



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

KVANTITATIVNÍ OPTICKÁ ANALÝZA S VYUŽITÍM MOBILNÍHO TELEFONU

QUANTITATIVE OPTICAL ANALYSIS USING CELL PHONE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Daniel Petlák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vratislav Čmíel

BRNO 2016

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Biomedicínská technika a bioinformatika**

Ústav biomedicínského inženýrství

Student: Daniel Petlák

ID: 152193

Ročník: 3

Akademický rok: 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Kvantitativní optická analýza s využitím mobilního telefonu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Seznamte se s metodami kvantitativní optické analýzy pro klasifikaci tekutin a pevných vzorků. Zaměřte se na využití obrazového snímače a přisvětlovacího blesku mobilního telefonu k těmto účelům. Provedte literární rešerši. 2) Navrhněte postup analýzy pomocí telefonu, externího zdroje světla anebo přisvětlovacího blesku. 3) Navrhněte vhodný algoritmus pro klasifikaci tekutin a pevných vzorků. 4) Realizujte navrženou metodu. Připravte sadu vzorků. K testování využijte také také indikační chemické proužky. Pořízené snímky vyhodnoťte v prostředí MATLAB. 5) Porovnejte řešení s využitím externího zdroje světla a blesku telefonu. 6) Zhodnoťte dosažené výsledky a diskutujte vlastnosti metody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] LAU K.T., YERAZUNIS W.S., SHEPHERD R.L., DIAMOND D. Quantitative colorimetric analysis of dye mixtures using an optical photometer based on LED array. Sens. Actuators B-Chem. 114. 2006. Str. 819–825.

[2] IQBAL Z., ERIKSSON M. Classification and quantitative optical analysis of liquid and solid samples using a mobile phone as illumination source and detector. Linköping University Post Print, 2013, Sensors and actuators. B, Chemical, (185), 354-362.

Termín zadání: 8.2.2016

Termín odevzdání: 27.5.2016

Vedoucí práce: Ing. Vratislav Čmiel

Konzultant bakalářské práce:

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D., předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně / Technická 3058/10 / 616 00 / Brno

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o metodách kvantitativní kolorimetrické analýzy s využitím mobilního telefonu a návrhu vlastního analyzátoru. Teoretická část se věnuje základním vlastnostem světla a rozdělení optické spektrální analýzy, jež je popsána několika optickými metodami. Dále je zmíněno rozdělení kolorimetrických analyzátorů podle jejich typů. Důležitou složkou je zaměření na kolorimetrickou analýzu s využitím mobilního telefonu a obeznámení se s možnostmi analýzy tekutin a pevných vzorků. Praktická část se věnuje návrhu samostatného analyzátoru s využitím mobilního telefonu, vyvinuté aplikaci zahrnující možnost kalibrace hodnot připravených vzorků a následnému hodnocení koncentrace iontů v neznámém vzorku. Pro přesnost výsledků je zhotoven světlotěsný temný kryt na 3D tiskárně.

KLÍČOVÁ SLOVA

kolorimetrie, kolorimetrický analyzátor, chytrý mobilní telefon, senzor barevných tekutin, Android, Arduino, MIT App Inventor, ovládání LED diody, Bluetooth, fotodioda, analýza tekutin, analýza povrchu

ABSTRACT

This bachelor's thesis discusses methods for the quantitative colorimetric analysis using a cell phone and a design of my own analyzer. Theoretical part deals with basic characteristics of light and division of optical spectral analysis, which is described by several optical methods. The bachelor's thesis also contains the division of colorimetric analyzers according to their types. The most important part is focused on a colorimetric analysis using the cell phone and familiar with the possibilities of analysis of liquids and solid samples. The practical part deals with the design of a separate analyzer using the cell phone, developed application including the possibility of calibration values of prepared samples and subsequent evaluation of ion concentration in unknown sample. For the accuracy of the results is made dark light-tight cover printed by 3D printer.

KEYWORDS

colorimetry, colorimetric analyzer, smartphone, liquid color sensor, Android, Arduino, MIT App Inventor, LED control, Bluetooth, photodiode, analysis of liquids, analysis of surface

PETLÁK, D. *Kvantitativní optická analýza s využitím mobilního telefonu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 77 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Vratislav Čmiel.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma Kvantitativní optická analýza s využitím mobilního telefonu vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne 27. května 2016

.....

Daniel Petlák

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Vratislavu Čmielovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne 27. května 2016

.....

Daniel Petlák

OBSAH

ÚVOD.....	1
1 TEORIE SVĚTLA.....	2
1.1 Elektromagnetické záření.....	2
1.2 Elektromagnetické spektrum.....	2
1.3 Tvary a druhy spektra.....	3
2 SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA.....	5
2.1 Emisní spektrální analýza	5
2.2 Absorpční spektrální analýza	5
2.2.1 Spektrofotometrie.....	6
2.2.2 Fotometrie.....	8
2.2.3 Kolorimetrie.....	8
3 KOLORIMETRICKÉ ANALYZÁTORY	10
3.1 Kolorimetry pro klasifikaci tekutin.....	10
3.2 Chytré mobilní telefony	11
4 MOBILNÍ TELEFON JAKO KOLORIMETR.....	12
4.1 Kompenzace denního světla.....	12
4.1.1 Kalibrování a stabilizace fotoaparátu	12
4.1.2 Využití LED diody přisvětlovacího blesku	13
4.1.3 Konfigurace parametrů fotoaparátu.....	14
4.2 Analyzátor pro klasifikaci tekutin.....	14
4.2.1 Detekce mobilním telefonem a přisvětlování LED diodami	14
4.2.2 Detekce i přisvětlování mobilním telefonem.....	15
4.2.3 Ovládání přisvětlovacích LED diod Arduinem přes Bluetooth	17
4.3 Analyzátor pro klasifikaci pevných vzorků	18
4.3.1 Klasifikace povrchu vzorků.....	18
4.3.2 Kolorimetrická analýza indikačních chemických proužků	19
4.3.3 Mikrofluidní papírové pole	19
5 APLIKACE PRO PLATFORMU ANDROID	21
5.1 Vývojové prostředí Android Studio	21
5.2 Vývojové prostředí MIT App Inventor 2	23

6	ELEKTRONICKÁ PLATFORMA ARDUINO	25
6.1	Vývojová deska Arduino UNO	25
6.1.1	<i>Technické parametry Arduina UNO</i>	<i>26</i>
6.1.2	<i>Napájení desky</i>	<i>27</i>
6.1.3	<i>Komunikace s ostatními zařízeními</i>	<i>27</i>
6.2	Vývojové prostředí Arduina.....	27
6.3	Komunikace Arduina s Bluetooth modulem.....	29
7	NÁVRH VLASTNÍHO ANALYZÁTORU	30
7.1	Popis obvodových prvků.....	31
7.1.1	<i>Světelný zdroj</i>	<i>31</i>
7.1.2	<i>Světelný senzor</i>	<i>32</i>
7.1.3	<i>Bluetooth modul pro přenos dat</i>	<i>34</i>
7.2	Obvodové řešení.....	35
7.2.1	<i>Pájivé kontaktní pole</i>	<i>35</i>
7.2.2	<i>Zapojení fotodiody</i>	<i>35</i>
7.2.3	<i>Zapojení RGB LED.....</i>	<i>36</i>
7.2.4	<i>Zapojení Bluetooth modulu.....</i>	<i>36</i>
7.2.5	<i>Zdroj napětí.....</i>	<i>37</i>
7.3	Světlotěsný temný kryt.....	38
7.3.1	<i>Vnější přenosná krabice.....</i>	<i>38</i>
7.3.2	<i>Vnitřní světlotěsný kryt</i>	<i>39</i>
7.4	Princip přenosu dat mezi Androidem a Arduinem.....	40
7.5	Arduino zdrojový kód	41
7.6	Tvorba aplikace ColorMex	45
7.7	Kalibrační barevné vzorky	55
7.7.1	<i>Vzorky pro analýzu tekutin</i>	<i>55</i>
7.7.2	<i>Vzorky pro analýzu povrchu</i>	<i>56</i>
8	TESTOVÁNÍ ANALYZÁTORU.....	57
8.1	Testování analýzy tekutin	57
8.1.1	<i>Postup měření</i>	<i>57</i>
8.1.2	<i>Statistická analýza měření</i>	<i>58</i>
8.2	Testování analýzy pevného povrchu	62
8.2.1	<i>Postup měření</i>	<i>62</i>
8.2.2	<i>Přesnost měření</i>	<i>64</i>
8.3	Diskuse dosažených výsledků.....	66
	ZÁVĚR	68

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	74
PŘÍLOHY	75
A Schéma zapojení	75
B Seznam součástek.....	76
SEZNAM PŘÍLOH NA CD	77

ÚVOD

Dostupné kolorimetry používané pro kvantitativní optickou analýzu, již klasifikují tekutiny a pevné vzorky, mají několik zásadních nevýhod, kvůli kterým se vyvíjí jiné a nové možnosti analýzy vzorků. V úvahu přicházejí chytré mobilní telefony, jejichž komerční dostupnost a rozšíření výrazně rostou, také umožňují vývoj nových aplikací zaměřených na kolorimetrickou analýzu, využití jejich kamery jako zdroje i senzoru k měření a proměnit tak mobilní telefon na plnohodnotný přenosný kolorimetrický analyzátor, jenž může naměřená data nejenom zanalyzovat, ale také uložit na internet či komunikovat s jinými přístroji pro získání výsledku. Cílem bakalářské práce je seznámit se s metodami kvantitativní optické analýzy pro klasifikaci tekutin a pevných vzorků, zejména se zaměřit na využití obrazového snímače a přisvětlovacího blesku mobilního telefonu zabudovaných v jeho kameře k těmto účelům. Na základě získaných znalostí v teoretické části práce, jež zahrnuje popis jednotlivých metod měření s dosaženými výsledky, je ve druhé části práce navrhnout kolorimetrický analyzátor s využitím chytrého mobilního telefonu, temného světlotěsného krytu pro zamezení vlivu okolního světla a aplikace naprogramovanou pro platformu Android k ovládání platformy Arduino, získání snímku, analýze a výpočtu kolorimetrických dat. Je navržena metoda bezkontaktní kolorimetrické analýzy tekutin a pevného povrchu, jež je v bakalářské práci realizována, porovnávána a diskutována. Zahrnuje porovnání klasifikace tekutých a pevných vzorků s bezkontaktním ovládáním externí RGB LED diody přes Bluetooth pomocí mikrokontrolní jednotky Arduino.

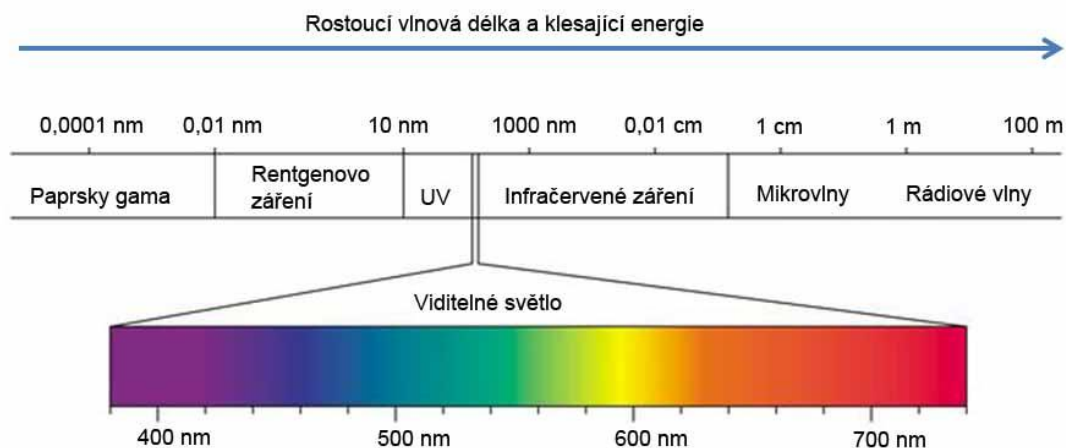
1 TEORIE SVĚTLA

1.1 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření je forma energie, jehož chování je popsáno vlastnostmi vln a částic z nich složených. Jeho optické vlastnosti jsou dány vlnovým charakterem, nicméně interakce mezi ním a látkou poukazují na přítomnost částic a fotonů. Každý hmotný objekt je zdrojem elektromagnetického záření. Chladná tělesa vyzařují okem neviditelné infračervené záření, zahřátá tělesa pak záření viditelné. Elektromagnetické záření je tvořeno oscilacemi elektrické a magnetické složky, jež se šíří kolmo ke směru šíření v prostoru po lineární dráze s konstantní rychlostí. Za normálních okolností je elektromagnetické záření nepolarizované, elektrická i magnetická pole oscilují ve všech možných rovinách orientovaných kolmo ke směru šíření, nicméně lze jej i polarizovat přiložením optického hranolu, který obě pole lomí a začnou se šířit ve směru kolmo k sobě. [1], [2], [3], [4]

1.2 Elektromagnetické spektrum

Frekvence a vlnová délka elektromagnetického záření se mění v průběhu mnoha řádů. Elektromagnetické spektrum zahrnuje elektromagnetické záření všech možných vlnových délek a frekvencí. Elektromagnetické spektrum je tvořeno několika druhy lišícími se právě vlnovou délkou a frekvencí. Každý druh má jinou hodnotu energie a tím i odlišnou schopnost interakce s látkou. Přestože je dělení přesné, mezi jednotlivými druhy spekter není ostrá hranice a plynule mezi sebe přechází nebo se překrývají. Překryv nastává proto, že paprsky jsou určeny dle původu a nikoli podle frekvence. Každý druh elektromagnetického spektra má své specifické vlastnosti, jež je nutné znát pro jejich nežádoucí účinky vůči lidskému organismu. Část spektra, jež je viditelná lidským okem, se nazývá viditelné spektrum, neboli viditelné světlo, a nachází se v rozmezí vlnových délek od 380 nm do 790 nm. [3], [4]



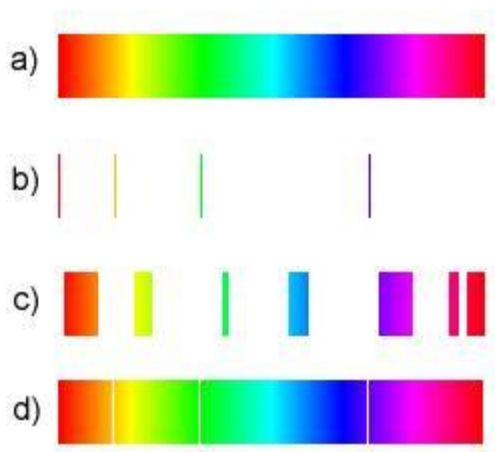
Obr. 1 – Elektromagnetické spektrum rozdělené na určité druhy dle velikosti vlnových délek s vyznačenou hranicí viditelného spektra. [5]

1.3 Tvary a druhy spektra

Spektrum záření má svůj daný tvar. Spektrum s vlnovými délkami na sebe navazujícími v celém rozsahu se označuje jako spojité spektrum. Příkladem je rozklad bílého slunečního světla přiložením optického hranolu či mřížky. Taktéž jej vytvářejí rozžhavené pevné a tekuté látky. Spektra atomů plynů je tvořeno navzájem oddělenými spektrálními čarami, mezi nimiž jsou temná neosvětlená místa. Jedná se o čárová spektra a jednotlivé části získané rozkladem čárového spektra se nazývají spektrální čáry. Zvláštním druhem spektra je pásové spektrum, jež je tvořeno velkým množstvím čar ležících v těsné blízkosti připomínající pruhy. Tato spektra jsou obvykle pozorována u molekul.

Při interakci elektromagnetického záření s látkou dochází k pohlcování či naopak vyzařování některé části spektra. Spektrum světla vyzařovaného látkou se nazývá emisní spektrum. Emisní spektra atomů a jednoduchých látek jsou obvykle tvořena sadou spektrálních čar na tmavém pozadí, emisní spektrum tudíž vykazuje čárový charakter. Emisní spektrum vzniká ve vzorku dodáním elektromagnetického záření například formou tepla či působením částic. Přijetím této energie se částice dostávají do nestabilních energetických stavů a přebytečnou energii emitují jako elektromagnetické záření. Látka však může záření i pohlcovat. Prochází-li vzorkem složené světlo, jeho některé vlnové délky jsou látkou pohlceny a vzniká absorpční spektrum. Charakter absorpčního spektra má i sluneční spektrum, byť obsahuje nespočet temných čar.

Absorpční spektrum je doplňkem spektra emisního – tam, kde jsou v absorpčním spektru temná místa, jsou v emisním čáry. Poloha jednotlivých pásů v absorpčním spektru poukazuje na jednotlivé skupiny atomů v molekule. Jedná se o druh spojitého spektra s temnými čarami v místech průniku vzorku spektrem. [2], [3], [6]



Obr. 2 – Ukázka druhů spekter – a) spojité, b) čárové emisní, c) pásové, d) absorpční čárové [7]

Záření, jež látky za určitých okolností vyzařují, je důležitým zdrojem informací o složení látky, zejména jeho barvy. Barva předmětu je dána, jakou složku části spektra předmět odráží a lidské oko je schopno ji vnímat. Těmito metodami se zabývá spektrální analýza, jejíž základním přístrojem je spektroskop, jehož princip je založen na rozkladu světla optickým hranolem či difrakční mřížkou. Spektrální analýza studuje chemické složení vzorku dle poznatku, že poloha čar ve spektru odpovídá obsahu chemických prvků ve zkoumané látce. Podobně je možné pomocí pásového spektra určit přítomnost molekul v daném vzorku. Kromě toho lze i na základě intenzity spektrálních čar stanovit množství daného prvku ve zkoumaném objektu, např. množství železa ve slitině kovu. Tímto se zabývá kvantitativní spektrální analýza. [3]

2 SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA

Metody spektrální analýzy patří mezi bezkontaktní fyzikální analytické metody, při kterých se využívá jevů vznikajících v důsledku vzájemného působení elektromagnetického záření a zkoumané látky. Takto vzniklé jevy se měří optickými přístroji a matematicky lze definovat jejich vztah s měřenou fyzikální veličinou. Metody vychází z poznatku, že každý objekt s nenulovou absolutní teplotou září a při interakci s různými typy elektromagnetického záření může docházet k odrazu, pohlcování či průchodu záření, přičemž objekt často ovlivňuje i směr šíření záření. Spektrální analýza se dělí na dva typy dle zkoumání druhu spektra, na emisní a absorpční. [1], [2]

2.1 Emisní spektrální analýza

Podstata této analýzy spočívá ve vložení zkoumaného vzorku do zdroje elektromagnetického záření, např. plamene a dodáním energie přeskočí elektrony do energeticky nestabilních hladin, odkud posléze přeskočí do nižší energetické hladiny a při tom vydávají záření, jež je po průchodu spektrálním zařízením detekováno a zobrazeno jeho čárové spektrum. Podle polohy čar ve spektru se určuje kvalita prvků obsažených ve vzorku a dle intenzity spektrálních čar lze určit zastoupení těchto prvků v látce. Doložení existence prvků se provádí metodou tzv. zbytkových čar, jež odpovídají přeskokům excitovaných elektronů z energeticky nejbližších hladin na hladinu základní. Pro každý prvek jsou charakteristické jiné spektrální čáry a jejich poloha udává vlnovou délku daného záření. Využívá-li se pro vznik spekter a dělení spektrálních čar, jedná se o plamenovou fotometrii, jež užívá jako zdroj elektromagnetického záření plamen se směsí acetylen-kyslík. Pro vzniklé záření může být charakteristické zbarvení plamene do různých barev, to nám určuje zastoupení určitého prvku. Je-li používán pro vznik spekter optický hranol či mřížka, jedná se o plamenovou spektrofotometrii. Provádí-li se záznam spekter na fotografickou desku, jedná se o plamenovou spektrografii. [2]

2.2 Absorpční spektrální analýza

Absorpční spektrální analýza studuje absorpční spektrum viditelného a ultrafialového (UV) záření vzniklé rozkladem, jež prošlo zkoumaným vzorkem. Jestliže je pronikající záření rozloženo optickým hranolem či mřížkou, je detekováno absorpční spektrum přerušované čarami při vlnové délce světla charakterizujícího pozorovanou

absorpci. Využití absorpční spektrální analýzy spočívá v hodnocení koncentrací prvků ve zkoumané látce na základě Lambert-Beerova zákona, jenž vyjadřuje absorpci látky veličinou zvanou absorbance, značenou A . Ta je závislá na součinu tloušťky vrstvy l , kde dochází k zeslabování záření, molárního absorpčního koeficientu ε s molární koncentrací roztoku. Taktéž se absorbance rovná dekadickému logaritmu počáteční intenzity světla před průchodem s dělitelem koncové intenzity světla po průchodu vzorkem. [2]

$$A = \varepsilon lc = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

Z tohoto vzorce vyplývá, že závislost absorbance A na koncentraci roztoku c při konstantní vlnové délce je lineární. Grafem je pak křivka, z níž je patrná absorbance A daného měřeného roztoku. Pro světlo procházející průhlednou kapalinou se uplatní nejenom absorbance vzorku, ale i jeho transmitance neboli propustnost. Ta se vypočítá užitím Lambert-Beerova zákona jako:

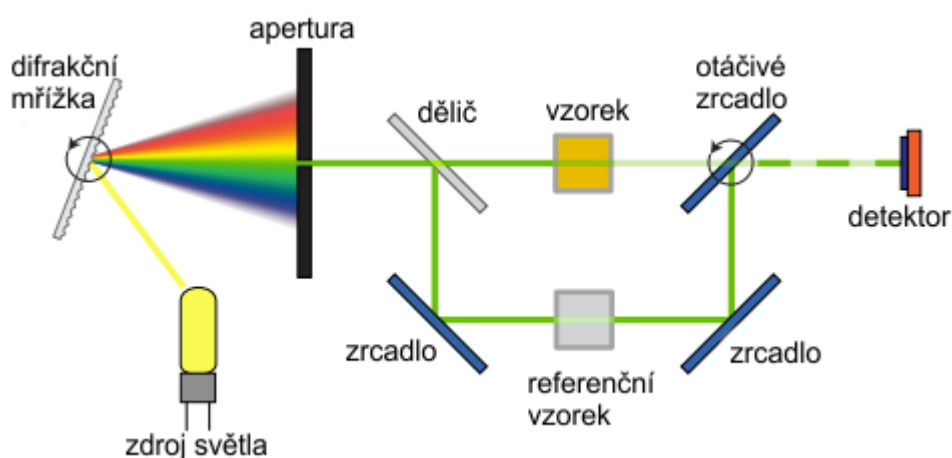
$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\varepsilon lc} \quad (2.2)$$

kde T značí transmitanci, průchod světla s počáteční intenzitou I_0 a konečnou intenzitou I_1 , εlc vyjadřuje Lambert-Beerův zákon. Tento zákon je platný pouze v případě, jestliže s měřeným vzorkem interaguje monochromatické světlo. [2], [8]

2.2.1 Spektrofotometrie

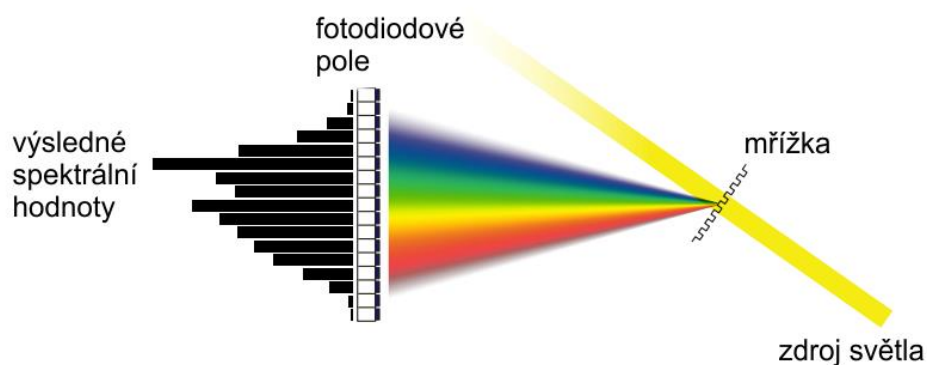
Je metoda absorpční analýzy popisující vlastnosti vzorku na základě pohlcování, odrazu a průchodu světla různých vlnových délek vzorkem. Spektrofotometrie dokáže pracovat i s vlnovými délkami blízkými UV záření lidskému oku již neviditelné. Přístroje pro měření spektrální analýzy, se nazývají spektrofotometry či spektrometry. Spektrofotometry se skládají ze zdroje bílého světla poskytující světlo o vlnových délkách od infračerveného až po blízkému UV záření, za zdrojem následuje monochromátor (optický hranol či difrakční mřížka), jenž rozloží bílé světlo na jednotlivé složky a oddělí konkrétní vlnovou délku aperturou, která posléze prochází měřeným vzorkem. Světelný svazek této barvy se rozdělí na dva svazky, z nichž jeden interaguje s měřeným vzorkem a druhý je použit jako referenční. Rozdíl intenzit obou těchto svazků

se vyhodnotí fotosenzitivním detektorem a určuje absorpenci vzorku. Opakováním měření s výběrem dalších barev lze získat celé absorpční spektrum měřeného vzorku.



