z vodivostního pásu do pásu valenčního. Děje se tak po zavedení elektrického proudu do p-n přechodu.

Díky své nízkonákladovosti, kompaktnosti, laditelnosti, stabilní výstupní energii, velikosti, dlouhé životnosti a jednoduchému provozu a údržbě, jsou diodové lasery s úspěchem využívány v analytické spektroskopii. Optická kvalita laserového svazku je ovšem horší než u jiných laserů a také rozbíhavost paprsku je mnohem větší. (Čermáková a Němcová, 1987). Imasaka (1998) uvádí další nevýhody: 1) pulsní energie je obecně malá (malý aktivní objem diodového laseru); 2) rozsah laditelnosti diodových laserů je velmi limitován (to snižuje jejich rozsah použití, protože linie laseru se musí překrývat s absorpčním píkem studované látky).

Dnes však jsou k dispozici nové typy polovodičových laserů s širokým rozsahem laditelnosti. Aktivní prostředí diodového laseru je na bázi GaSb nebo InAs a umožňuje vznik paprsku za laboratorní a i vyšší teploty (Imasaka, 1999).

Diodové lasery můžeme obecně rozdělit na dva typy:

- a) lasery operující v pevných vlnových délkách
- b) lasery operující v laditelných vlnových délkách

Prvním typem jsou nejznámější a ve velkém vyráběné lasery vytvořené kombinací materiálu ze III. a V.A skupiny periodické tabulky prvků. Jedná se o galium arsenidový, galium aluminium arsenidový a indium galium arsenid fosfidový laser. Emitují v IČ oblasti 0,8 – 1,3 μm , pracují při pokojové teplotě a jejich největší využití je v CD přehrávačích. (Andrews, 2001).

Druhý typ, tzv. „lead salt“ diody, je odvozen z nestechiometrické binární slitiny složek Pb, Sn, Cd s Te, Se a S. Tyto diody emitují v oblasti 2,8 – 30 μm . Jediná dioda je pak laditelná v oblasti kolem 100 cm^{-1} . Při vzdálenosti módů 1 – 2 cm^{-1} a jejich šířce menší než 10⁻³ cm^{-1} se tak lead salt diody stávají ideálním spektroskopickým nástrojem. Lasery vyžadují ovšem velmi nízkou provozní teplotu (15 – 90 K). (Němcová et al., 1998).



3.2.4 Vlastnosti laseru jako zdroje záření

Laserové záření bude především vždy představovat výrazně monochromatictější zdroj, než zdroje používané v klasických metodách.

Porovnáme-li tzv. spektrální hustotu He-Ne laseru poskytujícího výkon kolem 5 mW se spektrální hustotou slunečního záření, je záření laseru o několik řádů intenzivnější (Čermáková a Němcová, 1987).

Laserové záření se skládá z fotonů vzájemně vázaných i fázově a u některých laserů s dobře definovanou polarizací i polarizačně.

Významnou vlastností pulsních laserů je trvání pulsu, frekvence opakování, tj. počet pulsů za vteřinu, průměrný výkon, tj. množství energie produkované za periodu 1 s (Goojier, 1999).

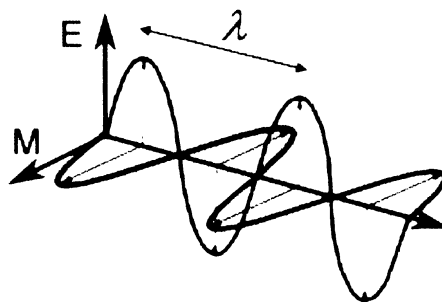
Mimořádná spektrální intenzita laserového záření navíc umožňuje přenesení spektroskopie do „prostoru“ a tak je možno provádět chemickou analýzu bez přímého kontaktu se vzorkem a jakékoliv úpravy vzorků (metoda dálkové detekce).

3.3 Infračervená spektra molekul

Elektromagnetické záření (Obr. 6) je tvořeno magnetickou a elektrickou složkou (Obr. 4). Tyto složky se pohybují prostorem jako vlny o energii:

$$(1) \quad E = h \nu$$

kde h je Planckova konst. ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) a ν frekvence [Hz, s^{-1}].

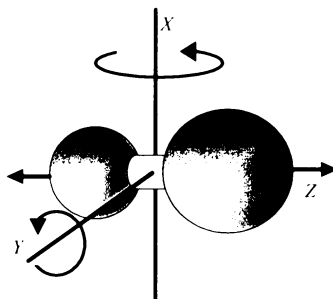


Obr. 4 Plošně polarizované elektromagnetické záření šířící se podél osy x.

Při interakci IČ záření s hmotou dochází k pohlcení kvanta energie elektrické složky a zeslabení jeho intenzity (absorpci). Molekuly vykonávají spektroskopicky bezvýznamný pohyb translační a pohyby vibrační a rotační (Obr. 5).

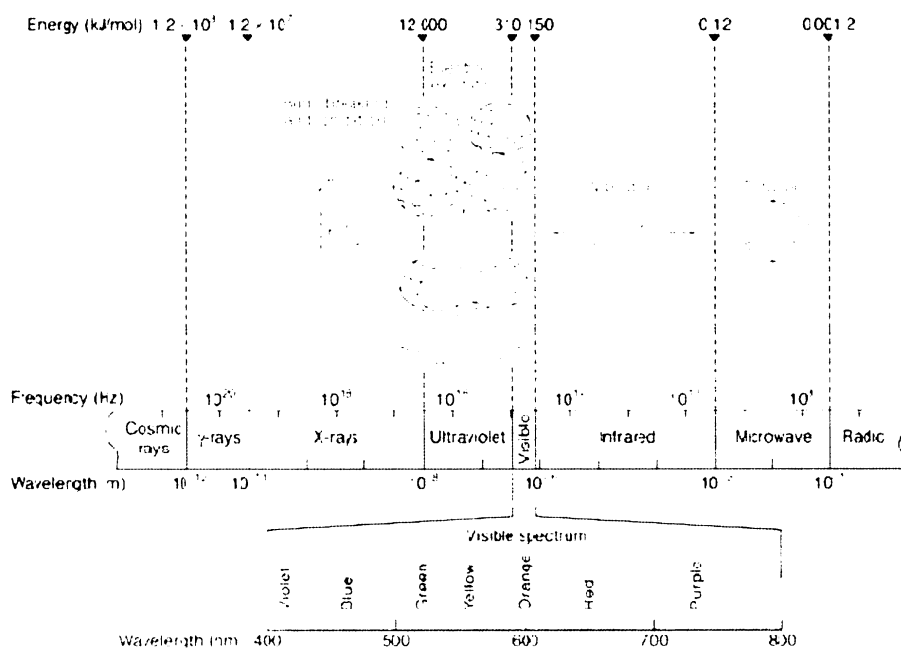
Celkový pohyb molekuly je dán superpozicí jednotlivých dílčích pohybů. Molekula se vždy nachází na určité energetické hladině. Rozlišujeme hladiny elektronové, vibrační a rotační. Rozdíl mezi hladinami bude dán:

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

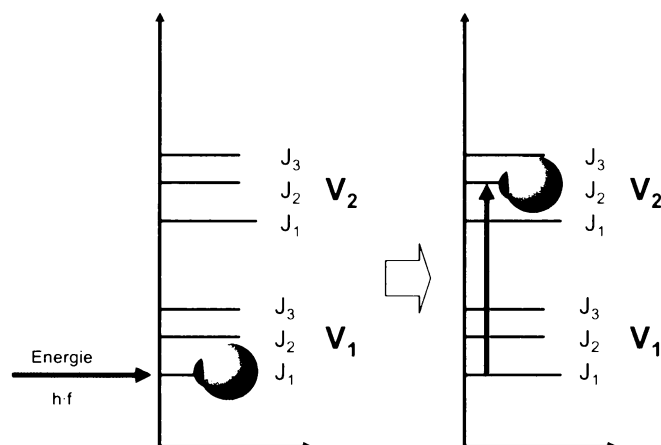


Obr. 5 Pohyby biatomické molekuly.
Rotace je kolem os X, Y a vibrace v ose Z

IČ spektroskopie se zabývá měřením a vyhodnocováním absorpčních spekter molekul, absorbujících záření o vlnových délkách 800 nm – 100 μm. IČ spektrum je v podstatě závislost transmittance (příp. absorbance nebo absorpce) na vlnočtu $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] nebo vlnové délce λ [m]. Při absorpci IČ záření dochází ke zvýšení rotačních a vibračních stavů molekuly (Obr. 6 a 7), elektronový stav se nemění, neboť vyžaduje přijetí mnohem většího množství energie. Absorbovat se může jen záření, jehož energie odpovídá příslušným vibračním a rotačním přechodům.



Obr. 6 Oblasti elektromagnetického spektra a příslušné molekulové procesy vznikající po absorpci záření (internet 1)



Obr. 7 Absorpce kvanta záření a přechod molekuly do vyššího vibračně-rotačního stavu (zde $\Delta J = +1$). V značí vibrační kvantové číslo a J rotační kvantové č.

3.3.1 Vibrace a rotace molekul

Frekvence vibrace biatomické molekuly závisí na síle poutající atomy, tj. na typu chemické vazby a na druhu (hmotnosti) vibrujících atomů. Při vibraci dochází k vychýlení atomů z rovnovážné polohy.

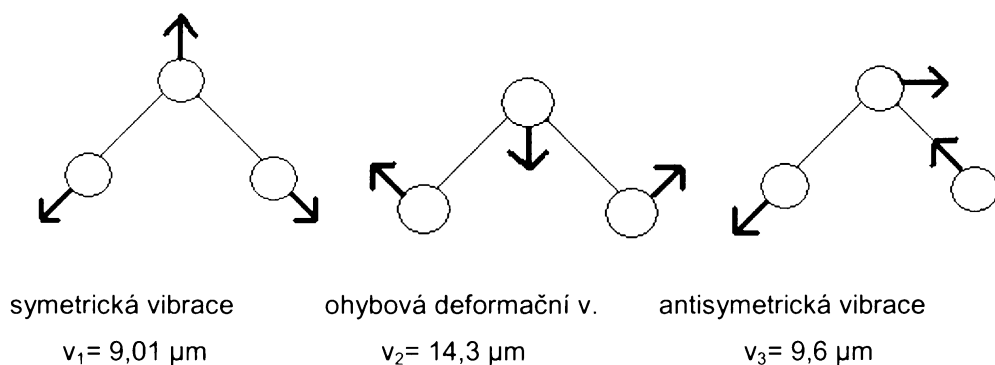
Vibrace víceatomové molekuly (Obr.8) je složitá forma kmitavého pohybu, kterou lze popsat jako součet jednoduchých harmonických pohybů, tzv. **normálních vibrací**. Při normální vibraci všechny atomy v molekule vibrují se stejnou frekvencí a ve stejné fázi, ale s různými amplitudami. Vibrace, při kterých se mění délka vazby, se nazývají **valenční vibrace** (symetrická a antisymetrická), mění-li se vazebný úhel, jde o **deformační vibrace** (nůžková, kolébavá, kroutivá..).

Energie rotace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na délce vazby. Rotace polyatomových molekul je rozkládána na otáčení kolem tří hlavních os procházejících těžištěm.

Při absorpci záření střední (MIR, $2,5\mu - 50\mu$) a blízké (NIR, $800\text{nm} - 2500\text{nm}$) infračervené oblasti molekulou dojde k současné změně vibračního i rotačního stavu molekuly. Výsledná vibračně-rotací energie dvouatomové molekuly je pak dána součtem energie vibrační E_v a energie rotační E_r .

Každou vibračně rotační hladinu charakterizujeme vibračním kvantovým číslem V a rotačním kvantovým číslem J . Variabilita uspořádání těchto hladin je velká stejně jako možností přeskoků mezi nimi. Existují však jen určité přechody dovolené tzv. výběrovými pravidly, které vyplývají z kvantové mechaniky. Při vibraci molekuly je pravidlo $\Delta V = \pm 1$ a podobně při rotaci molekuly $\Delta J = \pm 1$, tj. možné jsou pouze přechody mezi sousedními vibračními hladinami. Rozlišujeme pás P , kde $\Delta J = -1$, pás R , kde $\Delta J = +1$. Intenzita linie bude úměrná pravděpodobnosti dovoleného přechodu.

Ze zákonů elektrodynamiky a kvantové mechaniky vyplývá podmínka, že ke změně vibrační energie vazby, popř. celé molekuly, může dojít jen tehdy, mění-li se při vibraci její **dipólový moment**. Také u rotačních přechodů platí pravidlo, že aktivní jsou pouze rotace, při kterých dochází ke změně dipólového momentu molekuly.



Obr. 8 Vibrace molekuly ozonu O_3 . Silný ν_3 pás a středně silný ν_1 pás jsou si frekvenčně blízké, ve spektru často pozorovatelné jako jeden pás na $9,6 \mu\text{m}$.

V absorpčním spektru (Obr. 9) pozorujeme řady linií seřazených do pásů. Každá z linií vypovídá o pohlcení energie soustavou molekul a přechodu části 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** mezi energií a časem (přirozené rozšíření absorpčních linií):

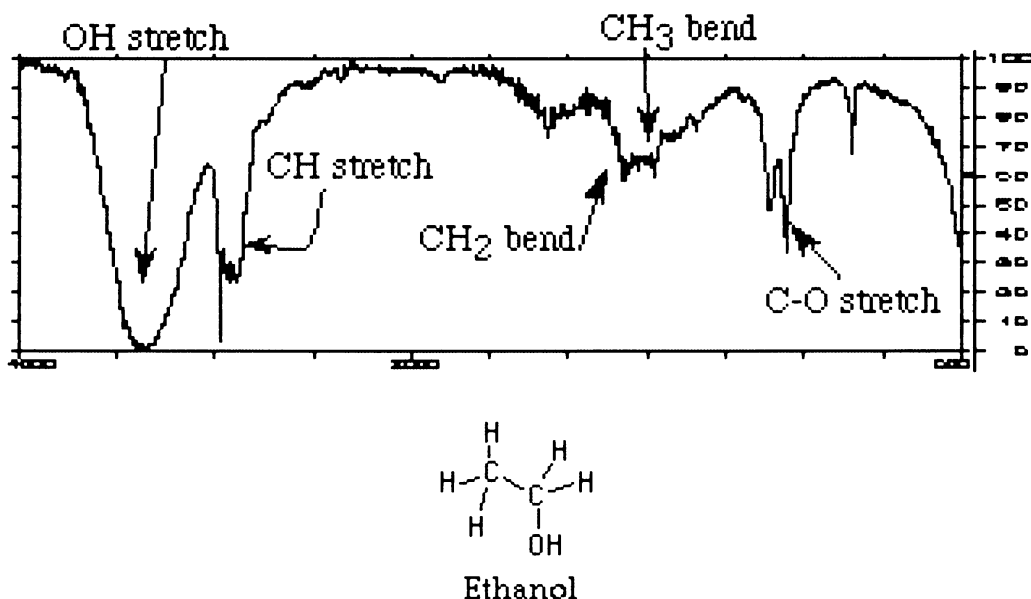
$$(2) \quad \tau \Delta E \sim h$$

kde ΔE je neurčitost energie hladiny, τ doba částice života na této hladině a h Planckova konst. Neurčitost hladiny, a v důsledku toho i přirozená šířka linie, je nepřímo úměrná době života částice v počátečním stavu. Heisenbergova relace neurčitosti poukazuje na důležitou vlastnost v přírodě a to, že v mikrosvětě nemůže být energie E určena přesně při konečném čase měření Δt .

Linie ve spektru jsou však ještě dodatečně rozšířeny vzájemnými srážkami částic (důsledek tlaku), vlivem elektrických a magnetických polí a **Dopplerovým jevem**. Při Dopplerovském rozšíření linií se frekvence, na kterých probíhají absorpce, posunou jako důsledek pohybu molekuly. Posunutá frekvence $\Delta \nu$ je přímo úměrná rychlosti molekuly.

Poloha absorpčních pásů vypovídá o kvalitě, tedy o druhu látky. V oblasti vlnočtů od 1500 do 400 cm^{-1} nacházíme pásy deformačních vibračních skupin, které jsou velmi silně ovlivněny okolními vazbami celkovou strukturou molekuly. V této oblasti vlnočtů nenajdeme dvě látky, které by měly spektra shodná, mluvíme o „**oblasti otisku prstů**“. Možnost pozorovat zmíněné rotačně-vibrační přechody je limitována rozlišovacími schopnostmi spektrometru a

Dopplerovým jevem. Tento jev rozšiřuje linie jednodušších specií v řádu 10^{-3} cm^{-1} . (Moore, 1979).



Obr. 9 Infračervené spektrum etanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Na ose x je vlnčet $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] a na ose y transmittance v %. Ve spektru jsou znázorněny vibrace molekuly ethanolu

3.4 Spektrometrické detekční techniky pro monitorování atmosférických polutantů

Podstatou spektrometrických metod je sledování interakce elektromagnetického záření se zkoumanou látkou s cílem využít pozorovaných jevů pro důkaz látky, studium její struktury nebo stanovení její koncentrace. Při interakci záření se zkoumanou látkou dochází buď k výměně energie mezi sledovanou látkou a zářením nebo látka pouze určitým způsobem ovlivňuje vlastnosti procházejícího záření, aniž by docházelo k výměně energie.

3.4.1 Interakce, při nichž nedochází k výměně energie mezi hmotou a zářením

V této skupině se sleduje jiná změna vlastností záření než je jeho intenzita, jedná se tedy např. o rychlost a směr průniku záření (metody měření indexu lomu), stáčení roviny polarizovaného světla nebo rozptylu záření částicemi zakaleného roztoku.

Mezi metody, patřící do této skupiny a mající vztah k analýze polutantů v atmosféře, bychom mohli zařadit **turbidimetrii a nefelometrii**. Jsou to analytické techniky založené na sledování rozptylu světla částicemi suspendovanými v kapalině, tj. sraženinami nebo koloidními částicemi (Tyndallův rozptyl). Tyto metody se od sebe liší pouze umístěním

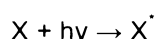
detektoru. (Smolková, 1991). Používají se při sledování znečištění vzduchu a vod (při kontrole kouřů, mlhy, aerosolů atd.). Lze jimi také určovat velikost a tvar suspendovaných částic. (Kotrlý, 1983).

3.4.2 Interakce, při nichž hmota a záření vyměňují energii

Tyto interakce vycházejí ze skutečnosti, že atomy a molekuly mohou měnit svůj energetický stav přijmutím nebo vyzářením energie.

3.4.2.1 Absorpční metody

Absorpci můžeme formulovat jako interakci látky X se zářením o hodnotě energie odpovídající $h\nu$, přičemž se látka X převede do excitovaného stavu (X^*):



Jedná se o základní a nejdůležitější optické procesy pro spektroskopickou detekci plyných škodlivin v atmosféře, při kterých se sleduje úbytek záření po průchodu vzorkem v určitých oblastech vlnových délek, které jsou dané charakteristickými absorpčními přechody sledované látky.

