

Detekce výbušnin na dálku

Bc. Michaela Mikuličová

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela Mikuličová**
Osobní číslo: **A14435**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Detekce výbušnin na dálku**
Téma anglicky: **The Remote Detection of Explosives**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši na téma vzdálené detekce výbušnin.
2. Popište základní metody detekce a identifikace výbušnin a možnosti jejich realizace v laboratořích FAI UTB ve Zlíně.
3. Navrhněte experimentální ověření vámi vybraného laboratorního postupu pro analýzu jedné až dvou látek.
4. Sestavte experimentální zařízení a provedte ověření vybrané metody měření.
5. Ze zpracovaných dat navrhněte možnosti využití studované techniky pro oblast bezpečnosti.
6. Zamyslete se nad vývojovými trendy v oblasti detekce výbušnin a možnostmi FAI UTB v dané problematice.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. SKVORTSOV, L. A. Laser methods for detecting explosive residues on surfaces of distant objects. *Quantum Electronics* [online]. 2012, 42(1), 1-11 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1070/QE2012v042n01ABEH014724. ISSN 1063-7818. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1063-7818/42/i=1/a=R01?key=crossref.04e6752b50e1e28a2a9f39827da8a6e6>.
2. WYNN, C. M., S. PALMACCI, R. R. KUNZ, K. CLOW a M. ROTHSCHILD. Detection of condensed-phase explosives via laser-induced vaporization, photodissociation, and resonant excitation. *Applied Optics* [online]. 2008, 47(31), 5767-5776 [cit. 2016-02-03]. DOI: 10.1364/AO.47.005767. ISSN 0003-6935. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-47-31-5767>.
3. SIEGEL, Jay A a Pekka SAUKKO (eds.). *Encyclopedia of forensic sciences*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2013, xliii, 412 s. ISBN 978-0-12-398365-7.
4. PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. 1st pub. New York: Oxford University Press, 2012, xiv, 542 s. ISBN 978-0-19-958833-6.
5. HAWKES, P a John C SPENCE. *Science of microscopy*. 1. New York: Springer, 2007, 2 v. (xviii, 1265, 126 p.). ISBN 03-872-5296-7.

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce:

5. února 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 5. února 2016

doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
děkan



doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
ředitel ústavu


Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen připouští-li tak licenční smlouva uzavřená mezi mnou a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně s tím, že vyrovnání případného přiměřeného příspěvku na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše) bude rovněž předmětem této licenční smlouvy;
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové/bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně, dne 9.5.2016


.....
podpis diplomanta

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá detekcí výbušnin na dálku. V teoretické části jsou charakterizovány výbušniny a jejich vlastnosti vztahující se k detekci. Dále jsou popsány metody detekce a identifikace výbušnin a možnosti jejich realizace v laboratořích FAI UTB. Pro vybranou metodu je navržena aparatura. V závěru teoretické části je nastíněna luminiscenční spektroskopie. Praktická část se věnuje přípravě vzorků pro měření, měření pomocí luminiscenční spektroskopie a vyhodnocení získaných výsledků. Je zmíněna možnost využití luminiscenční spektroskopie a spektroskopie laserem buzeného plazmatu pro oblast bezpečnosti. Na závěr jsou nastíněny aktuální vývojové trendy a možnosti FAI UTB ve výzkumu výbušnin.

Klíčová slova: NVS, výbušniny, detekce, standoff, spektroskopie, luminiscence, ANFO, DAP

ABSTRACT

This thesis deals with the detection of explosives at a distance. In the theoretical part explosives and their properties relating to detection are characterized. Additionally, methods for detecting and identifying of explosives are described and the possibility implementation of these methods in laboratories of FAI UTB. Apparatus is designed for the selected method. In last chapter of the theoretical part luminescence spectroscopy is mentioned. The practical part is focused on the preparation of samples for measurement, the measurement using luminescence spectroscopy and evaluation of the results. The possibility of using luminescence spectroscopy and laser induced breakdown spectroscopy for security application is mentioned. Finally, recent trends and possibilities of FAI UTB in research of explosives are described.

Keywords: IED, explosives, detection, standoff, spectroscopy, luminescence, ANFO, DAP

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc. za odborné vedení, připomínky a rady při zpracování této práce. Dále bych chtěla poděkovat laboratoři prof. Ing. Karla Kolomazníka, DrSc. za poskytnuté vzorky bionafty. Poděkování patří také mé rodině a přátelům, zvláště pak mému dědečkovi, který mě po celou dobu studia podporoval.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 VÝBUŠNINY	11
1.1 DEFINICE VÝBUŠNIN.....	11
1.2 DĚLENÍ VÝBUŠNIN.....	11
1.2.1 Dělení výbušnin podle chemického složení.....	11
1.2.2 Dělení výbušnin podle povahy jejich výbušné přeměny.....	12
1.3 NÁSTRAŽNÉ VÝBUŠNÉ SYSTÉMY	13
1.4 VLASTNOSTI VÝBUŠNIN.....	14
2 DETEKCE A IDENTIFIKACE VÝBUŠNIN NA DÁLKU	17
2.1 SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU.....	17
2.2 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	21
2.3 KOHERENTNÍ ANTI-STOKESOVA RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	26
2.4 FOTOFRAGMENTACE NÁSLEDOVANÁ LASEREM INDUKOVANOU FLUORESCENCÍ	27
2.5 MID-IR SPEKTROSKOPIE PULZNÍ LASEROVÉ FRAGMENTACE.....	32
2.6 SROVNÁNÍ UVEDENÝCH METOD.....	33
2.7 MOŽNOSTI REALIZACE UVEDENÝCH METOD V LABORATOŘÍCH FAI UTB	34
3 VÝBĚR LABORATORNÍHO POSTUPU A NÁVRH MĚŘICÍ APARATURY	37
3.1 MĚŘICÍ APARATURA PRO SPEKTROSKOPII LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU	37
4 LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	39
4.1 PRINCIP LUMINISCENCE	39
4.2 DĚLENÍ LUMINISCENCE	39
4.3 MĚŘICÍ APARATURA PRO MĚŘENÍ LUMINISCENČNÍCH SPEKTER	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	41
5 VÝBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ	42
6 MĚŘENÍ LUMINISCENČNÍCH MAP A SPEKTER	44
6.1 NAFTA.....	44
6.2 BIONAFTA VYROBENÁ Z TUKU	46
6.3 BIONAFTA VYROBENÁ Z OLEJE.....	48
6.4 SLUNEČNICOVÝ OLEJ.....	50
6.5 DUSIČNAN AMONNÝ A ANFO	52
6.6 NEŽÁDOUCÍ ARTEFAKT	53
7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A MOŽNOSTI VYUŽITÍ PRO OBLAST BEZPEČNOSTI	55
8 VÝVOJOVÉ TRENDY V OBLASTI DETEKCE VÝBUŠNIN A MOŽNOSTI FAI UTB	56
ZÁVĚR	58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	64
SEZNAM OBRÁZKŮ	66
SEZNAM TABULEK.....	68
SEZNAM PŘÍLOH.....	69

ÚVOD

Vážnou bezpečnostní hrozbou současnosti jsou teroristické útoky. Tyto útoky jsou páchany především prostřednictvím výbušnin, často ve formě nástražných výbušných systémů. To je dáno především dostupností použitých materiálů a jednoduchou výrobou improvizovaných výbušnin. Vzhledem k výraznému nárůstu počtu útoků spáchaných prostřednictvím výbušnin v posledních několika letech, vzrůstá také zájem o vývoj nových metod použitelných pro detekci výbušnin. Důraz je kladen především na možnosti detekce reziduí na dálku, přičemž nejperspektivněji se jeví metody využívající k detekci laserové záření. Diplomová práce se věnuje právě těmto metodám.

Teoretická část práce je rozdělena do čtyř kapitol. V první kapitole jsou charakterizovány výbušniny a jejich vlastnosti vztahující se k detekci. Také jsou popsány nástražné výbušné systémy, protože praktická část práce se zaměřuje na výbušniny používané v těchto systémech. Druhá kapitola je zaměřena na metody detekce a identifikace výbušnin na dálku a možnosti realizace těchto metod v laboratořích FAI UTB. Ve třetí kapitole je vybrána jedna z uvedených metod – spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) a je navržena aparatura pro realizaci této metody v podmínkách FAI UTB. Čtvrtá kapitola je věnována luminiscenční spektroskopii, a to proto, že tato metoda je použita k měření uvedenému v praktické části diplomové práce.

Praktická část je rovněž rozdělena do čtyř kapitol. První kapitola popisuje výběr a přípravu vzorků pro měření. Ve druhé kapitole jsou uvedeny naměřené luminiscenční mapy a spektra. Ve třetí kapitole jsou nejprve zhodnoceny výsledky provedených měření a následně jsou zmíněny možnosti využití luminiscenční spektroskopie a spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) pro oblast bezpečnosti. Poslední kapitola praktické části nastiňuje aktuální vývojové trendy a možnosti FAI UTB ve výzkumu výbušnin.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝBUŠNINY

Následující kapitola je věnována výbušninám. Nejprve je uvedena definice výbušnin, následně je uvedeno dělení výbušnin podle chemického složení a dělení výbušnin podle povahy jejich výbušné přeměny. Třetí podkapitola je věnována nástražným výbušným systémům, a to proto, že měření v praktické části práce se bude věnovat výbušninám používaným v těchto systémech. Poslední podkapitola popisuje vlastnosti výbušnin ovlivňující detekci.

1.1 Definice výbušnin

Jako výbušniny jsou označovány látky, které jsou schopné chemické výbušné přeměny. Výbuchem výbušniny se poté rozumí rychlý fyzikální nebo fyzikálně-chemický děj, který vede k náhlému uvolnění energie. Tato energie pak působí na okolí svými účinky. [1, 2]

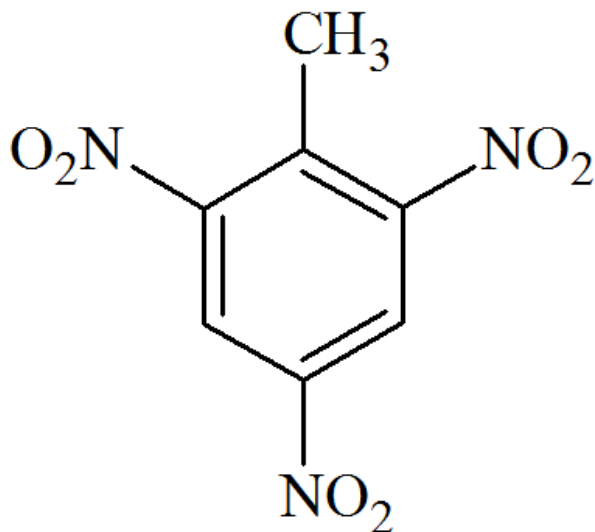
1.2 Dělení výbušnin

V následující podkapitole je uvedeno dělení výbušnin podle chemického složení a dělení výbušnin podle povahy jejich výbušné přeměny.

1.2.1 Dělení výbušnin podle chemického složení

Podle chemického složení lze výbušniny rozdělit do dvou základních kategorií:

- ***Výbušniny, které obsahují alespoň jednu skupinu dusitanu (NO_2) nebo alespoň jednu skupinu dusičnanu (NO_3).*** Tyto výbušniny jsou velmi rozšířené, patří sem například TNT (2,4,6-trinitrotoluen) (Obr. 1), RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin), PETN (pentaerythritol tetranitrát) atd. Výbušniny řazené do této kategorie používá armáda a také jsou často použity v improvizovaných výbušných zařízeních. [3, 4]
- ***Výbušniny, které neobsahují dusitan ani dusičnan.*** Jsou odvozeny z materiálů, jako jsou peroxidy (např. TATP – triaceton triperoxid), chloristany a azidy. Tyto výbušniny nejsou tolik rozšířené. [3, 4]



Obr. 1. Konstituční vzorec

2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) [vlastní zdroj]

1.2.2 Dělení výbušnin podle povahy jejich výbušné přeměny

Podle povahy výbušné přeměny se výbušniny dělí na trhaviny, třaskaviny, střeliviny, pyrotechnické slože a improvizovaně vyrobené výbušniny.

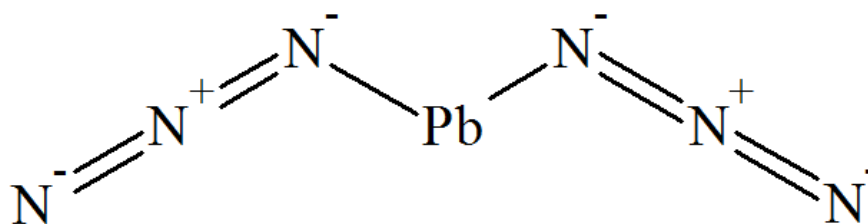
Trhaviny

Mezi trhaviny jsou řazeny látky, pro něž je typická výbuchová přeměna detonace a které jsou k výbuchu přiváděny třaskavinami umístěnými v rozbuškách. Je pro ně charakteristická nízká citlivost k vnějším podnětům. Trhaviny lze dále dělit na:

- průmyslové (např. Perunit, Permonex, Ostravit C),
- vojenské (např. TNT, Semtex Pl Np 10 – „Černý Semtex“),
- speciální (např. Semtex 1A, Semtex 1H, Semtex Pastex 14). [2, 5]

Třaskaviny

Do této kategorie spadají látky, u nichž nastává přechod výbuchového hoření v detonaci velmi rychle, tj. jsou charakteristické vysokou akcelerací výbušné přeměny; tím jsou schopny vytvořit detonační impuls způsobující výbuch trhaviny. Třaskaviny jsou citlivé na vnější podněty jako náraz, tlak, jiskra, teplo, plamen apod.; proto se používají především k výrobě rozbušek. Mezi třaskaviny patří např. kyselina pikrová, třaskavá rtuť nebo azid olovnatý (Obr. 2). [2, 5]



Obr. 2. Vzorec azidu olovnatého [vlastní zdroj]

Střeliviny

Jedná se o skupinu látek, které při svém hoření vyvíjejí vysoký tlak plynů a teplotu, což může způsobit detonaci. Mezi tyto látky patří černý střelný prach a bezdýmny střelný prach. Používají se jako složky do nábojnic a jako tuhé pohonné hmoty pro pohon raket. [2, 5]

Pyrotechnické složky

Pyrotechnické složky jsou mechanické směsi nebo chemické sloučeniny hořlavin, oxidova- del, pojiv a dalších látek, které jsou potřebné k dosažení akustického efektu, záblesku, tep- la nebo dýmu. Používají se např. v zábavní pyrotechnice, ale také v automobilovém prů- myslu jako složky pro nafouknutí airbagu. [2, 5, 6]

Improvizovaně vyrobené výbušniny

Jedná se o směsi nebo chemické sloučeniny, jejichž profesionální výroba byla kvůli jejich chemické a fyzikální nestabilitě ukončena, ovšem vzhledem k jednoduchosti jejich výroby jsou nadále vyráběny amatérsky (v provizorních podmínkách) z běžně dostupných chemi- kálií. Používají se především k výrobě nástražných výbušných systémů (NVS). [2]

1.3 Nástražné výbušné systémy

Nástražné výbušné systémy (NVS), v anglické literatuře označované *Improvised explosive devices* (IED), jsou zařízení sestavená z běžně dostupných surovin. Účelem těchto zařízení je zranění nebo usmrcení osob popř. způsobení škody na majetku. [7, 8]

Nástražný výbušný systém se obvykle skládá z těchto částí:

- **Zdroj energie**, sloužící k iniciaci rozbušky.

- **Spínač**, který na základě vnějšího podnětu spíná obvod mezi zdrojem energie a rozbuškou.
- **Detonátor (primární nálož)** je obvykle vyroben z třaskaviny, jeho součástí je rozbuška. Detonátor je odpálen v první fázi výbuchu a vytváří tak vhodné podmínky pro výbuch méně citlivých výbušnin v sekundární náloži.
- **Hlavní nálož** určuje sílu detonace, obvykle je vyrobena z trhaviny, tzn. není příliš citlivá na vnější podněty a pro odpálení je třeba použít rozbušku.
- **Kontejner** tvoří obal celého NVS. V kontejneru mohou být navíc umístěny různé šrapnely, které zvětší dosah ranivého účinku, ale také radioaktivní materiál nebo nebezpečné chemikálie, čímž vznikne tzv. špinavá bomba. [8, 9]

Nástražné výbušné systémy s velkými destruktivními účinky nejčastěji používají jako hlavní nálož výbušniny na bázi dusičnanu amonného NH_4NO_3 . Příklady těchto výbušnin a jejich složení jsou uvedeny v tabulce (Tab. 1). Další komponenty pro výrobu NVS společně s informacemi o jejich dostupnosti a ceně jsou uvedeny například v [8].

