

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Aplikace infračervené spektroskopie v elektrotechnice

autor: Bc. Pavel Košťál
vedoucí práce: Ing. Pavel Prosr, Ph.D.

2012

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel KOŠŤÁL**
Osobní číslo: **E10N0031P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Aplikace infračervené spektroskopie v elektrotechnice**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Popište princip metody infračervené spektroskopie.
2. Zhodnoťte možnosti využití infračervené spektroskopie v elektrotechnice.
3. Proveďte vyhodnocení infračervených spekter pro aplikace z oboru elektrotechniky.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Griffiths P R, Haseth J A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd Edition, Wiley InterScience, 2007
2. Mentlík V., Pihera J., Polanský R., Prosr P., Trnka P. Diagnostika elektrických zařízení
3. Internetové informační zdroje ? databáze ScienceDirect, IEEE

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

Datum zadání diplomové práce: **17. října 2011**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2012**

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.

děkan



Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.

vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011

Anotace

Diplomová práce se zabývá analytickou metodou k identifikaci různých směsí a získávání informací o molekulární struktuře látky pomocí infračervené spektroskopie. V první části je popsána obecná teorie této metody, princip činnosti spektrometrů, metody měření a přípravy vzorků. Druhá část je věnována aplikacím infračervené spektroskopie v elektrotechnice v oblasti výroby a diagnostiky. Praktická část je zaměřena na měření dodaných vzorků touto metodou a vyhodnocení infračervených spekter.

Klíčová slova

Infračervená spektroskopie, spektrometr, infračervené spektrum, FT-IR, OMNIC

Abstract – Application of Infrared Spectroscopy in Electrical Engineering

This diploma thesis deals with analytical method to identify different compounds and to obtain information about molecular structure of substance with the help of infrared spectroscopy. The first part describes the general theory of this method, the operation principle of spectrometers, measurement methods and sample preparation. The second part is devoted to applications of infrared spectroscopy in electrical engineering in the field of production and diagnostics. The practical part is focused on measurements of supplied samples by this method and evaluation of infrared spectra.

Key Words

Infrared spectroscopy, spectrometer, infrared spectrum, FT-IR, OMNIC

Prohlášení

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

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne 11. 6. 2012

.....
Pavel Košťál

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval panu Ing. Pavlovi Prosovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky, které mi poskytl při zpracovávání této diplomové práce. Dále děkuji celému pedagogickému sboru Fakulty elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni za získání všech odborných znalostí během mého studia a v neposlední řadě mé rodině, která mě podporovala a umožnila mi studovat na této škole.

Obsah

| | |
|--|-----------|
| OBSAH | 7 |
| SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK | 8 |
| ÚVOD | 9 |
| 1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE | 10 |
| 1.1 TEORIE K INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPII..... | 10 |
| 1.2 TEORIE MOLEKULOVÝCH VIBRACÍ..... | 14 |
| 1.3 INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRY..... | 17 |
| <i>Disperzní spektrometry</i> | 17 |
| <i>FT-IR spektrometry</i> | 18 |
| 1.4 ZDROJE ZÁŘENÍ A DETEKTORY FT-IR SPEKTROMETRŮ..... | 20 |
| <i>Zdroje záření</i> | 20 |
| <i>Detektory</i> | 21 |
| 1.5 TECHNIKY MĚŘENÍ..... | 21 |
| <i>Transmisní technika</i> | 22 |
| <i>Technika zeslabeného úplného odrazu</i> | 23 |
| 1.6 PŘÍPRAVA VZORKŮ..... | 25 |
| <i>Kapalné vzorky</i> | 25 |
| <i>Pevné vzorky</i> | 26 |
| <i>Plynné vzorky</i> | 27 |
| 2 MOŽNOSTI VYUŽITÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE V ELEKTROTECHNICE 28 | 28 |
| 2.1 VSTUPNÍ KONTROLA MATERIÁLU V OBLASTI ŘÍZENÍ JAKOSTI..... | 28 |
| 2.2 ANALÝZA KAPALNÝCH VZORKŮ..... | 29 |
| <i>Obsah inhibitoru v transformátorovém oleji</i> | 29 |
| 2.3 ANALÝZA PEVNÝCH VZORKŮ..... | 30 |
| <i>Polymery</i> | 30 |
| <i>Polovodiče</i> | 32 |
| 2.4 ANALÝZA PLYNNÝCH VZORKŮ..... | 33 |
| <i>Rozkladové plyny kapalných a pevných izolantů</i> | 33 |
| <i>Fluorid sírový</i> | 34 |
| 3 APLIKACE INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE V ELEKTROTECHNICE | 35 |
| 3.1 MĚŘÍCÍ PRACOVNÍ MÍSTO..... | 35 |
| 3.2 SPEKTROSKOPICKÝ SOFTWARE..... | 36 |
| 3.3 ANALÝZA VZORKU V PEVNÉM STAVU..... | 37 |
| 3.4 ANALÝZA KAPALNÉHO VZORKU..... | 40 |
| <i>Technika ATR</i> | 40 |
| <i>Transmisní technika</i> | 42 |
| 3.5 ANALÝZA PLYNNÝCH PRODUKTŮ..... | 44 |
| ZÁVĚR | 48 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 49 |

Seznam symbolů a zkratek

| | |
|---------------|--|
| A |absorbance |
| c |rychlost světla ($3 \cdot 10^{10}$ cm·s ⁻¹) |
| d_p |hloubka vniku [μm] |
| E |energie záření [J] |
| h |Planckova konstanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s) |
| I |intenzita záření prošlé vzorkem [$W \cdot m^{-2}$] |
| I_0 |intenzita záření vycházejícího ze zdroje [$W \cdot m^{-2}$] |
| I_A |intenzita absorbovaného záření [$W \cdot m^{-2}$] |
| I_R |intenzita odraženého záření [$W \cdot m^{-2}$] |
| I_S |intenzita rozptýleného záření [$W \cdot m^{-2}$] |
| I_T |intenzita procházejícího záření [$W \cdot m^{-2}$] |
| l |délka kyvety respektive tloušťka vzorku [cm] |
| n |celé číslo (0, 1, 2,...) [-] |
| n_k |index lomu krystalu [-] |
| n_v |index lomu vzorku [-] |
| T |transmitance [%] |
| ν |frekvence [Hz] |
| $\bar{\nu}$ |vlnčet [cm^{-1}] |
| δ |dráhový rozdíl [cm] |
| ε |molární absorpční koeficient [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] |
| θ |úhel dopadu záření na rozhraní [°] |
| λ |vlnová délka [cm] |
| ρ |molární koncentrace [$mol \cdot l^{-1}$] |
| ATR |Attenuated Total Reflectance |
| DBPC |2,6-di-tercbutyl-p-cresol |
| DOA |dioktyladipád |
| DOP |di-2-ethylhexyl ftalát |
| DTBP |2,6-di-tercbutyl-p-fenol |
| DTGS |Deuterated Triglycine Sulfate |
| FT-IR |Fourier Transform Infrared |
| MCT |Mercury Cadmium Telurid |
| PEVA |polyethylen-vinylacetát |
| PP |polypropylen |
| PVC |polyvinylchlorid |
| XLPE |zesítný polyethylen |
| ZDP |Zero Path Difference |

Úvod

V současné době se v různých průmyslových odvětvích, nevyjímaje odvětví elektrotechniky, klade důraz na kvalitu, přesnost, spolehlivost a bezpečnost výrobků. Tím jsou zvyšovány i požadavky na parametry materiálů, které se pro jejich výrobu používají. Pro zajištění odpovídajících parametrů je nezbytné získávat informace o materiálu již na molekulární úrovni, tedy o jeho struktuře a složení. Jedním z diagnostických nástrojů, který nám tyto informace může poskytnout, je infračervená spektroskopie.

Předmětem této diplomové práce je popis základních vztahů a teorií, které se k této analytické metodě vztahují. Dále je zmíněný popis principu činnosti infračervených spektrometrů, pomocí nichž se získávají infračervená spektra vzorku, ať už se jedná o skupenství pevné, kapalně nebo plynné, na jejichž základě se provádí jeho analýza složení a struktury materiálu. Práce se také zabývá, jakým způsobem se vzorky připravují a jakými technikami jsou měřeny.

Infračervená spektroskopie má své uplatnění v oblasti chemie, farmacie, kriminalistiky aj. V případě využití této metody v elektrotechnice se jedná především o obor materiálového inženýrství v oblastech polymerních materiálů, polovodičů, hodnocení stavu izolačních kapalin, analyzování plynných produktů plynných a kapalných izolantů, které vznikají při jeho tepleném namáhání, a v neposlední řadě také v oblasti řízení jakosti. Tyto příklady jsou blíže popsány v této práci.

Závěrečná část je zaměřena na konkrétní aplikace infračervené spektroskopie v elektrotechnice - analýza pevného, kapalného a plynného vzorku, a na vyhodnocení jejich infračervených spekter. V případě pevného vzorku se jedná o možnost využití této metody v oblasti řízení jakosti jako vstupní kontrola materiálu do procesu výroby. Analýza kapalného vzorku je provedena na transformátorovém oleji pro hodnocení jeho životnosti na základě koncentrace inhibitoru a dále je provedena analýza plynných produktů kabelové izolace, pro zjištění uvolňovaných látek při jejím tepelném rozkladu.

1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda, která se používá v organické a anorganické chemii k identifikaci různých směsí a k získávání informací o molekulární struktuře látky. Je založena na interakci molekul s infračerveným (IČ) zářením, kdy dochází k absorpci tohoto záření. Tento jev můžeme zaznamenávat pomocí přístroje, který nazýváme spektrometr, na jehož výstupu je infračervené spektrum, na jehož základě získáváme informace o složení a struktuře látky [1].

Historie této metody sahá do 30. let 20. století a od té doby byla postupně zdokonalována, až do současné podoby rychlých infračervených spektrometrů s Fourierovou transformací (tzv. FT-IR spektrometrů), které pracují na principu interference světla, zatímco dřívější disperzní spektrometry pracovaly na principu rozkladu světla. Jedna z hlavních výhod FT-IR spektrometrů spočívá v možnosti analyzovat téměř všechny vzorky v závislosti na správném výběru techniky a přípravy vzorku, ať už se jedná o plyn, kapalinu nebo pevnou látku [1], [2].

Dříve než se budu zabývat touto metodou podrobněji, je nutné zmínit základní veličiny a principy, které se k infračervené spektroskopii vztahují.

1.1 Teorie k infračervené spektroskopii

Spektrum elektromagnetického záření je rozděleno do několika oblastí od gama záření po rádiové vlny. Infračervené záření se nachází mezi viditelným a mikrovlnným zářením a dále jej dělíme na blízkou, střední a vzdálenou oblast záření viz Obr. 1. Každá oblast elektromagnetického záření je charakterizována frekvencí ν , jenž vyjadřuje počet cyklů záření za jednu sekundu v jednotkách Hz. Dále je charakterizována vlnovou délkou λ , která vyjadřuje délku jednoho cyklu. Tato veličina je nejčastěji vyjadřována v jednotkách cm [2]. Obě tyto veličiny jsou ve vzájemném vztahu dle následující rovnice:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

kde ν je frekvence [Hz]

c je rychlost světla ($3 \cdot 10^{10}$ cm·s⁻¹)

λ je vlnová délka [cm]

Energie záření je definována tímto vztahem:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2)$$

kde E je energie záření [J]

h je Planckova konstanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s)

ν je frekvence [Hz]

c je rychlost světla ($3 \cdot 10^{10}$ cm·s⁻¹)

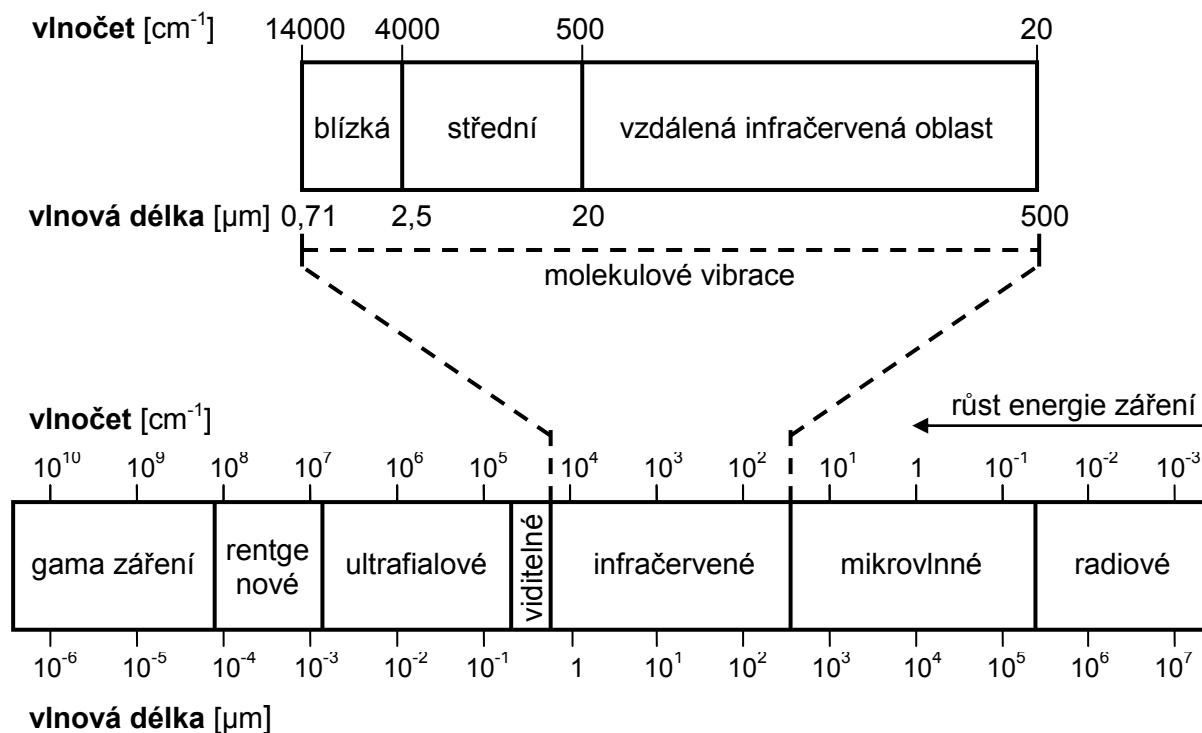
λ je vlnová délka [cm]

Z rovnice (2) vyplývá, že energie je přímo úměrná frekvenci záření a nepřímo úměrná vlnové délce. Elektromagnetické záření může být také charakterizováno jako počet cyklů záření na jednotku délky. Tuto veličinu označujeme $\bar{\nu}$ a nazýváme ji vlnčet [3]. V infračervené spektroskopii se nejčastěji setkáváme právě s touto veličinou, která je daná vztahem:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

kde $\bar{\nu}$ je vlnčet, vyjádřený v tzv. recipročných centimetrech [cm⁻¹]

λ je vlnová délka [cm]



Obr. 1: Spektrální oblasti elektromagnetického záření s rozšířením o infračervené oblasti [4]

Vlnočet je nepřímo úměrný vlnové délce a přímo úměrný frekvenci a energii záření. Jak je naznačeno na Obr. 1, se zvyšujícím se vlnočtem roste energie záření, pro kterou platí následující vztah:

$$E = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (4)$$

kde E je energie záření [J]

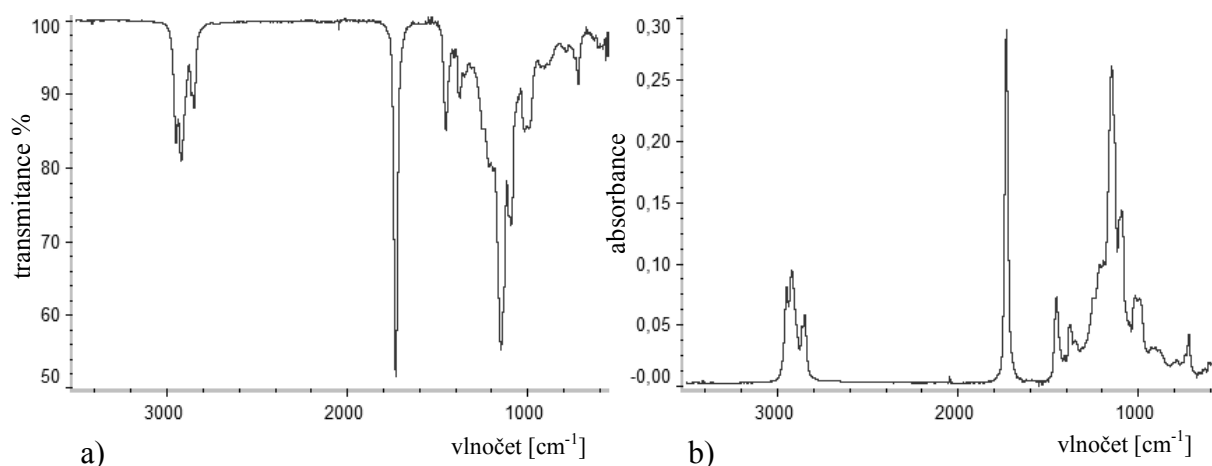
h je Planckova konstanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s)

c je rychlost světla ($3 \cdot 10^{10}$ cm·s⁻¹)

$\bar{\nu}$ je vlnočet [cm⁻¹]

Určité energie záření odpovídají elektronovému, translačnímu, rotačnímu a vibračnímu pohybu molekul, které jsou specifické pro její danou strukturu (bližší vysvětlení těchto pohybů bude vysvětleno v následující kapitole), přičemž energie infračerveného záření způsobuje především vibrační pohyb. Z tohoto důvodu se infračervená spektroskopie označuje také jako vibrační spektroskopie [4].