Obr. 3 – Schéma měření spektrální analýzy spektrofotometrem. [9]

Spektrometry pracují na odlišném způsobu. Záření vycházející ze zdroje polychromatického světla prochází přímo měřeným vzorkem, následně je rozloženo optickým hranolem či disperzní mřížkou na spektrum a poté dopadá na pole fotodiód, kde se získají intenzity zastoupení daných barev jako vlnové funkce. Samotné měření začíná proměřením známých roztoků při maximální vlnové délce záření s následným vynesemím do grafu, kterým lze získat kalibrační křivku závislosti absorpance A na koncentraci c roztoku. Koncentraci měřeného vzorku se získá z kalibrační křivky vynesemím naměřené hodnoty absorpce. Kalibrační křivkou se rozumí grafický záznam měřené veličiny na zvyšující se koncentraci kalibračních roztoků o známé hodnotě. [2], [9], [10]



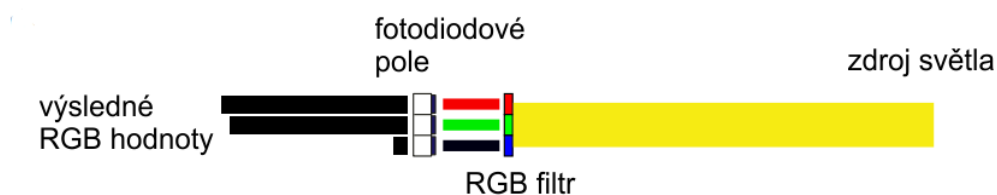
Obr. 4 – Schéma získání měřených dat pomocí spektrometru.[9]

2.2.2 Fotometrie

Fotometrie je absorpční metoda pracující s monochromatickým zářením z viditelné oblasti spektra, jež využívá k proměření vlastností vzorku pouze jednu vlnovou délku, již je nutno zvolit z grafu dle absorpčního maxima. Monochromátorem je interferenční filtr a detektorem lidské oko či fotočlánek. Fotometrická měření jsou založena na Lambert-Beerově zákoně, odrazu či absorpci záření a lomu nebo rozptylu záření. Fotometrií se měří v různých barevných roztocích zastoupení či přítomnost daných prvků, nebo pH vzorku. Různorodé přístroje pro fotometrická měření se nazývají jednotně fotometry lišící se svojí konstrukcí a přesností. Zdrojem světla je nejčastěji wolframová žárovka či deuteriová výbojka pro oblast UV světla. Světlo projde monochromátorem, který vybere jednu určitou vlnovou délku, jež poté prochází květou se vzorkem a následně je detekována intenzita prošlého záření. [2], [11]

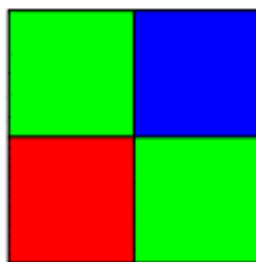
2.2.3 Kolorimetrie

Kolorimetrie popisuje relativní zastoupení dané barvy dle intenzity vybraných částí viditelného spektra. Měří se např. intenzita zabarvení daného roztoku porovnáním s referenčním roztokem či zbarvení indikačního chemického papírku s referenční barvou. Zdrojem záření je polychromatické denní světlo a k porovnání intenzit zbarvení slouží jako detektor lidské oko či fotocitlivý senzor. Základem měření je Lambert-Beerův zákon, ze kterého vyplývá, že při stejné intenzitě zabarvení měřeného vzorku a referenčního vzorku jsou jejich absorbance stejné. Musí tedy platit, že i součiny koncentrací a tloušťky vrstvy jsou si rovné. Nejběžnějším dnešním kolorimetrickým měřidlem je obrazový trichromatický (RGB) senzor v digitálních kamerách a fotoaparátech, přičemž vyfocení objektu je zachycena jeho barva. Ten sestává z pole fotodiod typu CMOS (komplementární polovodič oxidu kovu) nebo CCD (senzor s nábojově vázanou strukturou), z nichž každá je pokryta filtrem o červené, modré či zelené barvě a napodobuje tím tak barevné vnímání lidského oka. Na spodním obrázku je znázornění principu získání dat z RGB optického senzoru. Lze si všimnout, že světelný paprsek není rozložen na spektrum pomocí monochromátoru, ale dopadá přímo na barevné filtry fotodiod, které měří relativní zastoupení červené, zelené a modré barvy ve světle. [2], [9], [12], [13], [14]



Obr. 5 – Získání dat RGB optickým senzorem. [9]

Nejčastějším typem uspořádání barevných filtrů na fotodiodovém poli je Bayerovské uspořádání, z nichž jedna buňka se skládá ze čtvercových jednotek 2x2 dvou zelených filtrů, jednoho červeného a jednoho modrého filtru uspořádaných tak, aby odpovídaly co nejvíce vnímáním barev lidského oka. Z jedné této 2x2 buňky se získají tři hodnoty intenzity pro všechny tři barvy, z nichž se poté složí výsledná barva odpovídající jednomu pixelu na senzoru.



Obr. 6 – Bayerovské uspořádání filtrů v jedné buňce fotodiodového pole. [9]

3 KOLORIMETRICKÉ ANALYZÁTORY

V posledních letech se v oblasti optické analýzy soustředí na to, aby měřicí přístroje byly přenosné a mohlo se s nimi pracovat i v jiných prostředích než laboratořích. Jako světelný zdroj se nejčastěji používá LED dioda a jako detektor jejího spektra fotodiodové pole různých velikostí. Spolu s nízkou spotřebou a nízkonákladovými mikroprocesory v hardwaru umožňují široké využití v analytických systémech. Studie se vidinou finančního zisku a technologického pokroku zaměřily i na spotřební elektroniku, zejména mobilní telefony, aby tuto technologii mohla aplikovat široká veřejnost.

3.1 Kolorimetry pro klasifikaci tekutin

Pro kolorimetrickou klasifikaci tekutin se využívá stanovení jejich pH či určení obsahu určitých látek. V obou případech se kolorimetricky analyzují zbarvené zkoumané vzorky a porovnávají se s kalibračními křivkami s určitými hodnotami barev. K určení koncentrace látek v tekutinách se zkoumaný vzorek obarví příslušnými chemikáliemi a analyzuje zbarvení vzorku. Taktéž mohou nastat menší chyby optického měření barevných tekutých vzorků ve zkumavkách při využití umělého světelného zdroje, kvůli odrazivosti a rozptylu světla na povrchu zkumavky.

Nejpopulárnějším přenosným kolorimetrickým analyzátozem pro měření kvality vody je již starší typ přístroje od firmy Hach, jehož princip je založen na relativním přiřazování daných barev pomocí RGB senzorů a porovnávání s kalibračními barvami či křivkou. Vzorek vody se smíchá s kolorimetrickým indikátorem pro výběr určitých chemických prvků a je osvětlen v malé uzavřené světelně utěsněné skřínce. Intenzita prošlého či rozptýleného světla ze vzorku vody se změří a je srovnávána s hodnotami kalibrační křivky. Tím se zjistí koncentrace daných chemických sloučenin, pro které byl do vody vložen určitý kolorimetrický indikátor. [9]

Podobným známým přenosným kolorimetrem je přístroj AQUA fast AQ4000 od firmy Orion, jenž je založen na principu jako výše zmíněný kolorimetr. [15]

Aktuální komerčně využívané kolorimetry skýtají ovšem řadu nevýhod, mezi něž se řadí vysoká pořizovací cena a s tím pak nižší komerční dostupnost. Každý přístroj je dodáván s obsahově dlouhým návodem k používání, čímž je vyžadována delší časová příprava před samotným měřením. Taktéž jim chybí pohodlnější uschování a zpracování dat, jako například uložení na internet, uložení pozice souřadnic GPS, když se měří kvalita např. vody v terénu, či nemožnost propojení s ostatními přístroji. [9]

3.2 Chytré mobilní telefony

Nápadem aplikovat chytré mobilní telefony jako kolorimetrické analyzátory se zabývala řada studií. Chytré mobilní telefony fungují nejenom jako dobrý detektor, ale dokáží i získaná data zpracovat, vyhodnotit a dokonce i zobrazit na displeji či uložit na internetové úložiště, tudíž mají všechna opatření pro kolorimetrickou analýzu integrovaná v sobě. Za poslední roky jejich prodej prudce stoupl v souvislosti s módními trendy a ulehčení konvenčního života pomocí různých aplikací. Následně i prodej vyvinutých aplikací na Google Play a iTunes se stal ekonomicky silným zdrojem financí pro IT společnosti. Právě pro zjištění, že jsou mobilní telefony vhodné jako kolorimetrické analyzátory, se začaly vyvíjet aplikace pro zpracování získaných dat z barevných vzorků tekutin. Vývoj nových aplikací dosáhl takového rozměru, že je možné jich plno najít na internetu, koupit, stáhnout a proměnit chytrý telefon na optický analytický kolorimetr.

V publikaci [16] se kolektiv vědců zabýval sestavením platformy vyrobené z LED diod a fotodiody. Na stránce [17] je vysvětleno mnoho možností funkce mobilního telefonu s Arduinem. Například v publikaci [18] podrobili badatelé studii, jejíž výsledkem mělo být zjištění, zda se mohou chytré mobilní telefony využívat pro měření tekutých a pevných látek na základě zbarvení a zjistili, že se pro tyto účely výborně hodí díky možnosti fungovat jako detektor i jako zdroj světla. Pelegris a kol. vytvořili aplikaci sledující srdeční frekvenci uživatele analýzou změny barvy prstu přiložením k mobilnímu fotoaparátu [19]. Delaney a kol. vyvinuli mikrofluidní aparát pro měření chemoluminiscence naměřením mobilního fotoaparátu na barevný vzorek [20]. Taktéž bylo vyvinuto plno kolorimetrických analyzátorů pro měření kvality vody. Li Shen a kol. vytvořili mobilní kolorimetrický analyzátor pro měření pH fungující na principu vyfocení barevně zbarvených indikačních chemických papírků s následným porovnáním s referenčním vzorkem a jeho barvou [21]. Podobný pH analyzátor je komerčně dostupný od firmy LaMotte [22]. Sumriddetchkajorn a kol. vyvinuli aplikaci umožňující měření koncentrace chlóru ve vodě vyfocením vzorku vody s přidáním kolorimetrického činidla pro zbarvení [23].

Chytré mobilní telefony využívají fotoaparát s vysokým pixelovým rozlišením, jenž obsahuje RGB senzor založený na CMOS poli, který má filtry pokrývající fotodiodu rozmístěné dle Bayerovského uspořádání. CMOS pole umožňuje automatické vyvážení bílé barvy navržené pro lepší reprodukci RGB barev. Výsledné snímky jsou jasnější a příjemnější pro oči, ovšem zkreslují kvantitativní kolorimetrická měření dle intenzity denního světla, za kterého je fotografie pořizována. Řešením tohoto problému je plné ovládání funkce mobilního fotoaparátu pro zachování konzistence testů. [21]

4 MOBILNÍ TELEFON JAKO KOLORIMETR

V této kapitole je popsáno využití chytrého mobilního telefonu jako kolorimetrického analyzátoru a všechna opatření, jež jsou pro správnou kolorimetrickou analýzu nutná provést.

4.1 Kompenzace denního světla

Pro každodenní laboratorní měření je nutné udělat opatření pro odstínění od vnějšího světla, jelikož jako zdroj záření je zde využíváno proměnlivé polychromatické denní světlo, jež je ovlivňováno denní dobou, ročním obdobím, venkovní teplotou či pouličním nebo zářivkovým osvětlením. Obrázek reagujících vzorků musí být vyfocen za stálých kontrolovaných podmínek osvětlení, aby nedocházelo k výchytkám měření. Detekce pomocí kolorimetrických analytických přístrojů potřebuje stálý zdroj světla během procesu měření nebo nějaký druh kompenzace k odstranění vlivu okolního denního světla. [24]

V publikaci [25] bylo zjištěno, že čtvercové plastové kyvety jsou pro kolorimetrická měření, ve kterých je použit externí zdroj světla, vhodnější, než skleněné zkumavky z důvodu odrazu světla od skleněného povrchu.

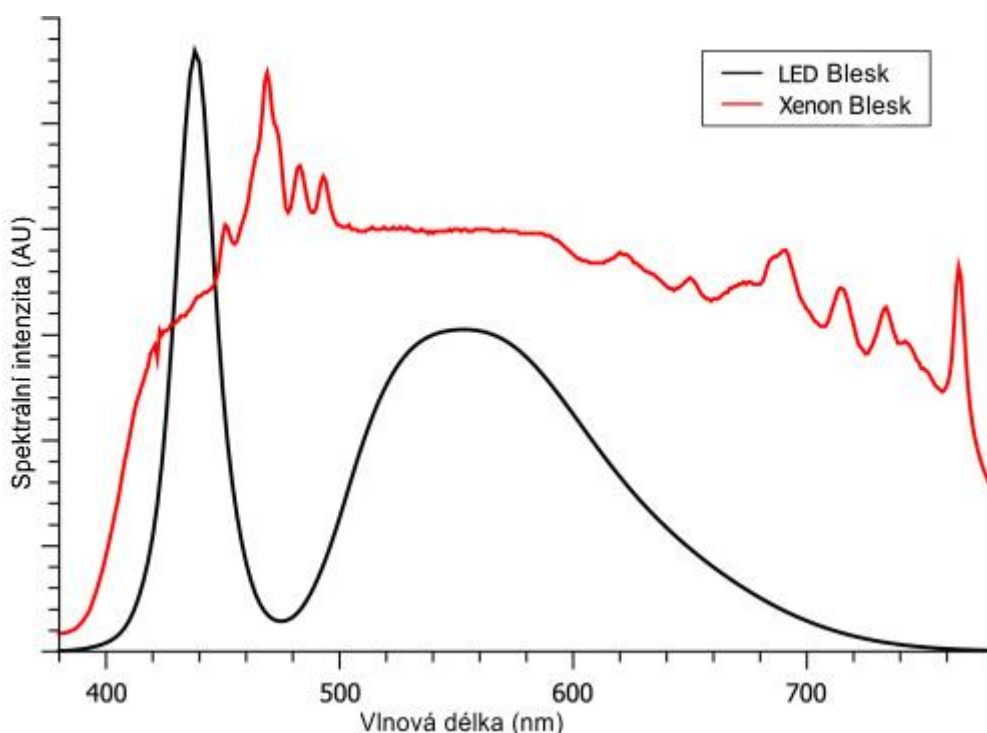
4.1.1 Kalibrování a stabilizace fotoaparátu

Jednou z možností kompenzace denního světla je kalibrovat a stabilizovat funkci fotodiody mobilního telefonu tak, aby měřila při dané kalibrované intenzitě osvětlení stejné hodnoty. Pánové z článku [21] přišli s poznatkem, že intenzita odraženého světla měřená pixelem v CMOS poli je dána mnoha faktory, např. počítá s vlnovou délkou okolního světla, odrazem světelného paprsku, barvou vzorku a RGB odezvou CMOS pixelu. Nejdříve si stanovili referenční hodnoty pH pomocí indikačních papírků, jenž se zbarvili dvanácti barvami, poté vybudovali černou skříňku s měřícím algoritmem založeným na naměřených RGB hodnotách intenzit zabarvení lakmusových papírků, vytvořili graf, kde vyznačili 12 regionů a sestavili tak kalibrační křivku, čímž stabilizovali funkci fotoaparátu mobilu na barevné odstíny. Zjistili, že naměřené intenzity při použití různých okolních světel měly lineární charakter. Kalibrovali testovací lakmusové papírky s použitím fluorescenčního světla o teplotě 5000 K a následně vyzkoušeli ostatní světelné podmínky pro výpočet rozdílu světla od kalibračního. Stanovili kompenzační rovnice

všech tří barev v pixelech a umožnili tak testovat vzorky za jakýchkoliv světelných podmínek.

4.1.2 Využití LED diody přisvětlovacího blesku

Účinnou možností kompenzace denního světla je využití přisvětlovacího blesku mobilního telefonu jako zdroj bílého světla, jenž má přesně danou vlnovou délku a tudíž se nám nemůže měnit s denní dobou. Touto možností zdroje světla se zabývalo mnoho výzkumníků. Například v doktorské práci [9] byl zkonstruován kolorimetrický analyzátor pro hodnocení kvality vody a jako mobilní telefon použit iPhone 4S a Samsung Galaxy S2, jejichž blesk fotoaparátu emituje lidskému oku jevící se bílé světlo, které ovšem nemá všechny spektrální složky rozložené rovnoměrně, nýbrž obsahuje nejvíce zastoupení modré barvy a dá se tedy určit jako namodralé. LED dioda fotoaparátu mobilního telefonu se skládá z diody vyzařující modré světlo a fluorescenčních luminoforů vyzařujících červené a zelené světlo pod excitací modrého světla.



Obr. 7 – Porovnání spekter LED blesku a xenonového blesku využívatelné mobilními telefony. [26]

4.1.3 Konfigurace parametrů fotoaparátu

Pro ještě přesnější laboratorní měření je nutné nakonfigurovat hodnoty fotodiody mobilního telefonu tak, aby detekovala vlnovou délku zachyceného světla stejně pro další měření, jelikož je každý chytrý mobilní telefon vybaven automatickým vyvážením vyfocených barev a hodnot. Kolektiv vědců v článku [24] nakonfiguroval parametry kamery v jejich vyvinuté aplikaci tak, aby se zabránilo její automatické stabilizaci. Mezinárodní organizace pro standardy ISO určuje citlivost snímače obrazu na denní světlo. Jelikož fotoaparát mobilního telefonu obsahuje zabudovaný blesk pro kolorimetrickou detekci v tmavém prostředí, nastavili hodnotu ISO na 200 v rozmezí 100 až 800 pro získání snímků téměř bez šumu. Obraz byl zaostřen na mód makro, aby bylo možné pořizovat snímky vzorků ve vzdálenosti menší než 8 cm. Blesk byl nakonfigurován v režimu Torch mode (kapesní svítilna) na neustálé poskytování zdroje světla v průběhu procesu snímání obrazu. Spektrum vyzařovaného světla blesku má spektrální složky nejvíce zastoupené vlnovou délkou 440 nm, což odpovídá namodralé barvě, jak je již zmíněno v práci [9]. Vyvážení bílé nastavili na režim denního světla při teplotě 5500 K, aby odpovídalo teplotě emitovaného světla LED diodou v telefonu, jež činí 5500 K až 6000 K.

4.2 Analyzátor pro klasifikaci tekutin

Chytrého mobilního telefonu je možno využívat pro klasifikaci tekutin různými způsoby, nicméně všechny jsou založeny na prosvěcování vzorku světelným zdrojem a následnou analýzou transmitovaného spektra vzorkem RGB senzorem. Mobilní telefon je možné využít jako zdroj světla s využitím LED diody blesku fotoaparátu, i jako detektor prošlého záření použitím zabudované fotodiody kamery, a snímané obrazy ihned analyzovat naprogramovanou aplikací v software telefonu.

4.2.1 Detekce mobilním telefonem a přisvětlování LED diodami

Jednou z možností klasifikace tekutin je detekce koncentrace různých chemických sloučenin v tekutině na základě prosvícení vzorku LED diodami a využití mobilního telefonu jako detektoru. V publikaci [25] se badatelé zabývali vytvořením platformy založené na chytrém telefonu, jež detekovala kontaminaci okolní vody v jezerech či řekách těžkými kovy, zejména rtutí. Pro tato měření zkonstruovali hardware na kameru mobilního telefonu, aby digitalizovali kvantifikaci koncentrace rtuti a využili přitom

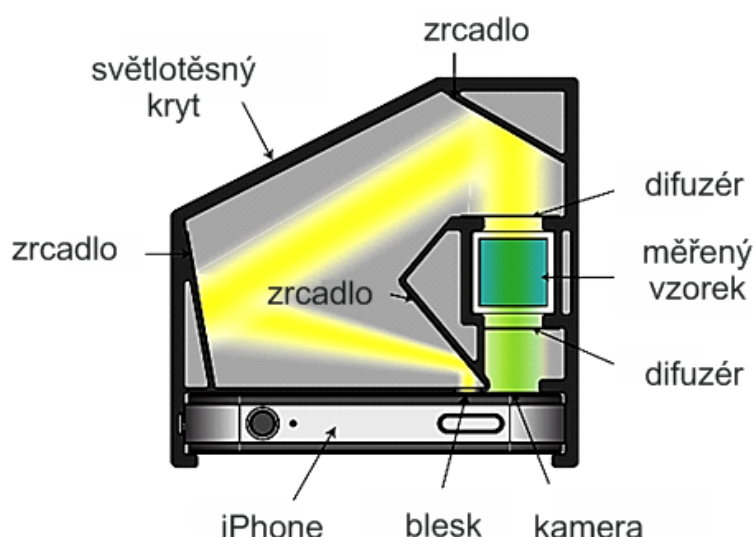
nanočástice zlata z aptamerové sekvence DNA ve zkumavkách pro reakce se rtutí. Jako zdroj světla jim zde posloužily dvě LED diody, každá o jiné vlnové délce. Jelikož využívali mobilní telefon jako detektor, museli naprogramovat pro operační systém Android vlastní aplikaci, v níž se nejprve nastavily kalibrační křivky pomocí vzorků o známé koncentraci rtuti, následně se vzorky transmittující světlo vyfotily a vyhodnotily v aplikaci porovnáním s kalibrační křivkou. Výsledkem jejich práce měl být návrh analyzátoru pro globální měření kvality vod, nicméně systém zapojení dvou externích LED diod, zkonstruování a napájení externího hardware na kameru mobilního telefonu značně omezuje komerční dostupnost.

K měření koncentrace různých iontů a chemických látek v analytu, kdy je využito LED diod jako zdroje světla a mobilního telefonu k detekci, mohou být použity i lidské tekutiny, jako je krev, moč, či sliny, čímž se zjistí plno cenných informací o zdravotním stavu člověka. Například kolorimetrická analýza lidské moči pomocí chytrého mobilního telefonu může poukázat na probíhající zánět v ledvinách či močovém ústrojí. K tomuto účelu se nejlépe hodí analýza koncentrace albuminu v moči jedince fluorescenčními testy, jak je představeno v publikaci [27]. Kolorimetrickou analýzou lidské krve pomocí mobilního telefonu je možno detekovat koncentraci glukózy a močoviny v krevní plazmě, jak je představeno v [28].

4.2.2 Detekce i přisvětlování mobilním telefonem

Mobilní telefon lze využít nejenom jako detektor záření, ale i jako zdroj světla kvůli emitující LED diodě přisvětlovacího blesku fotoaparátu. Tímto se zabývají badatelé v publikaci [29], ve které pracují s myšlenkou analýzy kvality okolní pitné vody, v níž sestavili na mobilní telefon fluorimetr měřící pH vzorků. Zdrojem záření je modrým filtrem překryté namodralé světlo, jenž emituje zabudovaná LED dioda při využití blesku. Při tomto fluorescenčním zobrazování je použit i zelený filtr na čočce fotoaparátu mobilního telefonu pro odstranění chyb z pozadí způsobených rozptylem namodralého světla z LED diody. V hardware jsou i zabudované komůrky pro vložení kyvet se vzorky k analýze a jeho robustní struktura umožňuje filtraci okolního světla. Naprogramovaná aplikace porovnává fluorescenční intenzitu zelené barvy zkoumaného vzorku s referenčním vzorkem. Jejich aplikace umožňuje i zaznamenávání souřadnic naměřené vody pomocí GPS.

Chytrý mobilní telefon lze využít ke kolorimetrickým měřením téměř samotný bez přídavného hardware, jak poukázal autor v [9], nicméně je nutné alespoň zamezení vlivu okolního světla vytvořením temného krytu zakrývající mobilní telefon a vzorek od okolních světelných vlivů. Zdrojem světla je zde opět LED dioda fotoaparátu a detektorem fotodiody fotoaparátu. Důležitá pro přesnější kolorimetrická měření je funkce kamery umožňující ovládání různých nastavení při focení, např. kompenzace expozice, automatické zaostření, vyvážení bílé, atd. Vzorky pro měření kvality vody obarvil kolorimetrickými činidly, které vytvoří charakteristickou změnu barvy vzorku úměrnou koncentraci analyzované chemické látky. Temný kryt zakrývající mobilní telefon a analyzovaný vzorek vytvořil tak, aby se světlo emitující z LED diody fotoaparátu odrazilo po průchodu vzorkem od zrcadel do fotodiody fotoaparátu. K analyzování získaných dat vytvořil aplikaci pro iPhone.



Obr. 8 – Schéma znázornění odrazu světelného paprsku z LED diody od zrcadel skrze vzorek do fotodiody ve zkonstruovaném temném krytu. [9]

Odrazu světla emitovaného bleskem mobilního telefonu lze aplikovat i bez temného krytu pro odstínění denního okolního světla, nicméně je třeba počítat s chybami měření v důsledku rušení okolního světla. Touto variantou se zabývají autoři v publikacích [23] a [30]. Jejich přístup je podobný a využívá Lambert-Beerova zákona pro měření koncentrace iontů v zabarveném vzorku vody na základě získané absorpance. Autoři v [30] si k analýze zvolili různé látky, mezi něž zařadili barevný energetický nápoj, modré potravinářské barvivo a hexahydrát chloridu železa. Každá série kyvet je naplněna odděleně těmito látkami v různém poměru a zbytek objemu kyvety dopuštěn destilovanou

vodou pro získání různých koncentrací barvy. Tyto naplněné kyvety pro každý jeden druh analytu jsou postaveny vedle sebe, aby se eliminovalo různé osvětlení jednotlivých kyvet při využití přisvětlovacího blesku mobilního telefonu, ovšem jelikož zde není vyvinut žádný algoritmus pro ovládání a stabilizaci nastavení LED diody a fotodiody, při vyfocení vzorků postavených vedle sebe dochází k chybnému prosvětlení postranních vzorků. Při analýze je také důležité počítat s odraženým světlem, jenž prosvěcuje vzorek zezadu, pro posouzení transmitance vzorku. K těmto účelům se nejlépe hodí zrcadlová plocha.

Ve studii [30] měřili pouze absorbanci analytu jeho osvětlením zepředu a použili LCD displej s nastavením vyzařování pouze bílé barvy k eliminaci barev v pozadí vzorky. Použití barvy pozadí, jež je doplňkem pozorované barvy roztoku, vzniknou přesnější kvantitativní výsledky, jelikož když je absorpční maximum pro konkrétní roztok známé, pak pozadí vytvořené z RGB hodnot koresponduje s danou nejvhodnější vlnovou délkou pro nejpresnější měření.

Pro posouzení RGB hodnoty měřeného samostatného vzorku lze do jednoho vyfocení záběru vložit i referenční vzorek pro okamžité výpočty. Touto aplikací se zabývají v článku [23], kde analyzují koncentraci chloridových iontů ve vodě interakcí s chemickým barevným indikátorem. V analyzované scéně se nachází kyveta se vzorkem a za ní je připevněn bílý papír pro zamezení vlivu zadní plochy za vzorkem a zároveň k získání referenční hodnoty. K měření slouží jako zdroj záření LED dioda mobilního telefonu, jež prosvítí scénu zepředu, RGB hodnoty vzorku a bílého papíru se detekují, porovnají a aplikací se vypočítá koncentrace chloridových iontů ve vodě. V této práci testovali vzorky pod různými intenzitami záření a došli k závěru, že jestliže jsou vzorky kolorimetricky analyzovány zepředu, je lepší využít méně intenzivnějšího světla k měření v důsledku jeho odražení od kyvety, což by při aplikování intenzivnějšího záření vyvolalo značné chyby měření.

4.2.3 Ovládání přisvětlovacích LED diod Arduinem přes Bluetooth

LED diody jako zdroj světla mohou mít řízené chování, jakožto časový interval blikání či změna barvy. Touto variantou se zabýval autor v práci [9], jenž ke klasifikaci tekutin využil mikrokontrolní jednotku Arduino a přenosem signálu do mobilního telefonu pomocí Bluetooth znázornil bezkontaktní měření tekutin. Hlavní rozdíl mezi tímto a předešlým prototypem v [9] je ten, že kvalita vody je zde měřena samostatným detektorem, jenž je k mobilnímu telefonu připojen prostřednictvím Bluetooth. Samostatný analyzátor vyžaduje náročnější hardware než v předchozím odstavci. Je vytvořen temným krytem z plastu jako u předchozího analyzátoru, jenž obsahuje slot pro

kyvetu, který má na jedné straně jako světelný zdroj LED diodu a na druhé RGB senzor. Pro ovládání blikání LED diody, čtení signálu z RGB senzoru a komunikaci s mobilním telefonem je využita mikrokontrolní jednotka Arduino, jež je taktéž zabudovaná do hardwarového krytu a pro její napájení je potřeba baterie. Získaný signál je přenesen pomocí Bluetooth do mobilního telefonu, kde probíhá následná analýza vzorku naprogramovanou aplikací. Bezkontaktní měření kvality vody má oproti ostatním verzím měření řadu výhod, mezi něž se řadí např. bezpečnější manipulování se vzorky vody kvůli nepřímému spojení s mobilním telefonem, což by jinak mělo při přímém styku telefonu s vodou fatální následky na jeho vnitřní elektroniku. Dále při využití přenosu dat přes Bluetooth je možné komunikovat i s jinými zařízeními, než jen s chytrým mobilním telefonem, např. s notebookem či tabletem.