Podle hodnoty frekvence ν [Hz , s^{-1}] (nebo vlnové délky λ) absorbovaného záření lze absorbuující látku identifikovat, případně určovat její strukturu, podle velikosti měřené absorpce lze pak zjistit množství absorbuující látky.

Každá molekula má specifickou absorpci záření. Pro danou vlnovou délku (λ) lze absorpci popsat Lambert – Beerovým zákonem (Lothian, 1963):

$$(3) \quad I(\lambda, l) = I_0(\lambda) e^{-c \cdot N \cdot \sigma(\lambda) \cdot l}$$

kde I_0 je naměřená dopadající a I vysílaná intenzita záření [$\text{W} \cdot \text{cm}^2$], N [cm^3] je známá hustota částic, $\sigma(\lambda)$ [cm^2] je absorpční průřez charakteristický pro každou molekulu a vlnovou délku, l [cm] je délka dráhy, na které probíhá absorpce a c [ppm] je koncentrace absorbuujících molekul, kterou lze z tohoto vztahu vypočítat.

Na jakých vlnových délkách budou operovat detekční techniky založené na molekulární absorpci závisí na vlnových délkách absorpčních přechodů sledované látky. Často se jedná o střední délky infračerveného záření (MIR), kdy dochází k rotačně vibračním přechodům dané molekuly. V ultrafialové (UV) oblasti dochází k změnám elektronových stavů. (McCartney, 1983). Nejznámější a nejčastější absorpční detekční technikou v UV oblasti je monitoring ozonu, založený na přímé absorbanci na vlnové délce 254 nm.

Citlivost a selektivita spektrometrických absorpčních technik jsou silně závislé na použitém zdroji záření a detektoru. Zatímco citlivost metody se zvyšuje s dostupnou energií

zdroje a citlivostí detektoru, selektivita závisí na proladitelnosti a pásmovém rozsahu zdroje záření a na spektrálním rozlišení detektoru (Meyer, Sigrist, 1988).

Objevení laseru roku 1960 bylo téměř vzápětí následováno jeho aplikacemi v praxi. Protože je laser vlastně mimořádný zdroj záření, nabídlo se záhy jeho použití pro spektroskopii

U klasické absorpční spektrometrie je záření po průchodu vzorkem vedeno přes monochromátor, s jehož pomocí je záření prošle vzorkem spektrálně rozvinuté a výsledkem je získání intenzity záření v závislosti na vlnové délce. U laserové spektroskopie je selekce vlnových délek zajištěna přímo u zdroje záření – laseru.

3.4.2.1.1 Diferenční optická absorpční spektrometrie (DOAS)

DOAS je monitorovací technikou, která dovoluje velmi rychlé a kontinuální měření polutantů v ovzduší. Vývoj tohoto systému byl opět založen na myšlence, že jednotlivé stopové plyny v atmosféře mají své vlastní jedinečné absorpční spektrum v UV a VIS oblasti. Kvantitativní analýza stopových sloučenin je založena na Lambert – Beerovým zákoně, přičemž I a I_0 udávají intenzitu světla o specifických vlnových délkách, které jsou buďto silně absorbovány (I) nebo neabsorbovány (I_0) sledovanou spécií.

Ve většině případů představuje zdroj záření xenonová lampa emitující ve vlnovém rozsahu od 200 do 700 nm, umístěná ve vzdálenosti do 10 km od přijímače ve volné atmosféře. (Stržížik, 1995).

DOAS technika byla extenzivně vyvinuta pro měření troposférických plynů jako např. HONO, CH₂O, NO₂, O₃, SO₂ atd. (Platt et al., 1979)

3.4.2.1.2 LIDAR

LIDAR je akronymem anglického názvu *Light Detection and Ranging* (detekce světla a měření vzdálenosti).

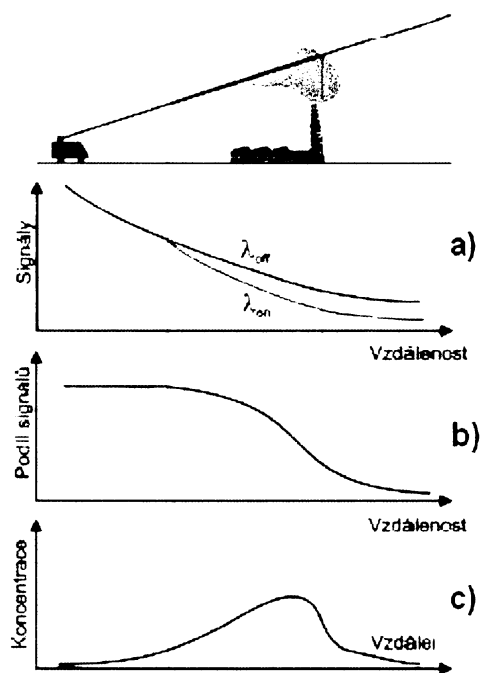
Laserové záření se při pronikání atmosférou dostává do kontaktu s částicemi aerosolu, atmosférickými plyny a dochází k interakci a rozptylu. Rozptyl na aerosolových částech se nazývá Mieův a na molekulách ovzduší je to známý Rayleighův rozptyl. Rozptyl je téměř všesměrový, ale jistá část záření se odráží i zpět. Toto zpětně odražené záření je sbíráno a měřeno fotodetektozem. V IČ oblasti záření se Rayleighův rozptyl neuplatní, zatímco v UV oblasti bude podíl Rayleighova rozptylu na zpětně rozptýleném záření rozhodující.

Část záření z vyslaného laserového impulsu (dlouhého několik ns) se bude vracet zpět s časovým zpožděním, daným dobou průletu světla k místu rozptylu a zpět (Δt [s] = $c/2r$, kde r [m] je vzdálenost místa rozptylu a c [m·s⁻¹] rychlost světla). Protože intenzita rozptýleného záření klesá s čtvrtou mocninou vzdálenosti od místa rozptylu, získáme klesající křivku, jak je tomu na Obr. 10 a), kde jsou znázorněny průběhy přijatých signálů od rezonanční (λ_{on}) a referenční (λ_{off}) vlnové délky [m].

Intenzita záření rezonanční vlnové délky λ_{on} , která je zvolena uvnitř absorpčního pásu sledovaného polutantu, je při průchodu atmosférou obsahující daný polutant zeslabována absorpcí více, než intenzita záření referenční vlnové délky λ_{off} , jež je zvolena mimo oblast absorpčního maxima polutantu.

Na Obr. 10 b) jsou díky diferenciaci signálů (poměru signálů) patrna místa poklesu jednoho signálu (rezonančního) vůči druhému (referenčnímu). Provede-li se derivace tohoto průběhu, získáme jako výsledek koncentrační profil sledovaného polutantu na dráze laserového svazku (Obr. 10 c).

Výše popsaná metoda se nazývá DIAL (Diferential Absorption Lidar) a je hojně využívána pro monitoring znečištěného ovzduší.



Obr. 10 Princip diferenčního absorpčního LIDARu. a) klesající intenzita referenčního a rezonančního signálu se vzdáleností b) poměr signálů c) koncentrační profil

LIDAR dokáže vyhodnocovat i Ramanovské záření rozptýlené na nečistotách v ovzduší (Philbrick, 2002), které podává informaci nejen o kvalitě a kvantitě znečištění, ale také o jeho rozložení v atmosféře

LIDARové techniky jsou vhodné pro trojrozměrné mapování polutantů, dálkový monitoring venkovního ovzduší, průmyslové emise, přírodní emise (vulkány a jiné geotermické zdroje), monitoring úniku zemního plynu z potrubí, chemických bojových plynů. Techniky se dají uplatnit i v měření meteorologických parametrů jako teplota, vlhkost, rychlost větru (Gondal, 2000).

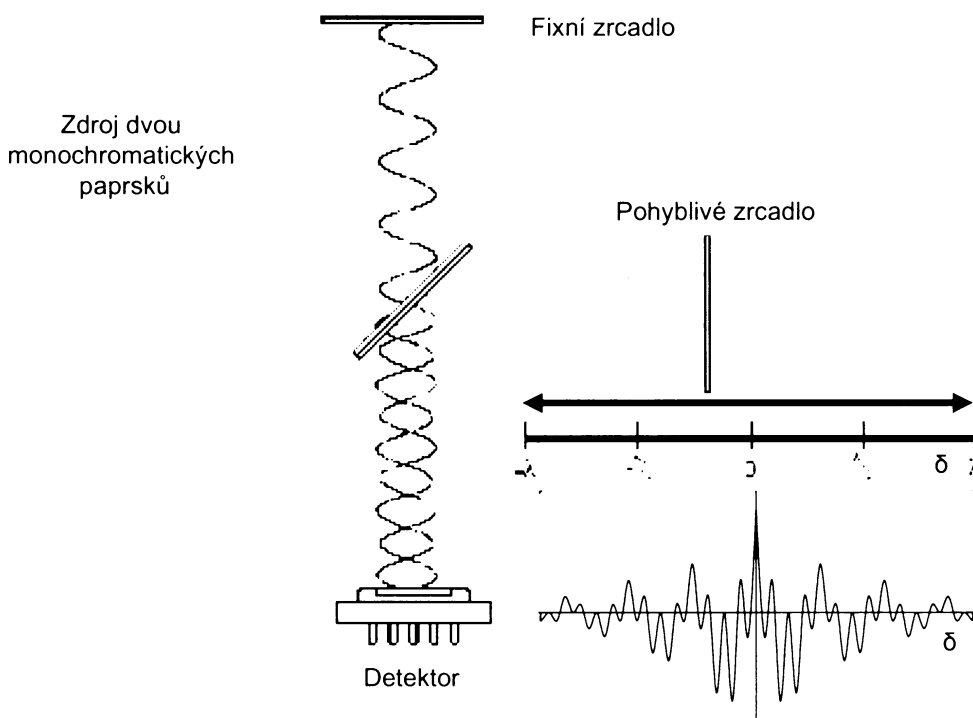
3.4.2.1.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

První infračervený spektrometr s Fourierovou transformací byl navržen francouzským fyzikem P. Fellgetem v roce 1952. Spektrometry FTIR používají Michelsonova interferometru (obr. 11), který na principu interference zesiluje, resp. zeslabuje záření ze zdroje.

V Michelsonově interferometru přichází záření ze zdroje na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají nebo odčítají; dochází k interferenci.

Interferometricky získaný signál se převede matematickou operací – Fourierovou transformací – na spektrum. Fourierova transformace je převodem funkční závislosti intenzity signálu (snímaného detektorem) na posunu zrcadla do funkční závislosti intenzity signálu (tedy transmitance) na vlnočtu. Grafickým znázorněním počítačem zaznamenané závislosti signálu z detektoru na poloze zrcadla je interferogram.

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod, především se jedná o vysokou světelnost ve srovnání s klasickými disperzními spektrometry. Množství záření dopadlé na detektor ve srovnání s mřížkovým spektrometrem je až o dva řády vyšší. Obrovskou výhodou je velká rozlišovací schopnost; ta principiálně závisí na velikosti použitého optického dráhového rozdílu a může být zvětšena velkým posunem zrcadla (Vergés, 1995).



Obr. 11 Interference dvou monochromatických vlnění na Michelsonově interferometru. V modrém rámečku je interferogram.

3.4.2.1.4 Laser diodová spektrometrie

Jedná se o laserovou spektroskopii v infračervené oblasti, používající polovodičové laditelné lasery (TDLAS – tunable diode laser absorption spectroscopy).

Ve většině laditelných laser-diodových spektrometrů je jedna jediná úzká laserová linie skenována přes izolovanou absorpční linii sledované spécie. K získání vyšší selektivity je analýza prováděna za nízkého tlaku, při kterém nedochází k značnému rozšíření absorpčních linií. Na vlnových délkách atmosférických oken jako 3,4 - 5 a 8 - 13 μm je TDLAS volná od molekul H_2O a CO_2 . (Werle et al., 2004).

Laserový paprsek polovodičového laseru nevyniká dokonalou kolimací, proto je nutné ho před vstupem do monochromátoru upravit jednoduchou čočkou. Účelem monochromátoru je vydělit ze spektra jediný laserový mód. Po výstupu z monochromátoru bývá laserový svazek rozdělen do tří větví. Jedna větev zahrnuje měrnou kyvetu s měřeným vzorkem, druhá kyvetu s kalibračním plynem a ve třetí větví je zařazen tzv. etalon, což je vlastně Fabryův-Perotův interferometr (dovolí nám aproximovat oblast mezi jednotlivými, většinou řídkými, kalibračními čarami).

Velkou výhodou diodových spektrometrů je přeladování např. pomocí injektovaného proudu (obtěžněji lze ladit i teplotou, magnetickým polem nebo tlakem). K vlastnímu měření používáme vždy jeden úsek ladění. V rámci jednoho laserového módu však můžeme použít velmi rychlého přeladování vlnové délky záření. Průběh přeladování je možno zaznamenat na osciloskop a sledovat tak například krátce žijící částice, ionty, radikály aj.

TDLAS je v současné době užitečnou technikou pro citlivou detekci různých atomů a molekul (Schilling et al. (1999) např. uvádí HF, CO, N_2O , CH_4 , NO_2 , CO_2 , CCl_4 ; Zybin et al. (1995) zas Br, Cr, Cl a mnoha dalších) za rozličných podmínek. Přestože je tato technika většinou používána pro environmentální monitoring a dálkovou detekci (remote-sensing), nachází své uplatnění i ve spektrochemických aplikacích, spalovacích analýzách, průmyslovém monitoringu, kontrole procesů atd. (Kluczynski et al., 2001).

Rozvoj laditelných diodových laserů urychlil pokrok v technologii stopové detekce. Zdokonalení citlivosti detekce umožnila např. modulační technologie, která má řadu speciálních technik. Jedná se především o frekvenční modulační spektroskopii (FMS), spektroskopie modulace vlnových délek (WMS) a dvou tónová frekvenční modulační spektroskopie (TTFMS). Tyto techniky využívají speciální diodové lasery, jako jsou např. DFB laser (distributed feedback laser) nebo kvantum kaskádové lasery (QCLs) (Song at Jung, 2003).

3.4.2.1.5 Optoakustická spektrometrie (PAS)

PAS je, jako tradiční spektrometrie, založena na absorpčním měření. Avšak místo využití Beer-Lambertova zákona je energie absorbovaného záření měřena přímo kalorimetrickou metodou. (Sigrist, 1995).

Prvé ověření metody bylo provedeno v roce 1880 Alexandrem Grahamem Bellem (West, 1983), který jako zdroje záření použil slunce, ozařoval slunečním paprskem vedeným přes přerušovač kapalný vzorek ve zkumavce a pomocí mechanického naslouchátka slyšel zvukový signál o frekvenci dané přerušovačem. A. G. Bell tak objevil a popsal optoakustický (OA) efekt a položil tím i základy optoakustické spektrometrie. OA efektem se začali zabývat krom jiných také Rayleigh, Röntgen a Tyndall.

Ve třicátých letech 20. st. byla provedena první analýza plynů s použitím optoakustické detekce. Pro analytické využití však chyběly dostatečně silné zdroje záření, které se objevily až s příchodem laserů. Kerr a Atwood (1968) jako první popsali laserovou optoakustickou detekci a využili kontinuálního CO₂-laseru ke stanovení stopových koncentrací CO₂ v inertní atmosféře dusíku. S pomocí He-Ne laseru, emitujícího záření vlnové délky 3,39μm, určil v roce 1971 L.B. Kreuzer mez detekce methanu v atmosféře dusíku: 10ppb. (Kreuzer, 1971). První aplikace diodových laserů v infračervené oblasti ve spojení s optoakustickou detekcí byla provedena T.H. Vansteenkistem et al. v roce 1981. OA spektroskopie může dosahovat extrémně nízkých detekčních limitů: $\alpha^{\text{min}} \approx 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ na jeden W dostupné laserové energie. (Meyer a Sigrist, 1988).

Dnes existuje řada modifikací PAS, dovolujících analýzu látek plynných i v kondenzovaném stavu. Díky existenci velkého počtu laserů, pokrývajících prakticky celý spektrální rozsah od UV, přes IR, až po submilimetrovou oblast nachází optoakustická spektroskopie uplatnění ve všech přírodovědných oborech výzkumu. PAS jsou s úspěchem využívány při měření zplodin výfukových plynů. OA detekce je součástí nově se vyvíjejících metod studia tkáňových nádorů s příslibem vývoje nových typů tomografů. Snad nejvýznamnější aplikací OA detekce představuje in-situ monitorování lokálního znečištění atmosféry. PADAR (Photoacoustic detection and ranging) pak představuje zařízení pro dálkovou detekci atmosférických polutantů. Tato obdoba LIDARu umožňuje stanovit jednotky ppb nečistot a díky velice citlivému parabolickému mikrofonu určit i jejich vzdálenost s přesností až 10mm (tedy asi o dva řády přesněji než LIDAR). Dosah PADARu je ale nižší - asi 100 metrů. (Střížík, 1995).

Princip optoakustické detekce je následující: molekula plynu je excitována fotonem na vyšší energetickou hladinu. K přechodu do základního stavu pak může dojít zářivým přechodem nebo nezářivým přechodem, kdy je uvolněná energie fotonu přetransformována v energii kinetickou. Ať už buzení vyšších vibračně rotačních stavů nebo zvyšování rychlosti molekul, vedou k zahřátí vzorku a tedy i ke změně objemu v lokálním místě. Za atmosférického tlaku se uplatňuje především poslední z uvedených mechanismů - tzv.

vibračně-translační relaxace. Je-li kontinuální tok excitačního záření pravidelně přerušován (chopperem), vznikají v prostoru optoakustické kyvety tlakové rázy o frekvenci f_0 shodné s frekvencí přerušování svazku záření. Vznikající akustické vlnění pak lze detekovat citlivým mikrofonom. Velikost tlaku na membránu se dá dobře kvantifikovat a převést na odpovídající sílu elektrického signálu. Obdržený optoakustický signál S [V] může být jednoduše vyjádřen jako:

$$(4) \quad S = K N \sigma P$$

kde K [Arb.U. ppm⁻¹·cm·atm] je konstanta charakterizující vlastnosti optoakustické cely (délka, citlivost mikrofonu), N celkový počet absorbujících molekul [cm³], σ absorpční průřez absorbované molekuly [cm²] a P vyjadřuje výkon laserového záření [W]. Rovnice je vhodná pouze pro malou absorpci a nezahrnuje vliv saturačního efektu.