Absorbováním odpovídající energie (frekvence) infračerveného záření molekulou se vyvolá změna jejího vibračního pohybu vazby, kde jsou pak tyto informace jsou pak prezentovány ve formě infračervených spekter, kde osa x udává hodnotu vlnočtu nebo vlnové délky záření a osa y procentní transmitanci nebo jednotku absorbance. Na Obr. 2 a) je IČ spektrum transmitance, která nám udává propustnost a je vyjádřena jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem, k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje. Ve druhém případě viz Obr. 2 b) je IČ spektrum absorbance, kde vrcholy korelují s molekulární strukturou vzorku a zobrazují hodnotu vlnočtu, při kterém bylo vzorkem pohlceno dané množství záření [6].



Obr. 2: IČ spektrum transformátorového oleje MIDEL: a) transmitance; b) absorbance

Tyto dvě veličiny jsou v následujícím matematickém vztahu [3]:

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) = -\log_{10} T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

kde A je absorpance [-]

T je procentní transmitance [%]

I je intenzita záření prošlé vzorkem [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I_0 je intenzita záření vycházejícího ze zdroje [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

Ze vztahu (5) vyplývá, že pokud je vzorkem absorbováno 100 % záření, je transmitance nulová a naopak [2].

Absorpance také souvisí s tloušťkou, přes kterou prochází infračervené záření, a s koncentrací molekul vzorku [6]. Tuto závislost nám popisuje tzv. Lambert-Beerův zákon a je dán následujícím vztahem:

$$A = \varepsilon \cdot \rho \cdot l \quad (6)$$

kde A je absorpance [-]

ε je molární absorpční koeficient [$1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

ρ je molární koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

l je délka kyvety respektive tloušťka vzorku [cm]

Lambert-Beerův zákon nám vyjadřuje lineární závislost mezi absorpencí, výškou (intenzitou) absorpčního pásu a koncentrací absorbujících molekul. Lineární závislost platí pouze pro absorpenci, v případě transmitance je tato závislost logaritmická [4]. Absorpance se používá vždy při kvantitativní analýze vzorku, kdy chceme stanovit látkovou koncentraci, tedy množství zkoumané látky, které se posuzuje v závislosti na velikosti absorpance odpovídajícího spektrálního pásu. Zatímco transmitance se tradičně používá při kvalitativní analýze, kde se zaměřujeme pouze na výskyt spektrálních pásů charakteristických skupin a stanovujeme tak složení vzorku [1].

Jak již bylo zmíněno, infračervenou část elektromagnetického záření lze rozdělit na následující tři oblasti¹.

¹ uvedený rozsah vlnočtů jednotlivých oblastí se v různých literárních pramenech nepatrně liší. Uvedené hodnoty jsou převzaty z literatury [4].

Blízká infračervená oblast (near-IR) je vymezena mezi oblastí viditelného záření s vlnočtem 14000 cm^{-1} a střední oblasti infračerveného záření s vlnočtem 4000 cm^{-1} . Vzorky, které jsou analyzovány spektrometry pracující v této oblasti, vyžadují minimální nebo žádnou přípravu. Je možné rychle analyzovat velké množství vzorků bez jejich destrukce. Z tohoto důvodu se zvýšilo použití blízké infračervené spektroskopie např. při procesním řízení v oblasti kvality výroby [3].

V oblasti 4000 až 500 cm^{-1} se nachází střední infračervená oblast (mid-IR), která má největší význam pro identifikaci a určování chemické struktury. Dále ji lze rozdělit na oblast s absorpčními pásy od 4000 do 1300 cm^{-1} a na oblast tzv. otisku palce (1300 až 500 cm^{-1}) [4]. Zatímco první zmíněná oblast je vhodná pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.), v druhé oblasti jsou pásy, které nelze přidělit funkčním skupinám, ale jsou charakteristické pro molekulu jako celek. Tyto pásy lze analyzovat pomocí digitalizovaných spektrálních knihoven a pomocí nich identifikovat neznámou látku [5].

Rozsah vzdálené infračervené oblasti (far-IR) je od 500 do 20 cm^{-1} . Využívá se pro analýzu organických, anorganických a organometalických sloučenin obsahující atomy s hmotnostním číslem větším jak 19 např. pro identifikaci a rozdělení minerálů. Pro tuto oblast záření je zapotřebí speciálních optických materiálů a zdrojů. Poskytuje nám informace o uspořádání krystalové mřížky a její dynamiky [3], [4].

1.2 Teorie molekulových vibrací

Určitá vlnová délka (energie) záření koresponduje s molekulovými přechody či pohyby. Jak bylo zmíněno, může se jednat o elektronový pohyb, kdy elektrony přecházejí do jiných energetických hladin nebo se mění jejich spin. Jde o translační pohyb, kdy se celá molekula přesouvá na novou pozici, o rotační pohyb, kdy se molekula otáčí kolem svého těžiště. V posledním případě se jedná o pohyb vibrační, kdy se pohybují jednotlivé atomy v molekule vůči sobě, ale bez translačního pohybu, či rotace celé molekuly. Infračervené záření způsobuje především vibrační pohyb, zatím co translační či rotační pohyb je slabý a často je velmi obtížné ho měřit [4].

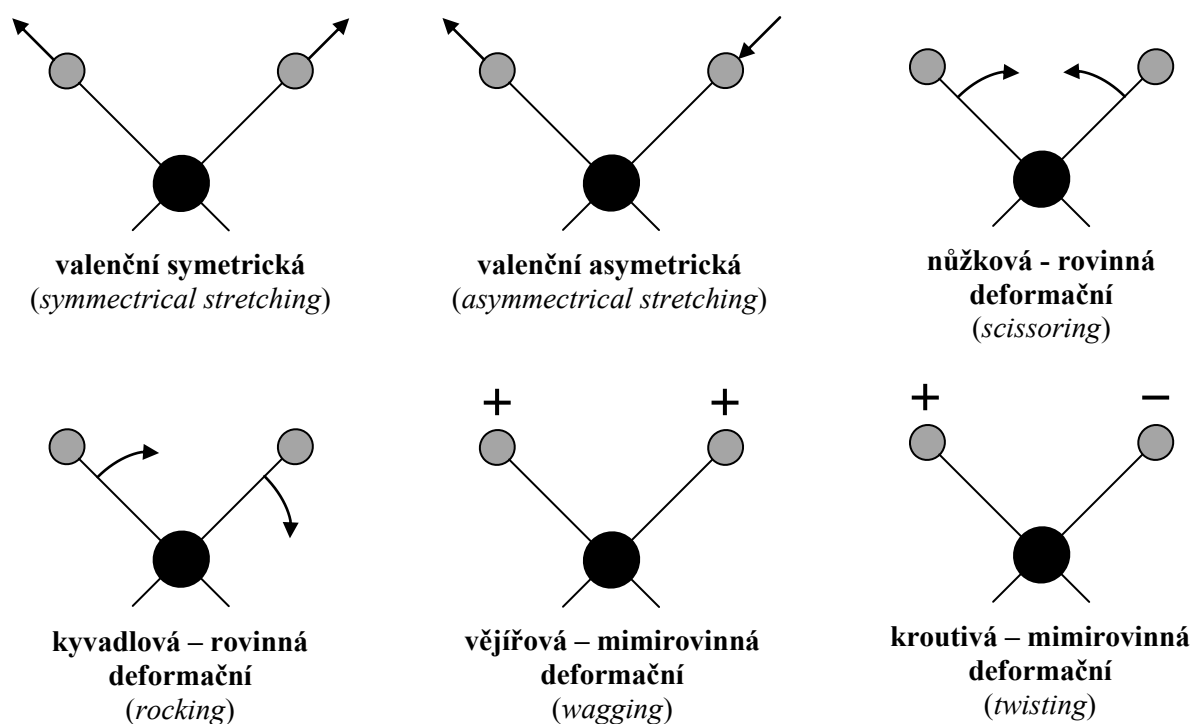
Každý atom má takzvaně tři stupně volnosti, které korespondují s pohyby podél tří os Kartézského souřadnicového systému, tedy osy x , y a z . Obecně platí, že každá polynomická molekula s počtem N -atomů má $3N$ stupňů volnosti, jenž mohou být přiřazeny translačnímu, rotačnímu a vibračnímu pohybu molekuly. Vysvětlit si to můžeme na příkladu uvedeném

v literatuře [9]. Vezměme v úvahu dvouatomovou molekulu. Ta má tři stupně translační volnosti, ale také může vykonávat pohyb rotační a to kolem dvou os, čímž jsou dány dva stupně rotační volnosti [4], [9]. Rotaci kolem osy procházející spojnicí atomů nebereme v potaz, protože v případě kdy rotuje molekula kolem této osy, nedochází k prostorové změně v systému. Tomuto typu molekuly, kdy jednotlivé atomy jsou v přímce, říkáme lineární molekula, viz Obr. 3 [2]. Z toho vyplývá, že lineární molekula má $3N-5$ vibračních stupňů volnosti a tomu odpovídajících $3N-5$ normálních vibrací které, připadají na natahování vazby mezi atomy [5]. Normální vibraci se rozumí to, že všechny atomy v molekule vibrují se stejnou frekvencí, ve stejné fázi (současně procházejí rovnovážnými polohami a dosahují maximálních výchylek), ale s různými amplitudami, přičemž těžiště soustavy atomů se nepohybuje [2]. V případě nelineárních molekul, např. H_2O , u kterých existují tři nezávislé rotace jako celku, je počet vibračních stupňů $3N-6$, tedy $3N-6$ normálních vibrací [10].



Obr. 3: Příklad lineární molekuly CO_2 a nelineární molekuly H_2O [1]

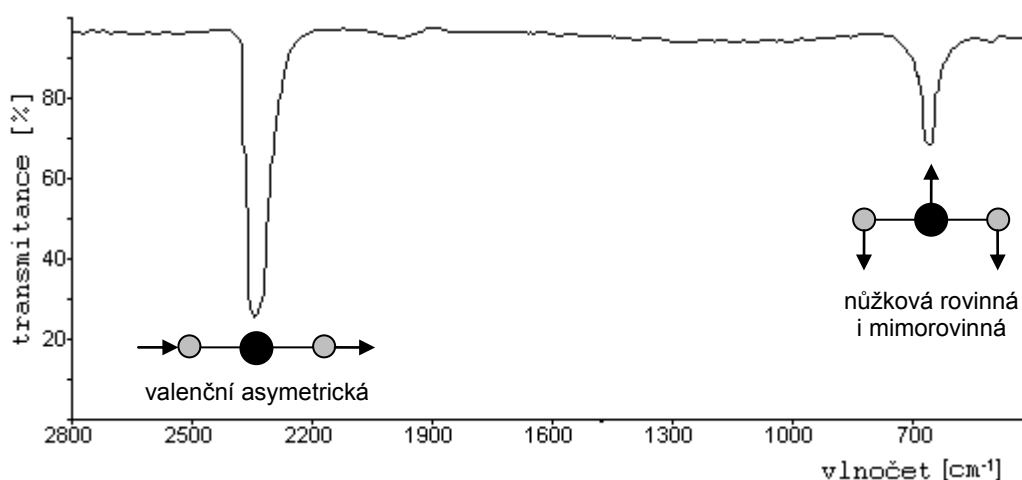
Vibrace se může projevat buď jako změna vazební délky, nebo jako změna vazebního úhlu. V prvním případě hovoříme o valenční vibraci, kterou dále dělíme na symetrickou a nesymetrickou. Ve druhém případě jde o deformační vibraci, kterou dělíme na rovinnou a mimorovinnou [1]. Jednotlivé typy vibrací jsou znázorněny na Obr. 4.



Obr. 4: Znázornění vibračních pohybů molekuly [2]

Stupně volnosti tedy určují maximální počet vibrací molekuly. Vibrace způsobují největší absorpci energie, jež se zobrazí jako spektrální absorpční pás v infračerveném spektru [4]. Tím, že každý vibrační pohyb je většinou doprovázen i jiným pohybem, vede tato kombinace pohybů ke vzniku celého pásu a ne pouze ke vzniku diskrétní linie ve spektru [2]. Na základě toho lze očekávat, že ve výsledném infračerveném spektru bude právě takový počet spektrálních pásů, jako je vibračních stupňů. Jenže pás se zobrazí tehdy, je-li odpovídající vibrace aktivní, a tou se stane, pokud způsobí změnu dipólového momentu molekuly [4]. Dalším důvodem nezobrazení předpokládaného počtu spektrálních pásů je možnost, že absorpci není možné detekovat z důvodu slabé vibrace nebo není v rozsahu pozorovaných vlností, či jsou pásy tak blízko sebe, že splynou do jednoho [11]. A naopak, ve spektru se mohou objevit dodatečné pásy, které jsou např. způsobeny vlivem přítomnosti vyšších harmonických frekvencí od základních absorpčních frekvencí tzv. overtonů. Tyto pásy však mají nižší intenzitu než spektrální pásy základní [2].

Například lineární molekula CO_2 má čtyři normální vibrace (valenční symetrickou i asymetrickou a nůžkovou rovinnou i mimorovinnou). Dle výše uvedené teorie lze tedy ve výsledném spektru očekávat čtyři spektrální pásy. Ve skutečnosti tomu tak není. Asymetrická valenční vibrace se projevuje silným pásem v oblasti vlností 2350 cm^{-1} . Nůžková rovinná i mimorovinná vibrace jsou ekvivalentní a tudíž se projeví ve spektru jako jeden pás na vlnosti 666 cm^{-1} (Obr. 5). Valenční symetrická vibrace se ve spektru také neprojeví, protože nezpůsobuje změnu dipólového momentu. Molekula CO_2 je tak typickým příkladem toho, že ne vždy výsledné infračervené spektrum obsahuje tolik pásů, kolik jsme teoreticky očekávali [11].



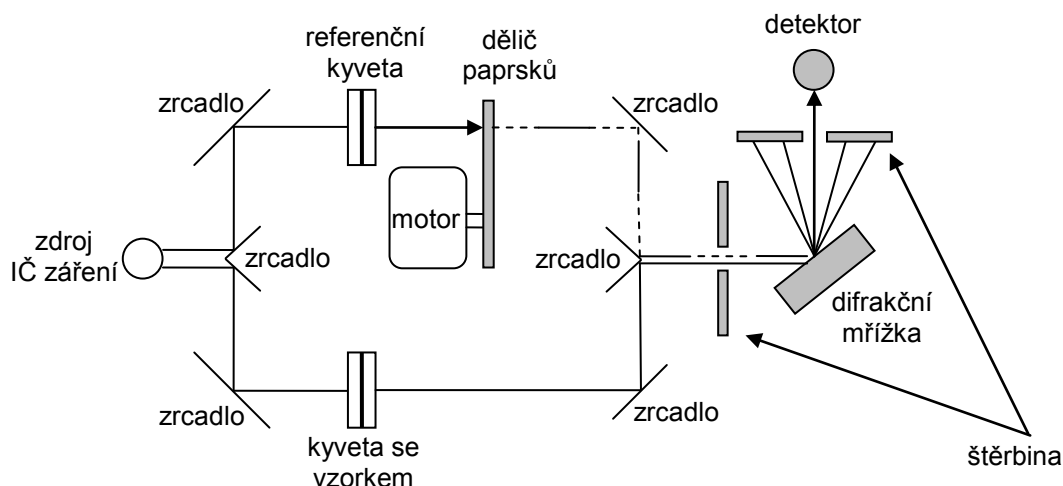
Obr. 5: Infračervené spektrum CO_2 s charakteristickými vibracemi [12]

1.3 Infračervené spektrometry

Zařízení, jimiž se měří absorpční spektra, se nazývají infračervené spektrometry nebo také spektrofotometry. Dělíme je na dvě hlavní skupiny, a to disperzní a nedisperzní [7]. Od 40. let 19. století se používaly disperzní spektrometry a teprve během posledních desetiletí je nahrazovaly spektrometry využívající odlišný způsob stanovení infračerveného spektra, a to především infračervené spektrometry s Fourierovou transformací tzv. FT-IR spektrometry [1].

Disperzní spektrometry

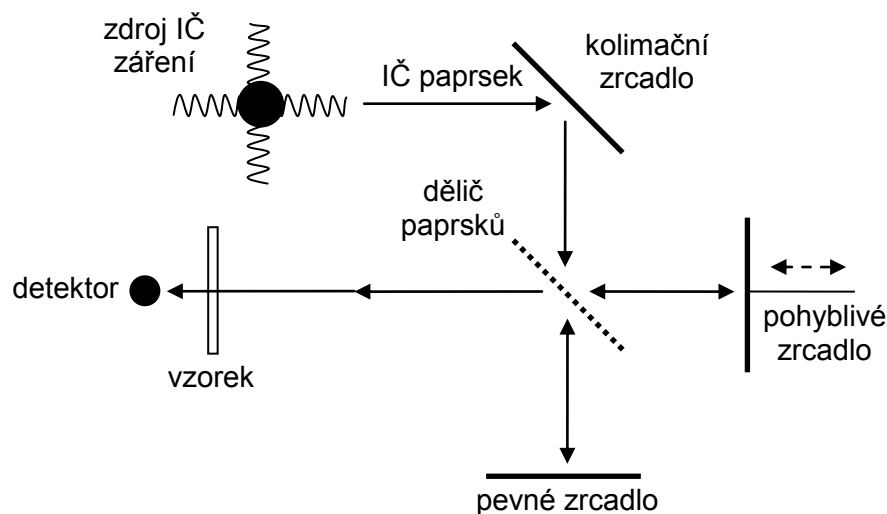
Základními prvky disperzního spektrometru jsou zdroj záření, monochromátor a detektor. Princip je takový, že infračervené záření je vyzařováno z odporového drátu navinutého na keramickém tělese [5] a pomocí zrcadel se rozdělí do dvou paralelních paprsků, viz Obr. 6. První paprsek prochází vzorkem umístěným v kyvetě a druhý je použit jako referenční. Tyto paprsky jdou do monochromátoru, jehož funkcí je rozklad (disperze) záření na spojité spektrum frekvencí infračerveného záření. Monochromátor se skládá z rychle se otáčejícího kotouče, přes který procházejí střídavě paprsky, dále přes kolimační zrcadla a vstupní štěrbinu na pomalu se otáčející difrakční mřížku. Vlastností této mřížky je schopnost rozkládat paprsek světla na vybrané vlnočty záření. Detektor poté snímá poměr intenzity referenčního záření a záření procházející vzorkem, na jehož základě se zjišťuje, jaké frekvence byly absorbované [7]. Detektorem pro disperzní spektroskopii může být například termočlánek, termistor, pyroelektrický detektor nebo tzv. Golayova cela (dopadající záření zahřívá plyn uvnitř cely, ten se vlivem teploty roztahuje, čímž se zvýší tlak, který se převádí na membránu a poté se pohyb membrány snímá elektricky nebo opticky) [17]. Všechny tyto detektory měří teplotní účinek vyvolaný infračerveným zářením [3].



