

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích  
Zdravotně sociální fakulta

## **Využití přenosného Ramanova spektrometru jednotkami PO**

Bakalářská práce

Autor: Richard Hrdina

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Čapoun, CSc.

6. 5. 2010

## The Abstract

The title of the thesis: The Use of Portable Raman Spectrometer in Fire Protection Units's Work

The portable Raman spectrometer Ahura First Defender is a device designated for identifying unrecognized solid and liquid substances. The aim of this work was to test the efficiency of the portable Raman spectrometer First Defender which has been newly introduced in equipment of FPU's, and to draw up the methodology for its manipulation. The object of the investigation was the accuracy of results and collection of findings coming out of measuring tests using the device mentioned above.

The introduction part briefly describes problems of chemical monitoring within Fire Rescue Service of the Czech Republic. As a partly solution of the problems could be the use of the portable spectrometer First Defender. As next, there is described the device itself including the principle of Raman effect that allows the device to identify unrecognized solid and liquid chemical substances.

The practical part explains the procedure and the way of applied measuring tests when using the device. The results are summarized in charts and the percentage of successful performed tests analyzed in charts. Through the discussion there are introduced discovered inaccuracies concerning the manipulation with the device, including the proposal for its handling. Professional knowledge and experience were used to enhance the quality of technical documentation for the device – methodical procedures applying to the device were inserted in the appendix because of its volume. Methodical steps are conceived as a general source of information that describes procedures, rules, and recommendations. Keeping these is necessary for effective and safe manipulation with the portable spectrometer First Defender.

Upon all outcomes and findings, there was confirmed the hypothesis of greatly beneficial using Raman spectrometer in Fire Protection Units when identifying unknown substances at places of intervention at the end of the thesis.

Prohlášení:

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím parametrů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s §47b zákona č. 111/ 1998 Sb. v platném znění, souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě, fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG, provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích, na jejich internetových stránkách.

Ve Strakonicih dne: 6. 5. 2010

.....

podpis studenta

## Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Tomášovi Čapounovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky v průběhu zpracování mé bakalářské práce.

Děkuji vedoucímu Laboratoře analytické chemie Entomologického ústavu Biologického centra AV ČR panu RNDr. Petru Šimkovi, CSc. a paní Ing. Heleně Zahradníčkové, PhD., za spolupráci a poskytnutí materiálů pro tuto práci nezbytných.

Děkuji HZS Jihočeského kraje a vedoucím pracovníkům na úseku Chemické služby panu Ing. Michalovi Haladovi a panu Mgr. Petru Hartvichovi za zapůjčení přístroje a poskytnutí ostatního technického zázemí.

## Obsah:

ÚVOD .....	7
1 <b>SOUČASNÝ STAV</b> .....	10
1.1  VYMEZENÍ POJMŮ .....	10
1.1.1 <i>Chemický průzkum</i> .....	10
1.1.2 <i>Analytický přístroj</i> .....	10
1.1.3 <i>Odběr vzorku</i> .....	10
1.1.4 <i>Charakterizace látky</i> .....	11
1.1.5 <i>Identifikace látky</i> .....	11
1.1.6 <i>Stanovení látky</i> .....	11
1.2  PROBLEMATIKA ZÁSAHŮ NA NEZNÁMOU LÁTKU .....	11
1.3  VYBAVENOST VÝJEZDOVÝCH SKUPIN .....	12
1.4  NEDOSTATEK INFORMACÍ O PŘÍSTROJI .....	12
1.5  PŘENOSNÝ SPEKTROMETR FIRST DEFENDER .....	13
1.5.1 <i>Popis přístroje</i> .....	13
1.6  RAMANOVA SPEKTROMETRIE .....	15
1.6.1 <i>Objev Ramanova rozptylu</i> .....	15
1.6.2 <i>Světelné záření</i> .....	15
1.6.3 <i>Rayleighův rozptyl</i> .....	17
1.6.4 <i>Ramanův rozptyl</i> .....	18
1.6.5 <i>Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti</i> .....	19
1.6.6 <i>Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti</i> .....	20
1.6.7 <i>Podstata Ramanova rozptylu</i> .....	21
1.6.8 <i>Rozložení Ramanových linií</i> .....	22
1.7  RAMANOVY SPEKTROMETRY .....	22
1.8  MOŽNOSTI PŘENOSNÉHO RAMANOVA SPEKTROMETRU .....	23
1.9  ZPŮSOB ZPRACOVÁNÍ DAT PŘÍSTROJEM .....	25
1.10  TECHNICKÁ DATA PŘÍSTROJE .....	28
2 <b>CÍL PRÁCE A HYPOTÉZY</b> .....	29

3	<b>METODIKA</b> .....	30
3.1	POSTUP VÝBĚRU PŘÍSTROJE PRO MĚŘENÍ .....	30
3.2	PODMÍNKY MĚŘENÍ .....	31
3.3	POSTUP VÝBĚRU VZORKŮ PRO OVĚŘOVACÍ MĚŘENÍ .....	31
3.3.1	<i>Výběr látek pro 1. měření</i> .....	31
3.3.2	<i>Výběr látek pro 2. Měření</i> .....	32
3.4	POSTUP VÝBĚRU MÍSTA MĚŘENÍ .....	31
3.5	ZPŮSOBY MĚŘENÍ .....	33
3.6	ZPŮSOB VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ .....	33
4	<b>VÝSLEDKY</b> .....	36
5	<b>DISKUZE</b> .....	42
6	<b>ZÁVĚR</b> .....	49
7	<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b> .....	51
8	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	52
9	<b>PŘÍLOHY</b> .....	54

## Úvod

Činnost hasičských záchranných sborů zahrnuje různé druhy zásahů a každý z nich má svá specifika. Takovým je i zásah na neznámou chemickou látku. Jako chemik Hasičského záchranného sboru Jihočeského kraje dobře vím, že bezpečně identifikovat neznámou chemickou látku není snadné. Správná identifikace vyžaduje vždy odborné znalosti, technické prostředky a určitý čas. Prioritou zásahu na neznámou látku je označit látku jako známou. Z hlediska eliminace možných rizik je žádoucí provést úkony směřující k jistému výsledku co možná nejrychleji, avšak s rozvahou a jistotou.

Hasičský záchranný sbor ČR je složkou, na jejíž činnosti jsou vzhledem k současné globální politické a bezpečnostní situaci kladeny stále vyšší nároky. V případě úniku, nálezů či zneužití chemické látky je jedním z nejvýznamnějších úkolů velitele zasahující jednotky PO stanovit opatření k protichemické ochraně příslušníků jednotky i obyvatelstva. K tomu však nezbytně potřebuje informace o nebezpečnosti neznámé látky. Vybavení a výcvik jednotek PO je přitom pochopitelně orientován v první řadě na plyny a páry nebezpečných látek, neboť největší nebezpečí představuje možnost inhalace toxických plynů a par. Avšak rozbor výjezdů a expertíz všech chemických laboratoří ředitelství HZS krajů za poslední léta ukázal, že v 60 až 80 % těchto akcí bylo úkolem určit nalezenou pevnou nebo kapalnou látku neznámého složení a že tedy mezi případy souvisejícími s chemickými nebezpečnými látkami se jedná o mimořádně četné zásahy jednotek PO. Aby požadované úkoly mohly být beze zbytku splněny, byly v rámci HZS ČR ustaveny různě specializované skupiny, vybavované stále dokonalejšími technologiemi.

Přístroje pro terénní analýzu zaznamenaly v posledních letech ve světovém měřítku nevídané tempo rozvoje. Tuzemští dodavatelé analytických přístrojů, kteří se pravidelně účastní světových konferencí a seminářů k nové technice, uvádějí, že na těchto akcích je v posledních 5 letech naprosto běžné, že je analyzátorům pro terénní aplikace věnováno více času než přístrojům stolním. Tak pokračuje technický rozvoj přístrojů, které dosud byly výhradně doménou stacionárních laboratoří, orientovaný na

zmenšování jejich velikosti, zvyšování robustnosti a výzkum aplikací v terénu. Většinou se jedná o kvalitní analytické přístroje, jejichž práci mimo laboratoř si v minulosti nikdo neuměl představit. Dnes jsou již běžně konstruovány v přenosných či mobilních verzích tak, aby odolávaly otřesům a výkyvům meteorologické situace, a proto mohou být využity k plnění úkolů chemického průzkumu.

Jeden z výsledků tohoto objektivního vývoje představuje přenosný Ramanův spektrometr Ahura First Defender, určený k terénní identifikaci neznámých pevných a kapalných látek. Tímto přístrojem byly v roce 2008 vybaveny všechny výjezdové skupiny chemických laboratoří HZS ČR a výjezdové skupiny chemického průzkumu HZS krajů, které mají mimo jiné za úkol v rámci chemického průzkumu provádění terénních analýz neznámých látek.

V průběhu krátké doby se však objevily různé polemiky ve smyslu účelnosti přístroje v porovnání s jeho vysokou cenou. Nedostatek informací spojených s používáním přístroje zapříčinil vznik řady otázek, na které se jen těžko nacházely odpovědi. Vzhledem k tomu, že přístroj je novinkou i v celosvětovém měřítku, je pro jeho obsluhu v českém jazyce zpracována pouze jedna publikace. V tomto stručném návodu jsou obsaženy pouze základní a některé ne zcela úplné a přesné informace.

Impulzem pro napsání této práce byly výše uvedené skutečnosti a můj vlastní zájem o tuto problematiku. Svým obsahem je práce určena jak příslušníkům HZS ČR a jiných bezpečnostních složek, z jejichž řad pochází proškolená obsluha přístroje, tak i pro ty, kteří se o danou problematiku zajímají.

Po úvodním vymezení pojmů a nastínění problematiky, rozkrývá obsah práce principiální podstatu analytické metody, na jejímž základě je přístroj schopen neznámé látky identifikovat. Následuje stručný popis přístroje, technická data a možnosti jeho využití.

Výsledky v části praktické odpovídají na otázku použitelnosti přístroje respektive jeho úspěšnosti při ověřovacím měření 157 vybraných vzorků, včetně popisu kritérií jejich výběru, postupů a způsobů měření. Mnoho cenných zkušeností a poznatků



z měření se promítlo do zpracování ucelených metodických postupů k přístroji, které byly vzhledem ke své obsáhlosti zařazeny do přílohové části práce. V diskusním příspěvku práce pak zmiňuji zásadní zjištěné nesrovnalosti spojené s používáním přístroje včetně jejich popisů, případných důkazů a návrhů na jejich opravu či řešení. V závěru je uvedeno shrnutí a hodnocení poznatků, týkající se cílů a hypotézy této práce formou jednoznačných odpovědí.

## 1 SOUČASNÝ STAV

### 1.1 Vymezení pojmů

Pro lepší orientaci a snadnější porozumění níže uvedeným textům zmiňuji několik základních pojmů týkajících se popisované problematiky.

#### 1.1.1 *Chemický průzkum*

Chemickým průzkumem je soubor činností vedoucí k detekci, charakterizaci, identifikaci nebo stanovení nebezpečných chemických látek nebo bojových chemických látek v terénních podmínkách v případě jejich úniku do životního prostředí a interpretace naměřených údajů a dalších zjištěných okolností s cílem identifikovat charakteristická nebezpečí, stanovit rozsah mimořádné události, navrhnout postupy pro zamezení šíření mimořádné události, snížení míry rizika a ochranu zasahujících osob. Získané poznatky velitel zásahu použije při rozhodování o způsobu vedení zásahu.<sup>(1)</sup>

#### 1.1.2 *Analytický přístroj*

Analytický přístroj je přístroj pro přesnou charakterizaci a identifikaci látek anebo pro přesné stanovení množství (obsahu) látek v odebraném vzorku.<sup>(1)</sup>

#### 1.1.3 *Odběr vzorku*

Odběr vzorku je soubor činností, který zaručuje odborné odebrání vzorku prováděné předepsaným způsobem, jehož cílem je získat reprezentativní vzorek v pevném, kapalném nebo plynném skupenství pro analýzu ve stacionární nebo mobilní laboratoři.<sup>(1)</sup>

#### *1.1.4 Charakterizace látky*

Charakterizace látky je přibližné určení látky a jejich nebezpečných vlastností pro přiřazení do určité skupiny látek, např. látka výbušná, zásaditá, kyselá, oxidující, hořlavá.<sup>(1)</sup>

#### *1.1.5 Identifikace látky*

Identifikace znamená přesné určení látky nebo jejího chemického vzorce.<sup>(1)</sup>

#### *1.1.6 Stanovení látky*

Stanovení látky představuje přesné určení obsahu látky v daném vzorku vyjádřené číslem a jednotkou (většinou koncentrací).<sup>(1)</sup>

### **1.2 Problematika zásahů na neznámou látku**

Každý zásah na neznámou chemickou látku musí splňovat dané postupy, jejichž dodržení vede k nejdůležitějšímu zjištění. Prioritou zásahu na neznámou látku je označení látky jako známé, tedy její charakterizace, identifikace či stanovení. Z hlediska eliminace možných rizik je žádoucí provést úkony směřující k jistému výsledku co možná nejrychleji, avšak s rozvahou a jistotou. Pro bezpečný a efektivní průběh zásahu existuje celá řada postupů, činností a technických prostředků. Problematika zmiňovaného zásahu tkví do jisté míry právě v jeho efektivnosti. Efektivnost zásahu se může vyjádřit jako úspěšnost za jednotku času. Ještě v dobách ne dávno minulých byla právě efektivita dosti rozdílná, z důvodu technické vybavenosti pojízdných laboratoří. V nemálo případech bylo nutno provést více časově náročných úkonů potřebných pro identifikaci neznámé látky, zahrnující především zdlouhavou přepravu odebraných vzorků do stacionární laboratoře a přípravu vzorku k analýze, která často několikanásobně překračuje čas vlastní analýzy.

### 1.3 Vybavenost výjezdových skupin

V současné době se vzhledem k dovybavení výjezdových skupin chemických laboratoří HZS ČR a výjezdových skupin chemického průzkumu HZS krajů novými analytickými přístroji, efektivnost jejich činnosti při zásahu na neznámou látku několikanásobně zvýšila. Značnou měrou by se měl na zvýšení efektivity zásahu podílet i přenosný Ramanův spektrometr First Defender. Během krátké doby používání tohoto přístroje se objevily různé polemiky ve smyslu účelnosti a použitelnosti přístroje v porovnání s jeho vysokou cenou.

Pan Ing. Tomáš Čapoun, CSc. a pan kpt. Ing. Jiří Matějka publikovali v roce 2007 v únorovém vydání odborného časopisu požární ochrany 112 článek, kde popisující zmiňovaný přístroj a mimo jiné v závěru uvedli:

*„Přístroj má pro svou jednoduchost a univerzálnost všechny předpoklady pro rozšíření do jednotek HZS ČR, kde by znamenal významný přínos pro plnění úkolů chemického průzkumu a terénní analýzy.“ (strana 25)*

Ověření pravdivosti výše uvedeného tvrzení je stěžejní úkol této práce. Jaký je skutečný přínos používání tohoto přístroje, budu zkoumat metodou ověřovacího měření.

### 1.4 Nedostatek informací k přístroji

Během používání přístroje vznikala postupem času řada otázek. Ať už se jednalo o jeho ovládání, či vyhodnocování výsledků měření, způsoby měření, nebo o bezpečné zacházení s přístrojem, vždy zůstalo dosti otázek nezodpovězeno.

Přenosný Ramanův spektrometr First Defender je i v celosvětovém měřítku poměrně novým přístrojem a nebyly tedy doposud zpracovány žádné metodiky pro jeho využití u jednotek požární ochrany. Pokud opomenu články informačního charakteru otištěné v různých periodikách, zjistil jsem, že v českém jazyce se k přístroji First Defender váže v současné době pouze jedna publikace. Jedná se o *„Stručný návod k obsluze přenosného Ramanova spektrometru First Defender“* přikládáný k novému

přístroji firmou RMI, s.r.o. se sídlem v Lázních Bohdaneč. Firma RMI je dovozce a zároveň i dodavatel zmiňovaného přístroje. V tomto stručném návodu jsou obsaženy pouze základní a některé ne zcela úplné a přesné informace. Je pravda, že výrobce, firma Ahura používá v přístroji tři své patentované komponenty, které si drží v utajení. Z tohoto důvodu není možné uvádět podrobný popis vnitřních částí přístroje. To se však nevztahuje na podrobný popis jeho ovládání.

Ramanova spektrometrie je v laboratorních podmínkách dosti využívanou analytickou metodou. Je nutné podotknout, že v laboratorních podmínkách obsluhují přístroje vždy dokonale znalí analytičtí odborníci. Při terénní analýze neznámé látky v rámci HZS s přístrojem pracuje osoba proškolená, navíc ve většině případů jen se základními znalostmi z chemie. Pokud přičteme omezený přístup k informacím o přístroji a způsobech měření, je jisté, že v žádném případě nemohou být v plném rozsahu využity možnosti přístroje, a zároveň s tím vzrůstá i míra rizika plynoucí ze samotné méně odborné manipulace s přístrojem.

K nápravě shora uvedených skutečností by měly přispět obsáhlejší metodické postupy zpracované na základě nasbíraných poznatků, zkušeností a studia odborné literatury.

## **1.5 Přenosný spektrometr First Defender**

Přenosný Ramanův spektrometr First Defender vyrábí firma Ahura Scientific (USA). Do České republiky jej dováží společnost RMI s.r.o.

### *1.5.1 Popis přístroje*

Spektrometr First Defender je analytický přístroj určený pro identifikaci pevných a kapalných látek, gelů, kalů, pastovitých a sypkých hmot, jejichž molekuly jsou spojeny kovalentními nebo polárně kovalentními vazbami. Přístroj je konstruován jako bezúdržbový s velmi jednoduchou obsluhou a velkou robustností (viz obr 1). Primárně

je určen pro použití v terénu, například při zásazích s výskytem nebezpečných látek, zejména pro velmi rychlou identifikaci neznámých chemických látek. Je možné jej použít také jako standardní laboratorní přístroj.<sup>(2)</sup>

*Obrázek 1: Přenosný Ramanův spektrometr First Defender*



Spektrometr měří emisní rozptylová spektra v blízké infračervené oblasti a v části viditelné oblasti (spektra Ramanova rozptylu) – tato rozptylová spektra mají bohatou strukturu, která odpovídá charakteristickým vibracím molekul a vazeb v molekulách. Ramanova spektrometrie je známa již dlouho, ale teprve o několik desítek let později byl Ramanův objev aplikován v podobě přenosného a jednoduše ovladatelného přístroje.<sup>(3)</sup>

## 1.6 Ramanova spektrometrie

### 1.6.1 Objev Ramanova rozptylu

Ramanova spektrometrie je metodou vibrační molekulové spektroskopie. Jev, neelastického optického rozptylu dopadajícího paprsku, který je základem metody, byl předpovězen rakouským vědcem Adolfem Smekalem již v září roku 1923, avšak jeho práce zůstala téměř bez povšimnutí. V letech 1925 - 1927 se teoreticky jím zabývali Heisenberg, Dirac, Kramers či Schrödinger. V roce 1928 tento jev experimentálně prokázal při studiu rozptylu světla indický vědec Chandrasekhara Venkata Raman, po němž byl pojmenován a obdržel za tento objev v roce 1930 Nobelovu cenu.<sup>(4),(5)</sup>

### 1.6.2 Světelné záření

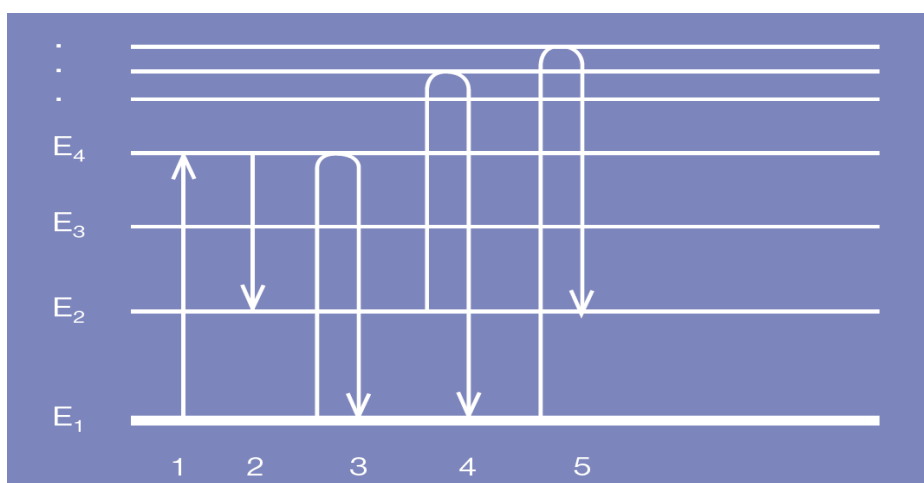
K rozptylu světelného záření dochází všude kolem nás. Jednou z podmínek pro rozptyl světla je přítomnost atomů a molekul v prostoru kudy světelné paprsky procházejí. Světelné záření je tok světelných kvant, jehož nositelem jsou fotony. Foton existuje pouze v pohybu, přičemž se vždy pohybuje rychlostí světla ve vakuu. Má proto nulovou klidovou hmotnost. Důsledkem jeho neustálého pohybu je však nenulová energie, která je definována vztahem:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

Kde  $h$  je Planckova konstanta,  $f$  je frekvence,  $c$  je rychlost světla ve vakuu a  $\lambda$  je vlnová délka.<sup>(6)</sup>

Z obrázku 2 je patrné, že při působení světelného záření na látku můžeme pozorovat dění několika jevů současně. Určitá část záření látkou pronikne a nic nepůsobí. Další část záření do látky pronikne a je látkou pohlceno (viz obr 2, bod 1 a bod 2). Určitá část záření se může dále odrazit v důsledku prosté či difúzní reflexe. Tyto dvě možnosti jsou pro další popis nepodstatné a v problematice měření i nežádoucí. Podstatné jsou zde děje, kdy půjde o změnu energetických hladin vazebných elektronů v molekule způsobující rozptyl záření, při kterých dojde buď k elastické (pružné), a nebo neelastické (nepružné) srážce fotonu budícího záření s molekulou.

Obrázek 2: Energetické hladiny v molekule a kvantové přechody provázené:



1 absorpcí fotonu

2 emisí fotonu

3 rayleighovským rozptylem

4 ramanovským rozptylem v antistokesovské oblasti spektra

5 ramanovským rozptylem ve stokesovské oblasti spektra

Přechody 1, 2 jsou přímé; 3, 4, 5 nepřímé.<sup>(5)</sup>

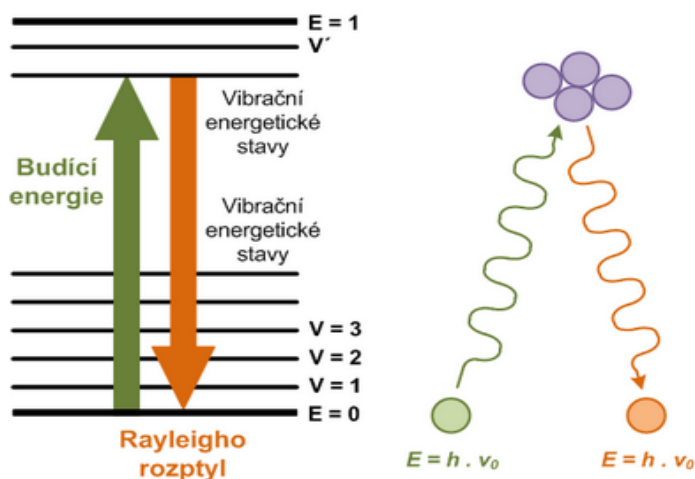
Rozptýlené záření je výsledkem jak elastických srážek fotonů s molekulami vzorku a jejich vibrujících kovalentních chemických vazeb, tak nepružných srážek, které mají za následek pokles frekvence rozptýleného záření vzniklého těmito srážkami.<sup>(2)</sup>



### 1.6.3 Rayleighův rozptyl

K rozptylu záření na molekulách dochází v okamžiku, kdy se foton vstupujícího záření srazí s molekulou zkoumané látky. Při studii rozptylu záření na molekulách zjistíme, že převážná část rozptýleného záření má stejnou vlnovou délku jako záření původní. Přibližně tisícina ( $10^{-3}$ ) zářivého toku vstupujícího (budícího) záření se podílí na pružných srážkách fotonů budícího záření s molekulami zkoumané látky. Při pružné srážce se energie (označená v obr. 2 a 3 jako  $E$ ) odraženého fotonu (ani molekuly) nezmění a u vzniklého rozptýleného záření tudíž nedochází ke změně vlnové délky oproti záření budícímu. Tento rozptyl se nazývá elastický, neboli Rayleighův rozptyl (viz obr. 2 bod 3). Foton záření se srazí s molekulou. Během srážky se molekula dostane na virtuální excitovanou vibrační energetickou hladinu, téměř okamžitě však klesne na původní základní energetickou hladinu (viz obr. 3). Nedochází tudíž k žádnému pohlcení ani k emisi energie, foton po srážce s molekulou má proto stejnou energii (a tedy i frekvenci) jako před srážkou.<sup>(3),(7),(8),(9),(10)</sup>

Obrázek 3: Vznik Rayleighova rozptylu

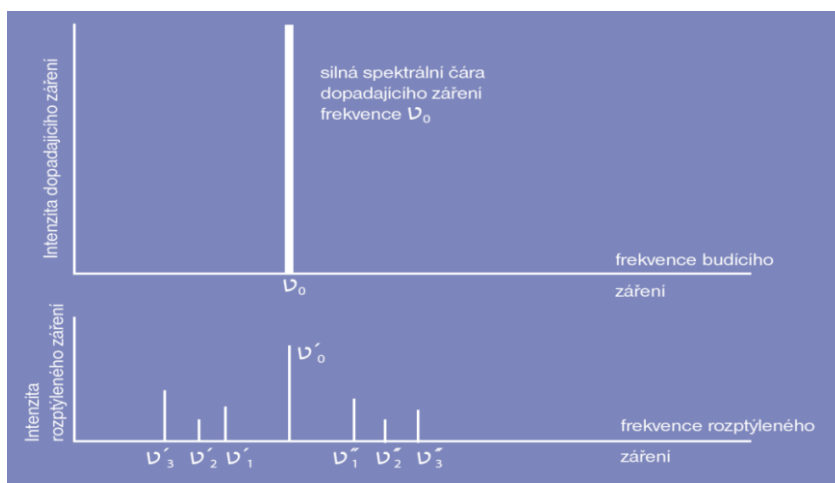


Molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí  $\nu_0$  – Rayleighův rozptyl, kde  $\nu_0$  je frekvence budícího záření.