K obdrženému OA signálu S se můžeme dostat i přes:

$$(5) \quad H = \alpha I_0$$

kde H je energie částic plynu v jednotkovém objemu, získaná absorpcí excitačního záření o intenzitě I_0 za 1 sekundu [J·s⁻¹·cm⁻³], α absorptivita [cm⁻¹] a I_0 intenzita excitačního záření [W·cm⁻²]. (5) platí podle Huberta (1981) za předpokladu dvou podmínek:

- 1) intenzita záření I_0 je dostatečně malá tak, aby při jeho absorpci nebyl satureován absorpční přechod,
- 2) modulační frekvence je taková, aby platilo $f_0 \ll \tau^{-1}$, kde τ představuje dobu potřebnou ke kolizní redistribuci molekulami absorbované energie

Rovnice (5) je nezbytným předpokladem pro platnost výrazu:

$$(6) \quad S = \frac{KP}{l} (e^{\alpha l} - 1)$$

kde l je délka absorpčního prostoru [cm], rovnici (6) lze zjednodušit na:

$$(7) \quad \alpha = \frac{S}{KP}$$

Platí-li pro koncentraci c [ppm] a absorptivitu α [cm⁻¹] vztah: $\alpha(\lambda) = c \cdot \alpha_0(\lambda)$, přičemž α_0 [cm⁻¹atm⁻¹] je absorpční koeficient stanovované látky, můžeme pro velikost optoakustického signálu psát vztah:

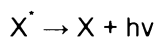
$$(8) \quad S = c K P \alpha_0$$

Podle Střížíka (1995) není v praxi vždy možné zajistit konstantní výkon (resp. intenzitu) excitačního záření, proto je pro usnadnění měření a vyhodnocování výsledků účelné optoakustický signál normovat.

$$(9) \quad S_N = S / P = K \alpha_0 c$$

3.4.2.2 Emisní metody

Emisní procesy jsou děje opačnými k procesům absorpčním. Excitovaná látka X^* , která byla dodáním energie převedena do vyššího energetického stavu, přechází zpět spontánní emisí na některý z nižších stavů nebo až do základního energetického stavu. Vysílá přitom záření $h\nu$, které je pro ni charakteristické a které se dále sleduje:



Pro spektrometrické využití je nejvýznamnější děj zvaný **fluorescence**. Jedná se o proces, kdy látka (atom, molekula) přejde absorpcí záření do takového vzbuzeného energetického stavu, z kterého mohou excitované částice podléhat částečné deaktivaci bez emise záření (kolizemi s ostatními druhy částic) a teprve poté se vracejí zpět do základních elektronových stavů emisí záření. Vlnová délka tohoto záření je pak zpravidla větší než byla vlnová délka absorbovaného záření.

Tam, kde u absorpčních metod při velmi nízkých koncentracích vzorku již nelze měřit absorbance, je měření fluorescence zcela běžné. Detekovat lze dokonce koncentrace až 10^{-12} mol \cdot dm⁻³ (Klouta, 1996).

Laserem indukovaná fluorescence (LIF) byla poprvé užita ve spojení s vysoce rozlišitelným Fourier transformačním interferometrem ke studiu molekulárních spekter na počátku 80. let 20. st. (Vergés, 1995)

Spektroskopie laserem vzbuzevané fluorescence (LIF) hraje v monitorování ovzduší méně významnou úlohu (ve srovnání s „absorpčním“ LIDARem) především kvůli malým hodnotám účinných průřezů. (Střížik, 1995). LIF je vhodná pro detekci atomů a radikálů.

3.4.2.3 Metody založené na Ramanově rozptylu

Ramanova spektrometrie je založena na zvláštním typu interakce hmoty a záření (dochází k výměně energie), při které rozptýlené záření získá jinou vlnovou délku než má záření dopadající. Dochází k nepružným srážkám fotonů s vibrujícími molekulami, při nichž molekula přijme od fotonů část energie a přechází do nekvantovaného, quasi-excitovaného stavu. Jedná se o Ramanův rozptyl.

Zdroj záření musí být velmi intenzivní, neboť Ramanův rozptyl je velmi slabý. Jako zdroje záření se využívá Nd-YAG laseru (532 nm) a rozptýlené záření se měří kolmo na směr dopadajícího paprsku. (Klouda, 1996).

Na Ramanově rozptylu je založen **Ramanův LIDAR**, jenž je vhodný k dálkové analýze molekulárních polutantů. Ramanovým LIDARem byly detekovány atmosférické polutanty přítomné ve výfukových plynech a kouřových vlečkách (CO, CO₂, SO₂, SO₃, H₂SO₄, H₂S, NO, methan, ethan; byl použit např. k měření troposférického ozonu – blíže viz Philbrick, 2002). I přes některé výhody se tento typ LIDARu zejména díky problémům se signálem příliš neuplatnil. (Němcová et al., 1998).

Optoakustická Ramanova spektrometrie (PARS) je spektrometrická technika, která kombinuje citlivou akustickou detekci PAS techniky s nelineární optickou technikou koherentního Ramanova rozptylu. PARS technika byla navržena a demonstrována pro detekci stopových plynných molekul v atmosféře. (Oki, at al., 1997). Úspěšnost této techniky bude záviset na její konečné citlivosti. (West, 1983) Senzitivní limity byly určeny pro řadu plynů (např. CH₄, CO₂, N₂O a C₂H₃Cl) ve vzduchu se standardní aparaturou. Všechny hodnoty padly do rozsahu 1-10 ppm. (Siebert, at al., 1980).

4 Experimentální část

První část praktické části diplomové práce probíhala na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského a sestávala ze dvou úkolů. Jedním bylo měření infračervených spekter ozonu a ethanolu laser-diodovou a FTIR spektrometrií a druhý se zabýval metodickým postupem určování absorpčních koeficientů, meze detekce a koncentrací plynných látek (ethanolu, ozonu) optoakustickou spektrometrií. Zvládnutí metodiky práce s optoakustickou spektrometrií a následné zpracování a vyhodnocování výsledků bylo nezbytným předpokladem pro druhou experimentální část diplomové práce.

Druhá část se uskutečnila v „Laboratoři modelování fyzikálních a chemických procesů v atmosféře“ v Novém Kníně a týkala se využití opto-akustické spektrometrie při měření koncentrací a simulaci šíření atmosférických polutantů (ethanol, ozon) v aerodynamickém tunelu. Pro měření se využila jedna ulice modelu města Hannoveru, v níž byly umístěny čtyři bodové zdroje znečištění, u kterých se měřila koncentrace v závislosti na devíti různých rychlostech proudění vzduchu.

4.1. Měření v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR

4.1.1 Snímání infračervených spekter ozonu a ethanolu

4.1.1.1 Laser diodová spektrometrie

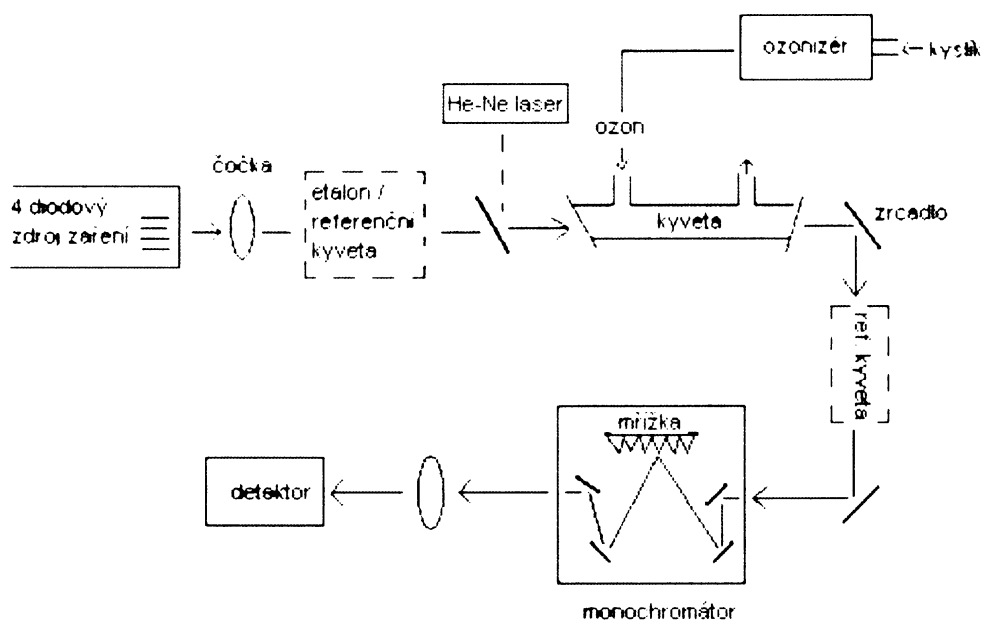
Obr. 12 znázorňuje schéma aparatury s laser diodovým spektroskopem (byl použit typ Laser Source Spectrometer LS-3), která byla využita pro měření infračervených spekter ozonu a ethanolu. Zdrojem záření jsou 4 diodové lasery na bázi olovnatých solí, které emitují záření v oblasti 3 – 30 μm a typicky celkovou energií menší než 1 mW (viz kap. 3.2.3.2.).

Pro chlazení diodového laseru je třeba použít heliový kryostat, udržující teplotu s přesností na setiny K. K chlazení diodových laserů je nezbytná přítomnost tzv. „cold head“ – chladicí hlavy, do níž je dvěma kompresory naháněno kapalné helium (uzavřený cyklus), které dokáže zchladit diodové lasery až na 10 K. Obvyklý pracovní rozsah se ovšem pohybuje mezi 20 – 70 K.

Záření z takto chlazených diodových laserů obecně prochází jednoduchou čočkou do monochromátoru, jehož účelem je vydělit ze spektra jediný laserový mód. Po výstupu z monochromátoru bývá laserový svazek rozdělen do tří větví. Jedna větev zahrnuje měrnou kyvetu s měřeným vzorkem, druhá kyvetu s kalibračním plynem a ve třetí větví je zařazen tzv. etalon, což je vlastně Fabryův-Perotův interferometr (dovolí nám aproximovat oblast mezi jednotlivými, většinou řídkými, kalibračními čarami). Takto prošlé záření je detekováno chlazeným detektorem IČ záření. Signál z detektoru je zpracováván osciloskopem nebo lock-in zesilovačem a hlavním řídicím počítačem dále vyhodnocen.

V experimentálním uspořádání v laboratoři ÚFCH JH nebyl paprsek dělen do tří větví, ale do optické dráhy laserového paprsku byl podle potřeby vložen či odňat jednotlivý prvek, ať se jednalo o etalon či kyvetu s měřeným vzorkem nebo kalibračním plynem. Součástí aparatury byl He-Ne laser, který se na zinek-selenidovým děliči paprsků („beam splitter“), spojil s laserovým diodovým zářením a díky svému spektrálnímu rozsahu ve viditelné části záření sloužil k nastavení optické dráhy laserového záření stávající aparaturou.

K detekci IČ záření byl použit kapalným dusíkem chlazený HgCdTe detektor. Jako referenční plyn se využil OCS, podle kterého se zkalibrovalo IČ spektrum ozonu a ethanolu. Měření probíhalo za různých tlaků (viz kap. 5), čímž jsme chtěli ukázat změnu tvaru absorpčních linií na vzrůstajícím tlaku.



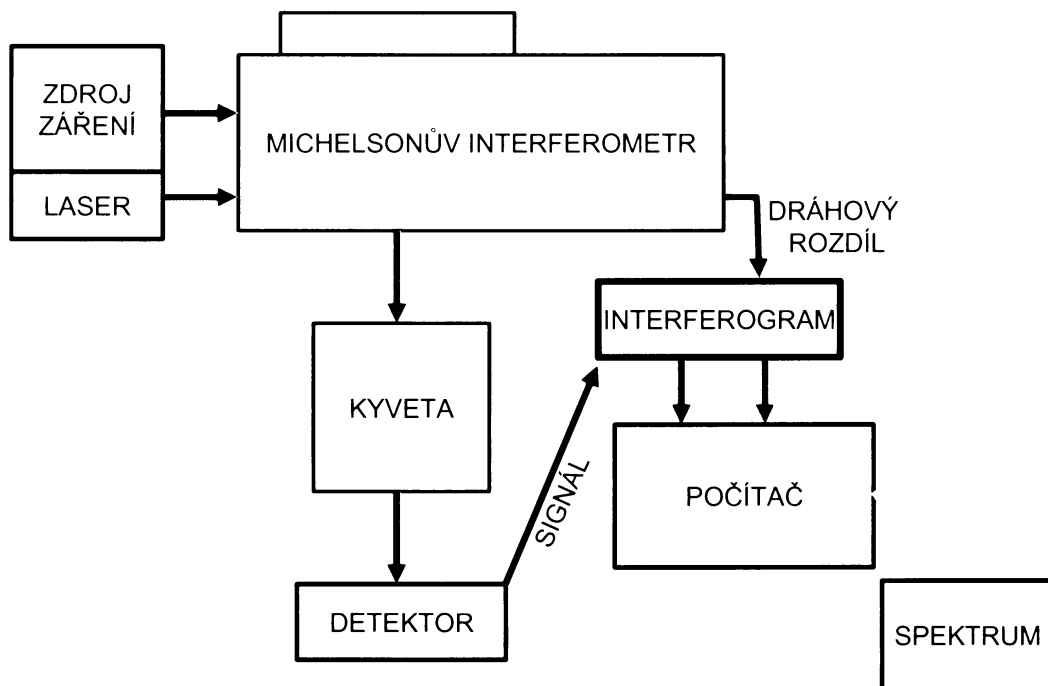
Obr. 12 Schéma použité aparatury s laser diodovým spektroskopem

4.1.1.2 FTIR spektrometrie

K vlastnímu měření jsme používali BRUKER IFS 120 Fourier Transform – infračervený vysoce rozlišitelný spektrometr (rozlišení $0,002 \text{ cm}^{-1}$, rozsah $450 - 10\,000 \text{ cm}^{-1}$) (Obr. 14)

Blokové schéma znázorňující uspořádání FTIR spektrometru je znázorněno na Obr.13. Ze zdroje polychromatického záření vychází paprsek světla do Michelsonova interferometru (viz Obr. 11) na kaliumbromidový (KBr) polopropustný dělič paprsků, kde se jedna polovina paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají nebo odčítají; dochází k interferenci. Interferenci se zesilují paprsky, které se setkají ve fázi. Vzdálenost pohyblivého zrcadla se postupně mění a tím i vlnová délka zesíleného záření.

Zároveň s tímto zářením vchází do interferometru He-Ne laserový paprsek, kterým je zjišťována přesná poloha pohyblivého zrcadla. Interferující záření z interferometru prochází skrze kyvetu naplněnou vzorkem (ethanol, ozon) a dopadá na HgCdTE detektor. Signál detektoru je zaznamenáván do interferogramu oproti dráhovému rozdílu, jež byl na základě polohy zrcadla přesně definován interferencí laserových paprsků. Interferogram je po úpravách (Fourierova transformace) převeden počítačem na spektrum.



Obr. 13 Blokové schéma FTIR spektrometru

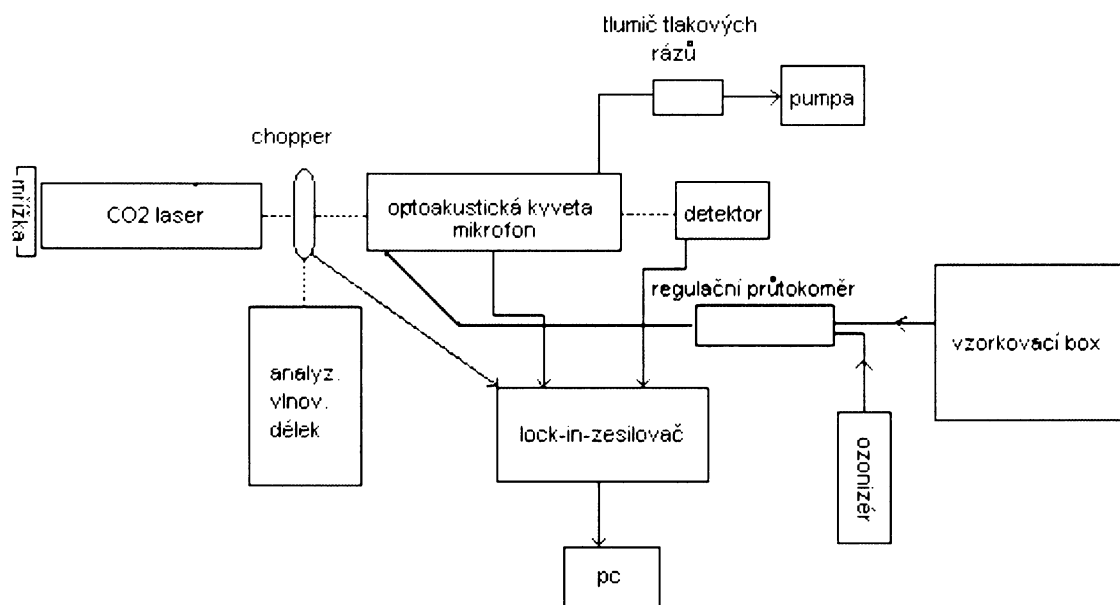


Obr. 14 BRUKER IFS 120 Fourier Transform – infračervený vysoce rozlišitelný spektrometr

4.1.2 Určování absorpčních koeficientů, meze detekce a koncentrací optoakustickou laserovou spektrometrií.

4.1.2.1 Experimentální uspořádání

Na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského byla sestavena tato aparatura (Obr. 15):



Obr. 15 Schéma aparatury s optoakustickou detekcí.

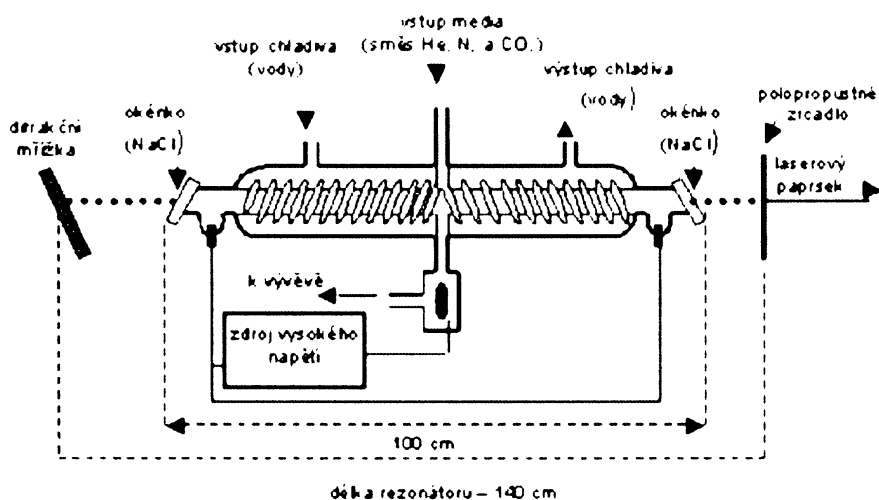
Vznik optoakustického (OA) signálu je podmíněn modulací emitovaného záření před vstupem do kyvety, proto záření z CO₂ laseru prochází nejdříve modulační jednotkou (chopperem) a pak vstupuje do optoakustické kyvety. Část emitovaného záření jde do analyzátoru vlnových délek, kterým jsme kontrolovali naladěnou emisní linii laseru. V OA kyvetě dochází k absorpci emitovaného záření plynným vzorkem, který je nasáván pumpou ze vzorkovacího boxu (v našem případě i z ozonizéru). Průtok plynného vzorku je regulován regulačním průtokoměrem. Pro ztlumení rázů vzniklých prací membránového čerpadla slouží tlumič tlakových rázů. Po absorpci laserového záření plynným vzorkem dojde k excitaci molekul sledované spíše do vyšších energetických hladin a při přechodu na základní energetickou hladinu dojde postupem uvedeným na str. 28 ke vzniku akustického vlnění, které je detekováno citlivým mikrofonem. Laserový paprsek dále pokračuje na detektor infračerveného záření. Měřený signál (z mikrofonu nebo infračerveného detektoru) představuje modulovaný signál, který musí být vhodným fázově citlivým zesilovačem (lock-in

zesilovač) demodulován. Takto demodulovaný signál je převeden do počítače a připraven k dalšímu zpracování.