Obr. 6: Principiální schéma disperzního spektrometru [7]

FT-IR spektrometry

Zatímco u disperzních spektrometrů se sledovala každá frekvence zvlášť, u FT-IR spektrometrů jsou všechny frekvence sledovány najednou, a tím se stává tato metoda výrazně rychlejší [2]. Základem každého FT-IR spektrometru je Michelsonův interferometr. Skládá se ze čtyř ramen. Na horním rameni je zdroj infračerveného záření [5] a kolimační zrcadlo, které zajišťuje, aby paprsky byly dále rovnoběžné. Na druhém rameni je pevné zrcadlo, zatímco na třetím rameni je zrcadlo pohyblivé, které se pohybuje ve směru, jak je naznačeno na Obr. 7. Na posledním rameni je již měřený vzorek a detektor. Hlavní částí interferometru je tzv. dělič paprsků [6]. Kolimovaný svazek záření dopadá pod úhlem 45° na dělič paprsků s padesáti procentní propustností, což způsobí rozdělení paprsku na dva. Jeden projde děličem na pevné zrcadlo a druhý je odražen na pohybuující se zrcadlo. Z tohoto důvodu může vzniknout dráhový rozdíl mezi paprsky v závislosti na poloze zrcadla. Jakmile se paprsky odrazí od těchto zrcadel, putují zpět na dělič paprsků, kde dochází k jejich opětovné rekombinaci [8].



Obr. 7: Schéma Michelsonova interferometru [6]

Jev, kdy dochází k rekombinaci, se nazývá interference záření, jenž znamená, že dochází ke skládání několika koherentních vlnění stejného druhu ve vlnění výsledné [2]. Rozlišujeme dva druhy interferencí v závislosti na poloze pohybuujícího se zrcadla. Pokud je vzdálenost pohybuujícího se zrcadla od děliče paprsků rovna vzdálenosti pevného zrcadla, je dráhový rozdíl paprsků nulový (ZPD – Zero Path Difference) a oba paprsky tak spolu interferují konstruktivně [9]. To platí také tehdy, je-li dráhový rozdíl celistvým násobkem vlnové délky procházejícího záření dle vztahu (7), jinými slovy pokud jsou ve fázi. V takovém případě dochází ke zvýšení intenzity záření [6]. Pro dráhový rozdíl rovný jedné polovině vlnové délky

FT-IR spektrometry mají tři hlavní výhody oproti disperzním. První z nich je multiplexová výhoda (Felgettova) [1]. V disperzním spektrometru jsou vlnové délky záření skrz celé spektrum měřeny postupně, zatímco FT-IR spektrometry umožňují měření celého spektra vlnových délek již při jedné periodě pohybu zrcadla. Z toho vyplývá, že FT-IR spektrometry jsou značně rychlejší než disperzní. Čas potřebný k pohybu zrcadla jednoho skenovacího cyklu se pohybuje v rozmezí 0,01 až 1 sekunda, v závislosti na spektrálním rozlišení spektrometru a odezvě detektoru [14]. Druhou je výhoda světelnosti (Jacquinotova). Tím že FT-IR spektrometry neobsahují štěrby, ale pouze kruhové otvory, prochází skrz vzorek a dopadá na detektor svazek o intenzitě, která je až stokrát vyšší než v případě disperzních spektrometrů [13], [1]. To přispívá ke zvýšení citlivosti zařízení. Třetí hlavní výhodou je jednoduchá kalibrace (výhoda Connesové), kdy pro výpočet spektra stačí znát rozdíl optických drah v obou ramenech [2], ke kterému se používá laser pro kontrolu polohy zrcadla, jak bylo zmíněno výše [14]. Laser má známou vlnovou délkou, která je velmi stabilní, a tak není třeba žádné kalibrace [16]. Další výhodou je také jeho konstrukce. Pohyblivé zrcadlo je jedinou trvale se pohybující částí FT-IR spektrometru, a tak je malá možnost mechanické poruchy [15].

1.4 Zdroje záření a detektory FT-IR spektrometrů

Zdroje záření

Jako zdroj záření se v FT-IR spektrometrech používají detektory chlazené vzduchem nebo chlazené vodou [6]. Jedním ze zdrojů ve střední oblasti infračerveného záření je takzvaný Globar. Je to odporově zahříváná tyčinka karbidu křemíku, jehož pracovní teplota se pohybuje okolo 1300 K (1027 °C) a kvůli ochraně elektrických kontaktů proti přehřátí je chlazen vodou. Jsou ale i jiné zdroje, které nepotřebují vodní chlazení, ty však pracují s nižší teplotou a mají nižší vyzařovací schopnost. Příkladem může být cívka navinutá z odporového materiálu nichromu, slitiny niklu a chromu. Dalším možným zdrojem je tzv. Nernstova tyčinka, která se dnes už moc nevyužívá. Ta pracuje s teplotou o stovky °C vyšší než Globar, ale její vyzařovací schopnost je nad vlnočty 2000 cm^{-1} nízká. Pokud tedy analyzujeme vzorek do vlnočtu 2000 cm^{-1} je Nernstova tyčinka lepší než Globar [9].

Detektory

Infračervené detektory můžeme rozdělit na dvě skupiny: teplotní detektory a kvantové detektory. Teplotní detektory pracují na snímání změny teploty absorbujícího materiálu, a to pomocí termočlánu, bolometru, termistoru nebo pneumatického detektoru (Golayova cela). Tyto druhy teplotních detektorů se využívali dříve, protože odezvy jsou v řádech jednotek milisekund, což je příliš dlouho pro vysoké frekvence, které generují dnešní FT-IR spektrometry. Dnes se využívají pyroelektrické detektory pro střední oblast infračerveného záření, které jsou rychlé s přijatelnou citlivostí. Hlavním představitelem je DTGS (deuteriumtriglycin sulfát) detektor [9]. Ten převádí tepelnou energii na elektrický signál v závislosti na změně kapacity detektoru. Tato změna je následně měřena jako změna napětí [18]. Výhodou jsou nízké pořizovací náklady, pracovní teplota blízká pokojové a relativně stálá citlivost skrz spektrální rozsah. Tento typ detektoru dokáže reagovat na frekvenci až několik tisíc Hz, a tak čas potřebný ke skenování jednoho spektra o rozlišení 4 cm^{-1} trvá v řádu jednotek sekundy [13].

Druhou skupinou jsou kvantové detektory. Mezi nejpoužívanější detektor pro střední infračervenou oblast patří MCT detektor (mercury cadmium telurid), což je směs teluridu rtuti (HgTe) a teluridu kadmia (CdTe) [9]. Principem je excitace elektrického náboje (elektronu) pomocí dopadajícího infračerveného záření. Počet excitovaných elektronů a tedy velikost vstupního signálu je úměrná intenzitě záření [18]. MCT detektory mají vyšší citlivost a jsou přibližně čtyřikrát rychlejší než DTGS [6]. Čas potřebný ke skenování jednoho spektra je pouhých 0,01 sekundy [13]. Naproti tomu však musí být chlazen na nižší provozní teplotu pomocí tekutého dusíku [1]. Další nevýhodou je pak jeho spektrální pracovní rozsah, kdy fotony o nízké energii nejsou schopny přesunout vázané elektrony do volného stavu. U MCT detektoru se pohybuje mezní vlnověť okolo 600 cm^{-1} [13]. Nevýhodou je vyšší cena v řádech tisíců dolarů oproti DTGS detektorům [6].

1.5 Techniky měření

Existuje několik možných technik jak získat infračervené spektrum analyzovaného vzorku. Při interakci se vzorkem se dopadající záření ze zdroje o intenzitě I_0 částečně může na optickém rozhraní odrazit (I_R), může být rozptýleno (I_S), absorbováno vzorkem (I_A) a zbývající část procházet vzorkem dál (I_T), viz Obr. 9. Platí zde zákon o zachování energie [13] dle následujícího vztahu:

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T \quad (8)$$

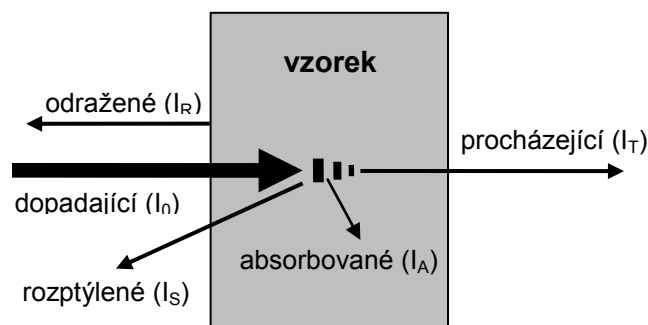
kde I_0 je celková intenzita dopadajícího záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I_R je intenzita odraženého záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I_S je intenzita rozptýleného záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I_A je intenzita absorbovaného záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I_T je intenzita procházejícího záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]



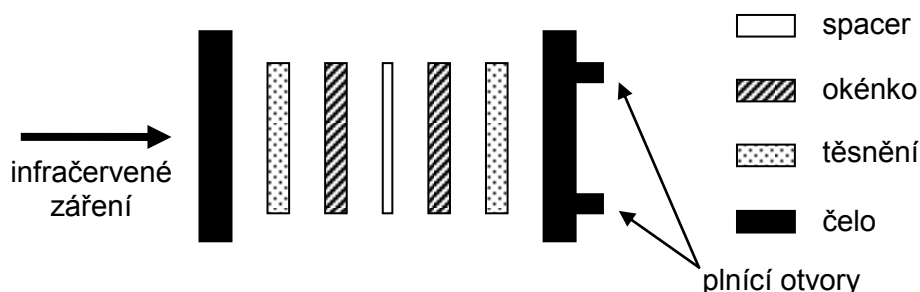
Obr. 9: Složky intenzit záření při interakci se vzorkem [13]

Složky I_0 , I_R , I_S a I_T se mohou jednoduše změřit pomocí detektorů umístěných na odpovídajících místech, zatímco z pohledu infračervené spektroskopie nás zajímá složka I_A , kde jednotlivé absorpce vlnových délek odpovídají vibračním stavům molekul vzorku, na jejichž základě se stanovuje jeho složení. Tuto složku však není možné měřit přímo, a lze ji získat pouze vyjádřením dle vztahu (8). V komerčních spektrometrech je použit pouze jeden detektor pro měření intenzity I_0 a jedné hodnoty z I_R , I_S a I_T . Proto se snažíme vhodnou přípravou vzorků zbylé intenzity složek, které nedetekujeme, potlačit k nule [13].

Transmisní technika

Pomocí transmisní techniky lze analyzovat pevné, kapalné i plynné vzorky. Hlavním prvkem je kyveta viz Obr. 10, v níž se mezi okénky nachází měřený vzorek, přes který prochází infračervené záření [6]. Důležitým parametrem je vzdálenost mezi těmito okénky, kterou vymezuje v případě kapalných vzorků tzv. spacer vyroben z polytetrafluor-ethylenu (teflonu) [1], protože je absorbance, jak popisuje Lambert-Beerův zákon (6), závislá na vzdálenosti, kterou projde paprsek vzorkem a koncentrací. Pokud by byl součin vzdálenosti mezi okny kyvety a koncentrací malý, vzorek by neabsorboval dostatečné množství záření a jednotlivé absorpční pásy by nemusely být detekovány. Naopak pokud by tento součin byl příliš velký, vrcholy absorpčních pásů by byly deformovány. Abychom

se vyhnuli těmto zkreslení, měla by se volit vzdálenost respektive koncentrace tak, že hodnota vrcholů absorpčních pásů by neměla převyšovat absorbance hodnotu dva nebo by transmitance měla být vyšší než 10 % [6].



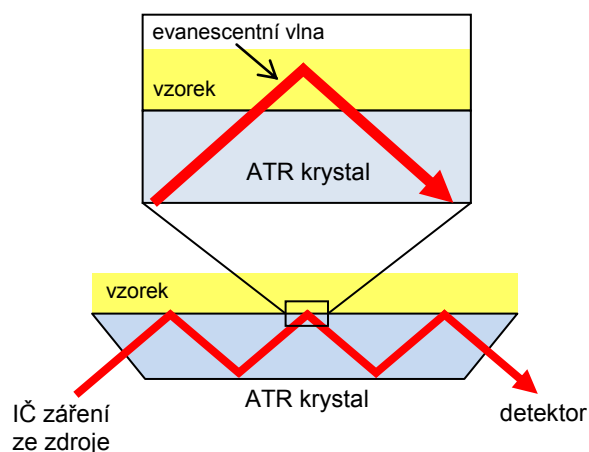
Obr. 10: Vnitřní uspořádání kyvety pro kapalné vzorky [1]

Další důležitou částí kyvety jsou již zmíněná okénka, která by měla být prostupná pro široký rozsah vlnočtů infračerveného záření. Neměla by ho tedy v tomto rozsahu absorbovat a neměla by reagovat nebo být rozpouštěna analyzovaným vzorkem [1]. Naopak by měla být co nejčistší a bez mechanického poškození, aby nedocházelo k rozptylu procházejícího záření, a tím ke snížení přesnosti měření [13]. Je proto nutné volit vhodný materiál okénka v závislosti na vzorku, protože žádný nesplňuje přesně tyto podmínky. Mezi běžně používané materiály patří chlorid sodný (NaCl) a bromid draselný (KBr). Jejich výhodou je cena, zatímco jejich hlavní nevýhoda je, že jsou rozpustné ve vodě a absorbují vlhkost, která se projeví ve výsledném spektru [1].

Technika zeslabeného úplného odrazu

Technika zeslabeného úplného odrazu nebo též reflektance (ATR – Attenuated Total Reflectance), patří mezi odrazové techniky, jež je historicky mladší než transmisní. Je jednou z nejpoužívanějších technik v infračervené spektroskopii z důvodu rychlosti měření, která je dána malou nebo žádnou přípravou vzorků, a lze tak dosáhnout jednoznačných výsledků i bez větších zkušeností. Další výhodou je také možnost analyzovat některé vzorky, aniž by došlo k jejich destrukci [8], [9]. Mezi odrazové techniky dále patří difúzní reflektance, která se využívá při analýze práškových vzorků, a zrcadlová (spekulární) reflektance pro analýzu vzorků umístěných nebo nanesených na tenké reflexní ploše, kde se měří změna intenzity odraženého záření [2]. Tyto dvě techniky zde nebudou dále rozvedeny, protože analýza vzorků, které se věnuje závěrečná část této práce, byla prováděna metodou ATR.

ATR technika je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu paprsku na rozhraní opticky řidšího prostředí (vzorku) a vnitřního odrazového prvku, nazývaného také krystal, o vysokém indexu lomu [5], [9]. Paprsek vstupuje do krystalu tak, aby úhel dopadu na rozhraní krystal-vzorek byl vyšší než úhel kritický (v opačném případě by nedocházelo k úplnému vnitřnímu odrazu) [1]. Odrazem dochází ke vniku záření do vzorku, ve formě evanescentní vlny viz Obr. 11.



Obr. 11: Podstata techniky zeslabeného úplného odrazu ATR [5]

V případě, že bude vzorkem absorbována některá z frekvencí záření, bude tato frekvence v úplném odrazu zeslabena, zatímco ostatní budou odraženy bez zeslabení [8]. Vzdálenost od povrchu, po kterou evanescentní vlna účinně interaguje s opticky řidším prostředím (vzorkem), nazýváme hloubka penetrace neboli hloubka vniku [9] a je vyjádřena tímto vztahem:

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_k \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_v}{n_k}\right)^2}} \quad (9)$$

kde d_p je hloubka vniku [μm]

λ je vlnová délka záření [μm]

θ je úhel dopadu záření na rozhraní [$^\circ$]

n_v je index lomu vzorku [-]

n_k je index lomu krystalu [-]

Ze vztahu (9) je patrné, že s rostoucí vlnovou délkou (s klesajícím vlnočtem) se zvyšuje hloubka vniku. Z toho plyne, že relativní intenzity pásů ve spektru se snižují s rostoucím vlnočtem záření. Tento jev je však možné matematicky kompenzovat pomocí softwaru [5].

Hlavním prvkem této měřicí techniky je krystal. Mezi běžně nepoužívanější patří selenid zinečnatý (ZnSe) a germanium (Ge). Přehled dalších používaných krystalů spolu s jejich indexy lomu a kritickými úhly jsou uvedeny v Tab. 1. Index lomu většiny organických sloučenin se pohybuje okolo 1,5. Z tohoto důvodu jsou hodnoty kritického úhlu v tabulce vztaženy pro tento index lomu [9].

Tab. 1: Používané materiály pro krystaly a jejich indexy lomu n_k pro střední infračervenou oblast s kritickými úhly pro $n_v = 1,5$ [9]

| Materiál | index lomu n_k [-] | kritický úhel θ [°] |
|---|----------------------|----------------------------|
| chlorid stříbrný (AgCl) | 1,90 | 49 |
| KRS-5 (směsný krystal joditu a bromidu thallnatého) | 2,73 | 40 |
| selenid zinečnatý (ZnSe) | 2,40 | 40 |
| sulfid zinečnatý (ZnS) | 2,20 | 43 |
| germanium (Ge) | 4,00 | 22 |
| křemík (Si) | 3,41 | 26 |
| diamant | 2,41 | 40 |

Technika ATR se používá pro analýzu vzorků, které jsou příliš tlusté nebo silně absorbující, z důvodu malé hloubky vniku v řádech jednotek μm [8]. Z důvodu nízkých požadavků na přípravu vzorků může být tato technika měření automatizována [2].