4.3 Analyzátor pro klasifikaci pevných vzorků

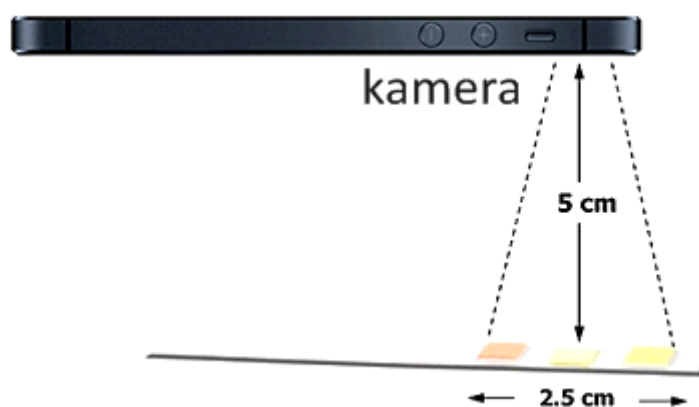
Kolorimetrická analýza pevných vzorků je od analýzy tekutin odlišná tím, že světlo je vzorkem pohlcováno, rozptýleno a odraženo od jeho povrchu. Klasifikace tekutin využívající speciálních papírků s barevnými vzorky sice měří hodnoty tekutin, nicméně následná analýza barvy vychází z pevného podkladu a odrazu emitovaného světla, čímž se tedy jedná o klasifikaci pevných vzorků. Tato klasifikace je založena na analýze barevného povrchu indikačního papírku s naměřeným pH nebo mikrofluidního pole vytvořeném na bázi papíru.

4.3.1 Klasifikace povrchu vzorků

Možnost klasifikace a kvantifikace pevných vzorků závisí na složitosti povrchu vzorků. Ve studii [18] byly testovány tři typy pevných vzorků – červeno-modré tištěné tenké linie na papíře, červené a modré plastové kuličky, a nakonec barevná zrnka písku, jež byla obarvena impregnačními roztoky konžské červeně s reaktivní modrou. Kolorimetrickou analýzou měli dokázat zastoupení červené a modré barvy ve vzorku. Zatímco vzorky papíru byly ploché, analýza probíhala bez zjevných komplikací, plastové kuličky vykazovaly mnohem složitější povrch pro analýzu doprovázený stíny a odlesky, což značně komplikovalo vyhodnocení snímku a docházelo k chybám. Analýza zrněk písku byla kvůli jejich nedokonalému obarvení ještě těžší než u plastových kuliček. Došli k závěru, že nejpřesněji lze kolorimetricky analyzovat pevné vzorky s plochým a nelesklým povrchem, jelikož světelný paprsek se odráží pod stejným úhlem od povrchu do detektoru. [18]

4.3.2 Kolorimetrická analýza indikačních chemických proužků

Analýza probíhá pomocí zabarvení indikačních papírků vložených do tekutého analytu příslušnou barvou podle určeného pH či dané koncentrace iontů a jejich následné porovnání s kalibrovanými hodnotami barev referenčních vzorků. Vyfocení zbarvených indikačních papírků musí probíhat za stálých světelných podmínek či stabilizováním funkce kamery mobilního telefonu, jak je uvedeno v publikaci [21]. O analýze pevných vzorků zprostředkovávající klasifikaci tekutin skrze pH indikátory pojednává např. studie [31]. V té je zjištěno, že analýza pH papírků jejich osvětlením a detekcí mobilním telefonem skýtá problémy. Mezi ně patří fakt, že barva přijatá fotodiodou mobilního telefonu z pH indikátoru je digitalizována na RGB hodnoty, které nesouvisí přesně s danou vlnovou délkou světelného spektra a nelze zcela detailně zprostředkovat kalibraci barev kvůli nelinearizaci referenčních bodů na křivce. Problémem hrajícím roli zejména při spektrometrii a spektrofotometrii je to, že digitální kamera má optické senzory pokryté RGB filtrem a tudíž přesně nedetekuje vlnové délky jiných barev. Za účelem vyřešení těchto problémů je nutno při kolorimetrické analýze použít odstíny daných barev na místo vlnových délek a určit si vždy referenční vzorky jejich kalibrováním při stejné hodnotě automatického vyvážení bílé na mobilním telefonu.



Obr. 9 – Kapky roztoků o různých pH hodnotách zabarvené na pH indikátoru a analýza jejich barevné hloubky v programovém prostředí. [6]

4.3.3 Mikrofluidní papírové pole

Mikrofluidní analytické zařízení jsou nízkonákladová papírová pole založená na síti hydrofilních mikrokanálků celulózy nebo ohebných polymerních hydrofobních substrátech, jako jsou vosky, polymery a inkousty. Jejich jednoduchost, rychlost a

možnost detekce více vzorků zároveň je řadí mezi stále více uživatelné zařízení k chemické analýze. O využití mikrofluidního zařízení k detekci pH tekutin a stanovení koncentrace iontů ve vzorku pojednává publikace [24]. Naprogramovaná aplikace mobilního telefonu využívá sedmi snímacích oblastí na mikrofluidním papíře obsahujícím barevně odlišitelné vzorky. Jako zdroj světla byl zde použit blesk mobilního telefonu pro kompenzaci rozdílných světelných podmínek denního světla. Vzorky byly zachyceny fotoaparátem mobilního telefonu a následně zpracovány vyvinutým algoritmem pro detekci vícero barevných snímacích oblastí. Tento algoritmus umožňuje i redukci či zesílení vlivu světla a umístění mikrofluidního zařízení v obraze. Výsledky jejich práce poukazují na dobré využití mobilního telefonu jako kolorimetrický analytický nástroj. [24]

5 APLIKACE PRO PLATFORMU ANDROID

Android je operační systém chytrých mobilních telefonů pokrývající až 85% světového trhu, těmi zbylými jsou iOS pro Apple, Windows pro Windows Phone, a další. Android se nachází kromě chytrých mobilních telefonů i na tabletech, chytrých televizích, set-top boxech, hodinkách a dokonce se pracuje i na systémech v automobilech. [32]

Programování aplikací je primárně určeno pro chytré mobilní telefony a bere v potaz jejich malou obrazovku velikostně okolo 15x8 cm, proto je nutné si uvědomit i velikost programovaných tlačítek pro aplikaci, aby bylo na displeji dobře viditelné. Zásadním problémem je psaní textu, jelikož většina telefonů používá virtuální klávesnici, jež při jejím aktivování zakryje téměř celou obrazovku, zejména při vertikálním přetočení zařízení, proto je nutné se této události při používání aplikací vyhnout vypnutím automatického otáčení obrazovky. [32]

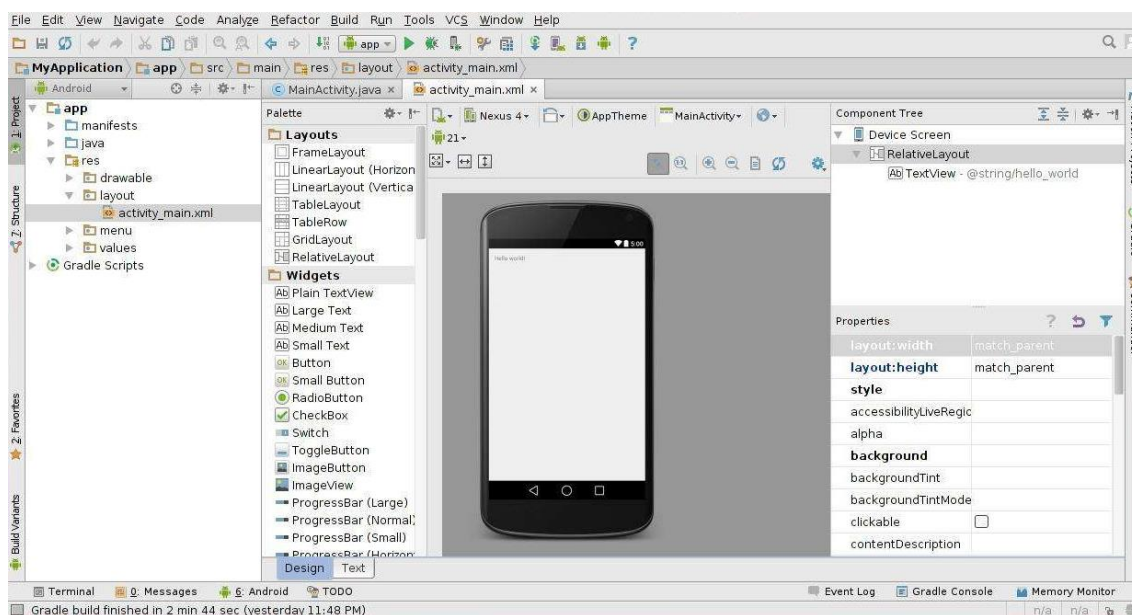
Vyvinutá aplikace by neměla při jejím zapnutí zatěžovat procesor telefonu natolik, aby nebyl uživatel schopen jej používat například pro zvedání telefonních hovorů. Proto není dobré v aplikaci používat animace, či videa, která by jinak špatně uvolňovala alokovanou paměť. Přesto, že je Android postaven na Linuxovém jádře a byl napsán převážně v programovacím jazyce C, tak SDK Androidu (software development kit = sada vývojových nástrojů umožňující vytváření aplikací pro softwarové balíčky) používá jazyk Java jako základ pro svoje aplikace, jež je ovšem používána pouze pro syntaxi, nikoliv pro svoji knihovnu tříd. [32]

5.1 Vývojové prostředí Android Studio

Samotné programování aplikací využívá převážně PC nebo notebook a je k dispozici mnoho vývojových prostředí, z nichž nejrozšířenějším i pro svoji rychlost, výkon a jednoduchost je Android Studio ke stažení na [33], kde jsou i instrukce ke správné instalaci a stáhnutí SDK balíčků. Ke správnému fungování je nutné stáhnout i Javu pro danou verzi počítače. Při otevření Android Studia je nutné stáhnout i ovladače, knihovny a virtuální zařízení k otestování naprogramovaného kódu. Jako emulátor se může použít externí program Eclipse nebo Genymotion. Tato náročná instalace součástí programu ke správnému fungování vyžaduje přes 10 GB místa na pevném disku v počítači a trvá několik desítek minut, přičemž je nutné dávat si pozor, zda se instalují všechny potřebné součásti, jinak jestliže některá bude chybět, nastane chyba v programu s následnou výzvou ke stažení chybějících součástí a zpomalí se tím proces instalace i přehlednost nainstalovaných souborů. Nutno podotknout, že při tvorbě nového projektu

je pro komerční dostupnost vyvinuté aplikace potřeba myslet i na starší verze Androidu a aplikaci tvořit pro starší třídu operačního systému. [32]

Grafické uživatelské rozhraní Android Studia je členěno do tří hlavních oken. Jedním z nich jsou rozvětvené struktury kořenových adresářů aplikace. Při spuštění nového projektu jsou do složek ukládány potřebné předkompilované části kódů a knihovny aplikace. Dále se zde nachází ve složce java soubory s aktivitami, jež slouží jako funkce chodu programu, současně se soubory, ve kterých se definuje výkres různých částí prostředí aplikace a s proměnnými, kterými se programuje funkce aplikace. Důležitou složkou v hlavní struktuře je manifest, jež obsahuje informace o aplikaci, které předá Androidu předtím, než se spustí kód aplikace. Nachází se zde také jednotlivé activity a jejich nastavení, definice práv aplikace a nastavení ikony. Druhým výrazným oknem je grafické tvoření aplikace se zobrazením na mobilním telefonu. Zde se definují tlačítka, text, animace. Posledním programovacím oknem je textový editor pro psaní kódu, jenž se otevře při kliknutí na určitý soubor s aktivitami. [32]

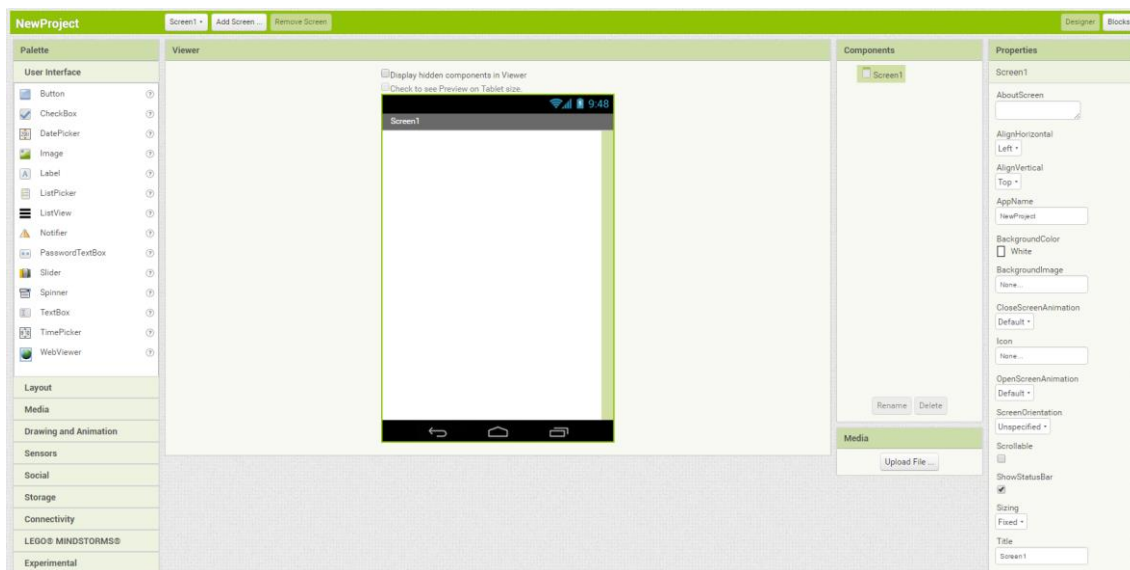


Obr. 10 – Vývojové prostředí programu Android Studio.

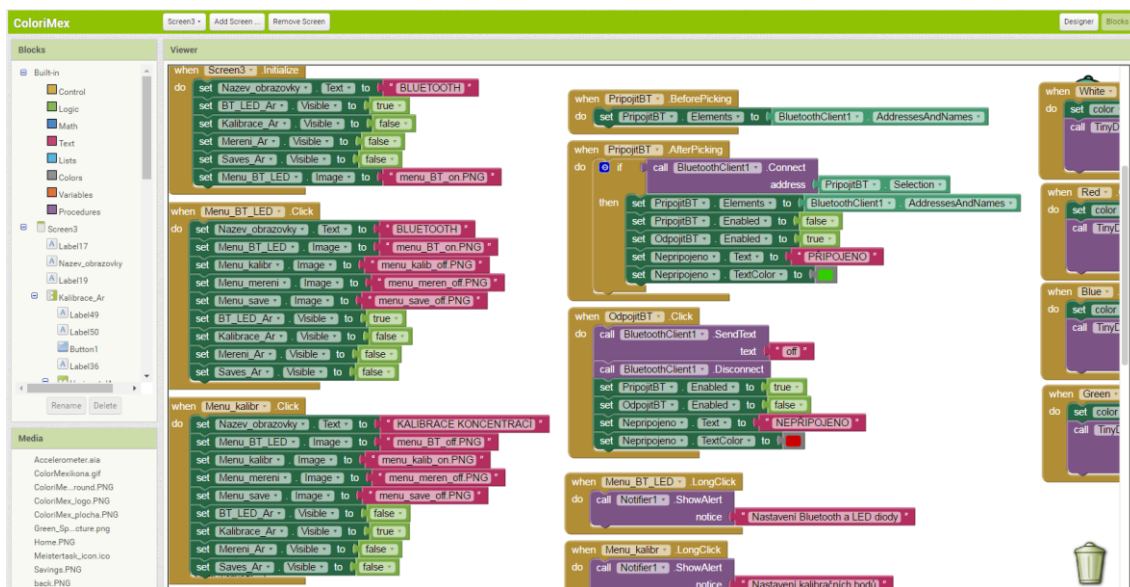
5.2 Vývojové prostředí MIT App Inventor 2

App Inventor je cloudový nástroj pro vývoj aplikací, jenž umožňuje tvořit veškeré programovací úkony v internetovém prohlížeči. Celý systém se nazývá MIT's Center for Mobile Learning's App Inventor website a běží na cloudové technologii Google, tudíž je potřeba si před spuštěním založit účet na Google. Tato vývojová internetová stránka nabízí veškerou podporu s návody, jak se naučit tvořit vlastní aplikace. Obrovská výhoda oproti Android Studiu je tudíž ta, že uživatel nemusí stahovat objemné instalační soubory a stačí, když si založí účet u Google a otevře internetovou stránku ai2.appinventor.mit.edu, jež ho poté různými návody povede ke tvorbě aplikace. Jediný instalační soubor, jenž je potřeba stáhnout a uložit, je emulátor AI2 ke stažení na stránkách App Inventoru. Pokud má uživatel mobil s Android rozhraním a WiFi připojením nebo USB kabelem k připojení k PC, je možné jej propojit s App Inventorem pomocí aplikace MIT AI2 Companion ke stažení na Google Store a testovat tak aplikaci v reálném čase, jestliže nic z výše uvedených nemá, virtuální emulátor se dá vytvořit i přímo ve vývojovém prostředí MIT App Inventoru 2 v záložce Connect--->Emulator. [34], [40]

Grafické uživatelské prostředí nástroje MIT App Inventor 2 se dělí na dva režimy, mezi kterými lze přepínat v pravém horním rohu. Prvním z nich je Designer, jenž slouží k vytvoření uživatelského rozhraní vybráním různých typů viditelných objektů, jakými jsou obrázky, texty, tlačítka, tabulky, ale i objekty vykonávající svoji činnost na pozadí jako hodiny, či Bluetooth, a jejich přesunem do hlavního okna editoru jsou uloženy na obrazovku aplikace. Jejich funkce se programují ve druhém režimu s názvem Blocks Editor, který je navržen pro velmi jednoduché programování pouhým propojením přednastavených dílčích bloků do soustavy znázorňující díly puzzle, jež do sebe nadvaknou. Jednotlivé bloky jsou rozděleny na nastavení funkcí objektů přetažených na obrazovku aplikace a vestavěné bloky s logickými či matematickými funkcemi. Nevýhodou oproti programovacímu prostředí Android Studio je omezenost dílčích bloků, uživatel si nemůže dané funkce či bloky vytvořit vlastnoručně dle kódování, má možnost využít pouze ty přednastavené. [34]



Obr. 11 – Vývojové prostředí cloudového nástroje MIT App Inventor 2 – režim Designer.



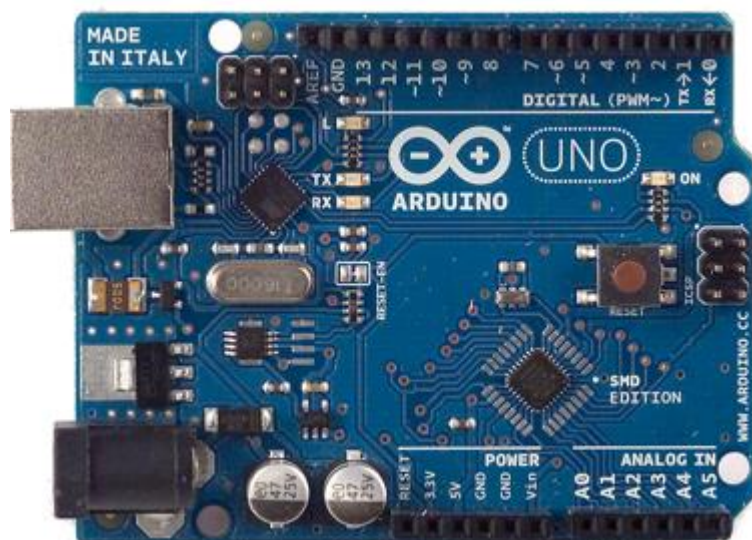
Obr. 12 – Ukázka prostředí MIT App Inventor 2 v režimu Blocks Editor.

6 ELEKTRONICKÁ PLATFORMA ARDUINO

Jednou z nejpobulárnějších veřejně dostupných open-source (neomezená možnost tvorby pro širší veřejnost) elektronických platform je Arduino, založené na uživatelsky jednoduchém hardwaru, jenž se skládá z mikroprocesoru s klasickými vstupními i výstupními piny a jednoduše pochopitelném softwaru napsaném v programovacím jazyce C s vlastním programovacím prostředím. Programovací jazyk využívá Wiring, obdobnou počítačovou platformu, jež je založena na multimediálním programovacím prostředí Processing. Arduino prvotně vzniklo v Ivrea Interaction Design Institute jako jednoduchý a rychlý nástroj prototypování cíleným na studenty bez programovacích a elektronických zkušeností. Arduino přitahuje velkou komunitu vývojářů pro své jednoduché použití, veřejnou dostupnost a otevřenou licenci umožňující přetvářet si jeho hardware i software dle libovolných představ. Tím vznikly i přídatky typu řídicích periférií jako jsou motory, displeje, pevné i bezdrátové připojení komunikačních platform a vstupních zařízení. Arduino je vlastně mikropočítač, jenž dokáže vnímat své okolí pomocí různých senzorů a reagovat dle naprogramovaných funkcí. Využití open-source platformy Arduino je nekonečné kvůli její programovací a hardwarové neomezenosti. Desky mohou být dokonce i sestaveny ručně s možností stáhnutí zdarma integrovaného vývojového prostředí IDE z internetu. [9], [17], [36]

6.1 Vývojová deska Arduino UNO

Platforma Arduino je rozšířena na velkém množství vývojových desek. Tou nejsolidnější pro začátečnickou práci s jednoduchou elektronikou a kódováním je UNO, jenž je zároveň nejpoužívanější a nejdokumentovanější deskou v celé Arduino komunitě. Je založena na čipu ATmega328P od firmy Atmel. Tato řada desek obsahuje 14 digitálně vstupních/výstupních pinů (z nichž 6 je možno využít jako PWM výstupy), 6 pinů pro analogový vstup, 16 MHz krystalový oscilátor, rozhraní ICSP, tlačítko reset, USB konektor pro propojení s PC a napájecí konektor. Jednoduše obsahuje vše, co je třeba k ovládání desky. Arduino UNO se liší od všech vývojových desek v tom, že nepoužívá FTDI USB-to-serial řídicí čip, místo toho má naprogramovaný čip ATmega16U jako USB-to-serial převodník. [35]



Obr. 13 – Znáznornění základní desky mikrokroolní jednotky Arduina UNO. [17]

6.1.1 Technické parametry Arduina UNO

Technické specifikace vývojové desky Arduina UNO Rev3 jsou znázorněny v následující tabulce.

Tab. 6.1 Výrobceu udávané parametry desky Arduino UNO Rev3 [35]

Mikrokroolní řip	ATmega328P
Provozní napětí	5V
Vstupní napětí desky (dop.)	7-12V
Vstupní napětí desky (lim.)	6-20V
Digitální I/O piny	14
PWM digitální I/O piny	6
Analogové vstupní piny	6
DC proud na I/O pin	20 mA
DC proud pro 3.3V pin	50 mA
Flash paměť	32 kB
SRAM paměť	2 kB
EEPROM paměť	1 kB
Frekvence procesoru	16 MHz
Rozměry	69x53 mm
Váha	25 g

6.1.2 Napájení desky

Arduino UNO lze napájet různými možnostmi. První z nich je napájení z PC pomocí USB kabelu zakončeným konektory A a B. Zakončení A vede z počítače a B se zapojí do Arduina do určitého portu. Toto zapojení obsahuje napěťovou regulaci na 5V. Druhou možností je zapojení napájecího adaptéru střídavého proudu na stejnosměrný se stabilizovaným výstupním napětím 7-12V, jak je uváděno výrobcem pro doporučené napájení. Jinou možností je zapojení vývodů z baterie do konektoru pro adaptér, nebo do pinů Vin pro vstupní napětí vyšší než 5V a do GND pro uzemnění. Jestliže deska pracuje s doporučeným napětím od 7 do 12V, tak při nižším napětí dochází k nestabilním hodnotám pinů a při překročení 12V může regulátor napětí způsobit přehřátí a tím poškození desky. [36]

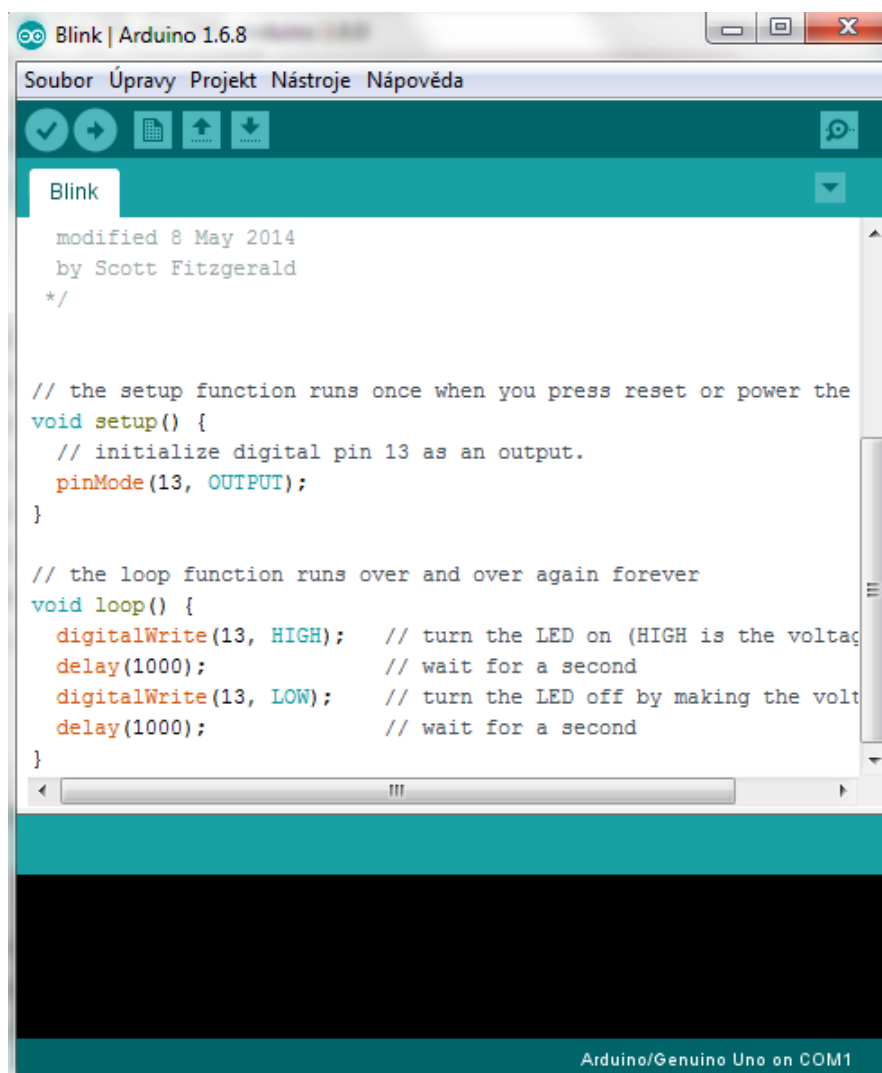
6.1.3 Komunikace s ostatními zařízeními

Kontrolní čip ATmega328P implantovaný na desce Arduina UNO poskytuje sériovou komunikaci UART TTL (5V), která je k dispozici na pinech RX(0) a TX(1), umožňující komunikovat s počítačem, jinými UNO deskami nebo jinými mikroprocesory. Čip ATmega16U na palubní desce funguje jako virtuální port COM k softwaru na počítači, nicméně je při připojení k systému Windows vyžadován soubor .inf, jenž se stáhne současně se softwarem programu a je nutné jej nastavit jako ovladač při připojení. Jestliže je zařízení systémem Windows rozpoznáno, při přenosu dat z počítače na Arduino začne blikat LED diody RX a TX začnou blikat. Jestliže je přenos dat dokončen, rozsvítí se LED dioda připojená k pinu 13. Arduino software dále obsahuje virtuální sériový monitor, který umožňuje zobrazit data přijatá do Arduina, nebo zaslat nová data do něj. K dispozici má SoftwareSerial knihovnu, která umožňuje sériovou komunikaci s kterýmkoliv digitálním pinem na desce UNO. Čip ATmega328P taktéž podporuje I2C a SPI komunikaci. [36]

6.2 Vývojové prostředí Arduina

Arduino IDE je složeno z mnoha praktických prvků. Hlavním a zřetelným prvkem je bílý programovací textový editor pro psaní kódu. Pod tímto editorem se nachází černé okno, kam se vypisují zprávy o činnosti a chodu programu. Jsou zde informace o nahrávání programu, zda je přenos úspěšný či nikoliv, a chybové hlášky s ukazatelem, na jakém řádku kódu je problém. Dále je pro správný chod programu nutné nastavit, pro jakou vývojovou desku je kód navržen a určit správný sériový port z nabídky. Učiní se tak v nabídce nástrojů v programu s výběrem desky a portu. Podobnými viditelnými

prvky jsou ikonky zobrazující různé funkce. Kulaté ikony mají funkci ověřování kódu, jestli neobsahuje chyby, a přenosu kódu na I/O piny desky Arduina, čtvercové ikony pak umožňují otevření nového či uloženého souboru a uložení rozpracovaného kódu. Důležitým tlačítkem pro zobrazení výsledných proměnných programu je Serial Monitor, otvírající virtuální monitor sériové linky. V novém vyskočeném okně zobrazuje data, která se posílají z desky Arduina. [37]



Obr. 14 – Vývojové prostředí programu Arduino verze 1.6.8

6.3 Komunikace Arduina s Bluetooth modulem

Bluetooth je bezkontaktní technologie pro přenos dat na krátkou vzdálenost využívající UHF krátkých rádiových vln v pásmu 2,402 – 2,485 GHz. Rozsah pro navázání spojení je přibližně 10 m². Bluetooth rozděluje přenášená data do paket a přenáší každou na jednom ze 79 určených kanálů pro modul, přičemž každý kanál má šířku pásma 1 MHz. Pracuje na struktuře komunikace master-slave (doslovný překlad pán a jeho otrok), kdy jsou data vysílána ze zařízení, které funguje jako master, do modulu figurujícím jako slave, jenž přijme zasláná data. Jeden master může komunikovat až se sedmi slave, nicméně zároveň pouze s jedním, přičemž všechna zařízení slave sdílí přenosové hodiny vymezené zařízením master. Role se mohou během chodu programu vyměnit, z mastera se stane slave a naopak. [38],[40]]

Nejčastěji využívané nízkonákladové Bluetooth moduly jsou HC-05 a HC-06 založené na rádio čipu Cambridge Silicon Radio BC417, jenž používá 8Mbit flash paměť. Jsou využívány hlavně proto, že velmi dobře spolupracují s Arduinem a mikropočítači. Oba tyto moduly běží při napájecím napětí 3,3V, nicméně doporučené je zapojení do Arduina pinu pro provoz na 5V. [38]

Bluetooth modul má dva režimy provozu – Příkazový mód, při kterém se na něj mohou zasílat AT příkazy, a Datový mód, jenž je výchozím a umožňuje přeposílat data mezi dvěma Bluetooth moduly. Data mód se vyznačuje přenosovou rychlostí 9600 b/s (bitů za sekundu) a přístupovým PIN klíčem 1234, který je nutné zadat pro připojení z externího zařízení na Bluetooth modul a dá se v nastavení změnit. V některých případech potřebuje uživatel přepnout na Příkazový mód a změnit tím hodnoty nastavení konfigurace. Tímto lze dosáhnout tak, že před připojením napájení na pin VCC se nejprve zapojí pin KEY a přenos vzroste na 38 000 b/s. Příkazy jsou na modul zasílány velkými písmeny a končí dvojicí písmen CR/LF. [38]

7 NÁVRH VLASTNÍHO ANALYZÁTORU

Na základě získaných znalostí při studování teorie kvantitativní kolorimetrické analýzy a různých metod využití mobilního telefonu při ní, bude navržen vlastní analyzátor s využitím mobilního telefonu, temného krytu, součástek odpovídajících pro optickou analýzu a Arduina.