Tab. 1. Příklady výbušnin na bázi dusičnanu amonného a jejich složení [8]

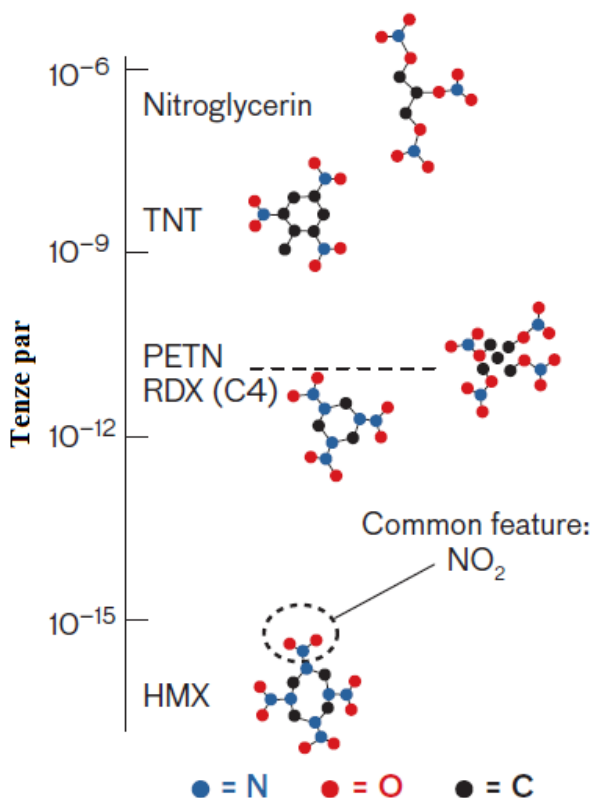
Název výbušniny	Složení
ANFO	Dusičnan amonný, nafta/rostlinný olej
ANLIT	ANFO, hliníkový prach
ANNM	Dusičnan amonný, nitromethan
DYNAMON	ANFO, dichroman draselný, hliníkový prach
NITREX	ANFO, dichroman draselný
RDX	Dusičnan amonný, kyselina dusičná, pevný líh

1.4 Vlastnosti výbušnin

Výbušniny, které obsahují skupinu dusitanu nebo dusičnanu obsahují nejen dusík, ale také vodík, uhlík a kyslík. Jednou z vlastností této skupiny výbušnin je, že obsah dusíku a kyslíku výrazně převyšuje obsah uhlíku a vodíku. Tyto výbušniny mají několikanásobně vyšší

relativní obsah dusíku než konvenční materiály jako hedvábí, polyuretan nebo nylon. [3, 10]

Výbušniny mají extrémně nízkou tenzi par (Obr. 3), a to od ppm (*partes per million*, 10^{-6}) po méně než ppq (*partes per quadrillion*, 10^{-15}). To znesnadňuje použití metod, které detekují stopová množství páry nad materiálem. [10, 11]



Obr. 3. Tenze par vybraných výbušnin obsahujících dusík [11, upraveno]

Výbušniny na bázi dusitanů obsahují alespoň jednu skupinu NO_2 . Jedním z konečných produktů těchto výbušnin je plynný dusík (N_2), který je díky trojně vazbě $\text{N}\equiv\text{N}$ velmi stabilní. Vznik tohoto nízkenergetického produktu z výchozího materiálu s vyšší energií je doprovázen uvolněním značného množství energie, což vede k vysoké účinnosti tohoto druhu výbušnin. [11]

Ultrafialová a viditelná absorpční spektra výbušnin jsou charakteristická přítomností širokých pásů bez charakteristických rysů; avšak ve střední infračervené oblasti, od $4 \mu\text{m}$ (2500 cm^{-1}) do $9 \mu\text{m}$ ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), mají absorpční spektra molekul výbušnin vysokou spe-

cifřítu; ta je dána jejich symetrií a chemickým složením. Díky tomu mohou být jednotlivé spektrální čáry přiřazeny ke konkrétní chemické sloučenině s vysokou přesností. [3, 11]

Většina výbušnin snadno ulpívá na površích objektů, a to díky adhezivním silám¹. I přes opatrné zacházení je obtížné, aby se částice výbušnin nepřenesly na kliky dveří, obuv, povrchy vozidel atd. To je výhodou při jejich následné detekci a identifikaci. Například v otisku prstu, zanechaném na povrchu objektu, se nachází přibližně 10 mg výbušniny, což je více než dostatečné množství pro detekci a identifikaci. [3, 10]

¹ Adhezivní síly jsou mezimolekulární přitažlivé síly na styčných plochách v nerovnostech materiálů

2 DETEKCE A IDENTIFIKACE VÝBUŠNIN NA DÁLKU

V posledních letech rapidně vzrostl zájem o metody detekce a identifikace stop výbušnin. Většina výzkumů se věnovala metodám chemické analýzy vzorků v plynném skupenství, mezi tyto metody patří například plynová chromatografie a iontová mobilní spektrometrie². Nevýhodou těchto metod je nutnost sběru vzorků a jejich transportu do laboratoře, kde jsou následně analyzovány. Proto jsou v současnosti zkoumány metody vzdálené detekce a identifikace výbušnin v pevném skupenství. Cílem těchto výzkumů je vyvinout levné přenosné zařízení, které umožní analyzovat vzorky *in situ* (na místě). [3]

Jsou rozlišovány dva přístupy k detekci reziduí výbušnin na dálku: *standoff* a *remote*. V obou případech se detekce provádí bezdotykově. Při *standoff* („vzdálené“) detekci je operátor s odpovídajícím zařízením v bezpečné vzdálenosti od zkoumaného objektu, tj. 10 – 100 m. Při *remote* („dálkově ovládané“) detekci je v bezpečné vzdálenosti pouze operátor, zatímco robotická plošina s potřebným zařízením je umístěna v těsné blízkosti zkoumaného objektu. [3, 10]

V praxi je upřednostňována právě *standoff* detekce, ačkoli její praktická implementace je složitější. Pro vyřešení tohoto problému se jako nejslibnější jeví metody laserové spektroskopie. [3] V následujících podkapitolách jsou popsány základní metody vzdálené detekce a identifikace výbušnin a možnosti jejich realizace v laboratořích FAI UTB.

2.1 Spektroskopie laserem buzeného plazmatu

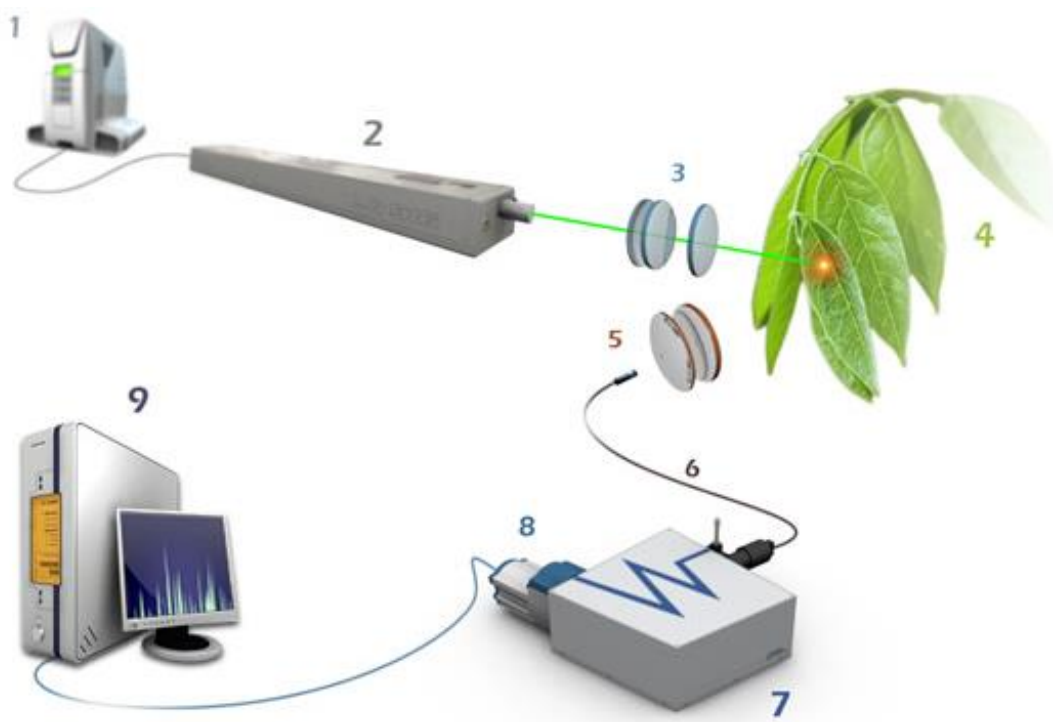
Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, označovaná zkratkou LIBS (*Laser-induced Breakdown Spectroscopy* resp. LIPS – *Laser-induced Plasma Spectroscopy*), je jednou ze slibných metod *standoff* detekce výbušnin. Jedná se o analytickou metodu použitelnou pro určení prvkového složení látek, která je založena na záznamu emisního spektra laserového mikroplazmatu. Záření laserového mikroplazmatu totiž obsahuje informace o prvkovém složení látky, protože atomy a ionty každého prvku mají sadu charakteristických emisních čar. [3]

Základním principem metody LIBS je působení vysokoenergetického laserového pulzu na vzorek. V současnosti jsou k tomuto účelu obvykle používány pevnolátkové pulzní lasery,

² Podrobněji o těchto metodách v [7]

u nichž je délka trvání pulzu v jednotkách nanosekund. Pro zvýšení intenzity je laserový paprsek zaostřován pomocí optiky do jediného místa, jehož průměr je obvykle menší než 1 mm. Energie laseru zahřívá vzorek, čímž dojde k laserové ablaci (odpaření) malého množství materiálu (řádově nanogramy) a k vygenerování malé plochy plazmatu, které se rozpíná po celou dobu trvání pulzu, a to rychlostí až $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$. [1, 3, 12]

Záření plazmatu je zachycováno speciální optikou, která jej soustředí do optického vlákna připojeného ke spektroskopu. Tam je světlo pomocí systému zrcadel, hranolů a difrakčních mřížek rozděleno podle vlnové délky a dopadá na čip gateovaného intenzifikovaného CCD (iCCD) detektoru. Získaný signál je poté analyzován osobním počítačem a výsledky jsou zobrazeny na monitoru – viz obrázek (Obr. 4). [1, 3, 12]



Obr. 4. Schéma LIBS: 1 – zdroj laseru, 2 – Nd:YAG laser, 3 – fokusační optika, 4 – vzorek, 5 – sběrná optika, 6 – optický kabel, 7 – spektroskop, 8 – gateovaný iCCD detektor (kamera), 9 – PC [12]

Získání emisních čar ionizovaných atomů je poměrně složité. Plazma emituje kontinuální brzdné záření, které je důsledkem interakcí mezi ionty a mezi elektrony a ionty. Teprve po skončení pulzu, až se plazma začne ochlazovat, se intenzita kontinuálního pozadí zmenšuje

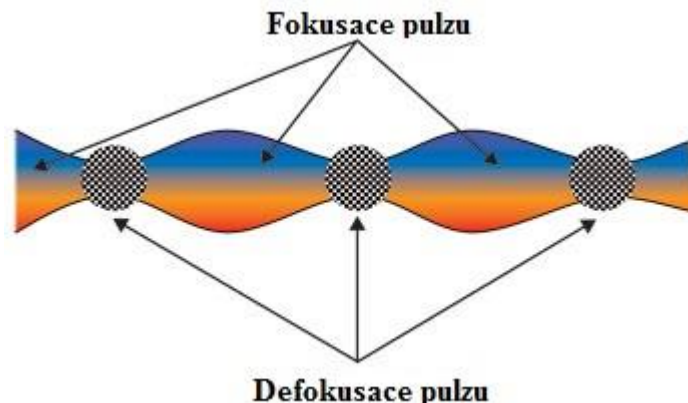
a tak je možné zachytit pouze ostré emisní čáry ionizovaných atomů; proto je nutné zvolit pro měření vhodné časové okno – přibližně 1,5 – 12 μs po skončení pulzu. Pomocí gateovaného iCCD detektoru jsou pak vybrány takové spektrální čáry, jež mají pro analýzu a identifikaci látky dostatečnou intenzitu. [3, 13]

Problémy při měření může způsobit přítomnost atmosférického kyslíku a dusíku v plazmatu, jež významně ovlivňuje emisní spektrum, a tím komplikuje rozpoznání výbušnin; proto je velmi důležité tento nežádoucí vliv snížit. Jednou z možností, je ozáření vzorku dvěma laserovými pulzy; využití dvojice laserů nejenže snižuje vliv atmosférického kyslíku a dusíku na emisní spektrum, ale také výrazně zesiluje zaznamenávaný signál. [3]

Důležitou roli při měření hraje také vlnová délka laserového záření, a to jak ve fázi interakce záření se vzorkem, tak ve fázi, v níž je záření absorbováno v plazmatu. Přestože výbušniny nejsilněji absorbují v ultrafialové oblasti, kvůli nejlepšímu poměru signálu k šumu se v praxi využívají především vlnové délky v blízké infračervené oblasti – většina současných systémů LIBS pracuje na vlnové délce 1064 nm, což je fundamentální vlnová délka pevnolátkového pulzního laseru Nd:YAG. Svou roli v tom ovšem hraje i vysoká optická kvalita a dostupnost těchto laserů. [3, 14]

Jak již bylo zmíněno, pro měření se obvykle používají nanosekundové laserové pulzy. Byly studovány také femtosekundové (10^{-12} – 10^{-15} s) laserové pulzy, jejichž použití se od nanosekundových liší hlavně menší destrukcí materiálu; jiné významné výhody prokázány nebyly. [3, 15]

Femtosekundové pulzy se uplatňují také při dálkové spektroskopii metodou R-FIBS (*Remote Filament-Induced Breakdown Spectroscopy*), která je založena na tzv. filamentaci. K filamentaci dochází v důsledku dosažení dynamické rovnováhy mezi Kerrovým jevem a multifotonovou absorpcí. Následkem Kerrova jevu dochází ke změně indexu lomu a tím k fokusaci pulzu. Následkem multifotonové absorpce dochází ke vzniku plazmatu, které má záporný index lomu, což způsobuje defokusaci pulzu (Obr. 5). [3, 13] V [16] byla popsána dálková analýza kovových vzorků (měď, hliník ocel) metodou R-FIBS na vzdálenost až 90 m. Při analýze bylo prokázáno, že spektrum získané v režimu filamentace je čistší než spektra získaná při analýze metodou LIBS, a to nezávisle na prostředí.



Obr. 5. Znárodnění filamentace [17, upraveno]

Na téma detekce výbušnin pomocí metody R-FIBS existuje jen několik prací. Metoda R-FIBS byla použita například pro *standoff* detekci stop dinitrotoluenu (DNT) a chloristanu amonného, přičemž byly použity UV (266 nm) a IR (795 nm) lasery. Detekce byla prováděna na vzdálenost 3 m. Metoda R-FIBS byla použita také pro detekci organických materiálů. Na základě tohoto experimentu bylo zjištěno, že, v závislosti na profilu laserového paprsku, femtosekundová filamentace může být provedena v atmosféře na vzdálenost až několika kilometrů, a to bez fokusační optiky. Metoda R-FIBS je však stále v počáteční fázi vývoje a tak je brzy hovořit o jejím praktickém využití pro detekci výbušnin na dálku. [3, 18]

Hlavní výhody LIBS:

- Metoda má vyšší citlivost než jiné metody laserové spektroskopie.
- Realizace aparatury je poměrně jednoduchá.
- Je možné analyzovat všechna skupenství.
- Vzorky není nutné speciálně připravovat (rozpouštět, lisovat apod.).
- Metoda je relativně nedestruktivní (laserová ablace odpaří jen nepatrné množství materiálu).
- Metoda umožňuje detekovat i prvky s nízkým atomovým číslem.
- Metoda je vhodná pro detekci výbušnin na dálku (více než 100 m) a pro použití v přenosných zařízeních a mobilních systémech (Obr. 6) [3, 13]

Hlavní nevýhody LIBS:

- Ačkoli je metoda relativně nedestruktivní, není z důvodu laserové ablace vhodná pro zkoumání osob.
- Pro kvantitativní měření je třeba vždy provést kalibraci.
- Protože je laserové záření pro vytvoření plazmatu soustředěno do malého bodu, je obtížné použít *standoff* LIBS ke zkoumání reálně velkých objektů (cca 1 m²).
- Pracovní vlnová délka nejčastěji používaných laserů (1064 nm) není bezpečná pro zrak.
- Při měření mohou nastat komplikace způsobené samoabsorpcí, rozšířením spektrálních čar nebo intenzitou kontinuálního pozadí. [3, 13, 19]



Obr. 6. Prototyp přenosného LIBS zařízení (c), prototyp mobilního standoff LIBS systému pro detekci reziduí výbušnin na vzdálenost 100 m a více (d) [20]

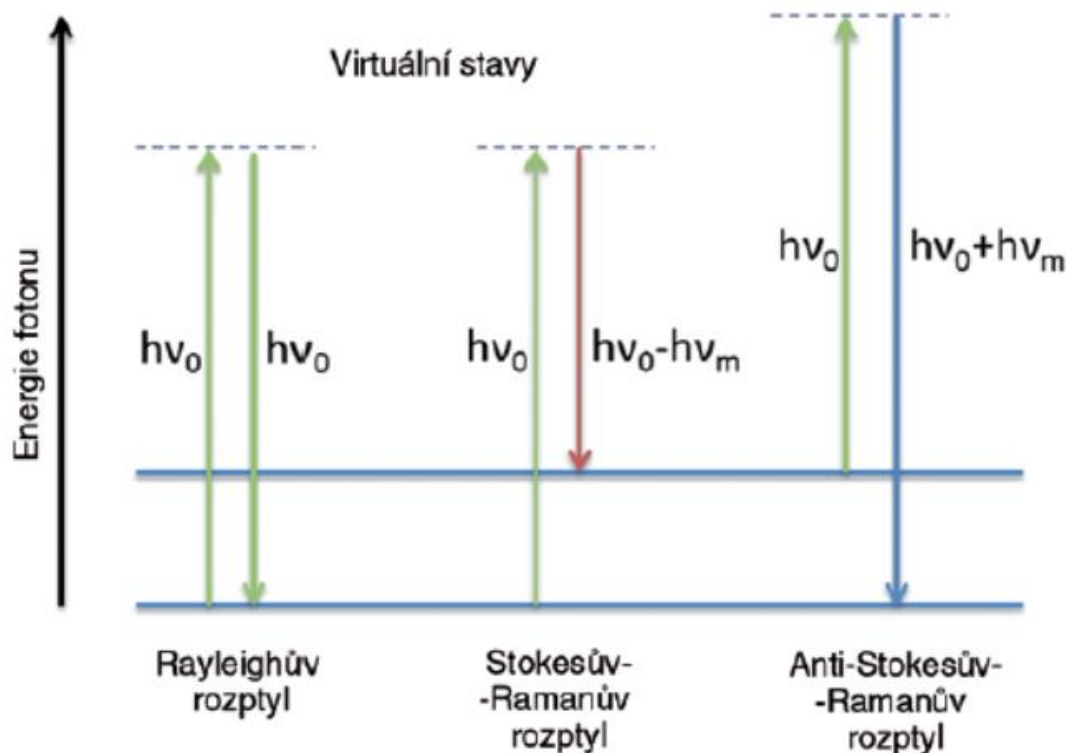
2.2 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie se používá pro studium molekulových spekter, která vznikají v důsledku vibračně-rotálních přechodů. Tyto přechody jsou pro každou molekulární strukturu specifické a díky tomu má Ramanovo spektrum neelasticky rozptýleného záření

pro každou chemickou sloučeninu specifické znaky. Ramanovo spektrum je výsledkem modulace indukovaného dipólového momentu molekuly. Tato modulace je způsobena vibracemi jader atomů, které vstupují do molekuly při ozařování monochromatickým UV nebo viditelným světlem. [3]

Ramanova spektroskopie je metoda vibrační spektroskopie založená na Ramanově jevu, označovaném též jako Ramanův rozptyl. Ten vzniká při interakci mezi fotony dopadajícího laserového záření a molekulou. Většina záření se rozptýlí elasticky – se stejnou energií. Tento jev se označuje jako Rayleighův rozptyl. Při Rayleighově rozptylu je elektron excitován ze základního stavu do virtuálního, odkud se po chvíli vrátí zpět do základního stavu. Přitom dojde k vyzáření fotonu, který má stejnou vlnovou délku, jakou mělo dopadající záření. Protože Rayleighův rozptyl neobsahuje informace o struktuře látek, je z výsledného signálu odfiltrován. [21, 22, 23]

Menší část dopadajícího laserového záření se rozptýlí neelasticky, tento jev se označuje jako Ramanův rozptyl a má následující dvě varianty. Pokud se elektron z virtuálního stavu vrátí do vyššího stavu, než z kterého byl excitován, dojde k vyzáření fotonu, který má delší vlnovou délku, než mělo dopadající záření. To se označuje jako Stokesův-Ramanův rozptyl. Naproti tomu, pokud se elektron z virtuálního stavu vrátí do nižšího stavu, než z kterého byl excitován, dojde k vyzáření fotonu, který má kratší vlnovou délku, než mělo dopadající záření. To se označuje jako anti-Stokesův-Ramanův rozptyl (Obr. 7). Ramanovo spektrum tedy popisuje závislost intenzity, resp. počtu fotonů, na Ramanově posuvu. Ramanův posuv je rozdíl vlnových délek rozptýleného záření a dopadajícího laserového záření. [21, 22, 23]