### 1.6.4 Ramanův rozptyl

U malé části rozptýleného záření však dochází ke změně vlnové délky oproti původnímu budícímu záření. Část budícího záření (cca  $10^{-8}$ ) se účastní nepružných srážek fotonu s molekulou. Dojde-li k nepružné srážce, předá dopadající foton část své energie molekule nebo od ní jisté kvantum energie přijme. Takto vzniklé rozptýlené záření bude mít rozdílnou frekvenci od záření budícího. Tento jev se nazývá *Ramanův rozptyl*. Při nepružných srážkách fotonů a molekul se nemění kinetická energie, ale pouze vnitřní energie zúčastněných molekul. Výsledkem změny vnitřní energie molekuly je její přechod z nižšího do vyššího vibračního (přesněji vibračně-rotačního) stavu, nebo pokud je její přechod z vyššího vibračního stavu do nižšího. Rozdíl mezi frekvencemi fotonu před a po srážce (tzn. rozdíl frekvencí budícího a rozptýleného záření) se označuje jako Ramanův posun a odpovídá frekvenci příslušného pásu v Ramanově spektru (viz obr. 4). Aby bylo možné dokonale zaznamenat změnu frekvence rozptýleného záření je zapotřebí používat pro buzení Ramanova rozptylu záření monochromatické.<sup>(3),(7),(8),(9),(10)</sup>

Obrázek 4: Spektrální čáry dopadajícího a rozptýleného záření



$\nu'_0$  rayleighovská spektrální čára rozptýleného záření

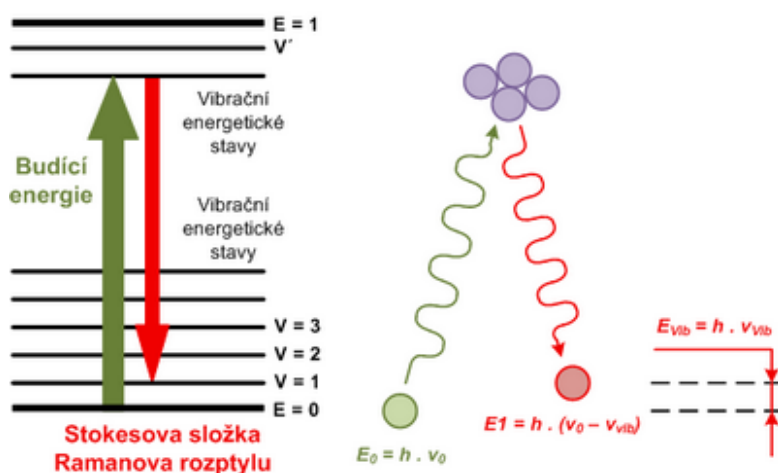
$\nu'_1 = \nu_0 - f_1$ ,  $\nu'_2 = \nu_0 - f_2$ ,  $\nu'_3 = \nu_0 - f_3$  jsou frekvence ramanovských spektrálních čar ve stokesovské oblasti spektra (nalevo od  $\nu'_0$ )  $\nu$

$\nu''_1 = \nu_0 + f_1$ ,  $\nu''_2 = \nu_0 + f_2$ ,  $\nu''_3 = \nu_0 + f_3$  jsou frekvence v antistokesovské oblasti spektra, přičemž frekvence  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  jsou frekvence mechanických kmitů uvnitř molekuly (napravo od  $\nu'_0$ ).<sup>(5)</sup>

### 1.6.5 Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti

Při neelastické (nepružné) srážce fotonu budícího záření s molekulou může dojít ke snížení, či zvýšení energie fotonu. V případě snížení energie fotonu, předá foton určité kvantum své energie molekule. Jedná se přesně o takové kvantum, které umožní molekule přejít do vyššího vibračního stavu. Foton má po srážce nižší energii, a tedy i nižší frekvenci. Příslušný pás bude v Ramanově spektru posunut od pásu budícího záření směrem k nižším energiím do tzv. *Stokesovy oblasti* (viz obr. 5,  $h$  je Planckova konstanta). Jedná se o *červený posun*; to je posun směrem k nižším frekvencím neboli k větším vlnovým délkám. <sup>(3),(7),(8),(9),(10)</sup>

Obrázek 5: Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti

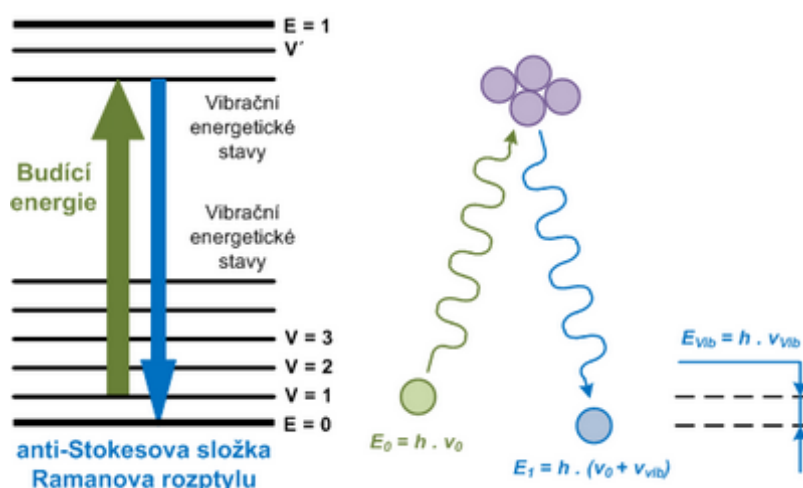


Molekula emituje záření se změněnou frekvencí  $\nu_0 - \nu_{vib}$  Stokesův rozptyl, kde  $\nu_0$  je frekvence budícího záření a  $\nu_{vib}$  je vibrační frekvence.

### 1.6.6 Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti

Foton záření se sráží s molekulou. Během srážky se molekula dostane na virtuální excitovanou vibrační energetickou hladinu a poté klesne na vibračně energetickou hladinu, která je vyšší než hladina základní. Molekula tedy zůstane po srážce s fotonem v excitovaném vibračním stavu. Energie nutná k udržení molekuly v excitovaném stavu je odebrána fotonu. Ten má proto po srážce nižší energii (frekvenci) než před srážkou. V případě zvýšení energie fotonu získá foton energii od molekuly, velikost obdržené energie je totožná s energetickým kvantem, které molekula uvolní při přechodu z vyšší na nižší vibračně-rotační energetickou hladinu. Foton má po srážce vyšší energii, a tedy i vyšší frekvenci. Příslušný pás bude v Ramanově spektru posunut od pásu budícího záření směrem k vyšším energiím do tzv. *anti-Stokesovy oblasti* (viz obr. 6,  $h$  je Planckova konstanta). Jedná se o *modrý posun*; tj. posun směrem k vyšším vlnočtům, neboli ke kratším vlnovým délkám.<sup>(3),(7),(8),(9),(10)</sup>

Obrázek 6: Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti



Molekula emituje záření se změněnou frekvencí  $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$  anti-Stokesův rozptyl, kde  $\nu_0$  je frekvence budícího záření a  $\nu_{\text{vib}}$  je vibrační frekvence.

### 1.6.7 Podstata Ramanova rozptylu

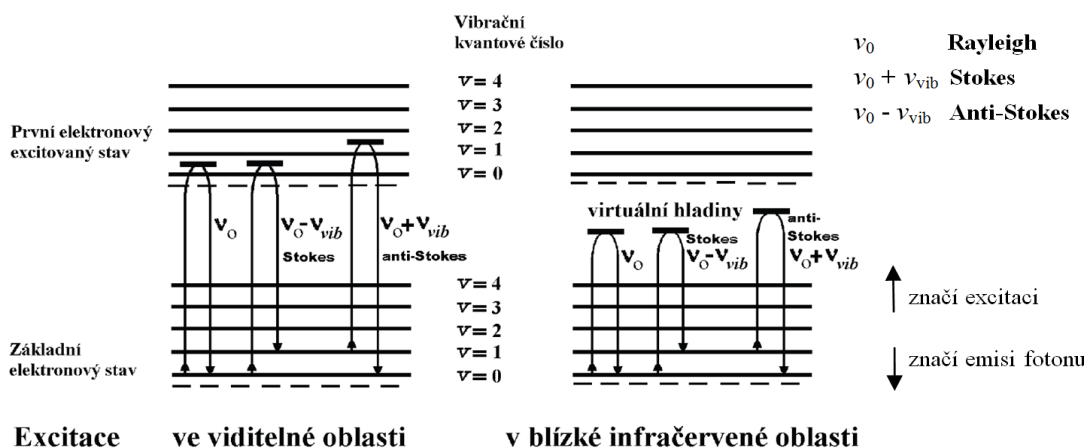
Výše byly popsány možnosti přechodu podle polohy virtuální energetické hladiny vůči vlastním stavům molekuly. Molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí ( $\nu_0$  – Reyleighův rozptyl) a dále záření s frekvencemi  $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$  a  $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$ , které se souhrnně nazývají Ramanův rozptyl, přičemž nižší frekvence  $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$  odpovídá Stokesovu rozptylu, zatímco vyšší frekvence  $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$  náleží anti-Stokesovu rozptylu.

Podstatou Ramanova rozptylu je zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou  $E_0$  a  $E_1$ , vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci  $\nu_0 > |E_1 - E_0| / h$ , kde  $h$  je Planckova konstanta, a provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci  $\nu_R$ . Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu (viz obr. 7), za splnění podmínky zachování energie:

$$h \nu_R = h \nu_0 \pm (E_1 - E_0)$$

Kde  $\nu_R$  je frekvence rozptýleného záření a  $\nu_0$  frekvence dopadajícího záření.<sup>(3)</sup>

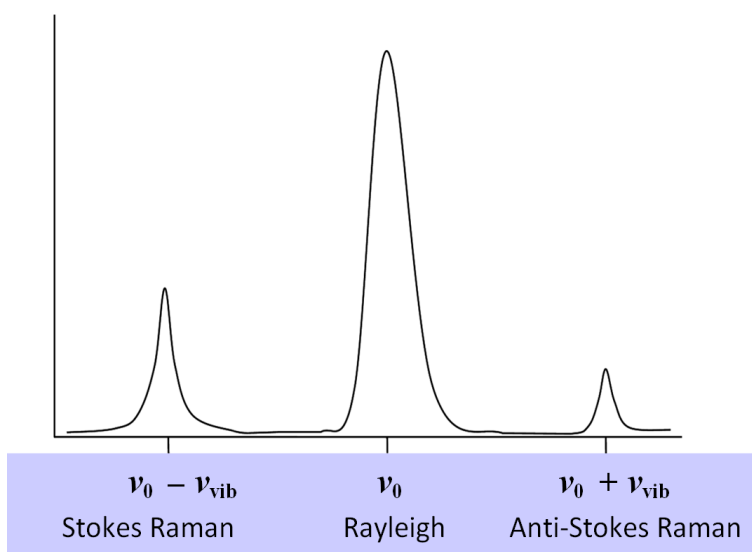
Obrázek 7: Schéma dvoufotonových přechodů



### 1.6.8 Rozložení Ramanových linií

Pro vznik Ramanovy linie je nutné, aby při daném vibračním pohybu docházelo ke změně polarizovatelnosti. Frekvence vibračních módů je závislá na hmotnosti atomů a na síle vazeb mezi nimi tj. na základních parametrech popisujících strukturu molekuly. Pokud je daný vibrační mód aktivní v Ramanově spektru, bude pro něj principiálně možné pozorovat dvě linie (viz obr. 8), a to symetricky rozložené kolem linie Rayleighova rozptylu – ve Stokesově oblasti ( $\nu_R = \nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ ) a v anti-Stokesově oblasti ( $\nu_R = \nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ ). V řadě praktických případů jsou však měřena spektra pouze v oblasti Stokesova rozptylu, a to s ohledem na nutnost odfiltrovat Rayleighův rozptyl, jehož intenzita je zhruba  $10^5 - 10^{12}$  krát vyšší než intenzita běžných Ramanových linií.<sup>(3)</sup>

Obrázek 8: Rozložení Ramanových linií



## 1.7 Ramanovy spektrometry

Přístroje založené na Ramanovu jevu se nazývají Ramanovy spektrometry a měří tzv. Ramanovo spektrum jako závislost intenzity rozptýleného záření na jeho vlnové délce. Pásky v Ramanově spektru lze v přeneseném slova smyslu chápat jako

jakýsi unikátní „otisk“ molekuly, a proto patří Ramanova spektrometrie mezi široce využívané analytické identifikační metody. Změřená Ramanova spektra neznámých vzorků jsou srovnávána s referenčními spektry v knihovně spekter a software přístroje přiřadí změřenému spektru „nejpodobnější“ spektra.<sup>(2)</sup>

Metoda, kterou přenosný Ramanův spektrometr využívá, je vhodná pro identifikaci látek, pro určování jejich složení a struktury. Použitelná je při analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plyny, dále též při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy). Své uplatnění Ramanova spektroskopie nachází od mineralogie a geochemie, přes chemický a farmaceutický průmysl až po biologii a lékařství.<sup>(2)</sup>

## **1.8 Možnosti přenosného Ramanova spektrometru**

Přístroj je připraven k měření do jedné minuty, a pokud není požadavek na speciální ukládání měření či jeho označení, může se s ním měřit okamžitě, a tak za několik sekund až minut získat informaci o identitě látky. Rychlost měření sama o sobě závisí na intenzitě Ramanova rozptylu a na výše zmíněné intenzitě fluorescence, kterou daná látka vykazuje. Obecně je velmi rychlé a bezproblémové měření jakýchkoliv kapalin. U pevných látek jsou potom značné rozdíly, které vyplývají mimo jiné z polohy ohniska laserového paprsku. Měření jsou nastavena tak, že u kapalin je ohnisko laseru "uvnitř" látky, zatímco u pevných látek na povrchu. Znamená to, že čím je pevná látka tmavší a lesklejší, tím více odráží excitační záření a měření trvá déle. Pokud tvoří látka černé lesklé krystaly, neposkytuje v reálném čase interpretabilní Ramanovo spektrum, což neumožňuje její identifikaci. Podobné problémy vykazují ještě pevné látky tmavomodré a tmavozelené, naopak tmavočervené nebo tmavofialové krystaly (např. manganistan draselný) identifikovat lze. Ramanův přenosný spektrometr je schopen neznámou látku identifikovat, byť je v ampulkách či vzorkovnicích (průhledné, mléčné, barevné a tmavé sklo, plast, plastové sáčky), čímž odpadá odběr vzorků pro analýzu.

Odběr vzorků není nebezpečný, ale může být, pokud se jedná o zcela neznámou látku. Značnou předností přístroje spočívá ve schopnosti provést identifikaci neznámé látky během několika sekund až minut.<sup>(2)</sup>

Ramanův spektrometr má také svá omezení. Není schopen identifikovat tyto látky: biatomové molekuly s iontovými nebo iontově polárními vazbami (např. chlorid sodný), kovy a většinu nekovových prvků, vodu, bílkoviny, vysoce fluoreskující sloučeniny, B-agens, plyny.<sup>(2)</sup>

Prakticky všechny ostatní látky, které nejsou uvedeny v předchozím odstavci, je možné identifikovat, včetně bojových chemických látek, širokého spektra organických i anorganických látek, toxických průmyslových škodlivin, výbušnin, drog atd. Podmínkou je přítomnost Ramanova spektra v knihovně spekter.<sup>(2)</sup>

Jak je uvedeno výše, přístroj neidentifikuje vodu, a proto umožňuje analyzovat i koncentrované vodné roztoky. Požadovanou koncentraci nelze vymezit, neboť je u každé látky jiná a závisí na intenzitě Ramanova rozptylu účinkem molekul rozpuštěné látky. Pro představu lze např. uvést, že přístroj správně identifikuje kyselinu octovou v kuchyňském octu, tj. v 8 % roztoku.<sup>(2)</sup>

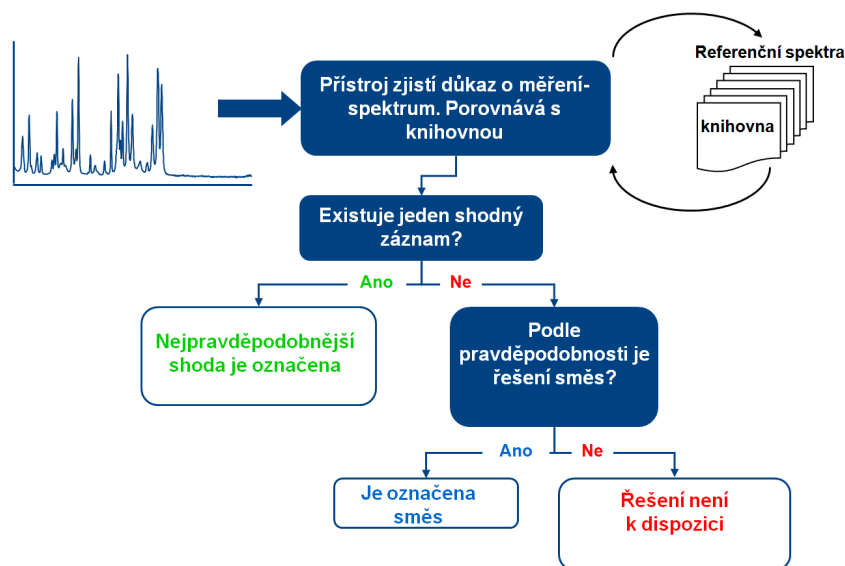
Jednou z příčin, proč spektrometr některou z látek neidentifikuje, je absence jejího Ramanova spektra v knihovně (v současné době obsahují knihovny přístroje přes 7 600 spekter a jejich počet dle sdělení výrobce každým dnem roste). Může se jednat i o látky, které běžně nejsou v USA dostupné, ale jednotky HZS ČR mohou zajímat. V tom případě je možné spektrum takové látky do knihovny referenčních spekter velmi jednoduchým způsobem zařadit. K tomu je nezbytné mít k dispozici dostatečně čistou látku a umět posoudit kvalitu změřeného Ramanova spektra, tedy podmínky, které většinou nejsou u jednotek HZS ČR splněny. Měření spekter nových látek by mohl zabezpečovat Institut ochrany obyvatelstva a jednotkám je rozesílat e-mailem (jejich import do vlastního přístroje je velmi jednoduchý). Další velmi významnou uživatelskou vlastností je možnost vytištění protokolu z měření.<sup>(2)</sup>



## 1.9 Způsob zpracování dat přístrojem

Změřená Ramanova emisní spektra neznámých vzorků jsou softwarově na základě patentovaného matematického algoritmu porovnávána s referenční knihovnou spekter (viz obr. 9) v přístroji, čímž se metodou otisku prstu automaticky identifikují neznámé molekuly. Je nutné zmínit, že identifikace je provedena na základě výběru nejpodobnějšího spektra z knihovny, a tudíž i výsledek je „pouze“ výsledkem nejpravděpodobnějšího. Pro ověření správnosti pravděpodobného výsledku je k dispozici registr látek uložený v přístroji, obsahující mnoho dalších informací k dané látce, jako jsou synonyma, číslo CAS, UN-kód, vzorec, fyzikální a chemické vlastnosti, reaktivita se vzduchem a vodou, hořlavost, zdravotní riziko, údaje z databáze NIOSH, hlavní protichemická opatření, způsoby hašení a zásady první pomoci při zasažení látkou.<sup>(2)</sup>

Obrázek 9: Systém zpracování spektra



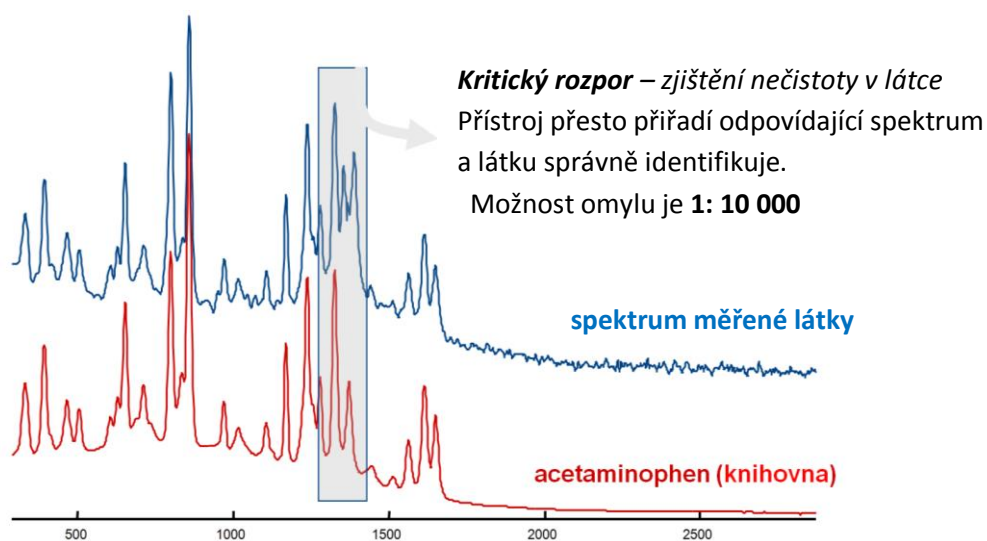
V současné době obsahuje knihovna spekter v přístroji cca 7600 referenčních spekter. Pro zadávání spekter do knihovny výrobcem je použito pouze nejkvalitnějších nasnímaných spekter látek s nejvyšší čistotou. Tímto je zaručena velmi vysoká pravděpodobnost správnosti přiřazení referenčního spektra ke spektru naměřenému. Informace o dokonalé technologii použité pro snímání a vyhodnocení naměřeného spektra jsou veřejnosti nepřístupné. O kvalitě a velmi vysoké pravděpodobnosti

správnosti výsledku vypovídá obrázek 10, kdy i nejmenší nesrovnalost při porovnání spekter je odhalena.

Na obrázku je naznačena funkce vyhodnocovacího algoritmu. Vyhodnocovací software správně rozpozná další signály navíc proti referenčnímu spektru, například nečistotu, odliší ji, a tím pádem nevyhodnotí celé naměřené spektrum jako jinou látku nebo jako látku neznámou.

U automatického vyhodnocovacího softwaru je velmi složité naprogramovat jej tak, aby z naměřeného spektra látky a nečistoty neudělal jednoduší spektrum, na základě kterého by poté označil látku jako neznámou, byť majoritní komponentu „směsi“ má v knihovně a naměřené spektrum je též kvalitní. Použitý software v přístroji musí být nejvyšších kvalit, aby to dokázal „oddělit zrna od plev.“

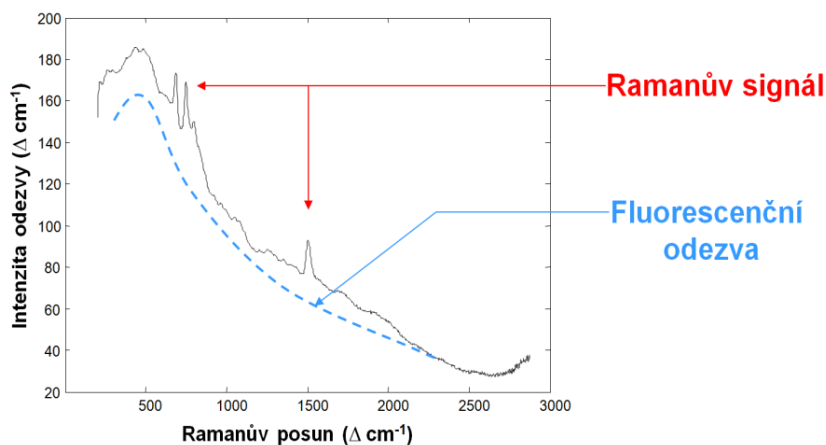
Obrázek 10: Porovnání a infiltrace změřeného spektra



Stejný princip je použitý pro rozeznání dvou a více látek obsažených v měřené směsi. Pokud má přístroj jednotlivé látky v knihovně, umí identifikovat každou z nich během jediného měření a navíc je chopen vyhodnotit poměr intenzity snímané odezvy každé z obsažených látek ve směsi.

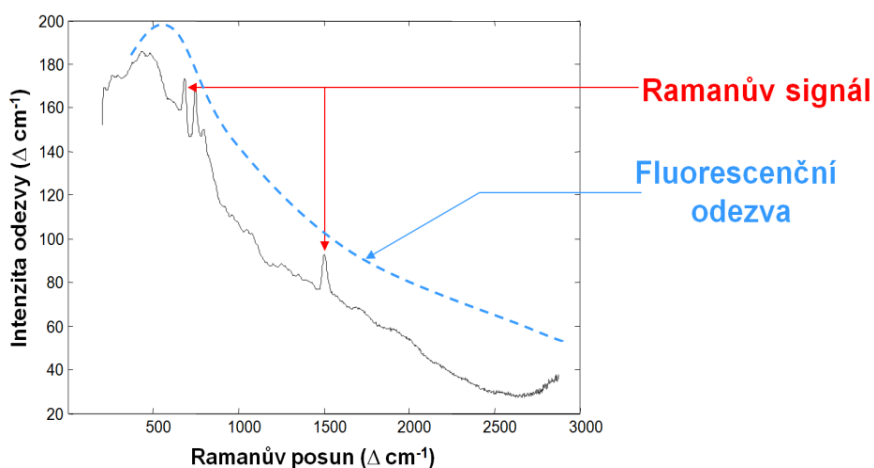
Vyhodnocovací software dále umožňuje identifikaci látek, u kterých je do značné míry spektrum měřené látky překrýváno zpětnou fluorescenční odezvou (viz obr. 11), což je závislé na vlastnosti měřené látky. Pro správnou identifikaci látky jsou postačující pouze vrcholky charakteristických píků pro danou látku.

Obrázek 11: Ramanovo spektrum částečně překrývá fluorescence



Pokud bude Ramanův signál nižší intenzity nežli přítomná fluorescenční odezva (viz obr. 12), nebude poskytnuto přístroji interpretabilní Ramanovo spektrum a látka nebude tímto přístrojem identifikovatelná.

Obrázek 12: Ramanovo spektrum zcela překrývá fluorescence



## 1.10 Technická data přístroje

### *Optika*

Typ měřených dat:	- název identifikované látky - Ramanovo spektrum změřené a referenční
Spektrální rozsah monochromátoru	781 – 1014 nm
Rozsah Ramanova spektra	250 – 2875 $\text{cm}^{-1}$
Spektrální rozlišení	7 – 10,5 $\text{cm}^{-1}$
Excitační vlnová délka laseru	785 nm $\pm$ 0,5 nm
Laserový výstup	volitelný 50, 150 a 300 mW
Detektor	Silicon CCD 2048 Pixelů

### *Vzorkovací prostor*

Měření ve vialkách	Držák vialek 4 ml ve vialkovém prostoru
Přímé měření	Bodové, vzdálenost vzorku 18 mm

### *Počítač a zpracování dat*

Počítač	vestavěný
Kalibrace	automatická kontrola při spuštění
Algoritmus	chemometrický patentovaný
Integrační čas	250 ms – 10 s, automaticky nastavovaný
Knihovny	nebezpečné látky, BOL, výbušniny, drogy, „bílé prášky“
Software	patentovaný, ale data mohou být exportována do programu GRAMS™

### *Ostatní technická data*

Teplota měření	-20 - +40 °C
Napájení	- baterie 7,4 V, nabíjecí, životnost 5 hodin - ze sítě 230 V pomocí adaptéru 9 V, 1,5 A
Hmotnost	1,8 kg
Rozměry	30 x 15 x 7,6 cm

## 2 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZY

Cílem této bakalářské práce je ověřit využitelnost přenosného Ramanova spektrometru First Defender zaváděného do vybavení jednotek PO;

1. provést ověřovací měření za účelem zjištění objektivních skutečností;
2. nashromáždit co možná nejvíce informací a poznatků k dané problematice;
3. následně je vyhodnotit a zpracovat do podoby použitelné metodiky.

Závěrem potvrdím nebo vyvrátím hypotézu, zdali používání mobilního Ramanova spektrometru jednotkami Hasičského záchranného sboru České republiky, je velkým přínosem pro identifikaci neznámých látek na místě zásahu.

### 3 METODIKA

Metodika pro vytvoření této bakalářské práce spočívala ve studiu odborné literatury, která byla pro tuto práci nezbytná a důležitá. Srovnatelně důležité bylo čerpání informací z webových stránek. Značný důraz byl kladen na shromažďování informací a výsledků opírající se o empirické poznatky vlastního měření a manipulace s přístrojem. V neposlední řadě i opora ve formě cenných rad a předaných zkušeností od vedoucího práce pana Ing. Tomáše Čapouna, CSc. přispěla ke zpracování takto ucelené publikace.

Tato práce je v teoretické části prací převážně kompilační, jelikož použitá data a informace jsou převzaté od jiných autorů.

Praktická část práce včetně výsledků a závěrů je prací vlastní. Byly zde použity vědomosti a názory vlastní spolu s poznatky empirického charakteru.

