

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zdravotně sociální fakulta

**Identifikace látek v reálných vzorcích pomocí přenosného
Ramanova spektrometru.**
diplomová práce

Autor práce: Bc. Richard Hrdina
Studijní program: Ochrana obyvatelstva
Studijní obor: Civilní nouzová připravenost

Vedoucí práce: Ing. Jana Krykorková, CSc.

Datum odevzdání práce: 7. 8. 2012

Abstrakt

Název práce: Identifikace látek v reálných vzorcích pomocí přenosného Ramanova spektrometru

Přenosný Ramanův spektrometr Ahura First Defender je přístroj, určený k identifikaci neznámých pevných a kapalných látek. Cílem této diplomové práce bylo ověřit možnosti využití přenosného spektrometru First Defender a vypracovat návrh metodiky pro práci s ním. Předmětem zkoumání byly přesnost výsledků a sběr poznatků z ověřovacích měření shora uvedeným přístrojem.

V úvodní teoretické části je nastíněna problematika chemického průzkumu v rámci Hasičského záchranného sboru České republiky, jejímž částečným řešením je používání přenosného spektrometru First Defender. Dále je popsána problematika odběru vzorků a možností detekce vzorků prostředky chemického průzkumu. Následuje popis samotného přístroje včetně vysvětlení principu Ramanova jevu, na jehož základě je přenosný spektrometr schopen neznámé pevné a kapalné chemické látky identifikovat.

V praktické části je popsán postup a způsob provedení ověřovacích měření přístrojem. Výsledky jsou shrnuty do tabulek a procentuální úspěšnost měření přístrojem je vyhodnocena v tabulkách a grafech. Prostřednictvím diskuze jsou prezentovány zjištěné poznatky týkající se manipulace s přístrojem, způsobů identifikace vzorků a vlivu matrice na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných vzorcích. Odborných znalostí a zkušeností bylo použito pro vytvoření návrhu metodických postupů pro identifikaci látek v reálných vzorcích, koncipovaných jako souhrnný informační zdroj popisující postupy, zásady a doporučení.

Na základě všech výsledků a poznatků je v závěru práce potvrzena hypotéza, že používání přenosného Ramanova spektrometru je velkým přínosem pro identifikaci neznámých látek v reálných vzorcích.

The Abstract

The title of the thesis: The Identification of Substances in Real Samples Using Portable Raman Spectrometer

The portable Raman spectrometer Ahura First Defender is a device designated for identifying unrecognized solid and liquid substances. The aim of this diploma thesis was to test the efficiency of the portable Raman spectrometer First Defender and to draw up a draft of the methodology for its manipulation. The objects of the investigation were 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. Further are described problems of sampling and possibilities of sample detection through means of chemical reconnaissance. 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. Findings concerning the manipulation with the device, methods for sample modification and the influence of sample matrix on the identification of selected chemicals in observed samples are introduced in the discussion. Professional knowledge and experience were used to draw up guidelines for the identification of substances in real samples conceived as general informational source describing procedures, rules, and recommendations.

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 diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů 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 diplomové práce, a to – v nezkrácené podobě – v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných fakultou – elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 7. 8. 2012

.....

(jméno a příjmení)

Poděkování

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Janě Krykorkové, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky v průběhu zpracování mé diplomové práce.

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

Obsah

ÚVOD	11
1 TEORETICKÁ ČÁST	14
1.1 Vymezení pojmů	14
1.1.1 Chemický průzkum	14
1.1.2 Analytický přístroj	14
1.1.3 Odběr vzorku	14
1.1.4 Charakterizace látky	15
1.1.5 Identifikace látky	15
1.1.6 Stanovení látky	15
1.2 Problematika zásahů na neznámou látku	15
1.3 Odběr a uchování vzorků	16
1.3.1 Obecně platné zásady	16
1.4 Prostředky chemického průzkumu	18
1.4.1 Rozdělení prostředků chemického průzkumu	18
1.4.1.1 Rozdělení z hlediska využitého principu detekce	18
1.4.1.2 Rozdělení podle druhu zkoumaného vzorku	19
1.4.1.3 Rozdělení z hlediska vyhodnocení odezvy přístroje	20
1.5 Vybavenost výjezdových skupin	22
1.6 Přenosný spektrometr First defender	23
1.6.1 Popis přístroje	23
1.7 Ramanova spektrometrie	24
1.7.1 Historie	24
1.7.2 Světelné záření	25
1.7.3 Rayleighův rozptyl	27
1.7.4 Ramanův rozptyl	28
1.7.5 Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti	29
1.7.6 Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti	30
1.7.7 Podstata Ramanova rozptylu	31

1.7.8	Rozložení Ramanových linií	32
1.8	Ramanovy spektrometry	32
1.9	Možnosti přenosného ramanova spektrometru	33
1.10	Způsob zpracování dat přístrojem	35
1.11	Technická data přístroje	38
2	CÍL PRÁCE A HYPOTÉZA	38
2.1	Cíle práce	39
2.2	Hypotéza	39
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
3.1	Volba přístroje	40
3.2	Experimentální podmínky	41
3.2.1	Pracovní prostředí	41
3.2.2	Výběr chemických látek	41
3.2.3	Výběr matric pro měření	42
3.2.3.1	Výběr a úprava zeminy	42
3.2.3.2	Výběr povrchu	43
3.3	Příprava vzorků	43
3.3.1	Příprava vzorků vody	43
3.3.1.1	Příprava roztoků kapalných chemických látek	43
3.3.1.2	Příprava roztoků pevných chemických látek ve vodě	43
3.3.2	Příprava vzorků zeminy	44
3.3.2.1	Příprava vzorků směsí kapalných chemických látek v zemině	44
3.3.2.2	Příprava vzorků směsí pevných chemických látek v zemině	44
3.3.3	Příprava vzorků na povrchu	44
3.3.3.1	Příprava vzorků na nenasákavém povrchu	45
3.3.3.2	Příprava vzorků na nasákavém povrchu	45
3.4	Měření vzorků	45
3.4.1	Technika měření roztoků	46
3.4.2	Technika měření vzorků pevných chemických látek v zemině	46
3.4.2.1	Úprava vzorků pevných chemických látek v zemině	46

3.4.3	Technika měření vzorků kapalných chemických látek v zemině	46
3.4.4	Technika měření vzorků na nenasákavém povrchu	47
3.4.5	Technika měření vzorků na nasákavém povrchu	47
3.5	Interpretace výsledků měření	47
3.5.1	Jeden název na zelené ploše	47
3.5.2	Několik názvů na zelené ploše	48
3.5.3	„Mixture“ a několik látek na modré ploše	48
3.5.4	„No match found“- C	48
3.5.5	„No match found“	49
3.6	Vyhodnocení měření	49
4	VÝSLEDKY	50
4.1	Měření vodných roztoků	50
4.1.1.	Aceton	50
4.1.2.	Ethanol	51
4.1.3.	Kyselina octová	53
4.1.4	Výsledky měření vodných roztoků	54
4.2	Výsledky měření vzorků směsí látek a zeminy	56
4.3	Výsledky měření vzorků látek na površích	60
4.4	Vyhodnocení měření vzorků	61
4.4.1	Ve vodě	61
4.4.2	V zemině	62
4.4.3	Na povrchu	62
4.5	Celkové vyhodnocení výsledků	63
5	DISKUZE	64
5.1	Měření vodných roztoků	64
5.2	Měření vzorků směsí látek a zeminy	66
5.3	Měření vzorků na površích	67
6	ZÁVĚR	70
7	KLÍČOVÁ SLOVA	72

8	SEZNAM INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	73
9	PŘÍLOHY	76

Seznam použitých zkratk

HZS ČR – Hasičský záchranný sbor České republiky

Jednotka PO – Jednotka požární ochrany

Úvod

Hasičský záchranný sbor ČR je složkou, na jejíž činnosti jsou vzhledem k současné globální politické a bezpečnostní situaci kladeny stále vyšší nároky. Z celé škály činností Hasičského záchranného sboru ČR je mimo jiné v rámci ochrany obyvatelstva, požární prevence a represe věnována zvláštní pozornost nebezpečným chemickým látkám. Jedná se o chemické látky, které mohou negativně působit na zdraví člověka či životní prostředí. Značná míra možností negativního působení chemických látek na člověka či životní prostředí je podtržena samotnou existencí obrovského množství chemických látek, které jsou běžně přepravovány, zpracovávány, skladovány či jinak používány, a řada z těchto chemických látek svými vlastnostmi vykazuje velmi nebezpečné účinky.

V rámci zásahové činnosti provádějí Hasičské záchranné sbory různé druhy zásahů a statistické údaje jednoznačně dokladují mimořádně četné zásahy jednotek HZS ČR právě na únik či nález nebezpečné chemické látky. V řadě případů se jedná o zásah na látky neznámého původu. Za uplynulý rok 2011 vykazuje statistika HZS ČR 1034 zásahů na nebezpečné chemické látky, aniž by se jednalo o zásahy na ropné produkty. V roce 2010 provedly jednotky požární ochrany takových zásahů 903 a za rok 2009 takových zásahů vykazuje statistika 1024.

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. Je zcela jisté, že prioritní činností při všech zásazích na neznámou chemickou 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. Správná identifikace vyžaduje vždy odborné znalosti, technické prostředky a určitý čas.

Vybavení a výcvik jednotek PO jsou přitom pochopitelně orientovány v první řadě na plyny a páry nebezpečných látek, neboť největší nebezpečí představuje možnost

inhalace toxických plynů a par. Avšak rozbor výjezdů a expertiz 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. Aby požadované úkoly mohly být beze zbytku splněny, byly v rámci HZS ČR ustaveny různě specializované skupiny, vybavované stále dokonalejší technologií.

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 7 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 doby používání přístroje se 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, není pro jeho obsluhu v českém jazyce zpracována žádná publikace pro použití přístroje při identifikaci chemických látek v reálných vzorcích.

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 těm, 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 vybraných chemických látek v reálných vzorcích, včetně popisu kritérií jejich výběru, postupů a způsobů měření. Odborných znalostí a zkušeností bylo použito pro zpracování návrhu metodických postupů k přístroji, které jsou vzhledem ke své obsáhlosti zařazeny do přílohové části práce. V diskusním příspěvku práce pak zmiňuji zásadní zjištěné skutečnosti spojené s používáním přístroje včetně jejich popisů a návrhů řešení dané problematiky. V závěru je uvedeno shrnutí a hodnocení poznatků, týkající se cílů a hypotézy této práce formou jednoznačných odpovědí.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Vymezení pojmů

Pro lepší orientaci v níže uvedených textech uvádím 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.⁽¹⁾

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.⁽¹⁾

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.⁽¹⁾

1.1.4 *Charakterizace látky*

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

1.1.5 *Identifikace látky*

Identifikace znamená přesné určení látky nebo jejího chemického vzorce.⁽¹⁾

1.1.6 *Stanovení látky*

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

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 popisovaného 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 mnoha 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.

Pro případy havarijních úniků nebezpečných chemických látek, jejich nálezů či teroristického zneužití jsou chemické laboratoře a vybrané jednotky Hasičského záchranného sboru ČR vybaveny mobilními chemickými laboratořemi nebo speciálními výjezdovými vozidly. Tyto prostředky umožňují provádět detekci, identifikaci i stanovení nebezpečných látek přímo v místě mimořádné události. Pokud je třeba verifikovat výsledky terénní analýzy ve stacionární laboratoři nebo když terénní přístroje nepostačují ke splnění požadovaného úkolu, umožňují mobilní prostředky provádět rovněž odběr a přechovávání různých vzorků životního prostředí a jejich převoz do laboratoře.⁽²⁾

1.3 Odběr a uchování vzorků

Způsob odběru analytického vzorku je nedílnou součástí správné analýzy. Sebelepší konečné určení nebezpečné látky nemůže poskytnout správný obraz tehdy, nebyl-li odebrán pro tuto analýzu vzorek správně. Proto se této činnosti musí věnovat náležitá pozornost.⁽³⁾

1.3.1 Obecně platné zásady

Pod pojmem „vzorek“ je myšlen určitý předmět nebo část materiálu, který je odebrán předepsaným nebo smluveným způsobem. Vzorkem tedy může být např. zemina, voda, sníh, potraviny, krmiva, textilie, plasty, dřevo, kůže, nebezpečné látky odebrané ze vzduchu atd. Odběr vzorku představuje významné protichemické opatření. Jeho cílem je co nejrychleji a nejpřesněji dle předepsaných pravidel odebrat vzorek pro účely jeho prvotní analýzy v místě zásahu a zevrubné analýzy ve stacionární laboratoři. Volba vzorkovacího postupu se odvíjí od charakteru vzorkovaného materiálu, účelu analýzy, metody analýzy, která určuje specifické požadavky na úpravu vzorků dle použité instrumentace, a způsobu uložení a transportu vzorku.^{(2), (3)}

Metoda odběru vzorků závisí na řadě aspektů a okolností. Obecně je možné konstatovat, že metoda je dána třemi možnými aspekty, kterými jsou:

- a) skupenství vzorku plynné, kapalné či pevné,
- b) účel analýzy, který podmiňuje speciální metody pro potřeby kontroly životního prostředí, kontroly likvidačních, dekontaminačních a asanačních prací (stanovení zbytkové kontaminace) nebo analýza látky uniklé při havárii,
- c) metoda analýzy, která určuje specifické požadavky na úpravu vzorků podle použité instrumentace, analytické metody.

Správný odběr, uchovávání a označení vzorků před jejich analýzou je jednou z podmínek spolehlivosti stanovení koncentrace látky ve vzorku a správné interpretace naměřených hodnot. Je proto nutné, aby vzorky odebírala zkušená a poučená osoba při dodržení následujících obecných zásad.^{(2), (3)}

První zásadou je, že vzorek odebraný k laboratorním zkouškám v rámci kontroly životního prostředí nebo kontroly dekontaminačních prací musí mít průměrné složení celého materiálu, ze kterého byl odebrán (tzv. reprezentativní vzorek). Naopak po haváriích s únikem nebezpečných látek se tam, kde je to evidentní, odebírá vzorek s nejvyšší koncentrací nebezpečné látky (v místě jejího největšího výskytu). Jsou-li k dispozici dílčí vzorky z většího množství materiálu, potom se u homogenních materiálů smíchají na základní vzorek, který se zpravidla zmenší na množství potřebné k analýze (tzv. zkušební vzorek).^{(2), (3)}

Druhou velice důležitou zásadou je přesná definice odebraného vzorku. To mj. znamená, že musí být jednoznačně kvantifikován. U pevných látek (látky kusové, práškové apod.) se vzorek odvažuje v laboratoři, stejně tak se odměřuje přesný objem kapaliny. V některých případech (textil, dřevo) se v laboratoři odměřuje plocha vzorku. Pokud je vzorek upravován během chemického průzkumu, je nezbytné popsat vzorek kvantitativně, tj. např. udat množství prosátého vzduchu, velikost setřené plochy nenásákavého pevného povrchu při použití techniky stěrů apod.^{(2), (3)}

Zásada číslo tři pojednává o reprezentativnosti vzorku. U kusových látek je nutno odebrat reprezentativní počet kusů podle variability obsahu analyzované látky. Odebraný vzorek se zhomogenizuje a připraví se průměrný základní vzorek. U materiálů dodávaných ve velkých obalech (pytlích) nebo volně uložených se vzorky

odebírají z několika míst a z různých hloubek speciálními vzorkovači. Z těchto dílčích vzorků se připraví opět průměrné základní vzorky a z nich zkušební vzorky. Obdobně se postupuje při odběru vzorků sypkých pevných hmot.^{(2), (3)}

Pro správnou evidenci vzorků hovoří zásada čtvrtá. Všechny vzorky musí být řádně označeny (číslem vzorku, datem a místem odběru, označením druhu materiálu, množstvím, z něhož byl vzorek odebrán).^{(2), (3)}

A poslední, pátou obecně platnou zásadou při odběru vzorků je způsob manipulace se vzorky tak, aby během jejich odběru, přepravy a skladování nedošlo k chemickým či fyzikálním změnám. Nejlépe se vzorky přepravují v různě velkých kontejnerech (velikost kontejneru závisí na množství odebraného vzorku) vysypaných aktivním uhlím, silikagelem, sorpční drtí, případně jemně prosátou škvárou.^{(2), (3)}

Je na místě podotknout, že tuzemský trh dnes nabízí celou řadu speciálních kvalitních souprav, které splňují požadavky pro spolehlivý odběr vzorku.⁽³⁾

1.4 Prostředky chemického průzkumu

Úroveň plnění shora uvedených úkolů a cílů chemického průzkumu závisí na správné volbě prostředků chemického průzkumu. Prostředků pro detekci nebezpečných látek dnes trh nabízí velké množství od specifických na určitou látku až po prostředky nespécifické, od prostředků manuálně ovládaných až po prostředky automatizované.

1.4.1 Rozdělení prostředků chemického průzkumu

1.4.1.1 Rozdělení z hlediska využitého principu detekce

Z hlediska hlavního využitého principu detekce nebezpečné látky se prostředky chemického průzkumu dělí na prostředky, založené na:

fyzikálních metodách: např. absorpce elektromagnetického záření, tj. detektory pracující v ultrafialové, infračervené oblasti spektra aj. ^{(4), (5)}

fyzikálně-chemických metodách: využívají změny molekul během analýzy vlivem ionizace molekul (fotoionizační detektory, ionizace zářiči - např. detektor záchytu elektronů), dále vlivem ionizace elektrony souběžně se separací jednotlivých iontů, které pak vypovídají o struktuře původní látky (hmotnostní spektrometrie). Ionizaci lze provádět též různými ionty a opět provádět selektivní separaci jednotlivých iontů. Tyto přístroje nebo detektory jsou velmi citlivé a určují většinou i strukturu analyzované látky. Jiné prostředky této skupiny využívají hořlavosti řady látek, přičemž příslušné detektory jsou založeny na měření změny odporu čidla vlivem zvýšené teploty za přítomnosti jakékoliv hořlavé látky (tzv. explozimetry). ^{(4), (5)}

chemických metodách: využívají pro detekci nebo stanovení látky chemickou reakci za vzniku barevné sloučeniny, která charakterizuje přítomnost hledané látky. Konkrétní detekce a stanovení se pak provádí vizuálně (jednoduché detekční prostředky) nebo fotometrickými metodami. ^{(4), (5)}

1.4.1.2 *Rozdělení podle druhu zkoumaného vzorku*

Podle druhu zkoumaného vzorku životního prostředí se prostředky chemického průzkumu dělí na prostředky detekce chemických látek v:

- ovzduší,
- vodě a kapalných vzorcích,
- pevných vzorcích.

Mezi uvedenými jednotlivými prostředky nelze hledat pevnou hranici. Např. průkazníkové trubičky, určené výhradně pro detekci látek v ovzduší, umožňují v některých případech též detekci těkavých látek v pevných vzorcích využitím tzv. vzdušné extrakce (pomocí příslušenství chemického průkazníku CHP-71 a jiných pomůcek). Stejně tak terénní prostředky analýzy vody a kapalných vzorků většinou

umožňují rovněž analýzu pevných vzorků pomocí extrakce nebezpečné látky do vhodného rozpouštědla. ^{(4),(5)}

1.4.1.3 *Rozdělení z hlediska vyhodnocení odezvy přístroje*

Z hlediska vyhodnocení odezvy přístroje a typu výstupního signálu se prostředky chemického průzkumu dělí na:

Jednoduché detekční prostředky: jsou velmi vhodné pro rychlá měření v terénu, přičemž umožňují okamžité rozhodnutí. V naprosté většině jsou založeny na chemických metodách, kdy nebezpečná látka reaguje s činidlem na vhodném nosiči za vzniku barevného produktu, jehož zbarvení se vyhodnocuje vizuálně. K jejich hlavním výhodám pro využití v místě havárie patří rychlost měření, většinou relativně nízká cena, malé rozměry a hmotnost, nenáročnost na údržbu a kvalifikaci či proškolení obsluhy. Nevýhodami pak jsou nízká selektivita (tj. nespecifičnost pro detekovanou látku), relativně malá životnost (doba expirace většinou 1 až 3 roky), subjektivita vyhodnocení, přinášející problémy hlavně za snížené viditelnosti, a při stanovení nebezpečné látky pak nízká přesnost stanovení, která se při vizuálním vyhodnocení pohybuje do $\pm 40\%$ (vyjádřeno relativní směrodatnou odchylkou). ^{(4),(5)}

Přenosné chemické laboratoře: jsou určeny k detailnějším a rozmanitějším analýzám v terénu. Využívají v první řadě chemické barevné reakce, výsledné zbarvení se většinou vyhodnocuje vizuálně pomocí barevných etalonů, i když jsou dnes již dostupné i přenosné fotometry. K hlavním výhodám patří možnost úpravy různých vzorků životního prostředí, provádění různých operací, jako je zahřívání, var, filtrace, extrakce aj., provádění analýz různých nebezpečných látek apod. K nevýhodám patří nutnost zaškolení obsluhy a jejího pravidelného opakování, často vysoká cena, zdoluhavost některých analýz včetně přípravy laboratoře, omezený počet pomůcek, rozpouštědel (včetně vody) a laboratorní sklo aj. Při stanovení nebezpečných látek činí přesnost do $\pm 20\%$ při používání etalonů a $\pm 10\%$ při použití přenosných fotometrů. ^{(4),(5)}

Detektory na fyzikálním a fyzikálně-chemickém principu: do této skupiny se řadí všechny detektory, které na základě určitého využitého principu poskytují kvantitativní údaj, který charakterizuje obsah látky v ovzduší. Tvoří bezpochyby nejpočetnější skupinu prostředků chemického průzkumu, přičemž největší uplatnění při haváriích s únikem nebezpečných látek nacházejí detektory hořlavých plynů a par, tzv. explozimetru. K jejich hlavním výhodám patří relativně nízká cena, jednoduchost obsluhy a nenáročnost na kvalifikaci obsluhy, většinou vysoká rychlost i dostatečná přesnost měření. Hlavní nevýhodou je nutnost kalibrace přístroje a nespecifičnost na určitou látku. Při stanovení koncentrace látek v ovzduší je dosahováno přesnosti měření do $\pm 10\%$.^{(4), (5)}

Analyzátory: představují plně automatizované přístroje ke stanovení a někdy i k identifikaci nebezpečných látek. Hlavními výhodami jejich použití při haváriích je vysoký komfort měření, možnost nepřetržitého monitorování, ukládání naměřených dat do paměti, jejich vyhodnocení na PC, možnost zapojení akustického i světelného signálu při dosažení určité koncentrace, vysoká selektivita aj. K nevýhodám často patří velmi vysoké pořizovací náklady, značné nároky na údržbu a servis, nutnost kvalifikované obsluhy. Přesnost stanovení se pohybuje od $\pm 1\%$ do $\pm 5\%$. Analyzátory našly své hlavní uplatnění při kontrole životního prostředí a jako takové jsou i koncipovány. Z toho někdy vyplývá omezený rozsah měření, který je při haváriích, kdy je často možné předpokládat vysoké koncentrace nebezpečných látek, nevyužitelný.^{(4), (5)}

Stejně jako v předcházejícím dělení i v tomto případě nelze mezi prostředky stavět pevné hranice. Řada běžných detektorů již dnes má některé prvky analyzátorů, resp. některé jednoduché detekční prostředky poskytují kvantitativní údaj o látce, což by je řadilo mezi detektory.^{(4), (5)}

Výběr vhodného prostředku k plnění úkolů chemického průzkumu závisí na požadované citlivosti, konkrétní látce, frekvenci monitorování a způsobu přenosu informací.^{(4), (5)}

1.5 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 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 použitelnosti přístroje při identifikaci látek v reálných vzorcích je stěžejní úkol této práce. Jaký je skutečný přínos používání tohoto přístroje, bude zkoumán metodou ověřovacího měření.