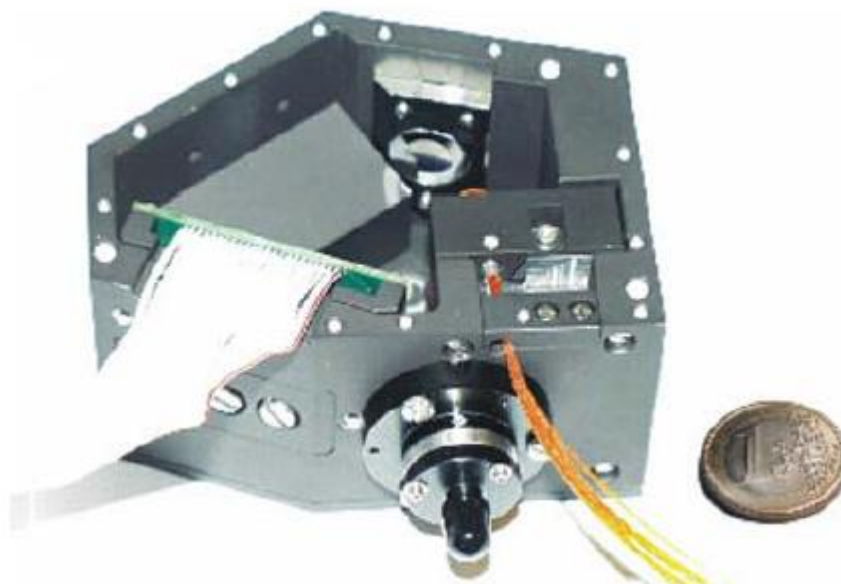
Obr. 7. Rayleighův rozptyl a Stokesův-Ramanův rozptyl [24]

Mezi hlavní výhody Ramanovy spektroskopie patří její nedestruktivní charakter a vysoká citlivost. Hlavní problémy při experimentálním zaznamenávání Ramanových spekter souvisejí s velmi nízkou intenzitou rozptýleného záření; pro nejsilnější Ramanovy čáry se intenzita excitačních čar nachází v rozmezí 10^{-5} až 10^{-6} , slabé Ramanovy čáry mohou mít intenzitu nižší i o několik řádů (účinný průřez Ramanova rozptylu je $\sim 10^{-30}$ cm^2 při $\lambda = 532$ nm^3). Rozptýlené záření je emitováno do úhlu 4π sr, což vede ke značným ztrátám při jeho zachycování. Vzhledem k tomu, že Ramanův rozptyl je slabý jev, je poměrně obtížné jej sledovat v kondenzovaných prostředích. K tomuto účelu je nutné použít moderní lasery, citlivé přístroje pro detekci rozptýleného světla a účinné systémy pro jeho zachycování. Z tohoto důvodu pracuje Ramanův spektrometr obvykle v režimu akumulace signálu, v důsledku čehož ve většině případů nemůže být měření prováděno v reálném čase. A protože Ramanovy signály jsou slabé, je Ramanova spektroskopie citlivá na vnější osvětlení a záření ze zkoumaného objektu a také na chemické sloučeniny kolem něj. Za účelem sniže-

³ $\lambda = 532$ nm je druhá harmonická Nd:YAG laseru; třetí harmonická je 355 nm, čtvrtá harmonická je 266 nm.

ní vlivu výše uvedených faktorů se obvykle používá spektrometr s vysokým rozlišením vybavený gateovanou intenzifikovanou CCD kamerou. [3, 22, 25]

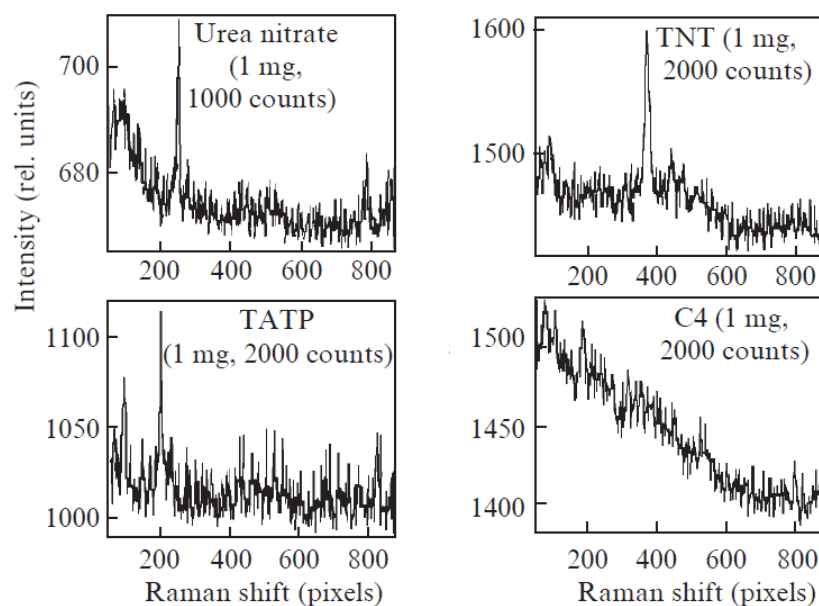
Navzdory těmto nedostatkům se v poslední době Ramanova spektroskopie stala významnou metodou *standoff* detekce a identifikace výbušnin; je to dáno především vývojem přenosného Ramanova spektrometru s vysokým rozlišením. Tento spektrometr zachycuje rozptýlené záření pomocí teleskopu, odkud jej prostřednictvím optického vlákna přivádí do spektrografu. Díky tomu byla snížena velikost spektrometru a zároveň se jeho konstrukce stala dostatečně spolehlivou pro použití v terénu. (Obr. 8). [3, 26]



Obr. 8. Přenosný Ramanův spektrograf s vysokým rozlišením [26]

Ramanův signál je nepřímo úměrný čtvrté mocnině vlnové délky dopadajícího laserového záření. Je vhodné, aby toto záření bylo v UV oblasti, což umožňuje získat nejsilnější intenzitu Ramanova signálu. Nárůst intenzity je ještě výraznější při použití dopadající laserového záření z hluboké UV oblasti ($\lambda < 250$ nm). Účinný průřez Ramanova rozptylu pro záření o vlnové délce 229 nm přesahuje jeho hodnotu ve viditelné části spektra o tři řády. Proto je hluboká UV oblast považována za nejperspektivnější pro *standoff* detekci výbušnin. Výhodou UV oblasti je také mnohem menší vliv rušivé fluorescence. Ta se obecně neprojevuje při vlnových délkách kratších než 250 nm. Při vlnových délkách kratších než 300 nm není měření ovlivňováno denním světlem. V této spektrální oblasti je sluneční záření téměř úplně absorbováno ozónovou vrstvou. [3, 26]

Většina přenosných *standoff* Ramanových spektrometrů používá druhou harmonickou (532 nm) neodymového laseru. To je dáno především praktickými úvahami - vlnová délka 532 nm spadá do viditelné oblasti spektra. Protože optické součástky pro tuto oblast spektra jsou nejdostupnější, je konstrukce spektrometru snadná a spolehlivá. V Ramanových spektrometrech se skenováním signálu jsou používány pulzní lasery, díky nimž je vliv vnějšího šumu na měření snížen na minimum, a to i za přítomnosti denního světla. Charakteristická Ramanova spektra vybraných výbušnin, zaznamenaná takovýmto přenosným Ramanovým spektrometrem, umístěným ~30 m od zkoumaného objektu, jsou zobrazena na obrázku (Obr. 9). [3, 25]



Obr. 9. Ramanova spektra dusičnanu močoviny (*urea nitrate*), TNT, TATP a C4 získaná ze vzdálenosti 30 m [3]

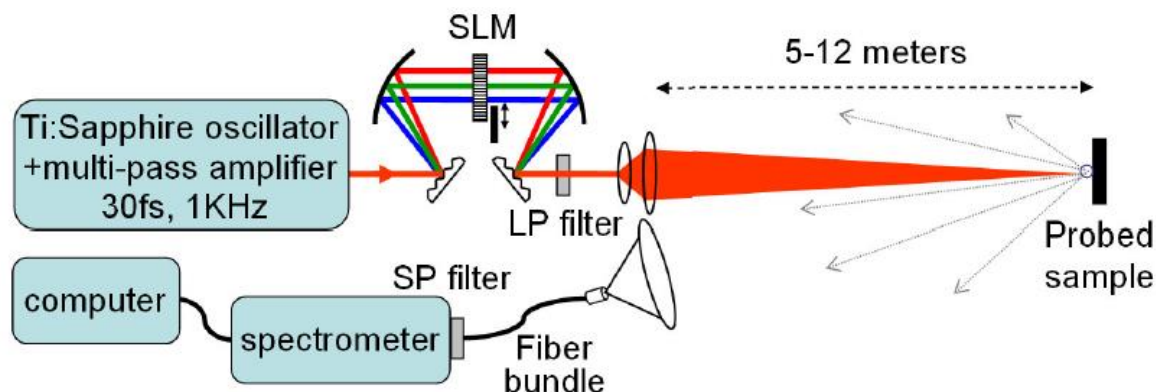
Vývoj přenosných Ramanových spektrometrů pracujících v optimálním rozsahu spektra je omezován především absencí levných a kompaktních zdrojů laserového záření, které by měly v hluboké UV oblasti dostatečný výkon. [3]

2.3 Koherentní anti-Stokesova Ramanova spektroskopie

Koherentní anti-Stokesova Ramanova spektroskopie, označovaná zkratkou CARS (*Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy*) je moderní analytická metoda pro studium struktury a složení materiálů, založená na principu rozptylu záření. Ve srovnání se spontánním Ramanovým rozptylem má CARS řadu výhod. Principem této metody jsou postupné molekulární vibrace v rezonančním biharmonickém excitačním poli a následný koherentní rozptyl sondovací vlny způsobený těmito vibracemi. [3]

Tloušťka h reziduí výbušnin na površích objektů obvykle nepřesahuje 1 mm, díky čemuž je možné, za podmínky aplikace kolineárního schématu interakce vln, použít CARS pro *standoff* detekci stop výbušnin. Vlivem odrazu anti-Stokesovy vlny od povrchu substrátu je zaznamenán zpětně rozptýlený signál, který leží ve spektrálním rozsahu neovlivněném excitačním zářením a rušivými nekoherentními jevy jako luminiscence. Vysoký stupeň kolimace koherentně rozptýleného paprsku umožňuje také efektivní volbu užitečného signálu na pozadí nekoherentního osvětlení a interferencí. Aplikace laserů s úzkým generujícím pásmem poskytuje vysoké spektrální rozlišení pro Ramanovy pásy. Rozptyl koherentně excitovaných fázově shodných vibrací vede k významnému zesílení signálu na úroveň mnohem vyšší než je intenzita Ramanova rozptylu: od 25 krát pro HMX (cyklotetramethyltetranitramin nebo oktogen) po 250 krát pro PETN. Na druhou stranu, eliminace vlivu nerezonanční složky umožňuje získat CARS spektra obsahující všechny charakteristické znaky, které jsou pozorovány ve spontánních Ramanových spektrech. Rozsah vzdáleností pro *standoff* detekci různých pevných reziduí výbušnin byl pro energii laserového pulzu ~ 10 mJ odhadnut na 8 m (HMX) až 20 m (PETN). [3, 27]

Byl proveden pokus, při kterém bylo využito femtosekundové pulzní laserové záření [28]. Byla použita tzv. one-arm CARS technika (Obr. 10), která používá širokopásmový ultrakrátký laserový pulz souběžně pro širokopásmovou excitaci a jako Stokesovu složku, zatímco úzkopásmová část tohoto pulzu, která je v protifázi s předchozími dvěma, slouží jako sondovací pulz a určuje spektrální rozlišení metody (které je nižší než 1 cm^{-1}). Tato technika může být použita ke studiu tenkých (~ 1 mm) vrstev materiálů na substrátech. Tyto studie demonstrovaly možnost *standoff* detekce stop výbušnin v pevném skupenství (KNO_3 , RDX) na vzdálenost až 12 m, a to pomocí detekce zpětně rozptýleného záření. [3, 28]



Obr. 10. Schéma experimentálního one-arm CARS sestavení: SLM – prostorový světelný modulátor, LP – dlouhovlnný filtr, SP – krátkovlnný filtr [28]

Femtosekundová CARS je účinnější než konvenční techniky CARS. Díky tomu je možné intenzitu laserového záření snížit a vzorky tak testovat nedestruktivně. Femtosekundová CARS se může do budoucna rozvíjet několika směry. Byla například predikována možnost detekce stop výbušnin na vzdálenost 50 – 100 m zvýšením energie laserového pulzu z 10 μJ na 100 μJ , použitím účinnější optiky pro zachycování rozptýleného záření a aplikováním chlazeného fotoelektronového násobiče v režimu počítání fotonů. Bylo také navrženo používat společně LIBS a CARS metody, což by umožnilo měřit nezávislé charakteristiky výbušnin (tzv. ortogonální technologie) a výrazně tak snížit pravděpodobnost falešných poplachů. [3, 28, 29]

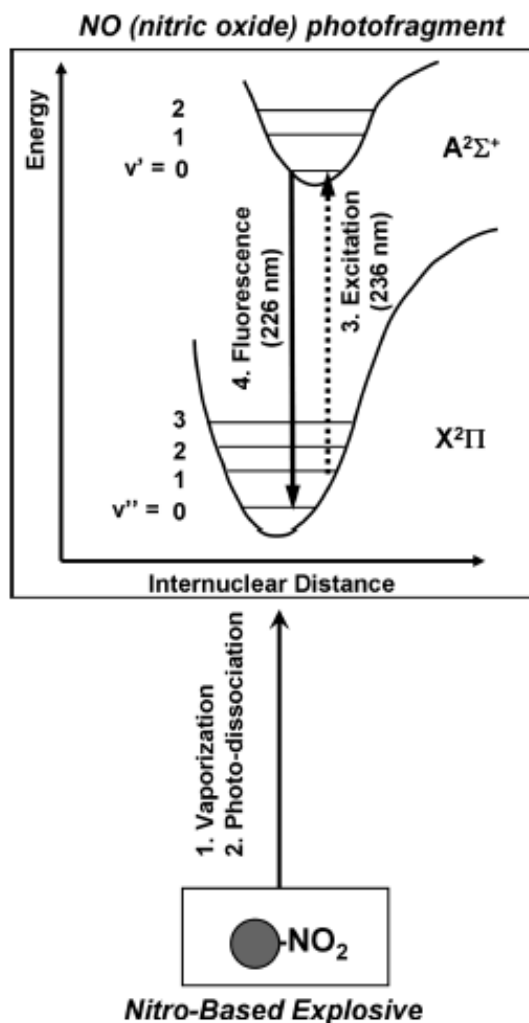
Technologie CARS má oproti spontánnímu Ramanovu rozptylu řadu nesporných výhod. Navzdory tomu je složitá pro technické provedení, a tudíž finančně náročná; proto je problematické použít ji v komerčně vyráběných přenosných zařízeních určených k *standoff* detekci reziduí výbušnin, např. pro zkoumání osob a vozidel. [3]

2.4 Fotofragmentace následovaná laserem indukovanou fluorescencí

Velké struktury, ke kterým molekuly většiny výbušnin patří, jsou obecně charakterizovány slabými přechody v UV a viditelné části spektra, což brání jejich spektroskopické detekci. Naproti tomu většina malých molekul (složených z dvou nebo tří atomů) je charakterizována silnými přechody, což umožňuje nepřímou detekci výbušnin – jejich velké molekuly se nejprve rozloží na malé charakteristické fragmenty, jejichž přítomnost je pak zjištěna pomocí spektroskopických metod. [3]

Fotofragmentace (resp. fotodisociace) následovaná laserem indukovanou fluorescencí a označovaná zkratkou PF-LIF (*Photofragmentation Followed by Laser-induced Fluorescence*, resp. PD-LIF – *Photodissociation Followed by Laser-induced Fluorescence*) je relativně nová metoda, která je založena na disociaci (rozkladu) polyatomových molekul na charakteristické fragmenty. Na rozdíl od LIBS, kde se během disociace komplexních molekul vytvářejí atomy a ionty, produkty disociace metodou PF-LIF jsou fragmenty dvouatomových nebo trojatomových molekul; z toho plyne, že výkon laserů používaných v PF-LIF je mnohem nižší než v LIBS. [3, 4, 11]

Molekuly většiny výbušnin obsahují charakteristickou funkční skupinu, konkrétně nitroskupinu NO_2 . Při ozáření UV laserem dojde u těchto výbušnin k odpaření a následné fotofragmentaci a vzniku volných NO_2 skupin, což je dáno tím, že tyto skupiny mají nejnižší vazebnou energii. Molekuly NO_2 následně rychle disociují na atomy kyslíku a NO skupiny excitované UV zářením. Protože molekuly výbušnin mají v UV oblasti široké absorpční pásy, je možné použít stejný zdroj záření pro jejich fragmentaci i pro excitaci molekul NO. Molekuly NO je poté možné detekovat pomocí laserem indukované fluorescence. (Obr. 11) [3, 4, 11]



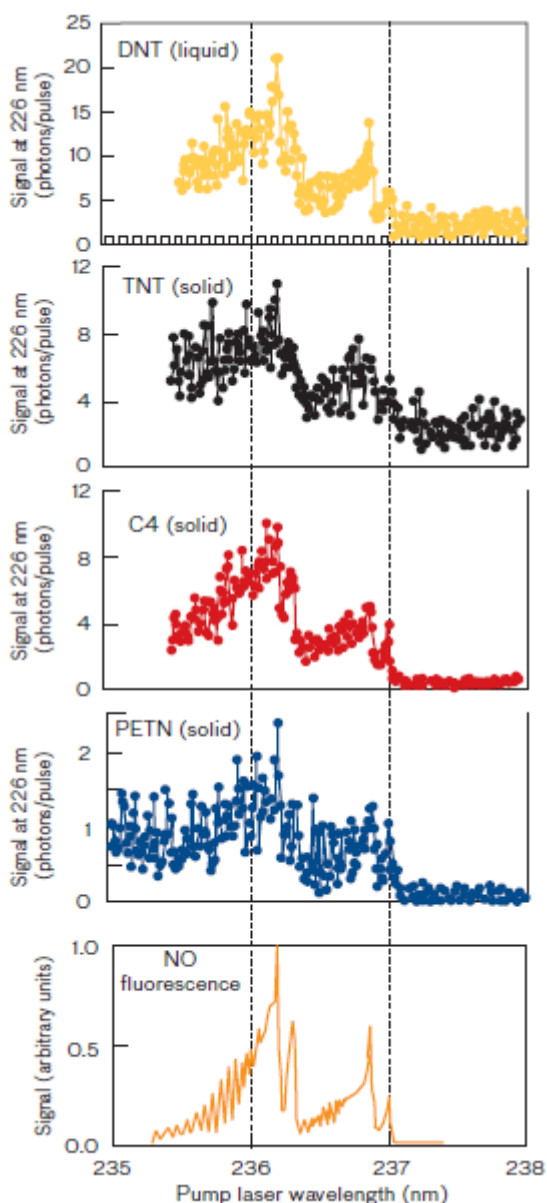
Obr. 11. Schéma vzniku PF-LIF signálu – Molekuly výbušniny obsahující nitroskupinu jsou odpařeny (krok 1) a poté disociují na NO fragmenty (krok 2), NO fragmenty jsou excitovány (krok 3). K detekci je použita fluorescence (krok 4) [4]