Návrh metody s využitím přisvětlovacího blesku a snímací kamery mobilního telefonu by byl dobrým analytickým nástrojem hodnocení barvy tekutin a povrchu, nicméně kritickou částí by bylo přesné odrazení světelného svazku z blesku do kamery mobilního telefonu. Pořízené snímky by bylo možné hodnotit v prostředí MATLAB využitím funkce `imprint`, ovšem k analyzátoru by muselo být využito další zařízení ve formě stolního počítače, což velmi zpomaluje rychlost měřicí metody. Proto je uvažován návrh komplexního bezkontaktního analyzátoru, jež je sestaven z mikrokontrolní jednotky Arduino a skrze něj je přes Bluetooth připojenému k mobilnímu telefonu ovládáno svícení RGB LED a získání hodnot na fotodiodě.

Pro kolorimetrickou analýzu tekutin v této práci bude využita destilovaná voda se snadnou dostupností a interpretací, kolorimetrické barvy, indikační proužky a dostupný laboratorní hardware a software. Mobilní telefon bude sloužit jako kolorimetrický analyzátor, na němž poběží vyvinutá aplikace k detekci koncentrace iontů ve vodě na základě zabarvení kolorimetrickými činidly. Použité vzorky barvy budou v různých koncentracích rozředěny v destilované vodě v kyvetách. Analyzátor bude posléze kalibrován pro barevné odstíny o známé koncentraci roztoku od nejsvětlejší po nejtmaší, aby aplikace zaznamenala tyto hodnoty a proložila je křivkou pro linearizaci dat pro následné proměření neznámého vzorku. Pro analýzu povrchu budou využity komerčně dostupné indikační proužky, které se po krátkém vložení do vody zabarví příslušnou barvou odpovídající koncentraci iontů v analyzované vodě.

Pro využití RGB LED diody a změření vlivu prosvětlovacího světla na měřený vzorek je navržena analýza s bezkontaktním řízením Arduina, jež ovládá barevnou RGB LED diodu přikrytou temným krytem. Mobilní telefon je bezdrátově spojen skrze Bluetooth s mikrokontrolním systémem Arduino, jež bude ovládat diody pomocí navržené aplikací. Chytrý mobilní telefon tvoří jednu část hardware ovládající skrze software část druhou, jež se skládá z Arduina, RGB LED diody a Bluetooth modulu.

7.1 Popis obvodových prvků

Využití LED diod pro kolorimetrickou kvantitativní analýzu funguje tak, že světlo emitované LED diodami prochází vzorkem, je měřeno a následně analyzováno pro získání odrazivosti, absorpce a transmitance vzorku. Ke kolorimetrické analýze je potřeba využít i fotosenzitivní součástku, jakou je fotodioda. Tato kombinace LED diod a je všestranná a může být nakonfigurována pro měření absorpce, odrazivosti či transmitance pro správnou detekci barev, monitorování kolorimetrických reakcí či detekci pevných vzorků.

Ve studii [16] pro využití LED diod pro kolorimetrická měření se kolektiv vědců zabýval sestavením platformy vyrobené z LED diod a fotodiody. Důležitým kritériem při konstrukci snímacího pole bylo dosažení optimální optické selektivity, jež se určuje stupněm překrývání absorpčních spekter jednotlivých analytů mezi pásy emisního spektra zdroje světla. Vybrali tedy LED diody se spektrálním rozsahem od infračerveného až po ultrafialové, aby prokázali flexibilní selektivitu pro kvantitativní analýzu. Princip jejich měření byl takový, že světlo emitované LED diodami prošlo skrze daný barevný tekutý vzorek a odrazilo se od tenké vrstvy plechu přímo do středu zkonstruovaného LED pole, kde se nacházel detektor. Doba vybíjení LED diod se zaznamenávala a analyzovala v počítači pomocí softwaru Hyperterminal. Naměřenými daty poté získali koncentraci daných barviv ve zkoumaném vzorku. [16]

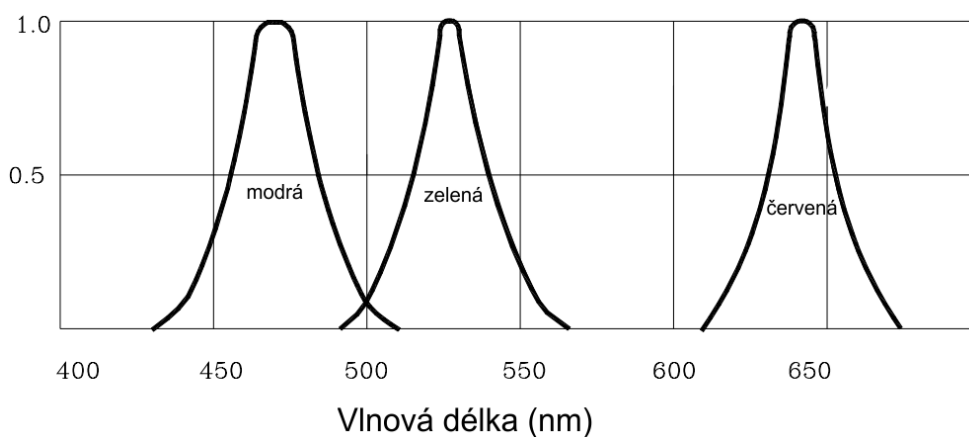
7.1.1 Světelný zdroj

Světelným zdrojem bude externí RGB LED dioda LED 5mm RGB-CC zapojená v kontaktním nepájivém poli a jejím zdrojem napětí bude elektronická platforma Arduino. Tato RGB LED dioda s 5mm čířým pouzdem má čtyři piny, z nichž nejdelší je katoda a zbylé tři zastupují zelenou, červenou a modrou barvu. Optimální procházející napětí těmito piny je 2V pro pin červené barvy a 3,5V pro zbylé dva piny ovládání barev. RGB LED má typickou svítivost 350 mcd pro červenou barvu, 850 mcd pro zelenou barvu a 300 mcd pro modrou barvu při procházejícím proudu 20 mA. Vyzařovací úhel je 100°. Dominantní vlnovou délku pro červenou barvu má 625 nm, pro zelenou 525 nm a pro modrou barvu 460 nm.

Ovládání RGB LED diody je přes platformu Arduino, které na základě vybrané barvy v software aplikace zapne napětí 5V na určitém pinu diody a rozsvítí se tak daná barva, přičemž jednotlivé piny jsou na Arduino připojeny přes rezistory do PWM pinů s čísly 3, 5, 6.



Obr. 15 – RGB LED dioda 5mm RGB-CC. [42]

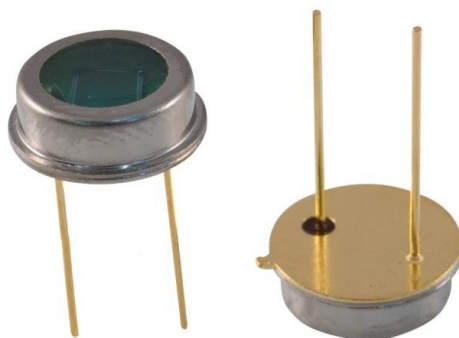


Obr. 16 – Dominantní vlnové délky barev RGB LED diody 5mm RGB-CC. [42]

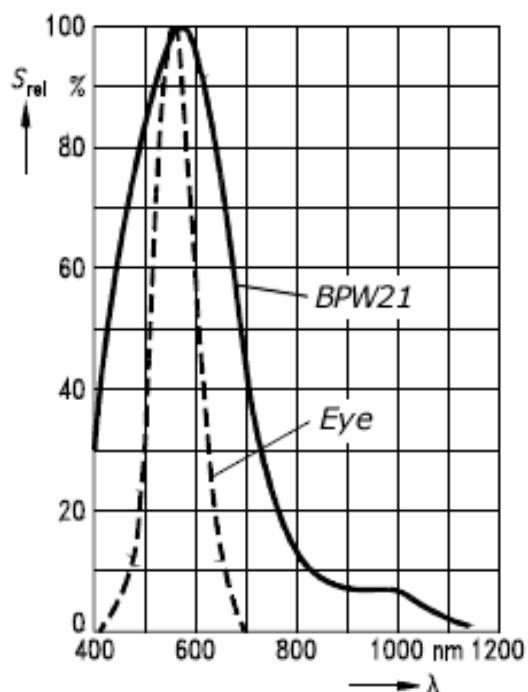
7.1.2 Světelný senzor

Fotodiody mění po osvětlení světlo-senzitivní části svůj odpor a ten pak ovlivňuje vznik proudu, jenž roste v závislosti na intenzitě dopadajícího světla a ovlivňuje proud z napájení. Snímacím prvkem pro kolorimetrickou analýzu byla zvolena spektrálně kompenzovaná fotodioda BPW21 od firmy Siemens, jež umožňuje měření ve vlnových délkách 350-820 nm, což je barevné spektrum vnímané lidským okem a jelikož je jako světelný zdroj využita RGB LED dioda, která bude prosvěcovat vzorek v těchto limitních hodnotách vlnových délek. Nejvyšší spektrální senzitivita je okolo vlnové délky 550 nm.

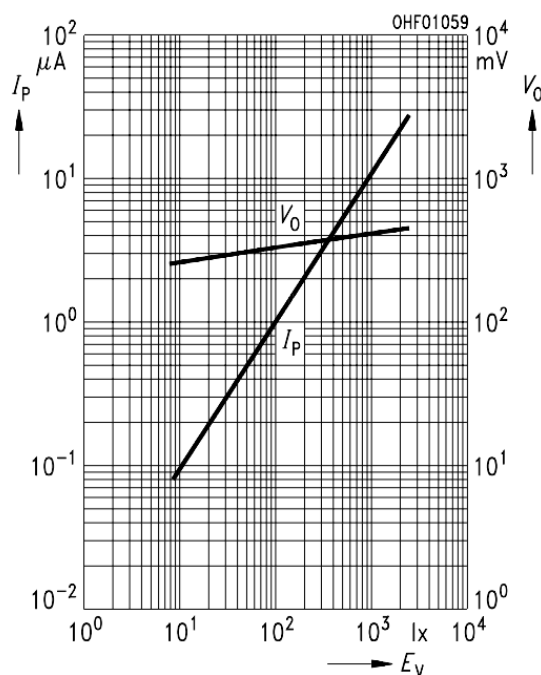
Je tvořena fotosenzitivním článkem s vestavěným korekčním filtrem pro úpravu spektrální charakteristiky v hermeticky uzavřeném silikonovém pouzdře. Vyznačuje se v ideálním případě vysokou citlivostí i linearitou na osvětlení a snímáním úhlem 55 stupňů. Tyto vlastnosti lze využít pro převod proudu na napětí nakrátko a změřit tak míru osvětlení. Anoda fotodiody je znázorněna kulatým terčíkem okolo jedné nohy a malým výstupkem na obvodu pouzdra.



Obr. 17 – Fotodiody BPW21 od firmy Siemens. [42]



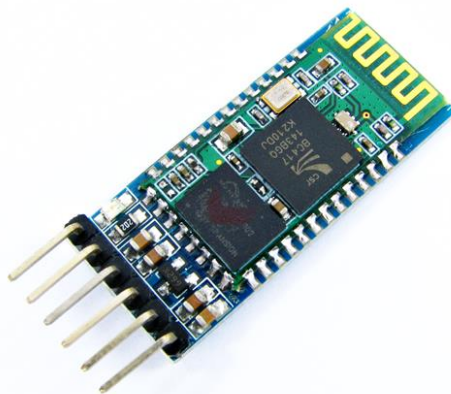
Obr. 18 – Zobrazení spektrální senzitivity fotodiody BPW21. [42]



Obr. 19 – Zobrazení lineární odezvy proudu i napětí v závislosti na osvětlení. [42]

7.1.3 Bluetooth modul pro přenos dat

Vybraný Bluetooth modul musí být schopný komunikovat přes platformu Arduino s platformou Android. Pro tyto účely byl vybrán nejhojněji využívaný BT2.0 modul v souvislosti s Arduinem - Bluetooth modul HC-05, jenž je připevněn na Bluetooth desce JY-MCU obsahující piny pro zapojení do Arduina. HC-05 modul je jednoduše ovladatelný Bluetooth SPP modul, jenž je určen pro bezdrátové sériové připojení. Je plně kvalifikovaný s V2.0+EDR 3 Mb/s (megabity za sekundu). EDR je součástí specifikace Bluetooth a umožňuje rychlejší přenos souborů. Spojení mezi dvěma zařízeními Bluetooth EDR zvýší rychlost přenosu na více jak 2 Mb/s. Radiové frekvence modulu jsou na hodnotě 2,4 GHz. Využívá Bluecore externí čip s technologií CMOS a adaptivní funkcí frekvenčního skoku. [40]



Obr. 20 – Zelený Bluetooth modul HC-05 připojený na modré desce JY-MCU s piny. [41]

7.2 Obvodové řešení

Základním konceptem návrhu analyzátoru je to, aby byl přenosný a komunikoval bezkontaktně s mobilním telefonem. Je zhotoven tak, že senzor a světelný zdroj jsou uzavřeny v samostatné plastové krabičce se vším potřebným hardware ke kolorimetrické analýze i bezkontaktní komunikaci. Světelný zdroj je plně ovládán uživatelem skrze mobilní telefon a přijímaný signál ze senzoru je skrze Bluetooth zasílán na tentýž mobilní telefon. Součástky jsou uloženy v plastové krabičce a pevně propojeny na univerzálním oboustranném pájivém kontaktním poli, jež je rozděleno na tři díly dle rozměrů krabičky a rozloženo na určitá místa dle konstrukčního řešení.

7.2.1 Pájivé kontaktní pole

Jedná se o univerzální plošný spoj s rastrem RM 2,54 mm, tloušťkou 1,5 mm a kulatými pájecími body o velikosti 1x1 mm. Na hlavním dílu pole jsou zapojeny základní komponenty do Arduina, přičemž pájecí pole přímo leží na desce Arduina a je do něj zapojeno drátovými vývody. Další dva díly pole obsahují jeden RGB LED a druhý fotodiodu s drátky připojenými do hlavního dílu pole.

7.2.2 Zapojení fotodiody

Základním bodem pro správnou funkčnost analyzátoru je zapojit ideálně fotodiodu pro maximální výtěžnost a přesnost analýzy. Fotodioda je proto zapojena

reverzně kvůli efektivnějšímu zisku proudu. Kdyby byla zapojena v propustném směru, produkovala by příliš vysoké hodnoty proudu a zkreslovala by tak detekci malého množství přebytečného proudu produkovaného fotoelektrickým jevem. Je-li tudíž zapojena reverzně, žádný běžný proud neprotéká a detekce proudu vyvolaného světlem je mnohem efektivnější. Dopadající fotony absorbované světlo-senzitivní vrstvou generují elektron-párové díry, jež přispívají k tvorbě elektrického proudu v určité oblasti. Reverzním zapojením se podstatně zvýší velikost tohoto regionu a zvyšuje se tím účinnost zisku proudu, než je tomu v propustném zapojení. Předřadný odpor na fotodiodě má hodnotu $2,2\text{ M}\Omega$, přičemž se jedná o vysokou velikost kvůli krátké vzdálenosti přisvětlovací RGB LED, kdyby byla hodnota odporu nižší, fotodioda by byla nasycena proudem a po osvětlení by měřila stále stejné maximální výsledky proudu. Je zapojena do Arduina do 5V pinu, po osvětlení snižuje hodnotu proudu a mění jej na napětí, jenž snižuje hodnotu napětí 5V z Arduina a které je posláno přes analogový A5 pin přes Bluetooth do mobilního telefonu, kde se zobrazí jako napětí na fotodiodě v rozmezí 0-5V. Neosvícená fotodioda zobrazuje hodnoty 0V, intenzivně osvícená 5V. Anoda je uzemněna přes Arduino zapojením do pinu GND.

7.2.3 Zapojení RGB LED

Světelný zdroj RGB LED je zapojen přes předřadné odpory $360\text{ }\Omega$ pro červenou a $270\text{ }\Omega$ pro modrou se zelenou barvou do digitálních PWM pinů 3, 5 a 6. Tyto piny jsou poté ovládány Arduinem jejich zapínáním. Katoda je uzemněna taktéž přes Arduino do pinu GND. RGB LED dioda vykazuje téměř maximální svítivost, redukce získaného napětí při dopadu světla na fotodiodu je zvýšena použitím vysoké hodnoty odporu na fotodiodě. RGB LED dioda i fotodioda jsou napájeny na samostatných pájivých destičkách pro flexibilitu a možnost přiložení do malé světlotěsné krabičky - temného krytu s kyvetou pro odstínění od částí hardware vyzařujících světlo, zejména blikající LED na Arduinu a Bluetooth.

7.2.4 Zapojení Bluetooth modulu

Bluetooth modul HC-05 je pořízen i s napájenou deskou JY-MCU s piny pro jednoduché zapojení. Modul pracuje při napětí 3,6-6V, tudíž jeho pin VCC bude zapojen do Arduina pinu pro 5V místo 3V, jelikož při zapojení do pinu pro 3V je modul nestabilní, přenos signálu značně kolísá a nelze být využit pro přenos dat. Pro přenos dat se propojí piny RX z modulu na TX Arduina a naopak TX z modulu s pinem RX na Arduinu. Tímto

7.2.5 Zdroj napětí

[illegible]

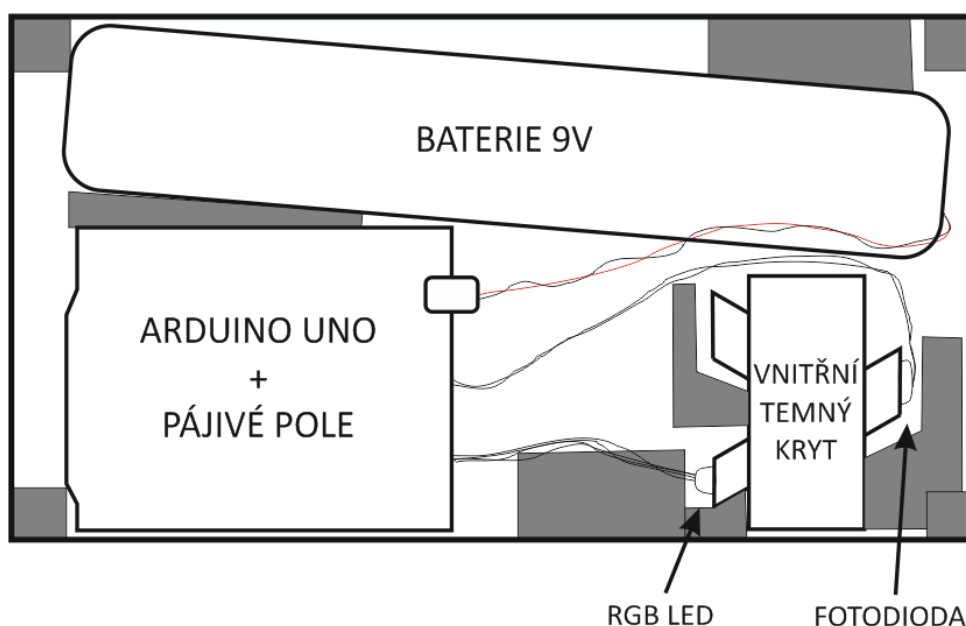
Obr. 21 – Schéma obvodového řešení analyzátoru.

7.3 Světlotěsný temný kryt

Kolorimetrický analyzátor je uzavřen ve dvou krytech – vnější černé krabici a vnitřním světlotěsném krytu zhotoveném na 3D tiskárně.

7.3.1 Vnější přenosná krabice

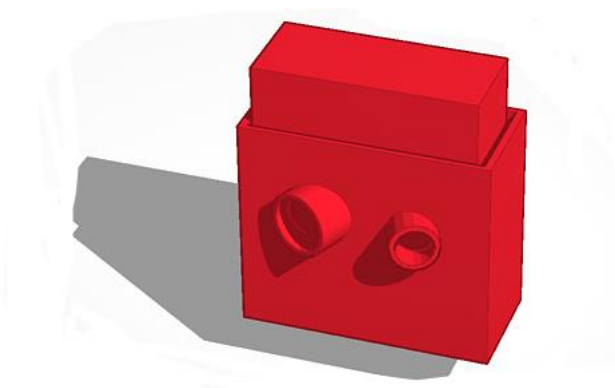
Vnějším krytem je černá plastová krabice z polystyrénu s víkem o rozměrech 74 mm na výšku, 100 mm na šířku a 179 mm na délku, ve které je uložen celý hardware analyzátoru. Tento materiál je vhodný pro výrobky s napájecím napětím do 50V, což analyzátor splňuje. Krabice je opatřena malými otvory pro větrání. Vevnitř je uloženo a akustickým molitanem upevněno proti pohybu Arduino, na němž je zapojeno hlavní pájivé pole se součástkami. Po straně leží taktéž molitanem upevněný držák na baterie se šesti 1,5V bateriemi s drátovými vývody směrem k Vdc pinu Arduina. Z Arduina dále vedou drátky se součástkami RGB LED a fotodiodou upevněnými na malých dílech pájivého pole.



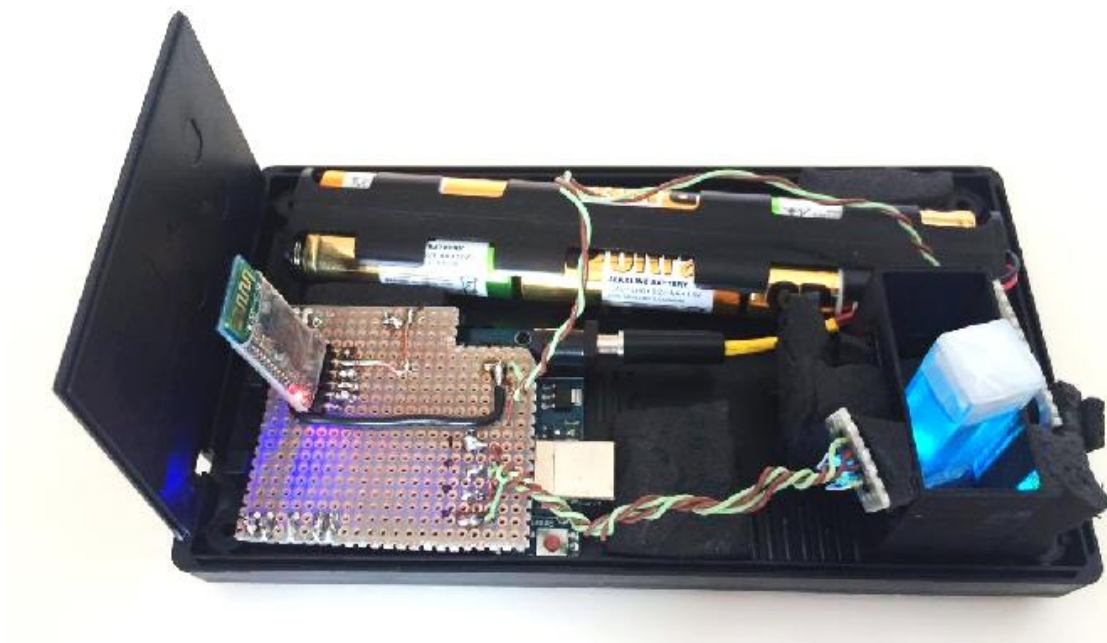
Obr. 22 – Jednoduché znázornění obsahu vnější černé plastové krabice. Šedé útvary znázorňují přilepený akustický molitan.