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 použití u jednotek požární ochrany při identifikaci chemických látek v reálných vzorcích. Pokud opomenou 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*“ přikládaný 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 ani na postupy identifikace neznámých chemických látek.

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 měl přispět obsáhlejší návrh metodických postupů zpracovaný na základě nasbíraných poznatků, zkušeností a studia odborné literatury.

1.6 Přenosný spektrometr First Defender

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

1.6.1 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.⁽⁶⁾

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.⁽⁷⁾

1.7 Ramanova spektrometrie

1.7.1 Historie

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 jím teoreticky 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.^{(8),(9)}

Přes mnohé výhody se Ramanova spektroskopie stala rutinní metodou v analytické praxi až v posledních letech. V minulosti jejímu rozšíření bránila technologická náročnost výroby přístrojů a s tím spojená jejich cena a zároveň nedostatečná vyspělost výpočetní techniky nutná pro běžnou interpretaci naměřených hodnot. V učebnici analytické chemie pro vysoké školy ze šedesátých let není Ramanova spektroskopie zmiňována vůbec⁽¹⁰⁾, ve speciální monografii *Instrumentální analýza* z roku 1986⁽¹¹⁾ je krátce zmíněna a text vysokoškolské učebnice soustředící se na praxi z konce osmdesátých let opět neobsahuje žádnou zmínku o této analytické metodě⁽¹²⁾. Učebnice zahrnující zavedené metody strukturní analýzy organických látek z poloviny devadesátých vůbec nezmiňuje Ramanovu spektroskopii⁽¹³⁾.

1.7.2 Světelné záření

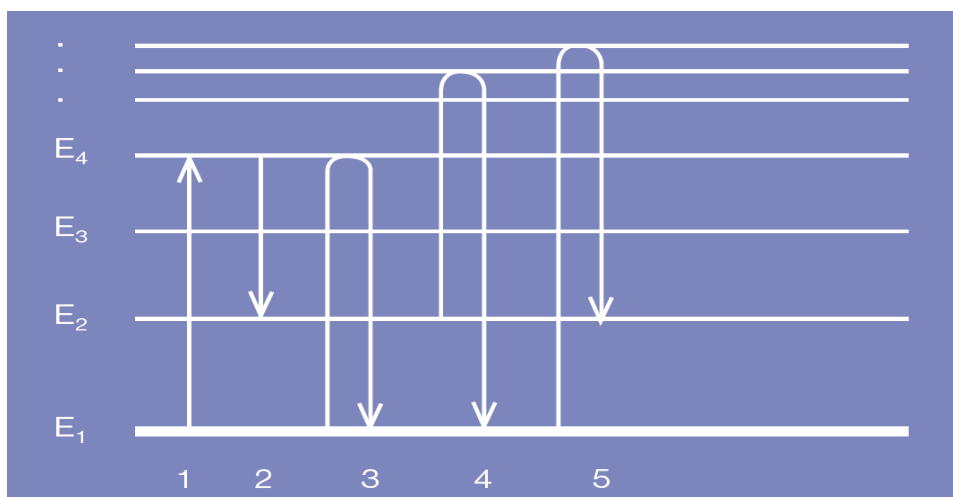
K rozptylu světelného záření dochází všude kolem nás. Jednou z podmínek pro rozptyl světla je přítomnost atomů a molekul v prostoru kudy světelné paprsky procházejí. Světelné záření je tok světelných kvant, jehož nositelem jsou fotony. Foton existuje pouze v pohybu, přičemž se vždy pohybuje rychlostí 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 λ je vlnová délka.⁽¹⁴⁾

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

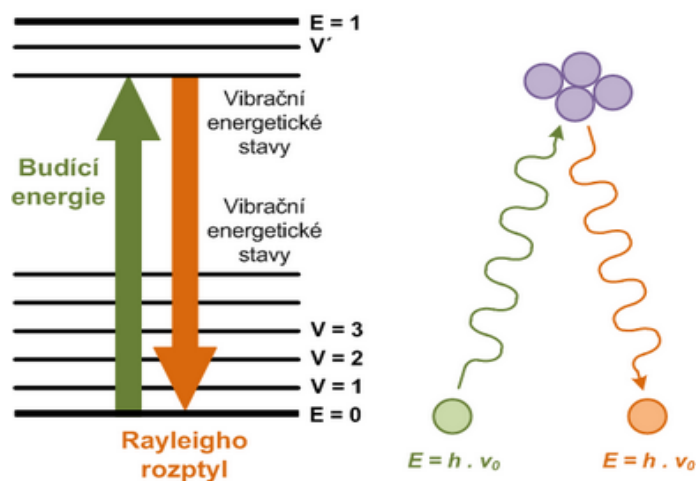
Přechody 1, 2 jsou přímé; 3, 4, 5 nepřímé.⁽⁹⁾

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.⁽⁶⁾

1.7.3 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.^{(7),(15),(16),(17),(18)}

Obrázek 3: Vznik Rayleighova rozptylu

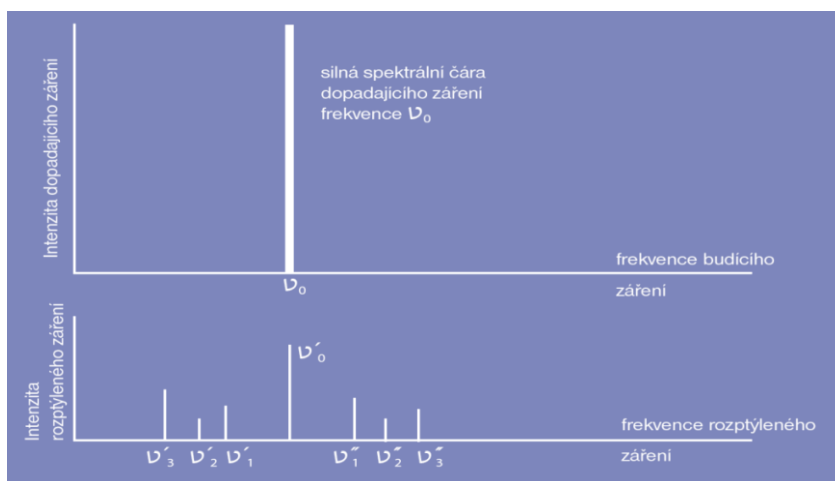


Molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí ν_0 – Rayleighův rozptyl, kde ν_0 je frekvence budícího záření.

1.7.4 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.^{(7),(15),(16),(17),(18)}

Obrázek 4: Spektrální čáry dopadajícího a rozptýleného záření



ν'_0 rayleighovská spektrální čára rozptýleného záření

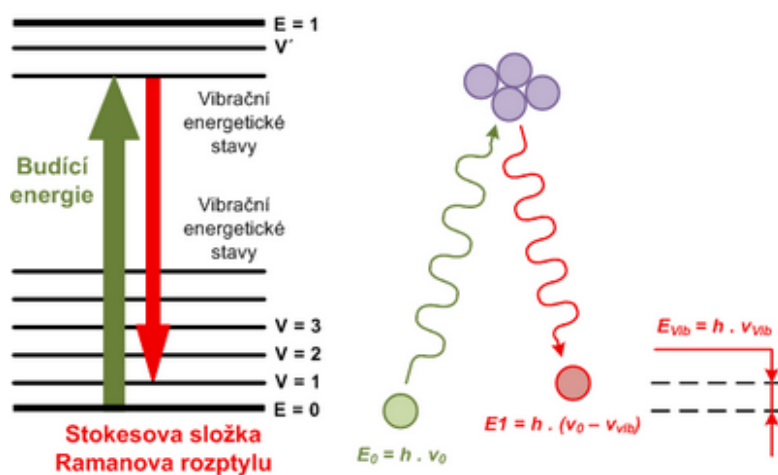
$\nu'_1 = \nu_0 - f_1$, $\nu'_2 = \nu_0 - f_2$, $\nu'_3 = \nu_0 - f_3$ jsou frekvence ramanovských spektrálních čar ve stokesovské oblasti spektra (nalevo od ν'_0) ν

$\nu''_1 = \nu_0 + f_1$, $\nu''_2 = \nu_0 + f_2$, $\nu''_3 = \nu_0 + f_3$ jsou frekvence v antistokesovské oblasti spektra, přičemž frekvence f_1 , f_2 , f_3 jsou frekvence mechanických kmitů uvnitř molekuly (napravo od ν'_0).⁽⁹⁾

1.7.5 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.^{(7),(15),(16),(17),(18)}

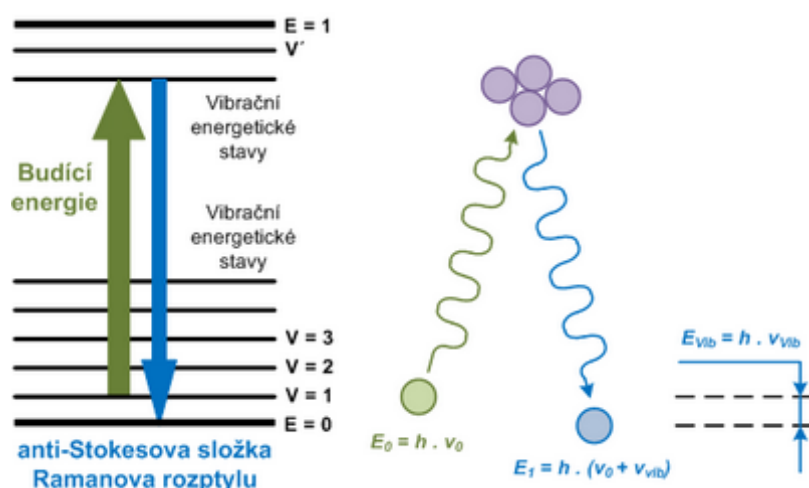
Obrázek 5: Vznik Ramanova rozptylu ve Stokesově oblasti



Molekula emituje záření se změněnou frekvencí $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ Stokesův rozptyl, kde ν_0 je frekvence budícího záření a ν_{vib} je vibrační frekvence.

Foton záření se srazí 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.^{(7),(15),(16),(17),(18)}

Obrázek 6: Vznik Ramanova rozptylu v anti-Stokesově oblasti



Molekula emituje záření se změněnou frekvencí $\nu_0 + \nu_{vib}$ anti-Stokesův rozptyl, kde ν_0 je frekvence budícího záření a ν_{vib} je vibrační frekvence.

1.7.7 Podstata Ramanova rozptylu

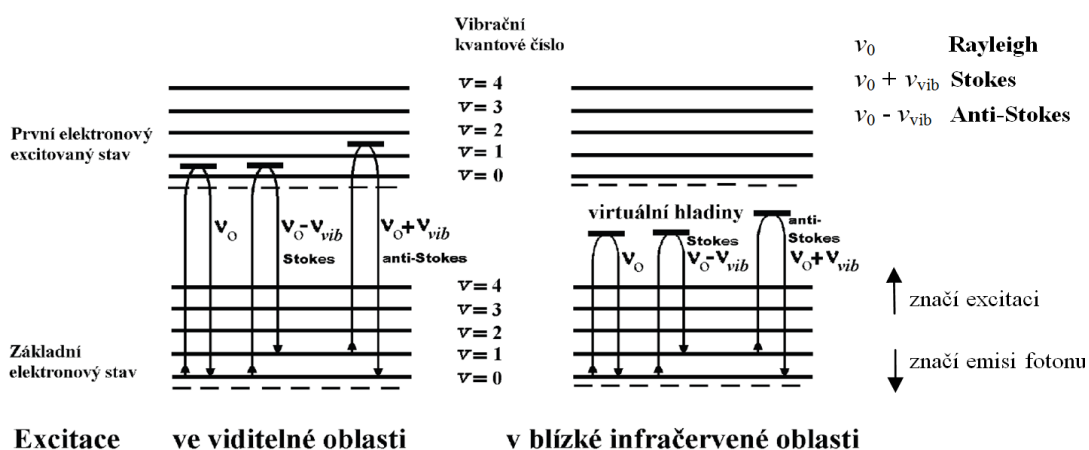
Výše byly popsány možnosti přechodu podle polohy virtuální energetické hladiny vůči vlastním stavům molekuly. Molekula emituje záření s nezměněnou frekvencí (ν_0 – Reyleighův rozptyl) a dále záření s frekvencemi ($\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$) a ($\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$), které se souhrnně nazývají Ramanův 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 ν_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 ν_R je frekvence rozptýleného záření a ν_0 frekvence dopadajícího záření.⁽⁷⁾

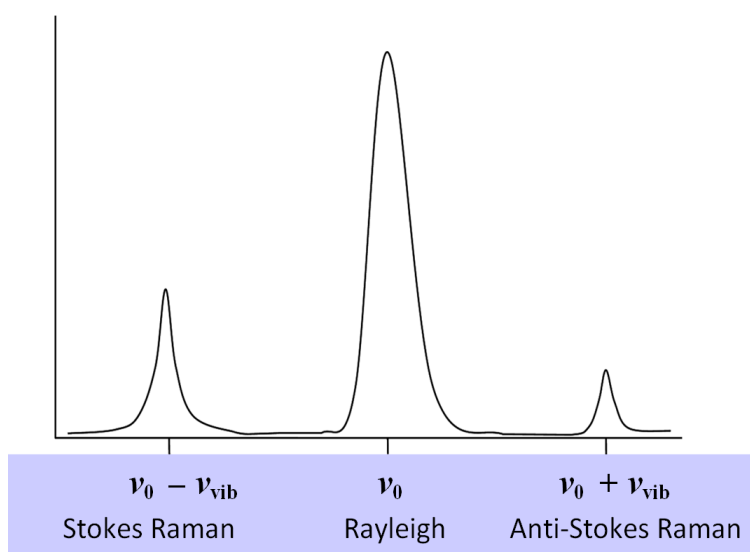
Obrázek 7: Schéma dvoufotonových přechodů



1.7.8 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.⁽⁷⁾

Obrázek 8: Rozložení Ramanových linií



1.8 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.⁽⁶⁾

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.⁽⁶⁾

1.9 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 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. Značná přednost

přístroje spočívá ve schopnosti provést identifikaci neznámé látky během několika sekund až minut.⁽⁶⁾

Určitým omezením je výkon laseru, který je limitován riziky ohřevu vzorku, jeho rozkladu, příp. riziky dalších nežádoucích fotochemických a fotofyzikálních procesů. Výkon laseru lze obvykle softwarově nastavit a přizpůsobit jeho hodnotu vlastnostem vzorku a požadavkům na rychlost analýzy.⁽¹⁵⁾

Ramanův spektrometr 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.⁽⁶⁾

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.⁽⁶⁾

Jak je uvedeno výše, přístroj neidentifikuje vodu, a proto umožňuje analyzovat i koncentrované vodné roztoky. Požadovanou koncentraci nelze vymežit, 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.⁽⁶⁾

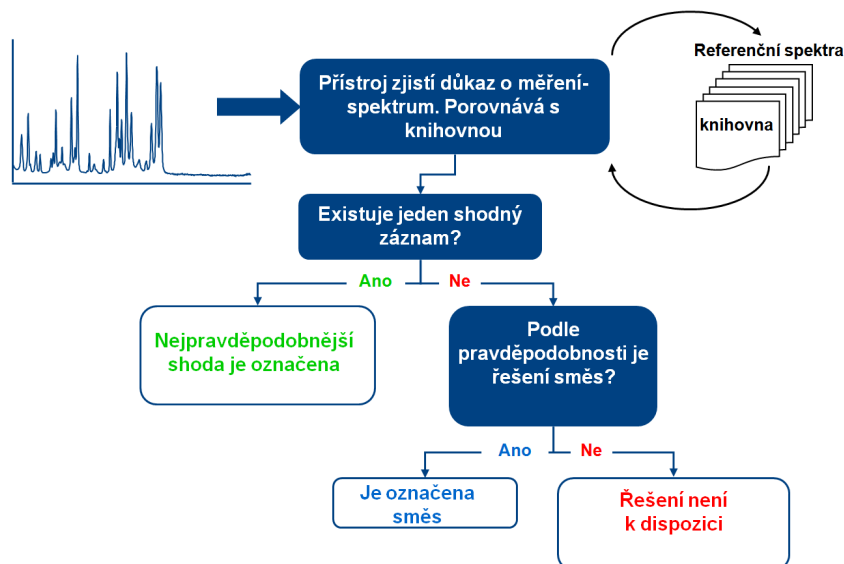
Jednou z příčin, proč spektrometr některou z látek neidentifikuje, je absence jejího Ramanova spektra v knihovně (v současné době obsahují knihovny přístroje přes 10 000 spekter a jejich počet dle sdělení výrobce každým dnem roste). Může se jednat i o látky, které běžně nejsou v USA dostupné, ale jednotky 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.⁽⁶⁾

1.10 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.⁽⁶⁾

Obrázek 9: Systém zpracování spektra



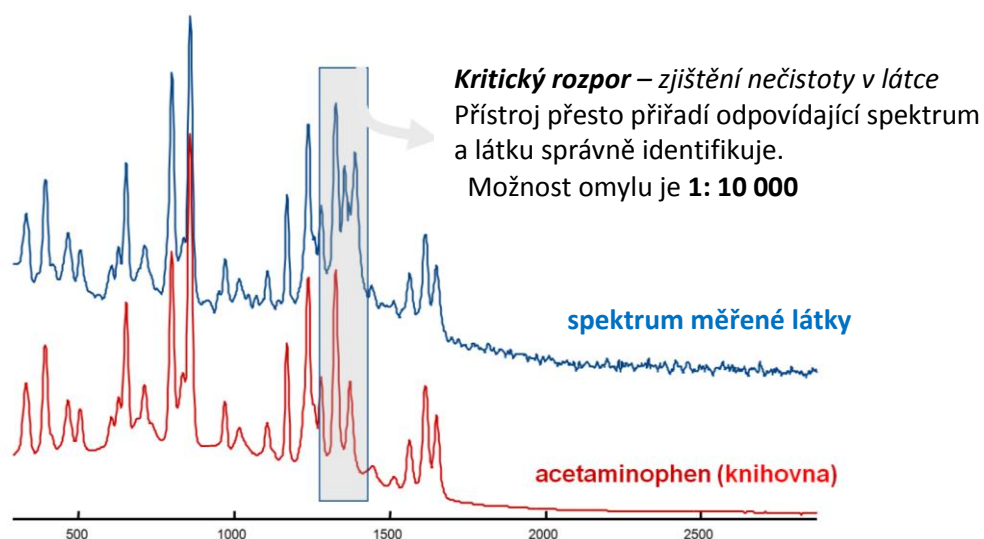
V současné době obsahuje knihovna spekter v přístroji cca 7600 referenčních spekter. Pro zadávání spekter do knihovny výrobcem je použito pouze nejkvalitnějších

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 jednoduše 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 dokázal „oddělit zrna od plev.“

Obrázek 10: Porovnání a infiltrace změřeného spektra

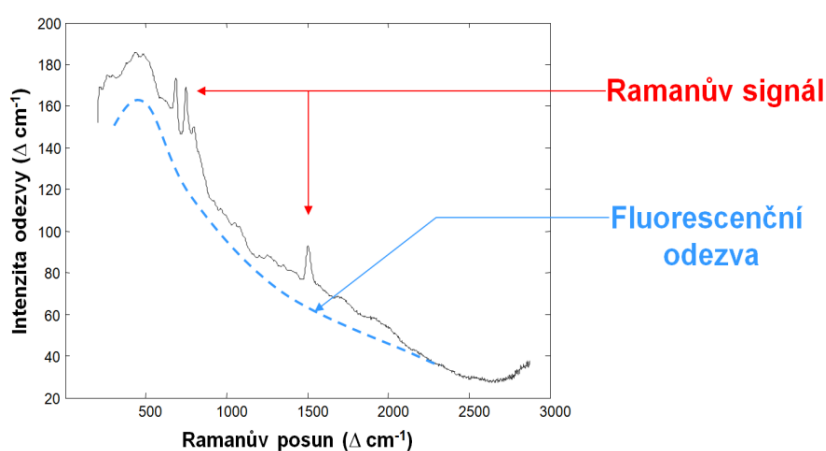


Stejný princip je použitý pro rozeznání dvou a více látek obsažených v měřené směsi. Pokud má přístroj jednotlivé látky v knihovně, umí identifikovat každou z nich

během jediného měření, a navíc je chopen vyhodnotit poměr intenzity snímané odezvy každé z obsažených látek ve směsi.