Oxid dusnatý NO může být přítomen také ve znečištěném vzduchu. Přičemž je rozdíl mezi molekulami NO přítomnými ve vzduchu ve formě nečistot a mezi molekulami vzniklými jako výsledek disociace fragmentů NO_2 – téměř všechny molekuly oxidu dusnatého NO, které jsou přítomné v atmosféře, jsou v základním stavu, zatímco značná část molekul NO vzniklých fotodisociací výbušnin je ve vibračním excitovaném stavu (~30% v případě molekul TNT). Tento rozdíl je extrémně důležitý, protože umožňuje rozlišit znečištěný vzduch od vzduchu obsahujícího stopy výbušnin. Protože část molekul NO vzniklých foto-

disociací výbušnin je vibračně excitovaná, jejich fluorescence je pozorována při kratších vlnových délkách než je vlnová délka excitačního laserového záření. Naopak fluorescence atmosférického oxidu dusnatého a dalších přirozeně se vyskytujících sloučenin, které obsahují dusík, je pozorována při delších vlnových délkách, než je excitační vlnová délka. Tyto vlastnosti vypovídají o tom, že se popsany procesem laserem indukované fluorescence liší od rozptylu i od běžné fluorescence, což jsou jednofotonové procesy poskytující fotony, jejichž energie je rovna nebo menší než energie excitačních fotonů, zatímco při metodě PF-LIF je ke vzniku NO fragmentu potřeba více než jeden foton. [3, 4, 11]

Vysoká selektivita této detekční techniky je dána přítomností charakteristických vlnových délek ve fluorescenčním spektru; tyto vlnové délky jsou určeny s vysokou přesností. Skutečnost, že signál je zaznamenán na vlnové délce, která je kratší než excitační vlnová délka, je rozhodující pro minimalizaci možných falešných poplachů. Další výhodou této metody je poměrně silný fluorescenční signál získaný UV laserovým zářením, jehož výkon je bezpečný pro zrak. Účinný průřez celého PF-LIF procesu pro molekulu TNT byl odhadnut na $\sim 4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$, což přesahuje účinný průřez Ramanova rozptylu v UV oblasti o faktor $\sim 4 \times 10^4$ (pro $\lambda = 248 \text{ nm}$) [3, 4]

Na obrázku (Obr. 12) je zobrazena experimentální závislost fluorescenčního signálu (o vlnové délce 226 nm) DNT, TNT, C4, PETN a NO na excitační vlnové délce, přičemž hustota excitační energie je $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Spektra všech vzorků obsahují mnoho píků, maxima jednotlivých signálů leží ve vlnové délce excitačního záření 236,2 nm, což odpovídá přechodu $X^2\Pi (v'' = 1) \rightarrow A^2\Sigma^+ (v' = 0)$. Tento přechod je pro praktické použití nejvhodnější, protože poskytuje nejlepší poměr signálu k šumu. [3, 4]

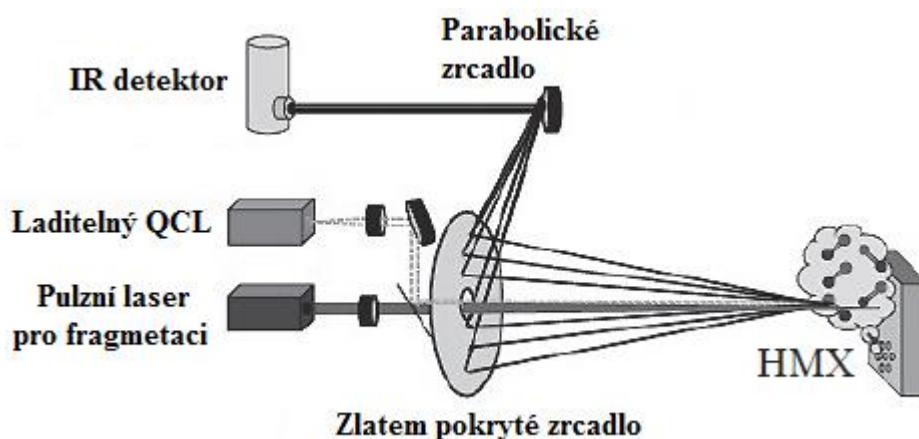


Obr. 12. Závislost fluorescenčního signálu o vlnové délce 226 nm (pro DNT, TNT, C4, PETN a NO) na excitační vlnové délce [11]

Metoda PF-LIF má však zásadní nevýhodu: může být použita pouze k určení výbušnin obsahujících dusík, aniž by je rozlišovala. Další nevýhodou je nutnost použití zdrojů laserového záření, které jsou laditelné v UV oblasti a které mají dostatečně vysoké energetické parametry. Obecně platí, že těmito zdroji jsou laditelné parametrické světelné generátory nebo KrF excimerové lasery. Tato zařízení jsou však příliš složitá, velká a drahá pro použití v přenosných, masově vyráběných zařízeních. [3, 4]

2.5 Mid-IR spektroskopie pulzní laserové fragmentace

Mid-IR spektroskopie pulzní laserové fragmentace, označovaná zkratkou MIR-PF (*Pulsed Laser Fragmentation Mid-IR Spectroscopy*), je kombinací pulzní laserové fragmentace a absorpční spektroskopie, která využívá pulzní laserové záření ze střední IR (mid-IR, resp. MIR) oblasti. Při vystavení objektu pulznímu laserovému záření dochází k zahřívání stop výbušnin, které se následkem toho rozpadají na charakteristické fragmenty; tyto fragmenty se uvolňují z povrchu objektu a přecházejí do plynné fáze. Studie různých výbušnin ukázaly, že je optimální provádět fragmentaci zářením o vlnové délce 1,5 μm . Během laserové fragmentace výbušnin se v bezprostřední blízkosti povrchu vzorku zformuje oblak molekul NO_x ; tyto molekuly jsou detekovány různými metodami IR spektroskopie. Za tímto účelem jsou produkty rozpadu výbušnin synchronně ozařovány dalším laserem, např. laditelným kvantovým kaskádovým laserem (QCL). Laditelný rozsah QCL zahrnuje charakteristické absorpční pásy molekul NO_x v mid-IR oblasti. Signál ve formě odraženého (rozptýleného) záření je zaznamenáván IR kamerou (Obr. 13). Výbušniny jsou pak obvykle identifikovány pomocí databáze HITRAN, která obsahuje nejúplnější informace o molekulových spektrech používaných pro srovnání. [3, 30, 31]



Obr. 13. Schéma detekce výbušnin pomocí standoff MIR-PF systému

[3, upraveno]

Metoda MIR-PF byla použita pro standoff detekci reziduí HMX na kovovém povrchu ze vzdálenosti 5 m. Také byla predikována možnost navýšení vzdálenosti až na 20 m, a to zlepšením parametrů optického systému přijímajícího rozptýlené záření z objektu. [3, 30]

Metoda MIR-PF může, stejně jako PF-LIF, detekovat pouze výbušniny obsahující dusík. Přičemž ale výbušniny, které patří mezi peroxidy (např. TATP), mohou být detekovány přímým použitím IR spektroskopie za pomoci laditelného QCL, a to proto, že výbušniny patřící mezi peroxidy mají vysokou tenzi par (~ 7 Pa při teplotě 25 °C; pro srovnání, tenze TNT při stejné teplotě je $4,2 \times 10^{-4}$ Pa). Metoda MIR-PF, na rozdíl od PF-LIF, nevyžaduje laditelné UV lasery: je založena na systému dvou laserů. Nicméně, moderní laserové technologie umožňují realizovat kompaktní verzi MIR-PF systému s dosahem 10 m a více. Je však třeba vyřešit zásadní problém, a to vliv interference. [3, 32]

2.6 Srovnání uvedených metod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je ze všech nejcitlivější a nejvhodnější pro detekci na velké vzdálenosti – 100 m a více. Zbývá však vyřešit otázku vytvoření efektivního algoritmu pro identifikaci výbušnin ve vícesložkovém prostředí, na různých substrátech. [3]

Využití Ramanovy spektroskopie v zařízeních pro *standoff* detekci výbušnin závisí především na vývoji dostatečně výkonných laserů, které pracují v hluboké UV oblasti. Výhodou Ramanovy spektroskopie je možnost *standoff* analýzy kapalin v plastových nebo skleněných nádobách. Tato metoda umožňuje detekci na vzdálenost 50 m a více. [3]

Koherentní anti-Stokesova Ramanova spektroskopie (CARS) je citlivější než spektroskopie Ramanova. Tato metoda je vhodná pro *standoff* detekci na střední vzdálenosti (20 – 50 m). Vzhledem k náročnosti technického provedení a vysoké ceně nelze předpokládat, že by byla tato metoda v brzké době využita v komerčních zařízeních. [3]

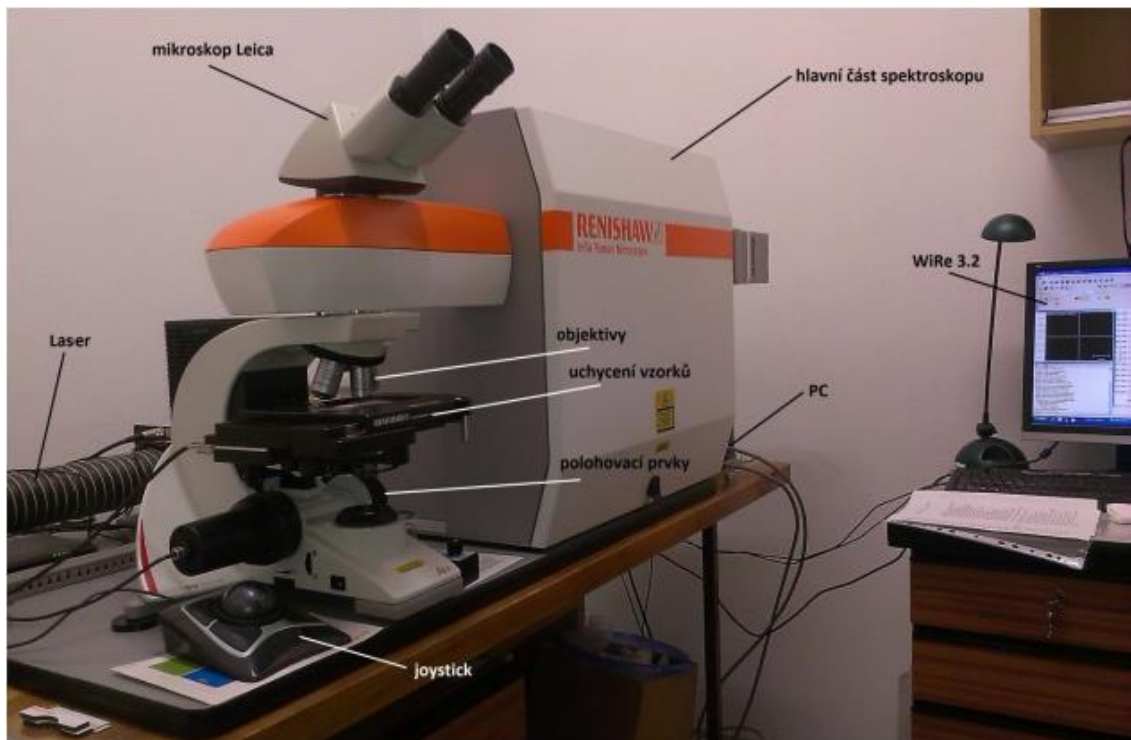
Fotofragmentace následovaná laserem indukovanou fluorescencí (PF-LIF) je vhodná pro *standoff* detekci na krátké vzdálenosti (10 – 20 m). Pro detekci na střední vzdálenosti by byl třeba pulzní laser s výkonem 10 W, laditelný v UV oblasti. Vzhledem k tomu, že takovýto laser v současnosti není dostupný, neexistuje ani funkční prototyp přenosného *standoff* PF-LIF zařízení pro detekci na střední vzdálenosti. Nevýhodou této metody je neschopnost detekovat jiné výbušniny než ty, které obsahují nitroskupinu NO_2 , tzn. neschopnost detekovat výbušniny patřící mezi peroxidy (např. TATP). [3]

Mid-IR spektroskopii pulzní laserové fragmentace (MIR-PF) lze, stejně jako PF-LIF, využít pouze k detekci výbušnin obsahujících nitroskupinu NO_2 . Metoda MIR-PF využívá dvojici laserů – pulzní laser pro fragmentaci a laditelný QCL pro detekci. Díky laditelnému

QCL lze přímým použitím IR spektroskopie detekovat výbušniny patřící mezi peroxidy (např. TATP). MIR-PF je vhodná pro *standoff* detekci na krátké vzdálenosti. [3]

2.7 Možnosti realizace uvedených metod v laboratořích FAI UTB

Fakulta aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati (FAI UTB) disponuje NIR diodovým laserem s vlnovou délkou 785 nm a maximálním výkonem 300 mW a argonovým laserem s vlnovou délkou 514 nm a maximálním výkonem 20 mW. Oba tyto lasery jsou součástí Ramanova spektrometru využívaného v laboratoři FAI UTB. Hlavní část tohoto spektrometru tvoří Ramanův mikroskop InVia Basis od firmy Renishaw a konfokální mikroskop Leica (Obr. 14). Spektrometr je připojen k počítači se softwarem Wire 3.2.



Obr. 14. Ramanův spektrometr v laboratoři FAI UTB [33]

FAI UTB vlastní také přenosný Ramanův spektrometr i-Raman Plus BWS465 (Obr. 15). Tento spektrometr obsahuje dvojici laserů o vlnových délkách 532 nm (maximální výkon 50 mW) a 785 nm (maximální výkon 420 mW). Ke spektrometru lze připojit buď mikroskop BAC151B, nebo sondu BAC102. Ke zpracování dat slouží notebook se softwarem BWSpec. Celý systém je od firmy B&W Tek.



Obr. 15. Přenosný Ramanův spektrometr i-Raman Plus [vlastní zdroj]

Zatím nevyužitý je laser Quanta-Ray INDI-40-10 od firmy Spectra-Physics (Obr. 16). Jedná se o pulzní Nd:YAG laser, který pracuje v Q-spínaném režimu. Opakovací frekvence laseru je 10 Hz. Fundamentální vlnová délka laseru je 1064 nm, pomocí modulů lze generovat vlnové délky 532 nm, 355 nm a 266 nm. Tento laser lze použít pro realizaci spektroskopie laserem buzeného plazmatu, koherentní anti-Stokesovy Ramanovy spektroskopie nebo fotofragmentace následované laserem indukovanou fluorescencí.



Obr. 16. Laser Quanta-Ray INDI-40-10 [vlastní zdroj]

Laser Quanta-Ray INDI-40-10 je vhodný i pro čerpání (buzení) barvivového laseru Cobra-Stretch od firmy Sirah Lasertechnik. Tuto kombinaci laserů lze také použít pro realizaci spektroskopie laserem buzeného plazmatu, koherentní anti-Stokesovy Ramanovy spektroskopie nebo fotofragmentace následované laserem indukovanou fluorescencí. Výhodou však je, že barvivový laser je laditelný a umožňuje tak generovat více vlnových délek.

3 VÝBĚR LABORATORNÍHO POSTUPU A NÁVRH MĚŘICÍ APARATURY

Z uvedených metod byla vybrána spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Tato metoda je citlivější než ostatní uvedené metody a je vhodná pro detekci reziduí výbušnin na velké vzdálenosti. Také realizace měřicí aparatury je poměrně jednoduchá. Protože běžně používaná excitační vlnová délka 1064 nm není bezpečná pro zrak, byla pro experimentální ověření zvolena vlnová délka z UV oblasti.

V následující podkapitole byla navržena měřicí aparatura. Protože však FAI UTB v době psaní práce nedisponovala všemi potřebnými komponenty, byla jako přípravná práce naměřena luminiscenční spektra vybraných látek. Tato spektra budou využita jako základní vstupní data ladění barvivového laseru pro vzdálenou detekci metodou LIBS.

3.1 Měřicí aparatura pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu

Měřicí aparatura pro metodu LIBS bude sestávat z pulzního Nd:YAG laseru Quanta-Ray INDI-40-10 od firmy Spectra-Physics, barvivového laseru Cobra-Stretch od firmy Sirah Lasertechnik, jednotky pro konverzi frekvence (FCU) s krystalem SHG-215, fokusační a sběrné optiky, optického kabelu, spektrometru Mechelle 5000 od firmy Andor, gateované iCCD kamery iStar DH334T od firmy Andor (Obr. 17) a počítače se softwarem Andor Solis.



Obr. 17. Kamera iStar DH334T (vlevo) připojená ke spektrometru Mechelle 5000 [34]

Nd:YAG laser bude generovat vlnovou délku 355 nm. Touto vlnovou délkou bude budit barvivový laser. Frekvence laserového paprsku z barvivového laseru bude zdvojnásobena FCU. Výstupní laserový paprsek pak bude mít vlnovou délku laditelnou v rozsahu 215 nm – 280 nm. Laserový paprsek bude následně pomocí fokusační optiky zaměřen na vzorek. Záření vzniklého plazmatu bude zachycováno sběrnou optikou, která jej soustředí do optického kabelu připojeného ke spektrometru. Tento spektrometr dokáže zaznamenat spektrum v rozsahu 200 nm – 975 nm. Spektrometrem rozložené záření bude detekováno připojenou gateovanou iCCD kamerou. Data z kamery budou následně analyzována počítačem se softwarem Andor Solis.

4 LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Jak bylo zmíněno v předchozí kapitole, FAI UTB v době psaní práce nedisponovala všemi potřebnými komponenty pro sestavení aparatury pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu (LIBS). Proto byla jako příprava pro budoucí výzkum naměřena luminiscenční spektra vybraných látek, která budou využita jako základní vstupní data ladění barvivového laseru. K naměření těchto spekter byla využita luminiscenční spektroskopie. Následující podkapitoly objasňují princip a dělení luminiscence a popisují použitou měřicí aparaturu.