Metodické postupy byly zpracovány na základě studia dané problematiky, odborných znalostí a zkušeností. Pro vytvoření metodických postupů bylo použito údajů, textů a obrázků z různých zdrojů. Pro základ byla použita převážná část stručného návodu k obsluze. Za použití vlastních poznatků doznal tento soubor dosti podstatných změn a vzhledem k jeho rozsahu byl zapracován do přílohové části této práce.

#### 3.1 *Postup výběru přístroje pro měření*

Jedinou možnou variantou byl přenosný Ramanův spektrometr Ahura First Defender. Bezesporně velkým přínosem pro hladký průběh všech měření byl vstřícný postoj vedoucích pracovníků na úseku chemické služby Hasičského záchranného sboru Jihočeského kraje v Českých Budějovicích. Při dodržení předem dohodnutých podmínek mi byl přístroj kdykoliv zapůjčen.

### 3.2 *Podmínky měření*

Všechny chemické látky uvedené ve výsledných tabulkách měření byly analyzovány pouze přenosným Ramanovým spektrometrem Ahura First Defender. Také výsledky měření pochází pouze z tohoto přístroje a nikdy v průběhu měření nebylo použito jiných analytických metod ani jako metod kontrolních či srovnávacích. Veškeré měření bylo provedeno vždy jedním přístrojem s výrobním číslem FD 4722. Pro přesnost ověření výsledků byly vždy měřeny kapalné a pevné látky předem známého složení. Na barvu a konzistenci měřené látky nebyl brán zřetel. Všechny látky uvedené v seznamu byly složením odlišné a žádná z nich nebyla v seznamu uvedena opakovaně. V této práci ověřuji měřením schopnosti a funkční možnosti přístroje First Defender vztahující se k současnosti.

### 3.3 *Postup výběru vzorků měření*

Pro správnost hodnocení bylo nutno zachovat nestranný postoj a zajistit objektivní podmínky pro činnosti ubírající se ke konečnému výsledku. Prvním důležitým krokem byl výběr látek pro měření.

#### 3.3.1 *Výběr látek pro 1. měření*

Náhodnou inspirací pro výběr látek k 1. měření mi byl seznam pevných a kapalných látek, které byly identifikovány při expertizní činnosti chemické laboratoře MV-GŘ HZS ČR, Institutu ochrany obyvatelstva v letech 2001 – 2008. Tento seznam obsahoval 70 pevných a kapalných látek. Daný seznam látek také posílil objektivitu výzkumu, a to tím, že látky byly jasně určeny. Navíc, jak je shora uvedeno, jedná se o chemické látky, které bylo nutno identifikovat v rámci zásahů HZS ČR s povoláním výjezdové skupiny chemické laboratoře. V letech 2001 – 2007 nebyl přístroj First Defender k dispozici, tudíž převážná část látek ze seznamu byla identifikována jinou

metodou. Tím získává praktická část mé práce i hodnotu ověřovacího měření s možností srovnat výsledky mého měření daným přístrojem s výsledky minulých identifikací.

Pokud zmiňuji objektivitu výsledků měření, musím zde poukázat na nevratný aspekt vzniklý vývojem přístroje. Knihovna látek v přístroji First Defender je průběžně výrobcem doplňována a v současné době obsahuje cca 7600 položek. Ještě před dvěma roky knihovna obsahovala cca 3500 položek. Je zřejmé, že výsledky měření v roce 2007 by se nejspíše lišily od výsledků měření novějšího či současného. Na tento fakt nebude dále brán zřetel. Zde připomínám, že ověřuji měření schopnosti a funkční možnosti přístroje First Defender vztahujících se k současnosti.

### 3.3.2 *Výběr látek pro 2. Měření*

V průběhu shromažďování vzorků a údajů pro první měření mi byly poskytnuty pro měření i jiné látky. Paralelně s prvním měřením bylo provedeno ještě měření druhé. Vznikl druhý seznam s 87 pevnými a kapalnými látkami, avšak tentokráté nahodilým způsobem. Při měření tohoto velkého počtu látek bylo získáno dosti zkušeností využitelných pro zpracování metodiky.

### 3.4 *Postup výběru místa měření*

Původní záměr předpokládal provedení kontrolního měření v chemické laboratoři Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč. Několik závažných okolností však tento záměr znemožnilo. Vzhledem k vybranému množství látek by kontrolní měření v Institutu bylo velmi časově náročné. Navíc řada vzorků ze seznamu nebyla v Institutu k dispozici.

Tímto se měření rozprostřelo na mnoho míst. Od prostředí domácího přes veřejné prostory podniku, kancelář lékárny až po laboratorní prostředí škol a jiných institucí. V konečném důsledku tohoto postupu se potvrdil neoblomný fakt, že



identifikace látek kdykoliv a kdekoliv je s Ramanovým přenosným spektrometrem velmi snadná.

### 3.5 *Způsoby měření*

Během vlastního měření byly různě použity obě dvě základní možnosti. Převážná část vzorků látek byla měřena ve vialkách, menší část vzorků pak přímým měřením buď přes obal, anebo přímým měřením vzorku.

Doba, po kterou mohla být látka vyhodnocována přístrojem, byla ohraničena intervalem dvaceti minut při plném výkonu paprsku (High). Pokud se do třiceti sekund od spuštění měření nezobrazil na displeji časový údaj nižší než dvacet minut, měření bylo přerušeno a látka označena jako neměřitelná. Takto stanovená, maximálně dvacetiminutová doba měření pro reálnou identifikaci látky vyplynula z dosavadních zkušeností z práce s přístrojem.

U látek rychle a přesně identifikovaných byla provedena téměř vždy dvě měření v různém rozsahu výkonu laseru. U látek s delším časem měření, tj. více než pět minut, a u látek obtížně identifikovatelných byla provedena vždy minimálně tři měření za použití celého rozsahu výkonu laseru. Všechna měření byla provedena při nastaveném automatickém módu přístroje.

### 3.6 *Způsob vyhodnocení měření*

Pro přehlednost výsledků měření a následného vyhodnocení byly údaje o měření zaneseny do tabulek č. 1 a č. 2 uvedených v kapitole 4. Výsledky. Tabulky uvádějí ke každé látce celkem šest údajů:

- *Číslo měření* je orientační údaj pro přehlednost při práci s výstupy měření a samotného vyhodnocování.

- *Název měřené látky* je chemický nebo obchodní název dané látky.
- *Způsob měření* vypovídá o tom, jestli byl proveden odběr vzorku do vialky a následně měřen ve vialkovém prostoru přístroje (Vial), a nebo látka byla měřena bez odběru vzorku, což znamená například přes obal nebo volně rozprostřená (Point).
- *Výkon laseru* je uveden pouze u látek přístrojem měřitelných pod názvy:
  - Low – výkon laseru 50 mW
  - Med – výkon laseru 150 mW
  - High – výkon laseru 300 mW
- *Výsledek měření* je údaj o identifikaci látky.

Pro další vyhodnocení byly výsledky měření rozděleny do čtyř kategorií, přičemž za jednoznačně identifikované vzorky mohou považovat pouze ty, kterým bylo přiřazeno písmeno **A**.

Pod označením **AN** se nachází kategorie měřených látek, které z různých důvodů nebyly identifikovány jednoznačně, avšak molekulový základ resp. část molekuly byla správně rozpoznána (např. že látka je uhličitán, síran apod.). Takový výsledek je pro zkušenou obsluhu při terénní identifikaci dosti cennou informací pro možnou charakterizaci látky.

Další kategorií jsou měřené látky, které z různých důvodů identifikovány nebyly. Pod označením **AX** se nachází látky sice měřitelné, avšak z důvodů uvedených v tabulce pod položkou poznámka nebyly ani částečně rozpoznány.

Látky označené písmenem **X** nebyly použitým přístrojem měřitelné.

- Ve sloupci poznámka se nachází bližší informace k výsledku měření.

Na základě vyhodnocení výsledků a pomocí čtyř zmíněných kategorií označených A, AN, AX a X bylo provedeno konečné vyhodnocení procentuální úspěšnosti přístroje v identifikaci látek (viz kapitola 4. Výsledky).

Příklady výsledků - protokolů z měření a jejich zařazení do stanovených kategorií byly umístěny do přílohové části práce. (viz příloha 2)

## 4 VÝSLEDKY

**Tabulka 4.1: Výsledky 1. měření**

Číslo měření	Název měřené látky	Způsob měření	Výkon laseru	Výsledek měření	Poznámka
1	Benzín super nebo technický	Vial	High	A	
2	Motorový olej	Vial		X	nelze měřit
3	Silikagel	Vial	High	A	
4	Acetofenon	Vial	High	A	
5	Motorová nafta	Vial		AX	měřitelné - není v registru
6	Fenol	Vial	Low	A	
7	Kresoly - tech. Směs	Vial	Medium	A	
8	Sacharóza	Vial	Medium	A	
9	Červený fosfor	Point	Medium	A	
10	Butanol	Point	High	A	
11	1-Hexanol	Vial	Low	A	
12	Technická kyselina sírová	Vial	High	A	
13	Kyselina octová	Vial	High	A	
14	Cukr	Point	High	A	
15	Mouka	Vial	High	A	
16	Škrob	Vial	High	A	
17	m-Kresol	Vial	Medium	A	
18	Kyselina fosforečná	Vial	High	A	
19	Rtuť	Point		X	nelze měřit
20	Sarin	Point	High	A	
21	Látka typu V	Point	High	A	
22	Sulfidický yperit	Point	High	A	
23	Aceton	Vial	High	A	
24	Uhličitan vápenatý	Vial	High	A	
25	Síran sodný	Vial	Medium	A	
26	Methylakrylát	Point	High	A	
27	Pentan	Vial	Low	A	
28	Cyklohexan	Vial	High	A	
29	Heptan	Vial	High	A	
30	Ethanol	Point	Medium	A	
31	Látka CN	Point	High	A	
32	Toluen	Vial	High	A	
33	Kyanid draselný	Vial	High	A	
34	Močovina	Vial	Low	A	
35	Chlorid sodný	Vial	High	X	nelze měřit
36	Benzaldehyd	Vial	Low	A	
37	Kyselina benzoová	Vial	Medium	A	

38	2-Chlorbenzalmalononitril (látka CS)	Vial	High	A	
39	Kyselina dusičná	Vial	Medium	A	
40	Hydroxid sodný	Vial		X	nelze měřit
41	Ethylbenzen	Point	High	A	
42	1,3,5-Trimethylbenzen	Vial	High	A	
43	Směs xylenů	Vial	High	A	
44	Červený fosfor	Point	Medium	A	
45	Nátěrová hmota REMAL	Vial	High	AN	částečně-identifikováno
46	Hliník	Point		X	nelze měřit
47	Antracen	Point	High	A	
48	Trichlorethylen	Vial	High	A	
49	Cyklohexen	Point	High	A	
50	Chloroform	Vial	High	A	
51	1,2-Dichlorethylen	Point	High	A	
52	1,2-Dichlorethan	Point	High	A	
53	Benzen	Point	High	A	
54	Tetrachlorethylen	Vial	Medium	A	
55	Chlorbenzen	Vial	High	A	
56	Detergenty	Vial	High	A	
57	Butylacetát	Vial	Medium	A	
58	Ferrykyanid draselný	Vial	High	AX	měřitelné-není v registru
59	Perboritan sodný	Vial	High	A	
60	Tetraboritan sodný	Vial	High	A	
61	Sířičitan sodný	Vial	High	A	
62	Oktanol	Vial	High	A	
63	Kyselina fosforečná	Vial	High	A	
64	Kukuřičný sirup	Vial	High	A	
65	Jedlý stolní olej	Vial	High	A	
66	Směs dusičnanu amonného a močoviny	Vial	High	A	
67	Polystyren	Vial	High	A	
68	Benzylobutylftalát	Vial	High	A	
69	Isobutanol	Vial	Low	A	
70	Kyselina mravenčí	Vial	High	A	

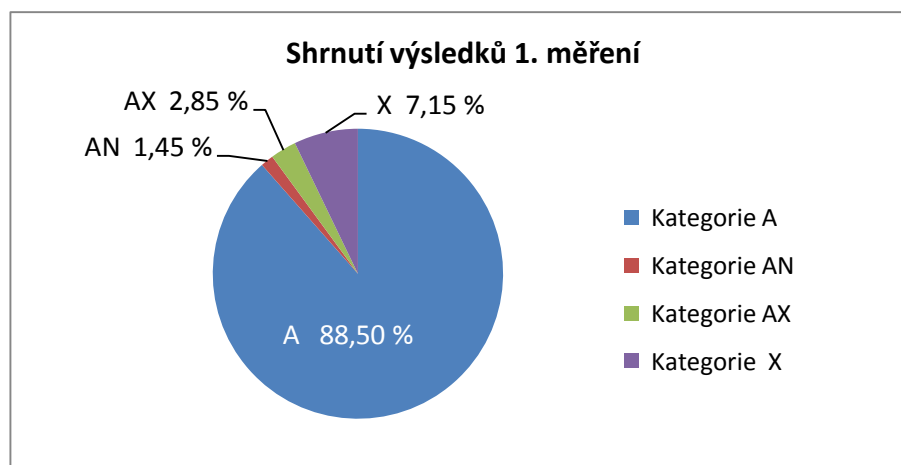
**Legenda grafu 4.1:**

*Kategorie výsledků 1. měření:*

*počet položek:*

<b>A</b> -látka identifikována	62
<b>AN</b> -látka identifikována částečně	1
<b>AX</b> -látka měřitelná – neidentifikována	2
<b>X</b> -látka nelze měřit	5

**Graf 4.1: Dílčí grafické vyhodnocení výsledků 1. měření**



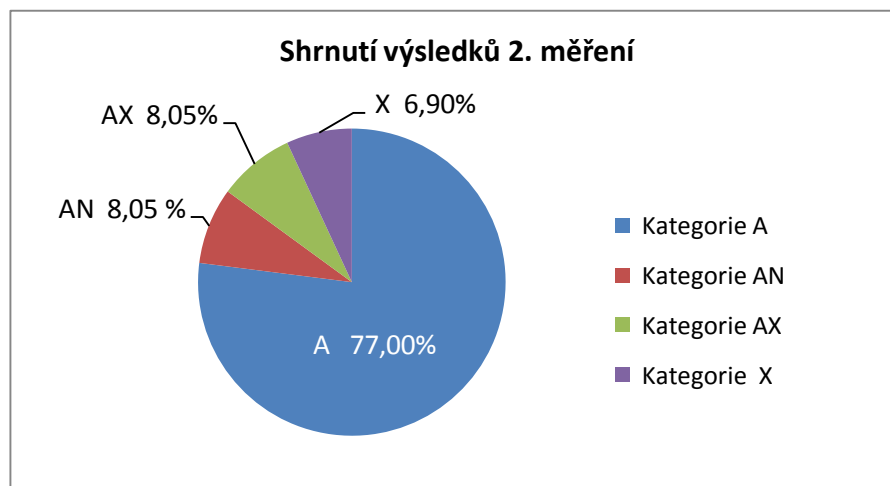
**Tabulka 4.2: Výsledky 2. měření**

Číslo měření	Název měřené látky	Způsob měření	Výkon laseru	Výsledek měření	Poznámka
1	1-Fenyl-3-methyl-5-pyrazolon	Vial	Low	AN	měřitelné-není v databázi
2	1-Heptanol	Point	High	A	
3	1-Undekanol	Point	High	A	
4	2,4-Dimethyl-3-pentanol	Point	High	A	
5	2-Methyl-3-pentanol	Point	High	A	
6	3,3-Dimethyl-2-butanol	Point	High	A	
7	4-Methyl-2-pentanol	Point	High	A	
8	Acetaminofen- Febrisan-roztok	Vial	High	A	
9	Atropin	Vial	High	A	
10	Bromid draselný	Vial		X	nelze měřit
11	Cyklohexanol	Vial	High	A	
12	Červeň methylová	Vial		AX	měřitelné-není v databázi
13	Difenylkarbazid	Vial	Low	A	
14	Difenylthiokarbazon	Vial		AX	měřitelné-není v databázi
15	Dihydrofosforečnan sodný	Vial		AX	měřitelné-není v databázi
16	Dusičnan amonný	Vial	Low	A	
17	Dusičnan draselný	Vial	High	A	
18	Dusičnan olovnatý	Vial	High	A	
19	Dusičnan sodný	Vial	High	A	
20	Dusičnan stříbrný	Vial	Low	A	
21	Dvojchroman draselný – čistý	Vial	Low	A	
22	Dvojchroman amonný	Vial	High	A	
23	Etylamin	Point	High	A	
24	Fenothiazin	Point	High	A	

25	Fluorid amonný	Vial		AN	identifikováno částečně
26	Fluorid sodný	Vial		X	nelze měřit
27	Freon	Vial	High	A	
28	Ftalan draselný	Vial		AX	měřitelné-není v databázi
29	Hydrogenuhličitan sodný	Vial	Med	A	
30	Chlorid barnatý	Vial	High	A	
31	Chlorid rtuťnatý	Vial	High	A	
32	Chlornan vápenatý	Point	High	A	
33	Chroman draselný	Vial	High	A	
34	Isopropylalkohol	Vial	Low	A	
35	Jód nesublímovaný	Vial		X	nelze měřit
36	Jodičnan draselný	Vial		AX	měřitelné-není v databázi
37	Kofein	Vial	High	A	
38	Kyanid sodný	Vial	High	A	
39	Kyselina amidosírová	Vial	Low	A	
40	Kyselina askorbová	Point	High	A	
41	Kyselina chloristá	Vial	Low	A	
42	Kyselina izoftalová	Vial	High	A	
43	Kyselina máselná	Vial	Low	A	
44	Kyselina m-fosforečná	Vial	High	A	
45	Kyselina pikrová	Vial	High	A	
46	Kyselina salicylová	Vial	Low	A	
47	Kyselina sulfamová	Vial	High	A	
48	m – Vanadičnan amonný	Vial	Medium	A	
49	Metanol	Vial		A	
50	Molybdenan amonný	Vial		AX	měřitelné-není v databázi
51	Molybdenan sodný	Vial	Low	A	
52	Nitrobenzen	Vial	Med	A	
53	Nitrosa-R-sůl	Point		X	nelze měřit
54	o - Fenanthrolin	Vial	Med	A	
55	Octan olovnatý	Vial	High	A	
56	Octan sodný tavený	Vial	Low	A	
57	Octan zinečnatý	Vial		AN	identifikováno částečně
58	Oranž methylová -(sodná sůl)	Vial	Med	A	
59	Oxid vápenatý	Vial		AN	identifikováno částečně
60	Oxid železitý	Point		X	nelze měřit
61	Penicilin	Point	High	A	
62	Persíran sodný – čistý	Vial	Low	A	
63	Pyrofosforečnan sodný	Vial	High	A	
64	Rhodanid amonný (čistý)	Vial	Low	A	
65	Roundup	Vial	Med	A	
66	Síran draselný	Vial	High	A	
67	Síran hlinito-draselný	Vial	Low	A	
68	Síran hořečnatý	Vial	Med	A	

69	Síran kobaltnatý	Vial	High	A	
70	Síran mědnatý	Vial		X	nelze měřit
71	Síran sodný bezvodný	Vial	Med	A	
72	Síran zinečnatý	Vial		AN	identifikováno částečně
73	Síran železnatý	Point		AX	měřitelné-není v databázi
74	směs penicilin-ibuprofen	Vial	High	A	
75	směs Síran hořečnatý a Thiomočovina	Vial	High	A	
76	Střelný prach	Point	Low	A	
77	Šťavelan amonný	Vial	Med	A	
78	Šťavelan draselný	Vial	High	A	
79	Tetrahydrofuran	Vial	High	A	
80	Tetrachlorethylen	Point	High	A	
81	Thiomočovina	Vial	High	A	
82	Thiosíran sodný	Vial		AN	identifikováno částečně
83	Toluidin	Point	Low	A	
84	Trinitrotoluen	Vial	High	A	
85	Uhličitan sodno-draselný	Vial		AN	identifikováno částečně
86	Uhličitan strontnatý	Vial	High	A	
87	Xylen	Vial	Med	A	

**Graf 4.2: Dílčí grafické vyhodnocení výsledků 2. měření**



**Legenda grafu 4.2:**

*Kategorie výsledků 2. měření:*

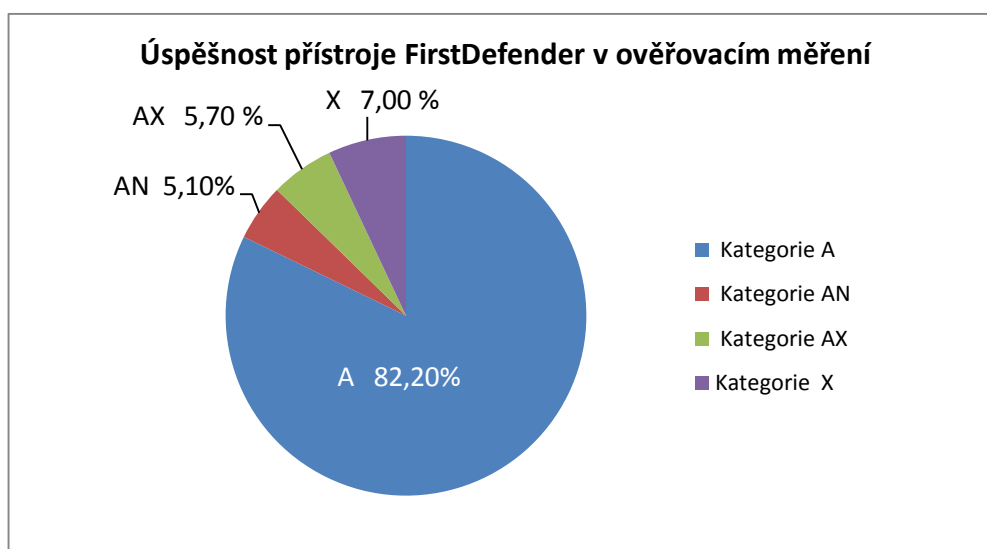
*počet položek:*

<b>A</b> -látka identifikována	67
<b>AN</b> -látka identifikována částečně	7
<b>AX</b> -látka měřitelná – neidentifikována	7
<b>X</b> -látka nelze měřit	6



Závěrečné vyhodnocení ověřovacího měření je vyjádřeno procentuální úspěšností přístroje při identifikaci všech 157 vybraných látek (viz graf 4.3) zařazených do stanovených kategorií.

**Graf 4.3: Závěrečné vyhodnocení všech měření**



**Legenda grafu 4.3:**

<i>Kategorie pro závěrečné hodnocení:</i>	<i>počet položek:</i>	<i>úspěšnost:</i>
<b>A</b> -látka identifikována	129	<b>82,2 %</b>
<b>AN</b> -látka identifikována částečně	8	<b>5,1 %</b>
<b>AX</b> -látka měřitelná – neidentifikována	9	<b>5,7 %</b>
<b>X</b> -látka nelze měřit	11	<b>7,0 %</b>

Nedílnou součástí výsledků jsou zpracované *Metodické postupy k přenosnému spektrometru First Defender*. Pro svoji obsáhlost byly zapracovány do přílohové části práce. (viz příloha 1)

Příklady výsledků - protokolů z měření a jejich zařazení do stanovených kategorií byly umístěny do přílohové části práce. (viz příloha 2)

## 5 DISKUZE

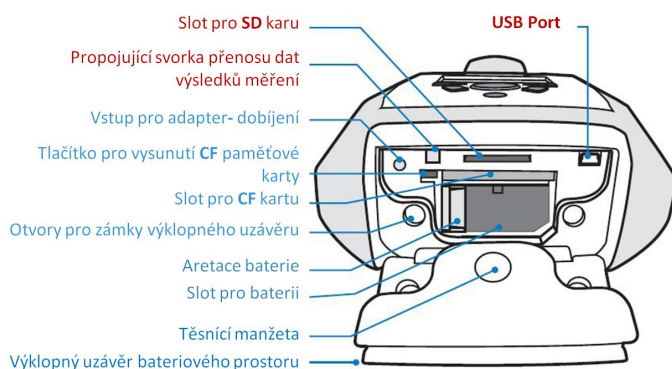
Po přečtení úvodních bezpečnostních upozornění ve Stručném návodu k obsluze přenosného Ramanova spektrometru First Defender mi vyvstala řada otázek, na které jsem následně hledal odpovědi. Tyto otázky byly různého charakteru a odpovědi na ně více či méně důležité. Avšak pro zpracování metodických postupů a závěrečné vyhodnocení se ukázaly jako podstatné. Vzhledem k celkem rozsáhlým zkušenostem získaným nejen ověřovacími měřeními byly zjištěny nedostatky plynoucí převážně z neúplnosti návodu.

Takový stručný popis může sice být určitou ochranou přístroje před zvědavými uživateli, není však pravděpodobné, že by se dostal do nepovolaných rukou. Spíše je tak ztížena manipulace s přístrojem člověku k tomu určenému a proškolenému. Tím mám na mysli např. záměrné neuvedení existujících komponent či vstupů pro připojení přístroje. Je pravda, že s takto jednoduše ovladatelným přístrojem může prakticky měřit každá zaškolená osoba. I ta by ale měla vědět, co k čemu je na přístroji určeno, co používat může a co nesmí.

**Nedostatek:** Popisky obrázků přístroje pouze v anglickém jazyce a absence popisu některých částí.

**Řešení:** Popisky obrázků přístroje v českém jazyce s následným popisem včetně možného rozsahu použití těchto částí. Prvky popsané v obrázku 13 červeně se nesmí při běžném provozu a ani jindy uživatelem používat.

Obrázek 13: *Bateriový prostor*



## Chybná interpretace vyhodnocení směsi

Dalším nedostatkem je chybná interpretace vyhodnocení identifikované směsi různých látek.

### Nedostatek:

<p>Session004 : Scan008 (review)</p> <table border="1"><tr><td>Mixture</td><td>97%</td></tr><tr><td>2-Propanol</td><td>59%</td></tr><tr><td>Methanol</td><td>38%</td></tr></table> <p>The measured data can not be adequately described by a single library item, but a mixture of the above items accounts for 97% of the measured Raman data. Values shown are the amount of Raman data that can be described by each item.</p> <p>ARM 12/19/05 5:59PM</p>	Mixture	97%	2-Propanol	59%	Methanol	38%	<h3>Směs</h3> <p>V tomto případě nelze nalézt pouze jednu odpovídající položku z knihovny. Výsledku snímání odpovídá směs jednotlivých položek z knihovny. <i>Procenta značí podíl jednotlivých látek ve směsi. Na uvedeném příkladě je na základě porovnání s daty uvedenými v knihovně směs složena z 59% 2-propanolu a z 38 % methanolu. Některé údaje nebylo možné s položkami v knihovně porovnat, proto součet nedává 100%. Identifikace směsí je poměrně náročná a ne vždy přesná.</i></p> <p><i>Pozor, procenta neudávají koncentraci v %, ale podíl z celku.</i></p>
Mixture	97%						
2-Propanol	59%						
Methanol	38%						

Zdroj: *Stručný návod k obsluze* <sup>(11)</sup>

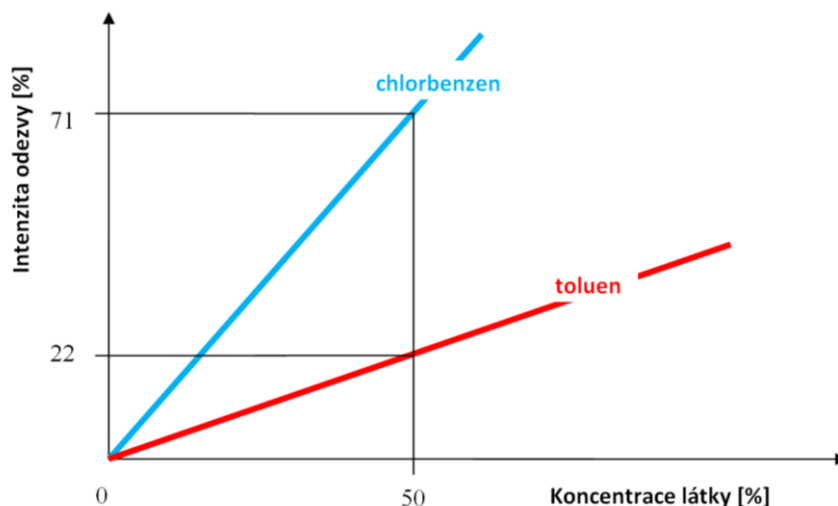
**Řešení:** V případě, kdy přístroj identifikuje látku a pozitivní výsledek se zobrazí na modrém podkladu s nápisem Mixture, jedná se o směs dvou nebo více rozpoznávaných látek. Procenta zobrazená u jednotlivých položek směsi jsou poměrovým vyjádřením intenzity snímané odezvy.