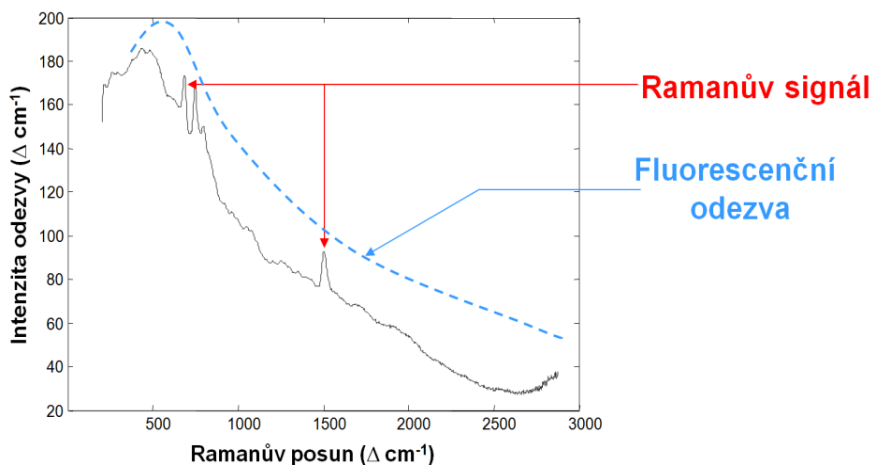
Vyhodnocovací software dále umožňuje identifikaci látek, u kterých je do značné míry spektrum měřené látky překrýváno zpětnou fluorescenční odezvou (viz obr. 11), což je závislé na vlastnosti měřené látky. Pro správnou identifikaci látky jsou postačující pouze vrcholky charakteristických píků pro danou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



1.11 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 cm^{-1}
Spektrální rozlišení	7 – 10,5 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 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZA

2.1 Cíle práce

Cílem diplomové práce je ověřit využitelnost přenosného Ramanova spektrometru First Defender při identifikaci chemických látek v reálných vzorcích;

1. provést experimentální ověření identifikace vybraných chemických látek v reálných vzorcích vody, zeminy a na površích;
2. provést vyhodnocení vlivu matrice na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných reálných vzorcích;
3. provést vyhodnocení výsledků a zpracování návrhu metodiky.

Diplomová práce bude využita pro odborné školení a výcvik různých cílových skupin, především pak chemiků Hasičského záchranného sboru České republiky. Návrh metodiky se uplatní při tvorbě závazných metodických postupů.

2.2 Hypotéza

V závěru potvrdím nebo vyvrátím hypotézu, zdali používání mobilního Ramanova spektrometru je velkým přínosem pro identifikaci neznámých látek v reálných vzorcích.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Základem pro vytvoření metodiky pro experimentální část diplomové práce bylo studium odborné literatury a studium aktuálních informací publikovaných na webových stránkách organizací, jejichž činnost se nějakým způsobem dotýká užívání Ramanovy spektroskopie.

Důraz byl kladen na shromažďování informací a výsledků opírajících se o empirické poznatky vlastní experimentální práce s přístrojem. V neposlední řadě přispěla ke zpracování této diplomové práce opora formou cenných rad a předaných zkušeností od vedoucí práce paní Ing. Jany Krykorkové, CSc.

Praktická část včetně výsledků a závěrů je prací vlastní.

Návrh metodiky pro identifikaci chemických látek přenosným Ramanovým spektrometrem v reálných vzorcích byl zpracován na základě studia dané problematiky, vlastních odborných znalostí a zkušeností. Pro jeho vytvoření bylo použito také údajů, textů a obrázků z různých zdrojů, převážně pak návrhu metodických postupů k přenosnému spektrometru First Defender, zpracovaného v mé bakalářské práci roku 2010. Vzhledem ke svému rozsahu byla navržená metodika pro identifikaci chemických látek přenosným Ramanovým spektrometrem v reálných vzorcích zapracována do přílohové části práce viz příloha 1 „Návrh metodiky pro identifikaci chemických látek přenosným Ramanovým spektrometrem v reálných vzorcích“.

3.1 Volba přístroje

Byl použit přenosný Ramanův spektrometr First Defender vyrobený firmou Ahura Thermo Fisher Scientific, U.S.A.

Veškeré měření bylo provedeno vždy jedním přístrojem s výrobním číslem FD 4722, rok výroby 2008, který byl zapůjčen vedoucími pracovníky chemické služby Hasičského záchranného sboru Jihočeského kraje v Českých Budějovicích.

Všechny chemické látky uvedené ve výsledných tabulkách měření byly analyzovány pouze přenosným Ramanovým spektrometrem Ahura First Defender. V průběhu měření nebyly použity jiné analytické metody ani jako metody kontrolní či srovnávací. Z důvodu požadované objektivity vyhodnocení výsledků měření byly vždy měřeny konkrétní kapalně a pevné látky.

3.2 Experimentální podmínky

3.2.1 Pracovní prostředí

Pracovní prostředí pro provedení experimentální části diplomové práce v reálných vzorcích vody, zeminy a na površích bylo zvoleno tak, aby odpovídalo reálným podmínkám terénní analýzy. Práce byla prováděna ve vnitřních a venkovních prostorách stanice HZS ve Vodňanech a dále pak na stanici HZS JčK v Českých Budějovicích za použití pojízdné terénní laboratoře umístěné ve vozidle TACHD - Mercedes Vario vybavené pro chemický průzkum.

3.2.2 Výběr chemických látek

Látky byly primárně vybírány ze seznamu pevných a kapalných látek, které byly identifikovány při expertizní činnosti chemické laboratoře MV-GŘ HZS ČR, Institutu ochrany obyvatelstva.

Po dohodě s vedoucí práce paní Ing. Janou Krykorkovou, CSc. byl vytvořen seznam 30 pevných a kapalných chemických látek různých funkčních skupin. Většinou se jedná o chemické látky, které bylo nutno identifikovat v rámci zásahů HZS ČR s povoláním výjezdové skupiny chemické laboratoře a lze předpokládat, že by se příslušníci HZS ČR s uvedenými látkami nebo jim podobnými mohli setkat i v budoucnu při zásahové činnosti.

Všechny látky použité pro experimentální práci byly v čistotě p.a. nebo čisté a byly vybrány tak, aby žádná z nich neměla fluorescenční vlastnosti. Použitá voda byla vždy pitná.

3.2.3 *Výběr matric pro měření*

Matrice pro experimentální ověření identifikace vybraných chemických látek v reálných vzorcích vody, zeminy a na površích byly určeny jedním z cílů práce. U zeminy byl zohledněn její druh, zbarvení a zrnitost. V případě měření na površích byl brán zřetel na nasákavost, chemickou reaktivitu a reflexitu povrchu. Vodné roztoky byly připraveny rozpuštěním chemických látek v pitné vodě. Výběr byl přizpůsoben reálným variantám možné kontaminace životního prostředí při vzniku mimořádné události způsobené únikem, nálezem či zneužitím nebezpečné chemické látky.

3.2.3.1 *Výběr a úprava zeminy*

Pro větší objektivitu výsledků měření byly připraveny 2 různé druhy materiálu půdního původu rozdílného zbarvení a limitovanou frakcí s označením:

mz 1: zemina - tmavá ornice

Ornice byla nabrána z pole asi 1 km jihovýchodně od Strakonice, dále byla zpracována prosetím na sítu s velikostí oka 2 mm. Frakce s velikostí částic pod 2 mm byla dále upravena sušením při 60° C po dobu 4 hodin v sušárně na boty.

mz 2: zemina - písčítá

Písčítá zemina byla nabrána z pole asi 2 km severovýchodně od Vodňan, dále byla zpracována prosetím na sítu s velikostí oka 2 mm. Frakce s velikostí částic pod 2 mm byla dále upravena sušením při 60° C po dobu 4 hodin v sušárně na boty.

3.2.3.2 *Výběr povrchu*

Ke měření vybraných chemických látek na površích byly zvoleny dle rozdílné nasákavosti, a to nenasákavý a nasákavý.

Jako nenasákavý povrch byla vybrána podlahová glazovaná dlaždice světle šedé barvy.

Jako nasákavý povrch byla zvolena buková překližka bez povrchové úpravy (nelakovaná, bez barevného nátěru či mořidla).

3.3 **Příprava vzorků**

3.3.1 *Příprava vzorků vody*

Příprava reálných vzorků vody spočívala v rozpuštění jednotlivých chemických látek a předem připravených směsí chemických látek v pitné vodě. Látky ve vodě nerozpustné byly měřeny pouze na površích a v zemině.

3.3.1.1 *Příprava roztoků kapalných chemických látek*

Řada roztoků dané chemické látky o různých požadovaných koncentracích byla připravena z výchozího roztoku o největší měřené koncentraci ředěním vodou. Roztoky byly připravovány v laboratorním odměrném skle.

3.3.1.2 *Příprava roztoků pevných chemických látek ve vodě*

Řada roztoků dané chemické látky o různých požadovaných koncentracích byla připravena z výchozího roztoku o největší měřené koncentraci ředěním vodou. Roztoky byly připravovány v laboratorním odměrném nádobí. U některých látek vznikl nasycený roztok o koncentraci nižší než 50%, data jsou uvedena dále.

3.3.2 *Příprava vzorků zeminy*

Vzorky zeminy byly připraveny smísením konkrétní chemické látky nebo přesně definované směsi látek s daným druhem zeminy. Způsob přípravy vzorků zeminy je uveden v následující kapitole.

3.3.2.1 *Příprava vzorků směsí kapalných chemických látek v zemině*

Postup spočíval v mísení dané kapalné chemické látky v předem upravené zemině. Na analytických vahách bylo odváženo požadované množství kapalné chemické látky, to bylo smíšeno se stejným váhovým množstvím zeminy odvážené na analytických vahách. Takto byla připravena základní směs kapalné látky a zeminy v poměru 1 : 1.

Pro dosažení dalších požadovaných koncentrací směsi byly do misky přidávány pouze díly zeminy v příslušném poměru. Miska se směsí těkavé látky a zeminy byla z důvodu zamezení odparu přikrývána.

3.3.2.2 *Příprava vzorků směsí pevných chemických látek v zemině*

Pomocí analytických vah bylo odváženo množství chemické látky nebo směsi připravené chemické látky. Stejně váhové množství zeminy bylo odváženo pomocí analytických vah. Po důkladném promíchání byl připravený vzorek pro měření s koncentrací 50%. Pro dosažení dalších požadovaných koncentrací směsi byla do misky přidávána pouze zemina v příslušném hmotnostním poměru.

3.3.3 *Příprava vzorků na povrchu*

Na povrchy byly nanášeny jednotlivé chemické látky či předem připravené směsi chemických látek.

3.3.3.1 *Příprava vzorků na nenasákavém povrchu*

Kapalná chemická látka byla nanášena na zvolený povrch pomocí pipety vždy tak, aby bylo rozetřeno množství 0,1 ml chemické látky na plochu 4 cm², což odpovídá plošné koncentraci 0,25 l.m⁻². Látka byla vždy nanášena tak, aby tloušťka vrstvy byla po celé ploše stejná. Měření látky bylo započato 15 s po jejím nanášení na povrch.

Ve třetí misce rozetřené chemické látky byly nanášeny na povrch o ploše 4 cm², vždy tak, aby celá plocha byla pevnou chemickou látkou rovnoměrně pokryta. Měření látky bylo započato 15 s po jejím nanášení na povrch.

3.3.3.2 *Příprava vzorků na nasákavém povrchu*

Na zvolený povrch byla nanášena pomocí pipety kapalná chemická látka vždy tak, aby bylo rozetřeno množství 0,1 ml chemické látky na plochu 4 cm², což odpovídá plošné koncentraci 0,25 l.m⁻². Intenzita vsakování byla pro každou látku rozdílná. Pro nasáknutí se do povrchu byla nanášené látce ponechána doba 15 s, po té bylo započato měření.

Postup přípravy vzorku pevné látky měřené na nasákavém povrchu je shodný s postupem uvedeným v kapitole 3.3.1 ve 2. odstavci.

3.4 **Měření vzorků**

Během experimentálního ověřování byly použity dvě základní techniky měření, snímání spekter ve vialce nebo přímé měření látky. Z dosavadních zkušeností práce s přístrojem vyplynula pro reálnou identifikaci látky jako maximálně akceptovatelná dvacetiminutová doba měření. Pokud se do třiceti sekund od zahájení měření nezobrazil na displeji časový údaj nižší než dvacet minut, měření bylo přerušeno a látka označena jako neidentifikovatelná. U vodných roztoků a směsí zeminy byla sledována doba potřebná pro identifikaci chemických látek. Vzorky, ve kterých nebyla látka

identifikována, byly upraveny a opakovaně měřeny. Všechna měření byla provedena při nastaveném automatickém módu přístroje.

3.4.1 *Technika měření roztoků*

Spektra chemických látek v roztocích byla snímána ve vialkách, látky nanesené na povrchy byly měřeny technikou přímého měření.

3.4.2 *Technika měření vzorků pevných chemických látek v zemině*

Směsi kapalných chemických látek a zemin byly měřeny ve vialkách. Vzorky, které neposkytly ani při jednom způsobu měření dostatečnou odezvu pro jednoznačnou identifikaci látky, byly upraveny a dále měřeny.

3.4.2.1 *Úprava vzorků pevných chemických látek v zemině*

První jednoduchou úpravou bylo mechanické protřepávání vzorku několik minut, čímž u některých směsí došlo na základě rozdílné velikosti částic a jejich hustoty k částečné separaci složek. Vzhledem k poloze separované látky ve vzorku byl zvolen způsob měření.

Druhý způsob úpravy vzorku spočíval v přidání takového množství vody do směsí, aby po důkladném promíchání a ukončené sedimentaci pevných částic bylo možné čirou kapalnou část odsát a měřit ve vialce.

3.4.3 *Technika měření vzorků kapalných chemických látek v zemině*

Směsi kapalných chemických látek a zemin byly měřeny ve vialkách, a pokud látka nebyla tímto způsobem identifikována, byla použita technika přímého měření. Vzorky,

které neposkytly ani při jednom ze dvou způsobů měření dostatečnou odezvu pro jednoznačnou identifikaci látky, byly upraveny dle postupu uvedeného v kapitole 3.4.2.1 ve 2. odstavci, a opět měřeny. Separované látky nerozpustné ve vodě byly měřeny technikou přímého měření.

3.4.4 *Technika měření vzorků na nenasákavém povrchu*

Vzorky kapalných a pevných látek na nenasákavém povrchu byly měřeny vždy technikou přímého měření při použití různého výkonu laseru.

3.4.5 *Technika měření vzorků na nasákavém povrchu*

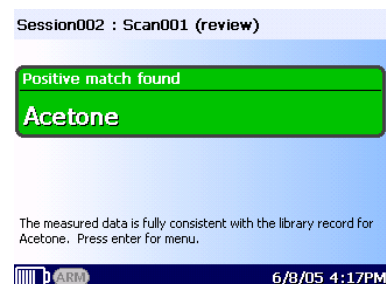
Vzorky kapalných a pevných látek na nasákavém povrchu byly měřeny vždy technikou přímého měření. V průběhu měření bylo používáno celého rozsahu výkonu laseru.

3.5 **Interpretace výsledků měření**

Software přístroje poskytuje několik různých variant vyhodnocení měření a jejich popisu jsou věnovány následující podkapitoly.

3.5.1 *Jeden název na zelené ploše*

Přístroj jednoznačně přiřadil nasnímané spektrum jediné látce. Výsledek snímání odpovídá pouze jedné položce z knihovny a je tedy považován za jednoznačnou identifikaci látky dále prezentovanou symbolem „A“.



3.5.2 *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 případě, že látka ve vzorku byla shodná s látkou s největším procentuálním údajem, byla považována za identifikovanou a výsledek měření byl dále prezentován symbolem „A“.

Positive matches found	
Toluene	69.7%
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

3.5.3 *„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.

Za správné vyhodnocení látek ve směsi byly považovány látky shodné s látkami ve směsi či roztoku s hodnotami vyššími než 3 %. Tyto výsledky jsou dále prezentovány symbolem „A“.

Mixture	
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

3.5.4 *„No match found“- C*

Jeden nebo několik názvů na červené ploše: přístroj přiřadil změřenému spektru jedno nebo několik spekter referenčních, ale pravděpodobnost podobnosti spekter je nízká. Látka v takovém případě nebyla z různých důvodů identifikována jednoznačně, avšak byl správně rozpoznán molekulový základ resp. část molekuly (např. že látka je uhličitán, síran apod.).

No match found	
Acetone	
Methanol	
Dunkin' Donuts Coffee	

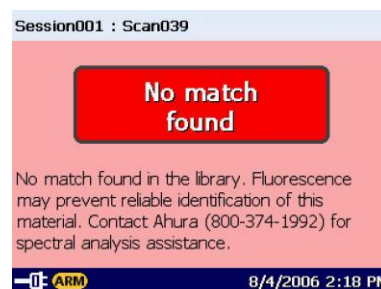
No match was found in the enabled categories, perhaps due to fluorescence in the sample. Items with some similar features are shown above, in order from most to least similar. Contact Ahura for spectral analysis assistance.

ARM 6/8/05 4:16PM

Výsledek měření, který měl v červeném poli pouze jeden název látky, a byl shodný s látkou ve vzorku, byl považován za částečně rozpoznanou látku ve vzorku a dále prezentován symbolem „C“. V ostatních případech byl takový výsledek prezentován jako látka neidentifikovaná a označen symbolem „N“.

3.5.5 „No match found“

Přístroj neobjevil v knihovně žádný odpovídající protějšek k výsledku snímání. Látka nebyla identifikována a výsledek měření je dále prezentován symbolem „N“.



3.6 Vyhodnocení měření

Pro přehlednost výsledků měření a potřeby následného vyhodnocení byly údaje o měření zaneseny do tabulek a grafů. Na základě vyhodnocení dílčích výsledků pomocí třech kategorií označených „A“, „C“ a „N“, bylo provedeno konečné vyhodnocení procentuální úspěšnosti přístroje v identifikaci látek (viz kapitola 4. Výsledky).

4 VÝSLEDKY

4.1 Měření vodných roztoků

4.1.1. Aceton

Tabulka 1: Způsob a výsledky měření acetonu ve vodě

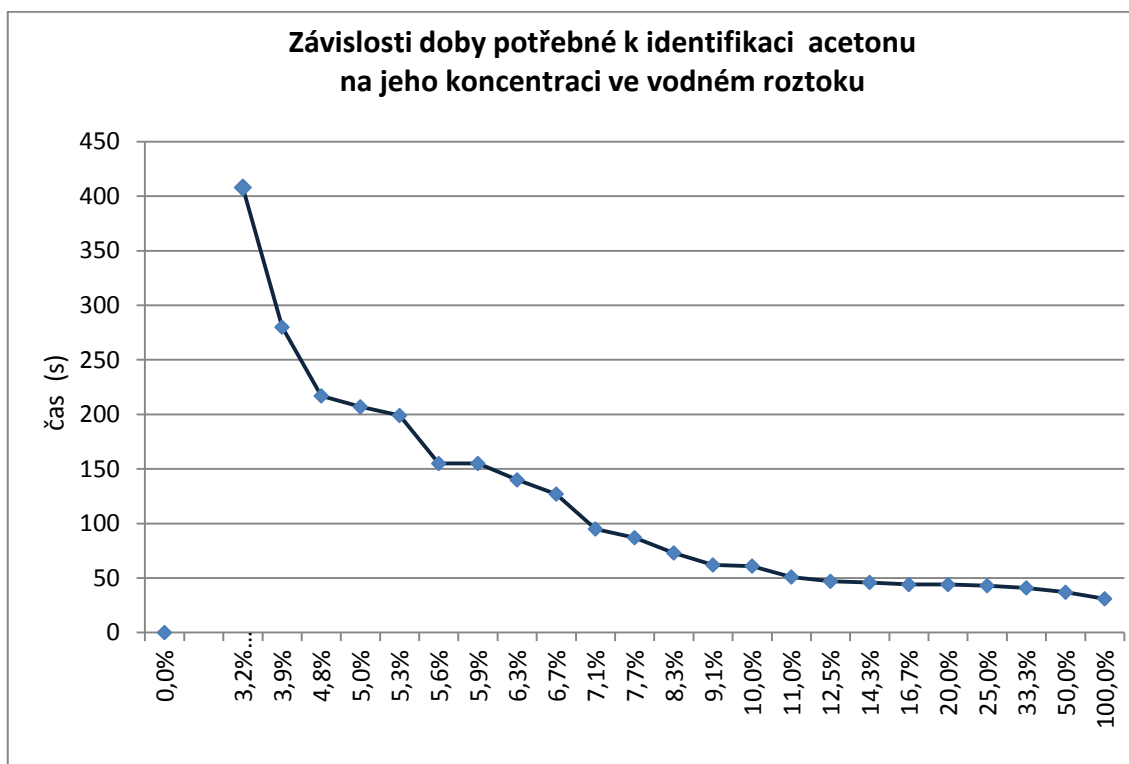
Číslo scanu	Způsob měření	Výkon laseru	Poměr ředění voda : čistý aceton	Koncentrace acetonu [% obj.]	Doba snímání [s]	Doba identifikace [s]	Výsledek identifikace
001	vial	High	čistý aceton	100,0	11	31	A
048	vial	High	1:1	50,0	18	37	A
049	vial	High	2:1	33,3	22	41	A
050	vial	High	3:1	25,0	24	43	A
051	vial	High	4:1	20,0	25	44	A
052	vial	High	5:1	16,7	26	44	A
053	vial	High	6:1	14,3	25	46	A
054	vial	High	7:1	12,5	29	47	A
055	vial	High	8:1	11,1	30	51	A
056	vial	High	9:1	10,0	41	61	A
057	vial	High	10:1	9,1	43	62	A
058	vial	High	11:1	8,3	54	73	A
059	vial	High	12:1	7,7	68	87	A
060	vial	High	13:1	7,1	75	95	A
061	vial	High	14:1	6,7	109	127	A
062	vial	High	15:1	6,3	120	140	A
063	vial	High	16:1	5,9	136	155	A
064	vial	High	17:1	5,6	137	155	A
065	vial	High	18:1	5,3	171	199	A
066	vial	High	19:1	5,0	180	207	A
067	vial	High	20:1	4,8	205	217	A
068	vial	High	25:1	3,9	260	280	A
069	vial	High	30:1	3,2	388	408	A

Legenda k tabulce 1:

vial – měření ve vialce

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

A – látka byla identifikována



Graf 1: Závislosti doby potřebné k identifikaci acetonu na jeho koncentraci ve vodném roztoku.