1.6 Příprava vzorků

V předchozí podkapitole jsou uvedeny dvě techniky měření, pomocí kterých lze získat infračervené spektrum vzorku. Ne vždy se však dají tyto vzorky měřit ihned. Někdy je potřeba jejich vhodná úprava vzhledem k použité technice.

Kapalně vzorky

Kapaliny zpravidla vyžadují velmi malou přípravu vzorku [4]. Pro analyzování chemicky čisté kapaliny² může být vzorek připraven ve formě kapilární vrstvy mezi dvěma, nejčastěji

² chemicky čistá kapalina je složena pouze z jednoho druhu molekuly např. voda - složena pouze z molekul H_2O

KBr okénky [8]. Další možností je analýza kapaliny v kyvetě, kdy se tloušťka spaceru (vymezující vzdálenost mezi okénky kyvety) při analyzování roztoků pohybuje okolo 0,1 až 1 mm (v závislosti na koncentraci roztoku může být až 1 cm), zatímco u čistých kapalin 0,02 až 0,04 mm [19]. Tyto vzdálenosti jsou odvozeny z Lambert-Beerova zákona, kde spektrální pásy látky s nižší koncentrací by nebyly rozeznatelné a pásy s vysokou koncentrací naopak zkreslené. Jedná-li se o kapalinu silně absorbující, je nutné použít rozpouštědlo, aby nedocházelo k deformaci pásů, právě z důvodu velké absorbance [4]. Přítomnost rozpouštědla se však projevuje ve výsledném spektru svými absorpčními pásy, a proto je nutné věnovat pozornost jeho výběru. To nesmí nikterak reagovat s rozpouštěnou látkou a materiálem, který tvoří okénka. Jako rozpouštědlo se používá např. chlorid uhličitý (CCl_4), sulfid uhličitý (CS_2) a chloroform (CHCl_3) [19].

Pevné vzorky

Je několik způsobů jak připravit pevný vzorek k analýze. Jedna z možností je rozemletí analyzovaného vzorku spolu s bromidem draselným (KBr) a následné slisování za vysokého tlaku (cca $700 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$) do podoby transparentních tablet [6]. Kvalita výsledného spektra je závislá na poměru množství analyzovaného vzorku a KBr. Tableta nesmí být moc tenká z důvodu křehkosti a možnosti upevnění a zároveň moc tlustá, aby propouštěla záření. Běžně se míchá v poměru 1:100, tedy 2 mg vzorku a 200 mg KBr. Tímto poměrem získáme vhodnou tabletu o průměru 1 cm tloušťky 1 mm [1].

Další způsob přípravy je pomocí tzv. nujolové techniky, při které se vzorek opět rozemele na jemný prášek (částičky by neměly být větší než $2 \mu\text{m}$, aby nevznikaly ztráty způsobené rozptylem záření), ale není smíchán s KBr, nýbrž s malým množstvím parafinového oleje tzv. nujol [13]. Vzniklá suspenze se pak umístí do kyvety a je analyzována. Nujol však absorbuje záření v oblastech 2924 , 1462 a 1377 cm^{-1} [7]. Z tohoto důvodu se měření provádí v dalších suspenzích a to ve fluorovaném uhlovodíku (Fluorolube) a hexachlorobutadienu (Tripen) [19].

Dalším možným způsobem přípravy je vytvoření tenkých filmů pomocí horkých desek, mezi které je vzorek umístěn, zahřát na teplotu tání a stlačen pomocí lisu. Požadovanou tloušťku vzorku nám vymezuje kovový spacer [13] a tato metoda se využívá u termoplastických hmot [6]. Druhý způsob vytvoření filmu je takový, kdy se vzorek rozpustí ve vhodném rozpouštědle, výsledný roztok se nanese na nosnou vrstvu, rozpouštědlo se nechá odpařit a po vysušení se film sejme z nosné vrstvy a může být analyzován [1].

Plynné vzorky

V případě plyných vzorků se využívá kyvety, kde se vzdálenost mezi okýnky pohybuje okolo 10 cm. V případě měření stopových složek s nízkou koncentrací, se využívá kyvet se zrcadly, čímž je umožněn mnohonásobný odraz paprsku infračerveného záření [19]. Dochází tak ke zvýšení vzdálenosti, kterou musí paprsek projít, než dopadne na detektor, a tím i absorpance a citlivosti měření. Paprsek může být v kyvetě odražen až stokrát, což odpovídá vzdálenosti deseti metrů [4]. Takto můžeme analyzovat např. plyné produkty tepelného rozkladu různých materiálů [2].

2 Možnosti využití infračervené spektroskopie v elektrotechnice

Infračervená spektroskopie se využívá jako diagnostický nástroj v mnohých oborech. Své uplatnění našla ve farmaceutickém průmyslu, např. pro určení koncentrace účinné látky. Další možností využití infračervené spektroskopie je v potravinářském průmyslu pro stanovení složení a kvality výrobku, ve strojním průmyslu pro tribotechnickou diagnostiku, dále pak v chemii, ve forenzní analýze v oblasti kriminalistiky, v petrochemickém průmyslu atd. Vzhledem k charakteru této práce je věnována pozornost použití této metody v elektrotechnice, kde s její pomocí můžeme analyzovat a identifikovat elektroizolační materiály, ať už se jedná o skupenství pevné (např. polymery), kapalné (transformátorové oleje) nebo plynné (SF_6). Metoda také umožňuje určovat koncentraci a množství vlhkosti, aditiv, antioxidantů a nečistot v látce. Lze využít v oblasti řízení jakosti jako vstupní a výstupní kontrolu vzorků a dále v kombinaci s termickými analýzami je možná analýza plynných produktů vznikající při tepelném rozkladu elektroizolačního materiálu [2], [20].

2.1 Vstupní kontrola materiálu v oblasti řízení jakosti

Ve všech odvětvích průmyslu, včetně elektrotechniky, jsou na všechny výrobky kladeny požadavky ohledně kvality, přesnosti a spolehlivosti. Proto je dnes nutností podniků dodržování norem řady ISO 9000, jež popisují systém managementu jakosti s návazností na normy ISO 14000, které usilují o to, aby výroba měla co nejmenší dopad na životní prostředí [20]. Je tedy nutné reagovat na změny v procesu, analyzovat ho a vhodně přizpůsobovat. Tím jak jsou kladeny vysoké požadavky na kvalitu, musíme také získat dostatečné informace o materiálu v průběhu procesu výroby a ne pouze na jeho výstupu [13].

Tyto informace nám může poskytnout infračervená spektroskopie, pomocí níž lze určit, zda jakost materiálů odpovídá daným požadavkům. Umožňuje např. stanovení koncentrace složek či stavu polymeračního stupně materiálu a identifikaci znečišťujících látek [21]. Dále také přímé sledování chemických reakcí, ke kterým dochází např. při procesu fluorace pro zlepšení povrchových vlastností pryžových materiálů, přičemž tento proces bude vysvětlen později v kapitole 3.3.

Dle výše uvedených skutečností je z ekonomického hlediska vhodné podrobit analýze materiál vstupující do výrobního procesu, zdali odpovídá požadovaným vlastnostem. Pokud

neodpovídá, vyloučí se z tohoto procesu a nedojde tak ke vzniku finálního produktu s vadnou částí. Podniku také nevznikají zbytečné finanční ztráty a zvyšuje se efektivita [13]. To se však netýká pouze vstupních, ale také mezioperačních kontrol během procesu výroby a kontrol na výstupu, čímž můžeme minimalizovat případné náklady na přepracování či likvidaci [21]. Analýza se běžně provádí ve vzdálené laboratoři, z čehož vyplývá zpoždění mezi tím, než se vzorek dostane do laboratoře a jeho vyhodnocením, zda se v procesu může použít. Tato prodleva je nevhodná především u procesů, kde je produkováno velké množství materiálu. Proto se měřicí stanoviště umísťují přímo ve výrobním podniku, kde se měření provádí až na vzdálenost stovek metrů od spektroskopu pomocí sond, které jsou k němu připojeny optickými kabely [21], nebo mohou být implementovány přímo do procesu, kde měření probíhá v reálném čase [13]. Výsledné infračervené spektrum je pak snadno pomocí softwaru a databází knihoven možné porovnat s již naměřenými spektry, o nichž víme, že materiál měl požadovanou jakost, a na tomto základě rozhodnout, zda ho ve výrobě použít či nikoliv.

2.2 Analýza kapalných vzorků

Izolační kapaliny mají v elektrotechnice široké využití. Setkáváme se s nimi především v transformátorech v podobě izolačních olejů, kde jsou využívány nejen pro svou izolační schopnost, ale také díky dobré tepelné vodivosti a viskozitě jako chladicí médium. Pro zachování svých vlastností, aby byl zajištěn spolehlivý provoz celého systému, musí vykazovat dobrou tepelnou a oxidační stabilitu. Izolační kapaliny svého času našly také uplatnění v kabelové technice jako impregnace papírové izolace, kde důležitou vlastností byla teplotní závislost viskozity. Při plnění byla nutná nízká viskozita oleje, aby se snadno dostával do pórů izolace, zatímco při provozu vysoká, z důvodu omezení migrace oleje. Tento typ kabelů se již v dnešní době nevyrobí, ale stále se s ním můžeme v provozu setkat. Dalším možným použitím izolačního oleje je v náplních kondenzátorů, kde obdobně jak v případě kabelů slouží jako impregnace papírového dielektrika [2].

Obsah inhibitoru v transformátorovém oleji

Jednou z podstatných vlastností transformátorového oleje je jeho odolnost vůči oxidaci za provozních teplot. Aby nedocházelo k omezení jeho izolační schopnosti, přidává se do něj oxidační inhibitor (antioxidant) v množství 0,3 % hmotnosti oleje, který potlačuje oxidační proces a tvorbu kalů [2], [22]. Jako inhibitor se používá např. 2,6-di-tercbutyl-p-cresol (označení DBPC) nebo 2,6-di-tercbutyl-p-fenol (označení DTBP). Ten pochopitelně nesmí

nikterak negativně ovlivňovat jeho další vlastnosti, jako je např. viskozita, bod tuhnutí³ a bod vzplanutí⁴ [2].

Právě pomocí infračervené spektroskopie můžeme provádět kvalitativní i kvantitativní analýzu oleje. To znamená pozorovat změnu struktury, analyzovat produkty, které vznikají vlivem stárnutí, a také analyzovat snižování koncentrace přidaných aditiv jako je inhibitor [22]. Kvantitativní analýza inhibitoru DBPC jak u nového oleje, tak i u vzorků provozovaného oleje se provádí porovnáním optické hustoty absorpčního pásu valenčních vibrací neasociovaných OH skupin DBPC při vlnočtu 3650 cm^{-1} se známými hustotami absorpčních pásů kalibračních vzorků. Ty získáme tak, že do známého množství základního oleje navážíme příslušné množství DBPC v rozmezí 0,02 až 0,5 % hmotnosti základního oleje [2].

2.3 Analýza pevných vzorků

Polymery

V dnešní době patří polymery mezi hojně využívané materiály v mnoha odvětvích, např. ve stavebnictví, strojírenství, lékařství, elektrotechnice jako izolační materiál, v textilním průmyslu, na výrobu hraček atd. [1]. Polymer je složen z makromolekul, které vznikají pospojováním monomerů chemickými vazbami ve formě řetězců. Tyto monomery obsahují většinou atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, ale také chloru, dusíku aj. [23]. Infračervená spektroskopie může být použita k identifikaci složení polymeru, pozorování polymeračního procesu, charakterizování jeho struktury a pozorování tvorby produktů při degradačním procesu [1].

V případě identifikace složení polymeru se zvolí vhodná příprava vzorku v závislosti na jeho typu (např. v případě termoplastu vytvoření tenké vrstvy) a na základě jednotlivých charakteristických absorpčních pásů infračerveného spektra se určí jeho složení.

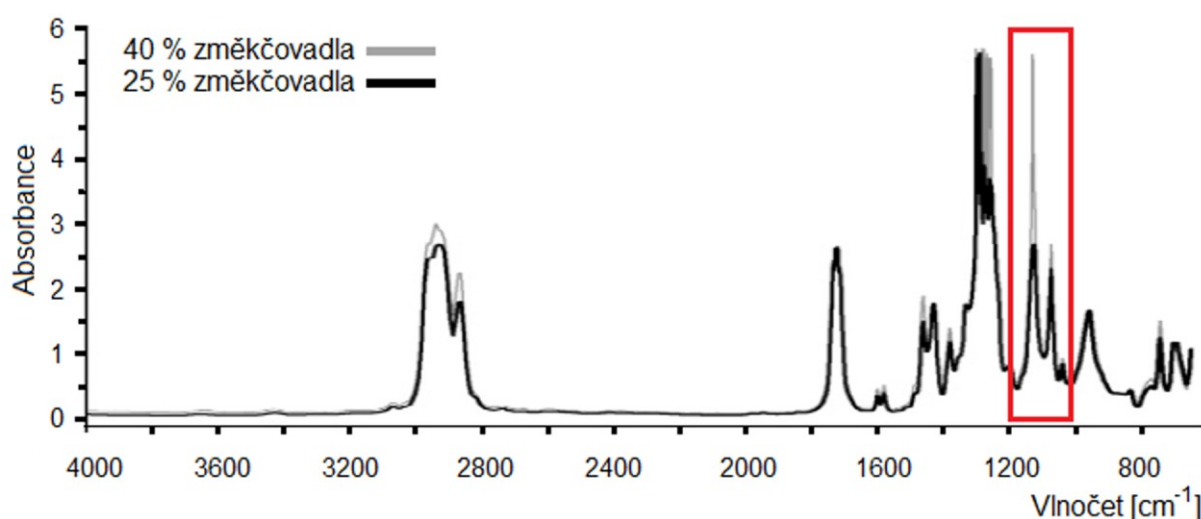
Přidáním aditiv získává polymerní směs požadované užité vlastnosti. Příkladem může být polyvinylchlorid (PVC), který je v surovém stavu křehký a nepružný, proto se dle požadavků dané aplikace pomocí změkčovadel upravují jeho výsledné mechanické vlastnosti. Mezi běžně používaná změkčovadla patří ftaláty (např. di-2-ethylhexyl ftalát označovaný

³ bod tuhnutí je dán teplotou, při které olej tuhne a dochází k vylučování a růstu krystalů, čímž se zvýší jeho viskozita [2]

⁴ bod vzplanutí je dán teplotou, při které se vytváří směs par oleje a vzduchu a při kontaktu s plamenem se vznítí a ihned uhasnou [2]

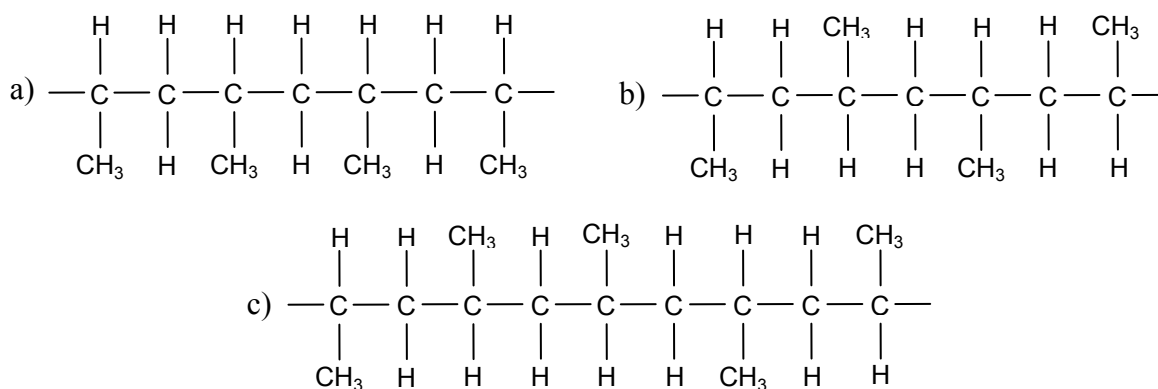
DEHP nebo DOP), které se však řadí mezi nebezpečné chemické látky se špatným vlivem na člověka a životní prostředí [23], [24]. Dalším aditivem jsou stabilizátory, které slouží ke zlepšení odolnosti vůči degradačním činitelům, jako jsou např. teplota a sluneční záření [25]. Infračervenou spektroskopií je možné lehce a rychle stanovit obsah jednotlivých aditiv a identifikovat rozkladové produkty při působení degradačních činitelů [26].

Na Obr. 12 je zobrazené spektrum PVC s 25% a 40% obsahem změkčovadla DOP. Spektrální pásy, jež ho reprezentují, se nacházejí v oblasti vlnočtů 1798-1646, 1316-1264 a 1167-1103 cm^{-1} [27]. Ve zvýrazněné oblasti je pak patrná vyšší hodnota absorpce spektrálního pásu, způsobená vyšší koncentrací změkčovadla.



Obr. 12: Infračervené spektrum PVC filmu o tloušťce 150 μm obsahující 25 % a 40 % změkčovadla DOP [27]

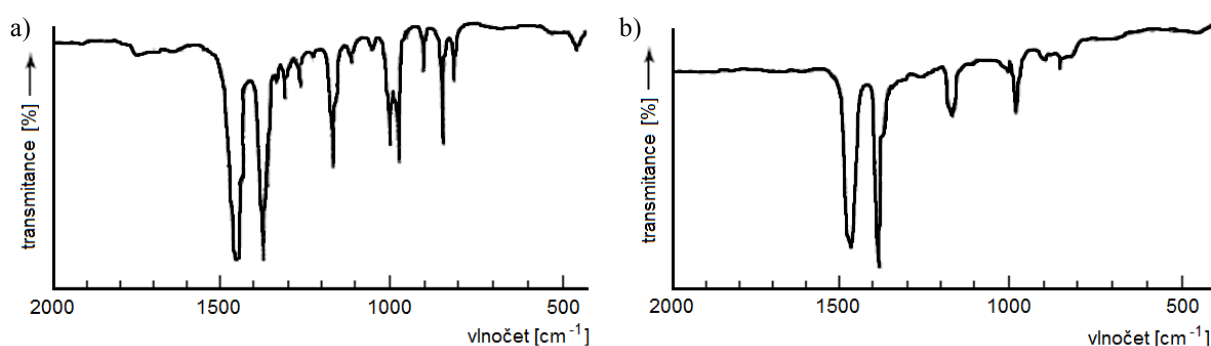
Fyzikální vlastnosti polymerů jsou ovlivněny také uspořádáním substituentů⁵ molekulárních řetězců (tzv. takticita), kterou rozlišujeme na následující tři typy, viz Obr. 13.