4.1 Princip luminiscence

Luminiscenci lze definovat jako nadbytečné, nerovnovážné záření, které látka vysílá navíc oproti rovnovážnému záření popsanému Planckovým vyzařovacím zákonem. Aby došlo k luminiscenci, je třeba látce dodat potřebné množství energie. Tím dojde k excitaci elektronů do vyšších energetických stavů, tj. dojde k absorpci elektronové excitační energie v látce a její postupné transformaci na luminiscenční záření. Po přerušení dodávky excitační energie luminiscence po určitou dobu dohasíná – jedná se obvykle o stovky femtosekund, ale dohasínání může trvat i desítky hodin. [35, 36]

4.2 Dělení luminiscence

Luminiscenci lze dělit podle způsobu, jakým je dodávána excitační energie na:

- **Fotoluminiscenci**, která vzniká v důsledku ozáření látky světlem, které má obvykle kratší vlnovou délku než je vlnová délka vzniklé luminiscence⁴.
- **Elektroluminiscenci**, která vzniká v důsledku aplikace elektrického pole a průchodu elektrického proudu látkou. Na principu elektroluminiscence pracují LED.
- **Chemiluminiscenci**, která doprovází některé exotermní chemické reakce – energie, která se uvolní při reakci, je vyzářena ve formě světla.
- **Bioluminiscenci**, která doprovází některé exotermní chemické reakce v živých organismech a lze ji tak považovat za speciální typ chemiluminiscence.
- **Katodoluminiscenci**, která vzniká v důsledku dopadu urychlených elektronů na stínítko. Příkladem katodoluminiscence je svícení klasické televizní obrazovky.

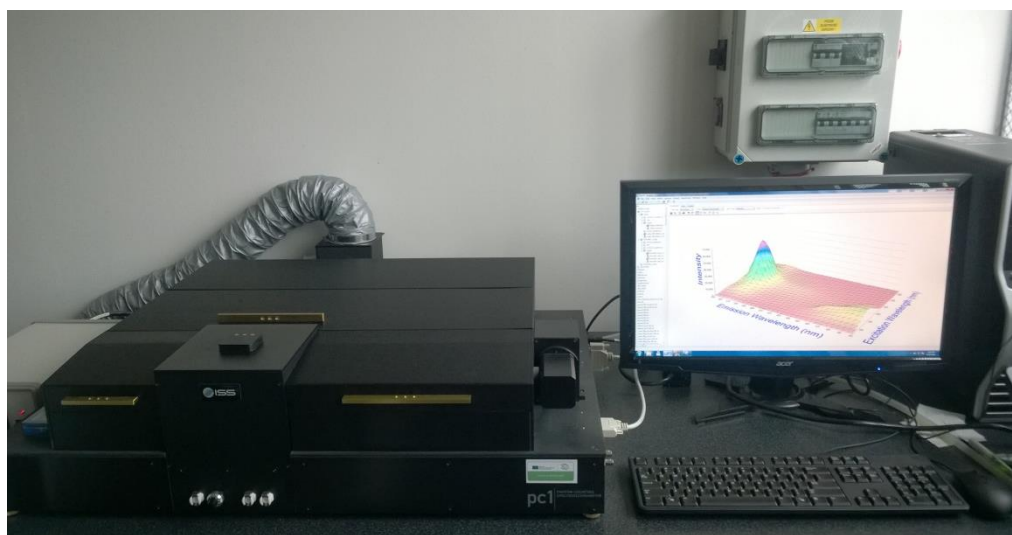
⁴ Popsaný jev, kdy vlnová délka luminiscence má větší vlnovou délku než excitační záření $\lambda_{em} > \lambda_{ex}$ se nazývá Stokesův zákon.

- **Rentgenoluminiscence**, která vzniká v důsledku ozáření látky rentgenovými paprsky.
- **Radioluminiscenci**, která vzniká v důsledku působení ionizujícího záření na látku.
- **Termoluminiscenci**, která vzniká v důsledku pozvolného zahřívání tělesa poté, co bylo ochlazeno na nízkou teplotu a ozářeno krátkovlnným elektromagnetickým zářením.
- **Mechanoluminiscenci**, která vzniká v důsledku mechanického působení na pevnou látku. Mechanoluminiscence má obvykle formu krátkého záblesku.
- **Sonoluminiscenci**, která vzniká v důsledku působení akustických nebo ultraakustických kmitů na látku. [35, 36]

Luminiscenci lze dále dělit podle délky trvání záření na fluorescenci a fosforescenci. Fluorescence je luminiscence, která vymizí z látky téměř okamžitě po skončení excitace. Fosforescence je luminiscence, která trvá i po skončení excitace, ačkoli její intenzita postupně klesá. [35, 36]

4.3 Měřicí aparatura pro měření luminiscenčních spekter

Měřicí aparatura pro měření luminiscenčních spekter sestávala ze spektrofluorimetru PCI od firmy ISS a počítače se softwarem Vinci (Obr. 18).



Obr. 18. Spektrofluorimetr PCI a počítač se softwarem Vinci [vlastní zdroj]

Jako zdroj světla ve spektrofluorimetru slouží xenonová vysokotlaková výbojka o výkonu 300 W, jako detektor luminiscence slouží fotonásobič.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 VÝBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ

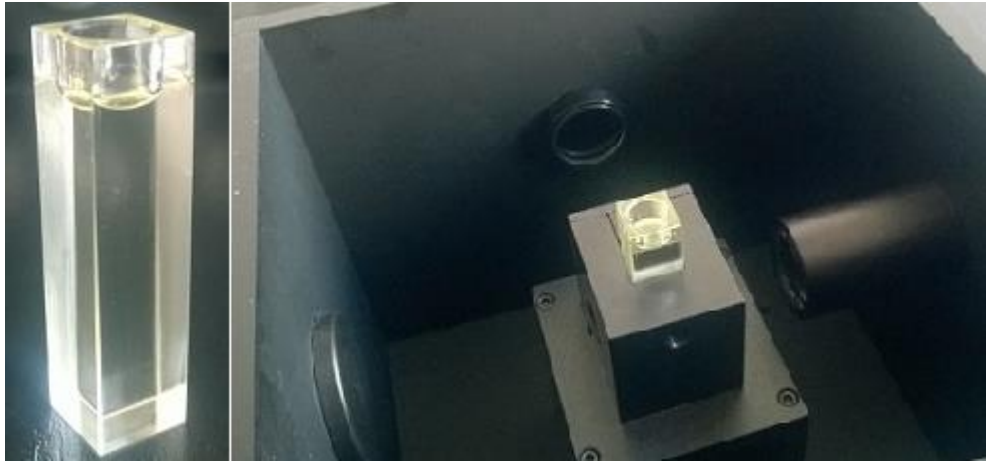
Pro spektroskopickou analýzu výbušnin byla, s ohledem na bezpečnost při manipulaci, stabilitu a dostupnost surovin, vybrána trhavina ANFO, která je často používána v nástražných výbušných systémech. Jedná se o směs dusičnanu amonného a paliva. Název ANFO je zkratkou vzniklou z prvních písmem anglických názvů obsažených látek – ammonium nitrate/fuel oil, v češtině se někdy používá označení DAP – dusičnan amonný/palivo. [5, 37]

Jako palivo, sloužící ke zvýšení tříštivosti výbušniny, lze použít naftu nebo olej. [5, 8] Při měření byla použita nafta zakoupená na čerpací stanici pohonných hmot, dva vzorky bio-nafty (jeden z tuku, jeden z oleje) vyrobené na FAI UTB a slunečnicový olej.



Obr. 19. Dusičnan amonný použitý při měření [vlastní zdroj]

Dusičnan amonný, známý také pod označením ledek amonný, se běžně používá jako hnojivo. Nejčastěji se jedná o LAV – ledek amonný s vápencem. Toto hnojivo je vyráběno ve formě bílých granulí o průměru maximálně 5 mm, které jsou pro výrobu výbušnin mlety na prášek. Pro potřeby měření byl zakoupen čistý dusičnan amonný (Obr. 19). [37]



Obr. 20. Kyveta z křemenného skla (vlevo), kyveta umístěná do spektrofluorimetru [vlastní zdroj]

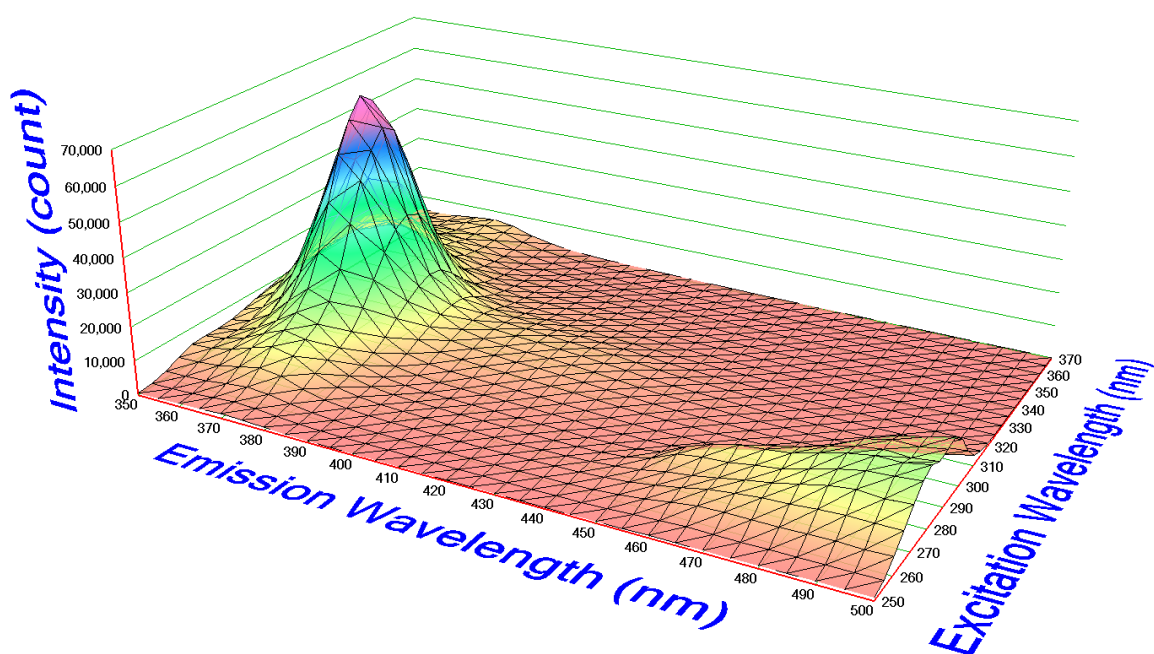
Směs ANFO vznikla smísením 94 % dusičnanu amonného a 6 % paliva. Postupně byly namíchány čtyři vzorky výbušniny ANFO – dusičnan amonný s naftou, dusičnan amonný s bionaftou z tuku, dusičnan amonný s bionaftou z oleje a dusičnan amonný se slunečnicovým olejem. Vzorky byly měřeny pomocí kyvet z křemenného skla (Obr. 20).

6 MĚŘENÍ LUMINISCENČNÍCH MAP A SPEKTER

V následujících podkapitolách jsou uvedeny luminiscenční mapy a spektra naměřené pomocí spektrofluorimetru PC1. V některých mapách a spektrech byl pozorován nežádoucí artefakt; při dalším zkoumání bylo zjištěno, že tento jev je způsoben kyvetou (viz dále). Poslední podkapitola obsahuje vyhodnocení výsledků měření.

6.1 Nafta

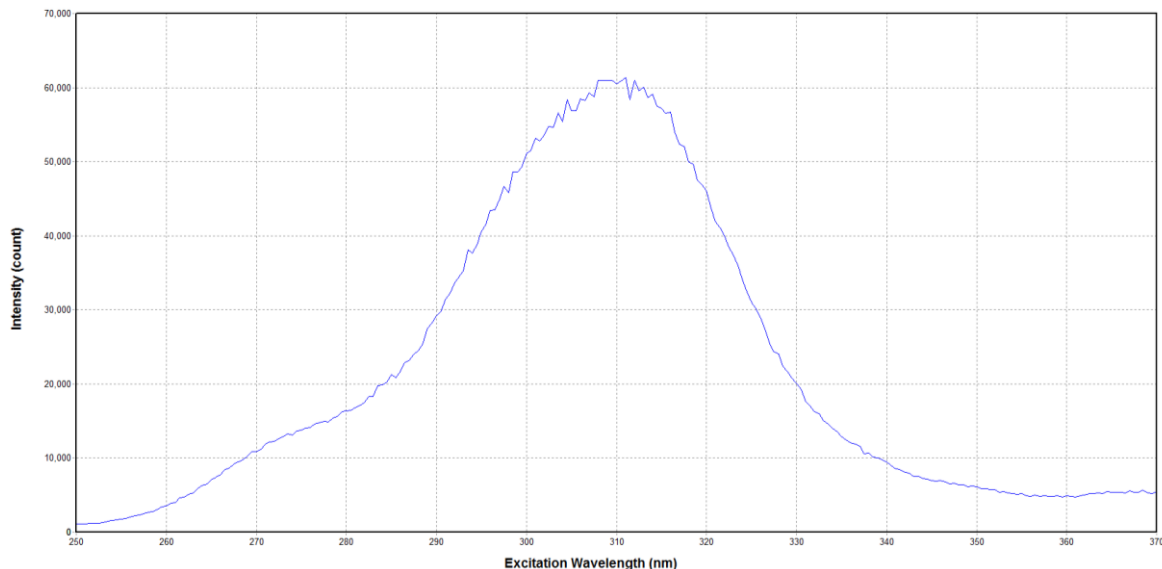
Pro měření luminiscenční mapy nafty byla zvolena excitační vlnová délka v rozsahu 250 nm až 370 nm. Rozsah byl zvolen tak, aby zahrnoval vlnové délky 266 nm a 355 nm, což jsou vlnové délky odpovídající třetí a čtvrté harmonické frekvenci neodýmového laseru. Z výsledné luminiscenční mapy (Obr. 21) je patrné, že největší intenzita luminiscence nafty se nachází kolem emisní vlnové délky 370 nm.



Obr. 21. Luminiscenční mapa nafty [vlastní zdroj]

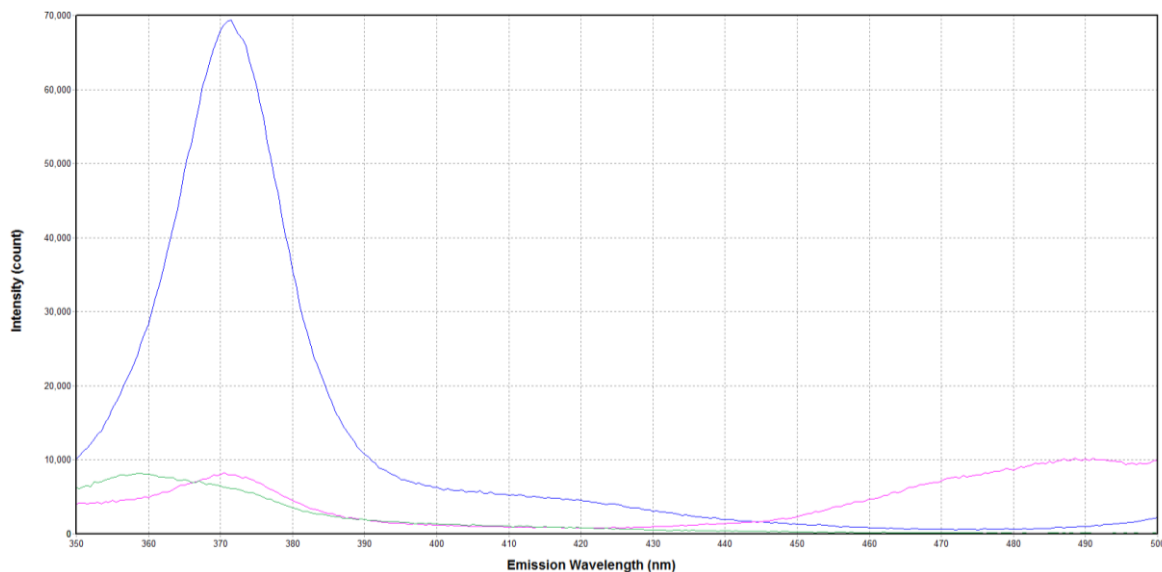
Ke zjištění vhodných vlnových délek excitačního záření pro naftu bylo naměřeno excitační spektrum; při měření byla nastavena konstantní emisní vlnová délka 370 nm. Spektrum bylo měřeno pro excitační záření o vlnových délkách v rozsahu 250 nm až 370 nm. Z na-

měřených výsledků je patrné, že nafta nejintenzivněji luminiskuje při excitaci zářením o vlnové délce 310 nm (Obr. 22).



Obr. 22. Excitační spektrum nafty [vlastní zdroj]

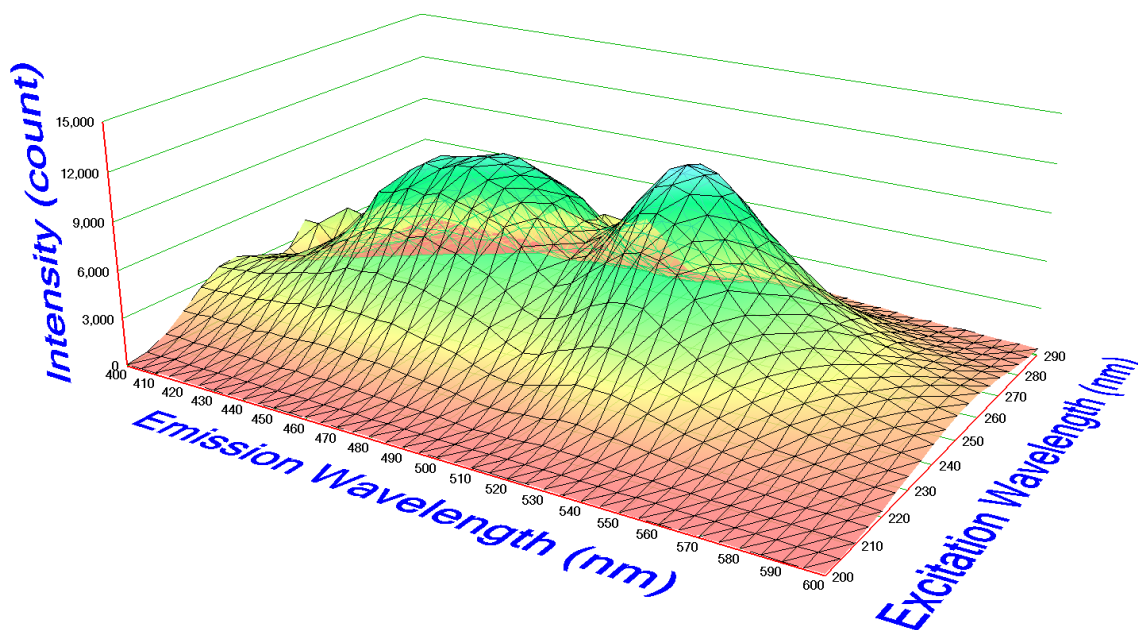
Na obrázku (Obr. 23) jsou znázorněna emisní spektra nafty pro excitační záření o vlnových délkách 266 nm, 310 nm a 355 nm. Hodnoty 266 nm a 355 nm byly zvoleny, neboť odpovídají harmonickým frekvencím neodymového laseru. Hodnota 310 nm byla zvolena na základě měření excitačního spektra nafty. Bylo zjištěno, že při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm a 310 nm nafta nejsilněji luminiskuje cca v 370 nm, při excitaci zářením o vlnové délce 355 nm pak cca v 360 nm.