**Důkaz:** Byl připraven zkušební vzorek směsi 1:1 čistého chlorbenzenu a toluenu. Měřeními byly ale zjištěny výsledky značně rozdílné. Směs byla identifikována správně. Avšak údaje u jednotlivých látek značně rozdílné. Chlorbenzen vykazoval 71 % a toluen 21 %. Téměř stejné výsledky potvrdilo i opakované měření.

Ukázalo se, že procentuální údaj u každé látky ve směsi není koncentrace a ani podíl zastoupení látky ve směsi. Jedná se totiž o poměr intenzity snímané odezvy jednotlivých látek ve směsi. Každá měřená látka má totiž rozdílné vlastnosti pro pohlcování záření. Obecně platí lineární závislost intenzity dané linie Ramanova spektra

na koncentraci příslušné složky. Každá látka má přitom různou intenzitu Ramanova spektra a tedy i různý koeficient lineární závislosti intenzity na koncentraci. (viz obr. 14)

Obrázek 14: Závislost výsledku měření na koncentraci a intenzitě Ramanova spektra látky



#### *Jednoznačnost identifikace*

Pro jednoznačnou identifikaci látky nestačí jen pozitivní výsledek měření. Zde odkazují na skutečnost, ačkoli se jedná jen o výjimky, že i jednoznačná identifikace látky s výsledkem na zeleném podkladu nemusí být vždy pravdivá.

Je nutné i po úspěšné identifikaci tento výsledek konzultovat s databází vlastností látek, kterou je přístroj vybaven. Především se zaměřit na vizuální vlastnosti (barva, konzistence atd.) a další vlastnosti (např. zápach, těkavost apod.). Jedná se o jednu z hlavních zásad chemického průzkumu a terénních analýz obecně.

**Řešení:** Zařadit tuto skutečnost do základních pravidel pro identifikaci látek.

### *Časové parametry měření*

Po zkušenostech z měření je na místě zmínit významný poznatek. Jde o efektivní využití času měření. Z praxe vyplynulo, že výsledek z měření překračující časy dvaceti minut při plném výkonu paprsku (High) již neposkytuje adekvátní odpověď přístroje. To může být způsobeno dvěma jevy. Buď látka neposkytuje interpretabilní Ramanovo spektrum, nebo vykazuje tak silnou fluorescenci (tj. záření o vlnové délce záření odlišné od budícího záření), že odezva fluorescence překrývá Ramanovo spektrum. Ve všech případech byl výsledek značně nejistý a nebo látka nebyla měřitelná.

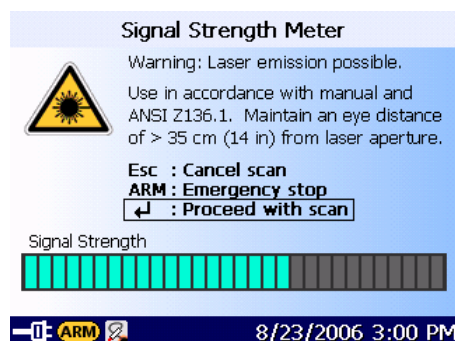
**Řešení:** Doporučená maximální doba pro efektivní identifikaci je ohraničena intervalem dvacet minut. Pokud se do třiceti sekund od spuštění měření při plném výkonu paprsku (High) nezobrazí na displeji časový údaj nižší než dvacet minut, měření se přeruší a látka se označí jako tímto způsobem neměřitelná.

### *Používání indikátoru intenzity signálu*

Pro přímé měření vzorků je klíčem k úspěchu nejen správný směr paprsku, ale i správná vzdálenost měřicí optiky od vzorku, neboli dodržení ideální ohniskové vzdálenosti. To platí zejména pro pevné látky, u nichž se měření odehrává na povrchu vzorku. Toto je v návodu stručně popsáno.

**Nedostatek:** Chybějící informace o dosti cenné funkci přístroje, při jejímž zapnutí je obsluha informována o intenzitě snímaného signálu, respektive o správnosti nastavení geometrie měření (viz obr. 15). Tato funkce se spouští ještě před samotným měřením. Teprve při ideální pozici přístroje vůči vzorku si může uživatel měření sám spustit. Jde o jakési očichávání vzorku přístrojem, ze kterého zkušenější obsluha již pozná správnost nastavení geometrie měření.

Obrázek 15: Spuštěný signalizátor odezvy



**Řešení:** Uvést v metodických postupech obsluhy přístroje.

#### *Používání časového zpoždění začátku měření*

V roce 2009 byly přenosné Ramanovy spektrometry softwarově dovybaveny. Kromě zvýšení počtu položek v knihovně spekter byla do přístroje nainstalována nová funkce a z tohoto důvodu nemohla být v návodu popsána.

Jednoduše řečeno jde o možnost nastavit časovou prodlevu pro spuštění měření. Jedná se o jakousi samospoušť umožňující obsluze přístroje se od místa měření vzdálit či uchýlit do bezpečí. *Zejména při měření výbušnin a ostatních látek s podezřením na možnou spontánní reakci.*

**Řešení:** Uvést v metodických postupech obsluhy přístroje.

#### *Používání přístroje ve výbušném prostředí*

Přenosný Ramanův spektrometr umí rozpoznat mnoho pevných a kapalných chemických látek, včetně drog, bojových látek a výbušnin. Přístrojem však nelze analyzovat plyny. „Stručný návod“ už neposkytuje informaci o tom, že *s přístrojem se ve výbušném prostředí měřit nesmí*. Přístroj je sice uzpůsoben do výbušného prostředí a svojí konstrukcí je bezpečný. Možnost iniciace nežádoucí reakce spočívá však v možném ohřevu či vzplanutí měřeného vzorku způsobené laserovým paprskem.

Pokud by bylo známo a nebo by okolnosti napovídaly tomu, že se místo měření nachází ve *výbušném prostředí*, je nezbytné místo měření přemístit do bezpečného prostředí (přemístění neznámé látky, odběr vzorku apod.).

V krajních situacích, kdy změna místa měření je nereálná a identifikace látky je nezbytná, musí měření přenosného spektrometru vždy předcházet v daném místě měření detektorem hořlavých plynů a par hořlavých kapalin (explozimetrem), či jiným přístrojem na zjištění přítomnosti výbušné směsi látek se vzduchem a její koncentrace.

Po vyhodnocení výsledků a zvážení ostatních aspektů je nutno učinit rozhodnutí pro identifikaci látky přenosným spektrometrem.

***S přenosným Ramanovým spektrometrem Ahura First Defender je zakázáno měření ve výbušném prostředí.***

**Řešení:** Uvést v metodických postupech obsluhy přístroje.

#### *Měření látek s nebezpečím exploze*

Při identifikace neznámé látky Ramanovým spektrometrem existuje určité riziko, že se vzorek látky při dopadu měřicího paprsku bude zahřívat a vzplane. Toto obecně platí např. pro tmavě zbarvené látky, černé prášky, hlavičky zápalek, černé plasty, latexové barvy, lepenky apod. a ve „stručném návodu“ se měření takových látek zakazuje. V rámci ověřovacích měření bylo provedeno několik experimentů se vzorky těchto vlastností a část z nich byla úspěšně identifikována.

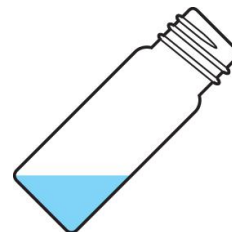
Existuje však i další možnost, a to že paprsek může iniciovat spontánní reakci (explozi) měřené látky, aniž by tato látka splňovala výše uvedené vlastnosti. Původ rizika se nenachází vždy v barvě látky, ale v neznámé látce a chybějících informací o jejích vlastnostech. Pro měření látek s nebezpečím nežádoucí reakce byly na základě nasbíraných zkušeností zpracovány zásady a postup eliminující možná rizika (např. poškození zdraví, přístroje apod.)

#### Zásady a postup:

- nikdy neměřit větší množství látky (přímé měření přes obal, látka je rozptýlena po okolí apod.)
- vždy provést odběr vzorku v nezbytném množství
- měření provést vždy na bezpečném místě (v dostatečné vzdálenosti od ostatních látek, zúčastněných osob atd.)
- vždy zvolit nejnižší energii laseru, tj. v nabídce **Laser Power** volit *Low!*

Pro měření látek s podezřením na možnou spontánní reakci (explozi) platí navíc tyto zásady:

- vialku se vzorkem vložit do přístroje otevřenou
- přístroj krýt vhodným odolným materiálem (viz obr. 16)
- podepřít víko vialkového prostoru (viz obr. 16)
- vždy použít funkci **Scan Delay!**
- po spuštění měření ustoupit od přístroje a z prostoru ve směru možné expanze vzorku.



Obrázek 16: Krytí přístroje a aretace víka vialkového prostoru



**Řešení:** Uvést v metodických postupech obsluhy přístroje.

V diskuzi jsem zmínil pouze zjištění, o kterých si myslím, že k poznatkům mé převážně ověřovací činnosti patří. Ostatní zjištěné nepřesnosti byly opraveny a zapracovány do „Metodických postupů“. (viz příloha 1).



## 6 ZÁVĚR

Pan Ing. Tomáš Čapoun, CSc. a pan kpt. Ing. Jiří Matějka publikovali v roce 2007 v únorovém vydání odborného časopisu požární ochrany 112 článek popisující zmiňovaný přístroj a mimo jiné v závěru uvedli, že:

*„Přístroj má pro svou jednoduchost a univerzálnost všechny předpoklady pro rozšíření do jednotek HZS ČR, kde by znamenal významný přínos pro plnění úkolů chemického průzkumu a terénní analýzy.“* (strana 25)

Jistě v té době dobře věděli, že se jedná o přístroj, který způsobí převratné změny v kvalitě provádění terénních analýz neznámých látek. Vyhotovení této práce nebylo nikterak snadné pro omezené množství dostupných informací. Musím však zmínit, že vynaložené úsilí přineslo jisté a cenné závěry. Vybavenost výjezdových skupin chemických laboratoří HZS ČR a výjezdových skupin chemického průzkumu HZS krajů přenosným spektrometrem First Defender se stala realitou a o ověření jeho přínosu pojednává právě tato práce.

Na základě vlastního poznání musím konstatovat, že svými schopnostmi přístroj mnohonásobně převyšuje dosavadní možnosti při terénních analýzách neznámých látek. V rámci ověřování úspěšnosti přístroje při identifikaci látek bylo provedeno cca 500 měření. Ze závěrečného vyhodnocení a grafického zpracování výsledků měření je patrné, že s 82,2 % jednoznačné úspěšnosti a s 5,1 % částečné úspěšnosti přístroje First Defender při identifikaci všech 157 látek je širší aplikačních možností přístroje značná.

Srovnatelně důležitý parametr se správností identifikace je časová náročnost samotné analýzy látky. Pokud zmíním fakt, že spolehlivou identifikaci zcela neznámé kapalné nebo pevné látky v terénních podmínkách během několika minut si ještě před 3 roky nikdo v ČR neuměl představit, musím konstatovat, že došlo k převratnému posunu. Použití přístroje First Defender mnohonásobně zkracuje dobu potřebnou pro úspěšnou identifikaci neznámé látky, a to i v případě, že měření bude vyžadovat maximální

doporučenou dobu 20 minut. Tento způsob identifikace se význačnou měrou odráží v celkové efektivnosti chemického průzkumu.

Pokud mají složky HZS ČR plnit svá poslání na nejvyšší úrovni, je právě jejich vybavenost zmiňovaným přístrojem jedním ze správných řešení. Shrnutí a zhodnocení výsledků potvrzuje hypotézu této práce. Ano, používání přenosného Ramanova spektrometru jednotkami HZS ČR je velkým přínosem pro identifikaci neznámých látek na místě zásahu.

Aplikační možnosti přístroje jsou vskutku nadstandardní, avšak jejich úplné a bezpečné využití je do značné míry podmíněno znalostmi obsluhy, pro kterou jsou určeny uceleně zpracované metodické postupy uvedené v přílohové části (viz příloha 1). Jejich základ, v podobě stručného návodu byl rozšířen o mnoho cenných zkušeností a poznatků z ověřovacího měření. Nepřesná tvrzení byla opravena a upřesněna. Tyto změny umožňují kvalitnější obsluhu přístroje a v návaznosti s tím se rozšířil okruh neznámých látek, které je možno přístrojem bezpečně identifikovat.

Rychlost vývoje v oblasti podobných technologií se stále příznivějšími pořizovacími náklady mohou napovídat i tomu, že možnost vybavení i základních výjezdových jednotek HZS ČR přístrojem se stane reálnou. Právě zde může být tato práce instruktážním podkladem pro výuku a školení obsluhy přístroje.

**Charakterizace neznámé látky**

**Chemický průzkum**

**Identifikace neznámé látky**

**Ověřovací měření**

**Rayleighův rozptyl**

**Ramanův rozptyl**

**Spektrometr First Defender**

#### POUŽITÉ ZKRATKY

HZS ČR – Hasičský záchranný sbor České republiky

Jednotka PO – Jednotka požární ochrany

- (1) MV-generální ředitelství HZS ČR.: *Řád chemické služby Hasičského záchranného sboru ČR*. 1. vyd. Praha: Tiskárna Ministerstva vnitra, p. o., 2007.  
ISBN 80-86640-70-1
- (2) ČAPOUN, T., MATĚJKA, J.: *Ramanův spektrometr*. Časopis 112, číslo 2, ročník 2007. ISSN 1213-7057
- (3) MATĚJKA, P.: *Ramanova spektrometrie*. [online] 2008, [cit. 2010-02-05].  
Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- (4) *Ramanův jev* [online]. 2010, [cit. 2010-03-20].  
Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Raman%C5%AFv\\_jev](http://cs.wikipedia.org/wiki/Raman%C5%AFv_jev)
- (5) MALÍŠEK, V.: *Rozptyl světla - nejvšednější jev v přírodě, nebo div moderní optiky?* [online] Dostupné z: [http://www.optics.cz/history/1-2007/pdf/62\\_rozptyl.pdf](http://www.optics.cz/history/1-2007/pdf/62_rozptyl.pdf)
- (6) *Foton* [online]. 2010, [cit. 2009-03-20]. Dostupné z:  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Foton>
- (7) LÁTAL, J. a kol.: *Úvod do distribuovaných optovláknových systémů založených na Ramanově jevu pro měření teploty*. [online] 2010,[cit. 2010-10-03]. Dostupné z:  
<http://access.feld.cvut.cz/view.php?cisloclanku=2010030001>
- (8) LONG, D. A.: *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, 2002, 650 p., ISBN 978-0-471-49028-9
- (9) BALL, D. W.: *Theory of Raman Spectroscopy*. [online] 2001 [cit. 2009-10-24].  
Dostupné z:  
<http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/list.cda?catId=2606&type=Link&sort=a&chId=6>

- (10) OTO, M. A. et al.: *Distributed temperature sensor system based on Raman scattering using correlation-codes*. [online] 2007, [cit. 2009-10-20]. Dostupné z: [http://www.apsensing.com/download/el\\_lett\\_vol43n16\\_sensor.pdf](http://www.apsensing.com/download/el_lett_vol43n16_sensor.pdf)
- (11) *Stručný návod k obsluze přenosného Ramanova spektrometru First Defender*. RMI, Lázně Bohdaneč.

*Příloha 1:*

**Metodické postupy k přenosnému spektrometru First Defender**

*Příloha 2:*

**Ukázky výsledků - protokolů z měření a jejich zařazení do stanovených kategorií**

*Příloha 1:*

**Metodické postupy k přenosnému spektrometru First Defender**

**Obsah:**

<b>ÚVOD</b> .....	4
<b>1 URČENÍ A PRINCIP PŘÍSTROJE</b> .....	5
<b>2 TECHNICKÁ DATA PŘÍSTROJE</b> .....	6
<b>3 PŘÍSLUŠENSTVÍ PŘÍSTROJE</b> .....	7
3.1 Doporučené pomůcky .....	8
<b>4 POPIS ČÁSTÍ PŘÍSTROJE A OVLÁDACÍCH PRVKŮ</b> .....	8
4.1 Základní instrukce .....	11
4.2 Bateriový prostor .....	12
4.3 Prvky určené pro běžné použití .....	12
4.4 Prvky vyloučené z běžného použití.....	13
<b>5 BEZPEČNOSTNÍ OPATŘENÍ</b> .....	14
<b>6 ZÁKLADNÍ OVLÁDÁNÍ PŘÍSTROJE</b> .....	15
6.1 Zapnutí přístroje .....	15
6.2 Vypnutí přístroje .....	16
<b>7 PŘÍPRAVA A ZPŮSOB MĚŘENÍ VZORKU</b> .....	17
7.1 Příprava a způsob měření vzorku ve vialce.....	17
7.1.1 <i>Vzorky kalů a kapaliny</i> .....	17
7.1.2 <i>Pevné vzorky</i> .....	18
7.1.3 <i>Sypké vzorky</i> .....	18
7.1.4 <i>Vzorky s nejistou reakcí</i> .....	18
7.2 Příprava a způsob měření vzorku přímým měřením.....	19
7.2.1 <i>Vzorky v tenkostěnné nádobě</i> .....	21
7.2.2 <i>Vzorky v silnostěnné nádobě</i> .....	21
7.2.3 <i>Rozlité kapaliny</i> .....	21
7.2.4 <i>Tenký film kapaliny nebo kapky</i> .....	22
7.2.5 <i>Sypké vzorky</i> .....	22

7.2.6	<i>Pevné vzorky</i> .....	23
7.2.7	<i>Pastovité látky na povrchu</i> .....	23
<b>8</b>	<b>PŘÍPRAVA A NASTAVENÍ PŘÍSTROJE</b> .....	<b>24</b>
8.1	Nastavení názvu složky měření .....	24
8.2	Nastavení parametrů měření – Mode .....	25
8.3	Nastavení parametrů měření – Energie laseru .....	25
8.4	Nastavení parametrů měření – Signal meter .....	26
8.5	Nastavení parametrů měření – Scan Delay .....	26
8.6	Nastavení data a času v přístroji .....	27
<b>9</b>	<b>MĚŘENÍ</b> .....	<b>28</b>
9.1	Úkony před měřením .....	28
9.2	Vlastní měření .....	28
9.3	Obecné zásady pro měření .....	29
9.3.1	<i>Zásady pro měření látek s možností nežádoucí reakce</i> .....	30
9.3.2	<i>Výbušné prostředí</i> .....	31
9.3.3	<i>Zásady pro časové parametry měření</i> .....	31
9.3.4	<i>Zásady pro identifikaci látky</i> .....	32
<b>10</b>	<b>INTERPRETACE VÝSLEDKŮ</b> .....	<b>33</b>
10.1	Jeden název na zelené ploše .....	33
10.2	Několik názvů na zelené ploše .....	33
10.3	„Mixture“ a několik látek na modré ploše .....	33
10.4	„No match found“ .....	34
<b>11</b>	<b>EDITACE NAMĚŘENÝCH DAT</b> .....	<b>35</b>
11.1	Editace složek .....	35
11.2	Editace výsledků .....	35
11.3	Přenos výsledků snímání .....	36
<b>12</b>	<b>KNIHOVNA</b> .....	<b>38</b>
12.1	Nastavení kategorií .....	38
12.2	Přidání položky do knihovny .....	39
12.3	Postup měření a přidání položky do knihovny .....	39



12.4	Postup vymazání položky z knihovny.....	40
12.5	Export položek knihovny .....	41
<b>13</b>	<b>OSTATNÍ NASTAVENÍ PŘÍSTROJE .....</b>	<b>42</b>
13.1	System.....	42
13.1.1	<i>Support – Podpora .....</i>	42
13.1.2	<i>Restart Systém – Restartování přístroje .....</i>	42
13.2	Settings – Nastavení .....	42
13.2.1	<i>Date/Time – Datum/ čas .....</i>	42
13.2.2	<i>Language - Jazyk .....</i>	42
13.2.3	<i>Scan Delay - Časová prodleva pro zpuštění měření.....</i>	42
13.3	Utilities – Užitečné.....	42
13.3.1	<i>Clear Sessions – Vymazání složek .....</i>	42
13.3.2	<i>Format CF – Zformátování CF karty .....</i>	42
<b>14</b>	<b>POMOC A ÚDRŽBA.....</b>	<b>43</b>
14.1	Získávání pomoci a zpětná podpora.....	43
14.2	Instrukce pro exportování Reachback souboru .....	43
14.3	Běžná údržba přístroje.....	43
14.3.1	<i>Čištění přístroje.....</i>	43
14.3.2	<i>Nabíjení baterie.....</i>	44
14.4	Kontrola správné funkce přístroje .....	44
14.4.1	<i>Kontrola spuštění přístroje.....</i>	44
14.4.2	<i>Kontrola baterie .....</i>	44
14.4.3	<i>Identifikace kontrolních látek.....</i>	44
	Seznam použitých zdrojů.....	45

## ÚVOD

Tyto metodické postupy jsou souhrnným informačním zdrojem popisujícím postupy, zásady a doporučení, jejichž dodržování je nezbytné pro účelnou a bezpečnou manipulaci s přenosným spektrometrem First Defender.

Publikace je určena převážně čtenářům z řad uživatelů přístroje, zejména příslušníkům HZS ČR, u kterých jsou znalosti a dovednosti při použití Ramanova spektrometru vyžadovány.

Metodické postupy svým obsahem a rozsahem umožňují méně zkušené či méně znalé obsluhy seznámit se s přístrojem a postupně dospět ke znalostem a dovednostem potřebných pro jeho efektivní použití. Zkušenější obsluha zde může nalézt odpovědi na otázky vyplývající při použití přístroje. Určitě pak uvítá podrobný popis poznatků, které ve stručném návodu přikládanému k přístroji popsány nebyly. Metodické postupy byly zpracovány na základě odborných znalostí a zkušeností.

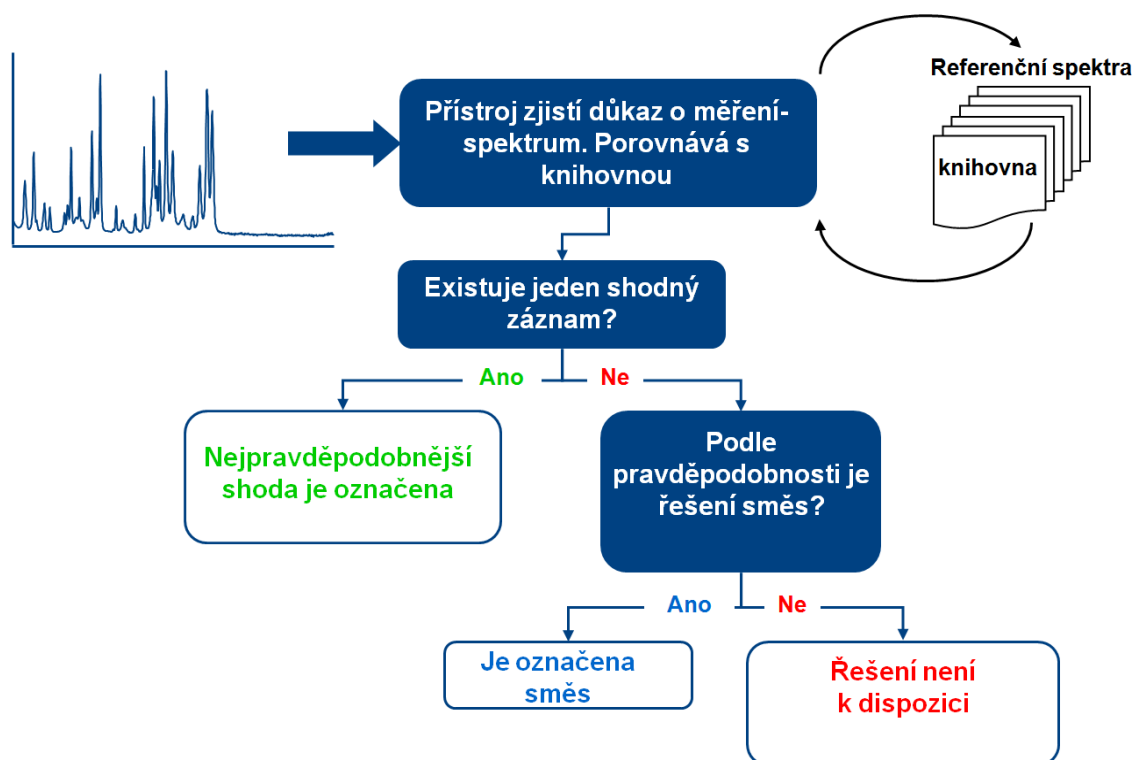
Prostudování a osvojení takto koncipovaných metodických postupů jsou základem pro efektivní využití širokých aplikačních možností a výjimečných analytických schopností přístroje, zejména při identifikaci neznámých látek u zásahu.

## 1 URČENÍ A PRINCIP PŘÍSTROJE

Přenosný Ramanův spektrometr First Defender je určen k identifikaci neznámých pevných látek, kapalin, prášků, gelů a pastovitých hmot. Přístroj je konstruován jako bezúdržbový s velmi jednoduchou obsluhou a velkou robustností. Primárně je určen pro použití v terénních podmínkách při zásazích s výskytem nebezpečných látek a pro jejich velmi rychlou identifikaci. Přenosný spektrometr je možné použít také jako standardní laboratorní přístroj.

Přístroj je založen na Ramanově spektrometrii, při které je vzorek ozařován monochromatickým laserovým paprskem a rozptýlené záření je detekováno na základě vlnových délek. Ramanovo spektrum představuje závislost intenzity rozptýleného záření na rozdílu energie mezi laserovým paprskem a rozptýleným zářením. Změřená Ramanova spektra neznámých vzorků jsou srovnávána s referenčními spektry (obr. 1) uloženými v knihovnách přístroje a na základě výběru nejpodobnějšího spektra je provedena identifikace.