4.1.2. Ethanol

Tabulka 2: Způsob a výsledky měření ethanolu ve vodě

Číslo scanu	Způsob měření	Výkon laseru	Poměr ředění voda : ethanol	Koncentrace ethanolu [% obj.]	Doba snímání [s]	Doba identifikace [s]	Výsledek identifikace
083	vial	High	čistý ethanol	100,0	15	33	A
084	vial	High	1:1	50,0	21	41	A
085	vial	High	2:1	33,3	26	48	A
086	vial	High	3:1	25,0	42	61	A
087	vial	High	4:1	20,0	50	69	A
088	vial	High	5:1	16,7	57	78	A
089	vial	High	6:1	14,3	68	86	A
090	vial	High	7:1	12,5	89	108	A
091	vial	High	8:1	11,1	107	126	A

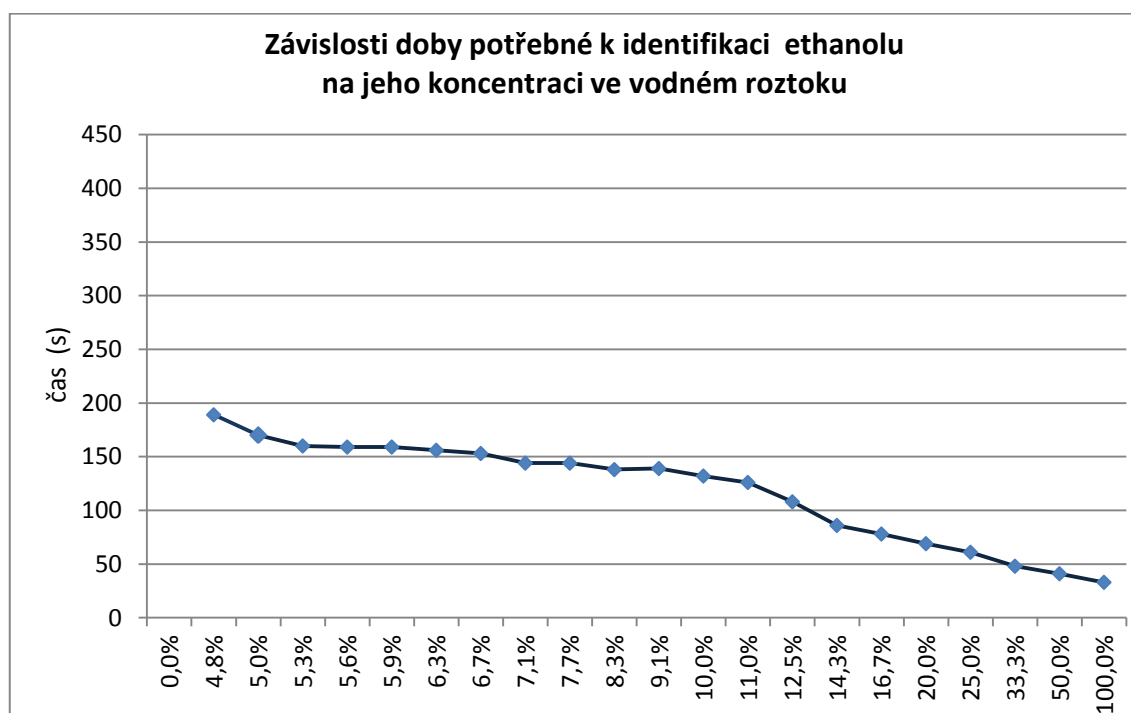
092	vial	High	9:1	10,0	113	132	A
093	vial	High	10:1	9,1	118	139	A
094	vial	High	11:1	8,3	119	138	A
096	vial	High	12:1	7,7	122	144	A
097	vial	High	13:1	7,1	123	144	A
098	vial	High	14:1	6,7	133	153	A
099	vial	High	15:1	6,3	137	156	A
100	vial	High	16:1	5,9	139	159	A
101	vial	High	17:1	5,6	138	159	A
102	vial	High	18:1	5,3	139	160	A
103	vial	High	19:1	5,0	149	170	A
104	vial	High	20:1	4,8	168	189	A

Legenda k tabulce 2:

vial – měření ve vialce

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

A – látka byla identifikována



Graf 2: Závislosti doby potřebné k identifikaci ethanolu na jeho koncentraci ve vodném roztoku.

4.1.3. Kyselina octová

Tabulka 3: Způsob a výsledky měření kyseliny octové ve vodě

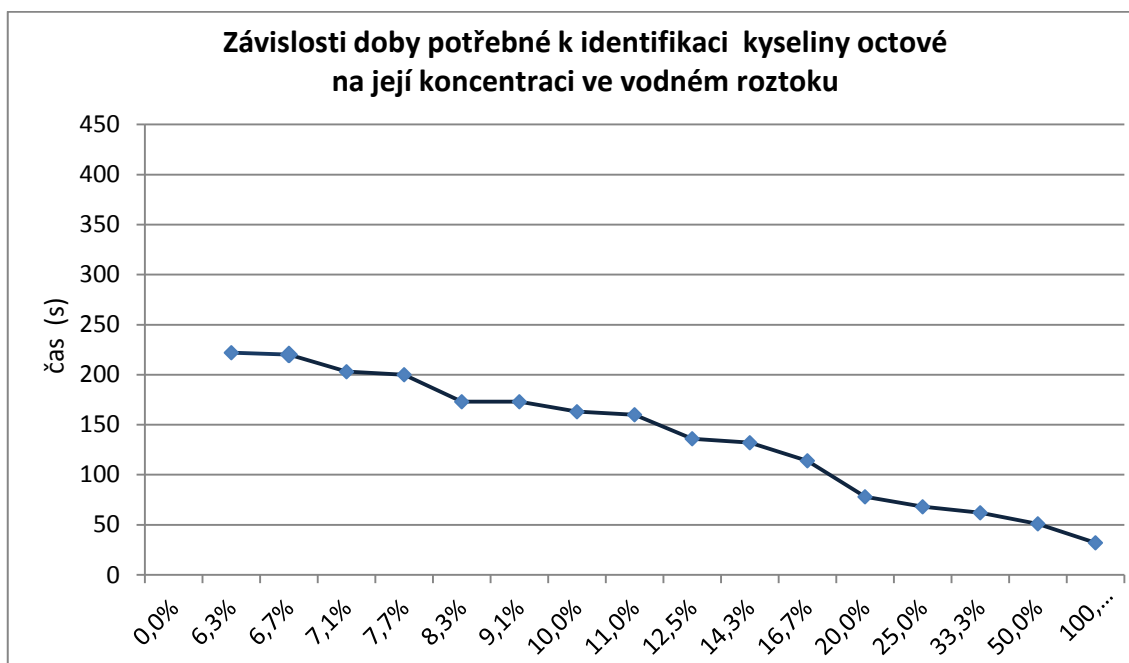
Číslo scanu	Způsob měření	Výkon laseru	Poměr ředění voda : kyselina octová	Koncentrace kyseliny octové [% obj.]	Doba snímání [s]	Doba identifikace [s]	Výsledek identifikace
001	vial	High	čistá kyselina octová	100,0	12	32	A
002	vial	High	1:1	50,0	32	51	A
003	vial	High	2:1	33,3	43	62	A
004	vial	High	3:1	25,0	48	68	A
005	vial	High	4:1	20,0	57	78	A
006	vial	High	5:1	16,7	95	114	A
007	vial	High	6:1	14,3	111	132	A
008	vial	High	7:1	12,5	127	136	A
009	vial	High	8:1	11,1	139	160	A
010	vial	High	9:1	10,0	141	163	A
011	vial	High	10:1	9,1	152	173	A
012	vial	High	11:1	8,3	154	173	A
013	vial	High	12:1	7,7	179	200	A
014	vial	High	13:1	7,1	183	203	A
015	vial	High	14:1	6,7	198	220	A
016	vial	High	15:1	6,3	203	222	A

Legenda k tabulce 3:

vial – měření ve vialce

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

A – látka byla identifikována



Graf 3: Závislosti doby potřebné k identifikaci kyseliny octové na její koncentraci ve vodném roztoku.

4.1.4 Výsledky měření vodných roztoků

Tabulka 4: Výsledky měření vzorků látek rozpuštěných ve vodě

Číslo vzorku	Látka	Výkon laseru	Čistá látka	Výsledky měření			
				roztok 50 %	roztok 33 %	roztok 20 %	roztok 10 %
1 _v	Aceton	High	A ³¹	A ³⁷	A ⁴³	A ⁴⁶	A ⁶²
2 _v	Směs detergentů	High	A ²²²	N	N	-	-
3 _v	Dusičnan draselný	High	A ²⁸	-	-	24% A ³²	12% A ⁴⁵
4 _v	Dvojjchroman draselný	High	A ²⁷	-	-	-	11% A ²⁸
5 _v	Ethanol	High	A ³³	A ⁴³	A ⁵⁶	A ⁸⁷	A ²⁰⁸
6 _v	Glycerol	High	A ⁴⁰	A ⁴⁹	A ⁵⁸	A ⁶³	A ³¹⁹
7 _v	Chlorid barnatý	High	A ⁸⁵	-	-	26% N	13% N

8 _v	Chroman draselný	High	A ²⁹	-	38% A ²⁸	19% A ³⁴	9,5% A ⁴⁴
9 _v	Benzaldehyd	High	A ³⁰	A ³⁸	C ⁴³	C ⁴³	-
10 _v	Kyselina dusičná	High	A ⁴¹	C ⁵⁸	C ⁵³	C ⁶⁸	-
11 _v	Kyselina fosforečná	High	A ³⁸	N	N	-	-
12 _v	Kyselina mravenčí	High	A ⁶⁶	C ¹⁴¹	C ¹⁸⁸	-	-
13 _v	Kyselina octová	High	A ³²	A ³⁴	A ⁶²	A ⁷⁸	A ¹⁶³
14 _v	Kyselina pikrová	High	A ³²	-	-	-	1,3% A ¹²⁴
15 _v	Methanol	High	A ⁴¹	A ⁴⁵	A ¹⁰²	A ²⁰⁷	C ²⁴³
16 _v	Penicilin G draselná sůl	High	A ³⁸	N	N	N	-
17 _v	Pyrofosforečnan sodný	High	A ⁵⁹	-	-	-	5,5% C ²⁶⁸
18 _v	Síran sodný bezvodý	High	A ³⁹	-	-	16,2% N	N
19 _v	Směs dusičnanu amonného a močoviny	High	A ⁴⁶	A ^{36*}	A ^{48*}	A ^{103*}	-
20 _v	směs penicilin G draselná sůl - ibuprofen 1:1	High	A ³⁵	A ^{192*}	A ^{220*}	A ^{420*}	N
21 _v	Technická kyselina sírová	High	A ³²	A ⁴⁹	A ⁷⁸	A ¹²¹	A ²⁹⁵
22 _v	Thiomočovina	High	A ²⁷	-	-	-	12% A ⁶⁰

Legenda k tabulce 4:

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

12% A³⁸ – „A“ značí jednoznačně identifikovanou látku ve vzorku, horní index vyjadřuje čas v sekundách potřebný pro identifikaci přístrojem a dolní index před písmenem značí hodnotu koncentrace snímaného roztoku

A^{103*} – hvězdička u horního indexu označuje jednoznačnou identifikaci pouze jedné látky ze směsi ve vzorku

C²⁶⁸ – látka ve vzorku byla identifikována částečně a horní index vyjadřuje čas v sekundách potřebný pro identifikaci přístrojem

N – látka ve vzorku nebyla identifikována

4.2 Výsledky měření vzorků směsí látek a zeminy

Tabulka 5: Výsledky měření vzorků směsí látek a zeminy - mz 1

Číslo vzorku	Látka	Parametry měření		Výsledky měření								
		Výkon laseru	Způsob měření	Čistá látka	Koncentrace látky v zemině 50 %		Koncentrace látky v zemině 33 %		Koncentrace látky v zemině 20 %		Koncentrace látky v zemině 10 %	
					Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku	Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku	Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku	Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku
1 _{mzl}	Aceton	High	v	A ³¹	N	A ¹⁴²	N	A ²⁸¹	N	N	-	-
2 _{mzl}	Benzín technický	High	v	A ⁴⁴	N	N	N	N	-	-	-	-
3 _{mzl}	Směs detergentů	High	v	A ²²²	N	N	N	N	-	-	-	-
4 _{mzl}	Dusičnan draselný	High	v	A ²⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
5 _{mzl}	Dvojjchroman draselný	High	v	A ²⁷	N	A ³⁶	N	A ³²	N	A ³²	N	A ³⁶
6 _{mzl}	Ethanol	High	v	A ³³	N	N	N	N	-	-	-	-
7 _{mzl}	Fenol	High	v	A ²⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
8 _{mzl}	Glycerol	High	v	A ⁴⁰	N	N	N	N	-	-	-	-
9 _{mzl}	Chlorid barnatý	High	v	A ⁸⁵	N	N	N	N	-	-	-	-
10 _{mzl}	Chloroform	High	v	A ²⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
11 _{mzl}	Chroman draselný	High	v	A ²⁹	N	A ³¹	N	A ³⁶	N	A ⁴²	N	A ⁴¹
12 _{mzl}	Benzaldehyd	High	v	A ³⁰	N	N	N	N	-	-	-	-
13 _{mzl}	Kyselina dusičná	High	v	A ⁴¹	N	N	N	N	-	-	-	-
14 _{mzl}	Kyselina fosforečná	High	v	A ³⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
15 _{mzl}	Kyselina mravenčí	High	v	A ⁶⁶	N	N	N	N	-	-	-	-
16 _{mzl}	Kyselina octová	High	v	A ³²	N	N	N	N	-	-	-	-
17 _{mzl}	Kyselina pikrová	High	v	A ³²	N	A ⁴²	N	A ⁵⁷	N	A ⁵⁶	N	A ⁶⁸
18 _{mzl}	Methanol	High	v	A ⁴¹	N	N	N	N	-	-	-	-

19 _{mz1}	Nitrobenzen	High	v p	A ³⁰	N	A ⁶³	N	A ⁷⁸	N	N	-	-
20 _{mz1}	Penicilin G draselná sůl	High	v p	A ³⁸	N	A ⁴²	N	A ⁴⁶	-	A ⁶³	-	-
21 _{mz1}	Pyrofosforečnan sodný	High	v	A ⁵⁹	N	N	N	N	-	-	-	-
22 _{mz1}	Síran sodný bezvodý	High	v	A ³⁹	N	N	N	N	-	-	-	-
23 _{mz1}	Směs dusičnanu amonného a močoviny	High	v	A ⁴⁶	N	A ^{81*}	N	A ^{116*}	N	N	-	-
24 _{mz1}	směs penicilin G draselná sůl - ibuprofen 1:1	High	v p	A ³⁵	N	A ^{96*}	N	A ^{112*}	N	N	-	-
25 _{mz1}	Škrob	High	v p	A ⁵⁵	C ³⁶²	A ⁶²	N	A ¹³⁵	N	A ¹⁶⁰	N	A ²¹⁰
26 _{mz1}	Technická kyselina sírová	High		A ³²	N	A ⁵⁹	N	A ⁹⁶	N	A ¹⁹⁶	N	A ²⁵⁸
27 _{mz1}	Thiomočovina	High	v p	A ²⁷	N	A ⁴⁷	N	A ⁵²	N	A ⁸⁶	N	A ¹²³
28 _{mz1}	Toluen	High	v	A ³⁰	N	A ⁴²	N	A ⁵⁷	N	N	-	-
29 _{mz1}	Uhličitan vápenatý	High	v	A ²⁸	N	A ³⁶	N	A ⁴²	N	A ⁶³	N	A ⁵⁷
30 _{mz1}	Xylen	High	v	A ³⁴	N	N	N	N	-	-	-	-

Legenda k tabulce 5:

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

v – měření ve vialce

p – měření na povrchu

12% A³⁸ – „A“ značí jednoznačně identifikovanou látku ve vzorku, horní index

vyjadřuje čas v sekundách potřebný pro identifikaci přístrojem a dolní index před písmenem značí hodnotu koncentrace snímaného roztoku

A^{103*} – hvězdička u horního indexu označuje jednoznačnou identifikaci pouze jedné látky ze směsi ve vzorku

C²⁶⁸ – látka ve vzorku byla rozpoznána částečně a horní index vyjadřuje čas v sekundách potřebný pro měření a vyhodnocení měření přístrojem

N – látka ve vzorku nebyla identifikována

Úprava vzorku – činnosti prováděné za účelem separace látek ze vzorku viz kapitoly 3.4.2.1 a 3.4.3.1 Úpravy vzorků

Tabulka 6: Výsledky měření vzorků směsí látek a zeminy - mz 2

Číslo vzorku	Látka	Parametry měření		Výsledky měření								
		Výkon laseru	Způsob měření	Čistá látka	Koncentrace látky v zemině 50 %		Koncentrace látky v zemině 33 %		Koncentrace látky v zemině 20 %		Koncentrace látky v zemině 10 %	
					Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku	Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku	Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku	Bez úpravy vzorku	Po úpravě vzorku
1 _{mz2}	Aceton	High	v	A ³¹	N	A ¹⁴²	N	A ³⁴⁵	N	A ³⁴⁵	-	-
2 _{mz2}	Benzín technický	High	v	A ⁴⁴	N	A	N	N	-	-	-	-
3 _{mz2}	Směs detergentů	High	v	A ²²²	N	N	N	N	-	-	-	-
4 _{mz2}	Dusičnan draselný	High	v	A ²⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
5 _{mz2}	Dvojjchroman draselný	High	v	A ²⁷	N	A ³⁴	N	A ²⁸	N	A ³²	N	A ³⁶
6 _{mz2}	Ethanol	High	v	A ³³	N	N	N	N	-	-	-	-
7 _{mz2}	Fenol	High	v	A ²⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
8 _{mz2}	Glycerol	High	v	A ⁴⁰	N	N	N	N	-	-	-	-
9 _{mz2}	Chlorid barnatý	High	v	A ⁸⁵	N	N	N	N	-	-	-	-
10 _{mz2}	Chloroform	High	v	A ²⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
11 _{mz2}	Chroman draselný	High	v	A ²⁹	N	A ³¹	N	A ⁴¹	N	A ⁴⁵	N	A ⁴²
12 _{mz2}	Benzaldehyd	High	v	A ³⁰	N	C ²⁶⁵	N	N	-	-	-	-
13 _{mz2}	Kyselina dusičná	High	v	A ⁴¹	N	N	N	N	-	-	-	-
14 _{mz2}	Kyselina fosforečná	High	v	A ³⁸	N	N	N	N	-	-	-	-
15 _{mz2}	Kyselina mravenčí	High	v	A ⁶⁶	N	N	N	N	-	-	-	-
16 _{mz2}	Kyselina octová	High	v	A ³²	N	N	N	N	-	-	-	-
17 _{mz2}	Kyselina pikrová	High	v	A ³²	N	A ⁴⁵	N	A ⁵¹	N	A ⁴⁸	N	A ⁵⁶
18 _{mz2}	Methanol	High	v	A ⁴¹	N	N	N	N	-	-	-	-
19 _{mz2}	Nitrobenzen	High	v	A ³⁰	N	A ⁴²	N	A ⁸⁸	N	N	-	-
20 _{mz2}	Penicilin G draselná sůl	High	v p	A ³⁸	N	A ⁴⁴	N	A ⁴⁴	N	A ⁴⁶	N	A ⁴⁸
21 _{mz2}	Pyrofosforečnan sodný	High	v	A ⁵⁹	N	A ³⁴⁵	N	N	-	-	-	-

22 _{mz2}	Síran sodný bezvodý	High	v	A ³⁹	N	C ⁷⁵	N	C ²⁵²	-	-	-	-
23 _{mz2}	Směs dusičnanu amonného a močoviny	High	v	A ⁴⁶	N	A ^{83*}	N	A ^{79*}	N	A ^{127*}	-	-
24 _{mz2}	směs penicilin G draselná sůl - ibuprofen 1:1	High	v p	A ³⁵	N	A ¹⁰⁹	N	A ⁵⁷	N	N	-	-
25 _{mz2}	Škrob	High	v p	A ⁵⁵	C ³⁶²	A ⁷¹	N	A ¹³⁵	N	A ¹⁶⁰	N	A ²¹⁰
26 _{mz2}	Technická kyselina sírová	High	v	A ³²	N	A ⁵⁹	N	A ¹⁵⁸	N	A ²⁰⁴	N	A ³²¹
27 _{mz2}	Thiomočovina	High	v	A ²⁷	N	A ⁷⁰	N	A ³⁸	-	-	-	A ⁴⁴
28 _{mz2}	Toluen	High	v	A ³⁰	N	A ⁴²	N	A ⁵⁷	N	N	-	-
29 _{mz2}	Uhlíčan vápenatý	High	v	A ²⁸	N	A ³⁸	N	A ³⁹	N	A ³⁸	N	A ³⁹
30 _{mz2}	Xylen	High	v	A ³⁴	N	N	N	N	-	-	-	-

Legenda k tabulce 6:

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

v – měření ve vialce

p – měření na povrchu

A³⁸ – „A“ značí jednoznačně identifikovanou látku ve vzorku, horní index vyjadřuje čas v sekundách potřebný pro identifikaci přístrojem a dolní index před písmenem značí hodnotu koncentrace snímaného roztoku

A^{103*} – hvězdička u horního indexu označuje jednoznačnou identifikaci pouze jedné látky ze směsi ve vzorku

C²⁶⁸ – látka ve vzorku byla rozpoznána částečně a horní index vyjadřuje čas v sekundách potřebný pro měření a vyhodnocení měření přístrojem

N – látka ve vzorku nebyla identifikována

Úprava vzorku – činnosti prováděné za účelem separace látek ze vzorku viz kapitoly 3.4.2.1 a 3.4.3.1 *Úpravy vzorků*

4.3 Výsledky měření vzorků látek na površích

Tabulka 7: Výsledky měření vzorků látek na površích

Číslo vzorku	Látka	Výkon laseru	Výsledky měření		Vlastnosti látky	
			Nenasákavý povrch	Nasákavý povrch	Bod varu kapaliny [°C]	Očekávané chování na povrchu
1 _p	Aceton	Low	N	N	56	1;2
2 _p	Benzín technický	Med.	N	N	90-150	1
3 _p	Směs detergentů	High	A	A	-	-
4 _p	Dusičnan draselný	High	A	A	-	-
5 _p	Dvojjchroman draselný	High	A	A	-	-
6 _p	Ethanol	Low-High	N	N	78	2
7 _p	Fenol	High	A	N	182	2
8 _p	Glycerol	High	A	N	290	-
9 _p	Chlorid barnatý	High	A	A	-	-
10 _p	Chloroform	Low-High	N	N	61	2
11 _p	Chroman draselný	High	A	A	-	-
12 _p	Benzaldehyd	Med.	A	A	178	3
13 _p	Kyselina dusičná	Low-High	N	N	84	1
14 _p	Kyselina fosforečná	High	N	N	255	1
15 _p	Kyselina mravenčí	High	N	N	101	1
16 _p	Kyselina octová	High	N	N	117	1
17 _p	Kyselina pikrová	High	A	A	-	-
18 _p	Methanol	Low-High	N	N	65	2
19 _p	Nitrobenzen	High	A	A	211	-
20 _p	Penicilin G draselná sůl	Med.	A	A	-	-
21 _p	Pyrofosforečnan sodný	High	A	A	-	-
22 _p	Síran sodný bezvodý	Med.	A	A	-	-
23 _p	Směs dusičnanu amonného a močoviny	High	A	A	-	-
24 _p	směs penicilin G draselná sůl - ibuprofen 1:1	High	A	A	-	-