7.3.2 Vnitřní světlotěsný kryt

Pro přesnější laboratorní výsledky je zhotoven vnitřní světlotěsný temný kryt z černého plastu na 3D tiskárně pro utěsnění měřených vzorků od vlivu okolního světla, zejména LED Arduina a Bluetooth, jenž by mohl mírně pozměnit výsledky analýzy. Materiál se musí volit takový, aby byl matný, světelně neodrazivý a nevznikaly tak chyby měření v důsledku odrazu světla uvnitř krytu. Je navržen pro pevné přilepení na dno vnější krabičky a obsahuje 3 okénka se světlovodnými tunely pro přiložení RGB LED a fotodiody. RGB LED je napevno přilepena i s dílkem pájivého pole na molitanu přisedající na okénko, fotodioda je volně pohyblivá s možností zachycení se do zbývajících dvou okének o molitan. Okénko naproti RGB LED slouží pro analýzy tekutin, okénko na stejné straně jako RGB LED slouží pro analýzu povrchu od odrazu zadní stěny vnitřního krytu. Vnitřní světlotěsný kryt pro diody je opatřen na dně přilepenou molitanovou vrstvou s otvorem pro uchycení kyvety se vzorkem, aby stála napevno v krytu a měla omezenou hybnost pro vyšší přesnost měření. Po vložení kyvety je vnitřní světlotěsný kryt zavřen víkem s otvory pro průchod světla skrze vzorek. Na zadní straně tohoto víka je označený bod, kam se přiloží indikační papírek pro hodnocení optické analýzy povrchu odrazem světla od povrchu do fotodiody. Otvory jsou s tunely pootočený o úhel $22,5^\circ$ kvůli přesnému odrazu světla od povrchu vzorku uchyceném na zadní stěně krytu.



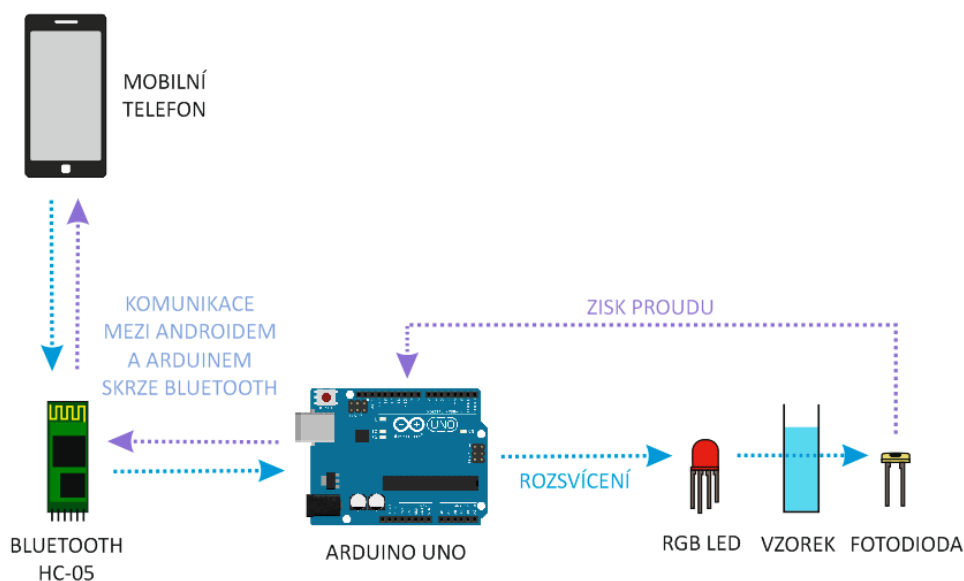
Obr. 23 – Vnitřní světlotěsný kryt ve 3D zobrazení vytvořeném v programu Tinkercad.



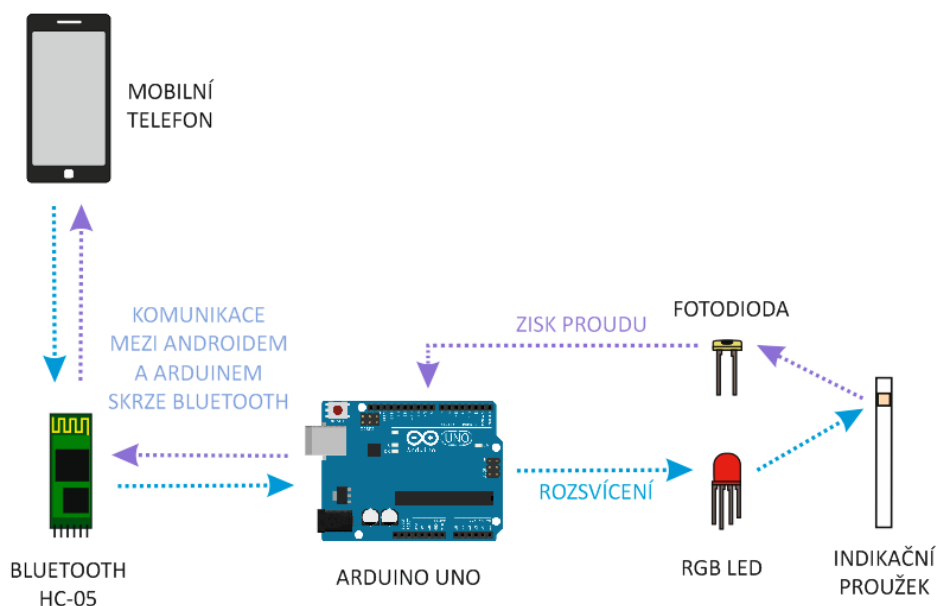
Obr. 24 – Ukázka obsahu vnější krabičky s prosvícenou kyvetou umístěnou ve vnitřním světlotěsném krytu. Oba kryty jsou bez vrchního víka.

7.4 Princip přenosu dat mezi Androidem a Arduinem

Pro bezkontaktní přenos dat je potřeba nastavit párování mobilního telefonu s Bluetooth modulem HC-05, zadat PIN kód a uložit mezi spárované přístroje. Poté uživatel vloží kyvetu se vzorkem do světlotěsného vnitřního krytu či indikační papírový proužek dle typu analýzy. Princip přenosu příkazů mezi Androidem a Arduinem je takový, že se v aplikaci po určení typu analýzy, vybere na mobilním telefonu určitý druh barvy svícení RGB LED a stiskne se tlačítko pro kalibraci nebo měření. Požadované parametry jsou vyslány přes sériový port do Bluetooth modulu, ze kterého čte data Arduino přes piny RX a TX. Dle získaných dat zapne Arduino piny 3, 5 a 6 v různém poměru dle vybrané barvy na Androidu a tím rozsvítí RGB LED. Jedná-li se o analýzu tekutin, světlo projde vzorkem v kyvetě a snímá jej fotodiody coby světelný senzor. Jedná-li se o analýzu povrchu, světlo se odrazí od povrchu indikačního proužku přímo do fotodiody umístěné na stejné straně vnitřního světlotěsného krytu jako RGB LED. Hodnoty z fotodiody jsou čteny Arduinem a zaslány sériovým portem přes Bluetooth modul HC-05 nazpět do mobilního telefonu ve formě bitů, kde se uživateli zobrazí jako výsledná koncentrace na displeji.



Obr. 25 – Znázornění chodu kolorimetrické analýzy při analýze tekutin.



Obr. 26 – Znázornění chodu kolorimetrické analýzy při analýze povrchů.

7.5 Arduino zdrojový kód

Pro ovládání celého elektrického obvodu bude využito elektrické platformy Arduino UNO verze Rev 3 BTE14-04., jež je třeba před samotným měřením připojit k držáku na baterie. Jedná se o klon originální desky Arduina UNO. Světelný zdroj je kontrolován digitálním vstupem a pinovými výstupy. Bluetooth modul umožňuje jednoduchý a levný způsob ovládání RGB LED diody Androidem skrze Arduino.

Důležité pro chod programu je nastavení správného kanálu pro přepis programu z počítače do Arduina vybráním správného portu, jelikož Arduino deska není originálního původu, je nahrazen čip ATmega16U čipem CH340G a při nahrávání uživatel čeká dlouhou časovou pomlku s vypsáním hlášky *Problem uploading to board*. V tomto případě se jedná o port COM4 a nastaví se ve vývojovém prostředí Arduino IDE v nabídce *Nástroje --> Port: --> COM4*. Následné nahrání kódu proběhne úspěšně s vypsáním hlášky *Done uploading*.

Základní strukturu programu ColorMex.ino zapsaném v programovacím jazyce Arduino tvoří dvě funkce - `void setup()` a `void loop()`. Před zvoláním funkce `void setup()` jsou deklarovány proměnné obsažené v programu. Funkce `void setup()` slouží pro nastavení komunikace s Bluetooth modulem a určení pinů, které bude Arduino v programu využívat s nastavením jejich vstupu či výstupu. Funkce `void loop()` je výkonná a provádí se stále dokola. Zahrnuje veškerou činnost programu. Začíná `while` cyklem, který běží a neustále čte hodnoty z Bluetooth modulu. Když uživatel stiskne tlačítko výběru barvy v aplikaci na mobilním telefonu, přes Bluetooth se pošle příkaz barvy. `While` cyklus spustí hlavní chod programu jen tehdy, přijde-li přes Bluetooth do Arduina nějaký textový řetězec. Jakmile přečte Arduino na Bluetooth modulu určitou barvu, dle určité barvy proběhne určitý příkaz `if`, kterých je v hlavní funkci 7 a který poté zapne určité piny na Arduinu na základě barvy. Níže je ukázka začátku funkce `void loop()`.

```
void loop() {
while (BT.available()){           // dokud je Bluetooth připojen
    char character = BT.read();    // čti textový řetězec
    data.concat(character);        // ulož do data parametr z character
    if (character == '\n') {       // jestliže je tam nový řádek
        Serial.println(data);     // zobrazení v Serial monitoru
        if (data == "green\n") {  // když je přijata zelená barva
            digitalWrite(3, HIGH); // rozsvítí se pin 3
            digitalWrite(5, LOW);  // a ostatní ne
            digitalWrite(6, LOW); }
        else if (data == "blue\n") { // když je přijata modrá
            digitalWrite(3, LOW);
            digitalWrite(5, HIGH);   // rozsvítí se pin 5
            digitalWrite(6, LOW); }
```

RGB LED se rozsvítí vybranou barvou po dobu 5 sekund příkazem `delay(5000)` a během této doby je přečtena hodnota proudu na fotodiodě na pinu A5 a zobrazena jako bity v rozmezí 0-1023 na Arduino, přičemž okamžitě je rozmezí konvertováno na nižší 0-255. Získaná bitová hodnota je zaslána přes Bluetooth modul do mobilního telefonu pro další zpracování. Po získání bitové hodnoty z fotodiody program pro lepší stabilitu vyčká 50ms příkazem `delay(50)` a poté zhasne RGB LED vypnutím všech pinů 3, 5 a 6. Nakonec program vymaže proměnnou `data`, aby byla připravena pro nové použití a získá jinou barvu. Níže je zobrazena část kódu, jež následuje po vybrání zvolené barvy.

```
delay(5000); // čas svícení LED 5s

value = analogRead(pd); // čte, co je na A5

value = map(value, 0, 1023, 0, 255); // konvertuje na 0-255

BT.println(value); // pošle do Androidu

delay(50); // vyčká 50 ms


digitalWrite(3, LOW); // potom zhasne RGB LED

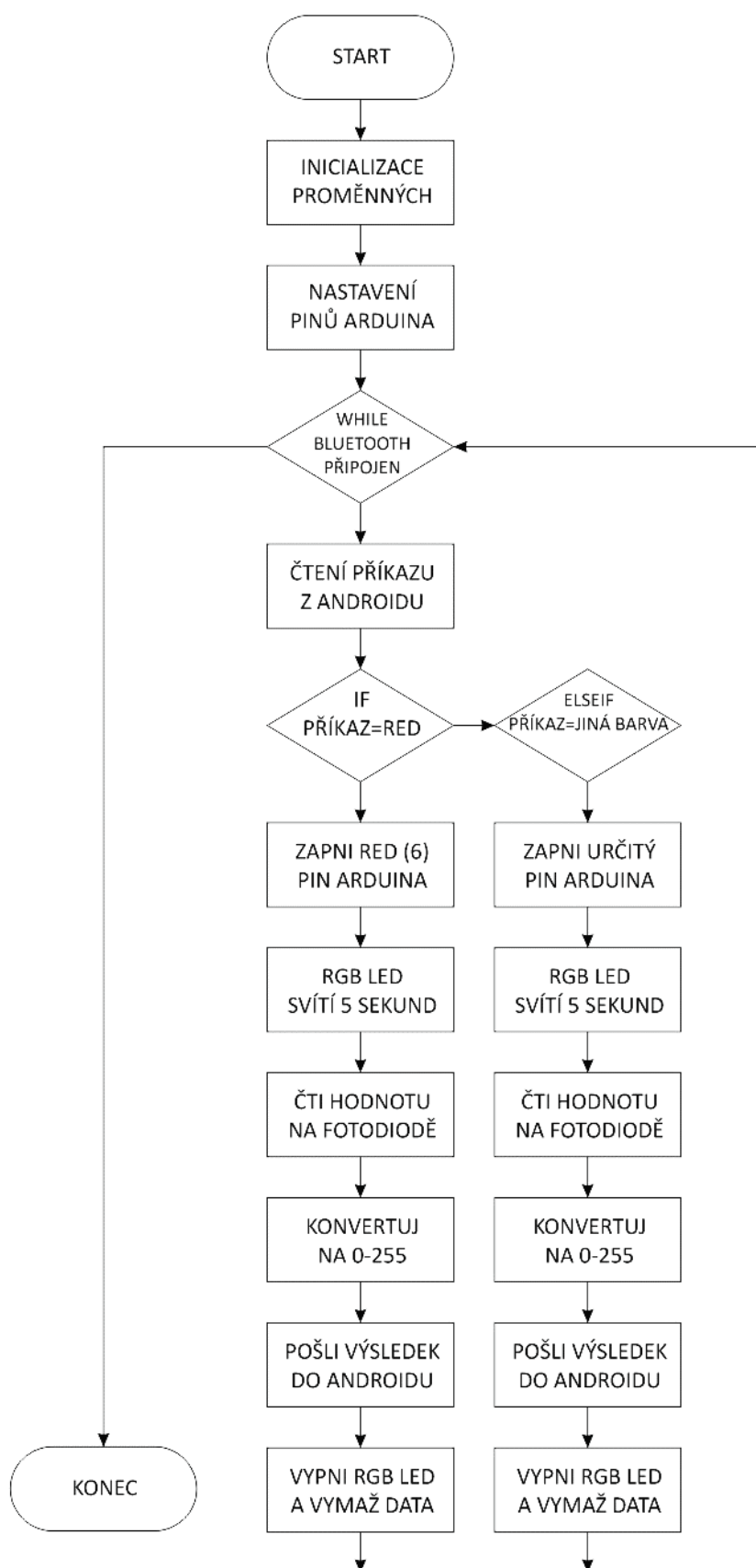
digitalWrite(5, LOW);

digitalWrite(6, LOW);

Serial.print(value); // zobrazení v Serial Monitoru

Serial.println();

data = ""; // vymaže proměnnou data
```



Obr. 27 – Vývojový diagram hlavního programu Arduino ColorMex.ino.

7.6 Tvorba aplikace ColorMex

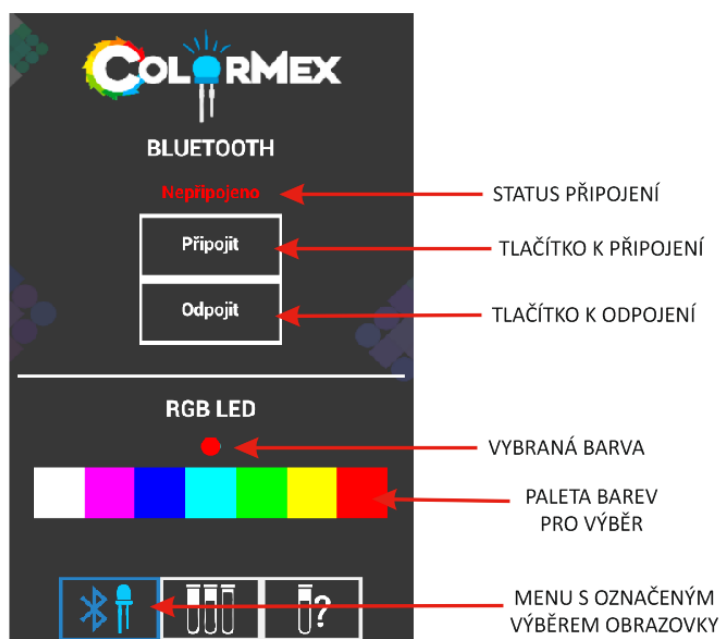
Mikrokontrolní platforma Arduino je ovládána bezkontaktně přes Bluetooth modul skrze mobilní telefon s platformou Android. K těmto účelům je vyvinuta v cloudovém programovacím prostředí MIT App Inventor 2 uživatelská aplikace ColorMex, jež stisknutím určitých tlačítek rozsvítí RGB LED a získá bitové hodnoty na fotodiodě přepočítané na změny proudu. Aplikace je otestována na domácím mobilním telefonu Huawei Ascend P6, ovšem je kompatibilní s mnoha verzemi platformy Android oproti aplikaci vyvinuté v prostředí Android Studio, kde je třeba nastavit přímo, s jakými verzemi platformy Android aplikace bude kompatibilní. Aplikace byla nejprve vyvíjena v prostředí Android Studio, nicméně vzhledem k problémové části týkající se přenosu dat skrze Bluetooth bylo od vývoje upuštěno a využito jiné programovací prostředí MIT App Inventor 2, jenž disponuje vysokou jednoduchostí a bezproblémovou komunikací s Bluetooth modulem.

Před nainstalováním a spuštěním aplikace si uživatel zhotoví sadu vzorků o známých koncentracích s lineárním krokem, které může poté v aplikaci kalibrovat a na základě měření nastaví v aplikaci hodnoty. Poté vloží slepý vzorek o neznámé koncentraci a aplikace vypočítá výsledek. Aplikace již jeden předkalibrovaný vzorek obsahuje. Po spuštění se uživateli zobrazí úvodní obrazovka s informacemi o vývojáři a dvě tlačítka, kterými určí typ analýzy, zda se jedná o analýzu tekutin či analýzu pevného povrchu, poté je přesunut na danou obrazovku.



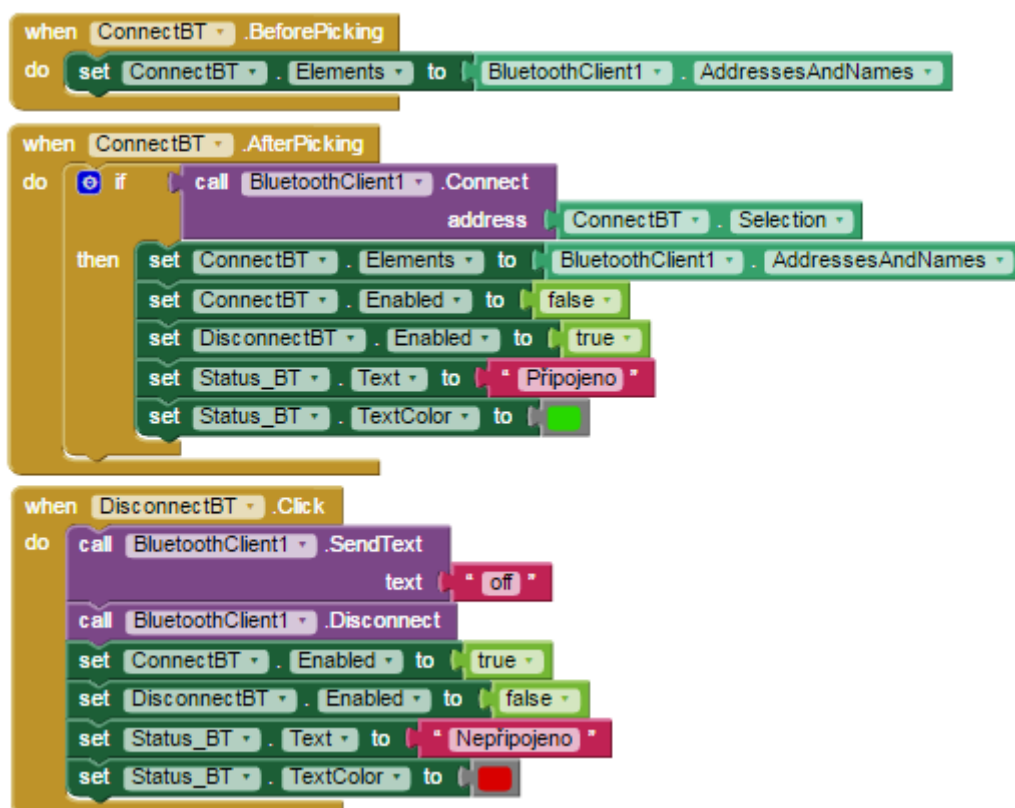
Obr. 28 – Úvodní obrazovka aplikace ColorMex s možností výběru dvou tlačítek.

Při výběru analýzy tekutin je uživatel přesunut na obrazovku s ovládáním Bluetooth a nastavením barvy RGB LED. Hlavní komponentou celé obrazovky je MENU se třemi tlačítky dole na obrazovce, jež slouží k navigaci skrze celou aplikaci. Obsahuje tlačítka pro nastavení Bluetooth s RGB LED, nastavení kalibrace a měření vzorku o neznámé koncentraci. Nejprve je třeba připojit aplikaci s Arduinem pomocí Bluetooth. Uživatel tak učiní kliknutím na výchozí tlačítko Bluetooth a RGB LED, poté klikne na tlačítko PŘIPOJIT a otevře se mu nová obrazovka se seznamem spárovaných zařízení, které uživatel spároval před začátkem spuštění aplikace. Výběrem daného zařízení je aplikace propojena přes Bluetooth s Arduinem a výběrem dané barvy na RGB LED je uložena hodnota barvy do databáze, aby mohla být jinými tlačítky v jiné části aplikace volána příkazy. Výběr barvy se zobrazí v malém kruhu pod textem RGB LED.



Obr. 29 – Obrazovka s připojením Bluetooth a barvy RGB LED při analýze tekutin.

Připojení mobilního telefonu k Bluetooth modulu je řízeno tlačítkem PŘIPOJIT s názvem jeho ovládacího bloku *ConnectBT*. Spárováním zařízení s Bluetooth modulem se uloží adresa Bluetooth modulu mezi *Elements* bloku *ConnectBT*, při stisknutí tlačítka PŘIPOJIT se tahle adresa načte a jejím stisknutím se pomocí funkce *call BluetoothClient.Connet* připojí mobilní telefon k Bluetooth modulu. Poté je nastaven status připojení a vypsán text PŘIPOJENO zelenou barvou. Stisknutím tlačítka ODPOJIT je volána funkce *call BluetoothClient.Disconnect* pro odpojení spárovaného zařízení.



Obr. 30 – Zobrazení funkčních bloků aplikace pro připojení Bluetooth. Jednotlivé názvy jsou napsány v anglickém jazyce pro lepší orientaci vývojáře v programu.

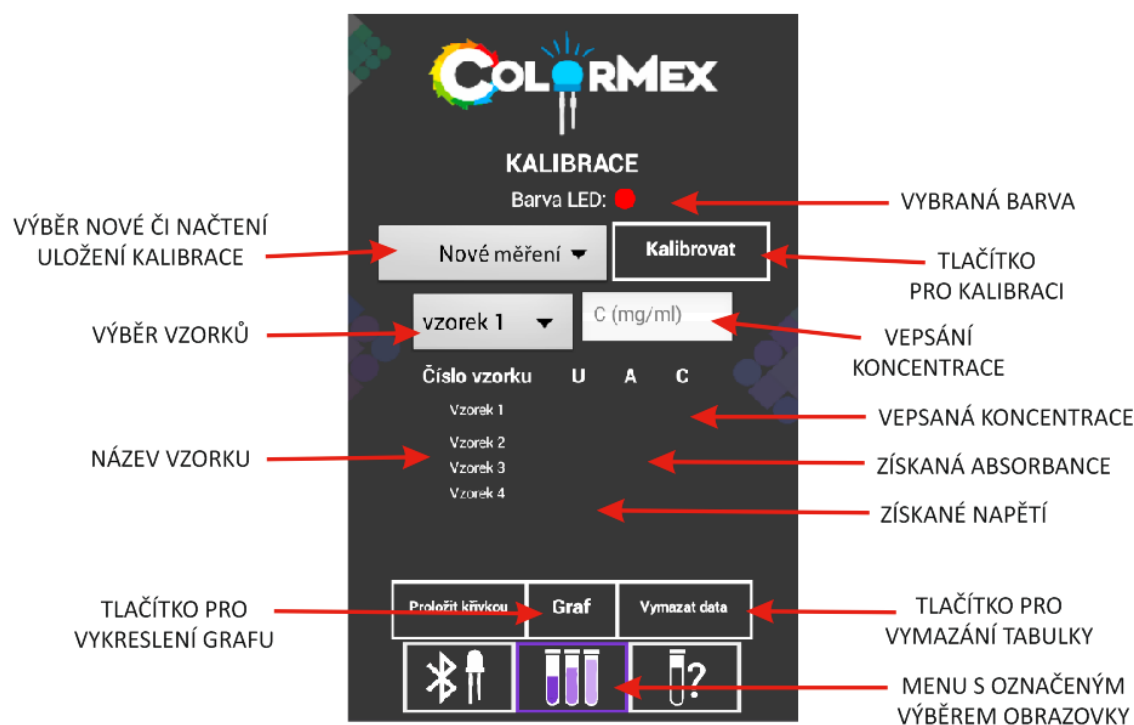
Stisknutím barvy z výběru se uloží textová hodnota přiřazená k barvě do databáze využitím funkčního bloku *TinyDB*. Jedná se o neviditelnou komponentu běžící na pozadí aplikace s možností ukládání a načítání dat získaných v aplikaci. Výběr barvy je zobrazen v malém kruhu na obrazovce s ovládáním RGB LED a nastavení kalibrace.



Obr. 31 – Ukázka možnosti uložení vybrané barvy do databáze TinyDB v App Inventoru.

Po připojení aplikace k Bluetooth modulu a nastavení barvy svícení RGB LED uživatel stiskne tlačítko pro kalibraci s vyobrazenými třemi zkumavkami na pozadí

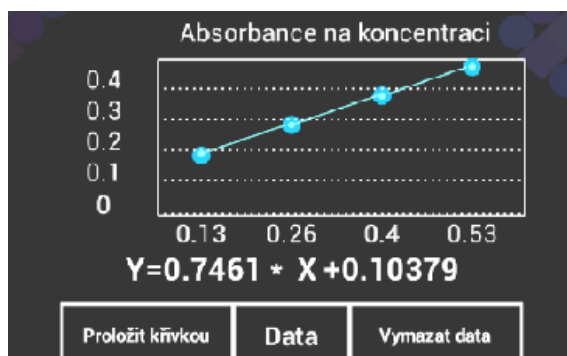
tlačítka. Tím se otevře nová obrazovka s možností nastavení kalibrace připravených vzorků pro přesné měření výsledků koncentrace. Obrazovka pro kalibraci je hlavní a nejsložitější komponentou celé aplikace – uživatel v ní vybere daný typ kalibrace, určí typ vzorků, prosvítí vzorky RGB LED, naměří hodnoty napětí z fotodiody, vykreslí z naměřených hodnot graf a propočítá regresní křivkou lineární regresi dat pro určení koncentrace neznámého vzorku na následující obrazovce.



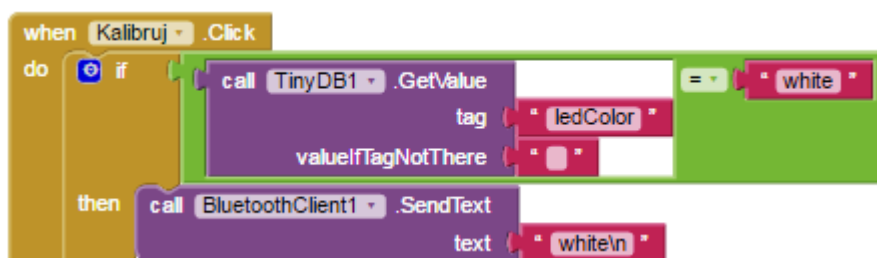
Obr. 32 – Popis jednotlivých komponent na obrazovce pro kalibraci tekutin.