Obrázek 1: Systém zpracování spektra



## 2 TECHNICKÁ DATA

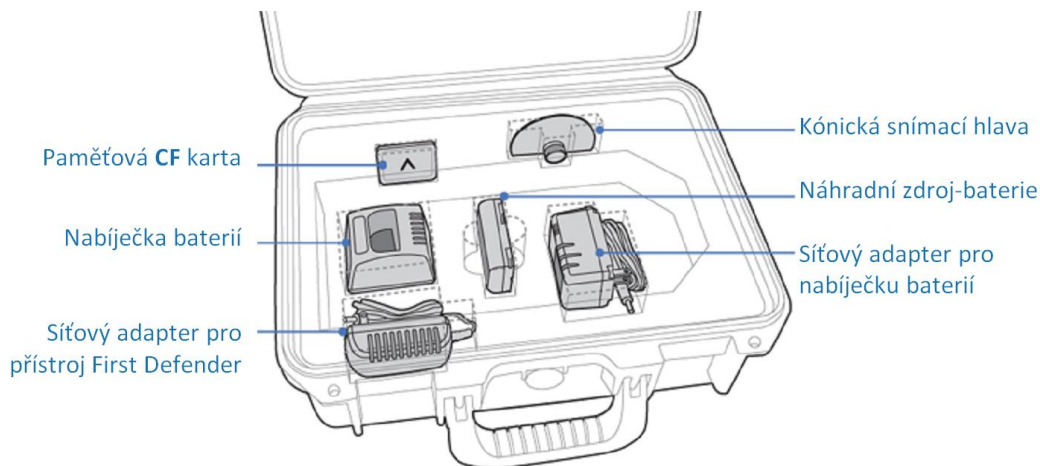
<b>Výrobce</b>	Ahura Corp., Wilmington, USA
<b>Typ</b>	First Defender
<b>Typ měřených dat</b>	- název identifikované látky  - Ramanovo spektrum změřené a referenční
<b>Spektrální rozsah monochromátoru</b>	781 – 1014 nm
<b>Rozsah Ramanova spektra</b>	250 – 2875 cm <sup>-1</sup>
<b>Spektrální rozlišení</b>	7 – 10,5 cm <sup>-1</sup>
<b>Excitační vlnová délka laseru</b>	785 nm ± 0,5 nm
<b>Laserový výstup</b>	volitelný 50, 150 a 300 mW
<b>Detektor</b>	Silicon CCD 2048 Pixelů
<b>Měření ve vialkách</b>	Držák vialek 4 ml ve vialkovém prostoru
<b>Přímé měření</b>	Bodové, vzdálenost vzorku 18 mm
<b>Počítač</b>	vestavěný
<b>Kalibrace</b>	automatická kontrola při spuštění
<b>Algoritmus</b>	chemometrický patentovaný
<b>Integrační čas</b>	250 ms – 10 s, automaticky nastavovaný
<b>Knihovny</b>	nebezpečné látky na seznamu ITF, EPA, NIOSH, BOL, výbušniny, drogy, „bílé prášky“, průmyslové chemikálie, farmaceutika, komerční přípravky, pesticidy, plastické hmoty a uživatelská knihovna
<b>Software</b>	patentovaný, ale data mohou být exportována do programu GRAMS™
<b>Teplota měření</b>	-20 ÷ +40 °C
<b>Napájení</b>	- baterie 7,4 V, nabíjecí, životnost 5 hodin - ze sítě 230 V pomocí adaptéru 9 V, 1,5 A
<b>Hmotnost</b>	1,8 kg
<b>Rozměry</b>	30 x 15 x 7,6 cm



### 3 PŘÍSLUŠENSTVÍ

Součástí přístroje je přepravní box (kufřík), ve kterém je uloženo kromě přístroje i jeho příslušenství. (obr. 2)

Obrázek 2: Příslušenství



Přenosný Ramanův spektrometr pro identifikaci látek je možno vybavit volitelným příslušenstvím - optickou sondou spojenou s vlastním přístrojem 1 m dlouhým optickým kabelem. Sonda má robustní konstrukci a lze ji snadno nasadit, sejmout a dekontaminovat. Po připojení k vlastnímu přístroji není vyžadována žádná změna nastavení.

Sonda je vhodná především pro:

- přesná měření v obtížně dosažitelných místech
- přesné snímání heterogenních směsí
- identifikaci látek v nádobách, sudech a kontejnerech na odpad.

Sondu lze snadno připojit k laserové hlavě přístroje, přičemž je zajištěna stejná přesnost a reprodukovatelnost měření jako ve standardních módech měření. Sonda je vhodná pro měření v obtížně dosažitelných místech nebo pro bezpečné měření explozivních látek. Sonda pracuje v režimu point-and-shoot a využívá mikro-optiky, filtry a speciálně povrchově upravený kryt. Vyznačuje se dlouhodobou stabilitou měření.

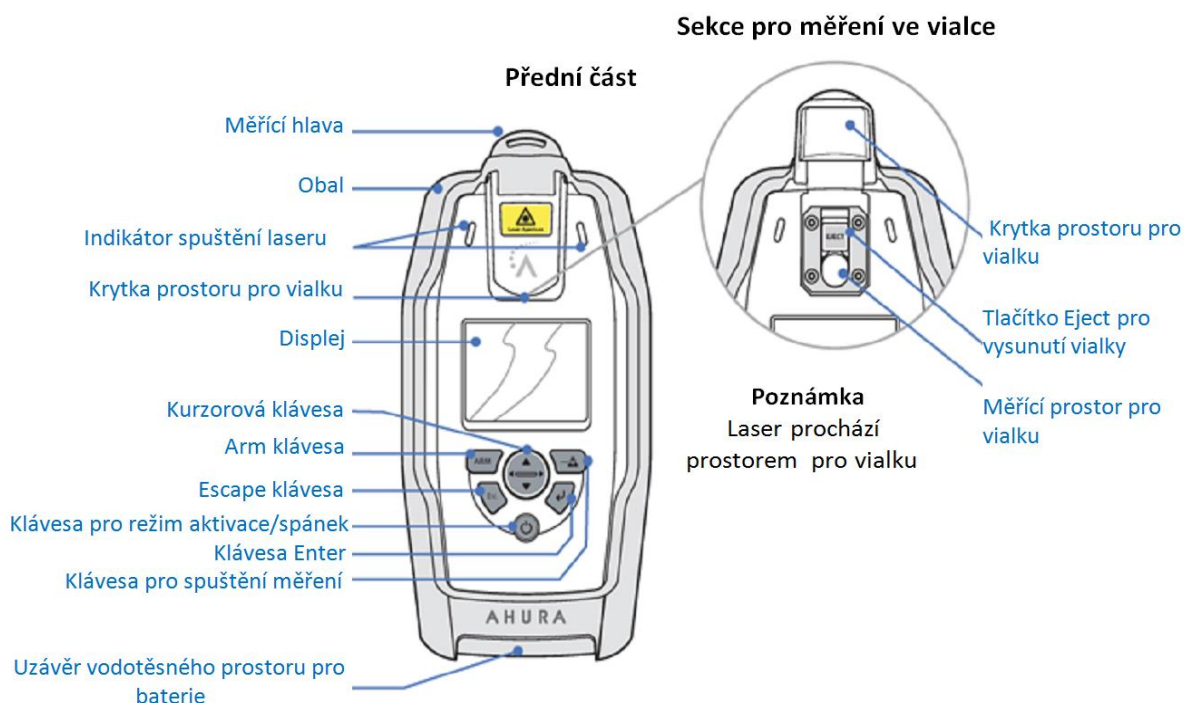
### 3.1 Doporučené pomůcky

K realizaci všech možných technik měření (viz kapitola 7 Příprava a způsob měření vzorku) se doporučuje soupravu přenosného Ramanova spektrometru samostatně doplnit o následující pomůcky a materiál: filtrační papír, Pasteurovy pipety, nasávací balónky, injekční stříkačky a jehly, filtry jednorázové stříkačkové, hadičky, vialky, malé nálevky a násypky, malé kádinky, Petriho misky, kopist nerez se lžičkou, achátová miska s tloučkem, vatové tyčinky, špachtli, nůž apod.

## 4 POPIS ČÁSTÍ PŘÍSTROJE A OVLÁDACÍCH PRVKŮ

V horní stěně přístroje (měřící hlava) je umístěn laserový průzor a drážka pro nasazení kónické snímací hlavy. Na přední stěně přístroje je otevíratelný vialkový prostor, dvě obdélníková světla indikující ozařování vzorku laserem, display a 6 tlačítek. (obr. 3)

Obrázek 3: Popis jednotlivých částí přístroje – pohled shora



**Kurzorová klávesa:** Umožní zadání aktivačního kódu pro měření.

Šipka nahoru, Šipka dolů umožní vertikální pohyb v nabídce menu.

Šipka vpravo, Šipka vlevo umožní výběr mezi hodnotami a parametry v nabídce menu.

**ARM klávesa:** Zobrazí výzvu pro zadání hesla.

Umožní okamžité přerušení měření a zároveň uzamčení přístroje.

Pro okamžité uzamčení přístroje.

**Esc. klávesa:** V jednotlivých funkcích pro návrat zpět o 1 krok.

Při podržení tlačítka se ukončí všechna menu a zobrazí se hlavní menu.

**ϕ klávesa aktivace/spánek:** Přepínání do klidového režimu (spánku) a zapínání přístroje (aktivace).

**Klávesa ↵Enter:** Potvrzení volby v menu a potvrzení uložení zvoleného parametru.

**–Δ klávesa pro spuštění měření:** Spuštění měření.

Spuštění funkce - Signal meter.

Rychlý návrat z nabídek menu k měření.

**Obal přístroje** chrání přístroj před vnějším mechanickým poškozením.

**Indikátor spuštění laseru** je signalizace laserového paprsku v činnosti.

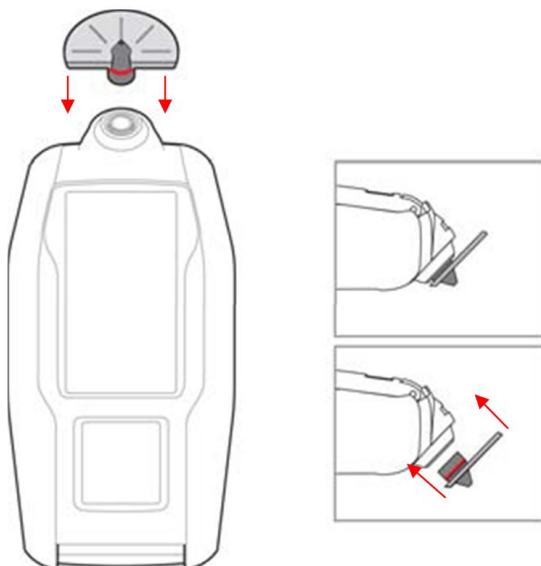
**Krytka prostoru pro vialku** je ochranné a bezpečnostní zakrytí vnitřního měřicího prostoru přístroje.

**Displej** je místem zobrazování veškerých údajů.

**Tlačítko Eject** má funkci pro snadné vyjmutí vialky z měřicího prostoru a zároveň se jím přepíná clona paprsku pro přímé a vnitřní snímání.

**Měřicí hlava** je přední zakončení přístroje s optikou a zároveň místo pro nasazení kónické hlavy. (obr. 4)

Obrázek 4: Nasazení kónické hlavy



Při nasazování kónické hlavy je zapotřebí dbát zvýšené opatrnosti, aby nedošlo k jejímu poškození (vylomení) nebo k poškození optiky. Kónická hlava je způsobilá měření až po dokonalém nasazení (zacvaknutí).

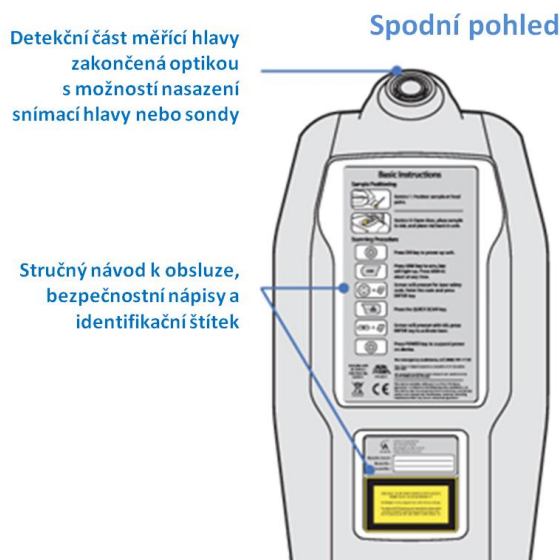
Ve spodní části přístroje (obr. 5) se nachází měřicí optika pro vycházející snímací laserový paprsek a zároveň skrze tuto optiku je snímána zpětná odezva pro vyhodnocení měření. Na tuto optiku se nasazuje kónická hlava, která má funkci především ochranného charakteru. Vnější část optiky je třeba chránit před jakýmkoliv poškozením (poškrábáním, rozbitím při pádu přístroje a v neposlední řadě poleptáním). Při přímém měření agresivních látek nebo u látek s podezřením na spontánní reakci je nutno pro snímání vždy použít kónickou hlavu.

Údaje na žlutém štítku informují o zařazení přístroje do skupiny CLASS 3B, jež označuje laserové výrobky ne zcela bezpečné při používání s maximálním výkonem paprsku do 450 mW.



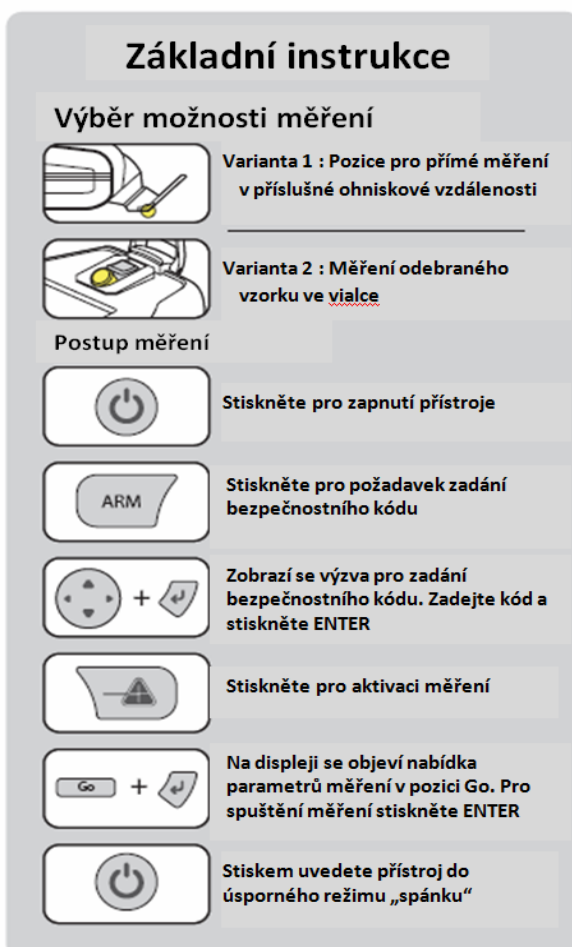
## 4.1 Základní instrukce

Obrázek 5: Popis jednotlivých částí přístroje – pohled zespodu



V šedém poli jsou uvedeny jen stručné základní informace o možných postupech rychlého měření. Tato informační část v žádném případě nenahrazuje návod k obsluze. Informace jsou zde podány pouze v anglickém jazyce. Český překlad tohoto návodu se nachází na obrázku č. 6.

Obrázek 6: Zobrazení základních instrukcí na přístroji



## 4.2 Bateriový prostor

**Bateriový prostor** se nachází v dolní části přístroje. Pro uživatele je jediným možným místem pro proniknutí do útrob přístroje. Z tohoto důvodu je nutné věnovat následujícímu popisu zvýšenou pozornost.

Pod výklopným a uzamykatelným víkem s pryžovou těsnicí manžetou se nachází prostor (slot) pro baterii, dva sloty pro SD a CF paměťové karty, vstup pro adapter k přístroji, propojující svorka a USB port. (obr. 7) Ještě jsou zde vyobrazeny další mechanické ovládací prvky, ty však budou popsány až v následujících oddílech zabírajících se úkony před spuštěním přístroje.

## 4.3 Prvky určené pro běžné použití

**Slot pro baterii** je určen k běžnému užívání za účelem vsunutí a vyjmutí baterie pro napájení přístroje. Slot je vybaven mechanickou aretací. (bude popsáno dále)

**Vstup pro adapter** je určen pro běžné užívání za účelem napájení přístroje, potažmo pro nabíjení baterie v přístroji.

**Slot pro CF paměťovou kartu** je určen k běžnému užívání za účelem vsunutí a vyjmutí karty tlačítka pro vysunutí. (bude popsáno dále)

**Otvory pro zámky výklopného uzávěru** je mechanická úprava pro běžné použití při uzamčení výklopného uzávěru.

#### 4.4 Prvky vyloučené z běžného použití

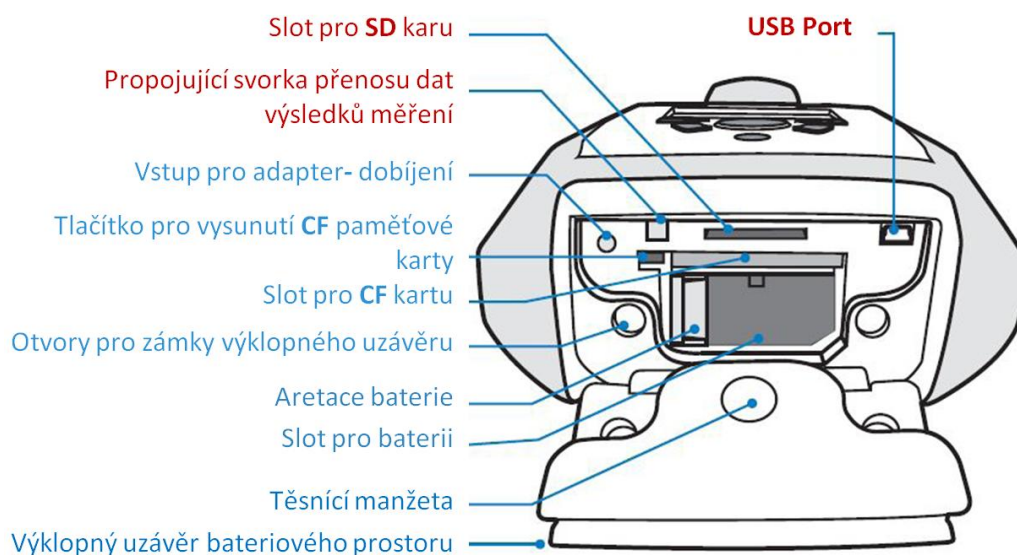
Prvky popsané v obrázku č. 7 červeně se nesmí při běžném provozu a ani jindy používat.

**Slot pro SD kartu** – jakákoliv manipulace s kartou je zakázána.

**Propojující svorka** – jakákoliv manipulace se svorkou je zakázána.

**USB Port** – jakékoliv použití je zakázáno. Nikdy a nikam nepřipojovat.

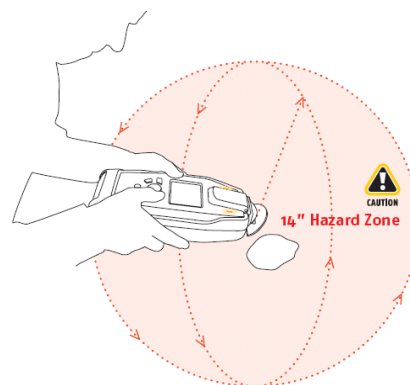
Obrázek 7: Popis bateriového prostoru



Poznámka: *Je důležité vědět, co běžný uživatel používat může a co nesmí.*

## 5 BEZPEČNOSTNÍ OPATŘENÍ

- Pečlivě prostudujte podrobný návod k použití.
- First Defender je klasifikován jako laserový výrobek spadající do skupiny CLASS IIIB.
- Nepoužívejte tento přístroj, pokud nejste zaškolení pro práci s ním.
- **Laserový paprsek může poškodit oči!** Vzdálenost hlavy přístroje od očí musí být při měření, kdy indikační světla svítí, minimálně 35 cm!
- Hrozí též nebezpečí od paprsků odražených, např. od zrcadla!
- Je zakázáno mířit na někoho laserovým paprskem!
- Pokud při měření dochází k rozkladu, hoření, prskání, dýmání či jiným podobným jevům, je nezbytné ihned přístroj vypnout tlačítkem **ARM**.
- Je zakázáno přístroj jakkoliv demontovat! Smějí se otevírat pouze dvířka bateriového prostoru.
- Při měření látek, které se laserem mohou ohřívat a vzplanout (tmavě zbarvené látky, černé prášky, hlavičky zápalek, černé plasty, latexové barvy, lepenky apod.), je třeba zvolit nejnižší energii laseru, tj. v nabídce **Laser Power** volit *Low*!
- Je zakázáno s přístrojem měřit ve výbušném prostředí!
- First Defender není certifikován jako zcela bezpečný.
- Při měření by se neměly v okruhu 2 m kromě obsluhy pohybovat jiné osoby.



## 6 OVLÁDÁNÍ PŘÍSTROJE

Veškeré ovládání spočívá v klávesách na horní straně přístroje. Konstrukčně je řešeno právě pro použití ve složitých podmínkách zásahu, kdy obsluha použije ochranu nejvyššího stupně (autonomní dýchací přístroj a protichemický oblek).

### 6.1 Zapnutí přístroje

**First Defender** je možno zapnout dvěma postupy podle zvoleného napájení:

- zasunutím jednoho konce síťového adaptéru do zdířky na spodní stěně přístroje a druhého do zásuvky 230 V
- zatlačením baterie v bateriovém prostoru do zacvaknutí šedé zarážky.

Obrázek: Vložení baterie do přístroje



*(Pokud se provedou oba tyto postupy současně, baterie se během měření dobíjí.)*

V obou uvedených případech se nejdříve rozsvítí tlačítko pro rychlé skenování ( $-\Delta$ ), potom se objeví bezpečnostní hlášení a nakonec hlavní menu. Spuštění trvá cca 1 minutu. V tomto režimu již je možné editovat názvy sérií a měření nebo prohlížet výsledky.

Baterie je schopna napájet přístroj po dobu 5 hodin provozu při pokojové teplotě. Při plném nabití baterie se na ikoně signalizující nabití baterie objeví 7 dílků. Je doporučeno vozit s sebou plně nabitou náhradní baterii a v případě potřeby ji ihned vyměnit.

Při použití nabíječky baterií se připojí napájecí zdroj nabíječky a následně se zapojí nabíječka do sítě. Do nabíječky se vloží baterie tak, aby pozlacené kontakty směřovaly dolů.

## 6.2 Vypnutí přístroje

Stlačí se tlačítko  $\phi$ . Otevřou se dvířka bateriového prostoru a stlačením šedé zarážky se uvolní baterie.

Tlačítkem  $\phi$  se rovněž přepíná přístroj do klidové polohy (spánku), kdy zhasne displej a šetří se baterie. Po opětovném zapnutí tlačítkem  $\phi$  se stav přístroje vrátí do poslední nastavené pozice. Tento způsob lze použít během opakovaného měření.

Pro **skutečné vypnutí přístroje** je zapotřebí po stisknutí tlačítka  $\phi$  otevřít dvířka bateriového prostoru a baterii vyjmout. Nebo také po stlačení šedé zarážky uvolnit baterii a lehce povytáhnout tak, aby došlo k přerušení kontaktu baterie s přístrojem a zároveň se dala dvířka opět zavřít. Při této variantě může baterie zůstat založena v přístroji.

Přístroj automaticky přejde po 5 minutách nečinnosti do stand-by módu (spánku). Pro aktivaci displeje se stiskne klávesu  $\phi$  **aktivace/spánek** ( wake/slep).

## 7 PŘÍPRAVA A ZPŮSOB MĚŘENÍ VZORKU

Přístroj je určen pro analýzu látek přímo v terénu a umožňuje měřit vzorky dvěma základními postupy: **měření ve vialce** – odebrané vzorky,  
**měření přímé** - bez odběru vzorků.

### 7.1 Příprava a způsob měření vzorku ve vialce

Měření ve vialce umožňuje měření kapalných, pevných i pastovitých vzorků. Je-li to možné, dává se vždy tomuto postupu přednost. Vialky se vkládají do vialkového prostoru, vyndávají se stlačením tlačítka **EJECT**.

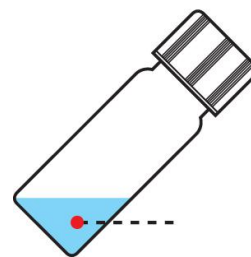
Obrázek: Vložení vzorku do přístroje



#### 7.1.1 Vzorky kalů a kapaliny

1. Vialka se naplní dostatečným množstvím vzorku tak, aby zaujímal vystínovaný objem vialky, jestliže je držena pod úhlem 45°, minimálně 0,5 ml.

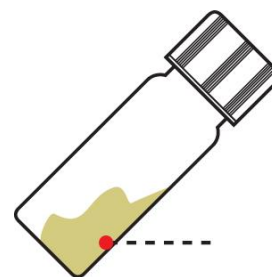
2. Vialka se vzorkem se umístí do vzorkovacího prostoru v přístroji a provede se měření. Jestliže je vialka opatřena štítkem, je nutno se ujistit, že štítek je umístěn tak, aby neblokoval laser.



Při manipulaci je nutno dbát zvýšené opatrnosti, aby nedošlo k vylití nebo rozsypaní vzorku do vzorkovacího prostoru.

### 7.1.2 Pevné vzorky

Vzorek musí být v kontaktu se stěnou vialky. Vzorek není ve vialce potřeba utěšňovat. V případě, že je vzorek v kontaktu se stěnou vialky, nevadí, že je ve vialce přítomen vzduch. Vialka se naplní dostatečným množstvím vzorku do výšky min. 3 mm.



### 7.1.3 Sypké vzorky

Vialka se naplní dostatečným množstvím vzorku.

V případě, že vzorek obsahuje různě velké částice nebo částice o různých barvách, je nutné sypký vzorek rozetřít na jemný prášek.

K tomuto úkonu se použijí doporučené pomůcky, viz kapitola 3.1



### 7.1.4 Vzorky s nejistou reakcí

Před zahájením analýzy je nutné se důkladnou prohlídkou vzorku přesvědčit, že se nejedná o látku, která se laserem může ohřívat a vzplanout (tmavě zbarvené látky, černé prášky, hlavičky zápalek, černé plasty, latexové barvy, lepenky apod.)

Je nutné brát zřetel i na další riziko, a to že paprsek může iniciovat spontánní reakci (explozi) měřené látky, aniž by tato látka splňovala výše uvedené vlastnosti. Původ rizika se vždy nachází v neznámé látce a chybějících informacích o jejích vlastnostech. (viz podkapitola 9.3.1 Zásady pro měření látek s možností nežádoucí reakce).



## 7.2 Příprava a způsob měření vzorku přímým měřením

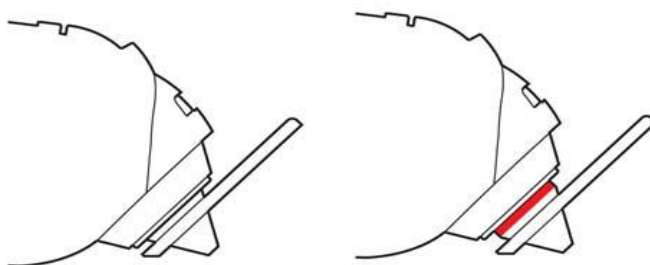
Do drážky na horní stěně se nasadí snímací kónická hlava, která má dvě polohy, a vzorek se měří přímo nebo přes skleněný či plastový obal. Snímací hlava se nastavuje do následující polohy:

- hlava zcela zasunutá – není vidět oranžový kroužek na obvodu: měření kapalin v tenkostěnných nádobách, vatových nasáklých tamponů, filmů kapalin apod. Při měření kapalin v silnostěnných nádobách se přikládá laserový průzor přímo bez nasazené kónické hlavy;
- hlava částečně vysunutá – je vidět oranžový kroužek na obvodu: měření pevných vzorků v nádobách, měření větších částic apod. (obr. 8)



Poloha kónické hlavy nemění pozici ohniska laseru, přispívá pouze ke správnému umístění přístroje tak, aby ohnisko laseru dopadalo správně na testovaný vzorek, a zároveň chrání optiku umístěnou ve snímací hlavě před poškozením.

Obrázek 8: Polohy nasazení kónické hlavy



*Klíčem ke správnému snímání je správná pozice ohniska laseru k neznámé měřené látce.*

*Poznámka: Provedení dvoupolohové kónické hlavy bylo využíváno u starších typů tohoto přístroje. V současnosti se používají kónické hlavy jedno polohové.*

K měření není nutná speciální příprava vzorku, ale je nezbytné zvolit správný přístup podle základního pravidla, že ohnisko laseru (obr. 9), které je od průzoru přístroje vzdáleno 18 mm, musí být při měření kapalin uvnitř vzorku a při měření pevných látek na povrchu vzorku. *Ohnisko laseru* je bod laseru, který je nejintenzivnější a produkuje nejintenzivnější zpětný molekulový signál. Oblasti laseru před a za tímto bodem jsou méně intenzivní a mohou poskytovat pouze signál, který není pro identifikaci dostatečný.