25 _p	Škrob	Med.	A	A	-	-
26 _p	Technická kyselina sírová	Low-High	N	N	310-335	1
27 _p	Thiomočovina	High	A	A	-	-
28 _p	Toluen	Low-High	A	N	110	1;2
29 _p	Uhličitan vápenatý	High	A	A	-	-
30 _p	Xylen	Low-High	A	N	135-143	1;2

Legenda k tabulce 7:

High – měření při maximálním výkonu laseru (300 mW)

Med. – měření při středním výkonu laseru (150 mW)

Low – měření při minimálním výkonu laseru (50 mW)

A – správně identifikovaná látka ve vzorku

N – látka ve vzorku nebyla identifikována

1 – lze očekávat reakci s povrchem

2 – lze očekávat vysoký odpar

3 – lze očekávat reakci se vzdušným kyslíkem

4.4 Vyhodnocení měření vzorků

4.4.1 Ve vodě

Tabulka 8: Vyhodnocení výsledků měření roztoků acetonu, ethanolu a kyseliny octové ve vodě

Látka	Koncentrační rozsah, [% obj] <i>jednoznačná identifikace</i>	Mez identifikace, [% obj]
Aceton	3,2 – 100 %	< 3,2 %
Ethanol	4,8 – 100 %	< 4,8 %
Kyselina octová	6,3 – 100 %	< 6,3 %

Tabulka 9: Procentuální úspěšnost měření vodných roztoků pro 22 vybraných látek

Kategorie vyhodnocení		Počet vzorků*	Úspěšnost, [%]
A	identifikováno	47	79,7
N	neidentifikováno	12	20,3

*Celkový počet vzorků 59

4.4.2 V zemině

Tabulka 10: Procentuální úspěšnost měření směsí látek a zeminy (mz 1) pro 30 vybraných látek

Kategorie vyhodnocení		Počet vzorků*	Úspěšnost, [%]
A	identifikováno	42	52,5
N	neidentifikováno	38	47,5

*Celkový počet vzorků 80

Tabulka 11: Procentuální úspěšnost měření směsí látek a zeminy (mz 2) pro 30 vybraných látek

Kategorie hodnocení		Počet vzorků*	Úspěšnost, [%]
A	identifikováno	49	60,5
N	neidentifikováno	32	39,5

*Celkový počet vzorků 81

4.4.3 Na povrchu

Tabulka 12: Procentuální úspěšnost měření na nenasákavém povrchu pro 30 vybraných látek

Kategorie hodnocení		Počet vzorků*	Úspěšnost, [%]
A	identifikováno	20	66,7
N	neidentifikováno	10	33,3

*Celkový počet vzorků 30

Tabulka 13: Procentuální úspěšnost měření na nasákavém povrchu pro 30 vybraných látek

Kategorie hodnocení		Počet vzorků*	Úspěšnost, [%]
A	identifikováno	16	53,3
N	neidentifikováno	14	46,7

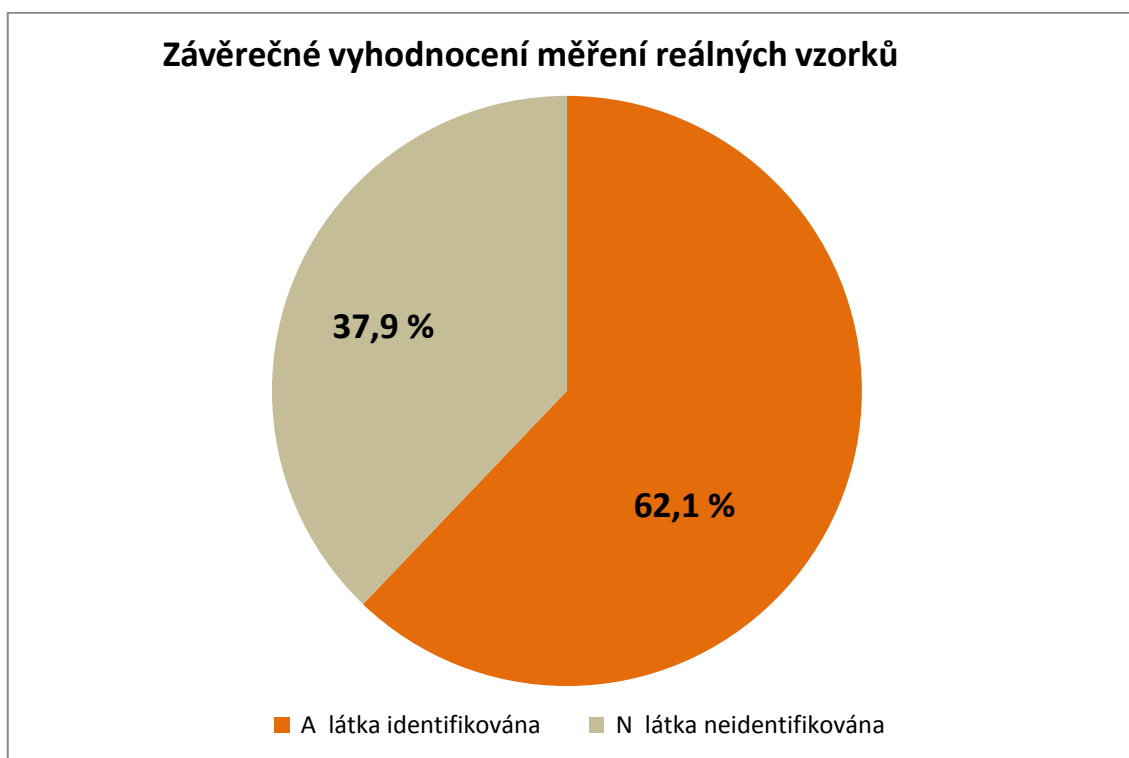
*Celkový počet vzorků 30

4.5 Celkové vyhodnocení výsledků

Tabulka 14: Závěrečné vyhodnocení výsledků měření

Kategorie hodnocení		Počet vzorků*	Úspěšnost, [%]
A	identifikováno	174	62,1
N	neidentifikováno	106	37,9

*Celkový počet vzorků 280



Graf 4: Závěrečné vyhodnocení všech měření

5.1 Měření vodných roztoků

Tabulka 1 obsahuje způsob a výsledky měření reálného vzorku vody a acetonu při různých koncentracích. Při měření acetonu ve vodě v koncentračním rozmezí 3,2-50 % obj. bylo zjištěno, že software přístroje spolehlivě identifikoval aceton v širokém koncentračním rozsahu. Při koncentraci 2,4 % obj. správně přiřadil nasnímané spektrum látky ke spektru acetonu uloženému v databázi, avšak výsledek zobrazený v červeném poli nelze považovat za důvěryhodný. Jedná se o výsledek, kdy přístroj přiřadil změřenému spektru jedno nebo několik spekter referenčních, ale pravděpodobnost shody navržené látky s měřenou látkou je nízká, avšak molekulový základ resp. část molekuly byla správně rozpoznána (např. anion, kation, funkční skupina u organických látek). I takový výsledek je pro zkušenou obsluhu při terénní identifikaci cenným záchytným bodem.

Grafické znázornění závislosti doby potřebné k identifikaci acetonu na jeho koncentraci ve vodném roztoku dokládá **graf 1**. Z grafu je patrný nárůst časů potřebných pro identifikaci látky přístrojem závisající na snižující se koncentraci acetonu ve vodě, a tedy na snižující se intenzitě záření Ramanova rozptylu, viz příloha 2 "Protokoly měření", ze kterých je patrný pokles intenzity záření Ramanova rozptylu z měnící se kvality nasnímaného spektra v závislosti na koncentraci acetonu ve vodě.

Tabulka 2 obsahuje parametry a výsledky měření reálného vzorku vody a ethanolu při různých koncentracích. Při měření ethanolu ve vodě v koncentračním rozmezí 4,8-50 % obj. bylo zjištěno, že software přístroje spolehlivě identifikoval ethanol v širokém koncentračním rozsahu. Při koncentraci 3,9 % obj. nebyla identifikace jednoznačná, výsledek software přístroje označil červeně. Vyhodnocení doby potřebné pro identifikaci v závislosti na koncentraci látky ve vzorku znázorňuje **graf 2**.

Tabulka 3 obsahuje způsob a výsledky měření reálného vzorku vody a kyseliny octové při různých koncentracích. Měřením kyseliny octové ve vodě v koncentračním rozmezí 6,3-50 % obj. bylo zjištěno, že software přístroje spolehlivě identifikoval kyselinu octovou v širokém koncentračním rozsahu. Pro koncentraci 5,9 % obj. neproběhla identifikace jednoznačně, výsledek software přístroje označil červeně. Grafické vyhodnocení doby potřebné pro identifikaci v závislosti na koncentraci látky ve vzorku znázorňuje **graf 3**.

Vyhodnocení výsledků měření roztoků acetonu, ethanolu a kyseliny octové ve vodných roztocích je shrnuto v **tabulce 8**.

Pro vyhodnocení rozsahu identifikačních schopností přístroje a pro možnost vyhodnocení vlivu matrice na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných reálných vzorcích bylo měřeno 11 pevných a 11 kapalných strukturně nepřibuzných chemických látek. **Tabulka 4** obsahuje informace o vzorcích a výsledky identifikace jednotlivých látek a jednotlivých směsí v reálných vzorcích vody o dané koncentraci. U některých látek vznikl nasycený roztok o koncentraci nižší než 50 %. Koncentrace těchto nasycených roztoků jsou shrnuty v **tabulce 15**.

Tabulka 15: koncentrace nasycených roztoků ve vodě při 20° C ^{(17),(18),(19),(20)}

Název chemické látky	Koncentrace, [% hm.]
Dusičnan draselný	24,0
Dvojchroman draselný	11,2
Chlorid barnatý	26,0
Chroman draselný	38,5
Kyselina pikrová	1,3
Pyrofosforečnan sodný	5,5
Síran sodný bezvodý	16,2
Thiomočovina	12,0

Vyhodnocení výsledků měření roztoků látek ve vodě je shrnuto v **tabulce 9**, ze které je patrné, že s 79,7% jednoznačné úspěšnosti přístroje First Defender při

identifikaci všech 59 vodných roztoků 22 zvolených látek je širší aplikačních možností přístroje pro identifikaci neznámých látek významná.

Vyhodnocení vlivu vody na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných reálných vzorcích je následovné.

Při měření čirých roztoků látek dochází ke sběru spektra Ramanova rozptylu z celého objemu prosvěcovaného excitačním laserovým paprskem. Vzhledem k tomu, že voda neposkytuje Ramanovo spektrum, jeví se jako vhodné rozpouštědlo pro Ramanovu spektroskopii. Poněvadž na základě teoretických znalostí nelze předem jednoznačně určit koncentraci látky v roztoku, při níž bude látka pozitivně identifikována, je nezbytné získat tyto informace z experimentálního měření.

5.2 Měření vzorků směsí látek a zeminy

Pro vyhodnocení identifikačních možností přístroje a vyhodnocení vlivu matrice na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných vzorcích směsí látek a zeminy bylo měřeno 14 pevných a 16 kapalných strukturně rozdílných chemických látek. **Tabulky 5 a 6** obsahují informace o vzorcích a výsledky měření jednotlivých látek a jednotlivých směsí v reálných vzorcích zeminy o dané koncentraci.

Z výsledků měření je patrné, že převážná část látek byla měřena neúspěšně. Proto bylo nutné před měřením provést jednoduchou úpravu vzorků. Úprava vzorku je pro další vyhodnocení důležitá, protože experimentální ověřování co nejvíce přiblíženo reálným podmínkám terénní identifikace neznámých látek, např. při zásahu jednotky HZS ČR. Experimentem zjištěné skutečnosti jsou použity v návrhu metodických postupů.

Vyhodnocení výsledků měření směsí látek a zeminy mz 1 (tmavá ornice) je shrnuto v **tabulce 10**. Úspěšnost identifikace byla 52,5 % oproti 47,5 % neúspěšnosti přístroje First Defender při identifikaci všech 80 směsí látek a zeminy mz 1 (tmavá ornice).

Výsledek úspěšné identifikace 60,5 % je uveden ve vyhodnocení výsledků měření 81 směsí látek a zeminy mz 2 (písčítá zemina) v **tabulce 11**.

Značný vliv zeminy na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných reálných vzorcích je způsobený jejím složením. Anorganickým základem zeminy jsou křemičitany, hlinitokřemičitany, nerozpustné formy uhličitánů a méně síranů, dusičnanů, fosforečnanů atd. Z kationtů železo, hořčík, vápník, mangan, sodík, draslík atd. Organická část zeminy je tvořena zejména celulózovými zbytky rostlin v různém stadiu rozkladu, menší část, pro měření nevýznamnou, tvoří nerozložené zbytky živočichů, například chitinové části hmyzu apod. Charakter půdy nedovoluje ani prosvícení laserem ani sběr spektra Ramanova rozptylu v celém objemu, jako je tomu u čirých kapalných látek či jejich vodných roztoků. Tím je měření omezeno na snímání Ramanova spektra z povrchu nebo z minimálního objemu měřeného vzorku. Zeminy fluorescenční vlastnosti nemají, proto není nutno se dále zabývat touto vlastností jako jednou možností omezující správnou identifikaci analyzované chemické látky.

Ramanův spektrometr umí identifikovat řadu nerostů, minerálů, hornin, a z toho důvodu se také používá k měření látek pro mineralogické nebo geologické účely. O tom svědčí fakt, že řada vzorků směsí látek a zeminy byla identifikována jako křemičitan, což dokladují protokoly výstupů měření (viz příloha 3). V praxi dle charakteru konkrétní zeminy a měřené látky může dojít buď k prodlužování měřicího času kvůli vzniku intenzivního pozadí, nebo může být identifikace měřené látky neúspěšná.

5.3 Měření vzorků na površích

Tabulka 7 obsahuje informace o vzorcích a výsledky měření jednotlivých látek a jednotlivých směsí v reálných vzorcích na površích. Pro vyhodnocení identifikačních možností přístroje a pro vyhodnocení vlivu matrice na identifikaci vybraných chemických látek na površích bylo měřeno 14 pevných a 16 kapalných strukturně rozdílných chemických látek.

V **tabulce 12** se nachází procentuální vyhodnocení úspěšnosti přístroje First Defender při měření látek a směsí látek na nenasákavém povrchu. Jednoznačně identifikováno bylo 66,7 % z 30 měřených vzorků a 33,3 % identifikováno nebylo.

Při měření kapalných vzorků na nenasákavém povrchu bylo zjištěno několik příčin, proč látky nebyly identifikovány. Jednou z nich bylo, vzhledem k těkavosti některých látek jejich rychlé odpaření po nanesení na povrch (aceton, benzín, chloroform, methanol apod. U některých méně těkavých látek se projevilo jako omezení měření zahřívání povrchu laserem a z toho vyplývající zvýšený odpar vzorku. V případě benzaldehydu nebyla jeho oxidace na kyselinu benzoovou vzduchem natolik rychlá, aby znemožnila jeho identifikaci. Výkon měřicího laseru není v případě použitého přístroje tak velký, aby bylo nutno uvažovat případné fotochemické reakce a vznik látek, jejichž odezva by omezovala vyhodnocovací software.

Vyhodnocení výsledků měření látek a směsí látek na nasákavém povrchu je shrnuto v **tabulce 13**. Úspěšnost jednoznačné identifikace vzorků dosáhla 53,3 % oproti 46,7% neúspěšné identifikace. Na nasákavém povrchu bylo měřeno celkem 30 vzorků. Téměř 47 %-ní neúspěšnost lze vysvětlit vsáknutí kapalných látek do povrchu.

Velmi významným kritériem pro identifikaci látek na povrchu je množství měřené látky. Experimentální práce byly prováděny s minimálním množstvím látek.

Vliv povrchu na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných reálných vzorcích je různorodý. Výsledek ovlivňují následující vlastnosti povrchů:

- barva: tmavá částečně absorbuje záření měřicího laseru.
- reflexita: lesklý povrch bude záření laseru odrážet a svojí intenzitou může přezářit záření Ramanova rozptylu
- pórovitost: povrch nasákne měřenou látkou a měření může být provedeno pouze v tenké zbytkové vrstvě na povrchu

- chemická reaktivita: povrch může reagovat s měřenou látkou a výsledkem může být identifikace produktu reakce a nikoliv původní látky
- fluorescenční vlastnosti povrchu: způsobí, že měření se stane na tomto povrchu neproveditelné.

Z porovnání výsledků měření souboru látek vyplývá, že intenzivnější signál Ramanova rozptylu dávají látky, které obsahují více heteroatomů (např. dvojchroman draselný) nebo organické látky s elektronově bohatými funkčními skupinami a přítomnými heteroatomy (kyselina pikrová, thiomocovina). Z experimentů uskutečněných v této práci nelze jednoznačně rozřadit látky dle funkčních skupin na lépe a hůře měřitelné, protože testovaný soubor je příliš malý a příliš pestrý pro stanovení takového závěru.

Při měření čirých roztoků látek dochází ke sběru spektra Ramanova rozptylu z celého objemu prosvěcovaného excitačním laserovým paprskem. Proti tomu při měření látek v maticích (půdách) je metoda, kdy je Ramanovo spektrum snímáno z povrchu nebo z minimálního objemu měřeného vzorku. Při přímém měření (např. na površích) je navíc snímané záření Ramanova rozptylu dle podmínek narušováno okolním přírodním nebo umělým světelným zářením.

Faktory, které ovlivňují kvalitu měření:

- vysoká hodnota signálu Ramanova rozptylu pozadí
- míra absorpce záření laseru maticí
- koncentrace měřené látky
- citlivost měřené látky vůči excitačnímu laseru
- případná nestabilita měřené látky (vůči laseru, matici nebo vyšší teplotě)
- těkavost měřené látky
- způsob provedení experimentu u přímého měření (lidský faktor)
- další faktory jako např. fluorescence měřeného vzorku

Cílem této práce bylo ověření identifikace vybraných chemických látek a vyhodnocení vlivu matrice na jejich identifikaci v reálných vzorcích vody a zeminy.

Na základě provedených měření lze konstatovat, že přístroj představuje významný přínos pro plnění úkolů chemického průzkumu a terénní analýzy v HZS ČR. Ze závěrečného vyhodnocení (viz tabulka 14) a grafického zpracování výsledků experimentálního měření (viz graf 4) je zřejmé, že s 62,1 % úspěšnosti identifikace pro 280 sledovaných vzorků je širší aplikačních možností přístroje značná.

Použití přístroje First Defender mnohonásobně zkracuje dobu potřebnou pro úspěšnou identifikaci neznámé látky při porovnání se standardními laboratorními metodami i v případě kdy bude zapotřebí provést jednoduchou úpravu vzorku, čímž potvrzují fakt, že spolehlivou identifikaci kapalně nebo pevně látky v terénních podmínkách během několika minut si ještě před pěti lety nikdo u HZS ČR neuměl představit. Tato skutečnost se význačnou měrou odráží v celkové efektivnosti chemického průzkumu.

Pokud mají záchranné složky plnit svá poslání na nejvyšší úrovni, je právě jejich vybavenost zmiňovaným přístrojem jedním ze správných řešení.

Aplikační možnosti přístroje jsou vskutku nadstandardní, avšak jejich úplné a bezpečné využití je podmíněno profesionální zdatností obsluhy, pro kterou je určen návrh metodických postupů uvedený v přílohové části (viz příloha 1).

Shrnutí a zhodnocení výsledků potvrzuje hypotézu této práce. Používání přenosného Ramanova spektrometru je velkým přínosem pro identifikaci neznámých látek v reálných vzorcích.

Rychlost vývoje v oblasti podobných technologií se stále příznivějšími pořizovacími náklady může napovídat tomu, že možnost vybavení i základních

výjezdových jednotek HZS ČR přístrojem se stane reálnou. I přesto, že se jedná se o prostředek s vynikajícími uživatelskými vlastnostmi, relativně jednoduchý z hlediska ovládání a interpretace výsledků, vyžaduje jeho používání pravidelné procvičování. Právě zde může být tato práce instruktážním podkladem pro výuku a školení obsluhy přístroje.

Charakterizace neznámé látky

Chemický průzkum

Identifikace neznámé látky

Experimentální ověření

Rayleighův rozptyl

Ramanův rozptyl

Reálný vzorek

Spektrometr First Defender

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., KRYKORKOVÁ, J., URBANOVÁ, D.: *Ochrana adsorpčních trubiček před kontaminací.: The science for population protection*. [online] 2011 [cit. 2011-04-21]. Dostupné z: <http://www.population-protection.eu/>
3. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J.: *Odběr a úprava vzorků*. In: Informační zpravodaj MV- GŘ HZS ČR, Institutu ochrany obyvatelstva, 13, č. 1, L. Bohdaneč 2002.
4. ČAPOUN, T., KRYKORKOVÁ, J.: *Některé prostředky detekce a stanovení nebezpečných látek využitelné v podmínkách HZS ČR*.: Informační zpravodaj MV - GŘ HZS ČR, Institutu ochrany obyvatelstva, 13, č. 1, L. Bohdaneč 2002, s. 41.
5. *Jednotná metodika odběru a úpravy vzorků*. In: Resortní předpis CO-3-7, FMNO, Praha 1988.
6. ČAPOUN, T., MATĚJKA, J.: *Ramanův spektrometr*. Časopis 112, číslo 2, ročník 2007. ISSN 1213-7057
7. MATĚJKA, P.: *Ramanova spektrometrie*. [online] 2008, [cit. 2012-02-05].
Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
8. *Ramanův jev* [online]. 2010, [cit. 2012-03-20].
Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Raman%C5%AFv_jev
9. MALÍŠEK, V.: *Rozptyl světla - nejvšednější jev v přírodě, nebo div moderní optiky?* [online] Dostupné z: http://www.optics.cz/history/12007/pdf/62_rozptyl.pdf

10. HOLZBECHER, Z., et al.: *Analytická chemie*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, n. p., 1968. 04-605-68.
11. KOLEKTIV AUTORŮ.: *Instrumentální analýza*. Odpovědná redaktorka.: Juláková, E., 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, n. p., 1986. 04-601-86.
12. MAJER, M., et al.: *Analytická chemia*. 1. vyd. Martin: Vydavatelstvo Osveta, n. p., 1989. 70-047-89 ACH.
13. BŮHM, S., SMRČKOVÁ-VOLTROVÁ, S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 1995. ISBN 80-7080-235-9.
14. *Foton* [online]. 2010, [cit. 2009-03-20]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Foton>
15. LÁTAL, J. a kol.: *Úvod do distribuovaných optovláknových systémů založených na Ramanově jevu pro měření teploty*. [online] 2010, [cit. 2011-10-03]. Dostupné z: <http://access.feld.cvut.cz/view.php?cisloclanku=2010030001>
16. 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
17. BALL, D. W.: *Theory of Raman Spectroscopy*. [online] 2001 [cit. 2011-10-24]. Dostupné z: <http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/list.cda?catId=2606&type=Link&sort=az&chId=6>
18. OTO, M. A. et al.: *Distributed temperature sensor system based on Raman scattering using correlation-codes*. [online] 2007, [cit. 2011-10-20]. Dostupné z: http://www.apsensing.com/download/el_lett_vol43n16_sensor.pdf
19. *Stručný návod k obsluze přenosného Ramanova spektrometru First Defender*. RMI, Lázně Bohdaneč.