Uživatel má možnost vybrat již přednastavenou kalibraci uloženou v databázi aplikace kliknutím na rozklikávací tlačítko s nápisem *Nové měření* a vybrat možnost *Akrylová barva*, jež byla testována při vyvíjení této aplikace. Ihned po výběru je tabulka vyplněna naměřenými hodnotami a připravena pro další použití. Chce-li uživatel provést kalibraci sám, ponechá nastavená tlačítka na výběr *Nové měření*. Při kalibraci nového měření uživatel ponechá výběr vzorku na možnosti *Vzorek 1* a vyplní kolonku pro text požadovanou známou koncentrací, o které je vzorek, jenž chce uživatel naměřit pro kalibraci. Otevře oba světlotěsné kryty, ve vnitřním krytu uloží fotodiodu do protilehlého okýnka RGB LED, vloží kyvetu se vzorkem o známé koncentraci a opatrně uzavře vnitřní kryt, aby kyveta zůstala na místě bez pohybu. Poté uzavře i vnější kryt a stiskne tlačítko KALIBROVAT, přičemž RGB LED se rozsvítí uloženou barvou a proběhne měření. Výsledný získaný proud z fotodiody Arduino získá ve formě bitů, které jsou v aplikaci

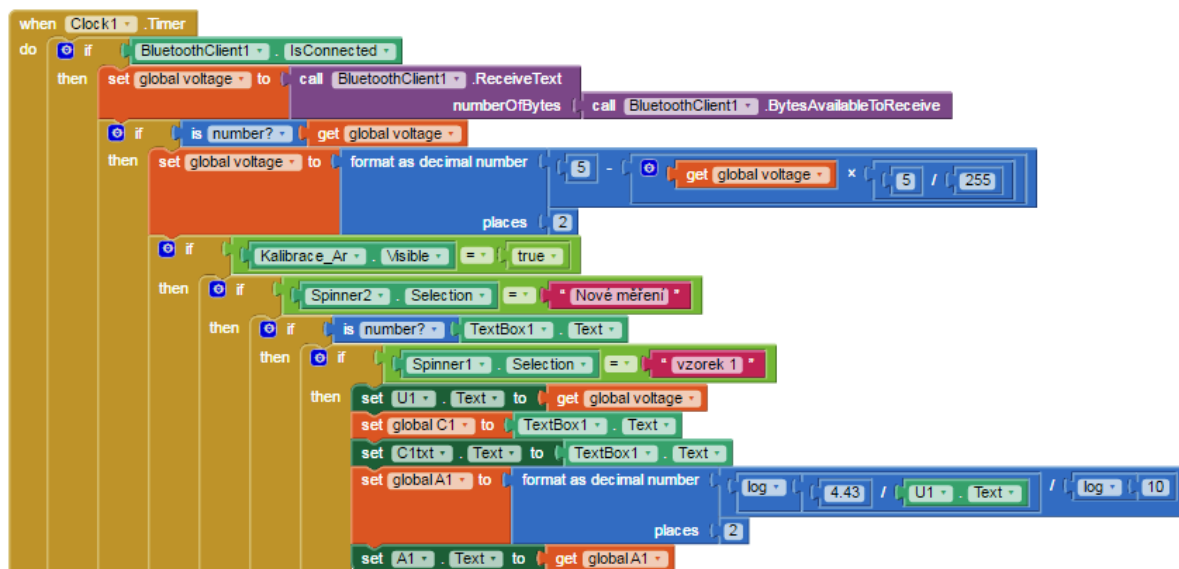
převedeny na napětí. Uživateli se tedy zobrazí v tabulce napětí na fotodiodě a dle Lambert-Beerova zákona pro výpočet absorbance s využitím intenzity světla před a po průsvitu vzorkem je převedeno na absorbanci vzorku, přičemž hodnota U_0 je získána průsvitem prázdné kyvety s destilovanou vodou a čtení hodnoty z fotodiody. Nutno podotknout, že kyveta pro získání napětí U_0 musela být naplněna vodou, jelikož při prázdném prostoru byl odraz světla v ní do všech stran natolik velký, že fotodiody měřila napětí U_0 nižší než při naplnění vodou. Napětí U_0 bylo stanoveno na 4,43V. Uživatel po nakalibrování hodnot prvního vzorku vloží druhý vzorek o jiné koncentraci, vybere jeho nastavení stlačením rozklikávacího tlačítka s nápisem *vzorek 1* a výběrem *Vzorek 2*, poté opět určí hodnotu koncentrace jejím vepsáním do textového bloku a stiskne tlačítko KALIBROVAT. Vzorků pro kalibraci je nutné naměřit minimálně dva a maximálně čtyři. Po provedení kalibrace je stisknutím tlačítka GRAF vykreslen graf z hodnot absorbance na koncentraci a zobrazeny body na osách. Tlačítko je nutné stisknout vícekrát, jelikož aplikace v moment stisknutí zpracovává velké množství dat a graf se nemusí vykreslit správně po prvním stisknutí. Při stisknutí je změněn název tlačítka na DATA, aby se uživatel mohl vrátit k tabulce naměřených hodnot. Po vykreslení grafu se body proloží křivkou s lineární regresí stiskem tlačítka PROLOŽIT KŘIVKOU a výsledná rovnice křivky je zobrazena pod grafem. Tato rovnice je po skončení kalibrace využívána pro porovnání hodnot absorbance s absorbancí neznámého vzorku a výpočet koncentrace dle osy X v poslední části aplikace.



Obr. 33 – Zobrazení hodnot grafu a proložení lineární regresí se zobrazeným výsledkem pod grafem.



Obr. 34 – Ukázka načtení barvy z databáze a zaslání přes Bluetooth stisknutím tlačítka KALIBROVAT.



Obr. 35 – Funkční blok pro získání napětí na fotodiodě a vypsání do tabulky dle výběru čísla vzorku.

Získání napětí z fotodiody a vypsání hodnoty do tabulky je zprostředkován funkčním blokem *Clock*, jenž běží neustále na pozadí aplikace *ColorMex*. Jedná se o vestavěné hodiny s časovým intervalem 250 ms, kdy každých 250 ms čte hodnoty z Bluetooth modulu. Bitové hodnoty z fotodiody jsou získány funkcí *call BluetoothClient.ReceiveText* a převedeny na napětí v rozmezí 0-5V definicí $voltage = voltage * (5/255)$ se zaokrouhlením na dvě desetinná místa. Poté je hodnota napsána do tabulky dle výběru čísla vzorku a z této hodnoty je vypočítána absorbance, jež je také vypsána do tabulky hodnot.

Vykreslení grafu a regresní křivky je zahájeno funkcemi *DrawEntireChart* a *DrawRegressionLine* po stisku tlačítek GRAF a PROLOŽIT KŘIVKOU. Lineární regrese je grafické dvojrozměrné proložení bodů v grafu osy x a y křivkou, jež vyjadřuje statisticky nejkratší funkční předpis vzdálenosti lineární křivky od bodů. Tento předpis je dán vztahem:

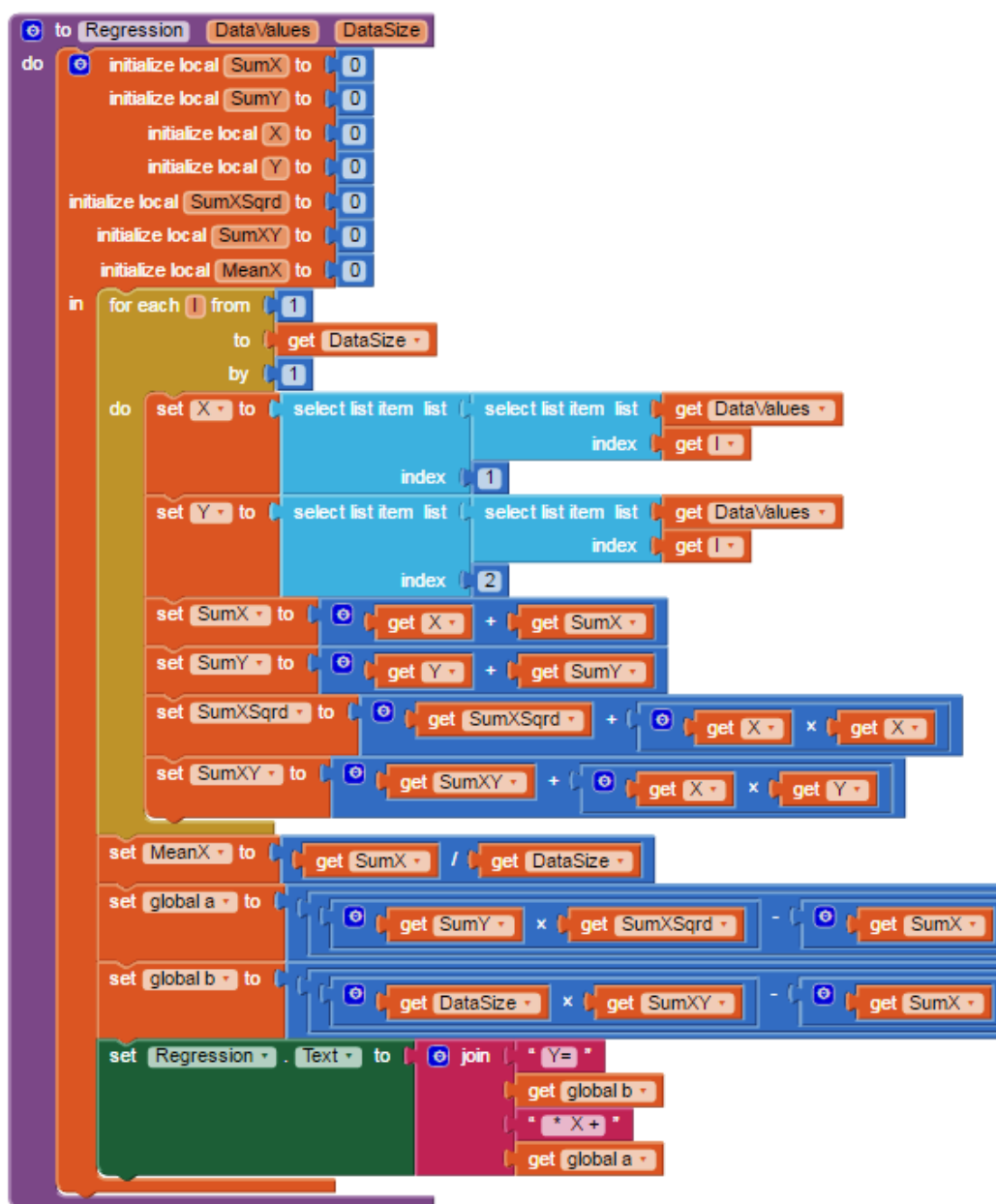
$$Y = a + bX \quad (7.1)$$

Při zvolení procedury *Regression* se pro každou hodnotu X vypočítá hodnota Y a uloží do nového seznamu *RegressionLine*. Následně jsou data změněna na měřítko padnoucí do grafu. Výpočet lineární regrese pro nalezení nejvhodnější přímky je vypočítán dle získání *sumace všech X*, *sumace všech Y*, *sumace X²* a *sumace X-krát Y*.

Následně jsou získané sumace použity při výpočtu hledání koeficientů a a b pro výpočet křivky $Y=bX+a$ dle následujících vztahů převzatých a upravených z [43] :

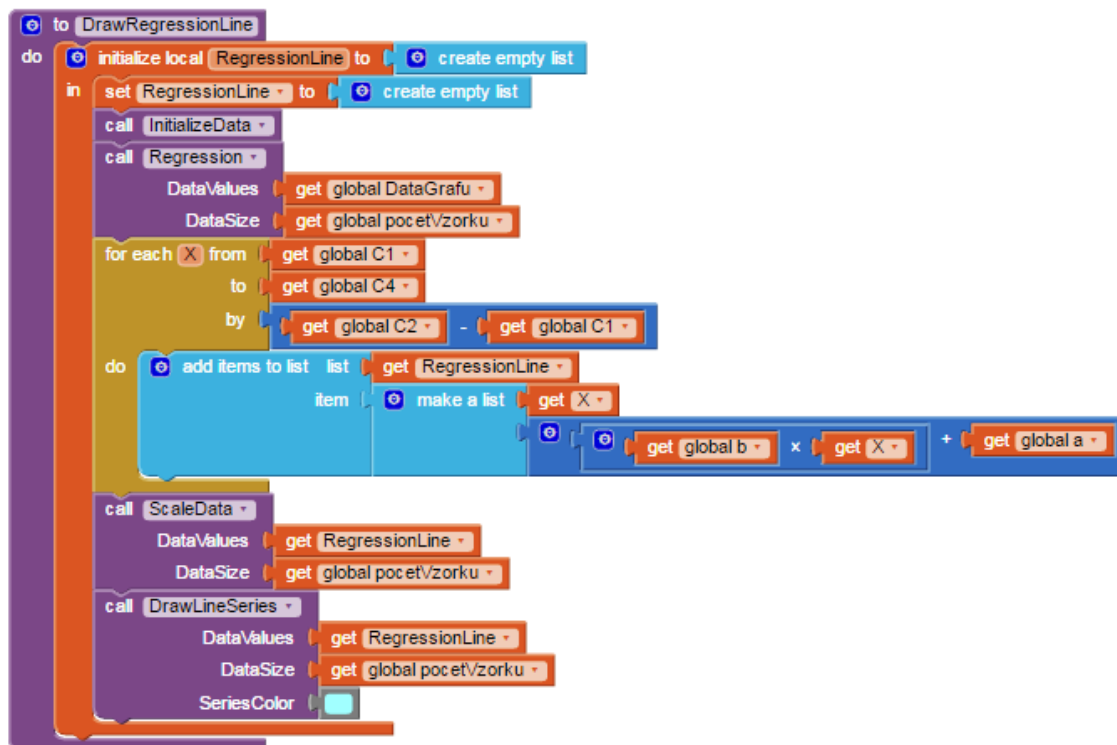
$$a = \frac{\sum y_i \times \sum x_i^2 - \sum x_i \times \sum x_i y_i}{n \times \sum x^2 - \sum x \times \sum x} \quad (7.2)$$

$$b = \frac{n \times \sum x_i y_i - \sum x_i \times \sum y_i}{n \times \sum x^2 - \sum x \times \sum x} \quad (7.3)$$



Obr. 36 – Úryvek funkce *Regression*, jež provádí výpočty koeficientů a a b .

Získané koeficienty a a b využity funkcí *DrawLineSeries* k vykreslení přímky tyrkysovou barvou do grafu a uloženy do aplikace.



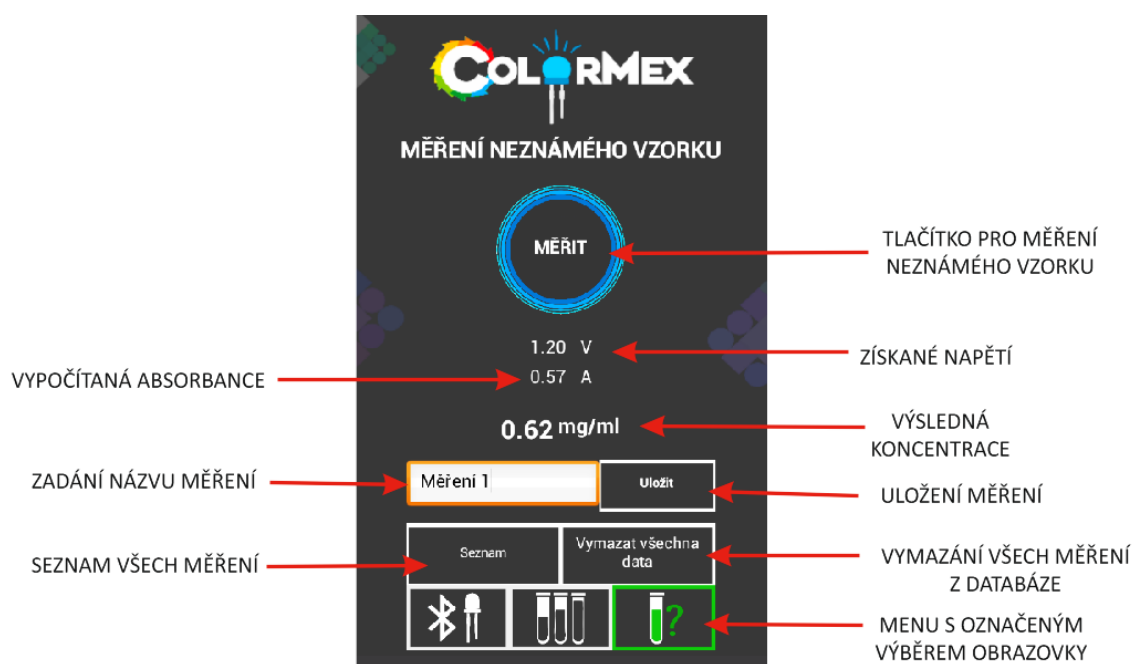
Obr. 37 – Zobrazení procedury *DrawRegressionLine*, jež po volání vykreslí regresní křivku.

Po proložení bodů v grafu přímkou je nastavena kalibrace analyzátoru pro daný typ vzorku a uživatel může přejít na poslední část aplikace určenou k proměření vzorku o neznámé koncentraci kliknutím na tlačítko zkumavky s otazníkem v menu. Zobrazí se obrazovka s viditelným kulatým tlačítkem s modrým orámováním a nápisem MĚŘIT, které uživatel stiskne po vložení kyvety o neznámé koncentraci do vnitřního krytu analyzátoru. Stisknutím proběhne měření rozsvícením RGB LED, získání hodnoty napětí na fotodiodě a převod na absorbanci. Získaná absorbance je porovnána s hodnotami absorbancí na regresní křivce získané z grafu a po jejím určení se odhadne neznámá koncentrace výpočtem z koeficientů a a b :

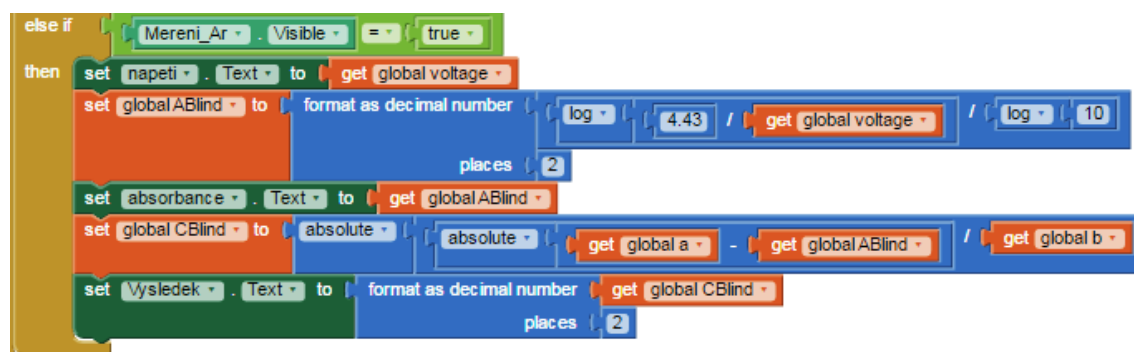
$$C = \frac{a - A}{b} \quad (7.4)$$

Výsledná koncentrace se vypíše jako číslo v jednotkách [mg/ml]. Pod tímto výsledkem se nachází textové pole pro uložení názvu měření s výslednou hodnotou do databáze a tlačítko SEZNAM se všemi uloženými výslednými koncentracemi neznámých

vzorků uložených uživatelem pro zapamatování si hodnot. V databázi je zobrazována i vybraná barva svícení RGB LED uložená pro měření. Poslední tlačítko VYMAZAT VŠECHNA DATA promaže celou databázi uložených měření.



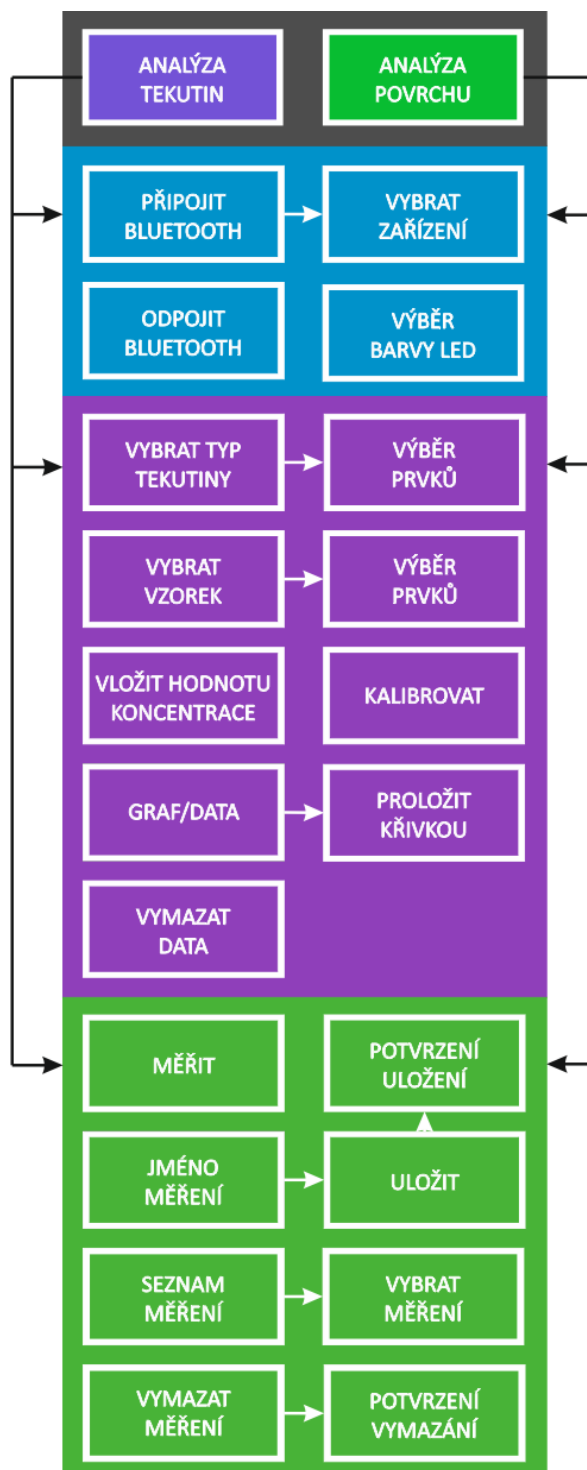
Obr. 38 – Obrazovka pro měření neznámého vzorku.



Obr. 39 – Získání napětí, absorbance a výpočet neznámé koncentrace při měření neznámého vzorku.

Ovládání aplikace při analýze povrchu je obdobné jako u analýzy tekutin. Grafické uživatelské rozhraní je rozdílné pouze ve vyobrazení jiných ikon na tlačítkách menu symbolizujících barevné indikační proužky a popsání jiných jednotek získaných hodnot měření. Rozdíl v použitých funkčních blocích je v získání hodnot z fotodiody, při analýze povrchu je ponechána bitová hodnota 0-255, jež symbolizuje sytost barvy po odrazu světla od barevného povrchu indikačního proužku. Do grafu je vynášena hodnota koncentrace na osu X a hodnota sytosti barvy na osu Y. Poté jsou získány koeficienty a

a b proložením bodů lineární křivkou. Ideální by bylo proložení bodů logaritmickou křivkou pro přesnější výsledky, nicméně pracnost výpočtů značně zpomalovalo funkci aplikace, proto od ní bylo upuštěno a body jsou prokládány lineární regresí dvou nejbližších bodů, aby nastávala menší chyba měření, než by tomu bylo u proložení všech bodů v grafu.



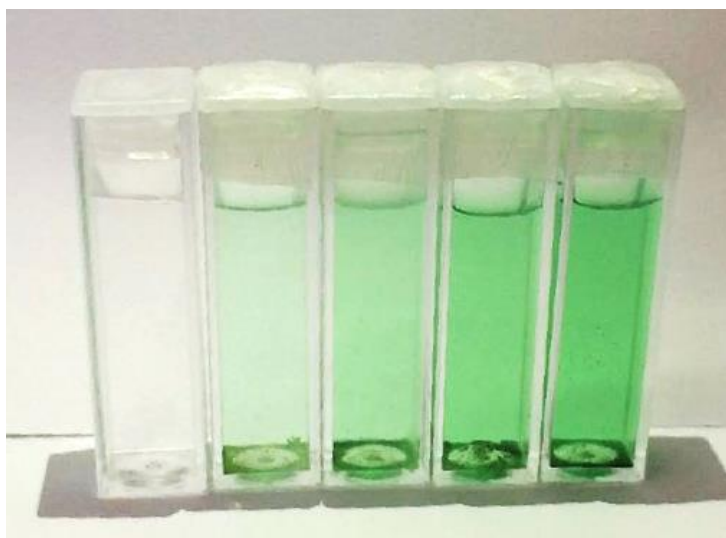
Obr. 40 – Schéma chodu aplikace ColorMex.

7.7 Kalibrační barevné vzorky

Pro otestování analyzátoru jsou využity vzorky barvy rozptýlené ve vodě dle různých koncentrací pro analýzu tekutin a indikační chemické proužky pro určení koncentrace iontů ve vodě s využitím analýzy povrchu.

7.7.1 Vzorky pro analýzu tekutin

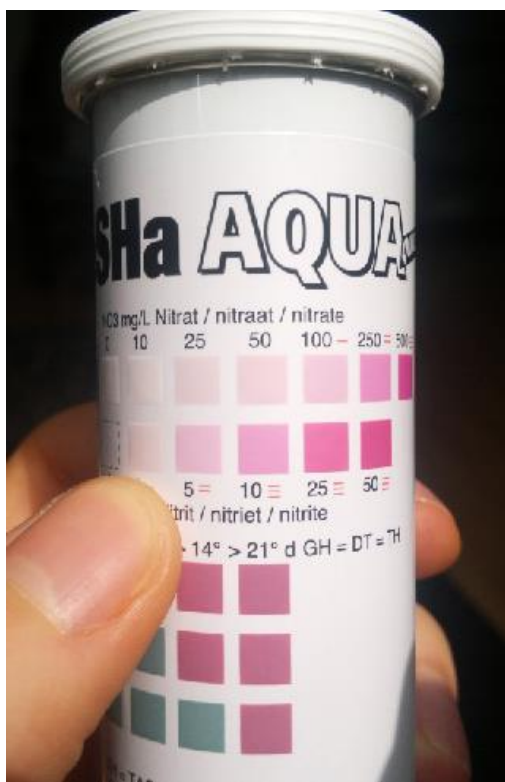
Pro analýzu tekutin je použita modelová zelená akrylová barva Vallejo Model Color Flat Green s metalickými pigmenty rozředěná v destilované vodě. Nejprve je do kádinky o objemu 150 ml kápnuto několik kapek akrylové barvy a dolito destilovanou vodou do objemu 150 ml. Poté je třeba vyčkat několik hodin, než se usadí rozptýlené metalické pigmenty na dno kádinky pro zamezení jejich vlivu při měření a pro vyšší čistotu zabarvené vody je z kádinky přelito 100 ml do jiné kádinky přes filtrační papír, jenž profiltruje pouze zabarvenou vodu bez pigmentů. Po přefiltrování je roztok napipetován pipetou s ostrou špičkou o hodnotě 200 μ l do optických kyvet s difuzními stěnami. Vzorky jsou přichystány do čtyř kyvet o objemu roztoku s akrylovou barvou 400 μ l, 800 μ l, 1200 μ l a 1600 μ l, přičemž každá z kyvet je po okraj o objemu 3 ml kyvety dolita destilovanou vodou pro rozředění roztoků kvůli zisku různých sytostí zelené barvy, čímž se výsledné koncentrace rovnají 0,13 mg/ml, 0,26 mg/ml, 0,4 mg/ml a 0,53 mg/ml. Kyvety jsou uzavřeny a víko přelepeno folií pro utěsnění kyvety se vzorkem. Kyveta pro kalibraci primárního napětí na fotodiodě je naplněna pouze destilovanou vodou. Připraveno je pět kyvet.