Obrázek 9: Možnosti měření a ohnisková vzdálenost

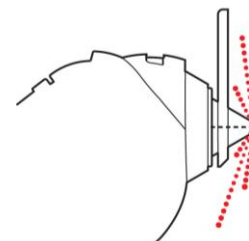


Pro dosažení nejintenzivnějšího signálu je stejně důležité, aby *směr dopadu paprsku* byl vždy kolmý na povrch měřené látky. Při vychýlení paprsku z kolmého směru je intenzita a množství molekulového signálu menší a může být pro identifikaci nedostatečný.

Pro ideální nastavení geometrie měření je k dispozici funkce *Signal Meter* (viz kapitola 8.4 Nastavení parametrů měření – Signal Meter). Správnost geometrie měření může zkušenější obsluha kontrolovat i vizuálně.

### 7.2.1 Vzorky v tenkostěnné nádobě

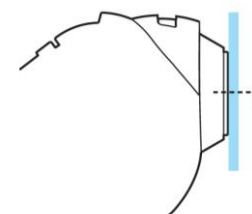
Tenkostěnná nádoba je vyrobená z plastu nebo čirého skla (3 mm a slabší PET lahve, skleněné lahve, čiré a světle zbarvené plastové sáčky). Stěna nádoby je dostatečně slabá na to, aby ohnisko laseru bylo umístěno uvnitř nádoby. Pokud je obsah nádoby kapalný, laser jím může procházet. Pevným obsahem nádoby nemůže záření procházet, takže v takovém případě ohnisko laseru musí být umístěno na rozhraní mezi nádobou a její obsah.



1. Nainstaluje se kónická hlava.
2. Přiloží se hrot kónické hlavy k povrchu nádoby.

### 7.2.2 Vzorky v silnostěnné nádobě

Silnostěnná nádoba vyrobená z plastu nebo čirého skla (silnější než 3 mm, pivní lahve, vinné lahve, silnostěnné sklo). Měření se provádí bez nasazené kónické hlavy, kdy ohnisko paprsku je ve vzdálenosti cca 18 mm před snímací hlavou přístroje.

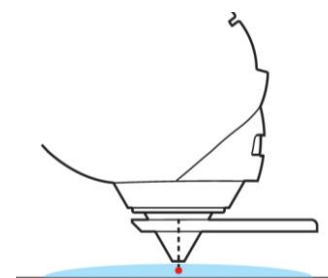


1. Sejme se kónická hlava.
2. Přiloží se snímací hlava přístroje k povrchu nádoby.

### 7.2.3 Rozlité kapaliny

Hloubka v měřeném místě musí být minimálně 5 mm. Jestliže kaluž má odpovídající hloubku, je ohnisko laseru pod její hladinou.

1. Nainstaluje se kónická hlava.
2. Hrot kónické hlavy se ponoří pod hladinu kaluže.
3. Použije se funkce „Signal meter“



Je nutné dbát na to, aby se hrot kónické hlavy nedotýkal dna kaluže. Může se stát, že bude snímáno dno kaluže, nikoli vlastní kapalina.

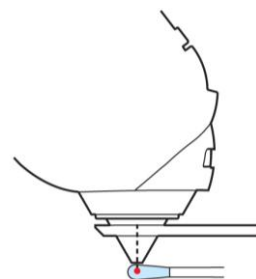
U rozlitých kapalin lze s výhodou setřít vatovými tampony nebo odsát pomocí Pasteurových pipet a přenést do vialky.

#### 7.2.4 Tenký film kapaliny nebo kapky

Povrch pod kapalinou je viditelný. Ohnisko laseru je umístěno na vzorku.

Filmy kapalin lze s výhodou setřít vatovými tampony.

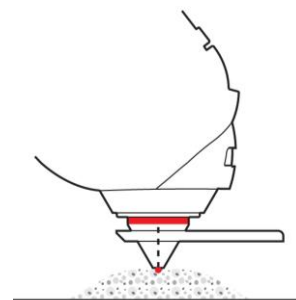
1. Pomocí vatové tyčinky se odsaje kapalina z povrchu. Vatová tyčinka musí být kapalinou nasáklá, nikoli jen navlhčená.
2. Nainstalujeme snímací hlavu.
3. Přiložíme hrot snímací hlavy k povrchu vatové tyčinky.



#### 7.2.5 Sypké vzorky

Jestliže je práškovitý vzorek rozptýlen na ploše, vytvoří se z něj hromádka, která zcela zakrývá povrch. Laser nemůže práškovitým vzorkem procházet, takže ohnisko laseru musí být umístěno na povrchu prášku. Silnější vrstvou prášku se zajistí, aby nedocházelo ke snímání povrchu pod hromádkou vzorku.

1. Nainstaluje se kónická hlava.
2. Hrot kónické hlavy se přiloží k povrchu materiálu.
3. Použije se funkce „Signal meter“



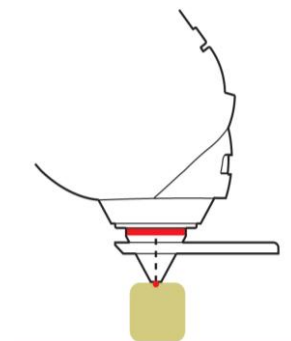
Je nutné dbát na to, aby se hrot kónické hlavy nedotýkal povrchu pod hromádkou. Může se stát, že bude snímán povrch pod hromádkou a nikoli vlastní práškovitý vzorek.

**V případě, že vzorek obsahuje různě velké částice o různých barvách,** popř. na povrchu lesklé, **je nutné jej před měřením rozetřít** např. v achátové misce pomocí tloučku.

### 7.2.6 Pevné vzorky

**Měření pevných látek.** Laser neprochází matnými povrchy a jen z části průsvitnými, tudíž ohnisko laseru musí být umístěno na povrchu takového vzorku.

1. Nainstaluje se kónická hlava.
2. Hrot kónické hlavy se přiloží nad povrch materiálu.
3. Použije se funkce „Signal meter“

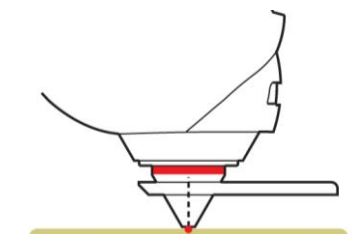


Je nutné dbát na to, aby se hrot kónické hlavy nedotýkal povrchu vzorku. Ohnisko laseru musí být u neprůsvitné látky vždy na povrchu vzorku a u průsvitných látek může být lehce pod povrchem vzorku.

### 7.2.7 Pastovité látky na povrchu

U tenkého filmu pastovitých vzorků je složité správně umístit hrot kónické hlavy tak, aby nedocházelo ke snímání povrchu pod vlastním vzorkem.

1. Nainstaluje se kónická hlava.
2. Hrot kónické hlavy se přiloží nad povrch materiálu.
3. Použije se funkce „Signal meter“.



Také filmy pevných látek na površích se doporučuje seškrábnout kopistí či špachtlí a přenést do vialky.

Poznámka: *Shora uvedené postupy a přípravy vzorků se též vztahují na měření s použitím optické sondy.*

## 8 PŘÍPRAVA A NASTAVENÍ PŘÍSTROJE

V přípravě přístroje je zahrnuto zapnutí přístroje (viz kapitola 6.1 Zapnutí přístroje), výběr složky pro uložení výsledků měření, nastavení parametrů měření a zadání hesla.

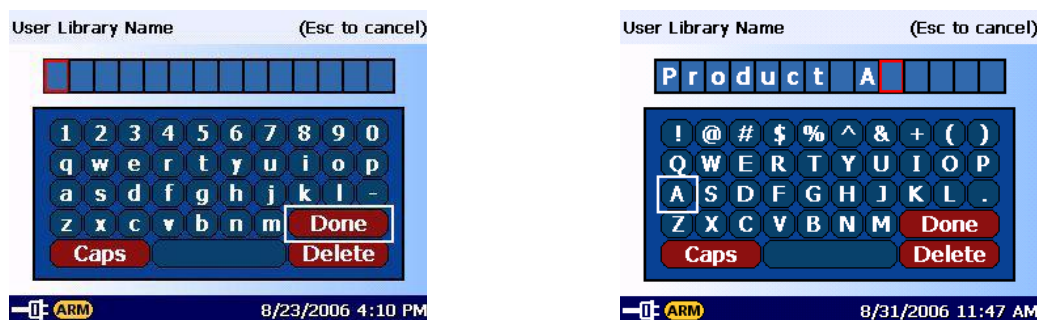
### 8.1 Nastavení názvu složky měření

V hlavním menu se šípkami nastaví nabídka **Scan** a stiskne se ↵**Enter**. Objeví se další menu, ve kterém se může zvolit ukládání výsledků měření do:

- již zadané složky příkazem **Select Session**
- nové složky příkazem **New Session** a napsáním nového názvu složky – např. *Product A* (obr. 10).

Do zadané složky se každé jednotlivé měření ukládá pod názvem *Scan001*, *Scann002*, *Scan003* atd. Název těchto měření lze po ukončení měření změnit tímto postupem: v hlavním menu se zvolí **Review**, stiskne se ↵**Enter**, v přehledu složek se šípkami zvolí požadovaná složka, např. *Product A* a stiskne se ↵**Enter**, **Open** a znovu ↵**Enter**. Šípkami se vybere požadované měření (např. *Scan001*), stiskne se ↵**Enter**, šípkami se zvolí **Rename Scan**, stiskne se ↵**Enter** a pomocí šipek se na klávese zadá požadovaný název (např. *měření 1*), přičemž každé písmeno či číslo se potvrzuje stisknutím ↵**Enter**. Celý název se potvrdí příkazem **Done**.

Obrázek 10: Okno pro vytvoření nebo změnu názvu složky



Poznámka: Během rozsáhlejšího měření více látek je výhodné a efektivní si údaje o výsledcích zaznamenávat na papír (číslo měření, čas a místo měření, název zjištěné látky popř. neidentifikováno) a přiřadit jim odpovídající číslo „scanu“. Vzhledem ke zdoluhavému postupu přejmenování jednotlivých položek v přístroji dojde ke značné časové úspoře a lepší okamžité orientaci v seznamu již změřených látek.

## 8.2 Nastavení parametrů měření – Mode

V nabídce menu, pod položkou **Mode** je možné nastavit parametry expozice laserového paprsku. Pro běžnou identifikaci se použije vždy automatického nastavení expozice, kdy si přístroj expozici sám koriguje.

**Nastavení:** V hlavním menu se šipkami nastaví nabídka **Scan** a stiskne se ↵**Enter**. Objeví se další nabídka menu, ve kterém se v první řadě zkontroluje, že funkce **Mode** je nastavena na způsob **Auto**. Měření se provede volbou **Go** a stisknutím ↵**Enter**.

Jiné parametry se v položce **Mode** pro běžné měření nenastavují!



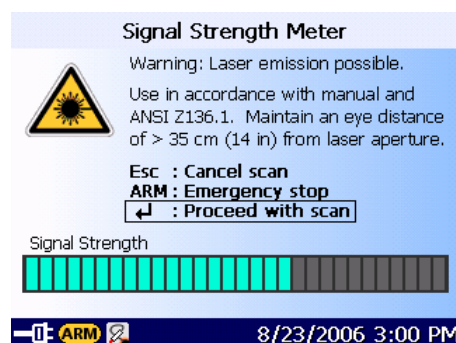
## 8.3 Nastavení parametrů měření – Energie laseru

V této položce nabídky se nastavuje výkon laserového paprsku třech různých úrovní v závislosti na vlastnostech měřené látky.

**Nastavení:** v nabídce **Laser Power** se nastaví *Low* (50 mW). Pokud přístroj ukáže příliš dlouhý měřicí čas, zvýší se energie na *Medium* (150 mW) nebo *High* (300 mW); zvýšení energie se nesmí provést v případě, kdy se jedná o výbušninu, tmavou pevnou látku nebo o látku vyhlížející nebezpečně.

## 8.4 Nastavení parametrů měření – Signal meter

Signal meter – důležitá funkce přístroje při *přímém měření*, při jejímž zapnutí je obsluha informována o intenzitě snímaného signálu, respektive o správnosti nastavení geometrie měření. Tato funkce se spouští ještě před samotným měřením. Na displeji se zobrazí indikátor v podobě proužku rozděleného na třicet dílů. Zeleně svítící díly zobrazují intenzitu snímaného signálu. Teprve při ideální pozici přístroje vůči vzorku, to znamená při nejintenzivnějším signálu odezvy, si může uživatel měření sám spustit. Jde o jakési očichávání vzorku přístrojem, ze kterého zkušenější obsluha již pozná správnost nastavení geometrie měření.



**Nastavení:** v hlavním menu se šipkami nastaví nabídka **Scan** a stiskne se **↵Enter**. Objeví se další menu, ve kterém se nachází nabídka **Signal meter:** pro zapnutí funkce se nastaví **On**, pro vypnutí funkce **Off**. Měření se provede volbou **Go** a stiskne se **↵Enter**. V této fázi se v intervalech aktivuje paprsek. Přístroj se ustaví do ideální polohy a pro spuštění samotného měření se stiskne **↵Enter**.

## 8.5 Nastavení parametrů měření – Scan Delay

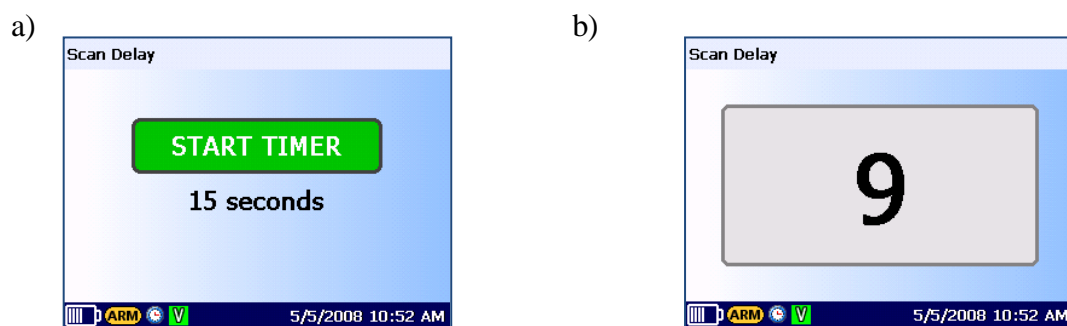
Funkce umožňuje nastavit časovou prodlevu pro spuštění měření. Jedná se o jakousi samospoušť umožňující obsluze přístroje se od místa měření vzdálit či uchýlit do bezpečí. Rozpětí časové prodlevy lze nastavit po 15 - ti sekundových intervalech od **0** sekund až do **120** sekund.

**Nastavení:** v hlavním menu se šipkami nastaví nabídka **Tools** a stiskne se **↵Enter**. Objeví se další nabídka menu, ve kterém se zvolí položka **Settings**, a stiskne se **↵Enter**. Objeví se další nabídka menu, ve kterém se nachází položka **Scan Delay:** stiskne se dvakrát **↵Enter**. Pro zapnutí funkce se nastaví **On**, pro vypnutí funkce **Off** a



pro návrat k měření se stiskne **–Δ klávesa pro spuštění měření**. Objeví se hlavní nabídka v pozici **Go**, stiskne se **↵Enter** a zvolí se požadovaný čas prodlevy (obr. 11 a). Pro zahájení měření s časovým zpožděním se stiskne **–Δ klávesa pro spuštění měření**. Objeví se nastavený časový údaj a započne odpočítávání (obr. 11 b). Po uplynutí nastaveného času se aktivuje laserový paprsek.

Obrázek 11: Údaj o nastaveném zpoždění a informace o odpočítávání



## 8.6 Nastavení data a času v přístroji

Správné nastavení těchto údajů je z praktického hlediska dosti důležité. Přejmenování jednotlivých měření (scanů) u zásahu není časově výhodné, avšak spolu s měřením Scan001 se ukládá i datum a čas. Tyto údaje mohou být nápomocny zpětnému určení původu měření. Ideální využitelnost těchto údajů je v kombinaci s viz *poznámka* v kapitole 8.1 Nastavení názvu složky měření.

**Nastavení data a času v přístroji** viz podkapitola 13.2.1 Nastavení – Datum/čas.

## 9 MĚŘENÍ

### 9.1 Úkony před měřením

- Nejprve se zvolí nejlepší způsob snímání, viz kapitola 7 Příprava a způsob měření vzorku.
- Otevře se prostor pro vkládání vialky a stiskne se klávesa **Vial Eject**, čímž se zajistí, že clona laseru je otevřena. V případě, že v držáku zůstala zapomenuta vialka se vzorkem z předchozího měření, vyjme se.
- Přístroj se zaktivuje stisknutím klávesy  $\phi$  **Wake/Slep**. Objeví se hlavní menu.
- Je nutné se ujistit, že baterie je dostatečně nabitá. Na ikoně signalizující nabití baterie musí být zobrazeny alespoň 3 dílky. V opačném případě je potřeba baterii nabít.
- Dále je nutné se ujistit, že jsou zvoleny všechny kategorie knihovny. V případě, že tomu tak není, přístroj nemusí být schopen identifikovat snímaný vzorek. Viz kapitola 12.1 Nastavení všech kategorií knihovny.

### 9.2 Vlastní měření

- Je zapotřebí provést úkony před měřením viz kapitola 9.1 Úkony před měřením.
- K zahájení měření je třeba zadat heslo. Stiskne se tlačítko **ARM** a následně se stiskne  $\leftarrow$ ,  $\leftarrow$ ,  $\blacktriangledown$ ,  $\blackleftarrow$ Enter. Objeví se zelený nápis **ACCEPTED**, rozsvítí se tlačítko **ARM**, na dolní liště se objeví oranžový nápis **ARM** a dále bezpečnostní hlášení, které se zruší tlačítkem  $\blackleftarrow$ Enter. Přístroj je připraven k měření.



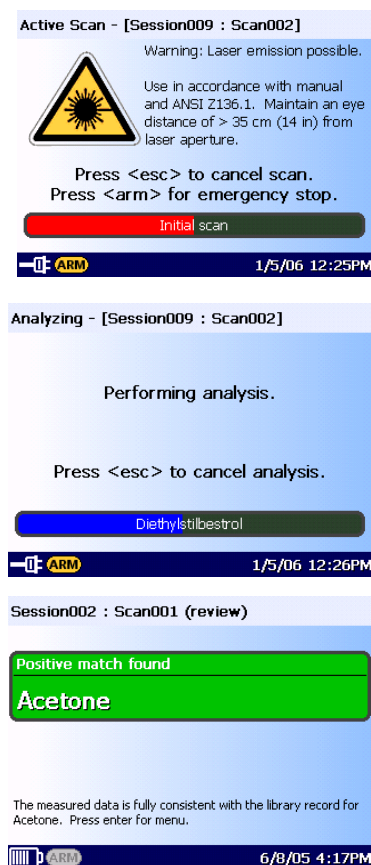
- V hlavním menu se zvolí položka *Scan* a stiskne se klávesa  $\blackleftarrow$ Enter. Objeví se následující displej:



- Je nutné se ujistit, že **mód** je nastaven na **Auto** (viz kapitola 8.2 Nastavení parametrů měření – Mode).
- Zvolí se složka, do níž se budou ukládat jednotlivá měření (viz kapitola 8.1 Nastavení názvu složky měření).
- Přístroj se připraví pro daný typ měření (Podle typu látky a způsobu měření)

Pro zahájení měření se zvolí **Go** a stiskne se **↵Enter**. Objeví se displej **Active Scan** a přístroj začne sbírat molekulové údaje. Jakmile se rozsvítí kontrolky laseru, je paprsek aktivní.

- Jakmile se snímání ukončí, získaná data se začnou přístrojem analyzovat a porovnávat s položkami knihovny.
- Po ukončení porovnávání se na displeji objeví výsledek. (Dále viz kapitola 10 Interpretace výsledků)



V případě, že se u *přímého měření* neobjeví výsledek ani po několika minutách, je vhodné přenést měřený vzorek do vialky a snímání zopakovat.

### 9.3 Obecné zásady pro měření

Ne vždy se dá považovat za výhodu možnost přímého měření přístrojem, aniž by byl odebrán vorek. Přestože přístroj tuto možnost nabízí, v konečném důsledku může být takové měření nebezpečné, zejména u látek přítomných ve větším objemu.

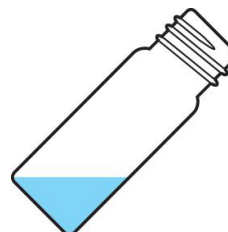
### 9.3.1 Zásady pro měření látek s možností nežádoucí reakce

Před zahájením analýzy je nutné se důkladnou prohlídkou vzorku přesvědčit, zdali se nejedná o látku, která se laserem může ohřívat a vzplanout (tmavě zbarvené látky, černé prášky, hlavičky zápalek, černé plasty, latexové barvy, lepenky apod.). Pro neznámé látky, které mají tyto vlastnosti, a nelze tedy vyloučit nežádoucí průvodní jevy během měření, platí pro postup při jejich identifikaci přenosným spektrometrem následující zásady:

- nikdy neměřit větší množství látky (přímé měření přes obal, látka je rozptýlena po okolí apod.)
- vždy provést odběr vzorku v nezbytném množství
- měření provést vždy na bezpečném místě (v dostatečné vzdálenosti od ostatních látek, zúčastněných osob atd.)
- vždy zvolit nejnižší energii laseru, tj. v nabídce **Laser Power** volit *Low!*

Pro měření látek s podezřením na možnou spontánní reakci (explozi) platí navíc tyto zásady:

- vialku vložit do přístroje otevřenou
- přístroj kryt vhodným odolným materiálem (obr. 12)
- podepřít víko vialkového prostoru (obr. 12)
- vždy použít funkci **Scan Delay!**
- ustoupit od přístroje a stranit se prostoru ve směru možné expanze vzorku.



Obrázek 12: Krytí přístroje a aretace víka vialkového prostoru



### 9.3.2 Výbušné prostředí

Pokud by bylo známo nebo okolnosti napovídaly tomu, že se místo měření nachází ve *výbušném prostředí*, je nezbytné místo měření přemístit do bezpečného prostředí (přemístění neznámé látky, odběr vzorku apod.).

V krajních situacích, kdy změna místa měření je nereálná a identifikace látky je nezbytná, musí měření přenosného spektrometru vždy předcházet v daném místě měření detektorem hořlavých plynů a par hořlavých kapalin (explozimetrem), či jiným přístrojem na zjištění přítomnosti výbušné směsi látek se vzduchem a její koncentrace. Po vyhodnocení výsledků a zvážení ostatních aspektů je nutno učinit rozhodnutí pro identifikaci látky přenosným spektrometrem.

***S přenosným Ramanovým spektrometrem Ahura First Defender je zakázáno měřit ve výbušném prostředí.***

### 9.3.3 Zásady pro časové parametry měření

V případě, že se během přímého měření na displeji objeví hlášení, že odhadovaný čas pro snímání bude několik minut, je doporučeno vzorek umístit do vialky a provést měření znovu. Pokud je i tento čas nereálný, znamená to, že látka nevykazuje interpretabilní Ramanovo spektrum (nebo vykazuje přílišnou fluorescenci), a měření se ukončí stisknutím tlačítka Esc.

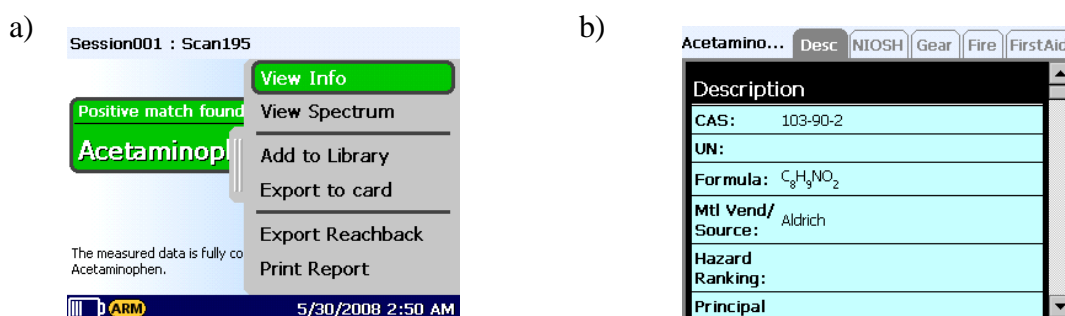
Doporučená maximální doba pro efektivní identifikaci je ohraničena intervalem dvacet minut. Pokud se do třiceti sekund od spuštění měření při plném výkonu paprsku (High) nezobrazí na displeji časový údaj nižší než dvacet minut, měření se přeruší a látka se označí jako tímto způsobem neměřitelná.

### 9.3.4 Zásady pro identifikaci látky

Pro jednoznačnou identifikaci látky nestačí jen pozitivní výsledek měření. I když se jedná o výjimky, výsledek na zeleném podkladu nemusí být vždy pravdivý. Je nutné po úspěšné identifikaci tento výsledek konzultovat s databází vlastností látek, především se zaměřit na vizuální vlastnosti (barva, konzistence atd.) a další vlastnosti (např. zápach, těkavost apod.). Databáze vlastností látek je umístěna v přístroji.

Po změření vzorku se zobrazí výsledek. Stiskne se tlačítko ↵**Enter** a zobrazí se okno nabídky (obr. 13 a). Zvolí se **View Info** a stiskne se ↵**Enter**. Zobrazí se základní informace o látce **Desc** (obr. 13 b). V horním okraji pak ostatní záložky s informacemi (tabula 1).

Obrázek 13: Informace o látce



Tabulka 1: Popis záložek

Název záložky	Popis
<b>NIOSH</b>	Informace o látce z NIOSH (Národní institut pro bezpečnost a ochranu zdraví), průvodce.
<b>Desc</b>	Obecný popis látky, včetně barvy, vůně, synonyma, využití, atd.
<b>Gear</b>	Doporučená ochrana při manipulaci s látkou.
<b>Fire</b>	Doporučené postupy pro zasahující (hasivo, ochrana, likvidace, evakuace aj.).
<b>First Aid</b>	Doporučené postupy první pomoci, pokud přijdete do kontaktu s látkou.

Poznámka: *Veškeré informace a údaje v databázi jsou pouze v anglickém jazyce.*

## 10 INTERPRETACE VÝSLEDKŮ

### 10.1 Jeden název na zelené ploše:

přístroj jednoznačně přiřadil změřené spektrum jediné látce. Výsledek snímání odpovídá pouze jedné položce z knihovny.

V tomto případě je nezbytné pro potvrzení výsledku provést konzultaci s databází vlastností látky. Viz kapitola 9.3.4 Zásady pro identifikaci látky.

Session002 : Scan001 (review)

Positive match found

**Acetone**

The measured data is fully consistent with the library record for Acetone. Press enter for menu.

ARM 6/8/05 4:17PM

### 10.2 Několik názvů na zelené ploše:

změřené spektrum odpovídá několika látkám z knihovny; uvedená hodnota v procentech znamená **pravděpodobnost** přiřazení referenčního spektra spektru změřenému. Pravděpodobnost toho, že se jedná o danou látku.

V tomto případě je s největší pravděpodobností měřená látka toluen. Je nezbytné pro potvrzení výsledku provést konzultaci s databází vlastností látky. Může se stát, že procentuální údaj u dvou nebo více zobrazených látek bude dosti podobný nebo i shodný (např. 49,5 % a 50,5 % u dvou látek nebo 33 % a 33 % a 34 % u tří látek). Zde s největší pravděpodobností půjde o jednu a tutéž látku s tím, že je v knihovně spekter uvedena opakovaně a třeba pod jiným obchodním názvem.

Session004 : Scan001

Positive matches found

<b>Toluene</b>	<b>69.7%</b>
Lacquer Thinner	30.3%

The measured data is consistent with ALL of the above library items. The probabilities (%) indicate how much the measured data favors one item versus another. They are NOT concentrations.