4.1.2.1.1 Zdroj záření

Jako zdroj excitačního záření byl použit diskrétně proladitelný $^{12}\text{CO}_2$ laser (Obr. 16) s vnitřní modulací (Edinburgh Instruments WL-8-GT) emitující na rotačně-vibračních přechodech molekuly CO_2 (viz str. 16). Spektrální rozsah laseru byl 9-11 μm . Základní prvek laseru je tvořen skleněnou výbojovou trubicí zakončenou transparentními okénky z ZnSe, které jsou skloněny k optické ose laseru pod Brewsterovým úhlem (umožňuje bezztrátový průchod záření s polarizací v rovině dopadu). Výbojová trubice je umístěna mezi germaniové polopropustné zrcadlo s 10%ní propustností a difrakční mřížku, odrážející přibližně 80% záření zpět do rezonátoru. Vzdálenost sousedních linií emisního spektra $^{12}\text{CO}_2$ laseru je asi 2 cm^{-1} .

Ve výbojové trubici je směs plynů oxidu uhličitého, dusíku a hélia tvořící tak laserové médium, jehož optimální složení bylo experimentálně stanoveno poměrem parciálních tlaků: $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} \approx 1 : 2 : 8$. Tlak plynné směsi se pohyboval v rozsahu $10^2 - 10^3$ Pa. Laser je proladitelný na 50 liniích ve větvích 9P, 10R a 10P (9.47 μm - 9.64 μm ; 10.18 μm - 10.32 μm ; 10.49 μm - 10.70 μm). Chladicím médiem byla voda.



Obr. 16 Schéma laboratorního CO_2 laseru, v práci byl použit komerční CO_2 laser.

4.1.2.1.2 Chopper

Jako chopper označujeme mechanickou otočnou clonku, která nám slouží k modulaci emitovaného záření. Jak již bylo zmíněno, modulace emitovaného záření je nezbytnou podmínkou pro vznik optoakustického signálu. Otočná clonka je orientována kolmo ke směru modulovaného laserového záření. Výhodou chopperu je stoprocentní hloubka modulace a poměrně snadná realizace. Velikost modulační frekvence je možné plynule měnit zvyšováním nebo snižováním napětí na elektromotorku clonky. Pro napájení elektromotorku byl použit stabilizační zdroj napětí, řízený pulsním generátorem se zpětnou vazbou, která umožnila stabilizaci otáček, neboť i malé napěťové kolísání by se projevilo změnou velikosti modulační frekvence.

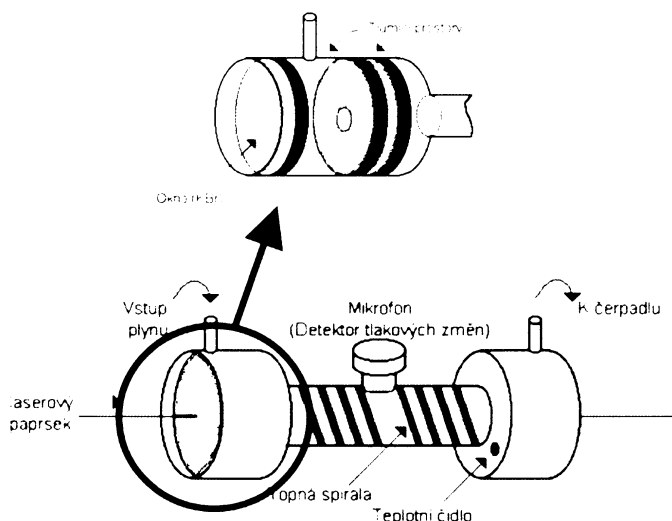
4.1.2.1.3 Analyzátor spektra

Analyzátozem spektra firmy Optical Engineering Inc., model 16-A jsme kontrolovali naladěnou emisní linií CO₂ laseru. Hlavní součástí analyzátoru je difrakční mřížka (rozlišovací schopnost 0,3 cm⁻¹), která odráží laserový paprsek na kalibrované fluorescenční stínítko pod úhlem daným vlnovou délkou dopadajícího záření. Spektrální rozsah činí 9,1 μm – 11,3 μm.

4.1.2.1.4 Optoakustická kyveta

Střední část kyvety (Obr. 17) je tvořena absorpčním prostorem válcového tvaru, kde dochází k interakcím mezi částicemi plynného vzorku a laserového záření. Přibližně v polovině délky absorpčního prostoru je umístěno citlivé čidlo tlakových změn, které snímá vzniklý OA signál. Dva planparalelně uložené kroužky s malými otvory umožňujícími průchod laserového paprsku, oddělují tlumicí prostory, umístěné za vstupním a před výstupním oknem, od absorpčního prostoru. Tlumicí prostory eliminují parazitické akustické signály vznikající jako důsledek absorpce excitačního záření okny kyvety.

OA kyveta dlouhá 420 mm je vyrobena z mosazi, okénka se 7 mm tloušťkou a 50 mm průměrem z KBr. Draselnobromidová okénka propouští infračervené záření vlnových délek přibližně do 17 μm. K detekci tlakových změn uvnitř kyvety byl použit elektretový mikrofón (TPR 175 E, Japan). Kolem střední části kyvety je ovinuta topná spirála, kterou jsme temperovali teplotu kyvety na 30±1 °C.



Obr. 17 Schéma optoakustické kyvety

4.1.2.1.5 Detektor infračerveného záření

Byly použity pyroelektrické detektory vyrobené na Fyzikálním ústavu AV ČR

4.1.2.1.6 Lock-in zesilovač

Fázově citlivý (lock-in) zesilovač demoduluje měřený modulovaný signál (střídavé napětí) z mikrofonu nebo detektoru se zachováním linearity, polarity a s omezením rušivých vlivů. Velikost demodulovaného signálu je úměrná míře korelace mezi vyhodnocovaným a referentním signálem. Modulovaný signál je v každé periodě snímán ve dvou okamžicích, které se fázově liší o π . Tyto dvě hodnoty jsou od sebe odečteny. Je-li frekvence a fáze vyhodnocovaného signálu stejná jako u signálu referentního, pak mají odečítané hodnoty rozdílná znaménka a přispívají tak k zesílení signálu. Tato operace je analogovými obvody prováděna n-krát a výsledné hodnoty jsou integrovány.

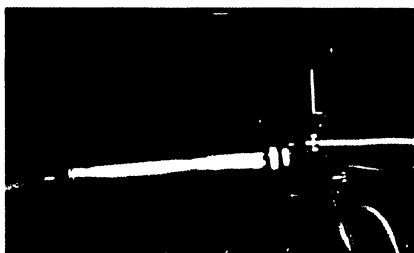
Referentní signál je vytvářen fotodiodou, na jejíž povrch dopadá světelné záření ze žárovky přerušované otočnou clonkou.

Byl použit fázově citlivý zesilovač – LOCK-IN nanovoltmetr type 232B, UNIPAN Warszawa (pásmová propust' 500 – 1500 Hz, časová konstanta 0,3 s).

4.1.2.1.7 Ozonizér

Ke generaci ozonu byl použit ozonizér (Obr. 18 vlevo) vyrobený na ÚFCH JH , který se skládal z 20 cm dlouhého mosazného válce, v němž byla umístěna rtuťová výbojka generující ozon v procházejícím nasávaném vzduchu. Pro generaci ozonu v aerodynamickém tunelu byl

použit jiný ozonizér (Obr. 18 vpravo). Jednalo se o rtuťovou lampu s vysokofrekvenčním zdrojem.



Obr. 18 Použité ozonizéry. Vlevo při měření v laboratoři ÚFCH JH, vpravo při měření v aerodynamickém tunelu v Novém Kníně.

4.1.2.2 Postup práce

Pro generaci stopových koncentrací ethanolu a kalibraci optoakustického analyzátoru bylo použito permeační metody koncentračních standardů.

4.1.2.2.1 Koncentrační standardy

Plyn nad kapalinou, která je uzavřena v trubičce z polymerního materiálu, může za jistých podmínek permeovat stěnou této trubičky ven. Rychlost permeace přitom závisí na délce, tloušťce a materiálu z něhož je vyrobena, na teplotě, charakteru unikajícího plynu a jeho parciálním tlaku uvnitř a vně trubičky (Barratt, 1981).

Generovat definovanou koncentraci je možné vložením trubičky do vzorkovací komory, kterou protéká nosný plyn a strhává s sebou unikající molekuly. Výsledná koncentrace je pak dána:

$$(10) \quad c_i = \frac{v_{perm,i} \cdot V_M \cdot 10^6}{M_i \cdot F}$$

c_i koncentrace generovaná pomocí i-té trubičky [ppm]

$v_{perm,i}$ úbytek hmotnosti náplně i-té trubičky za jednotku času [g/s]

V_M molární objem nosného plynu při dané teplotě [m³/mol]

M_i molární hmotnost náplně i-té trubičky [g/mol]

F průtoková rychlost nosného plynu [m³/s]

Použijeme-li více (k) trubiček pro generaci téže (j -té) složky plynné směsi, můžeme její koncentraci určit:

$$(11) \quad C_j = \frac{V_M \cdot \sum_{i=1}^k v_{perm,i}}{M_j \cdot F}$$

kde $v_{perm,i}$ ($i = 1, \dots, k$) značí rychlost úniku plynu [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$] z i -té trubičky s náplní o molární hmotnosti M_j j -té složky.

Použité koncentrační standardy představovaly polyethylenové trubičky o různých délkách a tloušťkách, které se na jednom konci hermeticky uzavřeli ocelovou kuličkou, naplnili ethanolem a utěsnili i z druhé strany. Takto připravené standardy se vložili ve svislé poloze do tlustostěnného polystyrenového vzorkovacího boxu, kde byla udržována teplota $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Dlouhodobým vážením trubiček jsme zjistili úbytek hmotnosti za jednotku času a podle vzorců uvedených výše (10, 11) se vypočítala generovaná koncentrace z příslušné trubičky. Měřit bylo možné zhruba po jedné hodině od naplnění, po této době se považoval únik z trubiček několik hodin za konstantní.

4.1.2.2.2 Kalibrace optoakustického analyzátoru

Za teoretický základ měření můžeme považovat rovnici:

$$(12) \quad S_u(\lambda) = K \cdot c \cdot \alpha_0(\lambda)$$

kde $S_u(\lambda)$ je měřený normovaný OA signál [Arb.U.], vyvolaný absorpcí excitačního záření vlnové délky λ látkou o koncentraci c [ppm] s absorpčním koeficientem $\alpha_0(\lambda)$ [$\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$]. Dokážeme-li určit hodnotu konstanty K [Arb.U. ppm $^{-1}$ cm·atm] např. změřením signálu látky o definované koncentraci se známým absorpčním koeficientem, pak můžeme z velikosti následně změřeného signálu látky X odhadnout její koncentraci c_x .

Kalibrace OA analyzátoru se provádí proměřením závislosti velikosti normovaného OA signálu na měřené koncentraci stopového množství kalibračního plynu (ethanolu) definované generovaného pomocí připravených permeačních standardů. Konstanta K se pak vypočte ze směrnice kalibrační přímky.

4.1.2.2.3 Postup měření

V prvé řadě bylo nutné sestavit aparaturu. Laser se naladí na nejintenzivnější (a nejstabilnější) spektrální linii (v našem případě na 9P(14)). Na místo detektoru se umístí stínítko pro zviditelnění stopy paprsku.

Dokonalé uzemnění aparatury bylo nezbytné k optimalizaci elektronické cesty signálu. Intenzita záření jednotlivých vlnových délek byla odhadována na obrazovce osciloskopu z

amplitudy modulovaného signálu přicházejícího od pyroelektrického detektoru za kyvetou. Emitovaný svazek byl pomocí clonky, umístěné mezi zdroj záření a transfokátor, upraven tak, aby amplituda signálu byla co největší a přitom nedocházelo k zahlcení detektoru. Poté byla z optické dráhy paprsku odstraněna kyveta a opět určena amplituda modulovaného signálu. Konečné ustavení kyvety bylo provedeno tak, aby byl pokles amplitudy signálu na obrazovce osciloskopu po jejím navrácení na původní místo minimální (přímý průchod paprsku kyvetou).

Jak při kalibračním tak při koncentračním měření (v ÚFCH JH i v Novém Kníně) byl dodržován tento postup: po spuštění aparatury se naladila příslušná spektrální linie laseru, nastavil konstantní průtok nosného plynu a OA kyveta vytemperovala na pracovní teplotu 30 °C (cca 20 min). Po těchto úkonech byl změřen signál pozadí. Poté byl do dávkovací komory (skleněný válec se zábrusem nebo zátkou) umístěné ve vzorkovacím boxe vložen námi zvolený počet koncentračních standardů (Obr. 19) (podle požadovaných hodnot generovaných koncentrací). Po dosažení konstantní hodnoty OA signálu (přibližně po 15 min od vložení trubiček do komory) se mohl změřit signál vzorku. Jedno změření vzorku představovalo 100 odečtů během 50 s. Po skončení měření byla kyveta proplachována vzduchem do poklesu OA signálu na původní hodnotu (signál pozadí, změřený po ukončení proplachování kyvety, byl vždy o něco vyšší než jeho původní hodnota) a mohlo se opět měřit s jinou kombinací koncentračních standardů. Při měření koncentrací ozonu se použil jako zdroj ozonizér. Aby bylo zajištěno dostatečné množství generovaného ozonu, bylo do nasávaného vzduchu přidáváno malé množství kyslíku. Různé koncentrace ozonu byly generovány změnou průtoku a změnou množství nasávaného kyslíku.

Rozdíl změřeného signálu vzorku a příslušného pozadového signálu představoval užitečný signál S_u , který odpovídal absorpci excitačního záření pouze sledovanou látkou.



Obr. 19 Vzorkovací box s koncentračními standardy a dávkovací komorou

4.1.2.2.4 Mez detekce

Na základě vyhodnocení kalibrační závislosti velikosti normovaného OA signálu na koncentraci kalibračního plynu (ethanolu) lze vypočítat jeho detekční limit na dané emisní linii CO₂ laseru:

$$(13) \quad c_L = \frac{q\sqrt{s_a^2 + s_B^2 + (a/k)^2 s_k^2}}{k}$$

S_a..... směrodatná odchylka určení úseku *a* na ose *y*

S_B.....směrodatná odchylka signálu pozadí

a.....úsek na ose *y*

k.....směrnice regresní přímky

S_k.....směrodatná odchylka určení směrnice

q = 3.....číselný faktor, zvolený podle hladiny statistické významnosti (95%)

Mez detekce lze podle Longa a Winefordnera (1983) napsat i jako:

$$(14) \quad C_L = \frac{qS_k}{k}$$

Možný je i výraz:

$$(15) \quad C_L = \frac{\alpha_{\min}}{\alpha_0}$$

kde α_{\min} [cm⁻¹·atm⁻¹] je minimálně detekovatelná absorptivita a α_0 [cm⁻¹·atm⁻¹] je absorpční koeficient stanovované látky.

4.1.2.2.5 Absorpční koeficient

Experimentálně stanovit absorpční koeficient je možné na základě vyhodnocení závislosti koncentrace na intenzitě záření, kdy je použita modifikace Lambert-Beerova zákona. Závislost je fitována funkcí $y = a e^{bx}$, z které je parametr *b* roven:

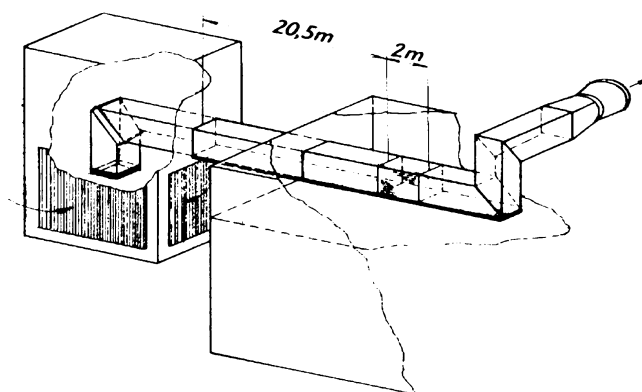
$$(16) \quad b = \alpha_0 \cdot l$$

kde *l* [cm] je délka kyvety.

4.2 Měření v aerodynamickém tunelu v Novém Kníně

4.2.1 Aerodynamický tunel

V „Laboratoři modelování fyzikálních a chemických procesů v atmosféře“ v Novém Kníně, společné laboratoři Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského a Ústavu termomechaniky, byl používán nízkorychlostní aerodynamický tunel, jehož schéma je znázorněno na obr. 20.



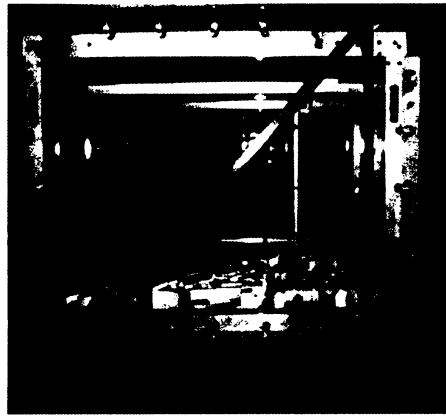
Obr. 20 Schéma nízkorychlostního aerodynamického tunelu v Novém Kníně

Aerodynamický tunel je potrubí průřezu čtverce o rozměrech 1,5 m x 1,5 m. Tunel začíná v uklidňovací komoře, což je místnost, v jejíž stěnách jsou zabudovaná velká sací vrata. Aby se zabránilo nasátí nečistot do tunelu, jsou vrata vyplněna filtrační vatou. Samotné ústí tunelu je ohraničenou náběhovou hranou. Za ním se nachází koleno s lopatkami, které převede osu proudění o 90° do horizontální polohy. Proudění dále prochází tzv. voštinou, což je několik cm tlustá vrstva hliníkových kanálek, které jsou paralelní se směrem proudění. Za ní se nachází několik velmi hustých polopropustných nylonových sítí. Hliníkové kanálky i nylonové sítě pomáhají usměrňovat proud, homogenizují rychlostní profil a rozměňují turbulenci. Tunel dále pokračuje 20,5 m dlouhou sekcí, jejíž úkolem je utvoření mezní vrstvy atmosféry, která se jednak vyvíjí přirozeným způsobem a jednak tvorbě mezní vrstvy napomáhají různě vysoké elementy drsnosti, rozestavené po celé podlaze (Obr. 21). Před polem elementů drsnosti jsou namontovány tzv. generátory turbulence.