Obr. 13: Prostorové uspořádání polypropylenu: a) izotaktické; b) syndiotaktické; c) ataktické [28]

⁵ substituent je atom nebo více atomů, který nahrazuje v hlavním řetězci jiný atom

Prvním typem je izotaktická struktura, kdy jsou substituenty uspořádány na jedné straně polymerního řetězce. Druhým je syndiotaktická struktura, která je charakteristická střídavě uspořádanými substituenty podél řetězce, a posledním typem je struktura ataktická s náhodným uspořádáním substituentů. Požadované prostorové uspořádání molekul monomeru, a tedy výsledné vlastnosti polymeru, je dosaženo použitím vhodného katalyzátoru. Příkladem může být polypropylen (PP), kdy při izotaktickém a syndiotaktickém uspořádání je tvrdší než při ataktickém. Tyto odlišnosti v uspořádání molekul jsou pak pomocí infračervené spektroskopie identifikovatelné zobrazením odpovídajícího absorpčního pásu v infračerveném spektru [1], [28]. Porovnání spekter izotaktické Obr. 14 a) a ataktické Obr. 14 b) struktury polypropylenu je zobrazeno na následujícím obrázku.



Obr. 14: IČ spektrum polypropylenu a) izotaktická struktura; b) ataktická struktura [1]

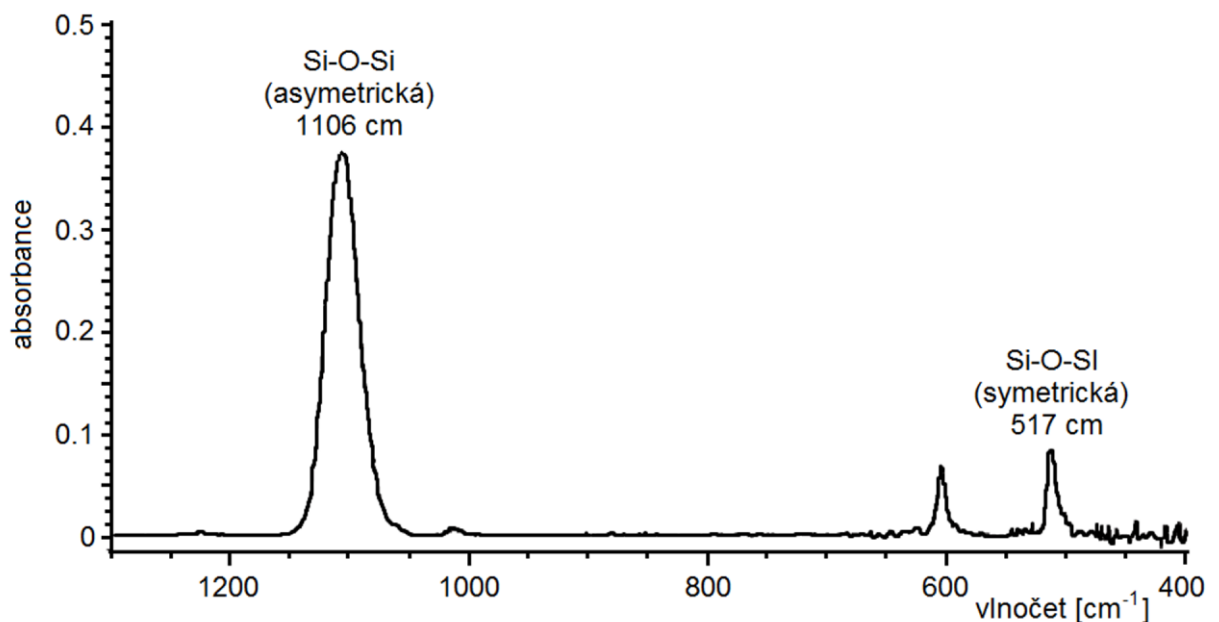
Polovodiče

Základním polovodičovým materiálem je křemík využívaný k výrobě polovodičových součástek, které jsou dnes součástí veškeré elektroniky a také fotovoltaických článků, které se v poslední době značně rozšířily. Jak docházejí fosilní paliva a rozšiřují se ekologické zdroje pro výrobu elektřiny, bude mít tento typ elektráren stále větší význam, čímž se zvýší i požadavky na vlastnosti křemíku [29].

Při výrobě křemíku je kladen důraz na jeho čistotu a co nejnižší přítomnost poruch (defektů) v krystalové mřížce. Mezi bodové defekty patří vakance, atomy v intersticiální a substituční pozici. V případě vakance se jedná o poruchu, kdy chybí atom v uzlu krystalové mřížky, zatímco intersticiál je atom nacházející se v prostoru mezi uzly mřížky (může se jednat o vlastní atom nebo atom příměsi). Pokud je atom křemíku v uzlu nahrazen atomem příměsi jedná se o substituční atom [30].

Během výrobního procesu křemíku se do krystalu dostává kyslík v podobě intersticiálu, který je jeho důležitou příměsí, jenž ovlivňuje jeho vlastnosti v závislosti na jeho koncentraci. Dle zdroje [29] se vyšší koncentrace kyslíku projeví na snížení účinnosti solárních článků. Avšak mírná koncentrace kyslíku je prospěšná a má zásadní vliv tzv. getraci, jenž je proces zachytávání nežádoucích kovových nečistot intersticiálním kyslíkem [30].

Množství intersticiálního kyslíku lze určit využitím transmisní techniky měření, kde je v infračerveném spektru křemíku věnována pozornost absorpčním pásům tříatomové molekuly Si-O-Si na vlnočtech 1106 a 517 cm^{-1} . Na prvně uvedeném vlnočtu se vyskytuje jeho nejintenzivnější pás (Obr. 15), z kterého se dle Lambert-Beerova zákona určuje jeho koncentrace [30].



Obr. 15: IČ spektrum křemíku s charakteristickými pásy intersticiálního kyslíku [31]

2.4 Analýza plynných vzorků

Rozkladové plyny kapalných a pevných izolantů

Izolační kapaliny (oleje) v transformátorech mají nejen izolovat, ale také odvádět teplo, tedy zastávat funkci chladicí. Tyto své vlastnosti si musí zachovávat i během provozu, při kterém je olej elektricky a tepelně namáhán, čímž dochází k jeho stárnutí za možného vzniku rozkladových plynů, kterými je postupně sycen. Analýzou těchto plynů pomocí infračervené spektroskopie spolu s termogravimetrií⁶ je pak možné určit tepelnou stabilitu olejů, stanovit konkrétní rozkladový produkt a tím i možnou příčinu poruchy a její následnou

⁶ termogravimetrie je technika, která je schopna sledovat změnu hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě [2]

lokalizaci. Takto vznikající plyny by v žádném případě neměly být toxické ani pro člověka ani pro životní prostředí [32], [33]. Nevhodnou kapalinou, z hlediska působení na životní prostředí, je minerální olej, ze kterého se mohou uvolňovat některé škodlivé uhlovodíky. Naopak příkladem vhodné elektroizolační kapaliny dle literatury [32] je syntetická kapalina DOA (Dioktyladipád), při jejímž tepleném stárnutí se uvolňuje pouze voda, oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO₂).

Obdobné je to i u analyzování plyných produktů teplotního rozkladu pevných izolantů. Jedním z oborů je kabelová technika, kde se využívají pevné elektroizolační materiály pro výrobu izolace vodičů. Takovýmto materiálem může být např. PVC, XLPE (zesítěný polyetylen) a PEVA (polyetylen-vinylacetát). Z důvodu vyšší tepelné stability se do pláště kabelů přidávají tzv. retardéry, které zpomalují nebo zabraňují jejich hoření, na druhou stranu však mění jejich mechanické vlastnosti. Jako retardér hoření je možno použít sloučeniny chloru a bromu, ze kterých se však během hoření uvolňují toxické látky, a tak je v dnešní době kladen důraz na používání bezhalogenových retardérů, jakým jsou hydroxid hlinitý a hořečnatý [34].

Řízeným ohřevem materiálu pomocí přístroje (SDT Q600) pro termickou analýzu můžeme snadno simulovat hoření kabelové izolace způsobené např. fázovým zkratem. Připojením FT-IR spektrometru přes vyhřívanou (z důvodu zamezení kondenzace rozkladových plynů) plynovou kyvetu k tomuto přístroji, je pak možné identifikovat výskyt případných škodlivých plynů pro lidský organizmus, které se při tomto procesu uvolňují. Můžeme sledovat rozdíly v časech jejich uvolňování a plyných produktech s ohledem na použití kabelu s retardérem a bez něj. V závislosti na čase jejich uvolňování, pak může být stanovena doba potřebná pro evakuaci osob z hořícího objektu [35].

Fluorid sírový

Fluorid sírový (SF₆) nebo také hexafluorid síry, se využívá v energetice např. ve vypínačích a zapouzdřených rozvodnách díky svým dobrým elektroizolačním vlastnostem. Je bezbarvý, netoxický, nehořlavý a bez zápachu [36]. Pomocí infračervené spektroskopie je možné detekovat rozkladové produkty SF₆, které vznikají při výbojové činnosti (koróně, částečných výbojů, hoření elektrického oblouku) v zařízení, a na jejich základě lze stanovit případné izolační poruchy na obtížně identifikovatelných místech. Některé rozkladové produkty jsou toxické, mohou urychlit stárnutí izolace a způsobit korozi kovových povrchů, jež může vést až k poruše zařízení. Jedním z nejvíce zkoumaným produktem je dekafluorid disíry (S₂F₁₀), který je vysoce toxický [37], [38].

3 Aplikace infračervené spektroskopie v elektrotechnice

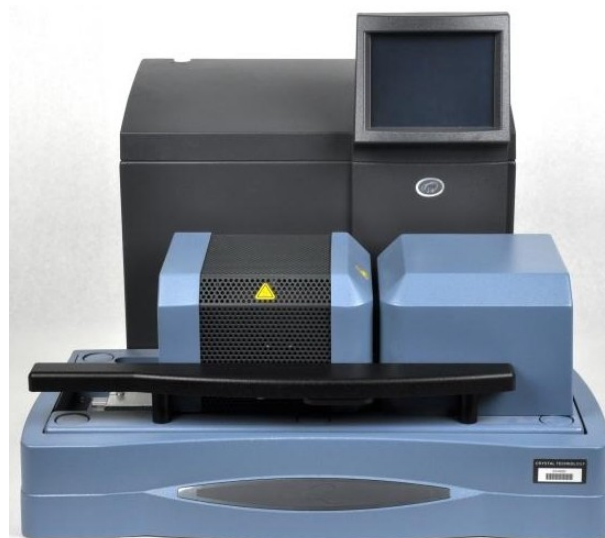
Praktická část diplomové práce je zaměřena na analýzu vzorků pevného, kapalného i plynného skupenství pomocí infračervené spektroskopie. Jedná se o stanovení obsahu inhibitoru transformátorového oleje MIDEL 7131 v závislosti na jeho stárnutí, o analýzu vzorku v pevném stavu za účelem provedení vstupní kontroly materiálu, konkrétně pryžového těsnění a dále o možnost analýzy rozkladových plynů kabelové izolace ze síťovaného polyethylenu. Měření bylo prováděno pomocí techniky zeslabeného úplného odrazu (ATR) a transmisní techniky, přičemž v případě analýzy pevného vzorku byla využita pouze technika ATR, u plynných produktů pouze transmisní a v analýze kapalného vzorku bylo použito obou technik.

3.1 Měřící pracoviště

Vzorky byly měřeny v laboratoři strukturních analýz na Katedře technologií a měření Fakulty elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni. Pro tuto práci byl použit infračervený spektroskop s Fourierovou transformací, firmy Thermo Electron Corporation typ Nicolet 380 (Obr. 16) za použití ATR nástavce Smart MIRacle, rozebíratelné kapalinové kyvety PIKE Technologies a plynové kyvety. Dále je tato laboratoř vybavena přístrojem pro termickou analýzu firmy TA Instruments typ SDT Q600 (Obr. 17), který byl použit jako tepelný zdroj v případě analýzy rozkladových plynů kabelové izolace. Naměřená spektra pak byla vyhodnocována pomocí spektroskopického softwaru OMNIC.



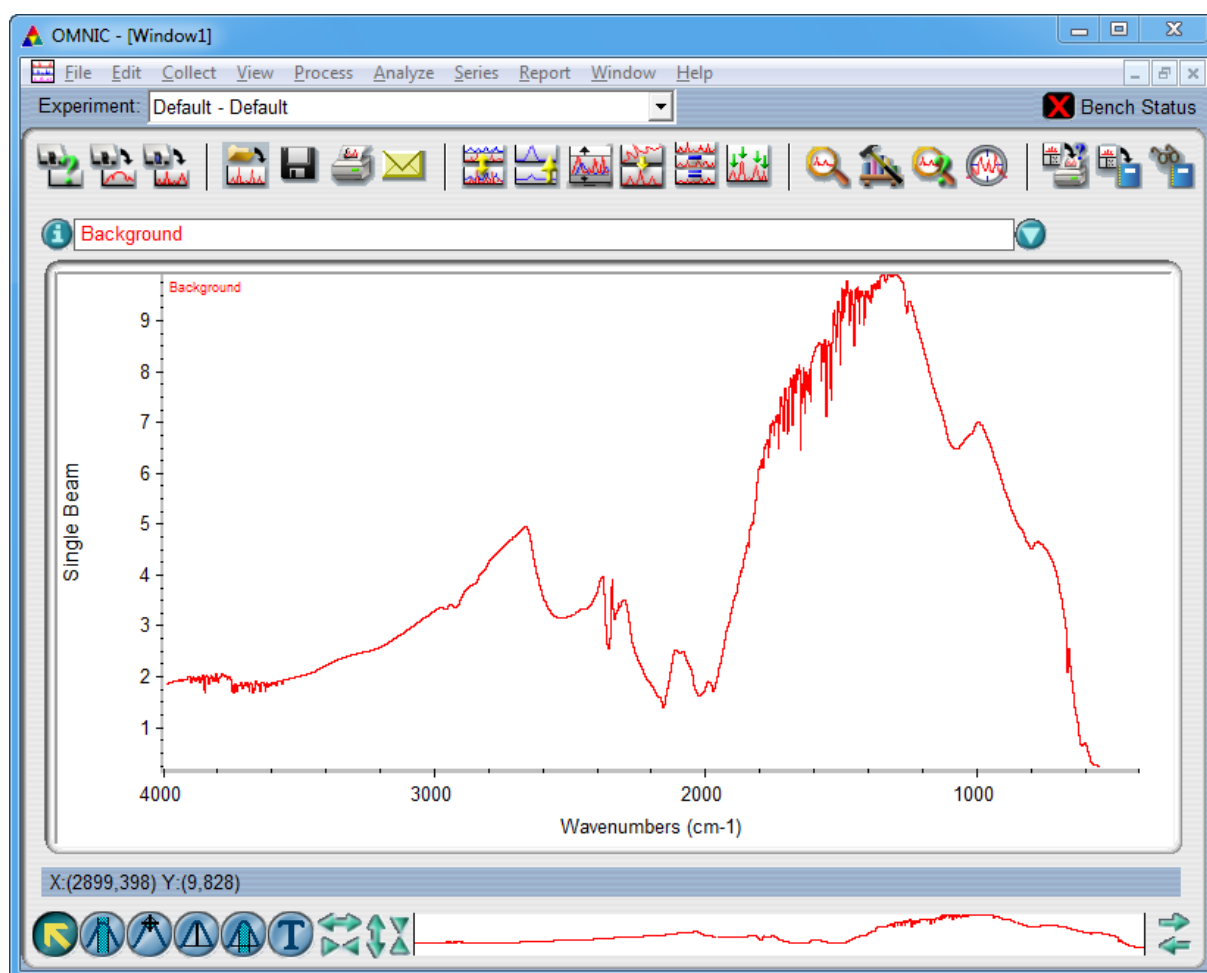
Obr. 16: FT-IR spektroskop Nicolet 380 s ATR nástavcem



Obr. 17: Přístroj pro termogravimetrickou analýzu SDT Q600 převzato z [39]

3.2 Spektroskopický software

K FT-IR spektrometru Nicolet 380 je dodáván spektroskopický software OMNIC, který umožňuje nastavení parametrů spektroskopu, řídí vlastní měření a lze pomocí něj provádět různé operace se spektry [40]. Před začátkem měření se v nastavení zvolí počet scanů vzorku, ze kterých bude zprůměrováno jedno výsledné spektrum a spektrální rozlišení, které udává, jak moc bude spektrometr schopen rozlišit spektrální pásy ležící blízko sebe. Čím nižší číselná hodnota rozlišení, tím větší bude rozlišovací schopnost, ale také doba potřebná k získání spektra. Dále se vybere typ detektoru a rozsah sledovaných vlnočtů. Toto softwarové nastavení lze pak jednoduše uložit a použít pro další budoucí měření s takto zvolenými parametry. Před samotným měřením spektra vzorku, je nutné výběrem „Collect Background“ změřit tzv. pozadí, jehož příklad je zobrazen na Obr. 18. To je pak odečteno od naměřeného spektra vzorku, čímž dostaneme výsledné spektrum odpovídající vzorku.