20. BISSONNETTE, M. C. aj.: *Person-portable Analytical Instruments Review*. Environmen tal Technology Centre, Emergencies Science Division, Ottawa
21. HOLZBECHER, Z., VRBSKÝ, J.: *Chemickoanalytické výpočetní tabulky*. 1. vyd.: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, Praha:1988., 21-112-87.
22. *Pyrofosforečnan sodný* [online]. 2010, [cit. 2012-03-20]. Dostupné z: <http://web.fosfa.cz/cs/pyrofosforecnan-tetrasodny-potr-/product.html?id=58&c=46>
23. *Thiomočovina* [online]. 2010, [cit. 2012-07-07]. Dostupné z: http://www.pentachemicals.eu/bezp_listy/t/bezplist_372.pdf
24. *Kyselina pikrová* [online]. 2010, [cit. 2012-07-20]. Dostupné z: http://www.lachner.com/files/88-89-1_Kyselina_pikrova_CZ.pdf

9 PŘÍLOHY

Příloha 1:

Návrh metodických postupů pro identifikaci chemických látek přenosným Ramanovým spektrometrem v reálných vzorcích

Příloha 2:

Protokoly měření - aceton

Příloha 3:

Protokoly měření - křemičitan

Příloha 1:

**Návrh metodických postupů pro identifikaci látek přenosným spektrometrem
First Defender v reálných vzorcích**

Obsah:

ÚVOD	4
1 URČENÍ A PRINCIP PŘÍSTROJE	4
2 TECHNICKÁ DATA PŘÍSTROJE	6
3 PŘÍSLUŠENSTVÍ PŘÍSTROJE	7
3.1 Doporučené pomůcky.....	8
4 POPIS ČÁSTÍ PŘÍSTROJE A OVLÁDACÍCH PRVKŮ	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
5 BEZPEČNOSTNÍ OPATŘENÍ	14
6 ZÁKLADNÍ OVLÁDÁNÍ PŘÍSTROJE	15
6.1 Zapnutí přístroje	15
6.2 Vypnutí přístroje.....	16
7 PŘÍPRAVA A ZPŮSOB MĚŘENÍ VZORKU	17
7.1 Příprava a způsob měření vzorku ve vialce	17
7.1.1 <i>Měření kapalných látek a roztoků</i>	17
7.1.2 <i>Měření pevných látek</i>	18
7.1.3 <i>Vzorky s nejistou reakcí</i>	19
7.2 Příprava a způsob měření vzorku přímým měřením.....	20
7.2.1 <i>Vzorky v tenkostěnné nádobě</i>	22
7.2.2 <i>Vzorky v silnostěnné nádobě</i>	22
7.2.3 <i>Kapaliny na povrchu</i>	23
7.2.4 <i>Sypké vzorky na povrchu</i>	24
7.2.5 <i>Pevné vzorky</i>	24

7.2.6	<i>Pastovité látky na povrchu</i>	25
8	PŘÍPRAVA A NASTAVENÍ PŘÍSTROJE	26
8.1	Nastavení názvu složky měření.....	26
8.2	Nastavení parametrů měření – Mode	27
8.3	Nastavení parametrů měření – Energie laseru.....	27
8.4	Nastavení parametrů měření – Signal meter	28
8.5	Nastavení parametrů měření – Scan Delay.....	28
8.6	Nastavení data a času v přístroji	29
9	MĚŘENÍ	30
9.1	Úkony před měřením	30
9.2	Vlastní měření	30
9.3	Obecné zásady pro měření.....	31
9.3.1	<i>Zásady pro měření látek s možností nežádoucí reakce</i>	32
9.3.2	<i>Výbušné prostředí</i>	33
9.3.3	<i>Zásady pro časové parametry měření</i>	33
9.3.4	<i>Zásady pro identifikaci látky</i>	34
10	INTERPRETACE VÝSLEDKŮ	35
10.1	Jeden název na zelené ploše	35
10.2	Několik názvů na zelené ploše.....	35
10.3	„Mixture“ a několik látek na modré ploše.....	35
10.4	„No match found“	36
11	EDITACE NAMĚŘENÝCH DAT	37
11.1	Editace složek.....	37
11.2	Editace výsledků	37
11.3	Přenos výsledků snímání.....	38
12	KNIHOVNA	40
12.1	Nastavení kategorií	40
12.2	Přidání položky do knihovny.....	41
12.3	Postup měření a přidání položky do knihovny.....	41
12.4	Postup vymazání položky z knihovny.....	42

12.5	Export položek knihovny	43
13	OSTATNÍ NASTAVENÍ PŘÍSTROJE	44
13.1	System	44
13.1.1	<i>Support – Podpora</i>	44
13.1.2	<i>Restart System – Restartování přístroje</i>	44
13.2	Settings – Nastavení	44
13.2.1	<i>Date/Time – Datum/ čas</i>	44
13.2.2	<i>Language - Jazyk</i>	44
13.2.3	<i>Scan Delay - Časová prodleva pro zpuštění měření</i>	44
13.3	Utilities – Užitečné	44
13.3.1	<i>Clear Sessions – Vymazání složek</i>	44
13.3.2	<i>Format CF – Zformátování CF karty</i>	44
14	POMOC A ÚDRŽBA	45
14.1	Získávání pomoci a zpětná podpora	45
14.2	Instrukce pro exportování Reachback souboru	45
14.3	Běžná údržba přístroje.....	45
14.3.1	<i>Čištění přístroje</i>	45
14.3.2	<i>Nabíjení baterie</i>	46
14.4	Kontrola správné funkce přístroje.....	46
14.4.1	<i>Kontrola spuštění přístroje</i>	46
14.4.2	<i>Kontrola baterie</i>	46
14.4.3	<i>Identifikace kontrolních látek</i>	46
	Seznam použitých zdrojů	47

ÚVOD

Návrh metodických postupů je 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.

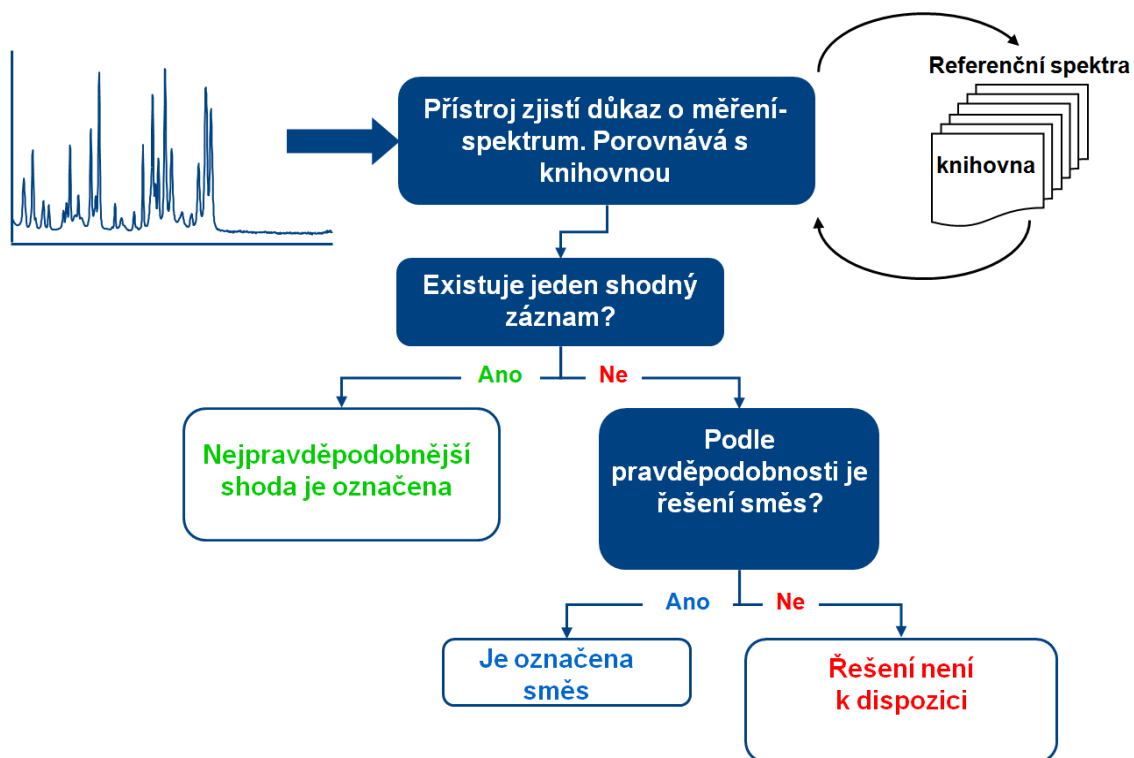
Prostudování a osvojení takto koncipovaných metodických postupů jsou základem pro efektivní využití širokých aplikačních možností a výjimečných analytických schopností přístroje, zejména při terénní identifikaci neznámých látek u zásahu.

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 chemických 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

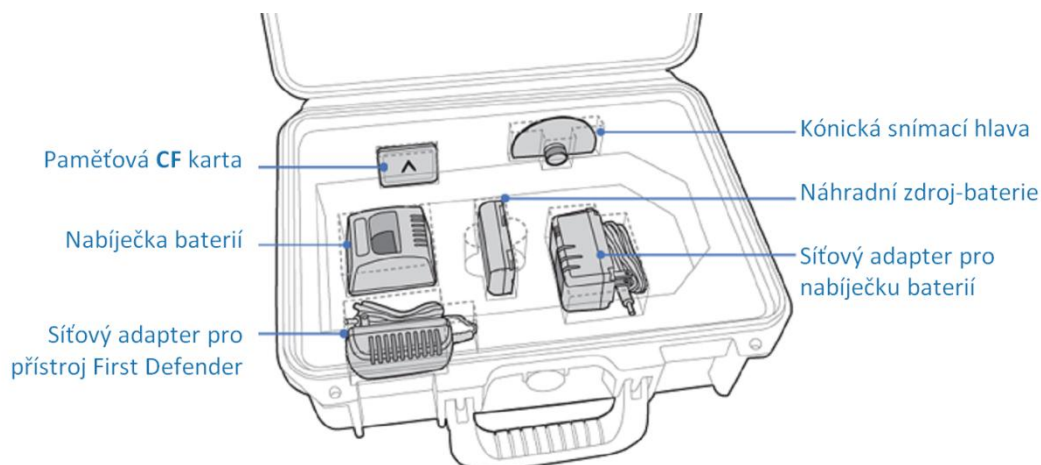
Výrobce	Ahura Corp., Wilmington, USA
Typ	First Defender
Typ měřených dat	- název identifikované látky - Ramanovo spektrum změřené a referenční
Spektrální rozsah monochromátoru	781 – 1014 nm
Rozsah Ramanova spektra	250 – 2875 cm ⁻¹
Spektrální rozlišení	7 – 10,5 cm ⁻¹
Excitační vlnová délka laseru	785 nm ± 0,5 nm
Laserový výstup	volitelný 50, 150 a 300 mW
Detektor	Silicon CCD 2048 Pixelů
Měření ve vialkách	Držák vialek 4 ml ve vialkovém prostoru
Přímé měření	Bodové, vzdálenost vzorku 18 mm
Počítač	vestavěný
Kalibrace	automatická kontrola při spuštění
Algoritmus	chemometrický patentovaný
Integrační čas	250 ms – 10 s, automaticky nastavovaný
Knihovny	nebezpečné látky na seznamu ITF, EPA, NIOSH, BOL, výbušniny, drogy, „bílé prášky“, průmyslové chemikálie, farmaceutika, komerční přípravky, pesticidy, plastické hmoty a uživatelská knihovna
Software	patentovaný, ale data mohou být exportována do programu GRAMS™
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



3 PŘÍSLUŠENSTVÍ

Součástí přístroje je přepravní box (kufr), 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 explosivních látek. Sonda pracuje v režimu point-and-shoot a využívá mikrooptiky, filtry a speciálně povrchově upravený kryt. Vyznačuje se dlouhodobou stabilitou měření.

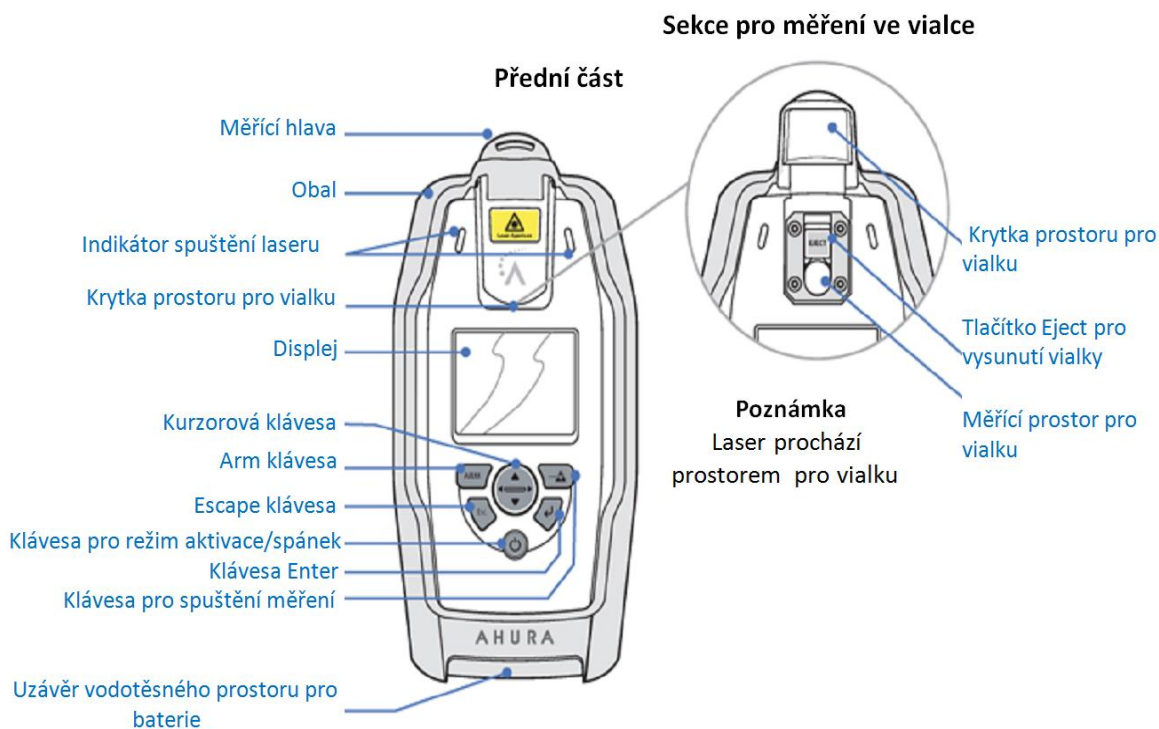
3.1 Doporučené pomůcky

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 (měřicí 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.

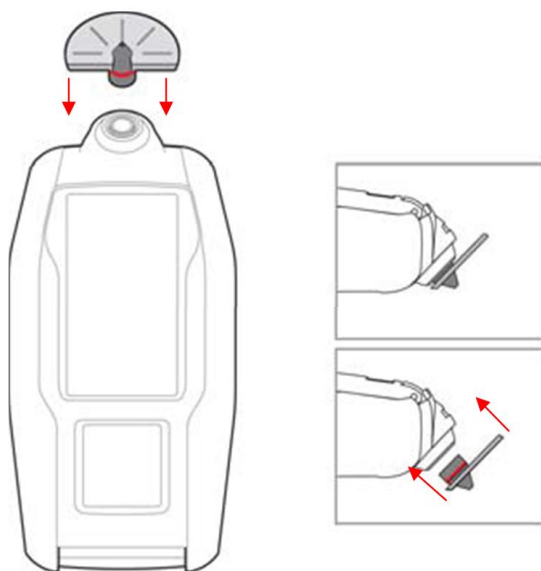
Krytka prostoru pro vialku je ochranné a bezpečnostní zakrytí vnitřního měřicího prostoru přístroje.

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



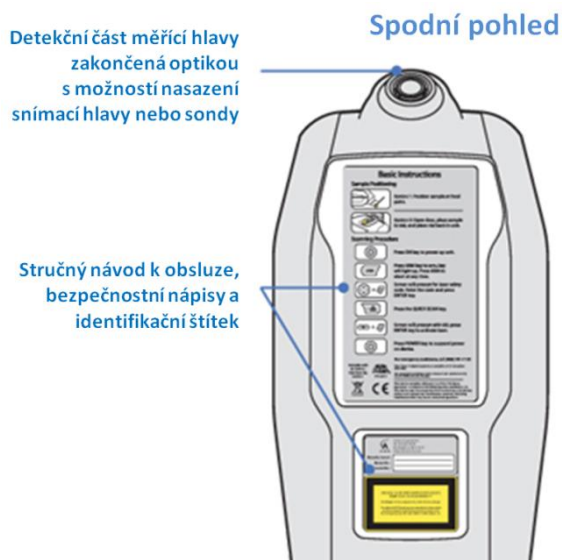
Při nasazování kónické hlavy je zapotřebí dbát zvýšené opatrnosti, aby nedošlo k jejímu poškození (vylomení) nebo k poškození optiky. Kónická hlava je způsobilá měření až po dokonalém nasazení (zacvaknutí).

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.

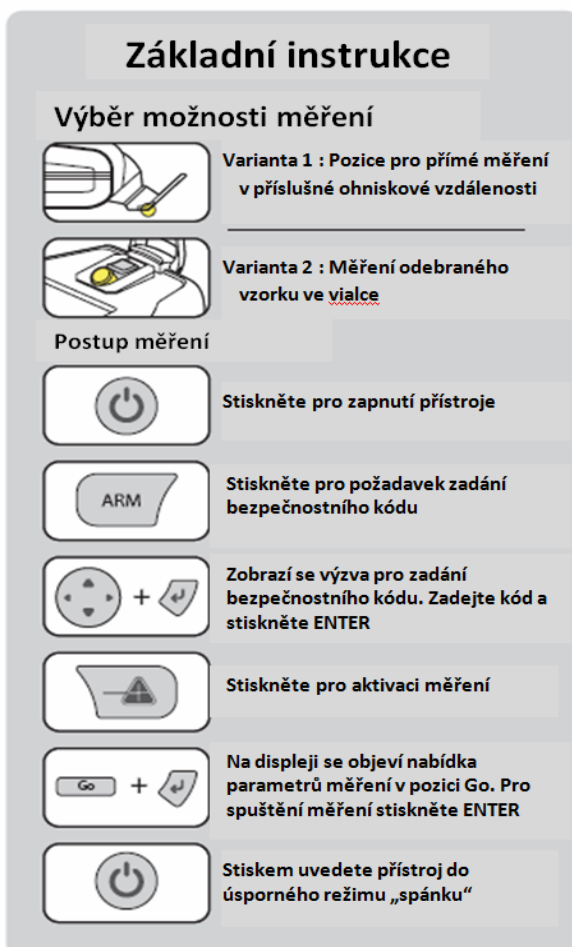
4.1 Základní instrukce

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 barerie 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

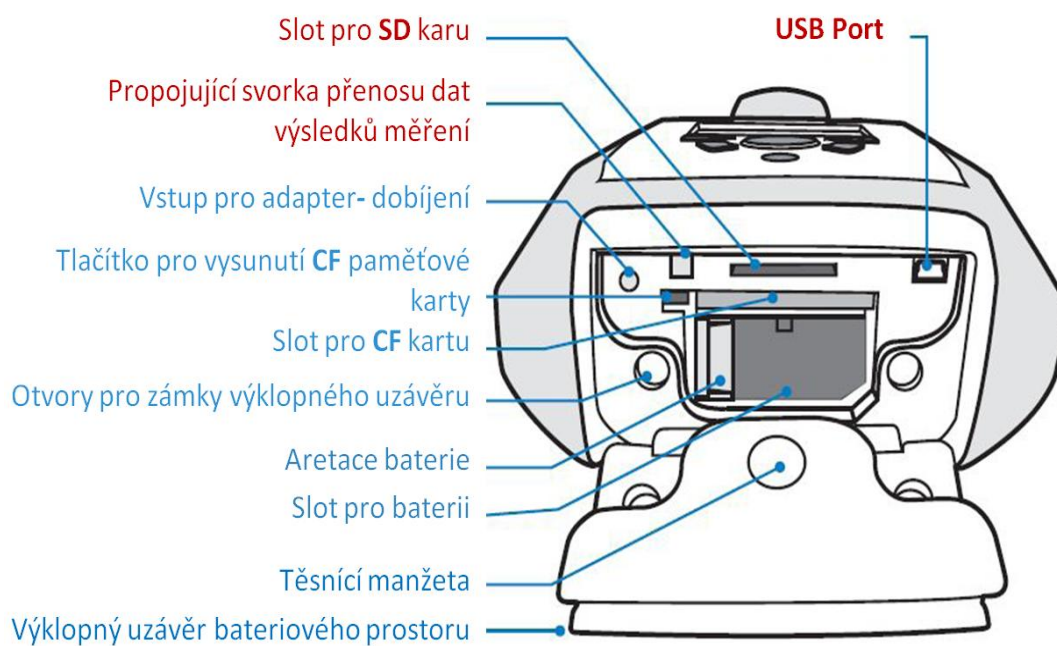
Prvky popsané v obrázku 7 červeně se nesmí při běžném provozu a ani jindy používat.