Za vyvíjející sekcí se nachází 2 m dlouhý měřicí prostor (Obr. 22). Jeho boční stěny jsou tvořeny odnímatelnými skleněnými okny. Za měřicí sekcí se tunel dvakrát ohýbá o 90° a ústí ven. Na samotném konci tunelu je instalován ventilátor. V okolí tunelu se nevyskytuje žádný zdroj plynů, které se v rámci experimentů detekují. Rozsah rychlosti aerodynamického tunelu je 0,1 až 13 m.s⁻¹.



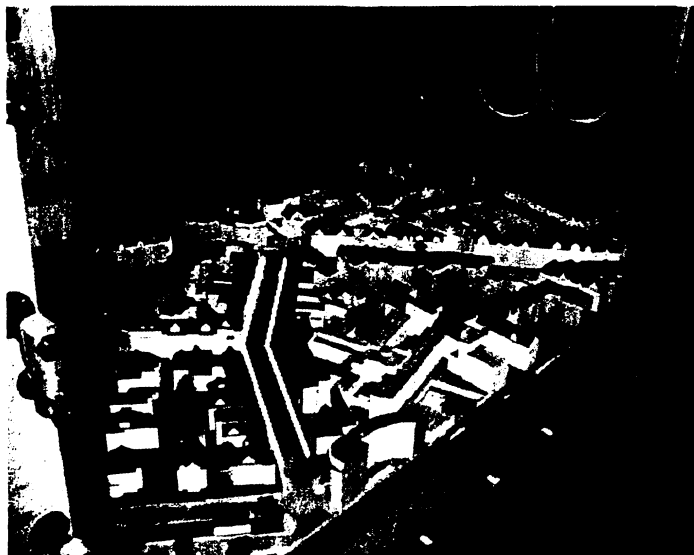
Obr. 21 Elementy drsnosti na podlaze tunelu a generátory turbulence v pozadí.



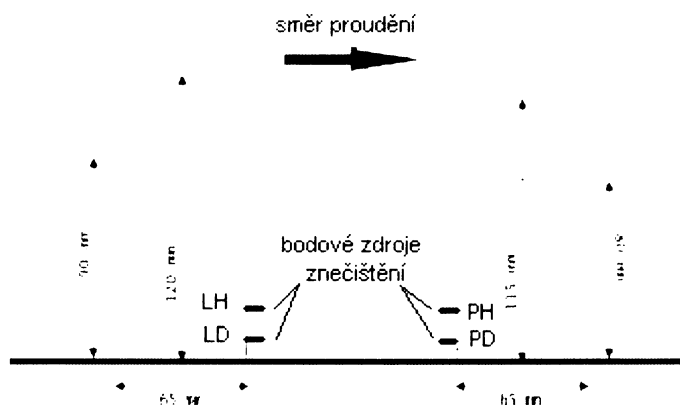
Obr. 22 Měřicí prostor s modelem města Hannover

4.2.2 Model města

K měření v aerodynamickém tunelu jsme využili modelu města Hannover (Obr. 23), který byl postaven v rámci širšího projektu (blíže viz Schatzmann et al., 2003). Tento model je velmi pečlivě zkonstruován, jsou zde instalovány takové geometrické detaily jako balkony, arkýře, detaily střech, stromy apod. K měření byla využita jedna ulice v modelu (Obr. 23), která v reálu odpovídá rušné magistrále Podbielski Strasse. Tato ulice je po obou stranách obklopena poschoďovými bloky domů, vysokých až 25 m. Vede z jiho-západu na severovýchod, ve dvou třetinách se ohýbá o 15° více k severu. **Měřitko modelu je 1:200.**



Obr. 23 Model města Hannover s vyznačenou ulicí Podbielski Str. Na obrázku je vidět i rameno posuvníku s odběrovou sondou.



Obr. 24 Schéma řezu ulice s vyznačenými bodovými zdroji znečištění.

Do modelu ulice byly nainstalován liniový zdroj znečištění, jež vyústoval ve čtyřech bodech (Obr. 24), které jsme označili následujícím způsobem: **LD** – levý dolní, **LH** – levý horní, **PD** – pravý dolní, **PH** – pravý horní. Horní bodové zdroje byly umístěny ve výškách 40 mm od země a dolní body se nacházely těsně nad zemí. Naším úkolem bylo změřit koncentrace ozonu a ethanolu, vpouštěnými liniovým zdrojem znečištění v závislosti na devíti různých rychlostech proudění vzduchu v modelu (Tab. 1).

Tab. 1 Devět různých rychlostí proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu, které se nastavovaly pomocí otáček motoru ventilátoru.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Otáčky motoru/min	99	150	201	249	300	351	399	450	501
Rychlost proudění [m.s ⁻¹]	0,2	0,3	0,6	0,8	1,3	1,7	1,9	2,3	2,5

4.2.3 Postup měření

V měřicím prostoru je na rameni posuvníku upevněna odběrová sonda, která se může díky posuvníku pohybovat po celé oblasti měřícího prostoru ve všech třech směrech s milimetrovou přesností. Posuvník se ovládal dálkově pomocí počítače. Při měření byla sonda nasměrována těsně k ústí bodového zdroje.

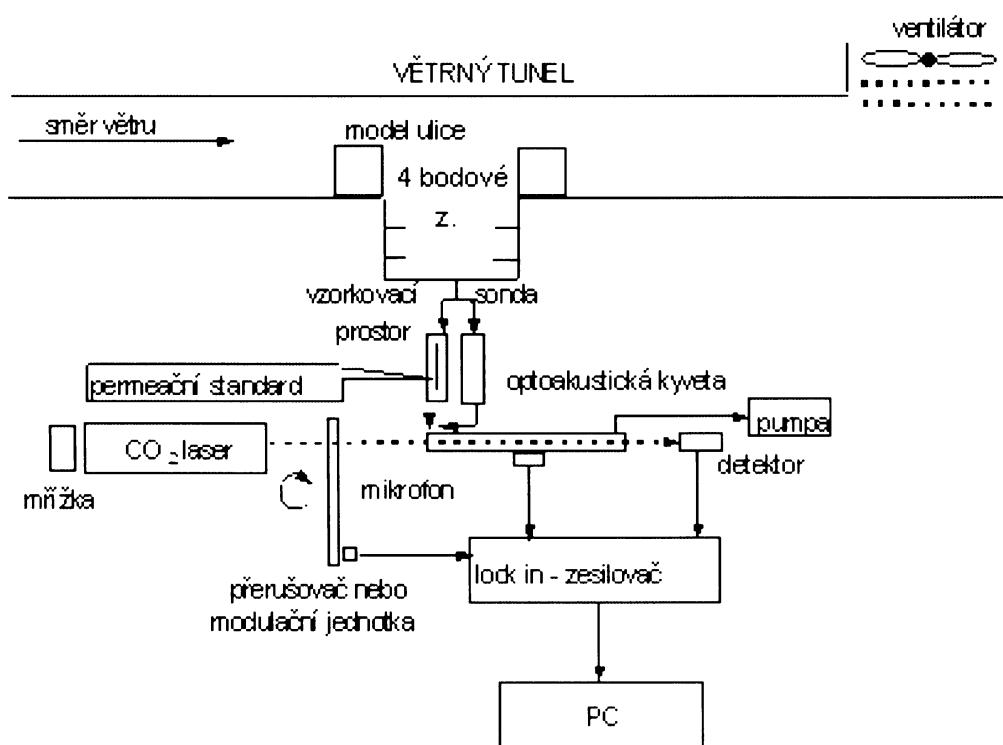
Okamžitá rychlost (resp. její složka x) a teplota je měřena pomocí termoanemometru, který je upevněn ve výšce 74 cm nad podlahou tunelu. Aerodynamický tunel, v němž byla prováděna simulační měření, nebyl teplotně stabilizován. Teplota uvnitř tunelu odpovídala teplotě venkovního vzduchu.

Postup měření byl v zásadě stejný jak na ÚFCH JH, tzn. že vše začalo sestavením aparatury (Obr. 25) a vážením koncentračních standardů (ethanolu) nezbytných ke kalibraci optoakustického analyzátoru.

Ke kalibraci OA analyzátoru byla naladěna emisní linie laseru 9R30, na které se proměřila závislost normovaného OA signálu na známé generované koncentraci ethanolu. Z této závislosti byla určena kalibrační konstanta K [Arb.U. ppm⁻¹·cm·atm], jež nám sloužila k pozdějšímu určení neznámých koncentrací ethanolu a ozonu detekovanými v modelu ulice aerodynamického tunelu.

Samotné měření neznámých koncentrací v modelu ulice uvnitř tunelu probíhalo na spektrální linii CO₂ laseru 9P14. Optimální modulační frekvence laseru $f_0=1,16$ kHz byla nalezena experimentálně: při této frekvenci byla hodnota detekovaného OA signálu generovaného pomocí kalibračního standardu nejvyšší.

Signál pozadí byl změřen při každé změně rychlosti proudění vzduchu v tunelu. Jako zdroj ethanolu emitovaného čtyřmi bodovými zdroji do modelu ulice v tunelu sloužila 150 cm dlouhá a 1 cm široká polyetylenová permeační trubička umístěná ve zvláštním skleněném válci se zábrusem. Ke generaci ozonu byl využit ozonizér znázorněný na obr. 18 vpravo.

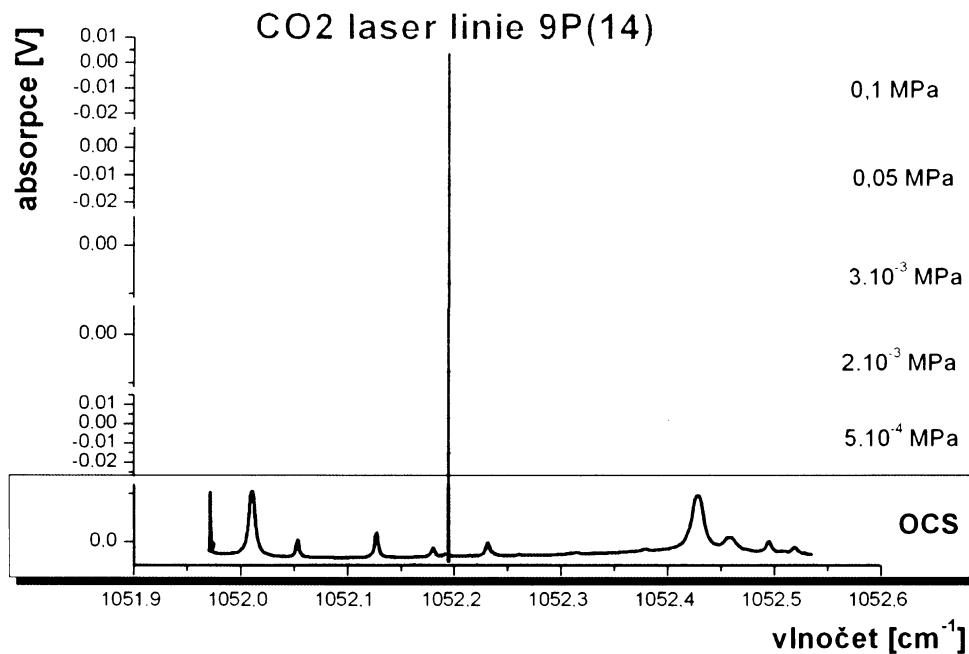


Obr. 25 Schéma aparatury optoakustické detekce aplikované v aerodynamickém nízkorychlostním tunelu.

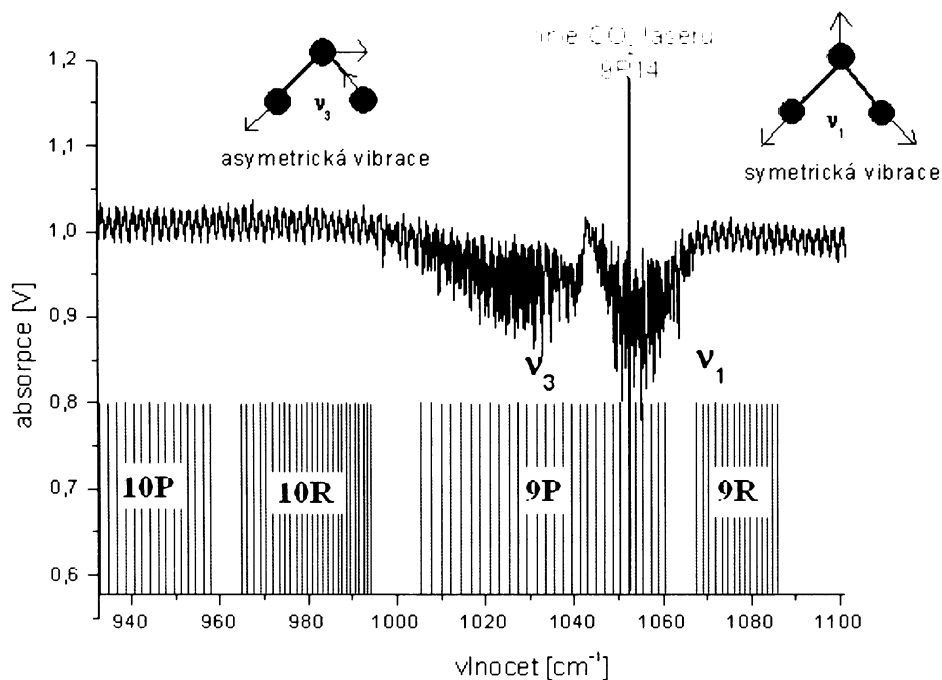
5 Výsledky

5.1 Měření v Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského

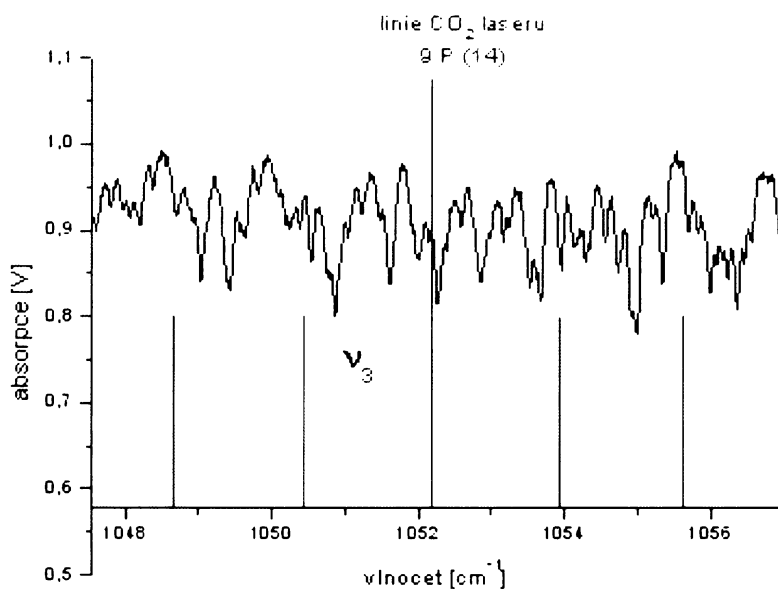
5.1.1 Infračervená spektra ozonu a ethanolu



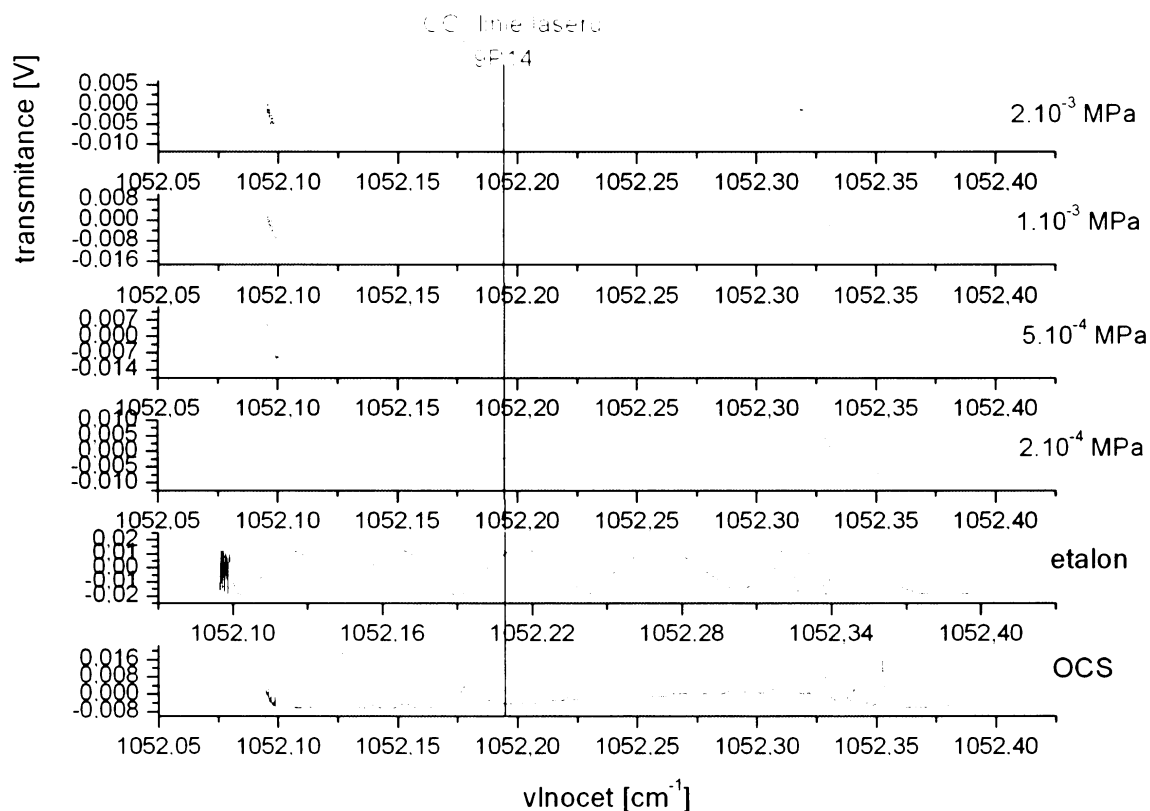
Graf 1 Rozšíření absorpčních linií infračervených spekter ozonu (zeleně) v závislosti na změně tlaku. Měřeno na laser diodovém spektrometru.