Obr. 41 – Připravená sada barevných vzorků. Vlevo je kyveta naplněná čistou destilovanou vodou pro kalibraci napětí na fotodiodě.

7.7.2 Vzorky pro analýzu povrchu

Pro analýzu povrchu jsou zakoupeny indikační proužky Esha Aqua Quick Test pro komerční určení iontů ve vodě využívané především v akvaristice. Kalibrační barvy proužků vyobrazených v příbalovém letáku jsou naskenovány a nastříhány na malé proužky pro vložení do vnitřního světlotěsného krytu pro kalibraci. Indikační proužky jsou poté po krátkém vložení do vody zbarveny a analýzou povrchu je určena sytostí barvy proužku neznámá koncentrace iontů ve vodě. Použita je růžová škála sytosti barvy u hodnocení iontů dusitanu NO_2 a dusičnanu NO_3 ve vodě.



Obr. 42 – Kalibrační barvy indikačních proužků pro určení dusičnanů a dusitanů ve vodě.

8 TESTOVÁNÍ ANALYZÁTORU

Kolorimetrie je optická metoda, jež porovnává intenzitu zabarvení roztoku o neznámé koncentraci s intenzitou zabarvení referenčního roztoku stejné látky o známé koncentraci. Analyzátor je proto zkonstruován tak, aby dokázal proměřit sytost barvy kalibračních roztoků a následně určit sytost barvy neznámého roztoku jeho proměřením. Analyzátor je otestován pro kvantitativní optickou analýzu tekutin a pevných vzorků s využitím mobilního telefonu, jenž slouží jako ovládací prvek celého měření pomocí vyvinuté aplikace ColorMex.

8.1 Testování analýzy tekutin

S využitím připravené sady vzorků barvy rozptýlené v objemu destilované vody je otestována funkce analyzátoru pro kolorimetrickou analýzu tekutin.

8.1.1 *Postup měření*

Uživatel po přípravě sady vzorků do kyvet pro měření zapojí elektrický zdroj ve formě držáku baterií s bateriemi do pinu Vdc na Arduinu. Poté vloží kyvetu se vzorkem o nejnižší koncentraci, neboli o nejprůzračnější barvě do vnitřního světlotěsného krytu, kde je uvnitř připevněn držák na kyvety, následně uzavře vnitřní kryt horní částí a pak celou krabičku analyzátoru nasedacím víkem na kolmou plošinu po straně krabičky. Na mobilním telefonu zapne připojení Bluetooth a spáruje mobilní telefon s Bluetooth modulem HC-05, spustí aplikaci ColorMex a na úvodní obrazovce vybere fialové tlačítko ANALÝZA TEKUTIN. Po přesunutí na obrazovku s připojením Bluetooth připojí mobilní telefon s adresou Bluetooth modulu HC-05 a ve spodní části obrazovky vybere požadovanou barvu svícení RGB LED. Poté vkládá jednotlivé vzorky v kyvetách do držáku na kyvety vnitřního krytu v pořadí od nejsvětlejší zabarvení tekutiny po nejtmavší nebo naopak, důležité je zachování kroku přechodu barvy. Po každém novém vložení vybere v nabídce, o jaké číslo vzorku se jedná a stiskem KALIBROVAT zkalibruje hodnoty absorbance určené pro příští měření. Dále tyto hodnoty proloží v grafu lineární křivkou a získané koeficienty křivky se uloží do databáze. Poté přesunem na následující obrazovku výběrem v menu se zobrazí měření slepého vzorku, přičemž uživatel vloží do držáku na kyvety vzorek téže látky, pro kterou nastavil kalibraci, uzavře oba světlotěsné kryty a spustí měření. Na obrazovce je zobrazena výsledná koncentrace barvy

v destilované vodě v kyvetě. Měření je možné uložit pojmenováním souboru a uložením do databáze.



Obr. 43 – Ukázka postupu procedury měření. 1 – spuštění analýzy tekutin, 2 – připojení Bluetooth, 3 – vybrání adresy modulu HC-05, 4 – výběr barvy svícení RGB LED, 5 – vepsání hodnoty koncentrace, 6 – spuštění kalibrace, 7 – vložení nejsvětějšího vzorku, 8 – držák na kyvetu ve vnitřním krytu, 9 – po proměření vložení nejtmašího vzorku, 10 – výběr dalšího vzorku v aplikaci, 11 – sestavení grafu s křivkou, 12 – výsledek měření neznámého vzorku.

8.1.2 Statistická analýza měření

Přesnost měření analyzátoru je otestována sadou měření, kdy každý vzorek je proměřen 10x svícením jiné barvy RGB LED, hodnoty napětí a absorpance jsou

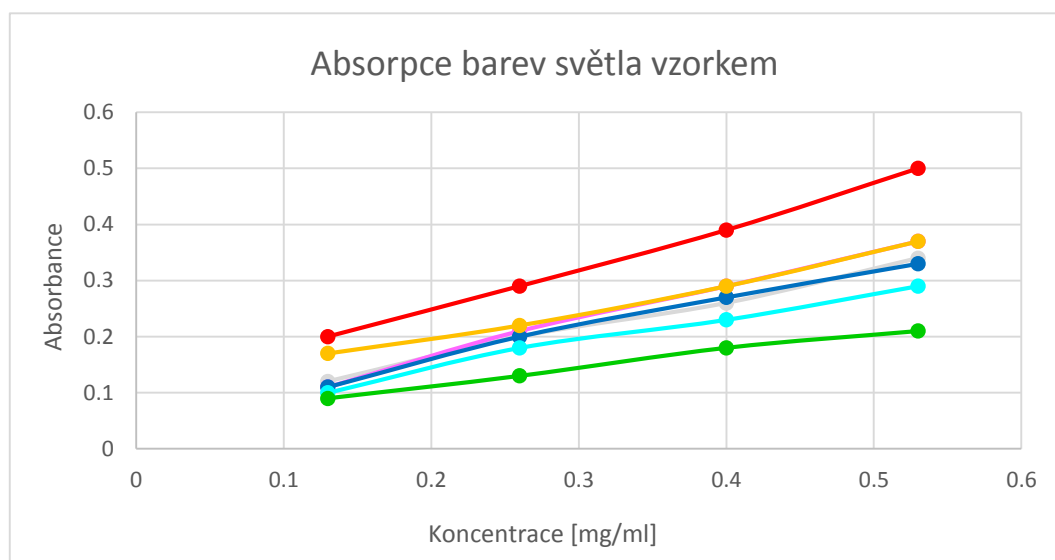
zprůměrovány a vepsány do tabulek. Všechny naměřené hodnoty napětí a absorbance, ze kterých je spočítán průměr hodnot, jsou obsaženy v příloze k této práci. Hodnoty absorbance každé z barev jsou vyneseny do grafu, jenž znázorňuje průsvit vzorku danou barvou.

Tab. 8.1 Hodnoty napětí na fotodiodě během svícení určitou barvou.

VZORKY	PRŮMĚR NAPĚTÍ NA FOTODIODĚ SVÍCENÍM RŮZNÝCH BAREV [V]						
C [mg/ml]	bílá	růžová	modrá	tyrkysová	zelená	žlutá	červená
0	3,23	2,53	1,59	2,16	0,67	1,74	1,1
0,13	2,45	1,96	1,24	1,76	0,57	1,16	0,69
0,26	2,04	1,56	1,04	1,47	0,53	1,06	0,57
0,4	1,76	1,31	0,88	1,32	0,49	0,9	0,45
0,53	1,47	1,08	0,75	1,14	0,44	0,76	0,35

Tab. 8.2 Vypočtené hodnoty absorbance ze získaných napětí při svícení určitou barvou.

VZORKY	PRŮMĚR ABSORBANCE NAMĚŘENÝCH NAPĚTÍ						
C [mg/ml]	bílá	růžová	modrá	tyrkysová	zelená	žlutá	červená
0	0	0	0	0	0	0	0
0,13	0,12	0,11	0,11	0,1	0,09	0,18	0,2
0,26	0,2	0,21	0,19	0,18	0,13	0,22	0,29
0,4	0,27	0,29	0,27	0,23	0,18	0,29	0,39
0,53	0,34	0,37	0,33	0,29	0,21	0,37	0,5



Obr. 44 – Graf znázorňující absorpci barev světla vzorkem.

Jelikož se jedná o vzorek zelené barvy, lze z grafu vyčíst největší útlum světla ve vlnových délkách červené barvy a nejmenší útlum ve vlnových délkách zelené barvy, jak bylo pro určení barvy předmětu předpokládáno. Barvu předmětu odhadne lidské oko podle propuštěné či odražené složky spektra světla, ve zkoumaném případě zelený vzorek propouští nejvíce světlo zelené barvy. Hodnoty napětí na fotodiodě během svícení každé barvy při vložení vzorku čiré destilované vody jsou využity v aplikaci k nastavení kalibračních napětí pro výpočty absorbance. Taktéž veškeré průměry absorbance všech barev jsou uloženy v aplikaci při výběru přednastavené akrylové barvy na obrazovce kalibrace.

Pro správné stanovení přesnosti výsledků jsou provedeny statistické metody analyzováním proměřených hodnot analytickými funkcemi v programu MS Excel. Přesnost měření je dána směrodatnou odchylkou bez většího rozptylu. Ten odpovídá rozložení reálných čísel na ose. Směrodatná odchylka je dána druhou mocninou rozptylu a relativní směrodatná odchylka jejím procentuálním vyjádřením vůči průměru měření. Matematicky je směrodatná odchylka σ rovna odmocnině sumy čtverců rozdílů hodnot jednotlivých měření x od průměrné hodnoty $\bar{x}$ vydělenou počtem opakování měření n [44]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

(8.1)

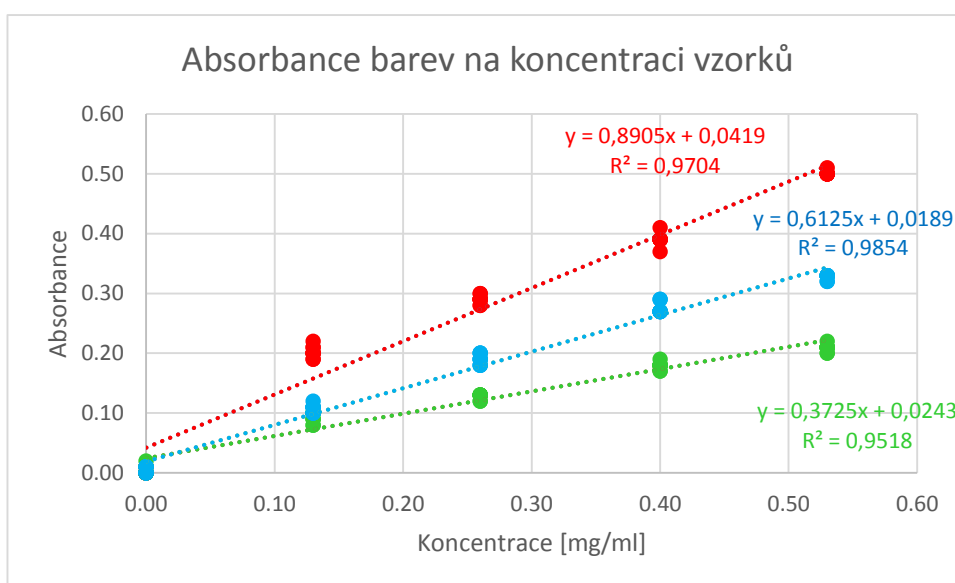
Tab. 8.3 Hodnoty směrodatných a relativních odchylek vybraných barev.

VZORKY	SMĚRODATNÁ ODCHYLKA				RELATIVNÍ ODCHYLKA [%]			
C [mg/ml]	bílá	modrá	zelená	červená	bílá	modrá	zelená	červená
0	0,004	0,005	0,007	0,004	x	x	x	x
0,13	0,005	0,006	0,008	0,009	3,73	5,98	8,40	4,32
0,26	0,004	0,008	0,004	0,006	1,98	4,08	3,13	2,18
0,4	0,005	0,008	0,005	0,009	1,84	2,92	3,01	2,29
0,53	0,005	0,004	0,005	0,003	1,42	1,22	2,58	0,60

Míra velikosti směrodatných odchylek pro měřené barvy je nízká vzhledem k vlastnímu zkonstruovanému analyzátoru bez přímých laboratorních podmínek. K malé odchylce dochází z důvodu rozptylu a odrazu světla v kyvetě naplněné vzorkem tekutiny, na což poukazují i nejvyšší odchylky pro měření vzorku o nejnižší koncentraci barvy. V těchto vzorcích je rozptyl světla a chybovost mnohem vyšší v důsledku téměř čiré barvy roztoku. Při změně typu analýzy dochází k větší chybovosti z důvodu nepřesného

umístění fotodiody po její manipulaci a nasazení do světlovodného okénka, nicméně této chybě lze předejít opětovným zkalibrováním referenčních vzorků. Citlivost přístroje vychází z proměřených napětí na 0,01 V a z absorbancí taktéž na 0,01, což udává minimální krok mezi hodnotami napětí a absorbance při odezvě na posvícení fotodiody.

Proložení všech měření křivkou s lineární regresí je získán koeficient determinace R^2 , jenž nabývá hodnot od 0 do 1 a vypovídá o interpretovatelnosti modelové křivky na daná data. Udává pravděpodobnost, jaký podíl rozptylu v porovnání závislé proměnné se podařilo regresí vysvětlit. [44]



Obr. 45 – Graf všech hodnot proložen lineární regresí se získkem koeficientů determinace.

Vypočtením strmosti kalibrační přímky je získán koeficient b z rovnice regresní křivky $Y = a + bX$ a směrodatnou odchylkou je možné stanovit detekční limit LOD . Ten určuje takové množství koncentrace analytu, které způsobí změnu měřeného signálu v rozsahu trojnásobku jeho šumu či odchylky. Taktéž lze určit mez stanovitelnosti LOQ , jež poukazuje na hodnotu koncentrace, která je nejlépe detekovatelná. Uvažuje desetinasobek odchylky či šumu se strmostí přímky v podílu. [44]

$$LOD = \frac{\sigma}{b} \times 3 \quad (8.2)$$

$$LOQ = \frac{\sigma}{b} \times 10 \quad (8.3)$$

Tab. 8.4 Určení detekčního limitu LOD a meze stanovitelnosti LOQ pro vybrané barvy svícení.

	červená	zelená	modrá
LOD [mg/ml]	0,025	0,042	0,035
LOQ [mg/ml]	0,084	0,139	0,118

Tabulka poukazuje při hodnocení detekčního limitu na to, že nejnížší koncentrace akrylové barvy pro proměření analyzátozem je pod hodnotami 0,05 mg/ml pro jakoukoliv barvu. Nejnížší použitá koncentrace při testování je 0,13 mg/ml, z čehož lze usoudit, že zkonstruovaný analyzátor je velmi citlivý již při použití téměř čiré, lehce zabarvené vody v kyvetě.

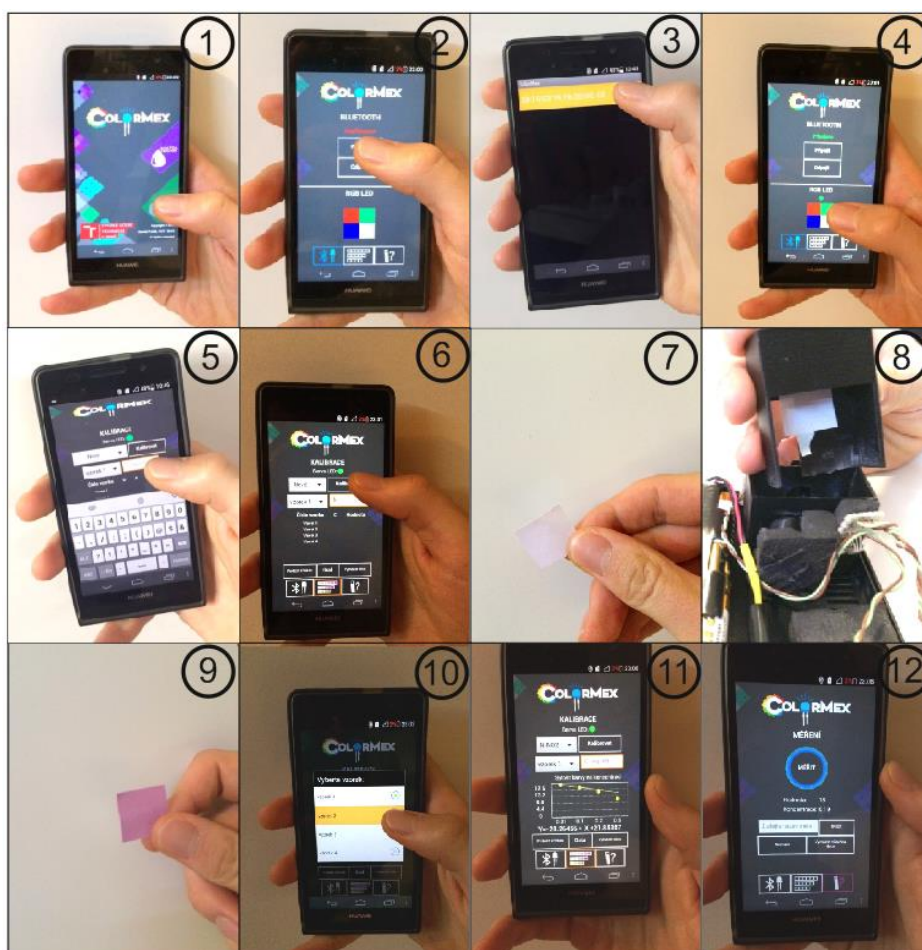
8.2 Testování analýzy pevného povrchu

Oskenováním a vytištěním barevných kalibračních čtverců indikačních proužků na tiskárně je připravena sada vzorků pro testování analyzátoru s využitím odrazu světla od povrchu vzorku.

8.2.1 Postup měření

Postup je obdobný jako při testování analýzy tekutin. Uživatel si nachystá sadu barevných kalibračních čtverců oskenovaných z příbalového letáku indikačních proužků a vytisknutých na kvalitní tiskárně, aby bylo zachováno RGB rozložení barev. Zapojí Arduino k elektrickému zdroji ve formě baterií v krytu a na vrchní víko vnitřního světlotěsného krytu přilepí na vnitřní zadní stranu na označené bílé místo indikační kalibrační čtverec, jehož sytost zabarvení odpovídá určité koncentraci iontů dusitanu v tekutině. Je nutné změnit orientaci fotodiody jejím přesunutím a upevněním za molitan do druhého světlovodného okénka na straně, kde je RGB LED. Poté je uzavřen vnitřní kryt tak, aby horní víko nasedalo přilepeným papírkem čelem k RGB LED, a zaklapne se i víko vnější krabičky. Mobilní telefon se spáruje s Bluetooth modulem HC-05 a spustí se aplikace ColorMex. Po zobrazení úvodní obrazovky je vybrána stiskem ANALÝZA

POVRCHU a stejným postupem je připojena aplikace s Bluetooth modulem HC-05. Ve spodní části obrazovky je vybrána barva svícení RGB LED. Po přesunu na další obrazovku je analyzátor kalibrován pro určitý odstín barvy indikačního papírku. Uživatel vepíše hodnotu koncentrace iontů dusitanu, pro kterou je zabarven vložený indikační papírek. Měření probíhá jiným způsobem než při analýze tekutin, zatímco při analýze tekutin byla fotodiody osvětlena průsvitem skrze kyvetu, při analýze povrchu se světlo odráží do fotodiody od indikačního papírku přilepeném na zadní straně víka vnitřního krytu pod úhlem 22,5°. Proměřením indikačního papírku je získána bitová hodnota v rozmezí 0-255, jež určuje sytost barvy papírku po odrazu světla od něj. Poté jsou vloženy indikační proužky sytějších barev pro úplnou kalibraci hodnot. Získané hodnoty jsou v grafu po stisku tlačítka proloženy lineární křivkou, jež vypočítá koeficienty potřebné pro odhadnutí koncentrace iontů dusitanu. Měření neznámého vzorku je možné provést na následující straně v aplikaci. Na obrazovce je poté vypsána hodnota koncentrace iontů neznámého vzorku. Aplikace již obsahuje přednastavené hodnoty sytosti barvy a koncentrace pro změření dusitanů.



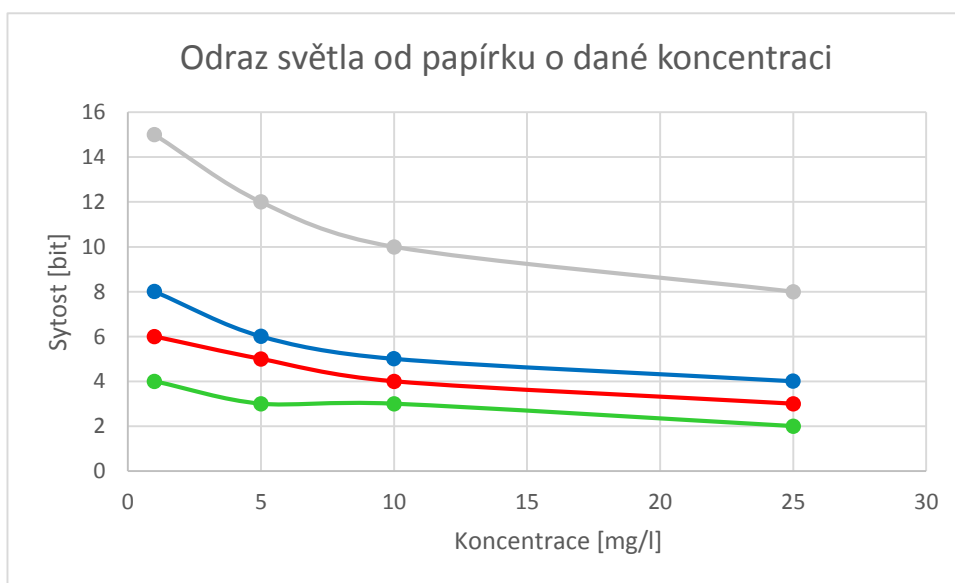
Obr. 46 – Postup měření analýzy povrchu je stejný jako u analýzy tekutin, jen s tím rozdílem, že v bodech 7-9 jsou vkládány do vnitřního krytu zabarvené papírky jejich přilepením na zadní stranu.

8.2.2 Přesnost měření

Přesnost analyzátoru při měření analýzy povrchu je otestována proměřením indikačních proužků 10x opakovaným postupem svícení a odrazu světla od povrchu. Veškeré naměřené hodnoty jsou obsaženy v souboru v příloze k této práci, přičemž do následujících tabulek byly vybrány pouze průměry těchto hodnot. Hodnoty odrazu světla od povrchu určující sytost barvy byly vyneseny do grafu vůči koncentraci iontů dusitanu v tekutině pro znázornění absorpce barevné části světla barevným povrchem. Jelikož indikační proužky nabývají pouze růžového zbarvení, největší útlum světla je ve vlnových délkách modré a zelené barvy, přičemž červená se odráží od povrchu nejvíce, což je za předpokladu, že barva předmětu je dána odrazem vlnových délek v červené oblasti spektra světla, správně. Světlo je povrchem papírku mohutně tlumeno, proto fotodioda měří velmi nízké hodnoty. Kalibrační napětí se při analýze povrchu neurčuje, jelikož Arduino přeposílá do aplikace přímo bitové hodnoty odpovídající sytosti barvy po odrazu světla.

Tab. 8.5 – Průměr sytosti barvy v závislosti odrazu světla od pevného povrchu.

VZORKY	PRŮMĚR SYTOSTI BARVY V BITECH			
C [mg/l]	bílá	červená	modrá	zelená
1	15	6	8	4
5	12	5	6	3
10	10	4	5	3
25	8	3	4	2



Obr. 47 – Graf znázorňující míru odrazu světla od barevných indikačních proužků.

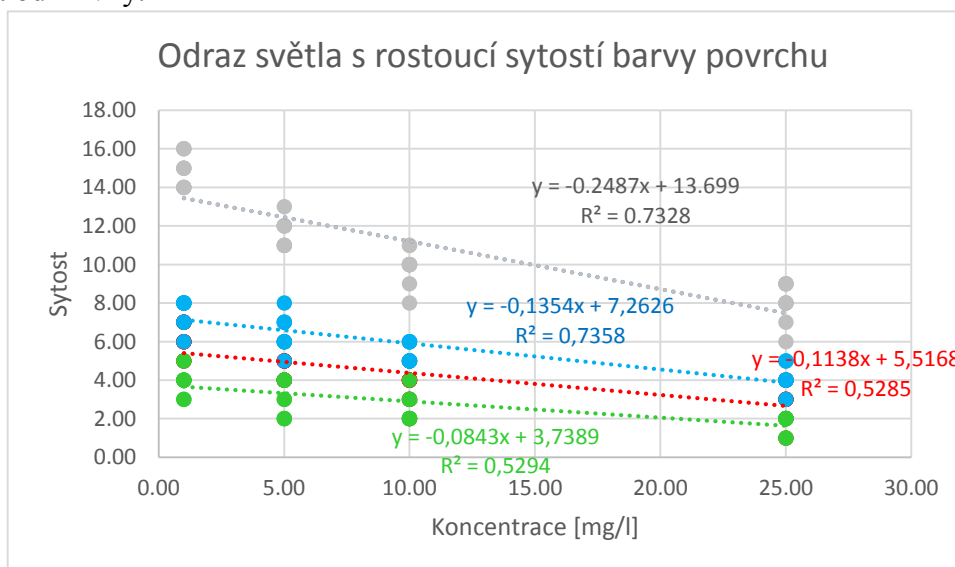
Graf ukazuje útlum odrazu světla od sytějších barev papírků indikující vyšší koncentraci iontů dusitanu. Nejvyšší míra odrazu je od nejjasnějších barev indikačního proužku. Odraz světla od vzorku do fotodiody je natolik nízký, že analýzou povrchu zkonstruovaným analyzátozem nelze hodnotit barvu povrchu. Barevné části spektra odraženého světla se odrážejí od vzorku všechny stejnou mírou.

Stanovením směrodatnou odchylkou naměřených dat je určena míra přesnosti měření. Uvedená tabulka Tab. 8.6 udává, že odchylky jsou vyšší při měření vzorků o vysoké koncentraci, než je tomu naopak u analýzy tekutin. Je tomu z toho důvodu, že sytější barevné indikační papírky absorbují více světla a do fotodiody se dostane velmi malá část pro hodnocení sytosti barvy povrchu. Chybovost měření je značně vysoká. 33% již není akceptovatelné pro správnou analýzu.

Tab. 8.6 Výpočty směrodatných a relativních odchylek při analýze povrchů.