Obr. 23. Emisní spektra nafty při excitaci zářením o vlnových délkách 266 nm (ružová křivka), 310 nm (modrá křivka) a 355 nm (zelená křivka) [vlastní zdroj]

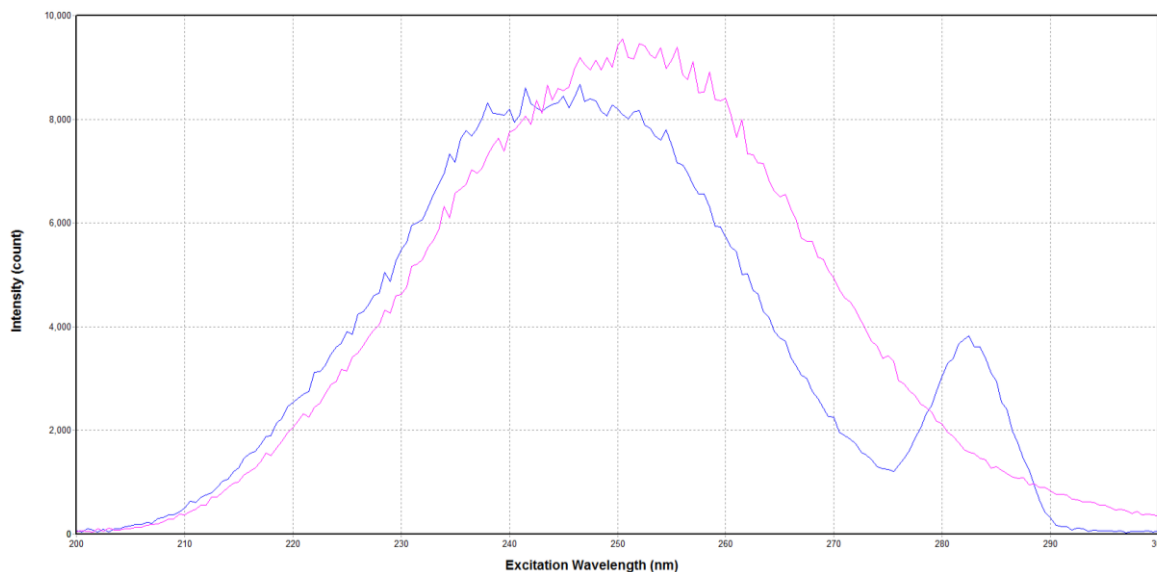
6.2 Bionafta vyrobená z tuku

Bionafta vyrobená z tuku nevykazovala luminiscenci ve stejné oblasti jako běžná nafta, proto byla pro měření zvolena oblast, ve které se luminiscence projevila (Obr. 24). Výsledná luminiscenční mapa zachycuje dva vrcholy – jeden kolem emisní vlnové délky 465 nm, druhý kolem 525 nm. V mapě se objevil nežádoucí artefakt popsany v podkapitole 6.6.



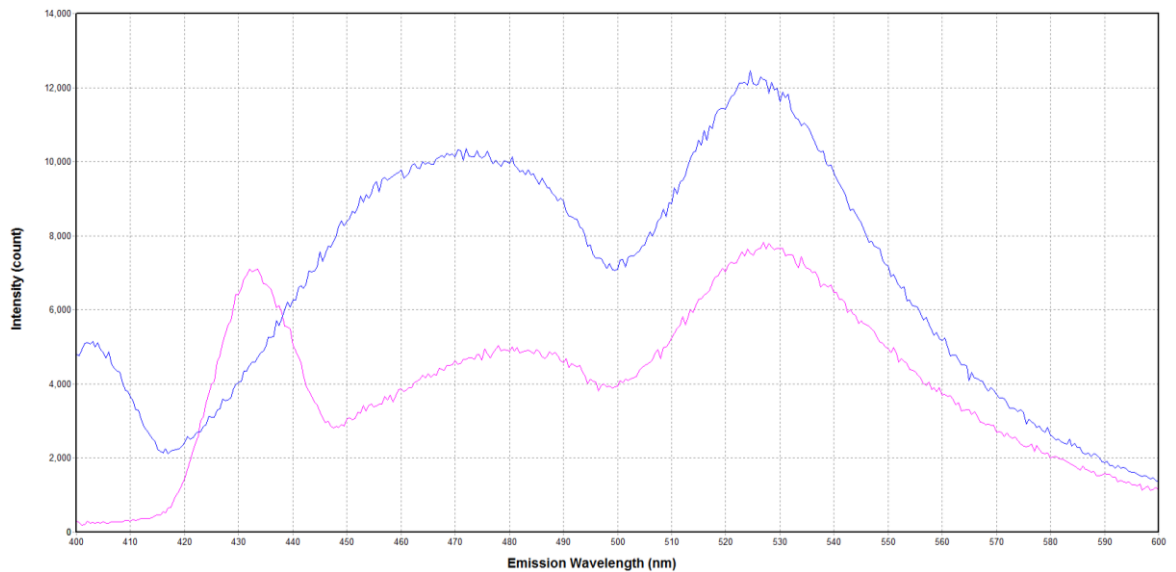
Obr. 24. Luminiscenční mapa bionafty vyrobené z tuku [vlastní zdroj]

Na základě výsledků luminiscenční mapy byla naměřena excitační spektra, pro která byly nastaveny konstantní emisní vlnové délky 465 nm a 525 nm. Zvolený rozsah vlnových délek excitačního záření byl 200 nm až 300 nm. Z naměřených spekter je patrné, že bionafta vyrobená z tuku nejsilněji luminiskuje při excitaci zářením o vlnové délce 250 nm (Obr. 25).



Obr. 25. Excitační spektra bionafty vyrobené z tuku. Nastavené konstantní emisní vlnové délky: 465 nm (modrá křivka) a 525 nm (růžová křivka) [vlastní zdroj]

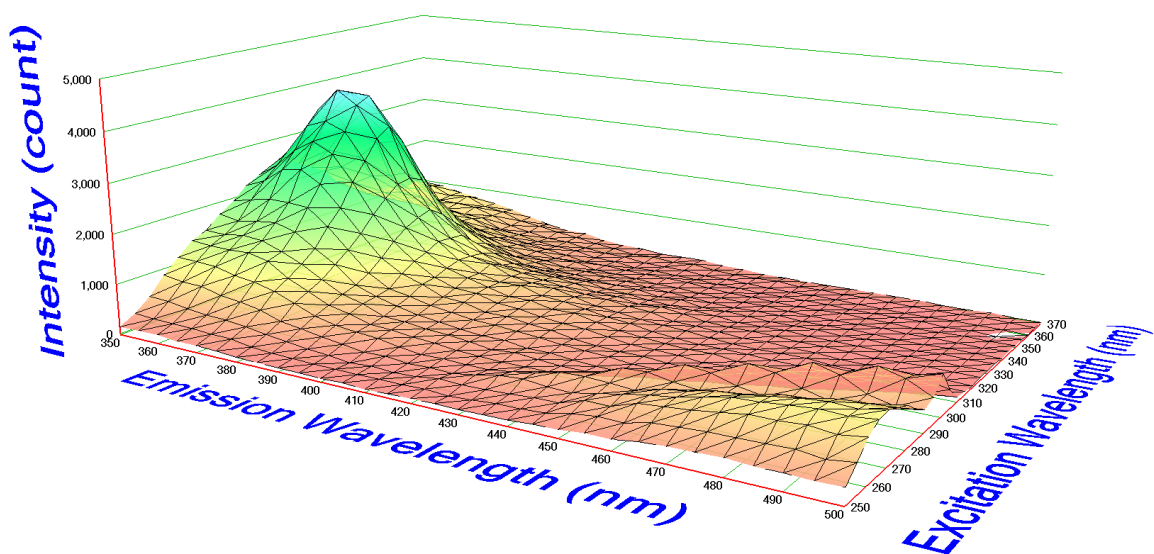
Emisní spektra bionafty byla měřena pro excitační záření o vlnových délkách 250 nm a 266 nm. Hodnota 250 nm byla zvolena na základě naměřeného excitačního spektra. Hodnota 266 nm byla zvolena, neboť odpovídá čtvrté harmonické frekvenci Nd:YAG laseru. Bionafta vyrobená z tuku nejsilněji luminiskuje v cca 525 nm (Obr. 26). V naměřených spektrech se objevil nežádoucí artefakt; pro excitační záření 250 nm se nachází kolem 400 nm, pro excitační záření 266 nm pak kolem 430 nm.



Obr. 26. Emisní spektra bionafty vyrobené z tuku při excitaci zářením o vlnových délkách 250 nm (modrá křivka) a 266 nm (růžová křivka) [vlastní zdroj]

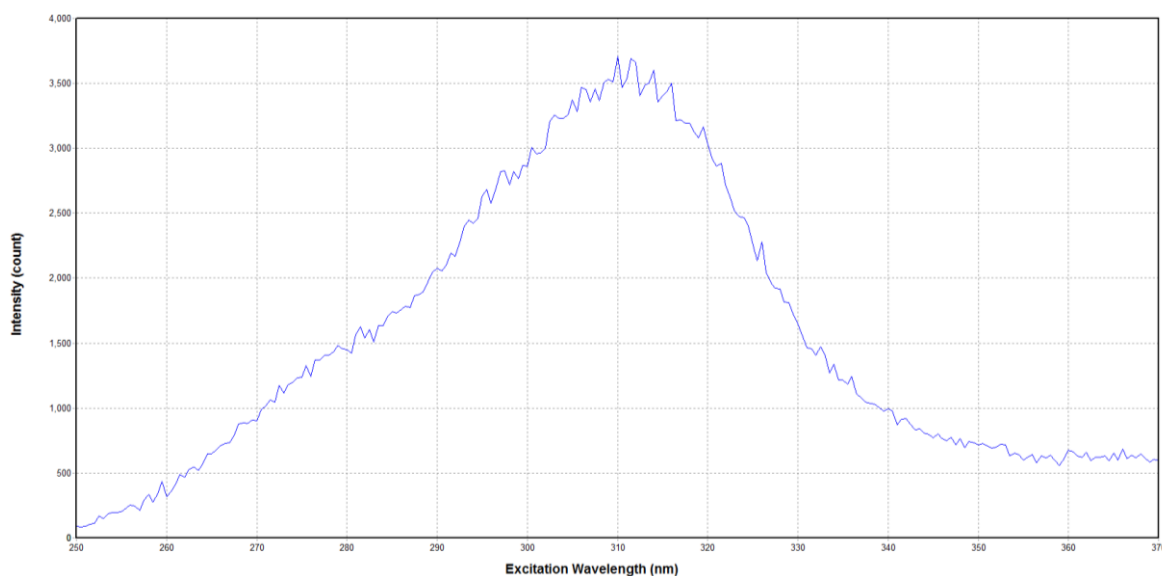
6.3 Bionafta vyrobená z oleje

Luminiscenční mapa bionafty vyrobené z oleje byla měřena ve stejné oblasti jako mapa běžné nafty. Největší intenzita luminiscence se nachází kolem emisní vlnové délky 365 nm (Obr. 27). V mapě se objevil nežádoucí artefakt popsáný v podkapitole 6.6.



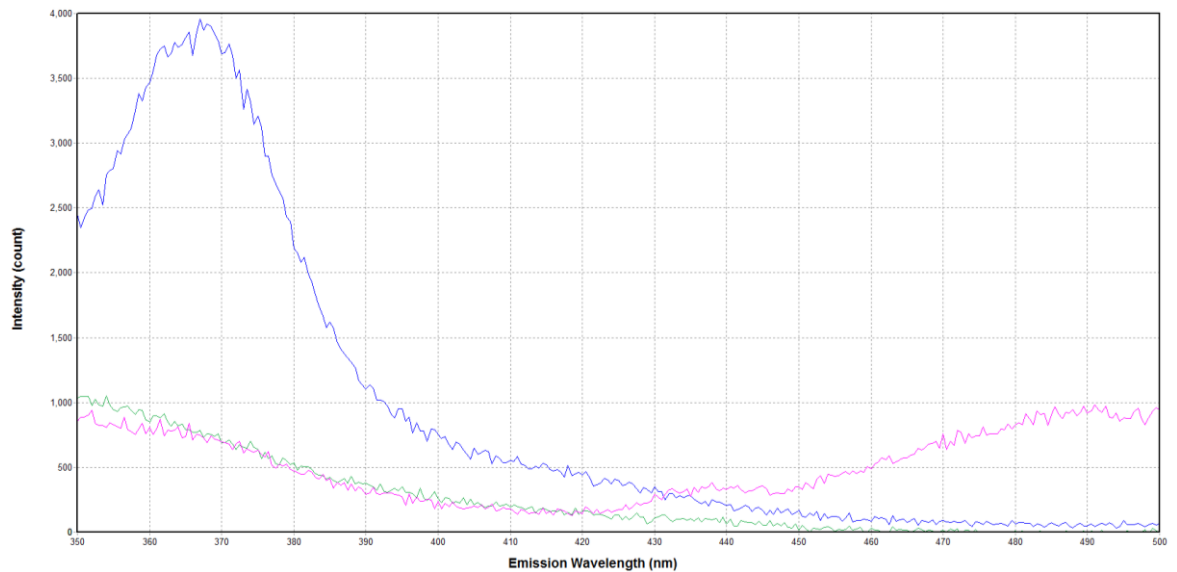
Obr. 27. Luminiscenční mapa bionafty vyrobené z oleje [vlastní zdroj]

Excitační spektrum bionafty vyrobené z oleje bylo měřeno pro konstantní emisní vlnovou délka 365 nm. Spektrum bylo měřeno pro excitační záření o vlnových délkách v rozsahu 250 nm až 370 nm. Z naměřených výsledků je patrné, že nejintenzivnější luminiscence je excitována zářením o vlnové délce 310 nm (Obr. 28).



Obr. 28. Excitační spektrum bionafty vyrobené z oleje [vlastní zdroj]

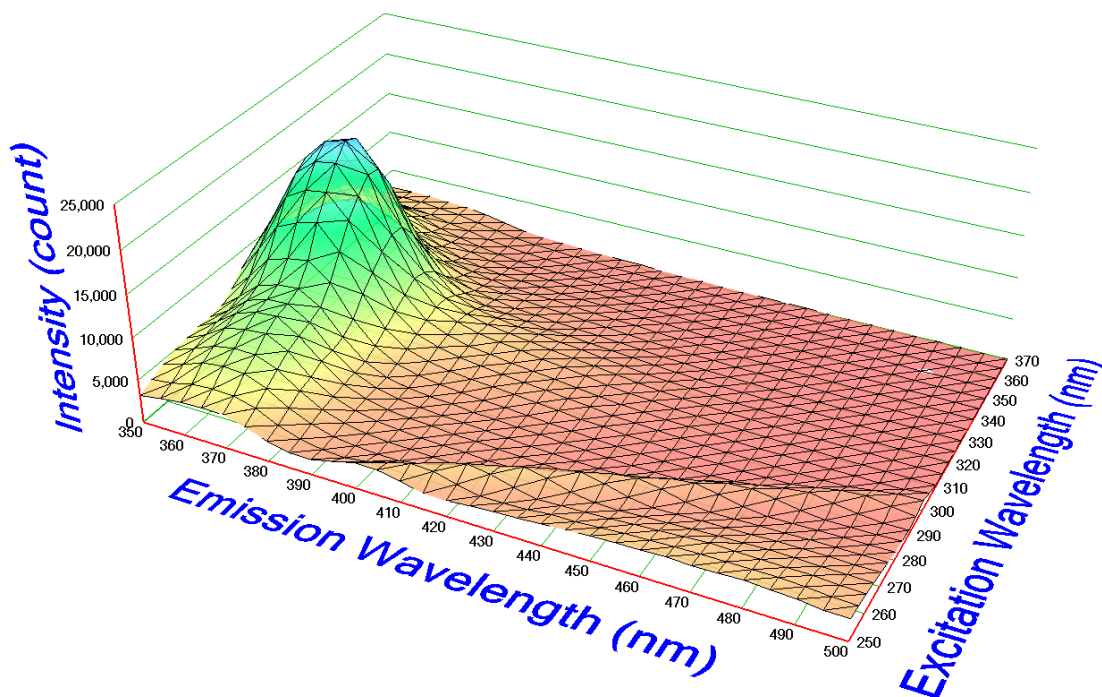
Emisní spektra bionafty vyrobené z oleje byla měřena pro excitační záření o vlnových délkách 266 nm, 310 nm a 355 nm. Hodnoty 266 nm a 355 nm byly vybrány, neboť odpovídají harmonickým frekvencím Nd:YAG laseru. Hodnota 310 nm byla vybrána na základě naměřeného excitačního spektra. Bionafta nejvýrazněji luminiskuje při excitaci zářením o vlnové délce 310 nm; pík se nachází cca v 365 nm (Obr. 29).



Obr. 29. Emisní spektra bionafty vyrobené z oleje při excitaci zářením o vlnových délkách 266 nm (ružová křivka), 310 nm (modrá křivka) a 355 nm (zelená křivka) [vlastní zdroj]

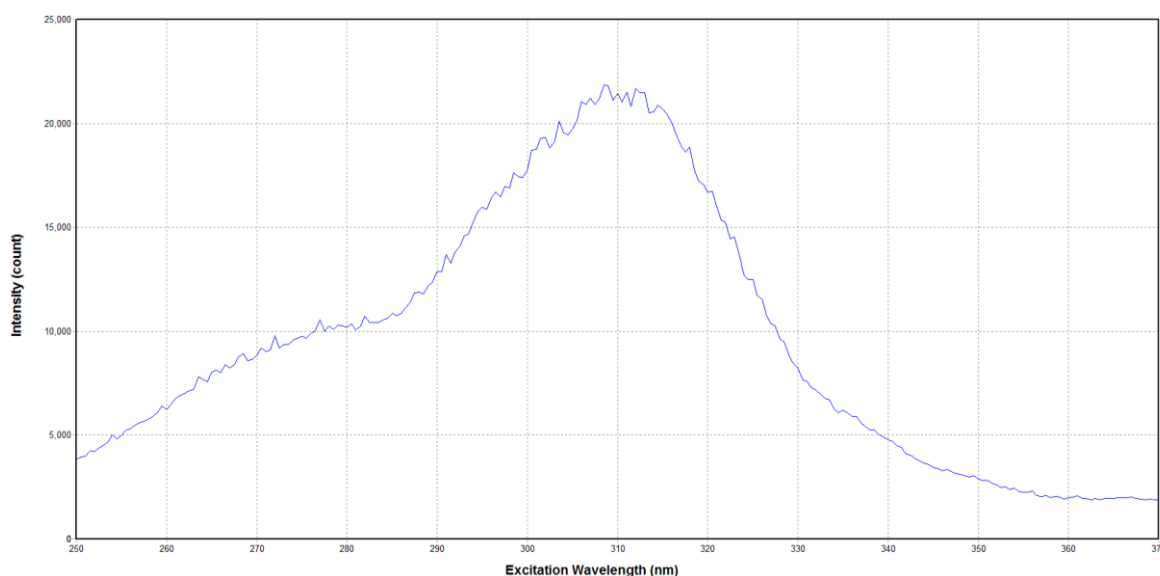
6.4 Slunečnicový olej

Luminiscenční mapa slunečnicového oleje byla měřena ve stejné oblasti jako mapa nafty zakoupené na čerpací stanici pohonných hmot. Z obrázku (Obr. 30) je patrné, že intenzita luminiscence je největší kolem emisní vlnové délky 370 nm. V mapě se opět objevil nežádoucí artefakt, který je popsán v podkapitole 6.6.