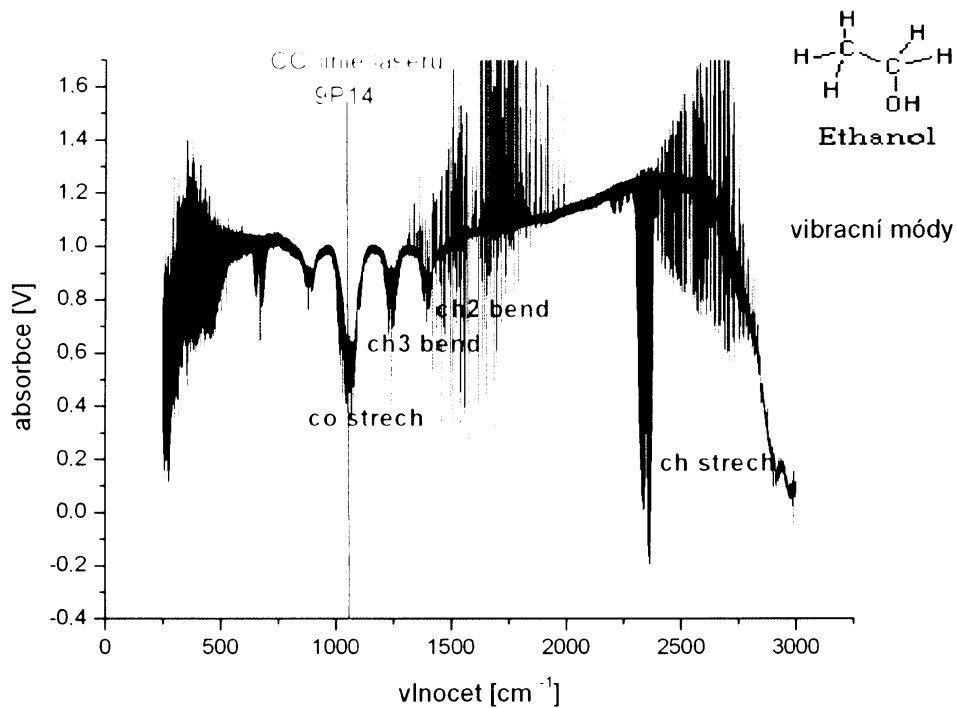
Graf 2 IČ spektrum ozonu měřené na FTIR spektrometru. Modré čáry vyznačují linie CO₂ laseru



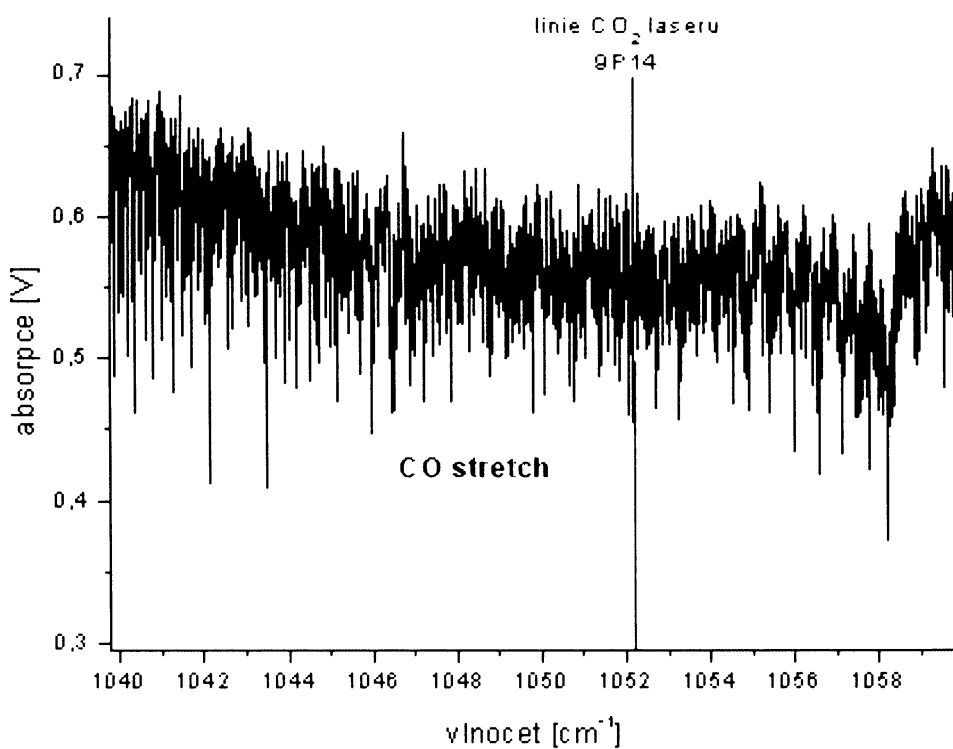
Graf 3 Detailnější výřez IČ spektra ozonu měřené na FTIR spektrometru.



Graf 4 Závislost IČ spektra ethanolu (zeleně) na změně tlaku. Měřeno na laser diodovém spektrometru.



Graf 5 IČ spektrum ethanolu měřené na FTIR spektrometru.

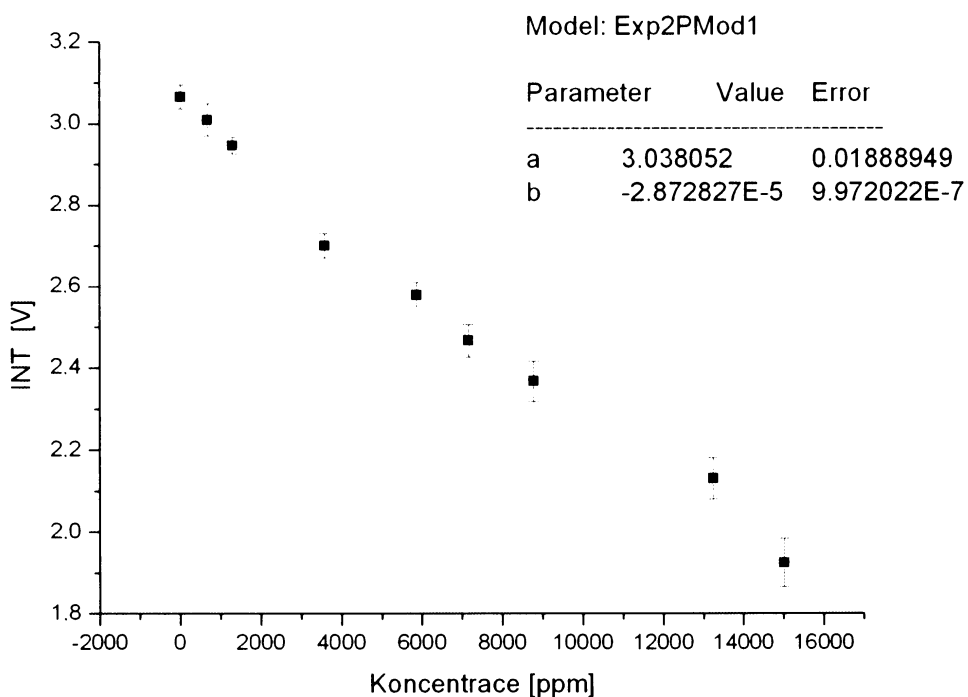


Graf 6 Detailnější výřez IČ spektra ethanolu měřené na FTIR spektrometru

5.2 Měření v aerodynamickém tunelu v Novém Kníně

5.2.1 Výpočty absorpčních koeficientů, kalibrační konstanty a mezí detekce

V prvé řadě bylo třeba provést kalibraci OA analyzátoru proměřením závislosti velikosti intenzity záření a OA signálu na definovaně generované koncentraci kalibračního plynu ethanolu.



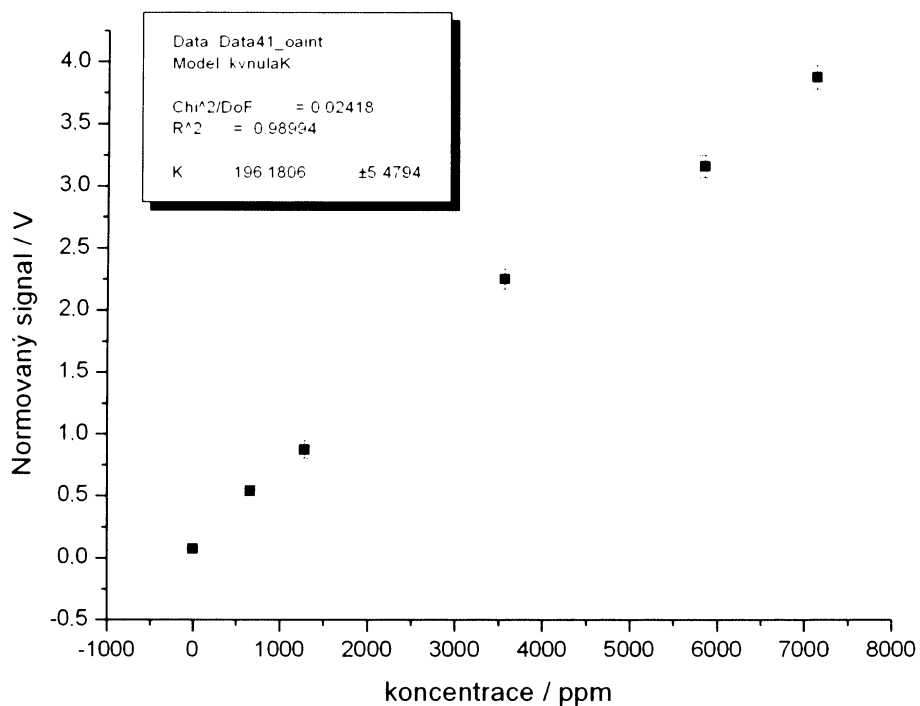
Graf 7 Závislost intenzity záření na koncentraci ethanolu měřené na spektrálním přechodu 9R30 CO₂ laseru. Fitováno funkcí $y = a e^{bx}$ (Exp2PMod1)

Z této závislosti (Graf 7) se vypočítal absorpční koeficient ethanolu na spektrálním přechodu 9R30 CO₂ laseru pomocí vzorce (16):

$$(16) \quad b = \alpha_0 l$$

$$\alpha_{0(\text{exp})\text{ethanol na linii 9R30}} = 0,68 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (\pm 2,37 \cdot 10^{-8})$$

Absorpční koeficient ethanolu byl nezbytný k výpočtu kalibrační konstanty K [Arb.U. ppm⁻¹·cm·atm] ze směrnice kalibrační přímky závislosti OA signálu na koncentraci ethanolu (Graf 8):

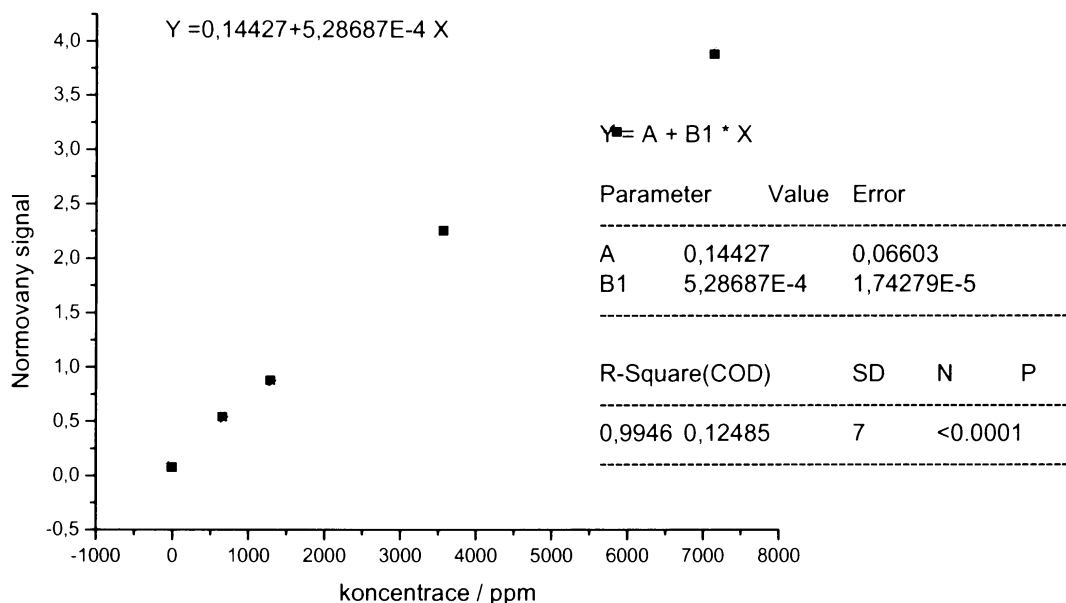


Graf 8 Závislost normovaného OA signálu na koncentraci ethanolu měřené na spektrálním přechodu 9R30 CO₂ laseru.

Ze směrnice kalibrační přímky závislosti normovaného OA signálu na koncentraci ethanolu měřené na spektrálním přechodu 9R30 CO₂ laseru se vypočetla kalibrační konstanta K platná pro optoakustickou kyvetu za stávajícího experimentálního uspořádání. Konstanta K je platná pro všechny spektrální linie CO₂ laseru, na kterých se měřilo.

$$S_{OA} = K_{\text{kalibr}} \cdot \alpha_0 \cdot C$$

$$K = 196,1806 \text{ Arb.U. ppm}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{atm} (\pm 5,4794)$$

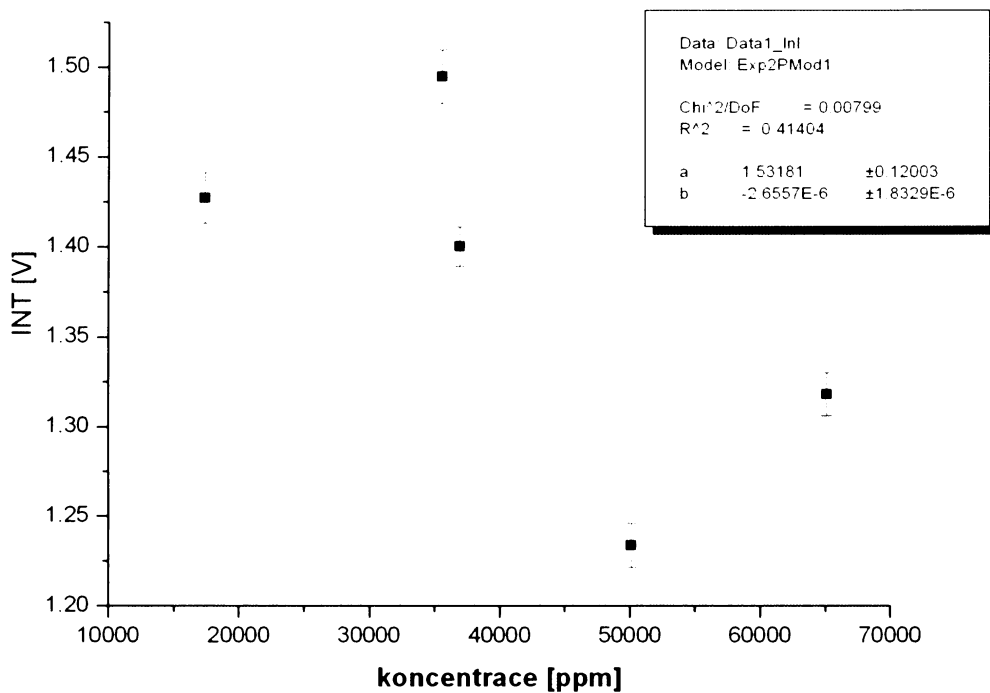


Graf 9. Lineární regrese závislosti norm. OA signálu na koncentraci ethanolu na spektrálním přechodu 9R30 CO₂ laseru

Vlastní měření koncentrací ethanolu a ozonu probíhala na spektrálním přechodu 9P14 CO₂ laseru. K určení neznámých koncentrací generovaných v aerodynamickém tunelu jsou opět třeba znát absorpční koeficienty stanovovaných plynů na dané linii.

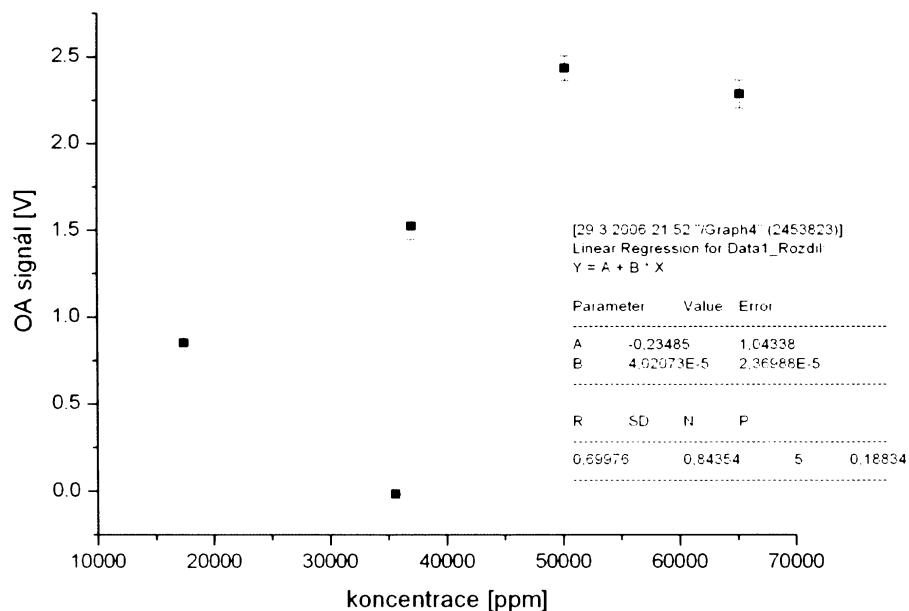
α_0 ozonu O₃ na linii 9P14 CO₂ laseru = 11,16 atm⁻¹ · cm⁻¹ (± 0,238249) (Codnia a Azcarate, 2003). 11,16 atm⁻¹ · cm⁻¹ = **11,16 · 10⁻⁶ ppm⁻¹ · cm⁻¹**

Absorpční koeficient ethanolu na linii 9P14 CO₂ laseru jsme vypočítali opět z hodnot kalibrační přímky závislosti intenzity záření na koncentraci ethanolu dle vzorce (16) (Graf 10):



Graf 10 Závislost intenzity záření na koncentraci ethanolu měřené na spektrálním přechodu 9P14 CO₂ laseru. Fitováno funkcí $y = a e^{bx}$ (Exp2PMod1)

$\alpha_{0(\text{exp}) \text{ ethanol na linii 9P14}} = 0,063231 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (\pm 4,364 \cdot 10^{-8})$



Graf 11. Závislost norm. OA signálu na koncentraci ethanolu měřené na spektrálním přechodu 9P14 CO₂ laseru.