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

Propojující svorka – jakákoliv manipulace se svorkou je zakázána.

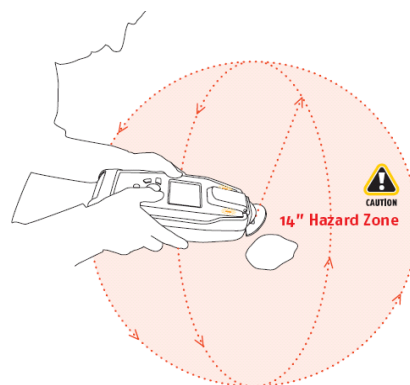
USB Port – jakékoliv použití je zakázáno. Nikdy a nikam nepřipojovat.

Obrázek 7: Popis bateriového prostoru



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 zářky.

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 (-Δ), 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 Φ . Otevrou se dvířka bateriového prostoru a stlačením šedé zarážky se uvolní baterie.

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

Pro **skutečné vypnutí přístroje** je zapotřebí po stisknutí tlačítka Φ 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 Φ **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

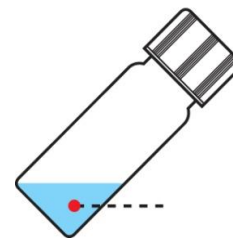


7.1.1 Měření kapalných látek a roztoků

Při měření čirých roztoků látek dochází ke sběru spektra Ramanova rozptylu z celého objemu prosvěcovaného excitačním laserovým paprskem. Vzhledem k tomu, že voda neposkytuje Ramanovo spektrum, jeví se jako vhodné rozpouštědlo pro Ramanovu spektroskopii. To však neplatí v případě kalných roztoků, kde bude záležet na jejich zbarvení a hutnosti zakalení. V praxi, dle charakteru konkrétního kalu, může dojít buď k prodlužování měřicího času kvůli vzniku intenzivního pozadí, nebo může být identifikace měřené látky neúspěšná. Postup měření kalů a kapalin je následující:

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.

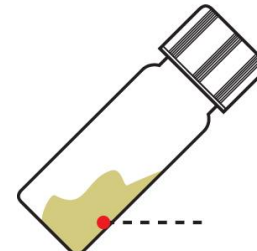


Při manipulaci je nutno dbát zvýšené opatrnosti, aby nedošlo k vylití nebo rozsypaní vzorku do vzorkovacího prostoru.

7.1.2 Měření pevných látek

Měření pevných látek je omezeno na snímání Ramanova spektra z povrchu nebo z minimálního objemu měřeného vzorku. Postup měření pevných a sypkých vzorků je následující:

Pevný vzorek musí být v kontaktu se stěnou vialky. Vzorek není ve vialce potřeba utěšňovat. Vialka se naplní dostatečným množstvím vzorku do výšky min. 3 mm.



Vialka se naplní dostatečným množstvím **sypkého vzorku**. V případě, že vzorek obsahuje různě velké částice nebo částice o různých barvách, je možno, vzorek rozetřít na jemný prášek a měřit, nebo vzorek postoupit některé z jednoduchých úprav.



První jednoduchou úpravou je mechanické protřepávání vzorku, čímž u některých směsí dochází na základě rozdílné velikosti částic a jejich hustoty k částečné separaci složek. Vzhledem k poloze separované složky ve vzorku je zapotřebí zvolit

vhodný způsob měření, nebo zkoumanou složku vhodným způsobem separovat a měřit samostatně.

Druhý způsob úpravy vzorku je aplikovatelný pro směsi nerozpustná látka a rozpustná látka a spočívá v přidání takového množství vody (případně i jiného vhodného rozpouštědla) do vzorku směsi, aby po důkladném promíchání a ukončené sedimentaci pevných částic bylo možné čirou kapalnou část odsát a měřit ve vialce. V případě použití jiného rozpouštědla než je voda, je možno (dle spektroskopických vlastností rozpouštědla) měřit získaný roztok buď přímo ve vialce nebo rozpouštědlo odpařit (např. zahřátím) a měřit takto získaný odparek.

Výše uvedené úpravy pro svoji jednoduchost a minimální časovou náročnost dokážou velmi zefektivnit identifikaci látek přístrojem.

K tomuto úkonu se použijí doporučené pomůcky, viz kapitola 3.1

7.1.3 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 kapitola 9.3.1 Zásady pro měření látek s možností nežádoucí reakce).

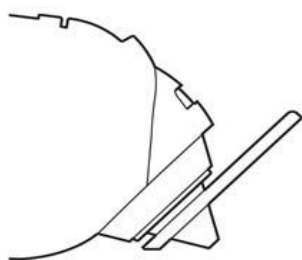
7.2 Příprava a způsob měření vzorku přímým měřením

Do drážky na horní stěně se nasadí snímací kónická hlava a vzorek se měří přímo nebo přes skleněný či plastový obal.

Kónická hlava musí být zcela zasunutá. Takto lze měřit kapaliny v tenkostěnných nádobách, filmy kapalin apod. Při měření kapalin v silnostěnných nádobách se příkládá laserový průzor přímo bez nasazené kónické hlavy.

Poloha kónické hlavy nemění pozici ohniska laseru, přispívá pouze ke správnému umístění přístroje tak, aby ohnisko laseru dopadlo správně na testovaný vzorek, a zároveň chrání optiku umístěnou ve snímací hlavě před poškozením. (obr. 8)

Obrázek 8: Nasazená kónická hlava



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

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.

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 kolmému směru je intenzita a množství záření Ramanova rozptylu 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 obsluha kontrolovat i vizuálně.

Vliv povrchu na identifikaci vybraných chemických látek ve sledovaných reálných vzorcích je různý. Významné vlastnosti povrchů, které mohou ovlivnit výsledek měření:

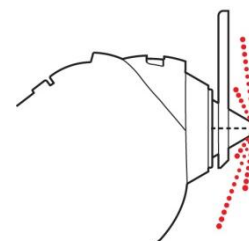
- barva: tmavá částečně absorbuje záření měřícího laseru.
- reflexita: lesklý povrch bude záření laseru odrážet a svojí intenzitou může přezářit záření Ramanova rozptylu
- pórovitost: povrch nasákne měřenou látkou a měření může být provedeno pouze v tenké zbytkové vrstvě na povrchu
- chemická reaktivita: povrch může reagovat s měřenou látkou a výsledkem může být identifikace produktu reakce a nikoliv původní látky

- fluorescenční vlastnosti povrchu: způsobí, že měření se stane na tomto povrchu neproveditelné.

Uvažovat účast vlastností povrchu na měření, má pouze v případě, že je tato účast fyzicky možná, např. u čirých kapalin měřených přímo na povrchu (viz kapitola 7.2.3). U vrstvy tuhé látky plně pokrývající povrch není nutno s účastí vlastností povrchu počítat (viz kapitola 7.2.4, 7.2.5).

7.2.1 Vzorky v tenkostěnné nádobě

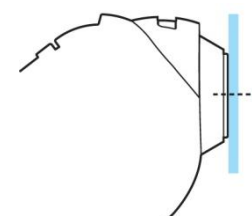
Tenkostěnná nádoba je vyrobená z plastu nebo čirého skla (3 mm a slabší PET lahve, skleněné lahve, čiré a světle zbarvené plastové sáčky). Stěna nádoby je dostatečně slabá na to, aby ohnisko laseru bylo umístěno uvnitř nádoby. Pokud je obsah nádoby kapalný, laser jím může procházet. Pevným obsahem nádoby 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, pивní 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 Kapaliny na povrchu

Při měření čirých roztoků látek dochází ke sběru spektra Ramanova rozptylu z celého objemu prosvěcovaného excitačním laserovým paprskem. Proti tomu při měření látek v matricích (půdách) a na povrchu je metoda, kdy je Ramanovo spektrum snímáno z povrchu nebo z minimálního objemu měřeného vzorku. Při přímém měření na povrchu je navíc snímané záření Ramanova rozptylu dle podmínek narušováno okolním přírodním nebo umělým světelným zářením.

Faktory, které ovlivňují kvalitu měření:

- vysoká hodnota signálu Ramanova rozptylu pozadí
- míra absorpce záření laseru matricí
- koncentrace měřené látky
- citlivost měřené látky vůči excitačnímu laseru
- případná nestabilita měřené látky (vůči laseru, matrici nebo vyšší teplotě)
- těkavost měřené látky
- způsob provedení přímého měření (lidský faktor)
- další faktory jako např. fluorescence měřeného vzorku

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

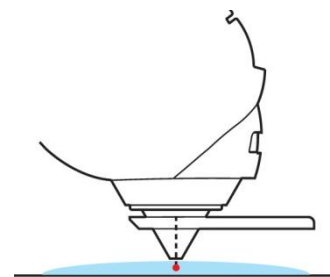
1. Nainstaluje se kónická hlava.
2. Hrot kónické hlavy se nad hladinu kaluže.
3. Použije se funkce „Signal meter“

Je nutné dbát na to, aby se hrot kónické hlavy nedotýkal

kapaliny a aby se ohnisko paprsku nacházelo v objemu kapaliny.

U rozlitých kapalin je výhodné setřít vatovými tampony nebo odsát pomocí Pasteurových pipet a přenést do vialky.

Při měření kapalných vzorků na površích existují dva důvody, proč látky nemohou být identifikovány. Jednou z nich je vzhledem k těkavosti některých látek

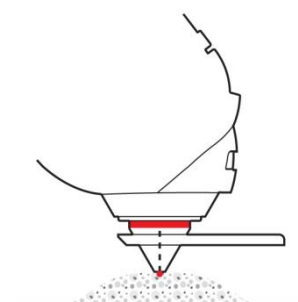


jejich rychlý odpar (aceton, benzín, chloroform, methanol apod. Další omezení měření je též zvýšený odpar vzorku, avšak způsobený zahříváním povrchu laserem.

7.2.4 Sypké vzorky na povrchu

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*“



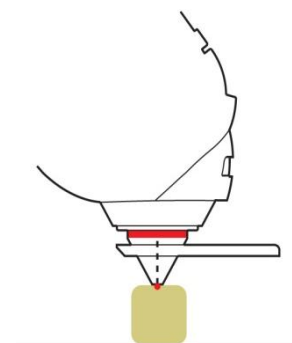
Je nutné dbát na to, aby se hrot kónické hlavy nedotýkal povrchu vzorku.

V případě, že vzorek obsahuje různě velké částice o různých barvách, popř. na povrchu lesklé, je nutné jej před měřením rozetřít, nebo provést další možné úpravy (viz kapitola 7.1.2).

7.2.5 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*“

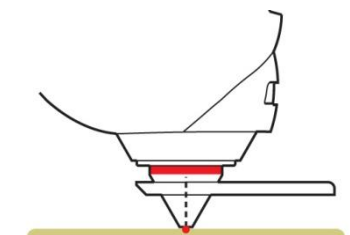


Je nutné dbát na to, aby se hrot kónické hlavy nedotýkal povrchu vzorku. Ohnisko laseru musí být u neprůsvitné látky vždy na povrchu vzorku a u průsvitných látek může být lehce pod povrchem vzorku.

7.2.6 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*“.



Filmy pevných látek na povřích se doporučuje seškrábnout kopistí či špachtlí a přenést do vialky.

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.

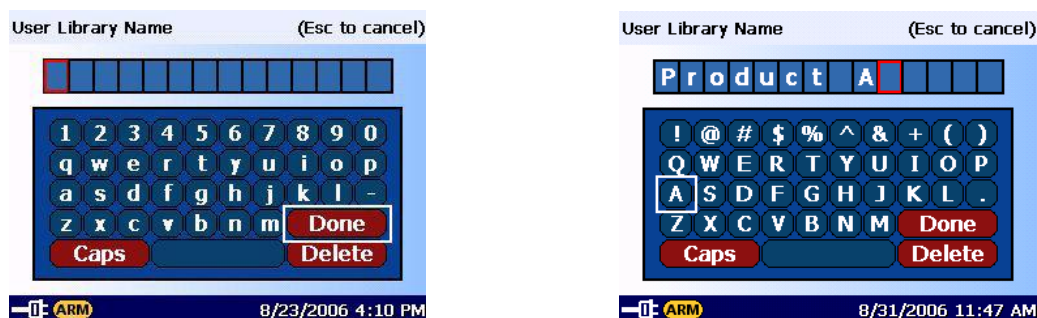
8.1 Nastavení názvu složky měření

V hlavním menu se šipkami 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 šipkami zvolí požadovaná složka, např. *Product A* a stiskne se ↵**Enter**, **Open** a znovu ↵**Enter**. Šipkami se vybere požadované měření (např. *Scan001*), stiskne se ↵**Enter**, šipkami 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



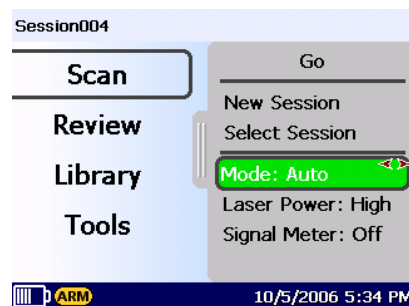
Poznámka: Během rozsáhlejšího měření více látek je výhodné a efektivní si údaje o výsledcích zaznamenávat na papír (číslo měření, čas a místo měření, název zjištěné látky popř. neidentifikováno) a přiřadit jim odpovídající číslo „scanu“. Vzhledem ke zdoluhavému postupu přejmenování jednotlivých položek 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 šípkami 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!



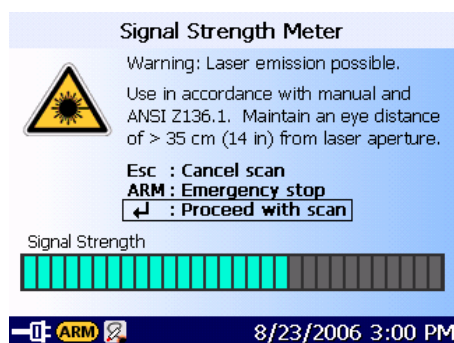
8.3 Nastavení parametrů měření – Energie laseru

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 obsluha 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**.

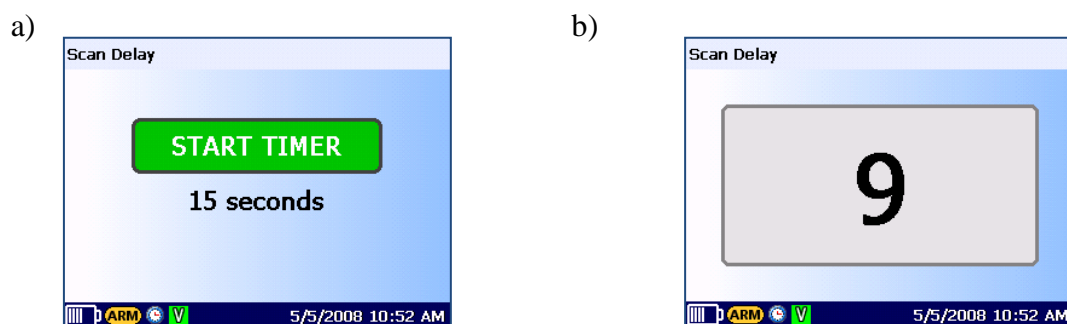
8.5 Nastavení parametrů měření – Scan Delay

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 optimální 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 ϕ **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 snímáný 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 , ∇ , \downarrow **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 \downarrow **Enter**. Přístroj je připraven k měření.
- V hlavním menu se zvolí položka *Scan* a stiskne se klávesa \downarrow **Enter**. Objeví se následující displej:

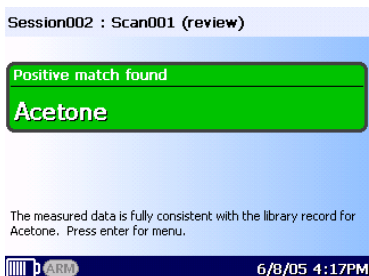
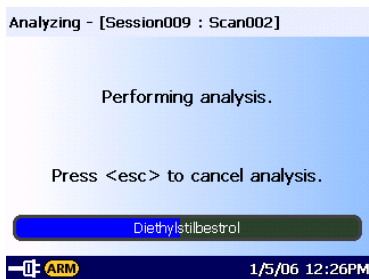
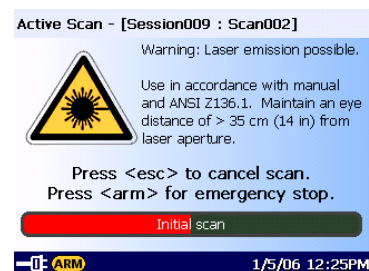


- Je nutné se ujistit, že **mód** je nastaven na *Auto* (viz kapitola 8.2 Nastavení parametrů měření – Mode).
- Zvolí se složka, do níž se budou ukládat jednotlivá měření (viz kapitola 8.1 Nastavení názvu složky měření).
- Přístroj se připraví pro daný typ měření (Podle typu látky a způsobu měření)

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.

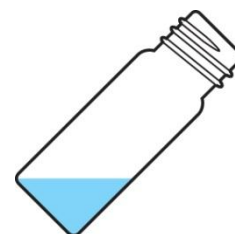
9.3.1 Zásady pro měření látek s možností nežádoucí reakce

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.

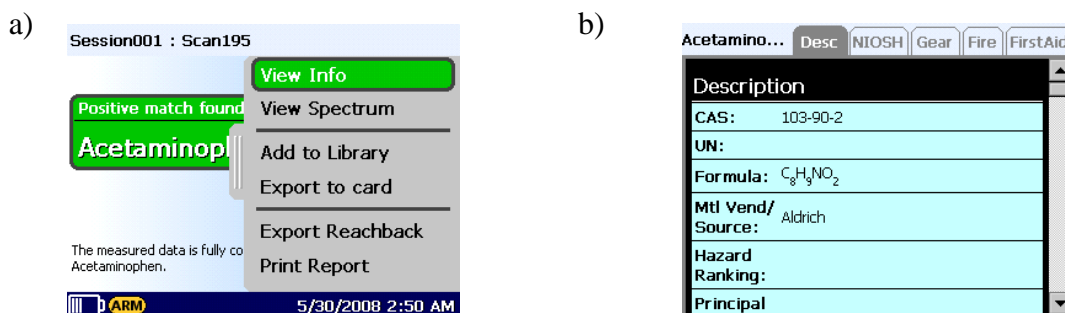
Doporučená maximální doba pro efektivní identifikaci je ohraničena intervalem dvacet minut. Pokud se do třiceti sekund od spuštění měření při plném výkonu paprsku (High) nezobrazí na displeji časový údaj nižší než dvacet minut, měření se přeruší a látka se označí jako tímto způsobem neměřitelná.

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

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

Toluene	69.7%
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)

Mixture	97%
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

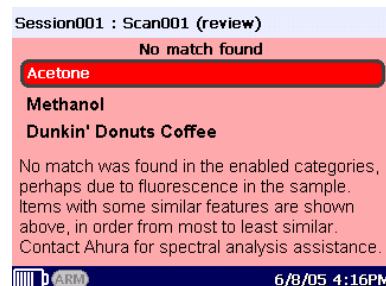
Pozor, nejedná s o koncentraci ani podíl zastoupení látky ve směsi. Procentuální výsledek je podmíněn nejen koncentrací látky ve směsi, ale i samotnými vlastnostmi látky. Pro vyhodnocení směsi je doporučeno látky s hodnotami menšími než 3 % neinterpretovat.

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.

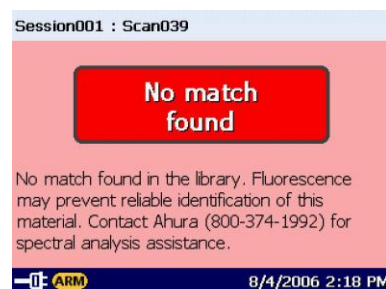
Poznámka: Při interpretaci takových výsledků měření je zapotřebí obezřetnost! Rozhodně se nemusí jednat o navrženou látku!



„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

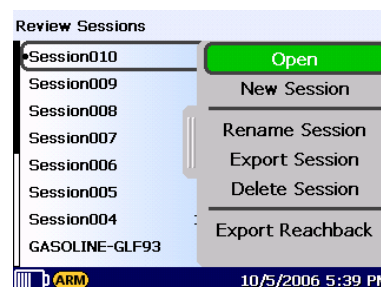
Naměřená data lze prohlížet příkazem **Review** z hlavního menu. Označí se složka nebo jednotlivé měření a stiskne se ↵**Enter** a lze provádět:



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:

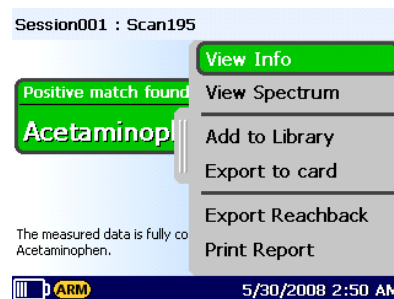
- **Open** - otevření Scanu
- **Rename Scan** – viz Nastavení názvu měření
- **Delete Scan** – vymazání Scanu
- **Print Report** - export na CF kartu viz Přenos výsledků snímání.

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

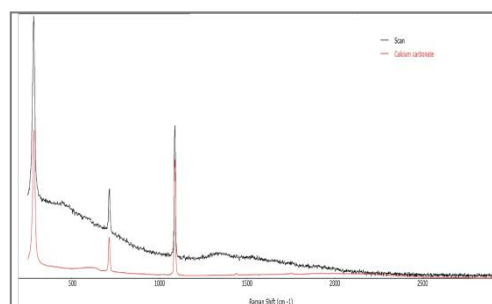
Opět se stiskne **↵Enter** a zobrazí se výsledek měření.

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

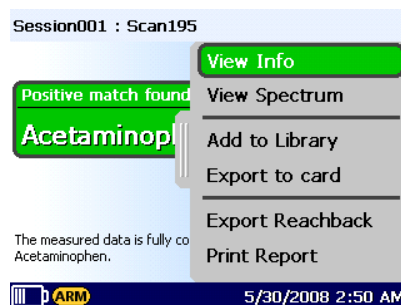
Výsledky snímání se přenesou do PC pomocí CF karty, která se vloží při vypnutém přístroji do bateriového prostoru na spodní stěně nápisem *This side up* a zářezy nahoru (obr. 14). Vyjme se při vypnutém přístroji opakovaným stlačením černého čtvercového tlačítka umístěného vedle slotu vlevo.