ARM 12/19/05 4:53PM

### 10.3 „Mixture“ a několik látek na modré ploše:

jedná se o směs dvou nebo více rozpoznávaných látek. *Procenta* zobrazená u jednotlivých látek ve směsi *jsou poměrovým vyjádřením intenzity snímané odezvy*.

Session004 : Scan008 (review)

<b>Mixture</b>	<b>97%</b>
2-Propanol	59%
Methanol	38%

The measured data can not be adequately described by a single library item, but a mixture of the above items accounts for 97% of the measured Raman data. Values shown are the amount of Raman data that can be described by each item.

ARM 12/19/05 5:59PM

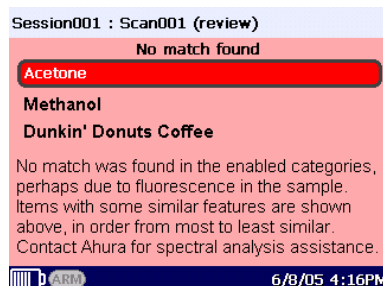
*Pozor, nejedná s o koncentraci ani podíl zastoupení látky ve směsi. Procentuální výsledek je podmíněn nejen koncentrací látky ve směsi, ale i samotnými vlastnostmi látky. Pro vyhodnocení směsi je doporučeno látky s hodnotami menšími než 3 % neinterpretovat.*

#### 10.4 „No match found“

Jeden nebo několik názvů na červené ploše: přístroj přiřadil změřenému spektru jedno nebo několik spekter referenčních, ale pravděpodobnost podobnosti spekter je nízká.

Nutno podotknout, že z různých důvodů nebyla látka identifikována jednoznačně, avšak molekulový základ resp. část molekuly byla správně rozpoznána (např. že látka je uhličitán, síran apod.). Takový výsledek je pro zkušenou obsluhu při terénní identifikaci dosti cennou informací pro možnou charakterizaci látky.

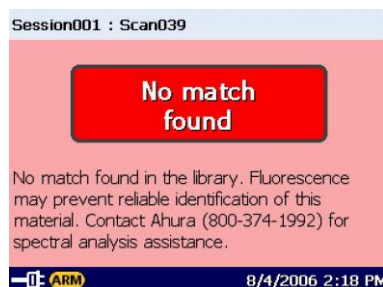
*Poznámka: Při interpretaci takových výsledků měření je zapotřebí obezřetnost! Rozhodně se nemusí jednat o navrženou látku!*



#### „No match found“

**Přístroj neobjevil v knihovně žádný odpovídající protějšek** k výsledku snímání, může to mít následující důvody:

- nebyla použita správná technika snímání
- daná látka není uvedena v knihovně
- snímaná látka nemá žádný nebo jen slabý molekulární signál (např. voda nebo mouka) nebo fluoreskuje.

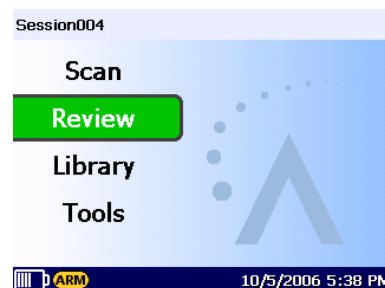


Jestliže je to možné, provede se snímání jinou technikou. V případě potřeby je možno výsledky konzultovat s firmou Ahura. Viz kapitola 14.2 Instrukce pro exportování reachback souboru.



## 11 EDITACE NAMĚŘENÝCH DAT

Naměřená data lze prohlížet příkazem **Review** z hlavního menu. Označí se složka nebo jednotlivé měření a stiskne se ↵**Enter** a lze provádět:



### 11.1 Editace složek

Stiskne se ↵**Enter** a v nabídce Review se zobrazí složky měření. Opět se stiskne ↵**Enter** a zobrazí se u vybrané složky měření nabídka možností:

- **Open** - otevření složky měření
- **New Session** – vytvoření nové složky měření viz Nastavení názvu měření
- **Rename Session** – přejmenování složky viz Nastavení názvu měření
  - **Delete Session** – vymazání celé složky.



*Export Session a Export Reachback se pro běžnou editaci nepoužívá (viz kapitola 14.2 Instrukce pro exportování reachback souboru).*

### 11.2 Editace výsledků

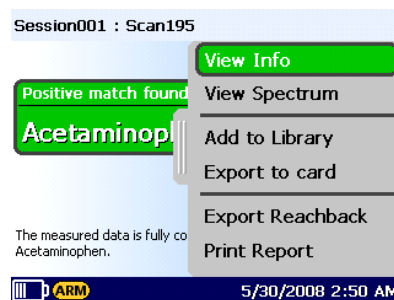
Stiskne se ↵**Enter** a v nabídce **Open** se otevře složka měření a zobrazí se jednotlivá měření. Opět se stiskne ↵**Enter** a zobrazí se u daného výsledku měření nabídka možností:

- **Open** - otevření Scanu
- **Rename Scan** – viz Nastavení názvu měření
- **Delete Scan** – vymazání Scanu
- **Print Report** - export na CF kartu viz Přenos výsledků snímání.

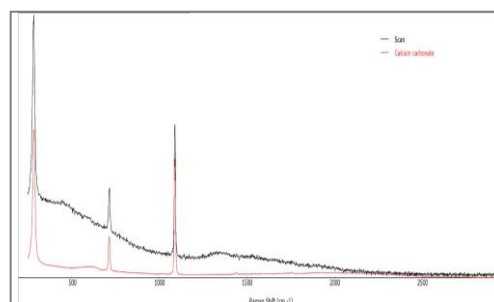
*Export to card a Export Reachback se pro běžnou editaci nepoužívá (viz kapitola 14.2 Instrukce pro exportování reachback souboru).*

Opět se stiskne ↵**Enter** a zobrazí se výsledek měření. Stiskne se ↵**Enter** a zobrazí se u daného výsledku měření nabídka možností:

- **View Info** – Informace o látce viz kapitola 9.3.4 Zásady pro identifikaci látky



- **View spektrum** – stiskne se ↵**Enter** a zobrazí se naměřené spektrum černě a referenční spektrum červeně



- **Print Report** - viz kapitola 11.3 Přenos výsledků snímání.

### 11.3 Přenos výsledků snímání

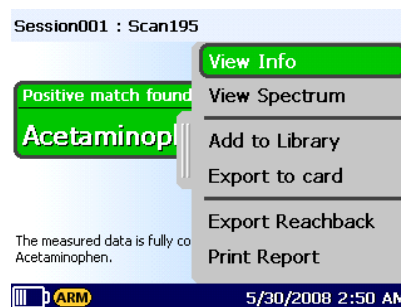
Výsledky snímání se přenesou do PC pomocí CF karty, která se vloží při vypnutém přístroji do bateriového prostoru na spodní stěně nápisem *This side up* a zářezy nahoru (obr. 14). Vyjme se při vypnutém přístroji opakovaným stlačením černého čtvercového tlačítka umístěného vedle slotu vlevo.

Obrázek 14: Vložení CF karty do přístroje

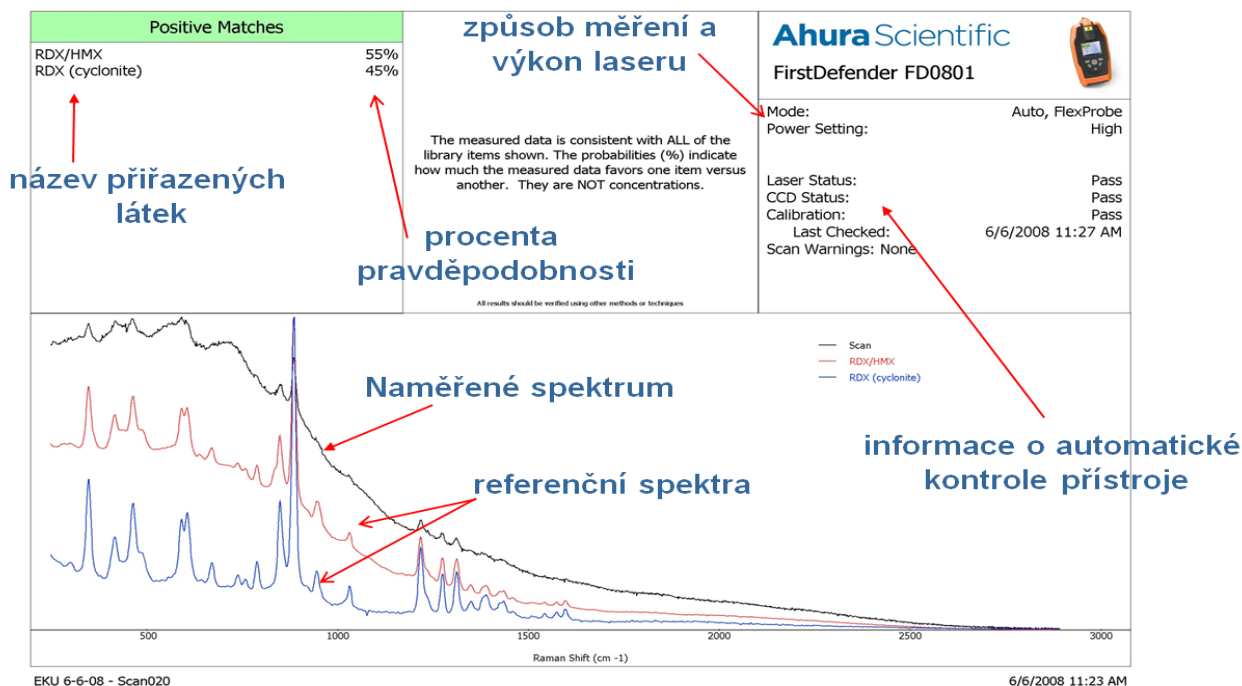


Pokud je karta zavedena do přístroje, je možno na ni kopírovat protokol tímto postupem: po ukončení měření (na displeji je název látky) se stiskne **↵Enter**, z nabídky se zvolí **Print Report** a stiskne se **↵Enter**. Na kartě je protokol (obr. 15) ve formátu \*.jpg. Je třeba vyčkat ukončení exportu, který trvá relativně dlouho. Přístroj se vypne, vyjme se karta, vloží se do čtečky a připojí k PC. Protokol se vytiskne nebo v PC uloží.

Z přístroje na CF kartu lze ve formátu \*.jpg. přesunout pouze jednotlivé výsledky měření, nikoliv celé složky.



Obrázek 15: Protokol o měření a obsažené údaje

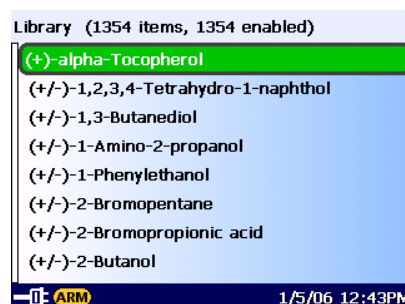


## 12 Knihovna

### 12.1 Nastavení kategorií

V knihovně přístroje jsou uložena referenční spektra látek od výrobce a jsou servisem neustále doplňovány. Údaj o počtu spekter látek v knihovně se nachází v položce hlavního menu **Library**. Stiskne se ↵**Enter** a zobrazí se začátek seznamu všech vložených látek.

Na horním okraji displeje se nachází údaj: **Library (1354 items, 1354 enabled)**.

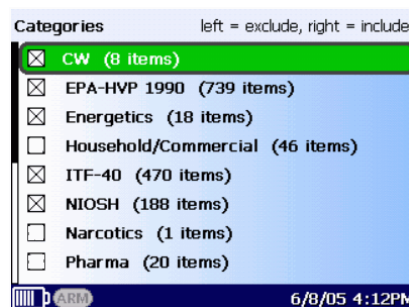


První číslice (**1354 items**) je informace o celkovém počtu spekter látek vložených do knihovny.

Druhá číslice (**1354 enabled**) je údaj o počtu povolených spekter látek pro vyhodnocení měření.

Pro maximální využití přístroje je důležité, aby byla povolena všechna spektra látek, resp. všechny kategorie, do kterých jsou spektra rozříděna.

**Nastavení všech kategorií se provede:** v hlavním menu Library se stiskne ↵**Enter** a zobrazí se začátek seznamu všech vložených látek. Na horním okraji displeje je údaj. Opět se stiskne ↵**Enter** a zvolí se **Settings** a opět se stiskne ↵**Enter**. Objeví se seznam kategorií látek.



Stiskne se klávesa ↵**Enter**. Zobrazí se nabídka menu, v něm se zvolí **Include All** a stiskne se ↵**Enter**. Jsou zaškrtnuta všechna políčka. Pro opuštění tohoto displeje se stiskne klávesa **Escape**.

## 12.2 Přidání položky do knihovny

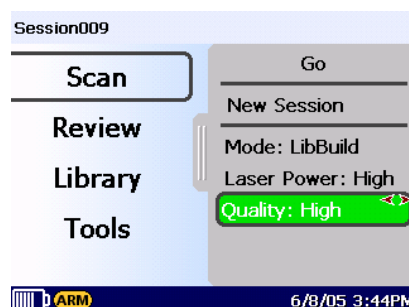
Knihovnu lze rozšířit přidáním spektra.

Do knihovny nepřidáváme (tj. nepoužíváme příkaz *Add to Library*) spektra získaná v módu AUTO. Je velice důležité zajistit, aby knihovna obsahovala spektra v nejvyšší kvalitě tak, aby bylo možné přesně identifikovat jednotlivé látky.

## 12.3 Postup měření a přidání položky do knihovny

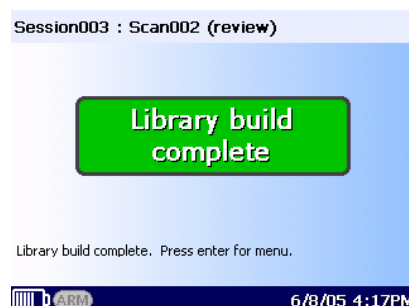
V hlavním menu se šipkami nastaví nabídka **Scan** a stiskne se ↵**Enter**. Objeví se další menu, ve kterém se v nabídce **Mode** nastaví parametry měření **LibBuild**. Měření se provede volbou **Go** a stiskne se ↵**Enter**. Jiné parametry se v položce **Mode** nenastavují.

Zvolí se *Quality* a stiskne se kurzorová klávesa se šipkou, dokud se neobjeví požadovaná kvalita snímání.



Poznámka: *Pro dosahování nejlepších výsledků zvolíme High. Jestliže však snímání trvá příliš dlouho, zvolíme Medium nebo Low. Snímání při zvolené úrovni High může trvat až 20 minut.*

Pro započetí snímání se stiskne –Δ klávesa pro spuštění měření. Po ukončení snímání se na displeji objeví nápis *Library Build Complete*.

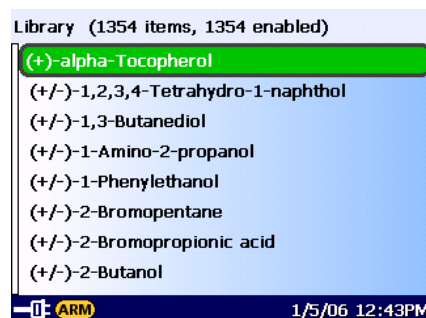


Stiskne se **↵Enter** a zvolí se příkaz **Add to Library**. Stiskne se opět **↵Enter** a objeví se displej **User Library Name**. Zadá se název látky. Pro pojmenování spektra se použije kurzorová klávesa, kterou lze pohybovat po jednotlivých písmenech v tabulce. Každé zvolené písmeno se vždy potvrdí stisknutím klávesy **↵**. Po ukončení zadání názvu se stiskne **Done**. Zobrazí se informace „**Library item + zadaný název látky - has been addend**“. Spektrum látky bylo přidáno do uživatelské knihovny. Pro návrat se stiskne **Escape**.

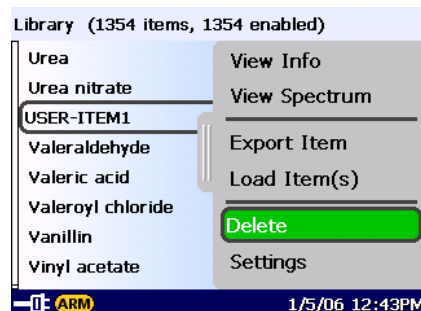
## 12.4 Postup vymazání položky z knihovny

Vymazat lze pouze ty položky, které byly do seznamu zadány později, nikoli položky, které byly do knihovny uloženy z výroby nebo servisním technikem.

V hlavním menu se vybere položka **Library** a stiskne se klávesa **↵Enter** se objeví první stránka knihovny.



Vybere se položka, určená k odstranění a stiskne se **↵Enter**. Objeví se nabídka menu. Zvolí se příkaz **Delete** a stiskne se **↵Enter**. Na displeji se zobrazí zpráva vyžadující potvrzení odstranění zvolené položky. Zvolí se **Yes** a stiskne se **↵Enter**. Požadovaná položka bude odstraněna.

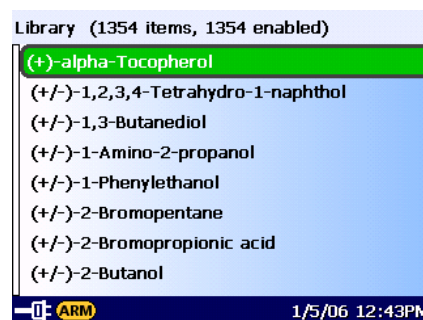


## 12.5 Export položek knihovny

Exportovat z knihovny jednoho přístroje do knihovny druhého přístroje lze pouze ty položky, které byly do knihovny prvního přístroje námi zadány (tzv. uživatelská knihovna). Toto se provede prostřednictvím paměťové CF karty.

Do vypnutého přístroje se vloží paměťová CF karta.

Z hlavního menu se zvolí **Library**. Objeví se první stránka knihovny. Zvolí se položka, která se bude exportovat a stiskne se ↵**Enter**.



Objeví se nabídka menu. Zvolí se příkaz **Export item** a stiskne se ↵**Enter**.



Na displeji se po ukončení kopírování na paměťovou kartu zobrazí odpovídající hlášení. Tento postup se opakuje tak dlouho, dokud nejsou na kartu přeneseny všechny požadované položky knihovny.

*V případě, že zkopírování jedné položky na paměťovou kartu trvá více než 1 min, zkontroluje se správné zasunutí karty. V případě potřeby se karta vyjme a opět se zasune, pak se proces kopírování zopakuje.*

Stiskne se tlačítko pro vysunutí paměťové karty a karta se vyjme. Paměťová karta se zasune do druhého přístroje, do kterého se budou položky z knihovny přenášet.

Na druhém přístroji v hlavním menu se vybere **Library**. Objeví se první stránka knihovny.

Pro zobrazení další nabídky menu se stiskne ↵**Enter**. Zvolí se příkaz **Load Item(s)** a stiskne se ↵**Enter**. Všechny položky obsažené na paměťové kartě se přenesou

do knihovny druhého přístroje. Zobrazí se zpráva vyžadující potvrzení přenesení položek. Potvrdí se stisknutím ↵**Enter**. **Po vypnutí přístroje se paměťová karta vyjme.**

## 13 Ostatní nastavení přístroje

V menu **Tools** - nástroje se nachází ostatní nastavení přístroje.

### 13.1 System

**Support:** Zobrazí se informace podpory. Při telefonickém kontaktu zákaznické podpory Ahura, se může stát, že budete požádáni o sdělení údajů zde uvedených údajů.

**Restart System:** Chcete-li restartovat, zvolí se Restart systému a stiskne se klávesa ↵**Enter**.



### 13.2 Settings

**Date/Time:** Nastavuje se čas a datum na přístroji. Vybere se Datum a čas, a stisknete klávesu ↵**Enter**. *Správné nastavení těchto údajů je z praktického hlediska dosti důležité. Viz kapitola 8.6 Nastavení data a času v přístroji.*

**Language:** Umožňuje výběr z dostupných jazyků v přístroji.

**Scan Delay:** viz Nastavení parametrů měření – Scan Delay.

### 13.3 Utilities

**Clear Sessions:** Pro odstranění všech existujících složek výsledků v přístroji. Použitelné např. pro rychlé uvolnění paměti.

**Format CF:** Zvolí se formátování karty. Stiskne se klávesa ↵**Enter** zobrazí se dotaz, který je nutno potvrdit. Zvolí se **Yes** a potvrdí se klávesou ↵**Enter**.



## 14 Pomoc a údržba

### 14.1 Získávání pomoci a zpětná podpora - First Defender Reachback

Pro získání pomoci při interpretaci výsledků můžete kontaktovat firmu Ahura: **Customer Service na čísle 1-800-374-1992**. Firma poskytuje nepřetržitý asistenční servis.

### 14.2 Instrukce pro exportování reachback souboru:

Reachback soubor je určen k počítačovému zpracování dat měření. Do přístroje se vloží paměťová karta. Viz kapitola 11.3 Přenos výsledků snímání. Ve výsledkovém displeji nasnímaného spektra se stiskne **↵Enter**. Objeví se nabídka menu.

Zvolí se příkaz **Export Reachback** a stiskne se **↵Enter**. Jeden „*reachback soubor*“, který obsahuje výsledky snímání, kalibrační data a systém log, je uložen na paměťovou kartu.



Paměťová karta se vyjme a vloží se do čtečky CF karet. Čtečka se připojí k USB portu počítače a soubor se odešle e-mailem do firmy Ahura.

### 14.3 Běžná údržba přístroje

Přístroj je konstruován jako bezúdržbový. Veškerá údržba se tak redukuje na čištění přístroje a nabíjení baterie.

#### 14.3.1 Čištění přístroje

Čištění přístroje se provádí měkkým hadříkem navlhčeným ve vodě nebo ethanolu. Případnou dekontaminaci je možné provést ponořením do 5 % roztoku chlornanu sodného. Před čištěním přístroje je nezbytné se nejprve ujistit, že je přístroj vypnut a že jsou uzavřena a řádně zajištěna dvířka bateriového prostoru.

### 14.3.2 Nabíjení baterie

Nabíjení baterie se provádí pomocí nabíječky, která se připojí na síť 230 V a vloží se do ní baterie kontakty dolů. Během nabíjení musí svítit červená dioda. Nabíjení je ukončeno po rozsvícení zelené diody. Nabití zcela vybité baterie trvá až 7 hodin.

## 14.4 Kontrola správné funkce přístroje

V rámci interní kontroly se provádí:

### 14.4.1 Kontrola spuštění přístroje

Přístroj se zapne a kontroluje se průběh spuštění včetně přijetí hesla. Při bezchybném spuštění se nejdříve rozsvítí tlačítko pro rychlé scanování ( $-\Delta$ ), potom se objeví bezpečnostní hlášení a nakonec hlavní menu. Po zadání hesla se objeví zelený nápis ACCEPTED, rozsvítí se tlačítko **ARM**, na dolní liště se objeví oranžový nápis ARM a dále opět bezpečnostní hlášení.

### 14.4.2 Kontrola baterie

Baterie se kontroluje na sloupcovém diagramu na dolní liště přístroje (maximum je 7 sloupců). Požaduje se, aby baterie byla dobita alespoň na 3 sloupce.

### 14.4.3 Identifikace kontrolních látek.

Kontrolní identifikace se provede měřením několika předem určených a známých kontrolních vzorků látek různého skupenství a deklarované čistoty. Ověřuje se správnost výsledků měření.

**Interní kontrola správné funkce přístroje se provádí při provozu na baterie před každým měřením, minimálně však jednou za měsíc.**

### **Seznam použitých zdrojů:**

ČAPOUN, T.: *Metrologický záznamník CHP 10-1*. 1. února 2007.

ČAPOUN, T. - NAVRÁTILOVÁ, L.: *Standardní operační postup SOP I04*. 1. března 2007.

*First Defender User Manual*. Rev. D2. Ahura Corp., Wilmington.

*First Defender Quick Reference Guide*. Ahura Corp., Wilmington.

*First Defender presentation*. Ahura Corp., Wilmington.

*First Defender Tech Slides*. Ahura Corp., Wilmington.

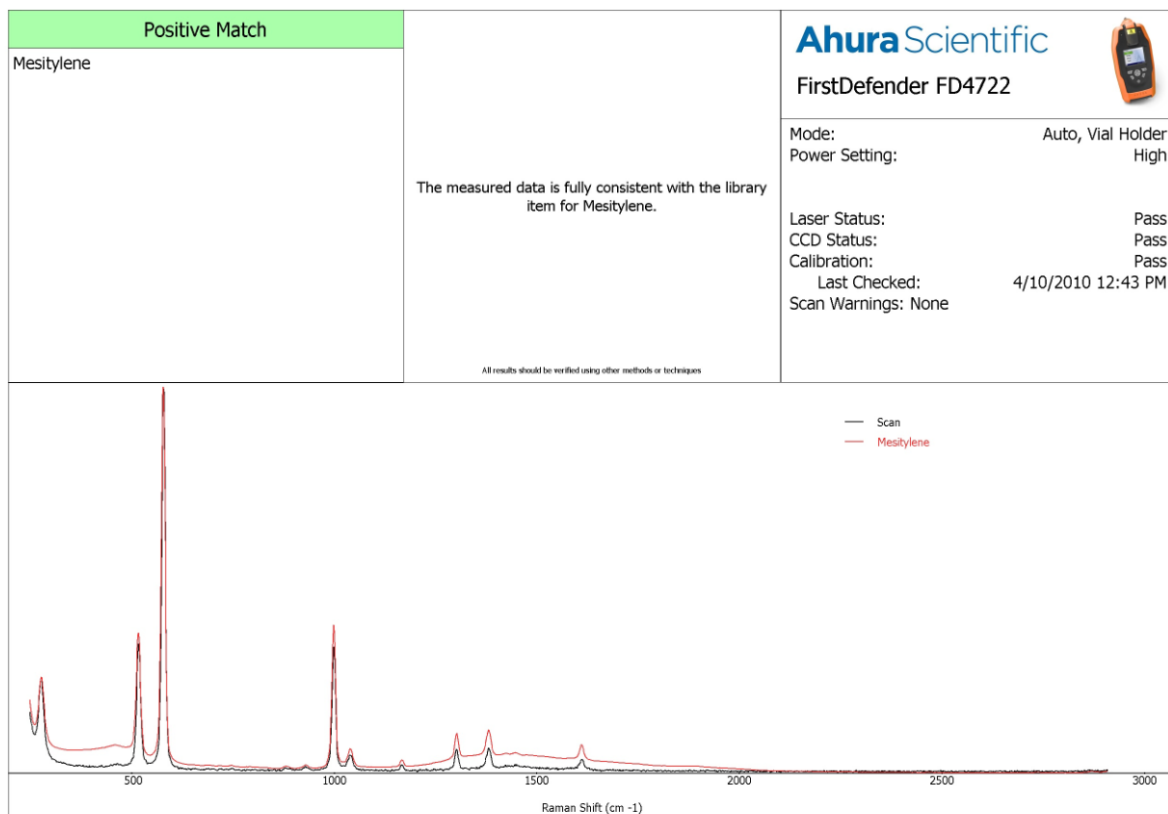
*Stručný návod k obsluze přenosného Ramanova spektrometru First Defender*. RMI, Lázně Bohdaneč.

*Příloha 2:*

**Příklady výsledků - protokolů z měření a jejich zařazení do stanovených kategorií**

**Protokol 1** dokladuje výsledek jednoznačné a poměrně rychlé identifikace měřeného vzorku, který byl následně zařazen do kategorie **A**. Naměřené spektrum (černé barvy) této látky je naprosto identické se spektrem referenčním (červené barvy). Nepatrná rozdílnost spekter je pozorovatelná pouze v intenzitě molekulární odezvy.