Meze detekce

K výpočtu meze detekce ethanolu na daných spektrálních liniích (podle vzorce (16)) se využila závislost normovaného OA signálu na koncentraci ethanolu. Potřebné hodnoty se vzali z parametrů lineární regrese.

$$(16) \quad C_L = \frac{qS_k}{k}$$

C_L ethanolu na spektrální linii CO_2 laseru 9R30 = 0,1 ppm (Graf 9)

C_L ethanolu na spektrální linii CO_2 laseru 9P14 = 1,77 ppm (Graf 11)

Mez detekce ozonu se vypočítala přes zjištění hodnoty α_{\min} [$\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$] - minimálně detekovatelné absorptivity, dle vzorce (15). Tato hodnota je platná pro všechny měřené plynné látky na dané linii (9P14) za stávajícího experimentálního uspořádání. Použili se hodnoty meze detekce a absorpčního koeficientu ethanolu na linii 9P14.

$$(15) \quad C_L = \frac{\alpha_{\min}}{\alpha_0}$$

$$\alpha_{\min} = 1,12 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$$

C_L ozonu na spektrální linii CO_2 laseru 9P14 = 0,01 ppm

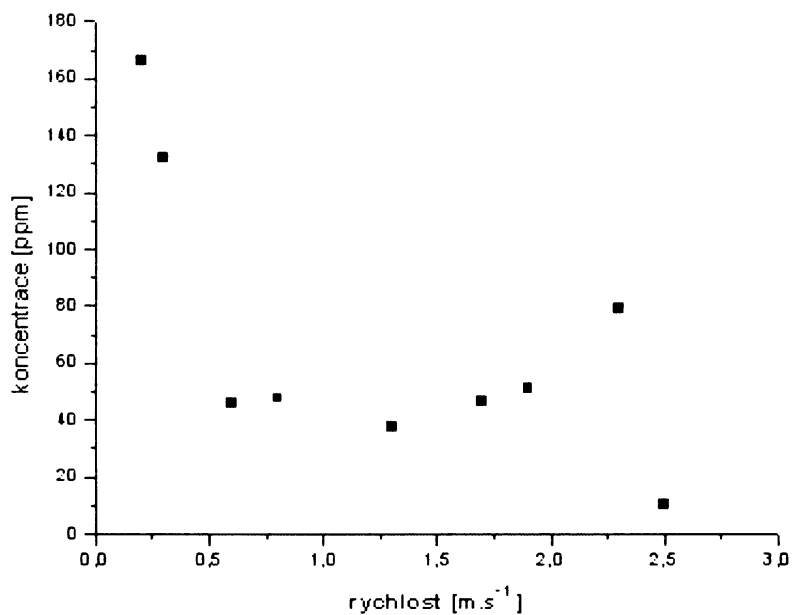
Tab. 2 Parametry jednotlivých koncentračních závislostí OA signálu pro jednotlivé plyny a jejich mez detekce.

Plyn	Emisní linie CO_2 laseru	k [Arb.U.ppm ⁻¹]	S_k [Arb.U.ppm ⁻¹]	Mez detekce C_L [ppm]
ethanol	9R30	5,28607E-4	1,74279E-5	0,1
ethanol	9P14	4,02073E-5	2,36988E-5	1,77
		α_{\min} [$\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$]		
ozon	9P14	1,12E-7		0,01

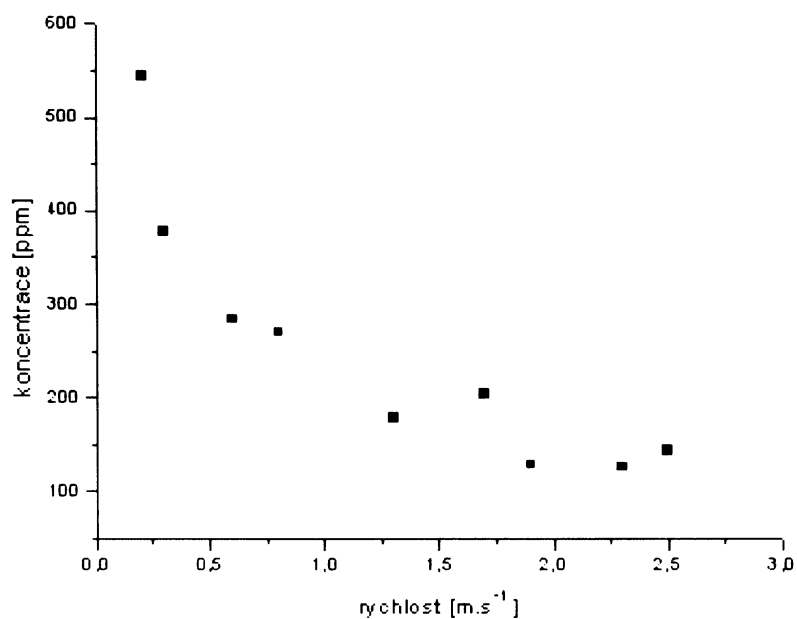
Hodnoty neznámých koncentrací c (na linii 9P14) se pak vypočítaly:

$$(17) \quad c = S_N / K // \alpha_0$$

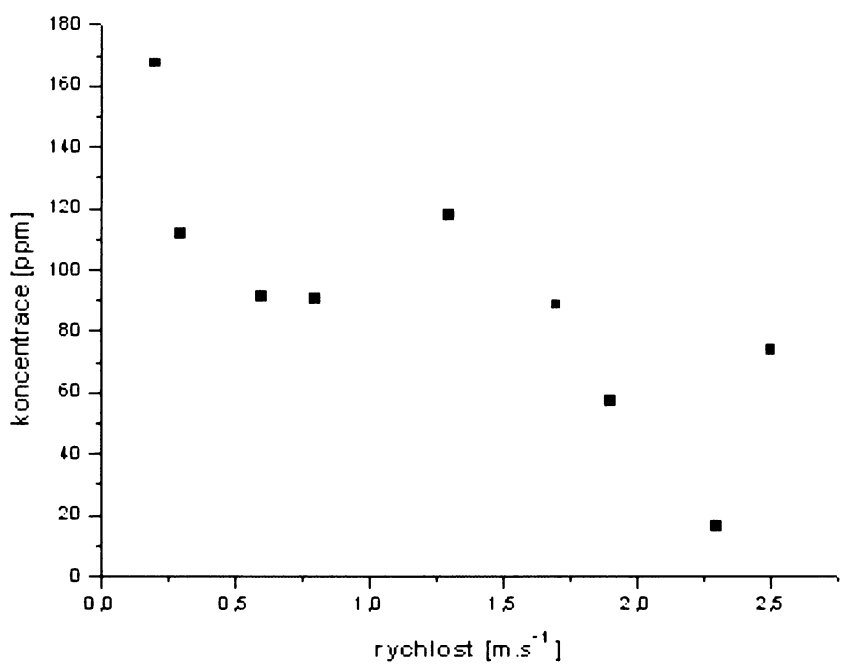
5.2.2 Grafy závislosti koncentrace ethanolu na různé rychlosti proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu.



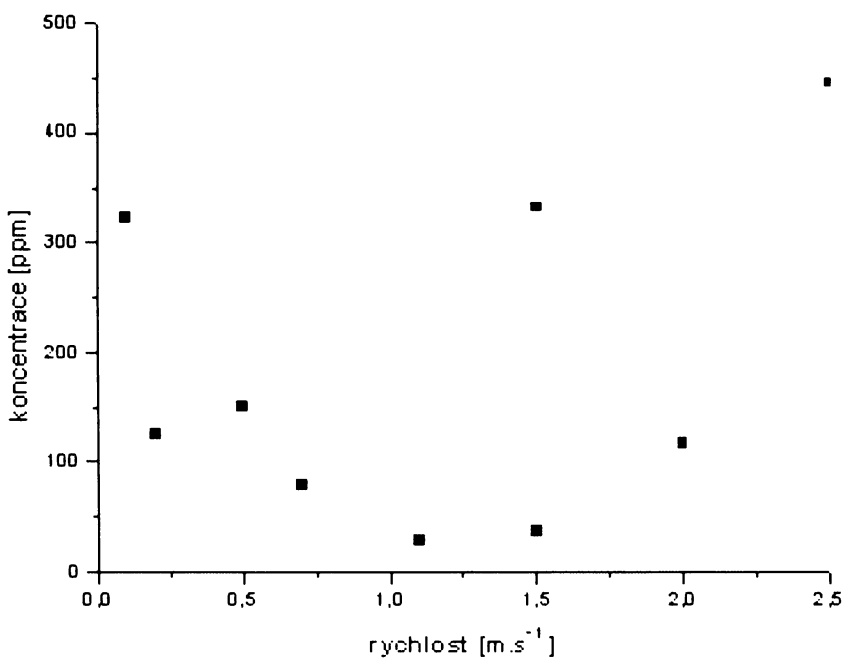
Graf 12 Závislost koncentrace ethanolu v levém horním bodu (LH) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu



Graf 13 Závislost koncentrace ethanolu v levém dolním bodu (LD) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu

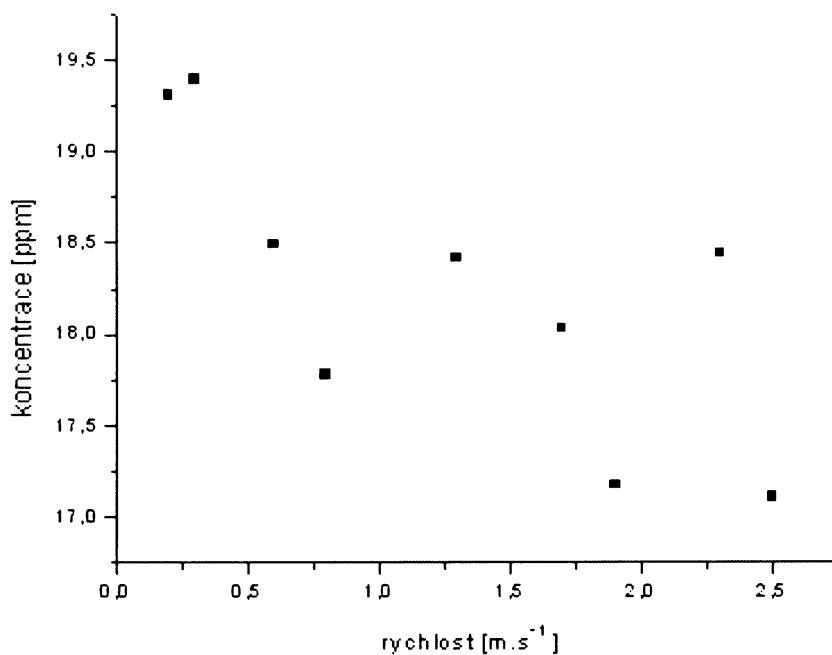


Graf 14 Závislost koncentrace ethanolu v pravém horním bodu (PH) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu

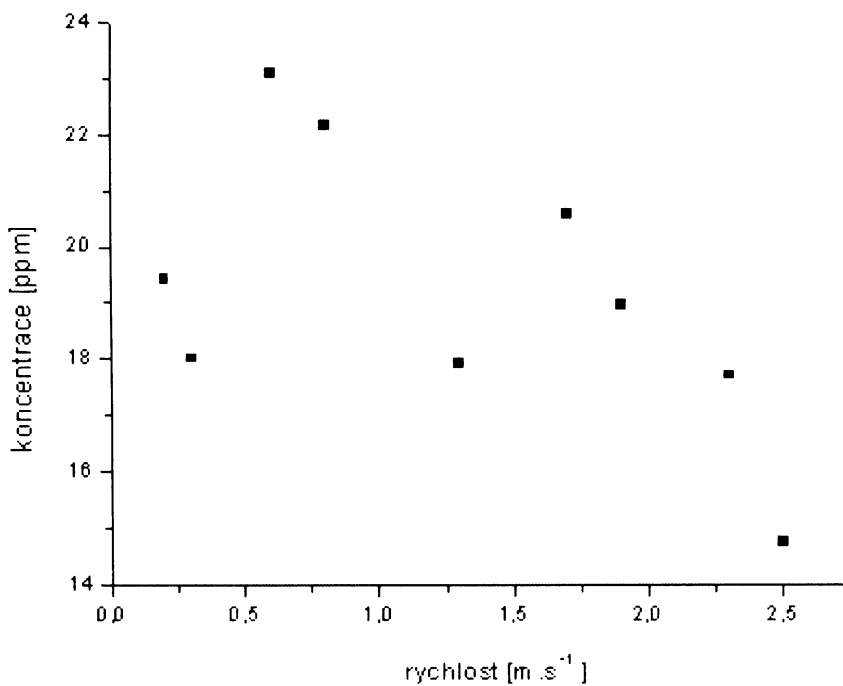


Graf 15 Závislost koncentrace ethanolu v pravém dolním bodu (PD) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu

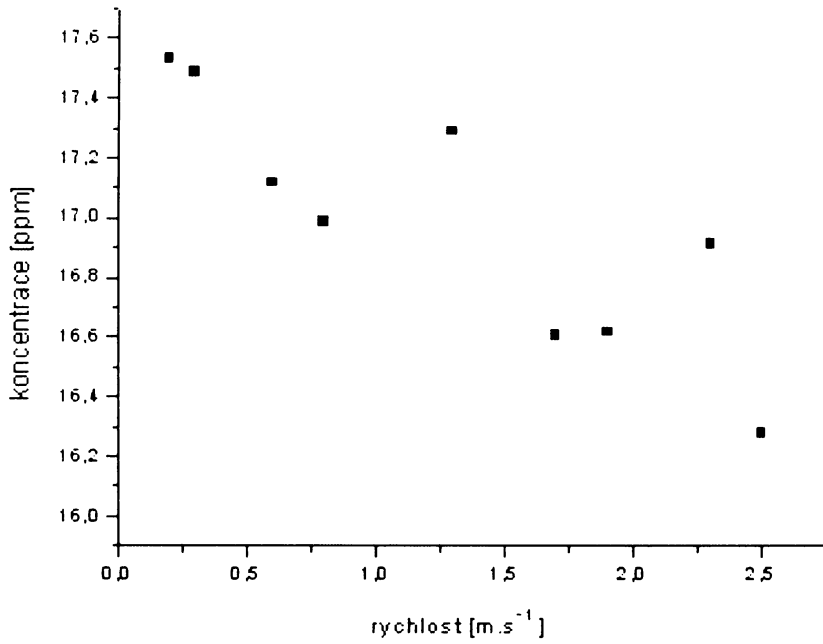
5.2.3 Grafy závislosti koncentrace ozonu na různé rychlosti proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu.



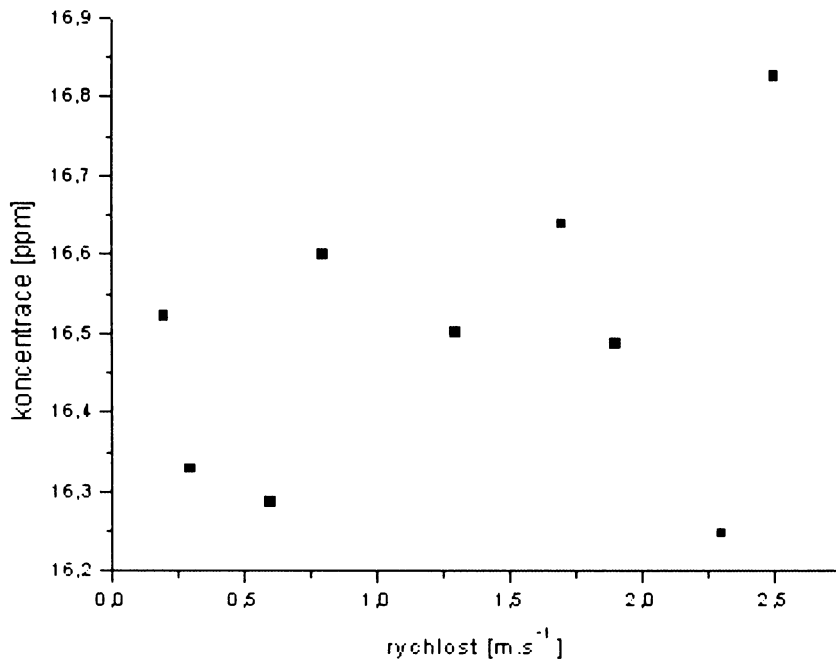
Graf 16 Závislost koncentrace ozonu v levém horním bodu (LH) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu



Graf 17 Závislost koncentrace ozonu v levém dolním bodu (LD) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu



Graf 18 Závislost koncentrace ozonu v pravém horním bodu (PH) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu



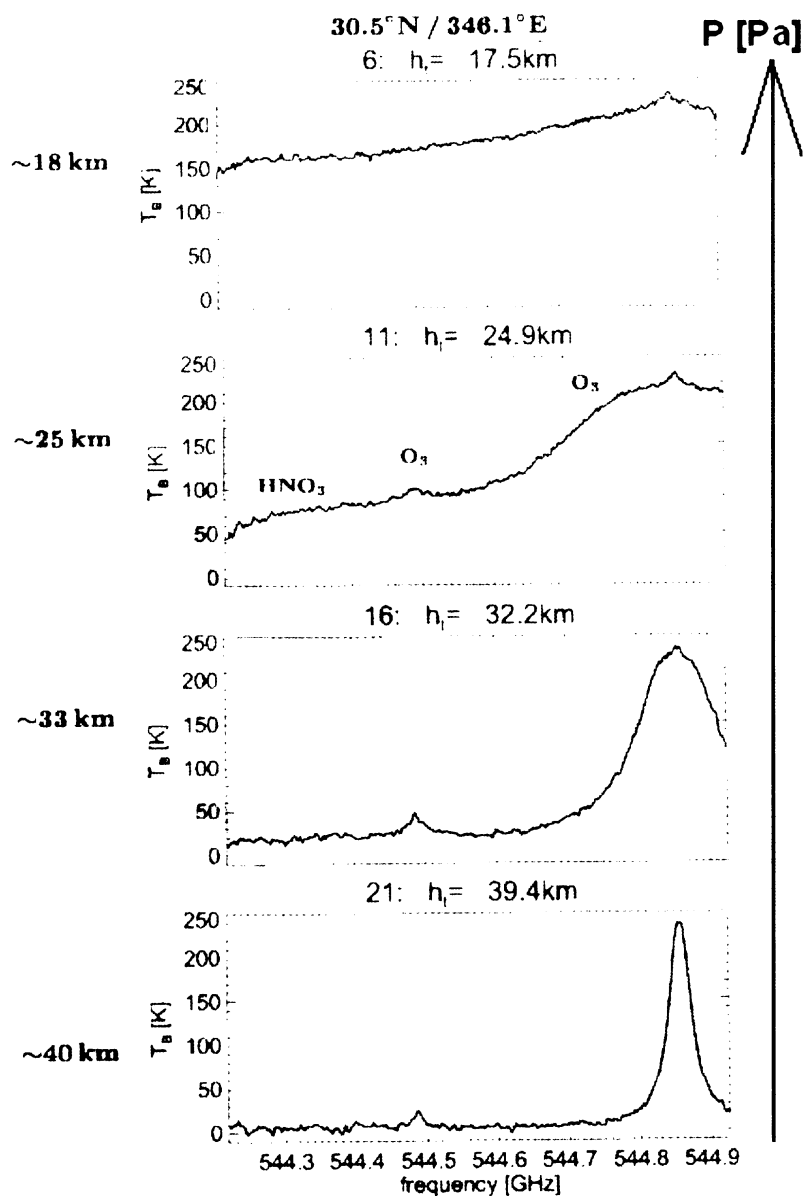
Graf 19 Závislost koncentrace ozonu v pravém dolním bodu (PD) modelu ulice na rychlosti proudění vzduchu

6 Diskuze a Závěr

Sledujeme-li závislost frekvence infračerveného záření na zeslabení jeho intenzity při průchodu látkou, obdržíme tzv. absorpční spektrum, v němž můžeme pozorovat řady linií seřazených do pásů (Grafy 1 – 6). Absorpční spektrum je pro každou látku vysoce specifické. Neexistují dvě chemické látky mající totožné spektrum („oblast otisku prstu“), to je patrné např. srovnáním absorpčního spektra ozonu (Graf 3) se spektrem ethanolu (Graf 6).