VZORKY	SMĚRODATNÁ ODCHYLKA				RELATIVNÍ ODCHYLKA [%]			
	bílá	modrá	zelená	červená	bílá	modrá	zelená	červená
1	0,831	0,663	0,632	0,745	5,57	8,73	15,81	12,07
5	0,640	0,800	0,872	0,500	5,47	12,50	27,24	11,11
10	0,831	0,489	0,671	0,781	8,39	9,07	26,83	21,11
25	0,943	0,539	0,400	1,000	11,65	13,13	22,22	33,33

Veškeré naměřené odezvy fotodiody na posvícení přes odraz povrchu jsou vyneseny do grafu a proloženy lineární regresí pro získání koeficientu b z rovnice přímky $Y=a+bX$ a výpočtu koeficientu determinace R^2 pro určení pravděpodobnosti rozptylu hodnot od křivky.



Obr. 48 – Zobrazení lineárního proložení všech naměřených hodnot odrazu světla od povrchu.

Již z grafu je patrné značné kolísání měřených hodnot od proložené lineární křivky. Detekční limit LOD a mez stanovitelnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 8.7 Určení detekčního limitu LOD a meze stanovitelnosti LOQ při analýze povrchu.

	červená	zelená	modrá	bílá
LOD [mg/l]	13	13	21	5
LOQ [mg/l]	45	43	71	16

Chybovost měření se odráží i při výsledku detekčního limitu a meze stanovitelnosti. Jejich hodnoty jsou vysoké vzhledem k proměřeným koncentracím. Detekční limit je udáván hodnotou 21 pro modrou, přitom analyzátor změří už hodnotu 4. Nesprávný výsledek je dán velmi malou mírou odrazu světla od povrchu vzorku, navíc měření je značně zatíženo šumem rozptylu světla ve vnitřním krytu. Pro vyšší naměřené hodnoty sytosti barvy v rozmezí 0-255 by byla chybovost jistě nižší.

8.3 Diskuse dosažených výsledků

Zkonstruovaný analyzátor je otestován pro analýzu tekutin i povrchů. Z dosažených výsledků lze usoudit, že přesnost a detekční práh analýzy tekutin je dostatečný pro kvantitativní optické hodnocení koncentrace barvy ve vzorku vody. Chybovost metody se vyskytuje pouze při manipulaci s fotodiodou a nepřesným usazením vzorku kyvety do držáku na kyvety vnitřního světlotěsného krytu. Vyšší přesnosti je možné dosáhnout stabilním upevněním fotodiody do vnitřního krytu, nejlépe přímo na stěnu kyvety. Vzhledem k univerzálnosti měření a finančním nákladům je vytvořen jeden světlotěsný kryt pro analýzu tekutin i pevného povrchu s možností přesunu fotodiody do jiného okénka. Univerzální řešení má negativní vliv na výsledky měření vyšší odchylkou hodnot.

Proměřením analyzátoru na odraz světla od povrchu je zjištěno, že tlumení intenzity světla povrchem je natolik velké, že není možné být správně detekováno fotodiodou. Ta měří pouze nízké bitové hodnoty v rozmezí 2-15 z původního rozsahu 0-255. Chybovost je dána nepřesným úhlem odrazu světla od povrchu do světlovodného okénka s fotodiodou a velkým tlumením citlivosti fotodiody. Míra citlivosti fotodiody je ovlivněna použitým rezistorem. Jelikož je analyzátor univerzální pro oba typy analýzy, byla jako primární analýza s vysokou přesností měření určena analýza tekutin a předřadný rezistor na fotodiodě byl zkalibrován pro zisk absorbance. Jelikož jsou všechny součástky

napájeny na pájivém poli, není možnost výměny rezistoru za nižší při změně typu metody na analýzu povrchu. Použitý rezistor má disponuje velikostí $2,2\text{M}\Omega$, přičemž pro vyšší odraz světla od povrchu by bylo potřeba snížit odpor na hodnoty $100\text{--}1000\Omega$. Typ povrchu měřeného indikačního proužku neovlivňuje příliš maření, které bylo otestováno proměřením odrazu od alobalu a vykazovalo velmi podobné výsledky. Analyzátor nereaguje na změnu odstínu barvy analyzovaného pevného povrchu, ale pouze na sytost barvy. Ideálním řešením by bylo proměřit odraz světla barvy v červené, zelené a modré části spektra, získat tak RGB hodnoty, ty pak převést matematickou formulí na sytost, jas a odstín barvy a analyzovat je proložením křivkou. Chybovost analýzy povrchu zkonstruovaného analyzátoru je natolik velká, že nelze být uplatněna v praktickém použití. Vhodným řešením by bylo využití kamery mobilního telefonu a vyhodnocení pořízených snímků v prostředí MATLAB, nicméně tím by ztratil zkonstruovaný analyzátor svoji úplnost.

ZÁVĚR

Tématem bakalářské práce je návrh kolorimetrického analyzátoru, jenž sestává z mobilního telefonu, světlotěsného temného krytu, vyvinuté aplikace pro měření, obvodu součástek a mikrokontrolní jednotky Arduina. V teoretické části jsou rozebrány základní vlastnosti světla, poté rozdíly mezi metodami optické analýzy se zaměřením na kolorimetrii s využitím mobilního telefonu. Před samotným návrhem analyzátoru bylo nutné seznámit se s platformou Arduino a vývojovým prostředím MIT App Inventor 2, ve kterém je vyvinut algoritmus pro aplikaci, jímž jsou zprostředkovány kolorimetrické výpočty. Jednotlivé typy a možnosti kolorimetrické analýzy s využitím mobilního telefonu, jež vyvinuli jiní autoři, jsou zde zmíněny a slouží jako podklad k následnému návrhu vlastního kolorimetrického analyzátoru.

Praktická část se věnuje realizaci kolorimetrického analyzátoru s využitím mobilního telefonu. Nejprve byly zmíněny metody využívající LED diodu blesku mobilního telefonu, nicméně pro inovativnější vývoj bylo realizováno bezdrátové ovládání externí RGB LED přes aplikaci na mobilním telefonu. Realizace bezdrátového analyzátoru byla rozhodnuta na základě představy, že při bezdrátové komunikaci bude možno zkonstruovat multifunkční komplexní analyzátor s ovládáním přes aplikaci na mobilním telefonu, kdežto při využití mobilního telefonu jako senzoru i zdroje světla by musel být využit třetí program pro hodnocení vyfocených vzorků kamerou mobilního telefonu. Nejdříve byl realizován hardware analyzátoru. Pro účely realizace byly zakoupeny jednotlivé součástky a na 3D tiskárně vytisknut navržený světlotěsný kryt pro přesnější měření odstíněním od okolního světla. Funkčnost zapojení byla testována na virtuálním serial monitoru zprostředkovaném Arduinem zobrazující průběh měření. V hardwarové části jsou popsány části elektrického obvodu zapojení i použitých součástek. Kritickou částí bylo zapojení fotodiody, jež měřila velmi nízké hodnoty, které musely být zesíleny operačním zesilovačem, nicméně po prozkoumání návodu zapojení byla zapojena reverzně a měřila stabilní vysoké hodnoty i bez využití zesilovače, proto od něho bylo upuštěno. Po sestavení hardware následovala softwarová část s vývojem aplikace ColorMex pro mobilní telefon Huawei Ascend P6. Vyvinutou aplikací je možné ovládat hardwarovou část a měnit tak barvu svícení RGB LED, přičemž přijaté hodnoty na fotodiodě jsou zasílány zpět do aplikace s využitím Bluetooth modulu. Uživatel má možnost vybrat si mezi typem analýzy tekutin a povrchu, dále barvu svícení RGB LED a poté je veden přehledným uživatelským prostředím skrze kalibraci vzorků k proměření neznámého vzorku.

Aplikace byla otestována velkou sadou měření vzorků tekutin a indikačních proužků. Realizované řešení téměř splňuje podmínky přesnosti pro analýzu tekutin na základě průsvitu vzorku s rozředěnou akrylovou barvou v destilované vodě. Maximální výsledná relativní směrodatná odchylka byla změřena na 8,4% rozdílu od průměrné naměřené hodnoty, přičemž se jednalo o svícení modrou barvou. Pro hodnocení barvy povrchu neposkytovalo světlo RGB LED dostatečnou intenzitu osvětlení k osvětlení fotodiody. Nejvyšší naměřená relativní směrodatná odchylka byla 71% pro svícení taktéž modrou barvou, což je nepřijatelné pro kvantitativní optické hodnocení sytosti barvy povrchu. Citlivost fotodiody na odražený paprsek světla od povrchu je velmi nízká. Vhodným řešením by bylo využití kamery mobilního telefonu a hodnocení pořízených snímků v prostředí MATLAB, ovšem tím by analyzátor ztratil svoji komplexnost a bezkontaktní komfortní měření s rychlým ziskem výsledků. Z tohoto důvodu ztráty úplnosti bylo po dohodě s vedoucím práce ponecháno bezkontaktní řešení analyzátoru.

Vybráním pouze jednoho typu analýzy by bylo řešení efektivnější s přesnějším ziskem výsledků, ovšem vzhledem k univerzálnosti řešení ztrácí analyzátor na kvalitě. Během konstrukce světlotěsného krytu muselo být pomýšleno na oba typy analýzy, proto kryt disponuje mírnými nepřesnostmi. Analyzátor je zkonstruován jako prototyp, ideálním návrhem by bylo vytvořit pevnou krabičku nasedající na mikrokontrolní jednotku Arduino s přesným výsekem držáku na kyvety s tekutinou a otvorem pro odraz světla od povrchu vzorku.

Realizace analyzátoru byla velice obsáhlá kvůli širokému rozsahu řešení, nicméně i nesmírně přínosná. Trend vývoje aplikací pro chytré mobilní telefony neustále roste a poptávka po vývojářích s programovacími zkušenostmi je pestrá.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PAVELEK, M., JANOTKOVÁ, E., ŠTĚTINA, J. Vizualizační a optické měřicí metody [online]. [cit. 20. 11. 2015].
Dostupné z: <<http://ottp.fme.vutbr.cz/~pavelek/optika/>>.
- [2] GOLÍÁŠ, J. Metody analýzy potravin: Optické metody [online]. [cit. 20. 11. 2015].
Dostupné z:
<<https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/index.pl?opora=5352>>.
- [3] LEPIL, Oldřich. *Fyzika pro gymnázia: Optika*. 4. vyd. Praha: Prometheus, 2010. ISBN 978-80-7196-384-4.
- [4] Ternopil. Státní lékařská univerzita. Optical Methods of the Analysis [online].
Publikováno v září 2013. [cit. 20. 11. 2015]. Dostupné z:
<http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/en/pharm/prov_pharm/ptn/analytical%20chemistry/2%20course/19%20Optical%20methods%20of%20the%20analysis.htm>
- [5] LAB Guide Průvodce laboratoří. Fluorochromy. [online]. [cit. 20. 11. 2015].
Dostupné z: <labguide.cz/fluorochromy/>.
- [6] YETISEN, A. K., MARTINEZ-HURTADO, J. L., GARCIA-MELENDEZ, A., DA CRUZ VASCONCELLOS, F., LOWE, CH., R. A smartphone algorithm with inter-phone repeatability for the analysis of colorimetric tests [online]. [cit. 15. 12. 2015]. Dostupné z:
<http://scholar.harvard.edu/files/yetisen/files/a_smartphone_algorithm_with_inter-phone_repeatability_for_the_analysis_of_colorimetric_tests.pdf>.
- [7] KÖPPEN, J. Spectra of Gas Discharges. [online]. [cit. 15. 12. 2015]. Dostupné z:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetick%C3%A9_spektrum>.
- [8] IQBAL, Z. Optical Sensing With an Ordinary Mobile Phone [online].
Publikováno 2012. [cit. 20. 11. 2015]. Dostupné z:
<<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:549813/FULLTEXT01.pdf>>.
- [9] SCHAEFER, S. Colorimetric Water Quality Sensing with Mobile Smart Phones [online]. Publikováno 2014. [cit. 20. 11. 2015]. Dostupné z:
<https://people.ok.ubc.ca/kennchau/publications/Schaefer_MASc_thesis.pdf>.
- [10] ROZSÍVAL, P. ISAME – Senzory a měření neelektrických veličin: Spektrofotometrie. [online]. Publikováno v září 2015. [cit. 20. 11. 2015].
Dostupné z: <<http://vyuka.eparo.cz/isame/spektrofotometrie.pdf>>.
- [11] Vyšší odborná škola zdravotnická a Střední zdravotnická škola Hradec Králové. Laboratorní metody: Fotometrie [online]. [cit. 20.11. 2015].
Dostupné z: <<http://labmet.zshk.cz/vyuka/fotometrie.aspx>>.

- [12] TUREK, K. Můj web. Spektrální kolorimetrie barevnosti a její aplikace v koloristické praxi barviv a pigmentů. [online]. [cit. 23. 12. 2015].
Dostupné z: <<http://www.mujweb.cz/ondula2/HTMSILA/SpKolBars.htm>>.
- [13] VIKOVÁ, M. Kolorimetrie funkčních barviv [online]. Publikováno 2009.
[cit. 23. 12. 2015]. Dostupné z:
<http://dirk.kmi.tul.cz/depart/ktc/sylaby/Textilni_Fyzika/Kolorimetrie%20funk%C4%8Dn%C3%ADch%20barviv.pdf>.
- [14] MACEVOY, B. HandPrint – Color Vision. Modern Color Models [online]. Revize 8. 1. 2005.
[cit. 23. 12. 2015]. Dostupné z: <<http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html>>.
- [15] Helago-CZ. Orion AQUA fast IV AQ 4000 [online]. Revize 2012.
[cit. 27. 11. 2015]. Dostupné z:
<<http://www.helago-cz.cz/set/orion-aqua-fast-iv-aq-4000/>>.
- [16] LAU, King-Tong, YERAZUNIS, W. S., SHEPHERD, R. L., DIAMOND, D. Quantitative Colorimetric Analysis of Dye Mixtures Using an Optical Photometer Based on LED Array [online]. Publikováno v dubnu 2006. [cit. 27. 11. 2015].
Dostupné z: <<http://www.merl.com/publications/docs/TR2005-124.pdf>>.
- [17] Arduino.CZ. Webový magazín [online]. [cit. 27. 11. 2015].
Dostupné z: <<http://arduino.cz/>>.
- [18] IQBAL, Z., ERIKSSON, M. Classification and quantitative optical analysis of liquid and solid samples using a mobile phone as illumination source and detector [online]. Publikováno 2013. [cit. 20. 11. 2015]. Dostupné z:
<<http://liu.diva-portal.org/smash/get/diva2:549795/FULLTEXT01.pdf>>.
- [19] PELEGRIS, P., BANITSAS, K., ORBACH, T., MARIAS, K. A novel method to detect heart beat rate using a mobile phone. Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 2010 Annual International Conference of the IEEE, srpen 2010, s.5488–5491. [cit. 1. 12. 2015].
- [20] DELANEY, J. L., HOGAN C. F, TIAN, J., SHEN, W. Electrogenated chemiluminescence detection in paper-based microfluidic sensors. Analytical Chemistry, 2011, roč. 83, č. 4, s. 1300-1306. [cit. 1. 12. 2015].
- [21] SHEN, L., JOSHUA, A., HAGEN, PAPAUTSKY, I. Point-of-care colorimetric detection with a smartphone. Lab on a Chip, září 2012, č. 12, s. 4240-4243. [cit. 1. 12. 2015].
- [22] LaMotte Company. Insta-LINK HOME Pool and Spa Water Testing. [online]. Publikováno v květnu 2013. Revize v únoru 2014. [cit. 1. 12. 2015]. Dostupné z: <http://www.insta-link.com/poolspa/learn_morehome.html>.

- [23] SUMRIDDETHKAJORN, S., CHAITAVON, K., INTARAVANNE, Y. Mobile device-based self-referencing colorimeter for monitoring chlorine concentration in water. *Sensors And Actuators B-Chemical*, červen 2013, roč. 182, s. 592-597. [cit. 1. 12. 2015].
- [24] LOPEZ-RUIZ, N., CURTO, V. F., ERENAS, M. M., BENITO-LOPEZ, F., DIAMOND, F., PALMA, A. J., CAPITAN-VALLVEY, L. F. Smartphone-Based Simultaneous pH and Nitrite Colorimetric Determination for Paper Microfluidic Devices. *Analytical Chemistry*, srpen 2014, roč. 86, č. 19, s. 9554-9562. [cit. 1. 12. 2015].
- [25] WEI, Q., NAGI, R., SADEGHI, K., FENG, S., YAN, E., KI, S. J., CAIRE, R., TSENG, D., OZCAN, A. Detection and spatial mapping of mercury contamination in water samples using a smart-phone. *ACS Nano*, leden 2014, roč. 8, č. 2, s. 1121-1129. [online]. [cit. 2. 12. 2015].
Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nn406571t>>.
- [26] KIMME, F., BRICK, P., CHATTERJEE, S., KHANH, T. Q. Optimized flash light-emitting diode spectra for mobile phone cameras. *OSA Publishing*, 2013, roč. 52, č. 36, s. 8779-8788. [online]. [cit. 29. 12. 2015]. Dostupné z: <<http://imagebank.osa.org/getImage.xqy?img=dTcqLmxhcmdlLGFvLTUyLTM2LTg3NzktZzAwMQ>>.
- [27] COSCUN, A. F., NAGI, R., SADEGHI, K., PHILLIPS, S., OZCAN, A. Albumin testing in urine using a smart-phone. *Lab Chip*, listopad 2013, roč. 13, č. 21, s. 4231-4238. [online]. Publikováno 2013. [cit. 3. 12. 2015]. Dostupné z: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3810448/>>.
- [28] WU, Y., BOONLOED, A., SLESZYNSKI, N., KOESDJOJO, M., ARMSTRONG, CH., BRACHA, SH, REMCHO, V. T. Clinical chemistry measurements with commercially available test slides on a smartphone platform: Colorimetric determination of glucose and urea. *Clinica Chimica Acta*, srpen 2015, roč. 448, s. 133-138. [cit. 29. 12. 2015].
- [29] HOSSAIN, A., CANNING, J., AST, S., RUTLEDGE, P. J., JAMALIPOUR, A. Intelligent smartphone-based portable network diagnostics for water security: Case Study – realtime pH mapping of tap water [online]. Publikováno 2014. [cit. 2. 12. 2015].
Dostupné z: <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1408/1408.0868.pdf>>.
- [30] KEHOE, E., LEE PENN, R. Introducing Colorimetric Analysis with Camera Phones and Digital Cameras: An Activity for High School or General Chemistry. *Journal of Chemical Education*, srpen 2013, roč. 90, č. 9, s. 1191-1195. [cit. 12. 12. 2015]. Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed300567p>>.

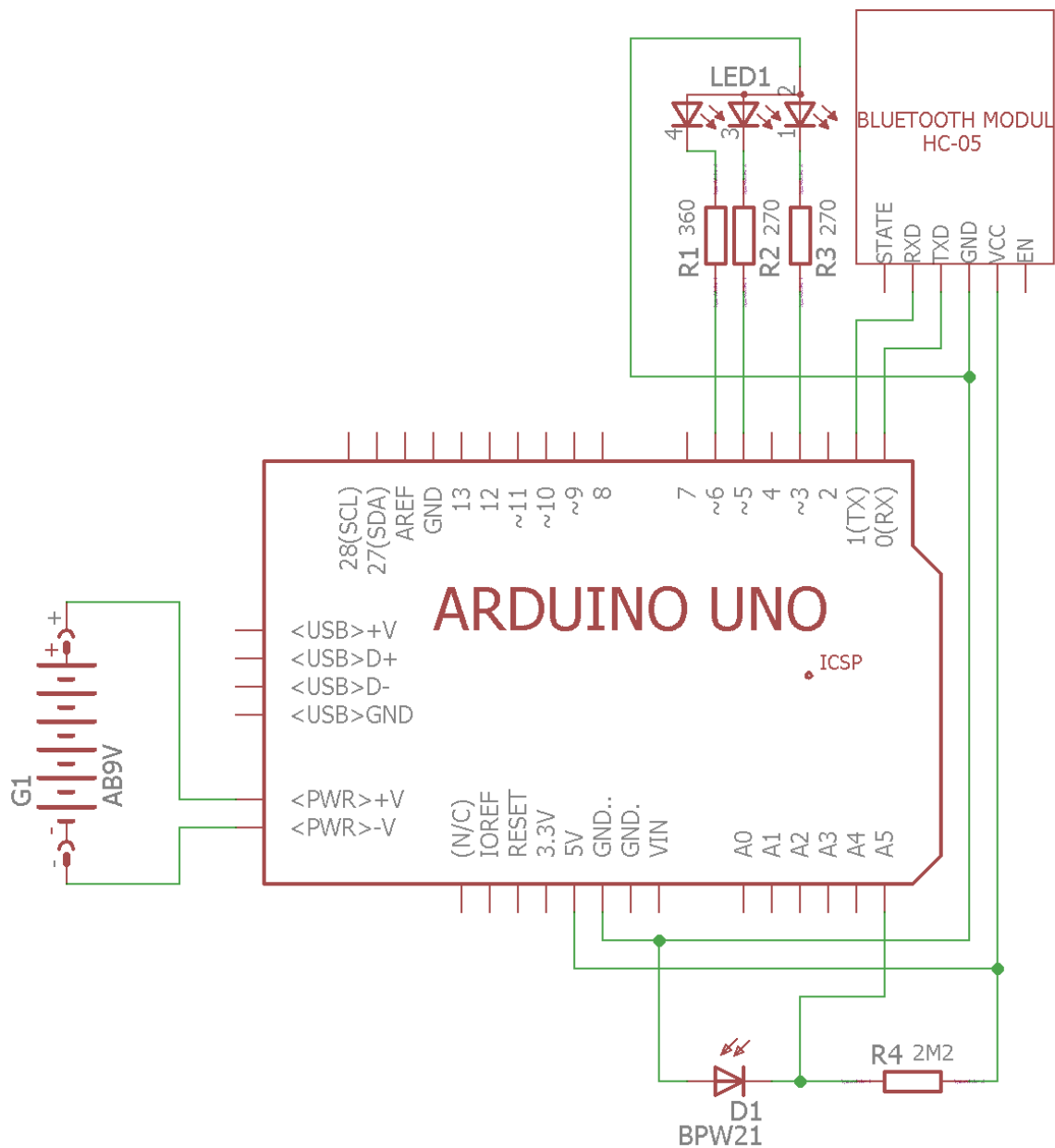
- [31] CHANG,BYOUNG-YONG.Smartphone-based Chemistry Instrumentation: Digitization of Colorimetric Measurements. Bull. Korean Chem. Soc., 2012, roč. 33, č. 2, 549-552. [cit. 8. 4. 2016]. Dostupné z: <http://koreascience.or.kr/article/ArticleFullRecord.jsp?cn=JCGMCS_2012_v33n2_549>.
- [32] ITnetwork. Programování Android aplikací v Javě. [online]. Publikováno 2015. [cit. 9. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://www.itnetwork.cz/java/android>>.
- [33] Android Developers. Download Android Studio and SDK Tools. [online]. Revize 2015. [cit. 9. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://developer.android.com/sdk/index.html#top>>.
- [34] Metodický portál. Inspirace a zkušenosti učitelů. [online]. [cit. 9. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://spomocnik.rvp.cz/clanek/18203/NAPROGRAMUJTE-SI-APLIKACI-PRO-MOBILNI-TELEFON.html>>.
- [35] Arduino USA Only. [online]. [cit. 10. 4. 2016]. Dostupné z: <<https://www.arduino.cc/>>.
- [36] Arduino.CZ. [online]. [cit. 10. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://arduino.cz/seznamte-s-arduino-vyvojovym-prostredim/>>.
- [37] ArduinoInfo.Info. [online]. [cit. 10. 4. 2016]. Dostupné z: <<https://arduino-info.wikispaces.com/BlueTooth-HC05-HC06-Modules-How-To>>.
- [38] Internet archive. Wayback Machine. [online]. [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20080120004843/http://www.bluetooth.com/Bluetooth/Technology/Works/Overview_of_Operation.htm>.
- [39] MIT App Inventor. Massachusetts Institute of Technology. [online]. [cit. 15. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://appinventor.mit.edu/explore/get-started.html>>.
- [40] HC – 05 Bluetooth Module. [online]. [cit. 16. 4. 2016]. Dostupné z: <http://www.robotshop.com/media/files/pdf/rb-ite-12-bluetooth_hc05.pdf>.
- [41] Micro4you. Bluetooth Module Breakout (HC – 05). [online]. [cit. 16. 4. 2016]. Dostupné z: <<http://www.micro4you.com/store/bluetooth-module-breakout-hc-05.html>>.
- [42] GM Electronic. [online]. [cit. 3. 5. 2016]. Dostupné z: <<http://www.gme.cz/>>.
- [43] Regresní a korelační analýza. [online]. [cit. 4. 5. 2016]. Dostupné z: <<https://homen.vsb.cz/~oti73/cdpast1/KAP09/KAP09.HTM>>.
- [44] POHANKA, M. Základy statistiky laboratorních experimentů. [online]. [cit. 15. 5. 2016]. Dostupné z: <http://www.unob.cz/fvz/fakulta/Documents/VZL/2010/2_2010/5_Pohanka.pdf>.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CCD	charged-coupled device = senzor s nábojově vázanou strukturou
CMOS	complementary metal–oxide–semiconductor = komplementární polovodič oxidu kovu
DNA	deoxyribonucleic acid = deoxyribonukleová kyselina
GPS	global positioning system = globální polohovací systém
HDMI	high-definition multimedia interface = nekomprimovaný obrazový a zvukový signál v digitálním formátu
I ² C	inter-integrated circuit - sběrnice pro datové připojení mezi několika procesory
I/O	input/output – vstupní/výstupní piny
IT	information technology = informační technologie
LAN	local area network = bezkontaktní lokální počítačová síť
LCD	liquid crystal display = displej z tekutých krystalů
LED	light-emitting diod = světlo emitující dioda
LOD	limit of detection = detekční limit
LOQ	limit of quantification = mez stanovitelnosti
MCU	microcontroller units = mikroprocesorové systémy
PC	persocal computer = stolní počítač
PIN	personal identification number = osobní identifikační klíč
pH	potencial of hydrogen = vodíkový potenciál
PWM	pulse-width modulation = pulzní šířková modulace
RAM	random-access memory = paměť s přímým přístupem
RGB	red-green-blue = trichromatický červeno-zeleno-modrý
ROI	region of interest = vymezená oblast zájmu
SPI	serial peripheral interface = sériové periferní rozhraní
SPP	serial port protokol = sériový komunikační protokol
SOC	system-on-chip = systémy integrované na čipu
UHF	ultra high frequency = velmi vysoká frekvence
USB	universal serial bus = univerzální připojení sériové sběrnice
UV	ultraviolet = ultrafialové záření

PŘÍLOHY

A Schéma zapojení



B Seznam součástek

Označení	Hodnota	Pouzdro	Poznámka
LED1		T1 3/4 čiré	LED RGB-CC 5MM
D1		TO-5	Fotodioda BPW21
R1	360	0207	Uhlíkový rezistor do 0,6W
R2	270	0207	Uhlíkový rezistor do 0,6W
R3	270	0207	Uhlíkový rezistor do 0,6W
R4	2M2	0207	Uhlíkový rezistor do 0,6W
G1	9V	BH365A	Baterie 6xAA 1,5V

SEZNAM PŘÍLOH NA CD

Arduino kód – ColorMex.ino

Aplikace ColorMex – ColorMex.apk

Vývojové diagramy aplikace ColorMex – vyvojove_diagramy.pdf

Technický výkres vnitřního světlotěsného krytu – svetlotesny_kryt.pdf

Naměřené hodnoty při testování – Namerene_hodnoty.xlsx

Kopie bakalářské práce – Daniel_Petlak_BP.pdf