Obr. 18: Základní pracovní plocha spektroskopického programu OMNIC s naměřeným pozadím vzorku

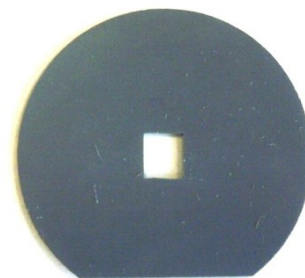
Naměřená spektra lze zobrazovat do samostatných oken nebo do jednoho společného. V případě zobrazení do společného okna je pak možné přímé porovnání se zobrazenými spektry. Ta lze následně uložit do spektrálních knihoven a tvořit tak jejich databázi, pro posuzování a hledání spektrálních podobností.

S naměřenými spektry lze provádět různé operace. Softwarově převádět spektra z absorbance na transmitanci a naopak. Používat matematické operace jako je sčítání a odečítání spekter mezi sebou. Průměrovat naměřená spektra v jedno výsledné. Zobrazovat spektra ve výřezech, tedy v oblastech, které nás zajímají pro hodnocení spektrálních pásů. OMNIC také nabízí nástroj pro automatické hledání vrcholů spektrálních pásů (Find Peaks) s přiřazením odpovídajících vlnočtů a také nástroj Spectral Interpretation sloužící jako pomůcka pro určování funkčních skupin naměřeného spektra a identifikaci látky.

3.3 Analýza vzorku v pevném stavu

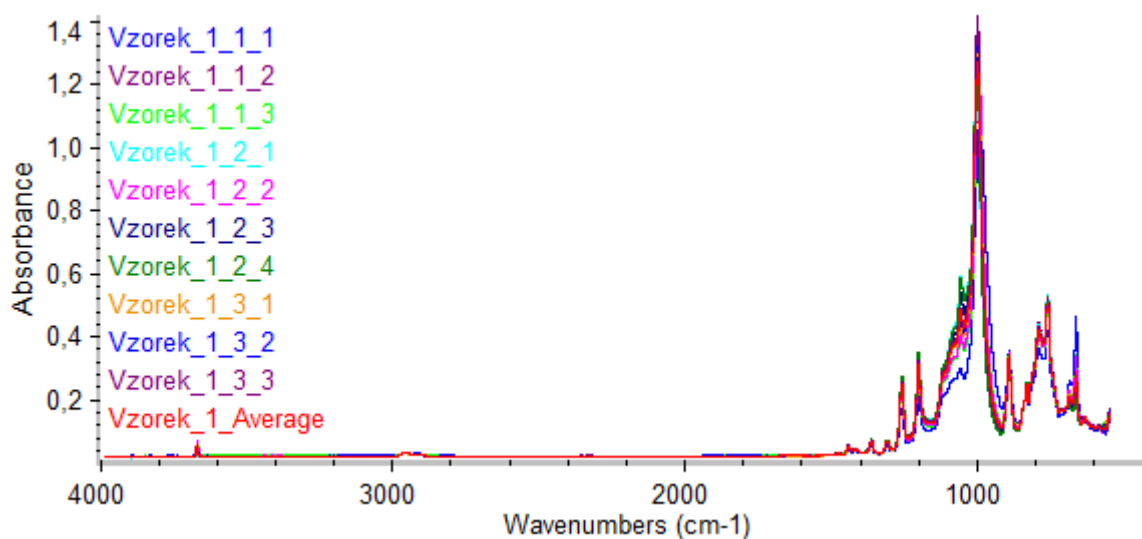
Jednou z možností využití infračervené spektroskopie pro analýzu pevných vzorků je vstupní kontrola materiálu ve výrobním procesu, zda odpovídá požadované kvalitě a vlastnostem. V tomto případě se jedná o analýzu plochého pryžového těsnění, které se využívá k utěsnění rozebíratelných spojů nepohyblivých částí, a tak má nepostradatelnou roli pro správný chod strojího systému. V případě nevyhovujících povrchových vlastností je možné je zlepšit podstoupení procesu fluorace, který je založen na chemické reakci, při které jsou atomy vodíku v polymerním řetězci nahrazovány atomy fluoru. Tím může být docílena jeho ochrana proti rozpouštědlům (olejům, motorovým palivům), pronikání vlhkosti, výparů a difundování změkčovadla na povrch materiálu, které by způsobilo jeho křehnutí [41], [42]. Právě přítomnost molekul fluoru v těsnění způsobená tímto procesem byla využita pro tuto analýzu.

Pro možnost využití infračervené spektroskopie pro vstupní kontrolu jakosti při přejímce materiálu mi byly poskytnuty tři vzorky těsnění, které odpovídaly Obr. 19. Pro hodnocení, zda takovouto dodávku vstupního materiálu přijmout nebo zamítnout mi bylo dále pro porovnání poskytnuto infračervené spektrum vzorku standardu, který odpovídal požadavkům zákazníka (dále uváděn jako vzorek 2) a spektrum vzorku, jenž způsoboval problémy ve výrobě (dále uváděn jako vzorek 3).



Obr. 19: Vzorek těsnění

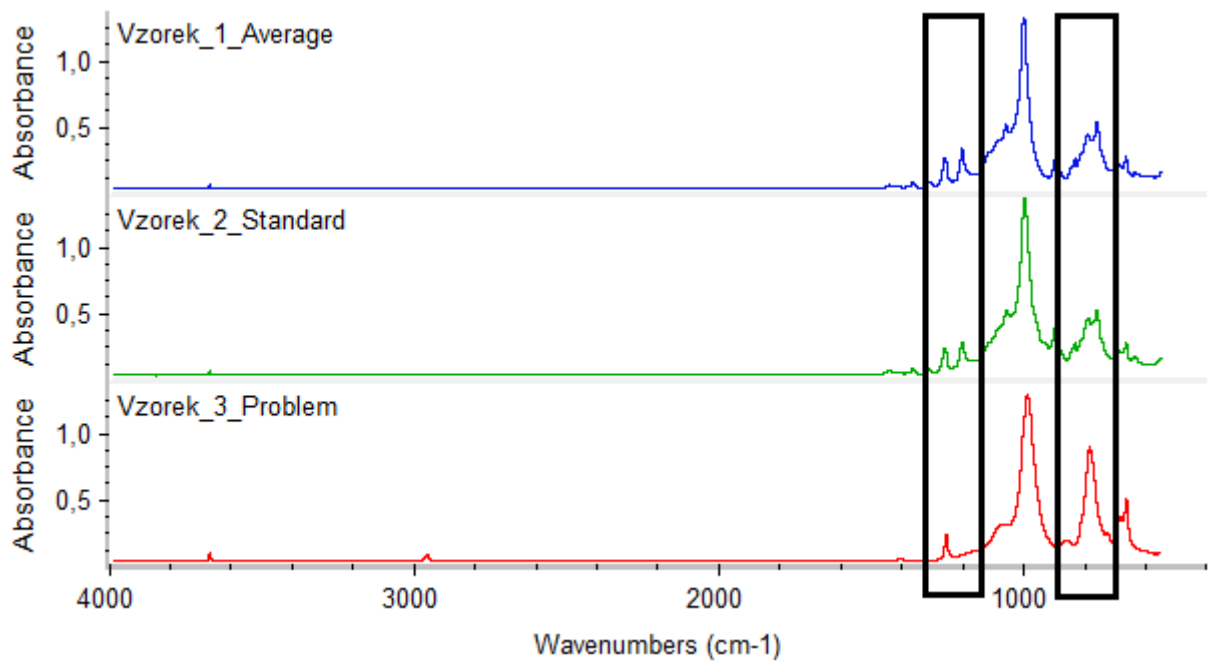
Nezbytným úkolem před samotným měřením vzorku je zbavit krystal i těsnění nečistot. Po vyprchání čisticího prostředku je dalším krokem změření pozadí (background) analyzovaného vzorku, a poté je již možné vložit vzorek v tomto případě na diamantový detekční krystal. Z důvodu použití techniky ATR, při které dochází ke vniku infračerveného záření do vzorku v hloubce jednotek μm , je nutné zajistit těsný kontakt vzorku s krystalem pro získání vypovídajících spekter. Těsný kontakt byl zajištěn přítlačnou hlavicí, která je součástí ATR nástavce s pomocí kovové špachtle, aby nedošlo k promáčknutí vzorku. Na třech dodaných těsněních bylo dohromady prováděno deset měření, vždy na jiném místě povrchu vzorku z důvodu zajištění variability naměřených dat, přičemž první byl analyzován třikrát, druhý čtyřikrát a třetí opět třikrát. Po každém odměřeném těsnění bylo vždy změřeno nové pozadí z důvodu případné změny atmosféry v laboratoři. Spektra byla měřena ve střední infračervené oblasti od vlnočtu 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} , kde každé bylo získáno z 32 skenovacích cyklů o rozlišení 4 cm^{-1} . Takto naměřená spektra byla následně softwarově zprůměrována pomocí spektroskopického programu OMNIC v jedno výsledné spektrum označené jako Vzorek_1_Average viz Obr. 20.



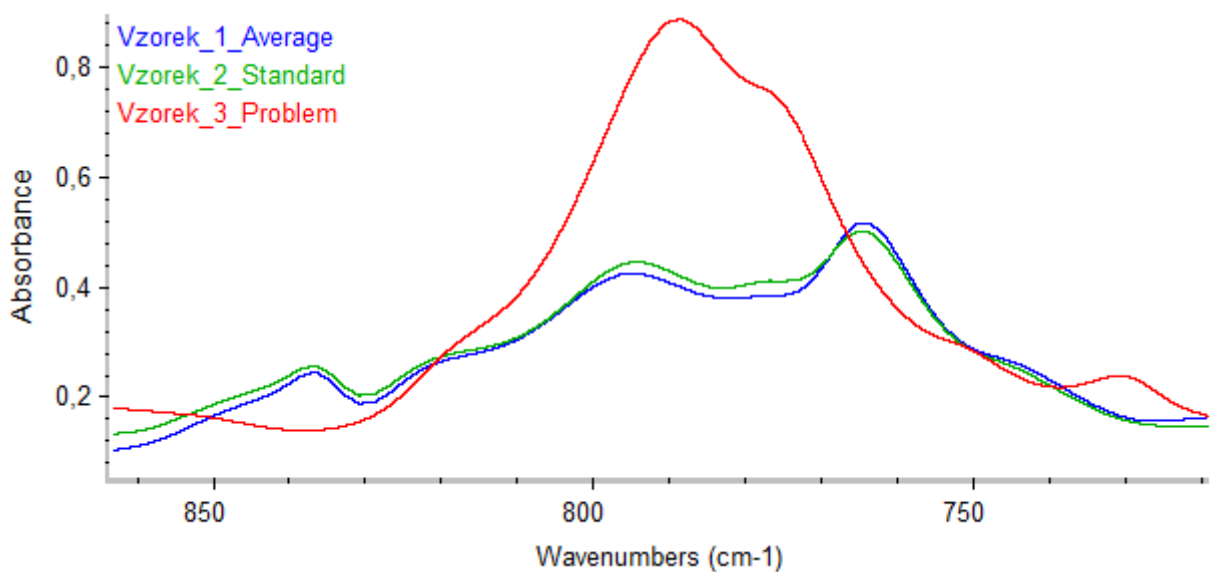
Obr. 20: Naměřená infračervená spektra tří vzorků a výsledné průměrné spektrum

Dalším krokem bylo porovnání průměrného spektra vzorku 1 s obdobně naměřenými spektry vzorku 2 a 3 viz Obr. 21. Již na první pohled je patrný rozdíl ve tvaru absorpčních pásů, zejména pak v oblasti 781 cm^{-1} , kde je výrazný pás u vzorku 3, a v oblasti 1207 cm^{-1} , kde naopak spektrální pás chybí. Již tato skutečnost nám může napovědět, že se jedná o jiné složení materiálu s možnými nevyhovujícími vlastnostmi. Pro posuzování materiálu s ohledem na fluorizační proces byla pozornost zaměřena na oblast vlnočtů v rozmezí

850 až 750 cm^{-1} kde se nacházejí pásy deformačních C-F vibrací [43]. Zde jsou opět patrné rozdílnosti ve spektru vzorku 3 oproti vzorku 1 a 2 viz Obr. 22.



Obr. 21: Porovnání spekter vzorku 1, 2 a 3 se zvýrazněním odlišností



Obr. 22: Porovnání spekter vzorku 1, 2 a 3 v rozmezí 850-750 cm^{-1} (oblast C-F vibrací)

Zatímco u vzorku 1 a 2 je tvar a umístění pásu fluorové skupiny takřka identický, v případě vzorku 3 je charakter spektrálního pásu odlišný [43]. Z toho můžeme usoudit, že vzorek 3 pravděpodobně neprošel dostatečným procesem fluorace a neměl tak požadované vlastnosti, které mohly způsobovat problémy ve výrobě. Jednotlivá spektra je pak možné uložit do knihovny programu pro budoucí porovnání s dalšími měřeními vzorky. Porovnáním

průměrného spektra vzorku 1, v celém rozsahu vlnočtů, se spektrem vzorku 2 (standardem), vyšla shoda 93,82 %. Na základě toho výsledku můžeme předpokládat, že se jedná o stejné složení materiálu. Zatímco vzorek 3 je se vzorkem 2 shodný pouze na 54,16 %.

S ohledem na výše uvedený příklad je infračervená spektroskopie vhodný nástroj pro kontrolu jakosti materiálu při jeho vstupní kontrole do procesu výroby, kde v tomto případě poukázala na odlišnosti mezi spektry standardu a vzorku, který působil problémy.

3.4 Analýza kapalného vzorku

MIDEL 7131 je syntetická izolační kapalina na bázi organických esterů, která se používá v transformátorech. Mezi přednosti tohoto oleje patří odolnost proti oxidaci, schopnost absorbovat větší množství vlhkosti než v případě minerálních olejů bez zhoršení jeho izolačních vlastností. Z důvodu, že při jeho hoření se neuvolňuje hustý dým ani toxické plyny, které by mohly ohrozit lidské zdraví, našel uplatnění v transformátorech umístěných uvnitř budov, ale také i ve venkovních prostorech z důvodu dobré odbouratelnosti a šetrnosti k životnímu prostředí [44].

K analyzování mi byly poskytnuty vzorky tohoto oleje stárnutého při 110 °C po dobu 125, 250, 500 a 1000 hodin, dále při 120 °C po dobu 70, 140 a 280 hodin a vzorky stárnuté při 130 °C po dobu 100, 200, 400 a 750 hodin. Pro analyzování bylo využito obou technik měření. ATR technika byla zvolena z důvodu identifikace složení a jednotlivých složek vzorku tedy ke kvalitativní analýze, a transmisní technika pro analýzu procesu stárnutí určením množství inhibitoru v oleji tedy ke kvantitativní analýze.

Technika ATR

Pro stanovení složení zkoumané látky se provádí tzv. interpretace infračerveného spektra, jejíž podstatou je přiřazování vlnočtů absorpčních pásů funkčním skupinám ve struktuře látky. Pro potvrzení přítomnosti funkční skupiny a vazeb je zapotřebí identifikovat veškeré její charakteristické spektrální pásy. Pokud některý z těchto pásů není ve spektru obsažen, je tímto přítomnost dané skupiny vyloučena. Při interpretaci se postupuje od nejvyšších vlnočtů k nejnižším. V případě, kdy se vlnočty funkčních skupin překrývají, je nutné uvažovat o veškerých možnostech, které přicházejí v úvahu [45]. V Tab. 2 jsou vybrány některé rozsahy vlnočtů a jim odpovídající funkční skupiny a vazby.

Tab. 2: Vlnočty vybraných charakteristických pásů [45]

| Vlnočet [cm^{-1}] | Intenzita | Přirazení | Funkční skupina | Další absorpční pás [cm^{-1}] |
|------------------------------|-----------|--------------------------------|---------------------------------|--|
| 2995-2930 | s | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ | - CH_3 | 2895-2840 |
| 2955-2915 | m | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ | - CH_2 | 2880-2835 |
| 2895-2840 | m-s | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ | - CH_3 | 1470-1385 |
| 2880-2835 | m | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ | - CH_2 | 1480-1385 |
| 1750-1715 | s | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | - $\text{CO}-\text{O}-$, ester | 1300-1150 |
| 1740-1685 | s | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | - CHO | 1440-1325 |
| 1470-1440 | m | $\delta(\text{CH}_3)$ | - CH_3 | 1395-1340 |
| 1125-1085 | s | $\nu(\text{CO})$ | $\text{CH}-\text{OH}$ | - |
| 1090-1020 | w-m | $\nu(\text{CN})$ | NH_2 | - |

Intenzita pásů:

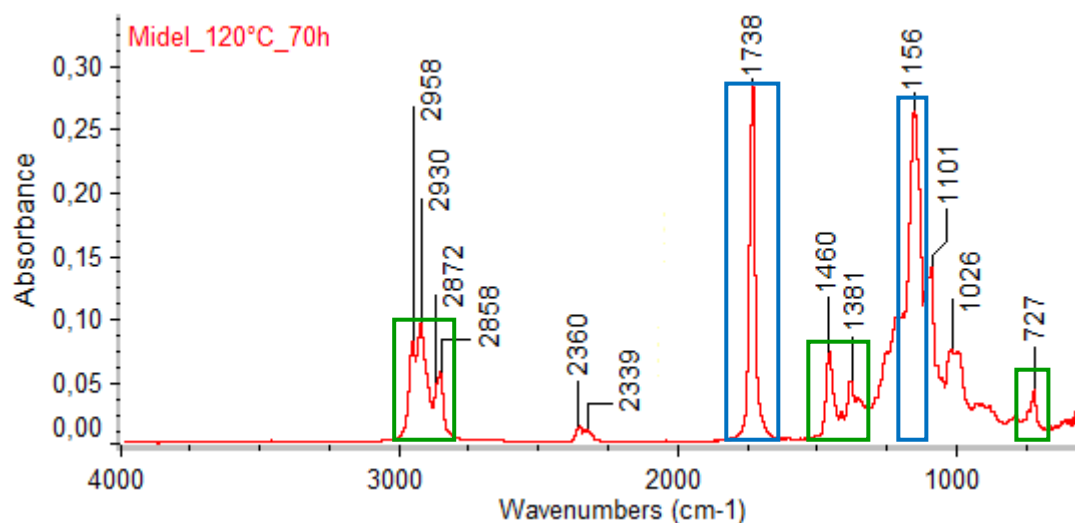
w – slabá intenzita
 m – střední
 s – silná

Vibrace:

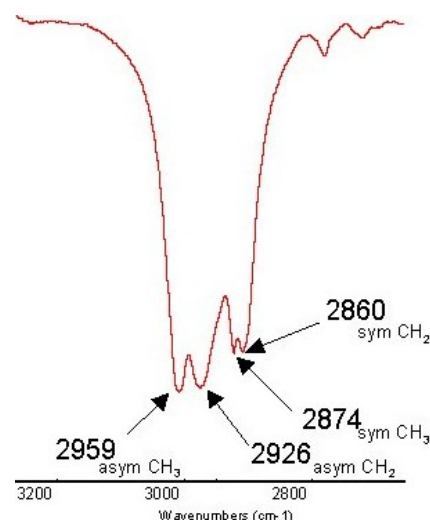
ν_{as} – val. asymetrická
 ν_{s} – val. symetrická
 ν – valenční
 δ – deformační

U kvalitativní analýzy metodou ATR není žádný pozorovatelný rozdíl ve spektrech oleje v závislosti na jeho teplotě a době stárnutí, protože se jedná o stejné složení. Z tohoto důvodu nezáleží, jaké spektrum vzorku je použito pro jeho interpretaci, protože se zjišťuje pouze výskyt charakteristických pásů a ne hodnota jejich absorpance. V tomto případě bude interpretováno spektrum syntetického transformátorového oleje MIDEL 7131 stárnutého při teplotě 120 °C po dobu 70 hodin změřeného spektrometrem Nicolet 380.