Obrázek 14: Vložení CF karty do přístroje

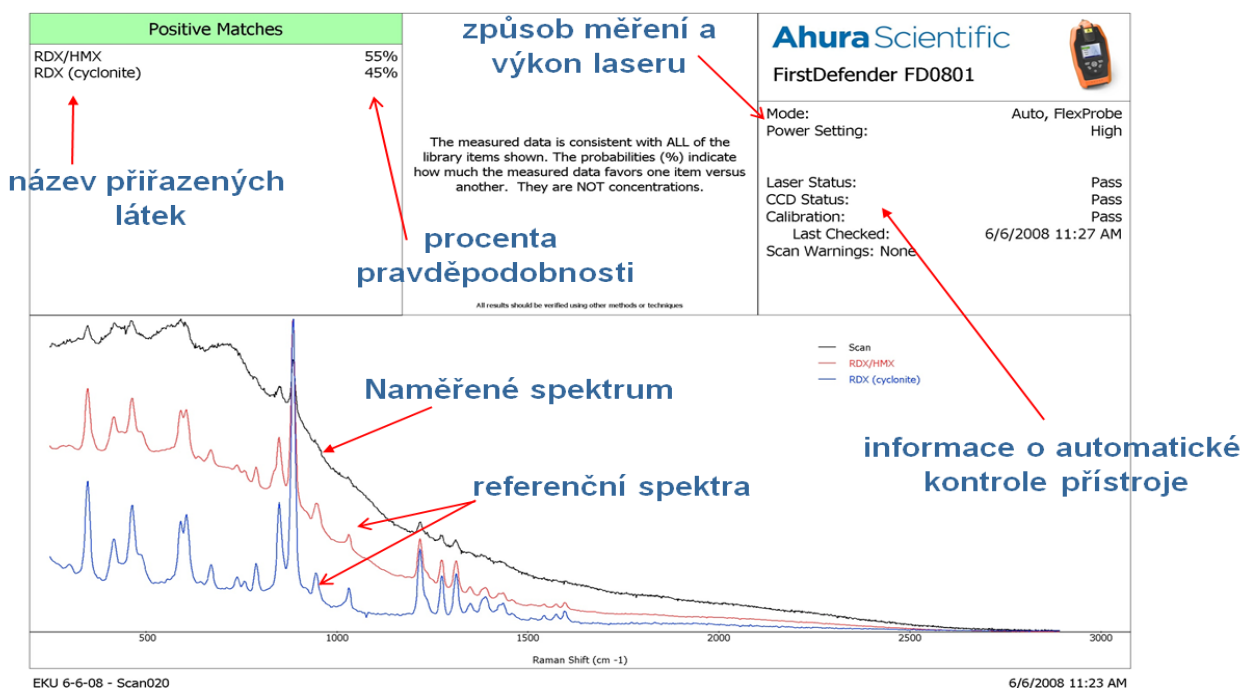


Pokud je karta zavedena do přístroje, je možno na ni kopírovat protokol tímto postupem: po ukončení měření (na displeji je název látky) se stiskne **↵Enter**, z nabídky se zvolí **Print Report** a stiskne se **↵Enter**. Na kartě je protokol (obr. 15) ve formátu *.jpg. Je třeba vyčkat ukončení exportu, 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

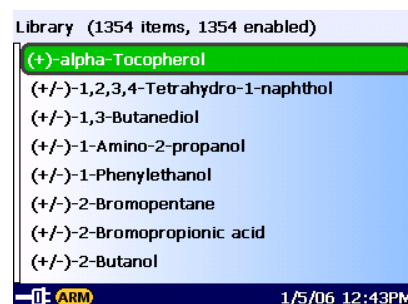


12 Knihovna

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)**.

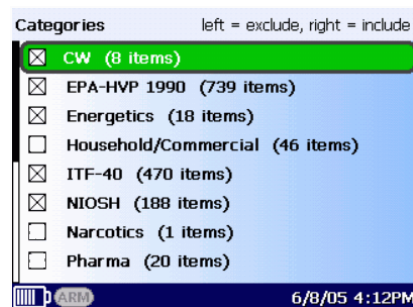


První číslice (**1354 items**) je informace o celkovém počtu spekter látek vložených do knihovny.

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 roztríděna.

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

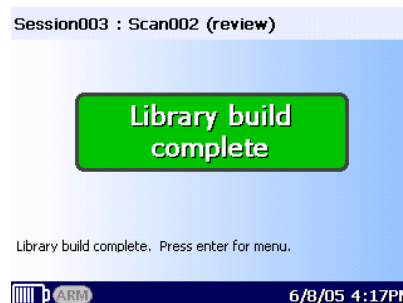
V hlavním menu se šipkami nastaví nabídka **Scan** a stiskne se ↵**Enter**. Objeví se další menu, ve kterém se v nabídce **Mode** nastaví parametry měření **LibBuild**. Měření se provede volbou **Go** a stiskne se ↵**Enter**. Jiné parametry se v položce **Mode** nenastavují.

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*.

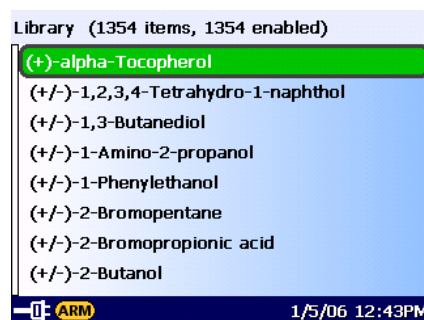


Stiskne se ↵**Enter** a zvolí se příkaz **Add to Library**. Stiskne se opět ↵**Enter** a objeví se displej *User Library Name*. Zadá se název látky. Pro pojmenování spektra se použije kurzorová klávesa, kterou lze pohybovat po jednotlivých písmenech v tabulce. Každé zvolené písmeno se vždy potvrdí stisknutím 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**.

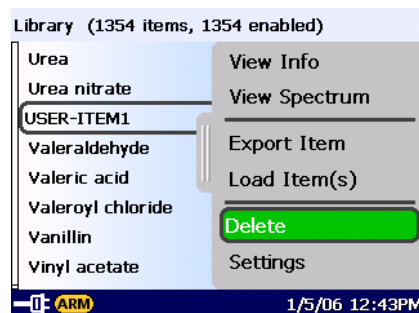
12.4 Postup vymazání položky z knihovny

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.

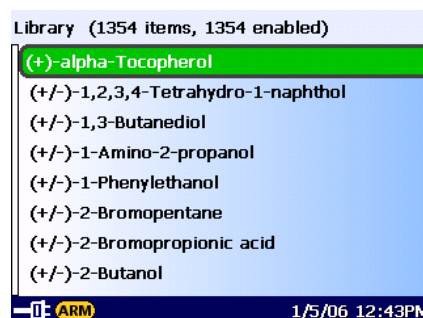


12.5 Export položek knihovny

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 stiskněte 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

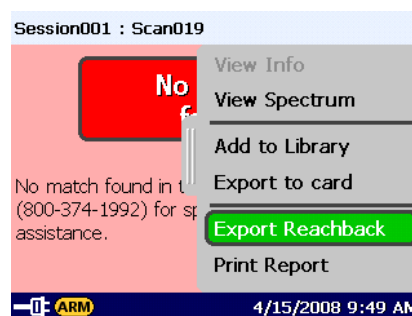
14.1 Získávání pomoci a zpětná podpora - First Defender Reachback

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.

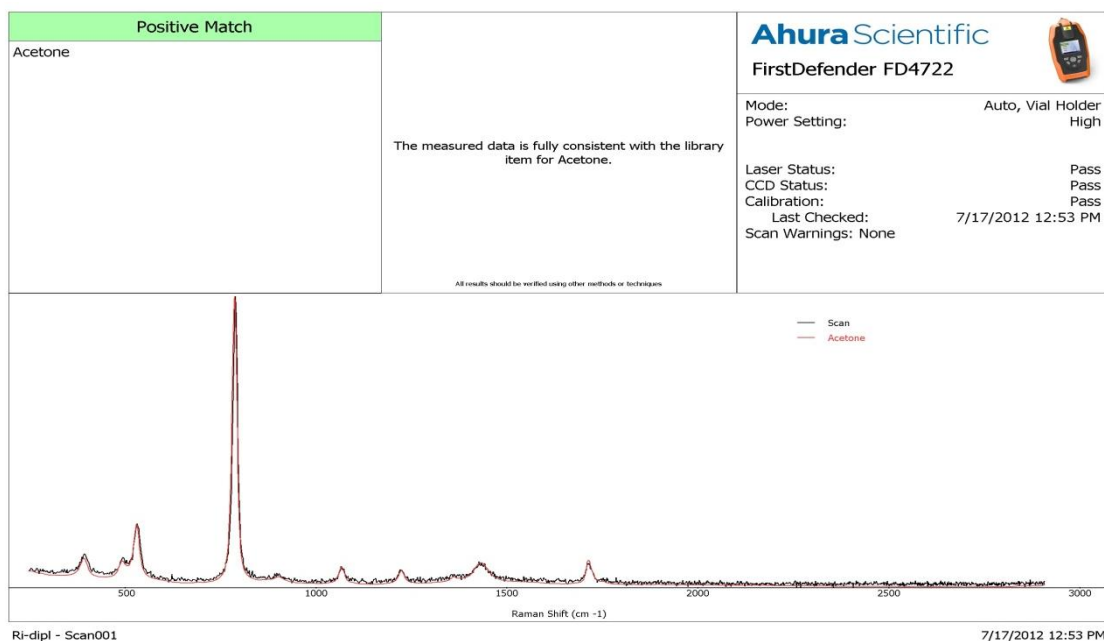
First Defender Quick Reference Guide. Ahura Corp., Wilmington.

First Defender presentation. Ahura Corp., Wilmington.

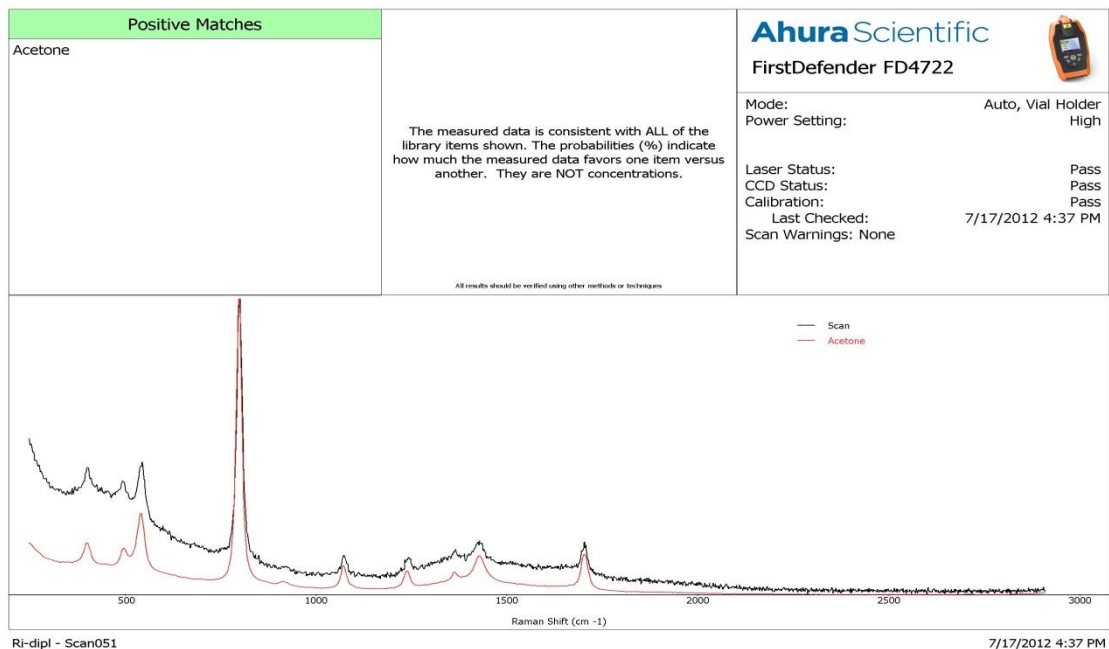
First Defender Tech Slides. Ahura Corp., Wilmington.

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

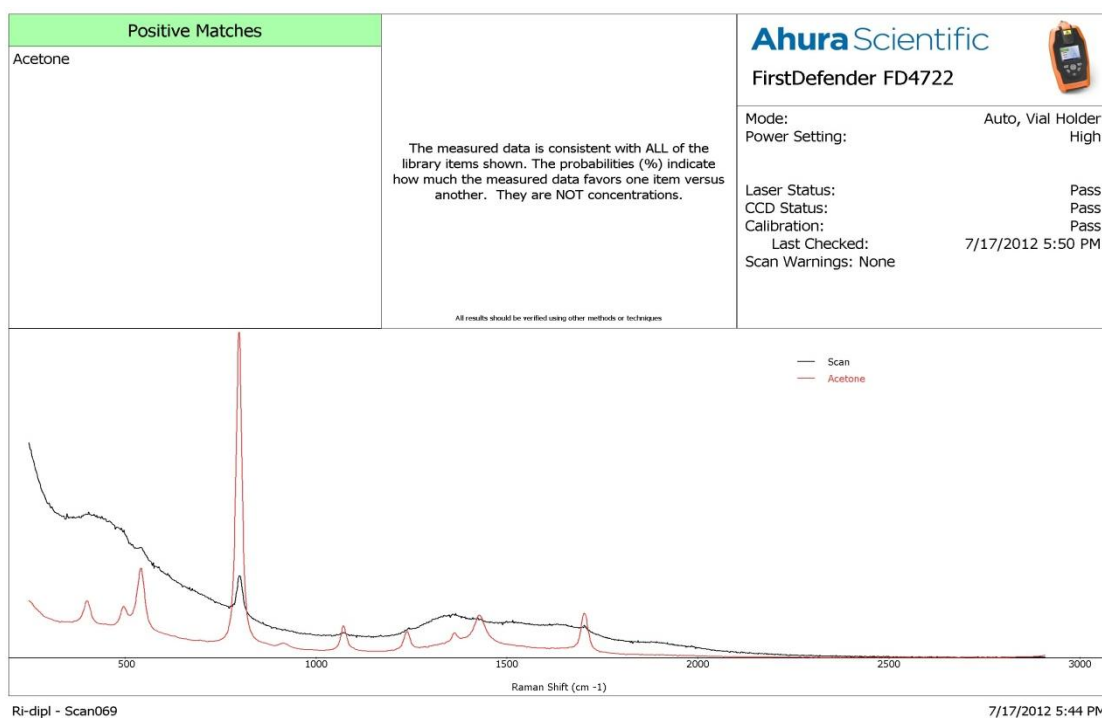
Příloha 2: Protokoly měření - acetone



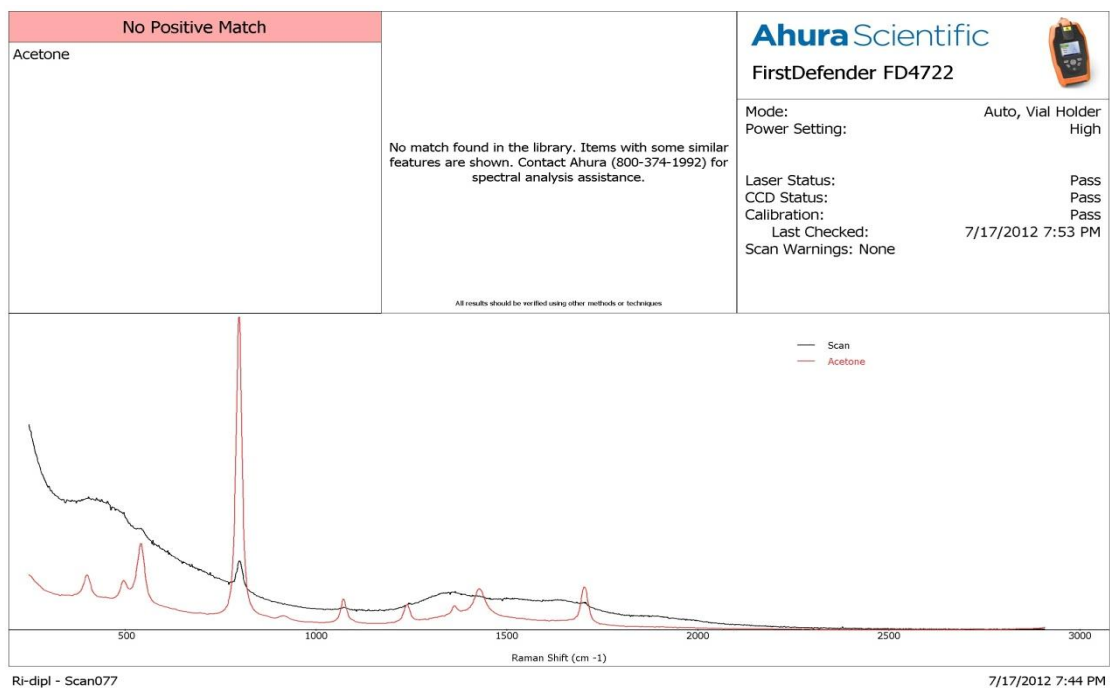
Protokol 1: Výstup měření čistého acetonu



Protokol 2: Výstup měření roztoku acetonu 20 % obj.

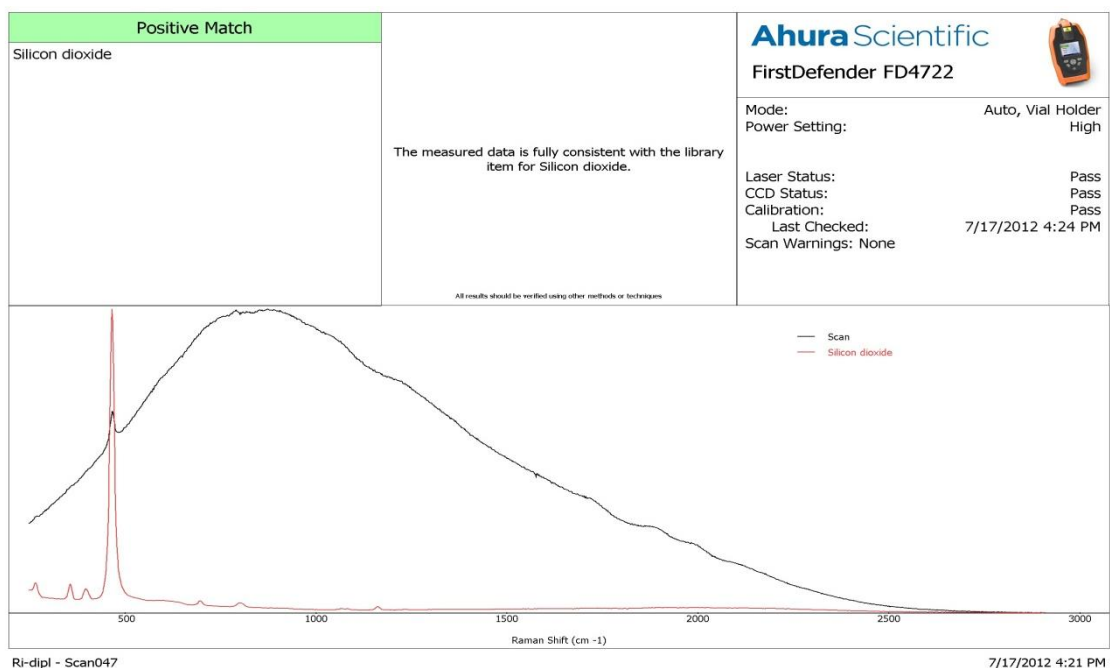


Protokol 3: Výstup měření roztoku acetonu 3,2 % obj.

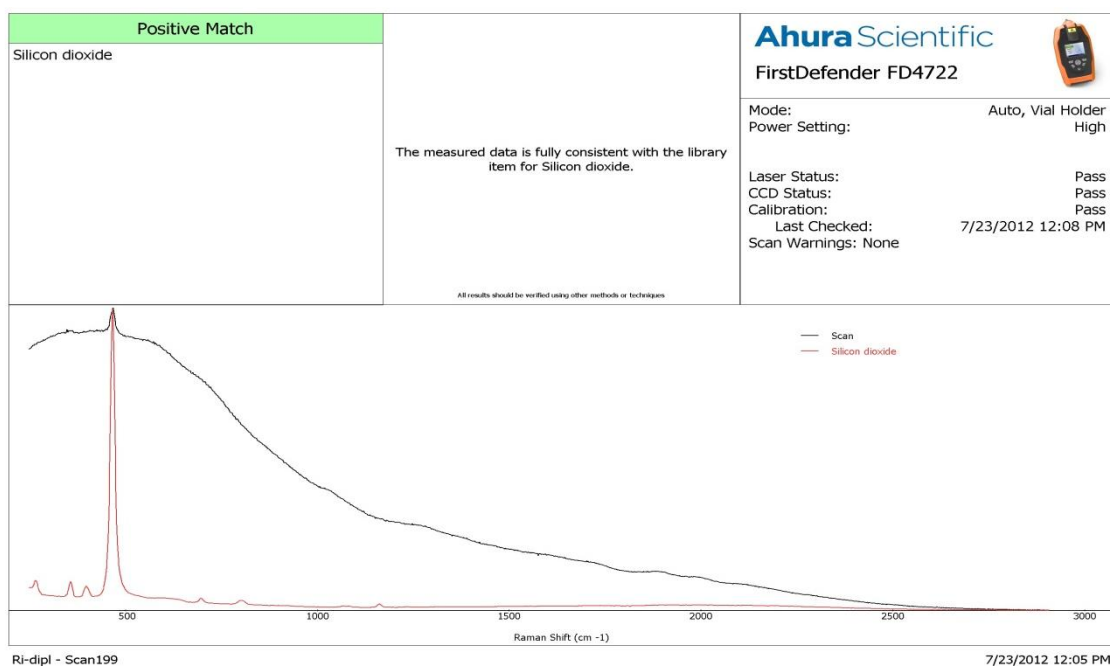


Protokol 4: Výstup měření roztoku acetonu 2,4 % obj.

Příloha 3: Protokoly měření - křemičitan



Protokol 5: Výstup měření zeminy



Protokol 6: Výstup měření zeminy