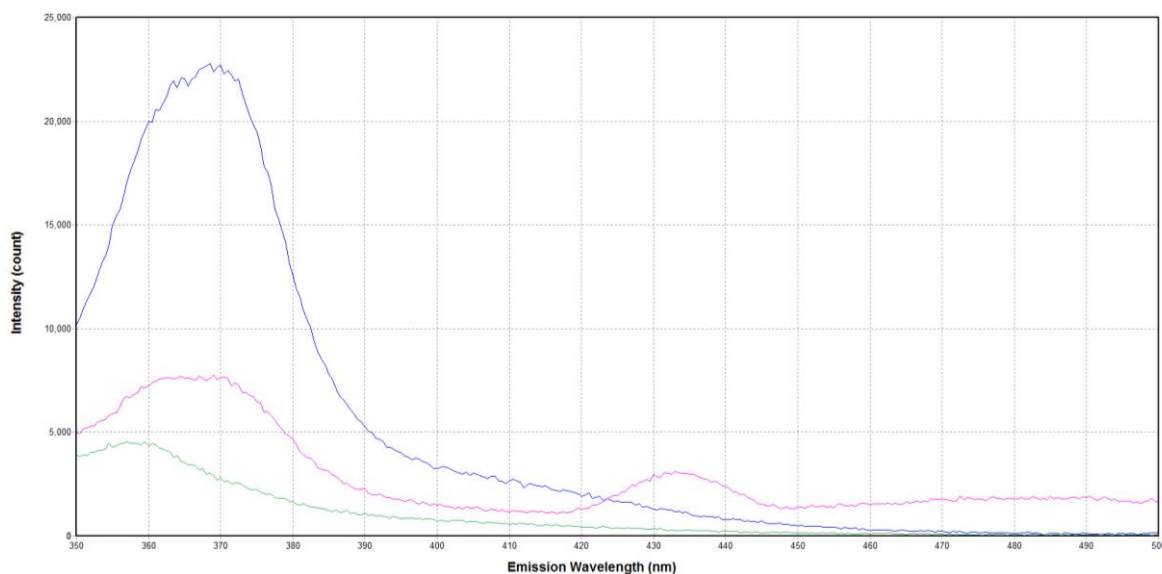
Obr. 30. Luminiscenční mapa slunečnicového oleje [vlastní zdroj]

Na základě výsledků luminiscenční mapy bylo naměřeno excitační spektrum; byla zvolena konstantní emisní vlnová délka 370 nm a rozsah vlnových délek excitačního záření 250 nm až 370 nm. Jak ukazuje obrázek (Obr. 31), slunečnicový olej nejsilněji luminiskuje při excitaci zářením o vlnové délce 310 nm.



Obr. 31. Excitační spektrum slunečnicového oleje [vlastní zdroj]

Emisní spektra slunečnicového oleje byla naměřena pro excitační záření o vlnových délkách 266 nm, 310 nm a 355 nm. Hodnoty 266 nm a 355 nm byly vybrány, neboť odpovídají harmonickým frekvencím neodýmového laseru. Hodnota 310 nm byla vybrána na základě výsledků excitačního spektra. Slunečnicový olej při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm a 310 nm nejsilněji luminiscuje cca v 370 nm, při excitaci zářením o vlnové délce 355 nm pak cca v 360 nm (Obr. 32).



Obr. 32. Emisní spektra slunečnicového oleje při excitaci zářením o vlnových délkách 266 nm (ružová křivka), 310 nm (modrá křivka) a 355 nm (zelená křivka) [vlastní zdroj]

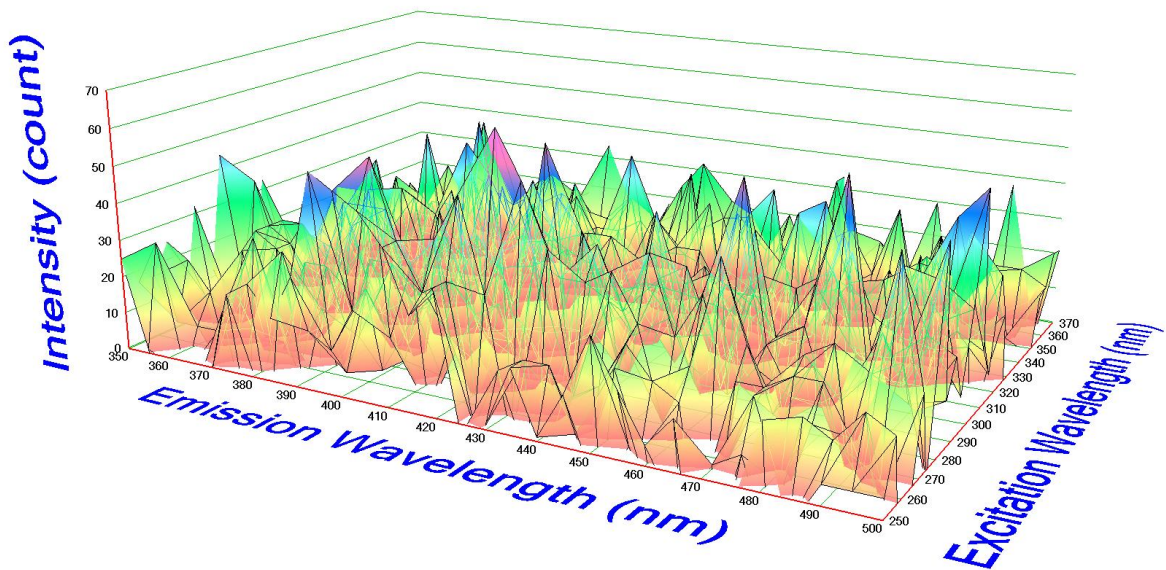
6.5 Dusičnan amonný a ANFO

Při měření dusičnanu amonného NH_4NO_3 bylo zjištěno, že čistý dusičnan amonný neluminiscuje, což bylo následně ověřeno pomocí ruční UV lampy Krüss UV 240. V naměřených luminiscenčních mapách byl zachycen pouze nežádoucí artefakt (popsaný v následující podkapitole).

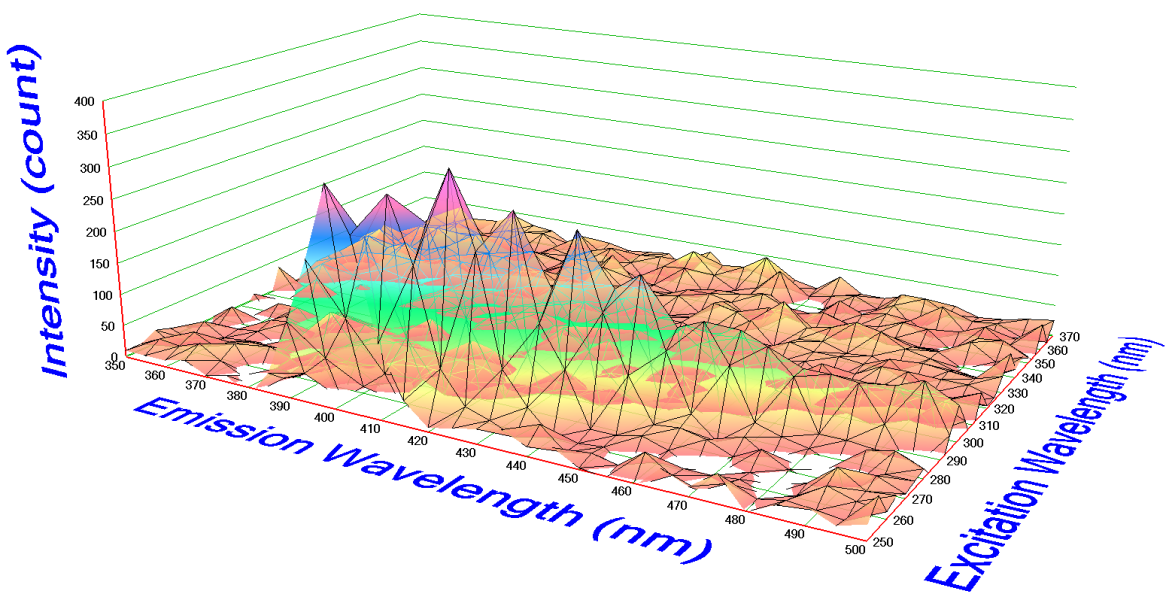
Vzhledem k tomu, že dusičnan amonný sám o sobě neluminiscuje, luminiscence výbušničky ANFO závisí na použitém palivu. Luminiscenční mapy jednotlivých směsí jsou tedy shodné s mapami jednotlivých paliv.

6.6 Nežádoucí artefakt

Při měřeních byl opakovaně zaznamenán nežádoucí artefakt. Nejprve bylo provedeno měření bez vzorku v kyvetě („naprázdno“). Ve výsledné luminiscenční mapě byl zachycen pouze šum, jehož intenzita nepřesahuje 50 countů. (Obr. 33). Díky tomu bylo zjištěno, že artefakt nezpůsobuje přístroj.



Obr. 33. Šum zachycený při měření bez vzorku [vlastní zdroj]



Obr. 34. Zachycený artefakt způsobený kyvetou [vlastní zdroj]

Následně bylo provedeno měření prázdné kyvety z křemenného skla, do níž byly v předchozích měřeních umístěny vzorky. Ve výsledné luminiscenční mapě byl zachycen nežádoucí artefakt, který se opakovaně objevoval při předchozích měřeních (Obr. 34). Bylo tedy zjištěno, že tento artefakt je způsoben kyvetou.

7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A MOŽNOSTI VYUŽITÍ PRO OBLAST BEZPEČNOSTI

Při měřeních bylo zjištěno, že luminiscence výbušniny ANFO závisí na použitém palivu, neboť čistý dusičnan amonný neluminiskuje. Ke stejnému závěru dospěly také laboratoře Sandia v [38].

Při měření jednotlivých paliv bylo zjištěno, že nejsilněji luminiskují při excitaci zářením o vlnové délce 310 nm, přičemž nejvýraznější pík se v emisních spektrech nachází kolem 370 nm. Jednotlivá paliva se tak liší především intenzitou luminiscence, která je cca 70 000 countů pro naftu, cca 4 000 countů pro bionaftu vyrobenou z oleje a cca 23 000 countů pro slunečnicový olej. Bylo také ověřeno, že k excitaci lze použít záření o vlnových délkách 266 nm a 355 nm.

Bionafta vyrobená z tuku se od ostatních použitých paliv liší tím, že luminiskuje v jiné oblasti. Nejsilnější luminiscence bylo dosaženo při použití záření o vlnové délce 250 nm, a to cca 12 000 countů. Lze však také použít záření o vlnové délce 266 nm.

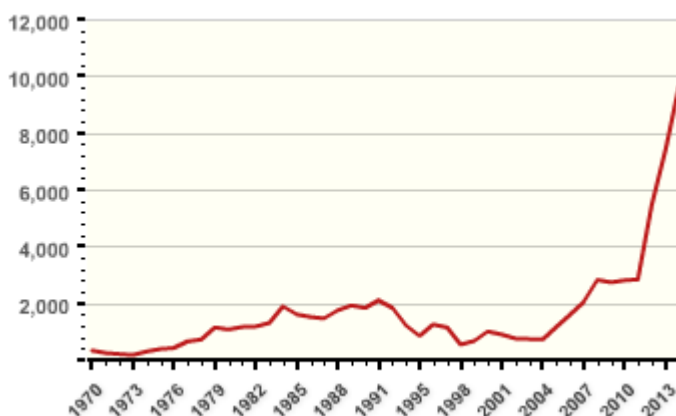
Z naměřených výsledků je možno konstatovat, že vhodné excitační vlnové délky leží v rozsahu 250 nm až 310 nm. Barvivový laser, který bude použit při zkoumání výbušnin metodou LIBS, lze ladit v rozsahu 215 nm až 280 nm. Jako vhodná vlnová délka pro naladění laseru se jeví 266 nm, neboť při excitaci zářením této vlnové délky vykazovaly luminiscenci všechny vzorky paliv použité při experimentu (detailní emisní spektra naměřená při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm jsou uvedeny v přílohách). Získané výsledky by bylo možné použít také jako vstupní data ladění laseru pro metodu PF-LIF.

Luminiscenční spektroskopii je pro oblast bezpečnosti možné využít především ve forezních vědách. Kromě výbušnin lze analyzovat povýstřelové zplodiny, drogy a vlákna. Metoda je také použitelná ke zkoumání pravosti bankovek, šeků a známek, neboť obsahují luminiscenční ochranné prvky. Je možné zkoumat i pravost rukopisů, a to na základě analýzy inkoustů.

Spektroskopie laserem indukovaného plazmatu LIBS, která byla vybrána jako nejvhodnější pro realizaci v podmínkách FAI, je pro oblast bezpečnosti možné využít, stejně jako luminiscenční spektroskopii, pro analýzu výbušnin, povýstřelových zplodin, drog, vláken a inkoustů. Díky vhodnosti pro detekci na dálku lze tuto techniku použít pro vyšetřování zavazadel a vozidel, které mohou nést výbušniny nebo drogy.

8 VÝVOJOVÉ TRENDY V OBLASTI DETEKCE VÝBUŠNIN A MOŽNOSTI FAI UTB

Počet útoků spáchaných prostřednictvím výbušnin v posledních letech prudce vzrostl (Obr. 35). V souvislosti s tím vzrostl i zájem o metody detekce, které by umožnily včas odhalit osoby, zavazadla nebo vozidla nesoucí výbušniny, neboť včasná detekce by mohla zabránit realizaci útoku.



Obr. 35. Počet útoků spáchaných prostřednictvím výbušnin v letech 1970 až 2013 [39]

V současnosti se výbušniny nejčastěji detekují prostřednictvím psů. Nevýhodou je, že výcvik takových psů je časově i finančně nákladný. Navíc psy není možné využít vždy; nelze je využít například ve špatně přístupném nebo zamořeném terénu. Proto jsou zkoumány možnosti vzdálené detekce reziduí výbušnin, které by umožnily vyrobít na obsluhu nenáročná mobilní zařízení. Jako vhodné se jeví právě metody využívající k detekci laserové záření.

Jednou z nejperspektivnějších metod je spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS), neboť je velmi citlivá a vhodná pro detekci na vzdálenost až 100 m. Vyrobené prototypy LIBS využívají pulzní lasery s pracovní vlnovou délkou 1064 nm. V současnosti se experimentuje také s možností využití filamentace, která by umožnila provádět detekci na vzdálenost několika kilometrů, a to bez fokusační optiky.

V praxi využívanou metodou *standoff* detekce výbušnin je Ramanova spektroskopie. To je dáno existencí přenosných spektrometrů, které používají pulzní lasery s pracovní vlnovou

délkou 532 nm. Výhodnější by bylo použití pracovní vlnové délky z hluboké UV oblasti. Takové spektrometry však zatím nejsou masově vyráběny kvůli vysoké ceně dostatečně výkonných kompaktních laserů a optických součástí pro tuto oblast spektra.

Experimentuje se s využitím koherentní anti-Stokesovy Ramanovy spektroskopie (CARS). Vzhledem k náročnosti finančního provedení a vysoké ceně se však tato metoda nevyužívá v mobilních zařízeních.

Fotofragmentace následovaná laserem indukovanou fluorescencí (PF-LIF) není příliš výhodná, neboť dokáže detekovat pouze výbušniny obsahující dusík. Použití této metody v mobilních zařízeních závisí především na snížení velikosti a ceny potřebných laserů.

Mid-IR spektroskopie pulzní laserové fragmentace (MIR-PF) se využívá v mobilních zařízeních používaných k detekci na krátké vzdálenosti. Tato zařízení mohou najít uplatnění především při vyšetřování osob.

Kromě zmíněných laserových metod se experimentuje také s využitím terahertzové spektroskopie a terahertzového zobrazování. Tyto metody jsou však v praxi využívány v omezené míře, což je dáno především vysokou cenou a nutností vytvořit výkonné zdroje kompaktních rozměrů.

FAI UTB se detekcí výbušnin zabývá teprve krátce; prozatímni výzkum byl zaměřen na využití Ramanovy a terahertzové spektroskopie. Aby byly možnosti FAI UTB v oblasti zkoumání výbušnin rozšířeny, byla v kapitole 3 zvolena nová spektroskopická metoda – spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). Jedním směrem výzkumu bude měření spekter výbušnin a určování charakteristických znaků, které umožní identifikaci. Dalším možným směrem může být porovnávání spekter naměřených při různých vzdálenostech od vzorku a výzkum negativních vlivů okolního prostředí na měření.

ZÁVĚR

Diplomová práce na téma detekce výbušnin na dálku byla vytvořena převážně za pomoci cizojazyčné literatury a odborných studií publikovaných vědeckými skupinami z celého světa. Teroristické útoky páchané prostřednictvím výbušnin jsou významnou bezpečnostní hrozbou současnosti, a proto v posledních několika letech prudce vzrostl zájem o výzkum metod použitelných pro detekci reziduí výbušnin na dálku. Důkazem je právě četné množství publikovaných odborných studií.

Teoretická část práce byla rozdělena do čtyř kapitol. První kapitola popisovala výbušniny a jejich vlastnosti související s detekcí. Protože praktická část práce se zaměřovala na výbušniny používané v nástražných výbušných systémech, byly v první kapitole tyto systémy popsány. Druhá kapitola byla věnována metodám detekce a identifikace reziduí výbušnin na dálku a možnostem realizace těchto metod v laboratořích FAI UTB. Ve třetí kapitole byla vybrána jedna z uvedených metod a navržena aparatura pro její realizaci v podmínkách FAI UTB. Zvolenou metodou byla spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS), neboť je vhodná pro detekci reziduí výbušnin na velké vzdálenosti a realizace měřicí aparatury je poměrně jednoduchá. Jelikož FAI UTB v době psaní práce nedisponovala všemi potřebnými komponenty pro sestavení aparatury LIBS, byla jako přípravná práce naměřena luminiscenční spektra a mapy. Čtvrtá kapitola proto popisovala luminiscenční spektroskopii, která byla použita k měření uvedenému v praktické části práce.