Před samotným změřením spektra je jako v případě analýzy pevného vzorku potřeba zbavit detekční krystal nečistot a po vypřechání čisticího prostředku změřit pozadí vzorku. Poté na něj bylo injekční stříkačkou nanášeno malé množství testovaného oleje a změřeno jeho spektrum z 32 skenovacích cyklů o rozlišení 4 cm^{-1} . Následně pomocí nástroje „Find peaks“ spektroskopického programu OMNIC byly přiřazeny vlnočty jednotlivým vrcholům absorpčních pásů (Obr. 23).

**Obr. 23:** Infračervené spektrum oleje MIDEL 7131 stárnutého při teplotě 120 °C po dobu 70 hodin s přiřazenými vlnočty absorpčních pásů

Jak bylo zmíněno, postupuje se od nejvyšších vlnočtů k nejnižším. První hodnotou je tedy 2858 cm^{-1} , jenž odpovídá dle tabulky asymetrické valenční vibraci CH_3 , 2930 cm^{-1} asymetrické vibraci CH_2 , 2872 cm^{-1} symetrické vibraci CH_3 a 2858 cm^{-1} symetrické vibraci CH_3 . Pomocí softwarového nástroje IR Spectral Interpretation (Obr. 24), který posuzuje přítomnost charakteristických pásů, tyto vlnočty odpovídají přiřazení dle tabulky. Další charakteristické pásy vazeb CH_2 a CH_3 jsou zvýrazněny zelenou oblastí na Obr. 23. Tím byla splněna podmínka, že pro potvrzení dané funkční skupiny musí být nalezeny všechny její charakteristické pásy. Dle tohoto nástroje softwaru OMINC se jedná o alifatický uhlovodík.



Obr. 24: Charakteristické vlnočty valenčních vibrací CH_2 a CH_3 dle softwaru OMINC

Pásky nacházející se na vlnočtech 2360 cm^{-1} a 2339 cm^{-1} odpovídají vibracím oxidu uhličitého (CO_2), které se projeví pouze při tomto konkrétním měření. Z toho lze usuzovat, možné drobné znečištění spektra působením plynu CO_2 , který se mohl projevit vlivem atmosféry v laboratoři. Další výrazný pás na vlnočtu 1738 cm^{-1} je charakteristický pro valenční vazbu $\text{C}=\text{O}$ funkční skupiny esterů, což odpovídá i specifikacím výrobce tohoto oleje. Pro potvrzení výskytu této funkční skupiny se musí nacházet další výrazný pás v rozmezích vlnočtů 1300 až 1150 cm^{-1} . V tomto případě na vlnočtu 1156 cm^{-1} viz Obr. 23 modrá oblast. Vlnočet 1101 cm^{-1} pravděpodobně odpovídá valenční vibraci CO funkční skupiny CH-OH a 1026 cm^{-1} valenční vibraci uhlíku a dusíku.

Transmisní technika

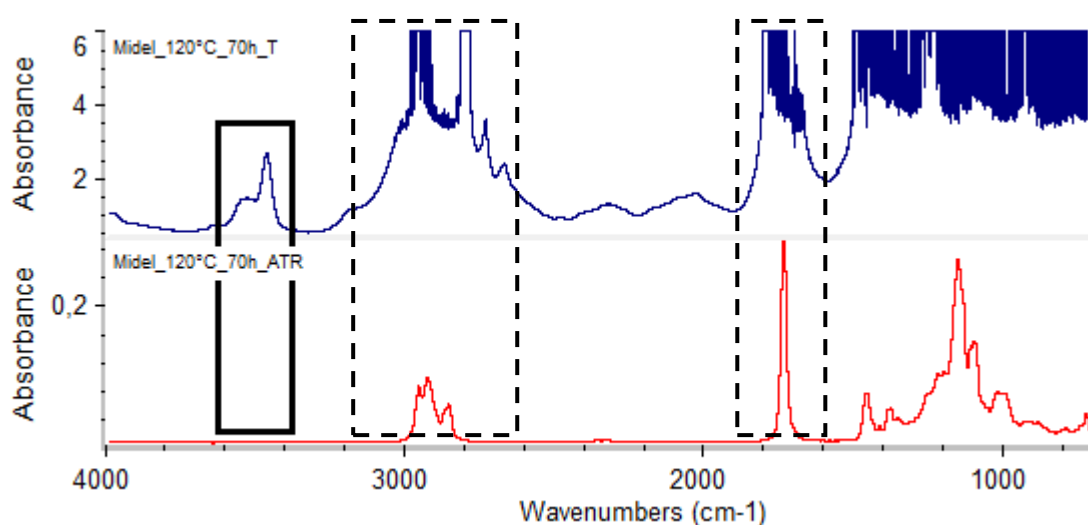
Všechny stárnuté vzorky oleje byly měřeny také transmisní technikou kvůli kvantitativnímu hodnocení spektra, konkrétně sledování koncentrace inhibitoru v závislosti na teplotě a době stárnutí oleje. Pro tento účel byla použita kapalinová kyveta (Obr. 25) s optickou vzdáleností mezi okénky rovnou 1 mm , a to z toho důvodu, aby měření bylo citlivé na identifikaci absorpčního pásu inhibitoru.



Obr. 25: Kapalinová kyveta převzato z [46]

Plnění kyvety bylo provedeno pomocí dvou injekčních stříkaček, kde jedna plnila funkci plnicí a druhá odsávací, přičemž tento úkon je nutné provádět s jistou opatrností, aby nedošlo k prasknutí okénka nebo jeho znečištění. Před samotným vložením vzorku do spektrometru je opět nutné změřit nejprve jeho pozadí.

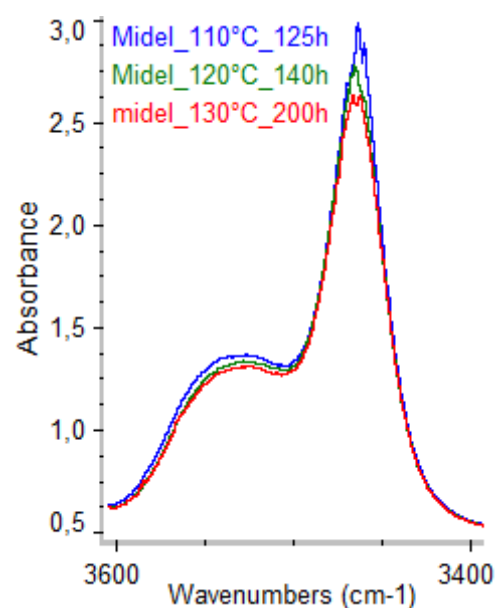
Na Obr. 26 jsou již patrné rozdíly v naměřených spektrech v oblasti cca 3600 až 3400 cm^{-1} změřené technikou ATR a transmisní, které jsou zvýrazněné tučnou čarou. Tam, kde ATR technikou nebyl identifikován žádný spektrální pás z důvodu malé hloubky vniku do vzorku (jednotky μm), je při použití transmisní techniky již patrný pás odpovídající inhibitoru.



Obr. 26: Porovnání spekter oleje MIDEL naměřené transmisní a ATR technikou

Tím, že byl použit v kyvetě spacer o největší dostupné tloušťce, je ve zbytku spektra nemožné identifikovat charakteristické pásy z důvodu jejich vysoké absorbance. Jsou ale patrné oblasti jim odpovídající, naznačené čárkovanou čarou (Obr. 26).

Pro samotné hodnocení koncentrace inhibitoru bylo provedeno porovnání absorpčních pásů ve spektru v oblasti vlnočtů 3600-3400 cm^{-1} pro olej stárnutý při 110 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ a 130 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 125, 140 a 200 hodin, přičemž doba stárnutí byla volena tak, aby byl rozptýl těchto hodnot co nejmenší. Z Obr. 27 je patrná klesající hodnota absorbance



Obr. 27: Spektrální oblast inhibitoru

spektrálních pásů s rostoucí teplotou a dobou stárnutí oleje. Dle Lambert-Beerova zákona (6) je velikost absorbance přímo úměrná molárnímu absorpčnímu koeficientu, molární koncentraci a délky optické vzdálenosti. Na základě tohoto vztahu je pak zřejmé, že při klesající absorbanci klesá koncentrace látky (inhibitoru) ve vzorku. To odpovídá i teoretickým předpokladům, že vlivem stárnutí dochází ke snižování jeho koncentrace v oleji.

Na základě tohoto měření je infračervená spektroskopie vhodný nástroj jak pro kvalitativní analýzu vzorku, tedy stanovení složení vzorku na základě výskytu charakteristických spektrálních pásů dané látky, tak i pro kvantitativní analýzu, tedy hodnocení látkové koncentrace. Na základě hodnocení koncentrace inhibitoru lze pak posuzovat zbytkovou životnost oleje.

3.5 Analýza plynných produktů

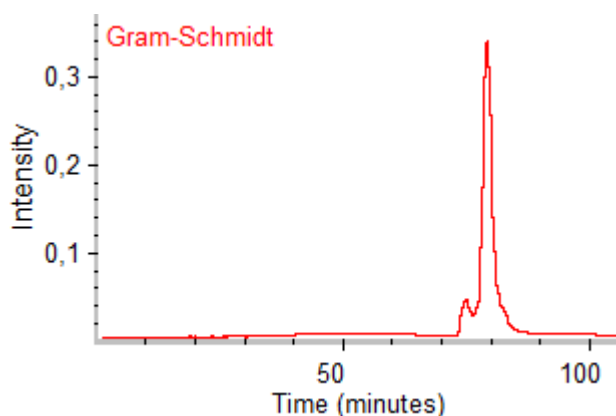
Jak bylo zmíněno v kapitole 2.4, analýza plynných produktů teplotního rozpadu elektroizolačních materiálů se využívá v kabelové technice, kde se zjišťuje, jaké látky a v jakém čase se uvolňují při hoření izolace z důvodu zajištění bezpečnosti osob v objektu, kde jsou tyto materiály používány.

Analýza byla prováděna na FT-IR spektrometru Nicolet 380, ke kterému byla přes plynovou vyhřívanou kyvetu připojena aparatura SDT Q600 (Obr. 28) pro řízený ohřev analyzovaného vzorku s rychlostí teplotního nárůstu $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pro simulaci reálných podmínek hoření bylo měření prováděno v aktivní atmosféře proudícího vzduchu s průtokem $100\text{ ml}/\text{min}$. Analyzovaným materiálem byl síťovaný polyethylen (XLPE), získaný z kabelové izolace o hmotnosti 20 mg [47].

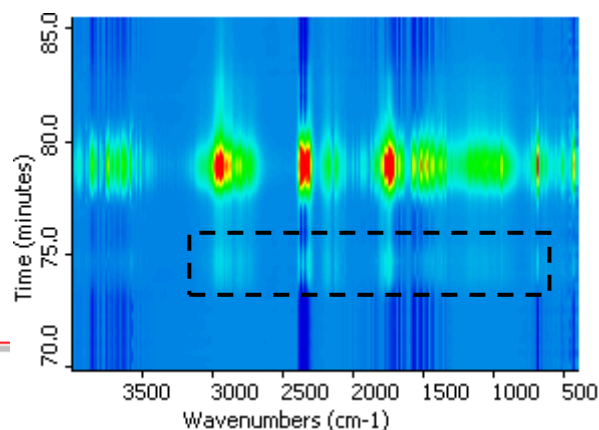


Obr. 28: Připojení spektrometru k aparatuře SDT Q600 přes plynovou kyvetu

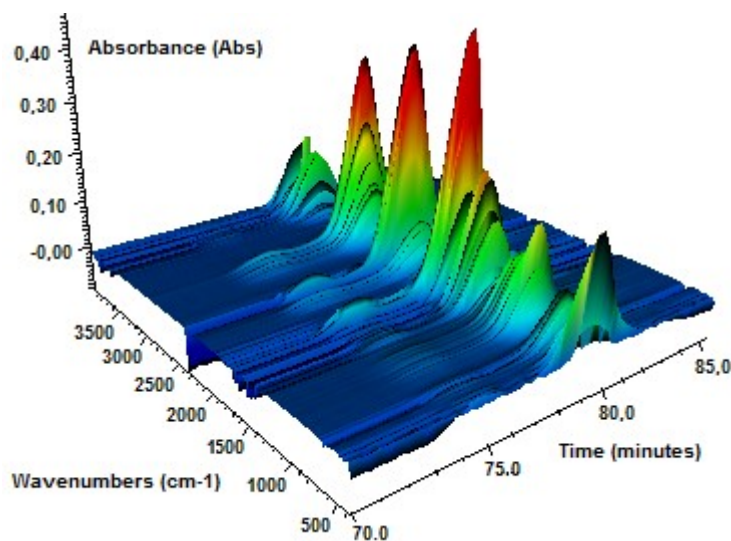
Podstatou tohoto měření je sledování změn ve spektru, které se objevují během nárůstu teploty za jednotku času. Právě takovéto sledování a hodnocení míry změn nám vyjadřuje tzv. Gram-Schmidtova rekonstrukce závislosti spektrální intenzity na čase. Z toho vyplývá, že čím intenzivnější pás, tím větší změny se ve spektru udály. Z Obr. 29 je patrné, že největší spektrální změna nastala v intervalu 74. až 81. minuty, a proto dále budeme věnovat pozornost právě tomuto úseku. Další možností zobrazení průběhu spektrálních změn je pomocí konturové mapy (Obr. 30), kde postupně modrá až červená oblast značí velikost intenzity absorpčních pásů v celém měřeném spektru. Z konturové mapy je patrné, že kolem 74. minuty se ve spektru objevily slabé pásy okolo vlnočtů 2944 cm^{-1} , 2357 cm^{-1} , 1744 cm^{-1} a 669 cm^{-1} (čárkovaná oblast), které v 79. minutě narostly na intenzitě. Přičemž spektrální pás na vlnočtu 2357 cm^{-1} a 669 cm^{-1} odpovídá oxidu uhličitému (CO_2), který je pro analýzu s ohledem na plynné produkty nepodstatný. Další možné zobrazení je podobné konturové mapě s tím, že je zde další zkoumaný parametr - konkrétně absorbance. Výsledkem je pak třídimenzionální zobrazení viz Obr. 31.