**Protokol 1:** 1,3,5 trimethybenzen - Mesitylen - kategorie **A**

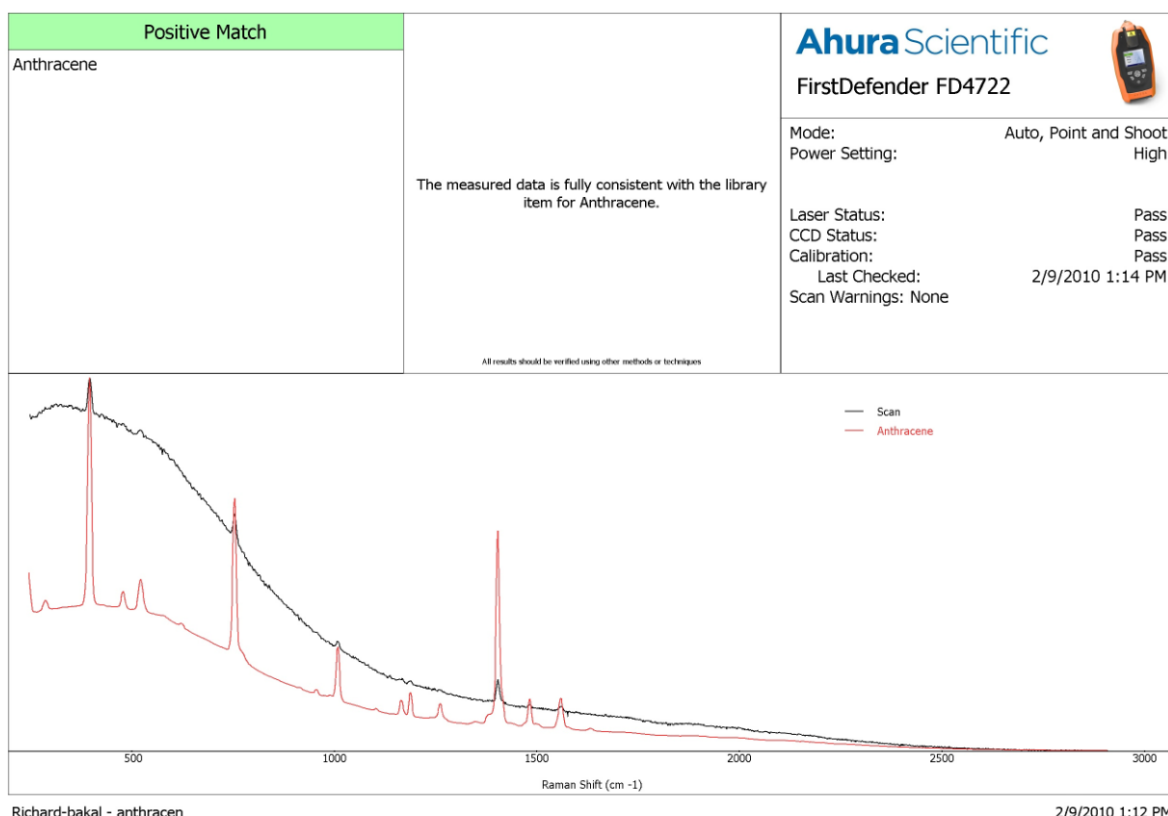


zbytek - Scan020

4/10/2010 12:42 PM

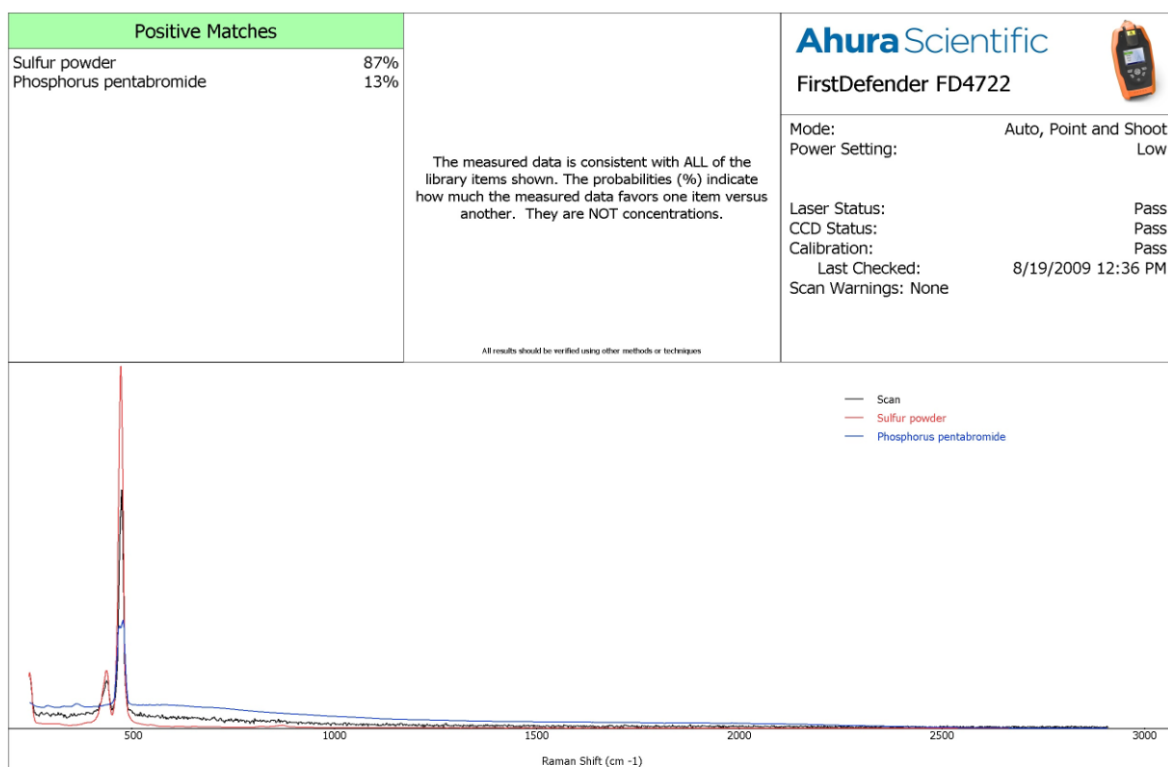
**Protokol 2** dokladuje správně identifikovanou látku zařazenou do kategorie **A**. V případě Anthracenu vypovídá odlišnost naměřeného spektra od spektra referenčního o překrytí Ramanova signálu způsobené fluorescencí měřeného vzorku. Přestože naměřené spektrum poskytuje přístroji jen málo informací o látce, dokonalý vyhodnocovací software umožňuje její identifikaci. Z naměřeného spektra je patrné, kolik málo informací (Ramanova signálu) je postačující pro správnou identifikaci látky. Jsou jimi pouhé vrcholky píků charakteristických pro danou látku. V mnoha případech jde pouze o nepatrný náznak vrcholku píku obklopeného fluorescencí.

### Protokol 2: Anthracen - kategorie A



**Protokol 3** dokladuje výsledek měření, kdy přístroj přiřadil naměřenému spektru dvě nejpravděpodobnější možné varianty referenčních spekter. Na základě procentuálního údaje o největší pravděpodobnosti shody byl správně identifikován střelný prach.

### Protokol 3: Střelný prach - kategorie A

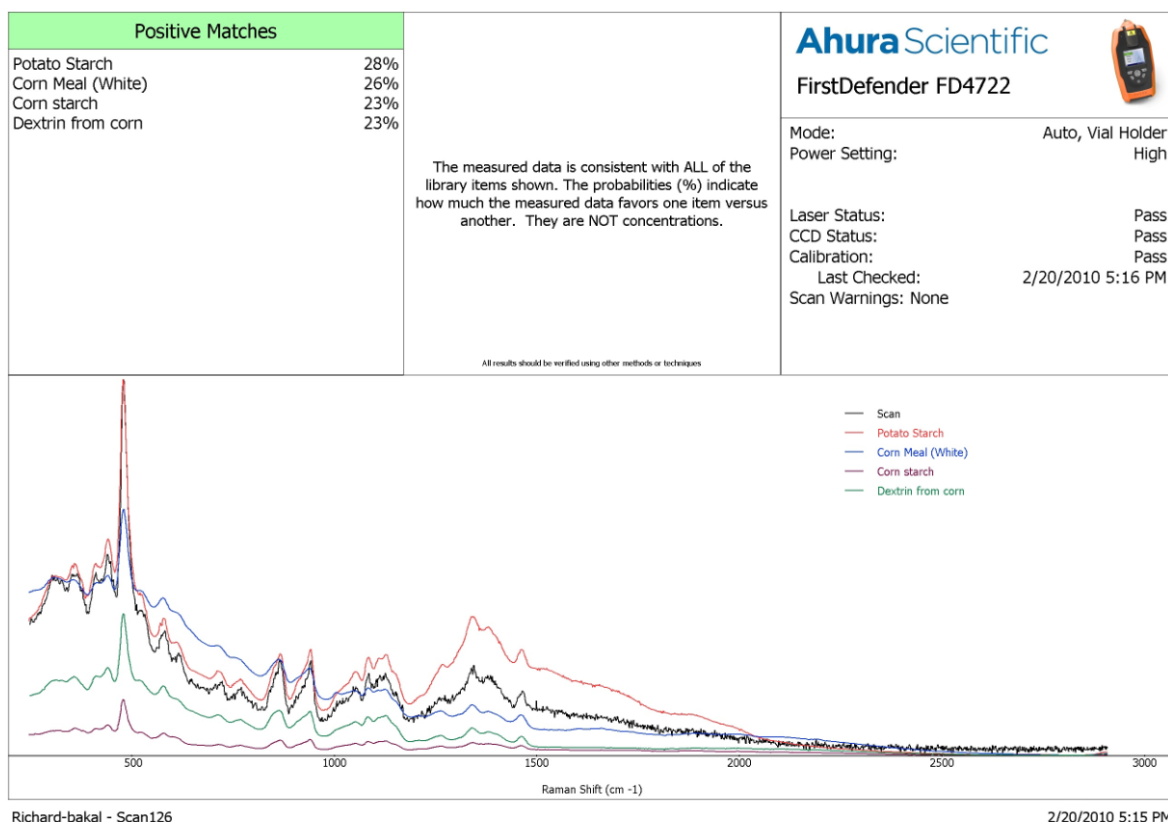


zksebni - Scan017

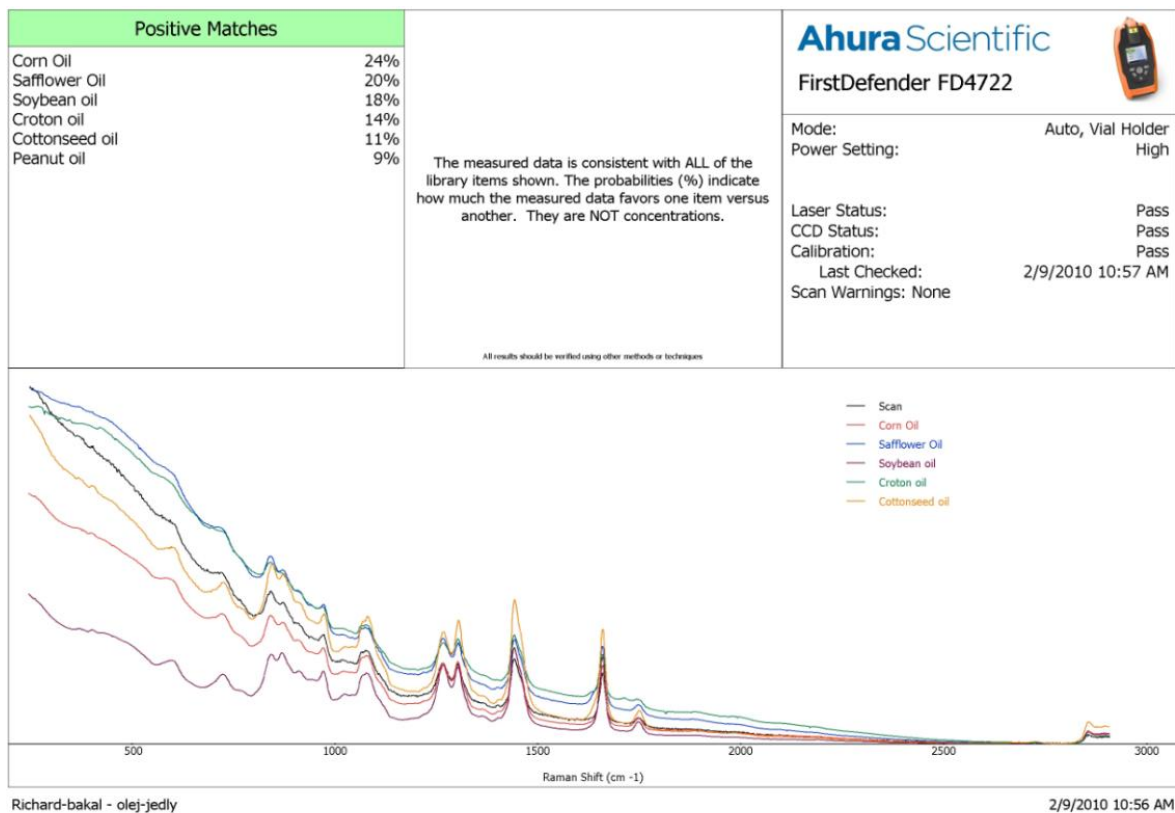
8/19/2009 12:36 PM

**Protokol 4** dokladuje výsledek měření zařazený do kategorie **A**, kdy správně identifikované látky byla přiřazena čtyři nejpodobnější spektra z knihovny spolu s procentuálním rozlišením pravděpodobnosti, že se o danou látku jedná. Na základě procentuálních údajů lze v tomto případě předpokládat, že se jedná o velmi podobné látky, avšak různého původu. Vzhledem k tomu, že škrob (*amylum*) je makromolekulární látka (konkrétně směs polysacharidů glukánů) syntetizovaný rostlinami, bude výsledek měření takové látky v mnoha případech podobný. Spektra látek takového složení jsou v knihovně zaneseny pod názvy upřesňující jejich původ (např., ze kterých rostlin byly získány). U celé další řady látek bude výsledek měření podobný (viz protokol 5: Jedlý stolní olej).

#### Protokol 4: Škrob - kategorie A



### Protokol 5: Jedlý stolní olej - kategorie A

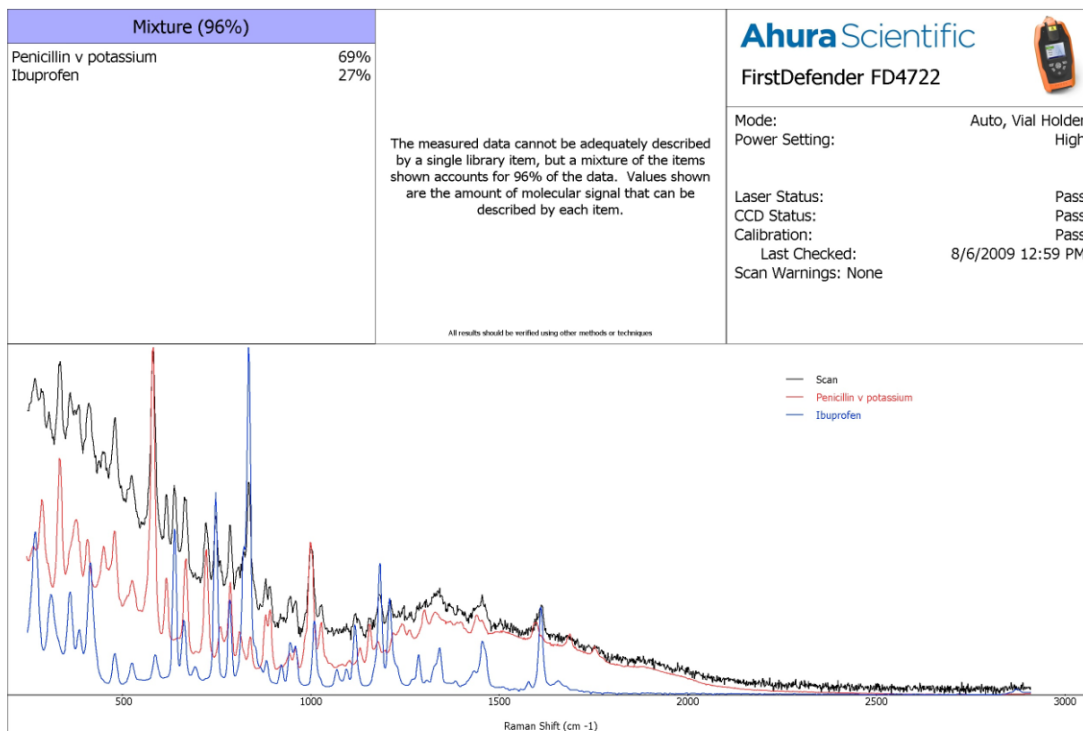


**Protokoly 6 a 7** dokladují správně identifikované látky obsažené ve směsi zařazené do kategorie **A**. V obou příkladech se jedná o směs dvou rozpoznávaných látek. Procenta zobrazená u jednotlivých látek ve směsi jsou poměrovým vyjádřením intenzity snímaného Ramanova signálu. Tento procentuální výsledek je podmíněn nejen koncentrací látky ve směsi, ale i samotnými vlastnostmi látky.

**Protokol 7** je výsledek měření zkušebního vzorku **směsi 1:1** čistého chlorbenzenu a toluenu. Chlorbenzen vykázal 71 % a toluen 21 % z celkové intenzity zpětné odezvy Ramanova signálu.



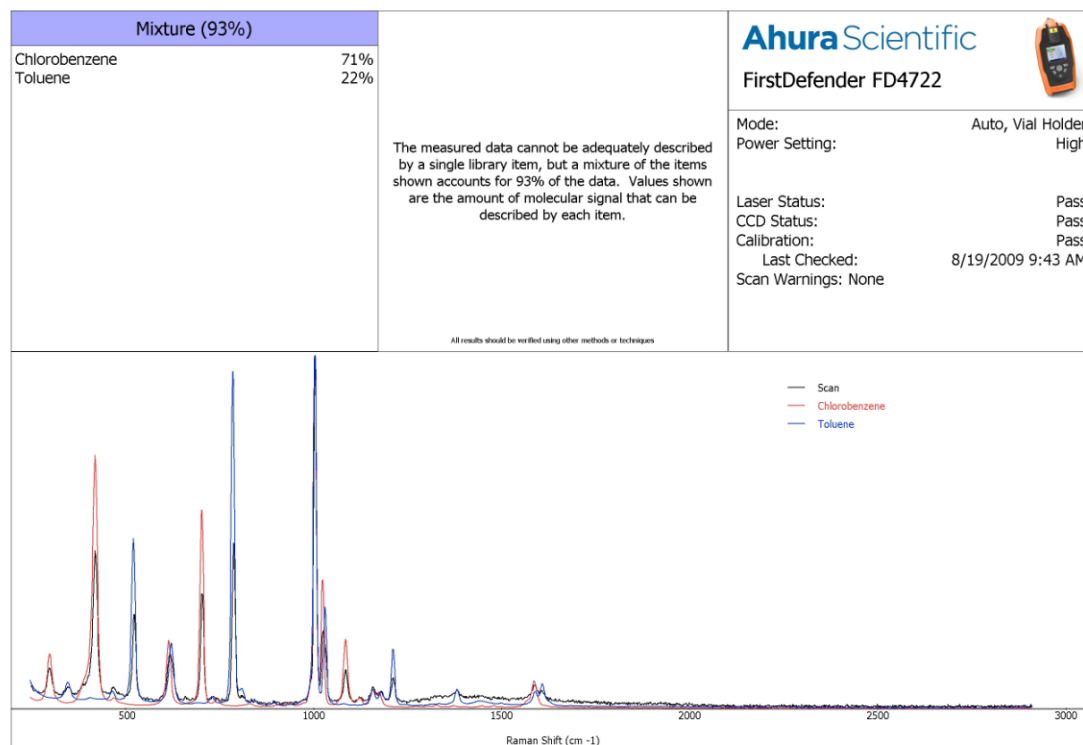
### Protokol 6: směs Penicilinu a Ibuprofenu - kategorie A



cvicny - Scan148

8/6/2009 12:58 PM

### Protokol 7: směs Chlorbenzenu a Toluenu - kategorie A

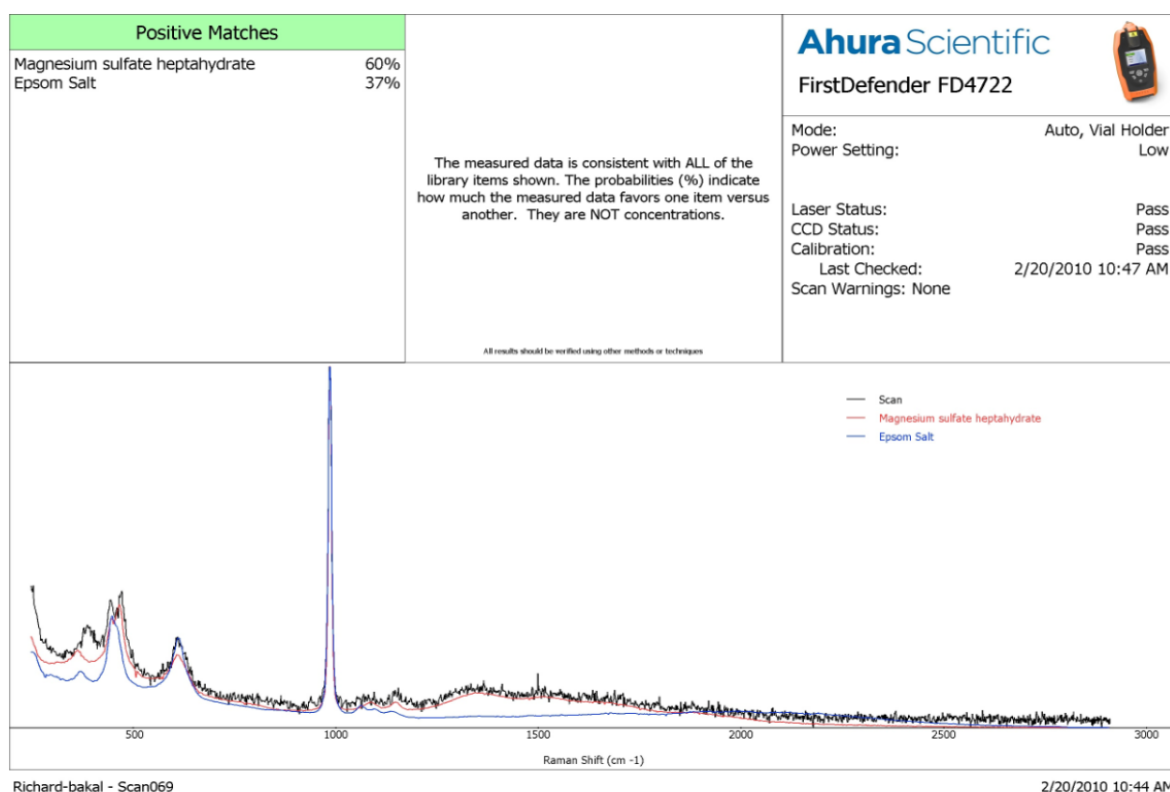


zksebni - Scan008

8/19/2009 9:43 AM

**Protokol 8** dokladuje ne zcela správnou identifikaci jedné určité látky zařazené do kategorie **AN**. Tato kategorie obsahuje látky, které nebyly identifikovány jednoznačně, avšak molekulový základ resp. část molekuly byla správně rozpoznána (např. že látka je uhličitán, síran apod.). Takový výsledek je pro zkušenou obsluhu při terénní identifikaci dosti cennou informací pro možnou charakterizaci látky. Toto platí v případě zeleně zbarveného pole s nápisem „Positive Matches“.

**Protokol 8: Síran zinečnatý - kategorie AN**

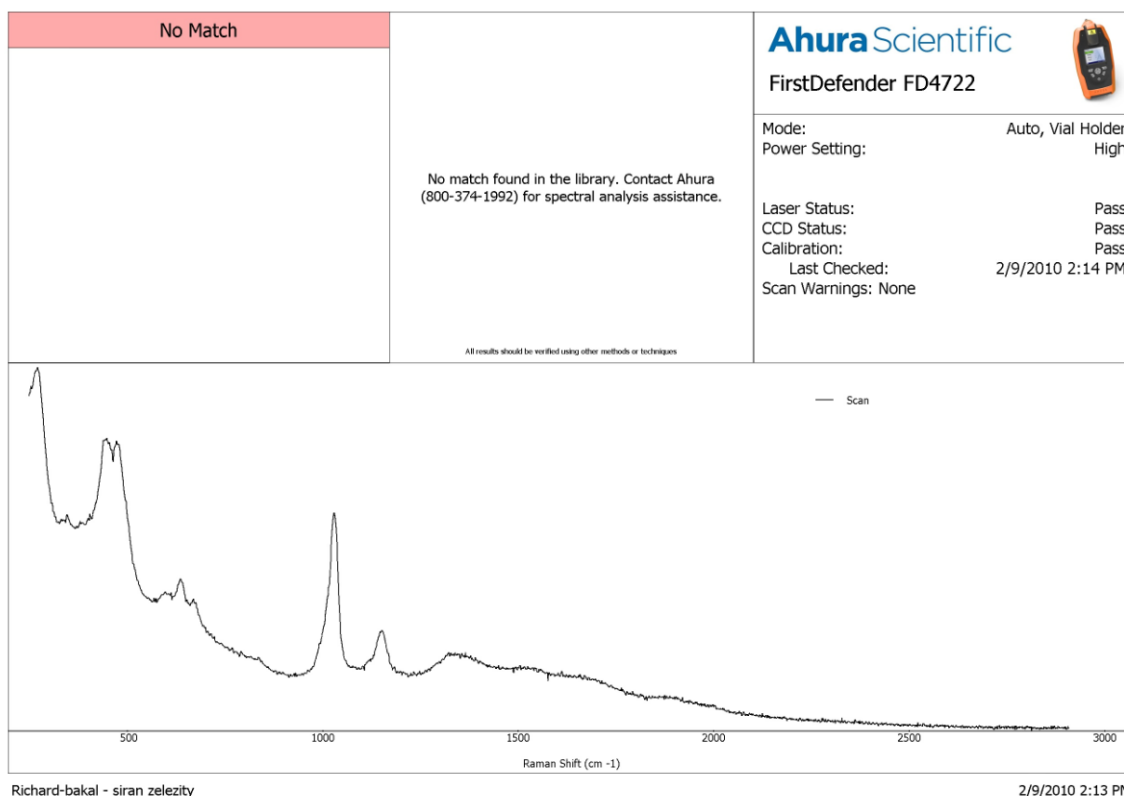


Existuje ještě jedna varianta takového výsledku měření. Více nabídnutých, resp. přiřazených názvů podobných spekter z knihovny se bude nacházet na červeném podkladu s nápisem „No match found“. V tomto případě je pravděpodobnost správné i částečně správné identifikace látky velmi malá.

**Protokol 9** dokladuje výsledek měření, při kterém látka identifikována nebyla. Tyto výsledky byly zařazeny do kategorie **AX**. Důvodů proč přístroj nebyl schopen látku identifikovat, existuje několik. Může se jednat o použití nesprávné techniky snímání, nebo snímaná látka nemá žádný nebo jen slabý molekulární signál. Nebo naopak vykazuje přílišnou fluorescenci, čímž je znemožněno snímání Ramanova rozptylu. Další možností je, že látka není uvedena v knihovně spekter.

Pro zjištění důvodu je nápomocna informace v prostřední části protokolu. V tomto případě nápis „No match found in the library. Contact Ahura...“ informuje o nepřítomnosti spektra měřené látky v knihovně.

**Protokol 9:** Síran železitý - kategorie **AX**



Do kategorie **X** byly zařazeny látky, které nejsou přenosným Ramanovým spektrometrem měřitelné. Z důvodu jejich neměřitelnosti nejsou protokoly z měření k dispozici.