Veškerá koncentrační měření byla provedena v devíti mikronové (9 μm) spektrální linii CO_2 laseru (9P14 a 9R30) z toho důvodu, že obě sledované spécie (ozon, ethanol) podléhají v této oblasti při absorpci IČ záření vibračně – rotačním přechodům. U ozonu se konkrétně jedná o přechody ν_1 a ν_3 v podobě symetrických a asymetrických vibrací (Obr. 8, Graf 2), u molekuly ethanolu zas o pnutí mezi atomem uhlíku C a atomem kyslíku O (CO stretch) (Obr. 9, Graf 5). Na grafu 2 je dobře patrné, v jakých oblastech dochází k rotačně – vibračním přechodům molekuly O_3 , modré čáry vyznačují linie CO_2 laseru, na které lze přeladit a provádět měření (v grafu nejsou vyznačeny všechny linie CO_2 laseru). Červeně je pak zvýrazněna 9P14 linie CO_2 laseru ($1052,1956 \text{ cm}^{-1}$), na které probíhalo koncentrační měření. Graf 3 a 6 nám ukazují detailnější výřez infračerveného spektra. Co se týče IČ spektra ethanolu, jeho absorpční pás je mnohem hustší než ozonu (srovnej Graf 6 a 3). Ozon i ethanol absorbují ve střední části IČ záření (MIR, $2,5 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$).

Absorpční linie mají vždy tvar tzv. „píku“, což vyplývá, jak již bylo řečeno v kap. 3.3.1, z Heisenbergovy relace neurčitosti, Linie ve spektru jsou však ještě dodatečně rozšířeny zejména Dopplerovým jevem. Při měření IČ spekter laser diodovou a FTIR spektrometrií byla demonstrována další možnost, při které dochází k rozšíření absorpčních linií. Jedná se o tlakové rozšíření, při kterém určují šířku spektrální čáry vzájemné srážky velkého počtu částic v jednotce objemu. Graf 1 ukazuje vcelku názorné rozšíření absorpčních linií ozonu s rostoucím tlakem. Tlaky se pohybovaly v rozmezí $5 \cdot 10^{-4} - 0,1 \text{ MPa}$. V případě tlakového měření ethanolu (Graf 4) byly tlaky v rozpětí $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$. Jako srovnání slouží Obr. 26, kde je dobře vidět rozšiřovací mechanismus absorpčních linií ozonu (i když v mikrovlnné oblasti) v závislosti na výšce a tudíž i na tlaku.



Obr. 26 Rozšíření absorpčních linií ozonu v závislosti na výšce a tlaku. Měřeno submilimetrovým radiometrem (SMR) z paluby satelitu ODIN (Urban et al., 2004)

Při měření optoakustickou spektrometrií s CO_2 laserem jako zdrojem záření je pro získání plnohodnotných výsledků důležité optimální nastavení měřící aparatury a její bezpodmínečná stabilita během celého měření. Časová závislost signálů z optoakustické kyvety a intenzity excitačního záření by měla být v případě správného nastavení měřící aparatury konstantní. Příčinou časové nestability je zejména nestálost vlnové délky excitačního záření, která může být způsobena např. nedostatečným chlazením CO_2 laseru, neboť při teplotních výkyvech zařízení dochází k odladování požadované linie. Při měření je tedy nutné kontrolovat nastavení emisní linie analyzátozem spektra. Mezi další příčiny časové nestability lze např. uvést adsorpční a desorpční procesy na stěnách přívodních trubiček a kyvety, turbulence způsobené volbou nevhodného průtoku, atd. Intenzita excitačního záření by měla být co

největší, avšak jen do té míry, aby nedocházelo k saturaci absorpčního přechodu a zahlcení detektoru. Není vhodné využívat k měření linie nacházející se na okrajových částech jednotlivých spektrálních větví, neboť vykazují značnou nestabilitu.

V experimentální části (kap. 4.2) se počítaly absorpční koeficienty ethanolu z dat vzešlých z měření. Hodnota absorp. koeficientu ethanolu na 9R30 linii CO₂ laseru je rovna $0,68 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (\pm 2,37 \cdot 10^{-8})$, na linii 9P14 = $063231 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} (\pm 4,364 \cdot 10^{-8})$. Tyto hodnoty zahrnují nepřesnost, jež je dána použitým dávkovacím zařízením a chybou změřeného signálu vzorku a pozadí.

Byly rovněž stanoveny meze detekce pro ethanol a ozon. Pro ethanol byla mez detekce stanovena na linii 9R30 (0,1 ppm) a 9P14 (1,768 ppm), pro ozon na 9P14 (0,01 ppm). Moeckli (1997) uvádí detekční limity pro metodu CO₂ laserové spektroskopie s optoakustickou detekcí pro ethanol 17 ppbV a pro ozon 13 ppbV. Záleží na kvalitě a preciznosti experimentálního uspořádání, které je ovlivněno mnoha faktory jako např. citlivost mikrofonu, délka absorpční kvyety atd.

Při experimentálním měření v aerodynamickém tunelu v Novém Kníně se využil model města Hannoveru, který byl postaven v rámci širšího projektu (blíže viz Schatzmann et al., 2003), kterému předcházelo reálné měření atmosférických polutantů v Hannoveru. Jako modelová ulice se vybrala Podbielski Strasse, která je ve skutečnosti velmi silně dopravně zatížená. Model (1:200) byl velmi pečlivě postaven, jsou zde instalovány geometrické detaily jako arkýře, balkony, detaily střech či stromy.

Při měření bylo využito liniového zdroje znečištění, vyústěného ve čtyřech bodech (viz Obr. 24), kterými se do modelu ulice vpouštěl ethanol a ozon při devíti různých rychlostech proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu (viz Tab. 1). Naší hypotézou bylo, že změřená koncentrace by se při zvyšování rychlosti proudění měla za stacionárních podmínek v místě měření snižovat.

Body označené jako LH (levý horní) a LD (levý dolní) se nacházely na závětrné straně ulice a body PH (pravý horní) a PD (pravý dolní) na straně návětrné. Rychlost proudění vzduchu byla nastavena v rozmezí $0,2 - 2,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Grafy 12 – 19 jsou výsledkem měření koncentrací ethanolu (Grafy 12 – 15) a ozonu (Grafy 16 – 19) v závislosti na rychlosti proudění vzduchu v tunelu. Z Grafů 13 (LD) a 14 (PH) u ethanolu je docela dobře vidět pokles koncentrací s rostoucí rychlostí proudění. U grafu 12 (LH) je ze začátku silný pokles, pak je průběh přibližně konstantní a ke konci (až na jednu hodnotu) dochází opět k poklesu. U grafu 15 (PD) je ze začátku pokles dobře patrný ale od rychlosti proudění kolem $1,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ dochází k nekontrolovatelnému zvýšení koncentrací. U ozonu je pokles koncentrací s rychlostí u grafů 16 (LH), 17 (LD) a 18 (PH) také dobře (vyjma pár rozptýlených hodnot) prokazatelný. Jiná situace nastává u grafu 19 (PD) kdy je koncentrace na rychlosti těžko prokazatelná.

Souhrnem lze říci, že kromě pravého dolního bodu (Graf 15 a 19) je dobře patrná závislost koncentrací ethanolu a ozonu na rychlosti proudění vzduchu v aerodynamickém tunelu. Pravý dolní bod se nachází na návětrné straně ulice, což ale vzhledem k dobré

závislosti v pravém horním bodu není vysvětlením, proč se tento bod tolik liší od ostatních. Vysvětlením by mohla především být nestacionárnost proudění (narozdíl od ostatních bodů) vzduchu v blízkosti bodu měření. Stacionárními a nestacionárními podmínky modelu města a aerodynamického tunelu obecně se však tato diplomová práce nezabývala. Má spíše ukázat praktickou aplikaci CO₂ laser optoakustické spektroskopie při měření plynných polutantů v aerodynamickém tunelu.

Je třeba podotknout, že simulace reálných podmínek v tunelu je nesmírně komplikovaná záležitost, která s sebou nese především složité procesy při modelování mezní vrstvy atmosféry.

Závěrem lze říci, že v rámci mé diplomové práce byly splněny tyto cíle:

- Byla provedena rešerše a studium literatury na téma spektrometrické laserové analytiky, principy a použití CO₂ a diodového laseru, spektrometrické detekční techniky pro monitorování atmosférických polutantů, současný stav v oboru laserové optoakustické a laser-diodové spektrometrie, atmosférická chemie ozonu a NO_x, základy spektroskopie vysokého rozlišení.
- Zvládnutí experimentální techniky optoakustické detekce, transmisní detekce, CO₂ laseru, vyhodnocování signálu pomocí lock-in zesilovače, generace koncentrací pomocí permeačních standardů, generace koncentrací ozonu, snímání a kalibrace spekter laser diodovou a FTIR spektroskopii.
- Aplikace zvládnuté experimentální techniky optoakustické detekce při měření koncentrací a odhadu distribuce atmosférických škodlivin v modelu ulice města Hannoveru v aerodynamickém tunelu.

7 Použité symboly

a	úsek na ose y [Arb.U.]
c	koncentrace [ppm]
c _L	mez detekce [ppm]
e	Eulerovo číslo (e = 2, 718 281...)
E	energie [J]
f ₀	modulační frekvence [Hz]
F	průtoková rychlost nosného plynu [m ³ ·s ⁻¹]
H	energie částic plynu v jednotkovém objemu získaná absorpcí záření dané intenzity za 1s [J·s ⁻¹ ·cm ⁻³]
I	intenzita dopadajícího záření [W·cm ⁻²]
I ₀	vysílaná intenzita záření [W·cm ⁻²]
K	kalibrační konstanta [V·cm·W ⁻¹]
K	experimentálně určená kalibrační konstanta [Arb.U.·cm·atm·ppm ⁻¹] *
k	směrnice regresní přímky [Arb.U.·ppm ⁻¹]
l	délka absorpčního prostoru [cm]
M _i	molární hmotnost náplně i-té trubičky [g·mol ⁻¹]
p	tlak [Pa]
P	výkon excitačního záření [W]
s _A	směrodatná odchylka určení úseku na ose y [Arb.U.]
s _B	směrodatná odchylka signálu pozadí [Arb.U.]
s _k	směrodatná odchylka určení směrnice regresní přímky [Arb.U.·ppm ⁻¹]
S	optoakustický signál [V]
S _N	normovaný optoakustický signál [V·W ⁻¹]
S _u	užitečný normovaný OA signál [V·W ⁻¹]
t	čas [s]
T	perioda [s]
T	termodynamická teplota [K]
U	elektrické napětí [V]
v _{PERM,i}	úbytek hmotnosti náplně i-té trubičky za jednotku času [g·s ⁻¹]
V _M	molární objem nosného plynu při dané teplotě [m ³ ·mol ⁻¹]
α	absorptivita [cm ⁻¹]
α ₀	absorpční koeficient [cm ⁻¹ ·atm ⁻¹] *
α _{min}	minimálně detekovatelná absorptivita [cm ⁻¹ ·atm ⁻¹]
λ	vlnová délka záření [μm]
v	vlnočet záření [cm ⁻¹]
σ(λ)	absorpční průřez [cm ²]

- τ doba potřebná ke kolizní redistribuci molekulami absorbované energie [s]
h Planckova konstanta ($6,626^{-34}$ J.s)

Poznámka

(¹) V celé práci jsou používány jednotky soustavy SI. Jedinou výjimku tvoří jednotky absorpčního koeficientu [$\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$] a experimentálně určené kalibrační konstanty K [$\text{Arb.U}\cdot\text{cm}\cdot\text{atm}\cdot\text{ppm}^{-1}$]. V odborné (zvláště fyzikální) literatuře se tyto jednotky i dnes běžně používají.

8 Literatura

Andrews, D. L., 2001. Lasers in chemistry. Springer, London.

Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. Atmospheric Environment 34, 2063-2101.

Barrat, R. S., 1981. The preparation of standard gas mixtures. Analyst 106, 817-849.

Codnia, J., Azcarate, M. L., 2003. Absorption coefficients of O₃ at CO₂ laser wavelengths. Optics and Lasers in Engineering, 39, 619-627.

Čermáková, L., Němcová, I., 1987. Spektrometrické metody v analytické chemii, SPN, Praha.

Engst, P., Horák, M., 1989. Aplikace laserů, SNTL, Praha.

Feit, Z., Kostyk, D., Woods, R. J., Mak, P., 1991. Single-mode molecular beam epitafy grown PbEuSeTe/PbTe buried-heterostructure diode lasers for CO₂ high-resolution spectroscopy. Applied Physics Letters 58, 343-345.

Fiala, J., Záborský, D., 2003. Kompendium ochrany ovzduší, část 2: Chemické aspekty znečištěného ovzduší – troposférický ozon. Příloha časopisu Ochrana ovzduší, Praha.

Gondal, M. A., Mastromarino, J., 2000. Lidar system for remote environmental studies. Talanta 53, 147-154.

Gooijer, C., Mank, A. J. G., 1999. Laser spectroscopy in analytical chemistry: light on the next millenium. Analytica Chimica Acta 400, 281-295.

Holoubek, I., a kol., 2005. Troposférická chemie. Masarykova univerzita, Brno.

Hubert, M. H., 1981. Development of a laser photoacoustic trace gas analyzer. Ultra lasertech.

Imasaka, T., 1999. Diode lasers in analytical chemistry. Talanta 48, 305-320.

Jacobson, M., 2002. Atmospheric pollution. History, science and regulation. Cambridge University Press.

Kerr, E. L., Atwood, J. G., 1968. The Laser Illuminated Absorptivity Spectrophon: A Metod of Weak Absorptivity in Gases at Laser Wavelengths. Appl. Opt. 7, 915-921.

Klouda, P., 1996. Moderní analytické metody. Nakl. Pavel Klouda, Ostrava.

Kluczynski, P., Gustafsson, J., Lindberg, A. M., Axner, O., 2001. Wavelength modulation absorption spectrometry – an extensive scrutiny of the generation of signals. *Spectrochimica Acta Part B* 56, 1277-1354.

Kotrlý, S., Churáček, J., 1983. Analytická chemie II. Pardubice, VŠCHT.

Kreuzer, L. B., 1971. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 42, 2934-2943.

Long, G. L., Winefordner, J. D., 1983. Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical Chemistry*, VOL. 55, NO. 7, 712A-724A.

Lothian, G.F., 1963. Beer's Law and its Use in Analysis. *Analyst*, Vol. 88, 678-685.

Mantz, A. W., 1995. A review of spectroscopic applications of tunable semiconductor lasers. *Spectrochimica Acta Part A* 51, 2211-2236.

McCartney, E. J., 1983. Absorption and emission by Atmospheric Gases. Wiley, New York.

Meyer, P. L., Sigrist, M. W., 1988. Air-Pollution Monitoring with A Mobile CO₂-laser Photoacoustic System, PhD Thesis No.8651, ETH Zurich.

Moeckli, M., 1997. In-situ atmospheric trace gas monitoring by CO₂ laser photoacoustic spectroscopy. Swiss Federal Institute of Technology, ETH Zurich.

Moore, W. J. 1979. Fyzikální chemie. SNTL, Praha.

Němcová, I., Engst, P., Jelínek, I., Sejbal, J., Rychlovský, P., 1998. Spektrometrické analytické metody II. Karolinum, Praha.

Oki, Y., Kawada, N., Ogawa, T., Abe, Y., Maeda, M., 1997. Sensitive H₂ Detection Using a New Technique of Photoacoustic Raman Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36, 1172-1174.

Philbrick, C. R., 2002. Overview of Raman Lidar Techniques for Air Pollution Measurements in Lidar Remote Sensing for Industry and Environment Monitoring II. *SPIE Proceedings* Vol.4484, 136-150.

Platt, U., Perner, D., Patz, H., 1979. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ in the polluted troposphere by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research* 84D, 6329-6335.

Schatzmann, M., Jaňour, Z., Leitl, B., Bezpalcová, K., 2003. Street Scale Problem. International Workshop Proceeding of PHYS-MOD2003, 3-5 September, Prato, Italy.

Schilling, T., Lubken, F. J., Wienhold, F. G., Hoor, P., Fischer, H., 1999. TDLAS trace gas measurements within mountain wawve over northern Scandinavia during the POL-STAR campaign in early. *Geophys. Res. Lett.* 266, 303-306.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 1998. Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change. John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

Siebert, D. R., West, G. A., Barrett, J. J., 1980. Gaseous trace analysis using pulsed photoacoustic Raman spectroscopy. *Appl. Opt.* 19, 53-60.

Sigrist, M. W., 1995. Trace gas monitoring by laser-photoacoustic spectroscopy. *Infrared Phys. Technol.* Vol. 36. No. 1, 415-425.

Smolková, E., 1991. Analýza látek v plynném stavu. Praha, SNTL.

Sochor, V., 1990. Lasery a koherentní svazky, Academia, Praha.

Song, K., Jung, E. CH., 2003. Recent developments in modulation spectroscopy for trace gas detection using tunable diode lasers. *Appl. Spectrop. Rev.* Vol. 38, No. 4, 395-432.

Střížík, M., 1995. Infračervená spektroskopie s optoakustickou detekcí jako selektivní metoda monitorování znečištění ovzduší. PŘF UK, Praha.

Urban, at al., 2004. ODIN/SMR Observations of Statopheric Water Vapour and its Isotopes: Requirements on Spectroscopy. Proc. Int. Workshop on Critical Evaluation of mm-/submm-wave Spectroscopic Data for Atmos. Observ., 29-30 Jan, Mito, Japan.

Vansteenkiste, T. H., Faxvog, F. R., Roessler, D. M., 1981. Photoacoustic measurement of carbon monoxide using a semiconductor diode laser, *Applied Spectroscopy*, Vol. 35, No 2, 2137-2144.

Verges, J., Amiot, C., Bacis, R., Ross, A. J., 1995. Laser induced fluorescence and high resolution Fourier transform spectrometry. *Spectrochimica Acta*, Vol. 51A, No. 7, 1191-1215.

Vrbová, M., a kol., 1994. Lasery a moderní optika, Prometheus, Praha.

Werle, P. W., Mazzinghi, P., D'Amato, F., De Rosa, M., Maurer, K., Slemr, F., 2004. Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A 60, 1685-1705.

West, G. A., 1983. Photoacoustic spectroscopy. Rev. Sci. Instrum. 54, 797-817.

Zelinger, Z., Civiš, S., Jaňour, Z., 1999. Monitorování koncentrací od permeačního zdroje v kaňonu ulice pomocí laserové opto-akustické spektroskopie. Seminar „TOPICAL PROBLEMS OF FLUID MECHANICS '99“. Institute of Thermomechanics AS CR, Praha.

Zybin, A., Schnurer-Patschan, C., Niemax, K., 1995. Wavelength modulation diode laser atomic spectroscopy in modulated low-pressure helium plasmas for element-selective detection in gas chromatography. J. Anal. At. Spectrom. 10, 563-567.

Internetové zdroje

Internet 1: http://teaching.ust.hk/~chem244/lecture_notes/Optical_Spec_intro.pdf