Obr. 29: Gram-Schmidtova rekonstrukce síťovaného polyethylenu

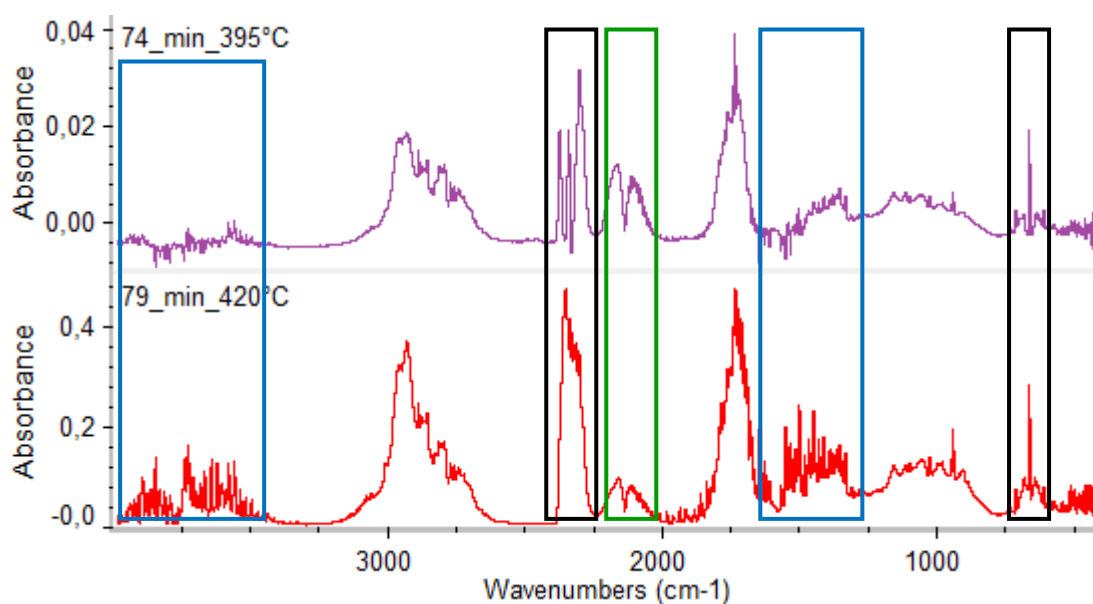


Obr. 30: Konturová mapa síťovaného polyethylenu (70-85 min)

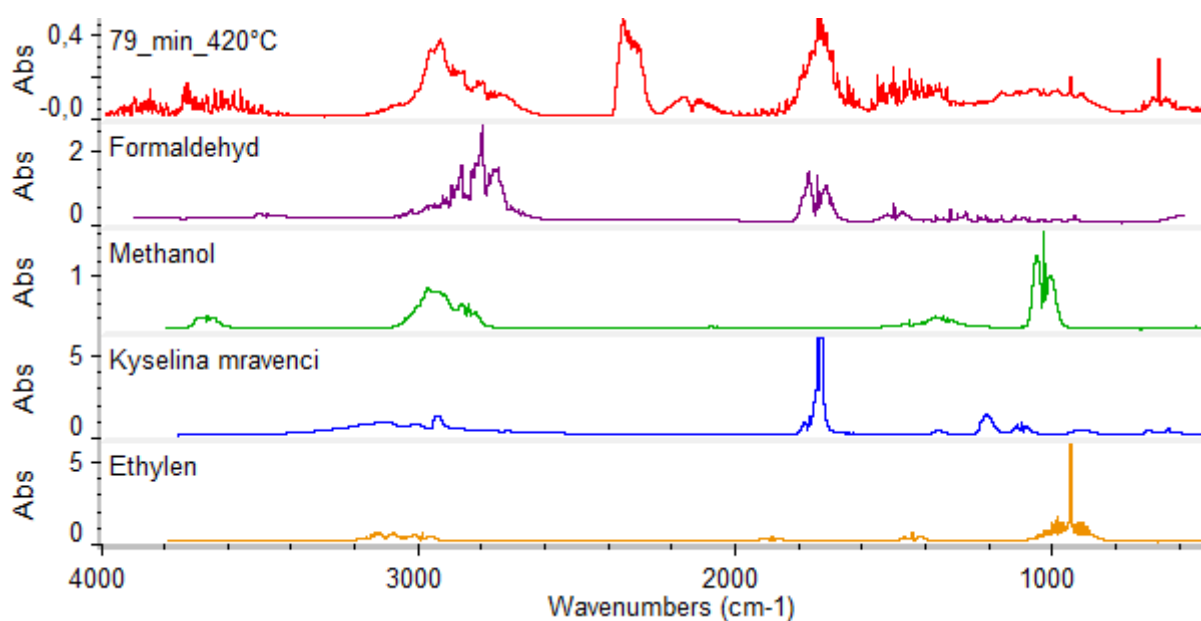


Obr. 31: 3D zobrazení spektra síťovaného polyethylenu (absorbance, vlnočet, čas)

Na Obr. 32 je zobrazeno porovnání spekter v 74. a 79. minutě měření, z nichž je patrné na základě velikosti absorpance, že v 79. minutě došlo k nárůstu vývoje plynů více jak desetinásobně, jinak jsou spektra takřka identická. Dle spektra docházelo k uvolnění vodní páry H_2O , která je patrná v oblasti vlnočtů $4000-3500$ a $1700-1250\text{ cm}^{-1}$ (modré zvýraznění), zmíněný oxid uhličitý CO_2 v oblasti $2400-2250$ a $750-600\text{ cm}^{-1}$ (černé zvýraznění) a oxid uhelnatý CO v oblasti $2240-2000\text{ cm}^{-1}$ (zelené zvýraznění). Dále jsou dle literatury [47] pravděpodobně přítomny formaldehyd, methanol, kyselina mravenčí a ethylen (Obr. 33), kdy se při vyšších teplotách formaldehyd rozkládá právě na methanol, kyselinu mravenčí a oxid uhelnatý [48]. Další charakteristické pásy pak mohou být z důvodu překrytu se spektrem H_2O neidentifikovatelné.



Obr. 32: Porovnání spekter v 74. a 79. minutě měření se zvýrazněním H_2O , CO_2 a CO



Obr. 33: Porovnání spekter možného výskytu plynných produktů

Z výše uvedeného příkladu je zřejmé, že při tepelném namáhání dochází k vývoji plynů od 74. minuty, jenž odpovídá teplotě 395 °C a kulminuje v 79. minutě odpovídající 420 °C. Mezi plynnými produkty se pravděpodobně nachází velice toxická látka formaldehyd, který způsobuje dusivost a podráždění sliznic [48]. To by v případě hořícího domu mohlo mít fatální následky na zdraví osob. Infračervená spektroskopie je tedy vhodným nástrojem pro analyzování plynů, které mohou snižovat spolehlivost provozu zařízení a na jejichž výsledcích lze také např. stanovovat dobu potřebnou k evakuaci osob z hořícího objektu.

Závěr

Cílem této práce bylo popsání a seznámení se s principy a možnými aplikacemi analytické metody infračervené spektroskopie, která se využívá ke stanovení struktury asložení analyzovaného vzorku. Tím, že se touto metodou dají poměrně snadno a rychle analyzovat vzorky pevného, kapalného a plynného skupenství, našla své uplatnění v širokém spektru aplikací.

Na základě výsledků praktické části se tato metoda ukázala jako vhodný nástroj pro možnost využití v oblasti řízení jakosti jako vstupní kontrola materiálu do procesu výroby. Na základě infračerveného spektra analyzovaného vzorku lze stanovit jeho složení, a zda odpovídá požadovaným parametrům. Snadným vytvořením databáze infračervených spekter vzorků lze pak nově naměřená spektra porovnávat a pomocí softwaru zjistit z kolika procent se shodují. V závislosti na velikosti této shody je pak možné se rozhodnout, zda přejímku vstupního materiálu akceptovat nebo zamítnout. V případě zamítnutí, je možné analyzovat, z jakého důvodu má materiál nevyhovující vlastnosti, jako v případě těsnění uvedeného v této práci, které pravděpodobně neprošlo dostatečným procesem fluorace, jež zlepšuje povrchové vlastnosti materiálu, a mohl by tak způsobit problémy ve výrobě.

U analýzy kapalného vzorku transformátorového oleje MIDEL 7131 bylo použito infračervené spektroskopie nejen ke stanovení jeho složení (kvalitativní analýze) technikou ATR, ale také k určení koncentrace dané látky (kvantitativní analýze) transmisní technikou. V tomto případě byl sledován pokles koncentrace inhibitoru v oleji v závislosti na jeho stárnutí, kde podle velikosti absorbance spektrálního pásu odpovídajícímu inhibitoru a na základě Lambert-Beerova zákona lze tuto koncentraci určit a hodnotit tak zbývající životnost transformátorového oleje. Touto metodou lze také analyzovat výskyt případných nečistot ve vzorku, které mohou mít zásadní vliv na vlastnosti materiálu, a také stanovit jejich množství.

Infračervená spektroskopie je také vhodný nástroj pro sledování vývoje plynných produktů tepelného rozpadu kapalných a pevných izolantů, které se v elektrotechnice hojně využívají. Tyto plyny mohou vznikat například při poruchách, kdy dochází k výbojové činnosti v transformátoru nebo při fázovém zkratu u kabelů vedení. Z hlediska bezpečnosti osob je pak nezbytné zjišťovat, o jaké plyny se jedná a za jakých teplot se uvolňují.

Seznam použité literatury

- [1] STUART, Barbara H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 1st Edition. Chippingham : John Wiley and Sons, 2004. 242 s. ISBN 978-0-470-85428-0.
- [2] MENTLÍK, Václav, et al. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vydání. Praha : BEN-technická literatura, 2008. 440 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [3] SHERMAN, C. P. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* [online]. Frank A. Settle. New Jersey : Prentice Hall PTR, 1997 [cit. 2011-12-04]. Infrared Spectroscopy, s. . Dostupné z: <http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>. ISBN 0-13-177338-0.
- [4] DERRICK, Michele R.; STULIK, Dusan; LANDRY, James M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles : The Getty Conservation Institute, 1999. 235 s. ISBN 0-89236-469-6.
- [5] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. In *Laboratoř analytické chemie I* [online]. Praha : VŠCHT, 2007 [cit. 2011-12-12]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [6] SMITH, Brian C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Second Edition. Boca Raton : CRC Press, 2011. 207 s. ISBN 978-1-4200-6930-3.
- [7] PAVIA, Donald L., et al. *Introduction to Spectroscopy*. Fourth Edition. Belmont : Cengage Learning, 2009. 727 s. ISBN 978-0-495-11478-9.
- [8] LARKIN, Peter. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 1st Edition. San Diego : Elsevier, 2011, 230 s. ISBN 978-0-12-386984-5.
- [9] GRIFFITHS, Peter R.; De HASETH, James A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Second Edition. New Jersey : John Wiley and Sons, 2007. 560 s. ISBN 978-0-471-19404-0.
- [10] TRCHOVÁ, Miroslava. Jak vibrují atomy v molekulách. In: *Otevřená věda: Praktické kurzy z fyziky a chemie* [online]. 200?, s. 13 [cit. 2012-01-25]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf>
- [11] FEIST, Patty. *Handbook for Organic Chemistry Lab: Chapter 15 Infrared Spectroscopy*. 6th Edition. USA: University of Colorado at Boulder, Chemistry Department, 2002. 262 s.
- [12] Infra-Red Spectroscopy. *LabMouse Chemistry A2* [online]. 2008 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: http://www.succeedingwithscience.com/labmouse/chemistry_a2/2906.php
- [13] GAUGLITZ, Günter; VO-DINH, Tuan. *Handbook of spectroscopy*. 1st Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 1168 s. ISBN 3-527-29782-0.

- [14] BRADLEY, Michael. *Advantages of a Fourier Transform Spectrometer* [online]. Madison, 2008., [cit. 2012-03-03]. Dostupné z: http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Product/productPDF_7504.pdf
- [15] THERMO NICOLET. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry* [online]. Madison, 2001., [cit. 2012-03-03] Dostupné z: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIR.pdf>
- [16] LINDON, John C.; TRANTER, George E.; HOLMES, John L. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 1st Edition. London : Academic Press, 2000. 2581 s. ISBN 0-12-2266-80-3.
- [17] Detektory. In: *Metody optické spektroskopie v biofyzice* [online]. Praha, 2007 [cit. 2012-03-07]. Dostupné z: http://biomolecules.mff.cuni.cz/files/courses/Detektory_BCM113.pdf
- [18] HONNER, Milan. Infračervená spektroskopie. In: *Laboratorní cvičení předmětu Měření ve fyzikálních technologiích* [online]. Plzeň, 2008 [cit. 2012-03-07]. Dostupné z: http://ftp.zcu.cz/files/pdf/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf
- [19] NĚMEC, Ivan. Infračervená spektroskopie. In: *Pokročilé praktikum z analytické chemie* [online]. Praha, 2006 [cit. 2012-03-11]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [20] MENTLÍK, Václav a Radek POLANSKÝ. Aspekty strukturální elektrotechnologické diagnostiky. *Elektro* [online]. 2008, č. 5 [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=37214
- [21] Solutions: Process Control. *Bruker Optics* [online]. 2012 [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <http://www.brukeroptics.com/process.html>
- [22] GEORGIEV, Anton, Ilyana KARAMENCHEVA a Liliana TOPALOVA. *Journal of Molecular Structure: Evaluation of the antioxidation activity of ionol and piperidone towards transformer oil using FT-IR spectroscopy* [online]. Sofia: Elsevier, 2007, s. 25-33 [cit. 2012-03-23]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286006002663>
- [23] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [24] WIEDEMEIER, Melanie. Ekologické změkčovadlo. In: *iStrojirenství* [online]. 2007 [cit. 2012-04-08]. Dostupné z: <http://istrojirenstvi.cz/materialy/precist.php?navez=ekologicke-zmekcovadlo&id=11>
- [25] TROJANOVÁ, Pavlína. ARGONA A.S. *Výroba PVC* [online]. 2007 [cit. 2012-04-08]. Dostupné z: <http://www.argona.cz/DataStorage/File/KR%C3%81TCE%20Z%20HISTORIE%20PLAST%C3%9A.pdf>

- [26] *Determination of Plasticizer Content in PVC by FT-NIR Spectroscopy* [online]. 2008 [cit. 2012-04-08]. Dostupné z: <http://www.nicoletcz.cz/userfiles/file/vjegy/Plasticizer%20Content%20in%20PVC.pdf>
- [27] SILVA, Andréa M. S., Maria F. PIMENTEL, Ivo M. RAIMUNDO a Yeda M. B. ALMEIDA. A PVC sensing phase for determination of BTEX in water employing mid-infrared spectroscopy. In: *Vibrational Spectroscopy* [online]. Volume 46, 2008 [cit. 2012-04-19]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203107000690>
- [28] POLLÁK, V. Vnútorná štruktúra polypropylénových reťazcov. *MatNet Slovenska* [online]. 2006 [cit. 2012-04-09]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=202>
- [29] Solutions: Semiconductors. *Bruker Optics* [online]. 2012 [cit. 2012-04-10]. Dostupné z: <http://www.brukeroptics.com/semiconductors.html>
- [30] ŠTOUDEK, Richard. *Optická diagnostika poruch v křemíku*. Brno, 2008. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/11284/prif_d/disertace2.pdf Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [31] BOYLE, Ross. *FT-IR Measurement of Interstitial Oxygen and Substitutional Carbon in Silicon Wafers* [online]. Madison, 2008 [cit. 2012-05-03]. Dostupné z: <http://www.thermo.com.cn/Resources/201007/271120772.pdf>
- [32] PROSR, P., PIHERA, J., POLANSKÝ, R., TRNKA, P. FT-IR spektroskopie rozkladových plynů izolačních kapalin. In *Diagnostika '07*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2007. s. 283-286. ISBN: 978-80-7043-557-1
- [33] CHEMIŠINEC, Igor a Radek PROCHÁZKA. *Life management jako nástroj k prodloužení životnosti výkonových transformátorů* [online]. 2008 [cit. 2012-04-06]. Dostupné z: http://www.ceskaenergetika.cz/nezarazene_clanky/life_management_jako_nastroj_k_prodlouzeni_zivotnosti.html
- [34] MENTLÍK, V., POLANSKÝ, R., PROSR, P. Termická analýza tepelného rozpadu materiálů PEVA a PEUU. In *Diagnostika '07*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2007. s. 272-275. ISBN: 978-80-7043-557-1
- [35] MENTLÍK, V., POLANSKÝ, R., PROSR, P. Analýza plynných produktů tepelného rozpadu materiálů PEVA a PEUU. In *Diagnostika '07*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2007. s. 276-278. ISBN: 978-80-7043-557-1
- [36] BEK, Jaroslav. PREDI. *Bezpečnostní pravidla pro práci s elektrickým zařízením VVN plněným SF₆*. Praha, 2010 [cit. 2012-04-11]. Dostupné z: <http://www.predistribuce.cz/distribuce/distribucni-sit/dodavatele-technologie/podnikove-normy/bx301.html>
- [37] LIU, Fan, Degang GAN, Siyu ZHOU, Can HU a Ping LIU. SICHUAN ELECTRIC POWER TEST & RESEARCH INSTITUTE. *Analysis of Infrared Spectrum Characteristic and Variation Trend of SF₆ PD Decomposition* [online]. Chengdu

- (China), 2010 [cit. 2012-04-11]. Dostupné z:
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=05640741>
- [38] PIEMONTESE, M., R. PIETSCH a W. ZAENGL. Analysis of decomposition products of sulfur hexafluoride in negative DC corona with special emphasis on content of H₂O and O₂. In: *International Symposium on Electrical Insulation* [online]. Pittsburgh (PA), 1994 [cit. 2012-04-11]. Dostupné z:
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=00401409>
- [39] *Artisan Scientific* [online]. 2011 [cit. 2012-04-20]. Dostupné z: http://www.artisan-scientific.com/ViewImage.aspx?Image=TAInstruments_SDT_Q600_View1.jpg&Item=74393
- [40] NICOLET CZ S.R.O. *Spektroskopický software OMNIC 7*. Praha, 2004.
- [41] FLUOR TECHNIK SYSTEMS GMBH. *Malý slabikář fluoru*. [online]. 2004 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z:
http://www.lontech.cz/files/fluor_soub/slabikar_fluoru.pdf
- [42] Technologie fluorace. *Air Products* [online]. © 1996-2012 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z:
<http://www.airproducts.cz/fluorination/fluorace/technologie.htm>
- [43] PROSR, Pavel, POLANSKÝ, Radek. Možnosti využití infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací při vstupní kontrole těsnících materiálů. *Electroscope: online časopis pro elektrotechniku* [online]. 2012, č. 2 [cit. 2012-04-15]. ISSN 1802-4564. Dostupné z:
http://147.228.94.30/images/PDF/Rocnik2012/Cislo2_2012/r6c1c7.pdf
- [44] Olej MIDEL 7131. *Elpro-Energo s.r.o.: Olejové transformátory* [online]. [cit. 2012-04-27]. Dostupné z: <http://www.elpro-energo.cz/olejove-transformatory/zakladni-popis/olej/>
- [45] Volka K., Tkadlecová M., Záruba K.: *Příklady z analytické chemie pro bakaláře*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. 100 s. ISBN 80-7080-610-9
- [46] *PIKE TECHNOLOGIES* [online]. 2012 [cit. 2012-04-20]. Dostupné z:
<http://www.piketech.com/images/P/Demountable%20Liquid%20Cell.png>
- [47] POLANSKÝ, R. Termické analýzy síťovaného polyethylenu. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, 2007, roč. 6, č. 3, s. 121-126. ISSN: 1336-1376
- [48] Formaldehyd. *Ministerstvo životního prostředí České republiky: Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2006 [cit. 2012-04-27]. Dostupné z:
<http://www.irz.cz/repository/latky/formaldehyd.pdf>