Praktická část práce byla rovněž rozdělena do čtyř kapitol. První kapitola byla věnována výběru a přípravě vzorků pro měření. Ve druhé kapitole byly uvedeny naměřené luminiscenční mapy a spektra. Ve třetí kapitole pak byly zhodnoceny výsledky těchto měření, které poslouží jako vstupní data ladění laserů při budoucí realizaci metody LIBS, a následně zmíněny možnosti využití luminiscenční spektroskopie a spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) pro oblast bezpečnosti. V poslední kapitole byly nastíněny aktuální vývojové trendy a možnosti FAI UTB v oblasti výzkumu výbušnin.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SINGH, Suman. Sensors—An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, 144(1-2), 15-28 [cit. 2016-01-10]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.018. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407002397>
- [2] LUKÁŠ, Luděk. *Bezpečnostní technologie, systémy a management IV.: teorie a praxe ochrany majetku a fyzické bezpečnosti*. Zlín: VeRBuM, 2014. ISBN 978-80-87500-57-6.
- [3] SKVORTSOV, L. A. Laser methods for detecting explosive residues on surfaces of distant objects. *Quantum Electronics* [online]. 2012, 42(1), 1-11 [cit. 2016-01-10]. DOI: 10.1070/QE2012v042n01ABEH014724. ISSN 1063-7818. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1063-7818/42/i=1/a=R01?key=crossref.04e6752b50e1e28a2a9f39827da8a6e6>
- [4] WYNN, Charles M., Stephen PALMACCI, Roderick R. KUNZ a Mordechai ROTHSCHILD. A Novel Method for Remotely Detecting Trace Explosives. *The Lincoln Laboratory Journal* [online]. 2008, 17(2), 1-13 [cit. 2016-01-12]. ISSN 0896-4130. Dostupné z: <https://www.ll.mit.edu/publications/journal/journalarchives17-2.html>
- [5] ĎURIŠ, Lukáš. Trhací práce. In: *Fakulta stavební, Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava* [online]. 2016 [cit. 2016-01-12]. Dostupné z: <http://fast10.vsb.cz/duris/Trhaci%20prace.pdf>
- [6] Pyrotechnické slože a jejich části. *Ohňostroje Ondrák* [online]. 2016 [cit. 2016-05-02]. Dostupné z: <http://www.ohnostroje-ondrak.cz/Pyrotechnicke-sloze-a-jejich-casti.html>
- [7] SIEGEL, Jay A. a Pekka SAUKKO (eds.). *Encyclopedia of forensic sciences*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-398365-7.
- [8] SOCHOR, Ondřej. *Detekce a analýza improvizovaných nástražných systémů v terahertzové oblasti spektra*. Zlín, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky.
- [9] FREUDENRICH, Craig. How IEDs Work. *Howstuffworks* [online]. 2008 [cit. 2016-01-15]. Dostupné z: <http://science.howstuffworks.com/ied.htm>

- [10] PELLEGRINO, Paul M., Ellen L. HOLTHOFF a Mikella E. FARRELL. *Laser-based optical detection of explosives*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
- [11] WYNN, C. M., S. PALMACCI, R. R. KUNZ, K. CLOW a M. ROTHSCHILD. Detection of condensed-phase explosives via laser-induced vaporization, photo-dissociation, and resonant excitation. *Applied Optics* [online]. 2008, 47(31), 5767- [cit. 2016-01-20]. DOI: 10.1364/AO.47.005767. ISSN 0003-6935. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-47-31-5767>
- [12] Fyzikální princip LIBS. *LIBS laboratory* [online]. Brno: VUT, 2011 [cit. 2016-01-20]. Dostupné z: <http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/teorie/fyzikalni-princip-libs-zaklady>
- [13] NOVOTNÝ, Jan. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.
- [14] HAWKES, P. W. a John C. H. SPENCE. *Science of microscopy*. New York: Springer, c2007. ISBN 03-872-5296-7.
- [15] DIKMELIK, Yamac, Caroline MCENNIS a James B. SPICER. Femtosecond and nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of trinitrotoluene. *Optics Express* [online]. 2008, 16(8), 5332- [cit. 2016-01-20]. DOI: 10.1364/OE.16.005332. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-16-8-5332>
- [16] ROHWETTER, Ph., K. STELMASZCZYK, L. WÖSTE, et al. Filament-induced remote surface ablation for long range laser-induced breakdown spectroscopy operation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2005, 60(7-8), 1025-1033 [cit. 2016-01-22]. DOI: 10.1016/j.sab.2005.03.017. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854705000893>
- [17] HITZ, Breck. Powerful Femtosecond Laser Induces ‘Electrical Effects’ during Thunderstorms. *Photonics Spectra* [online]. 2008 [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=33870>

- [18] MIRELL, Daniel, Olivier CHALUS, Kristen PETERSON a Jean-Claude DIELS. Remote sensing of explosives using infrared and ultraviolet filaments. *Journal of the Optical Society of America B* [online]. 2008, 25(7), B108- [cit. 2016-01-25]. DOI: 10.1364/JOSAB.25.00B108. ISSN 0740-3224. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josab-25-7-B108>
- [19] MIZIOLEK, Andrzej W., V. PALLESCHI a Israel. SCHECHTER. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 0521852749.
- [20] GOTTFRIED, Jennifer L. a Frank C. DE LUCIA, JR. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Capabilities and Applications. In: *Defence Technical Information Center* [online]. 2010 [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: <http://www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA528756>
- [21] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. Ramanova spektrometrie. In: *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [22] LUKÁŠ, Luděk. *Bezpečnostní technologie, systémy a management III*. Zlín: VeRBuM, 2013. ISBN 978-80-87500-35-4.
- [23] Ramanova spektroskopie. *Lasery a Optika* [online]. 2014 [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektralnich-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>
- [24] PALIDWAR, Jason. Optické filtry pro Ramanovu spektrometrii aneb hledání jehly v kupce sena. *Měřicí a testovací technika* [online]. 2015 [cit. 2016-02-17]. Dostupné z: <http://www.stech.cz/clanky/archiv-a-clanku-a-aktualit/id/1512/opticke-filtry-pro-ramanovu-spektrometrii-aneb-hledani-jehly-v-kupce-sena.aspx>
- [25] NAGLI, Lev. Raman scattering spectroscopy for explosives identification. *SPIE Newsroom* [online]. 2007 [cit. 2016-02-17]. DOI: 10.1117/2.1200712.0880. ISSN 18182259. Dostupné z: <http://www.spie.org/x18198.xml>
- [26] TARCEA, N., T. FROSCH, P. RÖSCH, et al. Raman Spectroscopy—A Powerful Tool for in situ Planetary Science. *Space Science Reviews* [online]. 2008, 135(1-4), 281-292 [cit. 2016-02-17]. DOI: 10.1007/s11214-007-9279-y. ISSN 0038-6308. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11214-007-9279-y>

- [27] PORTNOV, A., I. BAR a S. ROSENWAKS. Highly sensitive standoff detection of explosives via backward coherent anti-Stokes Raman scattering. *Applied Physics B* [online]. 2010, 98(2-3), 529-535 [cit. 2016-02-17]. DOI: 10.1007/s00340-009-3709-3. ISSN 0946-2171. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00340-009-3709-3>
- [28] KATZ, O., A. NATAN, Y. SILBERBERG a S. ROSENWAKS. Standoff detection of trace amounts of solids by nonlinear Raman spectroscopy using shaped femtosecond pulses. *Applied Physics Letters* [online]. 2008, 92(17), 171116- [cit. 2016-03-01]. DOI: 10.1063/1.2918014. ISSN 00036951. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/17/10.1063/1.2918014>
- [29] LI, Haowen, D. Ahmasi HARRIS, Bingwei XU, Paul J. WRZESINSKI, Vadim V. LOZOVY a Marcos DANTUS. Standoff and arms-length detection of chemicals with single-beam coherent anti-Stokes Raman scattering. *Applied Optics* [online]. 2009, 48(4), B17- [cit. 2016-03-01]. DOI: 10.1364/AO.48.000B17. ISSN 0003-6935. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-48-4-B17>
- [30] BAUER, C., P. GEISER, J. BURGMEIER, G. HOLL a W. SCHADE. Pulsed laser surface fragmentation and mid-infrared laser spectroscopy for remote detection of explosives. *Applied Physics B* [online]. 2006, 85(2-3), 251-256 [cit. 2016-03-03]. DOI: 10.1007/s00340-006-2372-1. ISSN 0946-2171. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00340-006-2372-1>
- [31] BAUER, C., A.K. SHARMA, U. WILLER, et al. Potentials and limits of mid-infrared laser spectroscopy for the detection of explosives. *Applied Physics B* [online]. 2008, 92(3), 327-333 [cit. 2016-03-03]. DOI: 10.1007/s00340-008-3134-z. ISSN 0946-2171. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00340-008-3134-z>
- [32] WILLER, Ulrike. Use of quantum cascade lasers for detection of explosives: progress and challenges. *Optical Engineering* [online]. 2010, 49(11), 111126- [cit. 2016-03-10]. DOI: 10.1117/1.3498771. ISSN 0091-3286. Dostupné z: <http://opticalengineering.spiedigitallibrary.org/article.aspx?doi=10.1117/1.3498771>
- [33] PROKOPEC, David. *Použití Ramanovy spektroskopie pro hodnocení tištěných dokumentů*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky.

- [34] Andor Mechelle 5000 Specifications. In: *ANDOR: an Oxford Instrument company* [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: http://www.andor.com/pdfs/specifications/Andor_Mechelle_5000_Specifications.pdf
- [35] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. New York: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-958833-6.
- [36] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminescence doma, v přírodě a v laboratoři*. Praha: Academia, 2014. Průhledy (Academia). ISBN 978-80-200-2394-0.
- [37] BERWICK, Andrew. A European Declaration of Independence. In: *Public Intelligence* [online]. 2011 [cit. 2016-04-06]. Dostupné z: <https://info.publicintelligence.net/AndersBehringBreivikManifesto.pdf>
- [38] PHIFER, Carol C., Randal L. SCHMITT, Lawrence R. THORNE, Philip HARGIS, Jr. a John E. PARMETER. Studies of the Laser-Induced Fluorescence of Explosives and Explosive Compositions. In: *Sandia National Laboratories* [online]. Sandia National Laboratories, 2006 [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2006/066697.pdf>
- [39] UNIVERSITY OF MARYLAND. *GTD Global Terrorism Database* [online]. 2009-2015 [cit. 2016-04-30]. Dostupné z: <http://www.start.umd.edu/gtd/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ANFO	Ammonium Nitrate/Fuel Oil (Dusičnan amonný/palivo).
CARS	Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy (Koherentní anti-Stokesova Ramanova spektroskopie).
CCD	Charge-Couple Device (Zařízení s vázanými náboji).
DAP	Dusičnan amonný/palivo.
DNT	Dinitrotoluen.
FAI UTB	Fakulta aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati.
HMX	Oktagen (Oktahydro1,3,5,7tetranitro-1,3,5,7-tetrazokan).
IED	Improvised Explosive Device (Nástražné výbušné zařízení).
IR	Infrared (Infračervený).
KNO ₃	Dusičnan draselný.
KrF	Krypton Fluorid.
LED	Light Emitting Diode (Světlo emitující dioda).
LIBS	Laser-induced Breakdown Spectroscopy (Spektroskopie laserem buzeného plazmatu).
LIPS	Laser-induced Plasma Spectroscopy.
LP	Long-pass (Dlouhovlnný).
MIR	Middle Infrared (Střední infračervená).
MIR-PF	Pulsed Laser Fragmentation Mid-IR Spectroscopy (Mid-IR spektroskopie pulzní laserové fragmentace).
Nd:YAG	Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet Nd ³⁺ :Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (Krystal Yttrium aluminium granátu dopovaný ionty neodymu).
NIR	Near Infrared (Blízká infračervená).
NVS	Nástražný výbušný systém.
PETN	Pentaerythritol tetranitrát.

PD-LIF	Photodissociation Followed by Laser-Induce Fluorescence.
PF-LIF	Photofragmentation Followed by Laser-Induce Fluorescence (Fotofragmentace následovaná laserem indukovanou fluorescencí).
QCL	Quantum Cascade Laser (Kvantový kaskádový laser).
R-FIBS	Remote Filament-Induced Breakdown Spectroscopy.
RDX	Hexagen (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin).
SLM	Spatial Light Modulator (Prostorový světelný modulátor).
SP	Short-pass (Krátkovlnný).
TATP	Triacetone triperoxide.
UV	Ultraviolet (Ultrafialový).

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Konstituční vzorec 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) [vlastní zdroj]</i>	12
<i>Obr. 2. Vzorec azidu olovnatého [vlastní zdroj]</i>	13
<i>Obr. 3. Tenze par vybraných výbušnin obsahujících dusík [11, upraveno]</i>	15
<i>Obr. 4. Schéma LIBS: 1 – zdroj laseru, 2 – Nd:YAG laser, 3 – fokusační optika, 4 – vzorek, 5 – sběrná optika, 6 – optický kabel, 7 – spektroskop, 8 – gateovaný iCCD detektor (kamera), 9 – PC [12].....</i>	18
<i>Obr. 5. Znázornění filamentace [17, upraveno]</i>	20
<i>Obr. 6. Prototyp přenosného LIBS zařízení (c), prototyp mobilního standoff LIBS systému pro detekci reziduí výbušnin na vzdálenost 100 m a více (d) [20]</i>	21
<i>Obr. 7. Rayleighův rozptyl a Stokesův-Ramanův rozptyl [24]</i>	23
<i>Obr. 8. Přenosný Ramanův spektrograf s vysokým rozlišením [26]</i>	24
<i>Obr. 9. Ramanova spektra dusičnanu močoviny (urea nitrate), TNT, TATP a C4 získaná ze vzdálenosti 30 m [3].....</i>	25
<i>Obr. 10. Schéma experimentálního one-arm CARS sestavení: SLM – prostorový světelný modulátor, LP – dlouhovlnný filtr, SP – krátkovlnný filtr [28].....</i>	27
<i>Obr. 11. Schéma vzniku PF-LIF signálu – Molekuly výbušnin obsahující nitroskupinu jsou odpařeny (krok 1) a poté disociují na NO fragmenty (krok 2), NO fragmenty jsou excitovány (krok 3). K detekci je použita fluorescence (krok 4) [4].....</i>	29
<i>Obr. 12. Závislost fluorescenčního signálu o vlnové délce 226 nm (pro DNT, TNT, C4, PETN a NO) na excitační vlnové délce [11]</i>	31
<i>Obr. 13. Schéma detekce výbušnin pomocí standoff MIR-PF systému [3, upraveno]</i>	32
<i>Obr. 14. Ramanův spektrometr v laboratoři FAI UTB [33].....</i>	34
<i>Obr. 15. Přenosný Ramanův spektrometr i-Raman Plus [vlastní zdroj].....</i>	35
<i>Obr. 16. Laser Quanta-Ray INDI-40-10 [vlastní zdroj]</i>	35
<i>Obr. 17. Kamera iStar DH334T (vlevo) připojená ke spektrometru Mechelle 5000 [34].....</i>	37
<i>Obr. 18. Spektrofluorimetr PCI a počítač se softwarem Vinci [vlastní zdroj]</i>	40
<i>Obr. 19. Dusičnan amonný použitý při měření [vlastní zdroj].....</i>	42
<i>Obr. 20. Kyveta z křemenného skla (vlevo), kyveta umístěná do spektrofluorimetru [vlastní zdroj]</i>	43
<i>Obr. 21. Luminiscenční mapa nafty [vlastní zdroj].....</i>	44

<i>Obr. 22. Excitační spektrum nafty [vlastní zdroj]</i>	<i>45</i>
<i>Obr. 23. Emisní spektra nafty při excitaci zářením o vlnových délkách 266 nm (růžová křivka), 310 nm (modrá křivka) a 355 nm (zelená křivka) [vlastní zdroj]</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 24. Luminiscenční mapa bionafty vyrobené z tuku [vlastní zdroj].....</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 25. Excitační spektra bionafty vyrobené z tuku. Nastavené konstantní emisní vlnové délky: 465 nm (modrá křivka) a 525 nm (růžová křivka) [vlastní zdroj]</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 26. Emisní spektra bionafty vyrobené z tuku při excitaci zářením o vlnových délkách 250 nm (modrá křivka) a 266 nm (růžová křivka) [vlastní zdroj]</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 27. Luminiscenční mapa bionafty vyrobené z oleje [vlastní zdroj].....</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 28. Excitační spektrum bionafty vyrobené z oleje [vlastní zdroj]</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 29. Emisní spektra bionafty vyrobené z oleje při excitaci zářením o vlnových délkách 266 nm (růžová křivka), 310 nm (modrá křivka) a 355 nm (zelená křivka) [vlastní zdroj].....</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 30. Luminiscenční mapa slunečnicového oleje [vlastní zdroj]</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 31. Excitační spektrum slunečnicového oleje [vlastní zdroj].....</i>	<i>51</i>
<i>Obr. 32. Emisní spektra slunečnicového oleje při excitaci zářením o vlnových délkách 266 nm (růžová křivka), 310 nm (modrá křivka) a 355 nm (zelená křivka) [vlastní zdroj].....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 33. Šum zachycený při měření bez vzorku [vlastní zdroj]</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 34. Zachycený artefakt způsobený kyvetou [vlastní zdroj].....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 35. Počet útoků spáchaných prostřednictvím výbušnin v letech 1970 až 2013 [39].....</i>	<i>56</i>

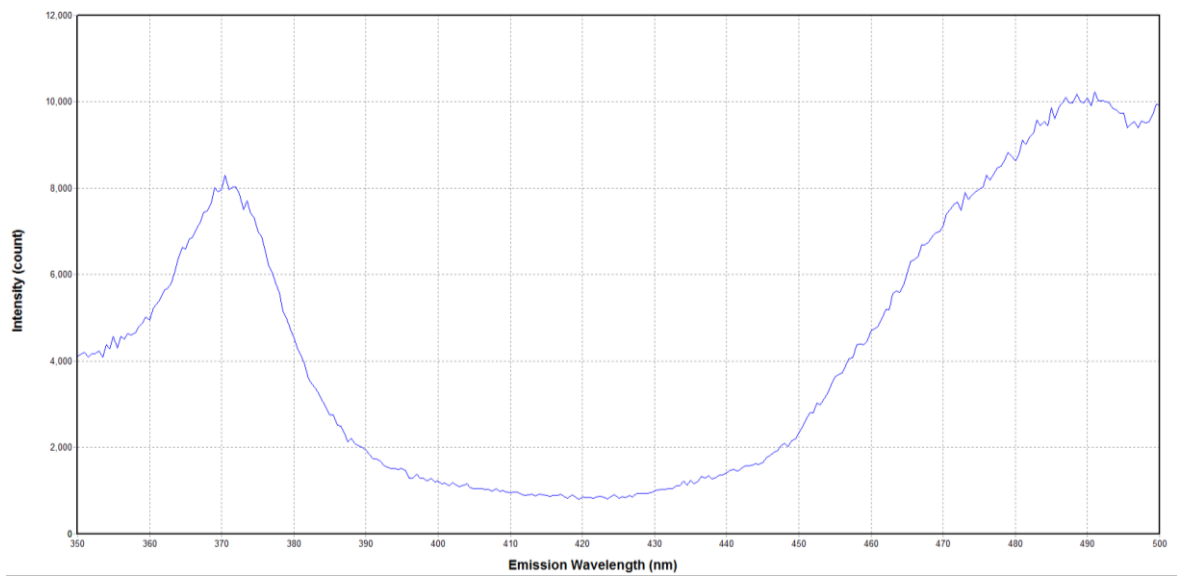
SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Příklady výbušnin na bázi dusičnanu amonného a jejich složení [8]..... 14

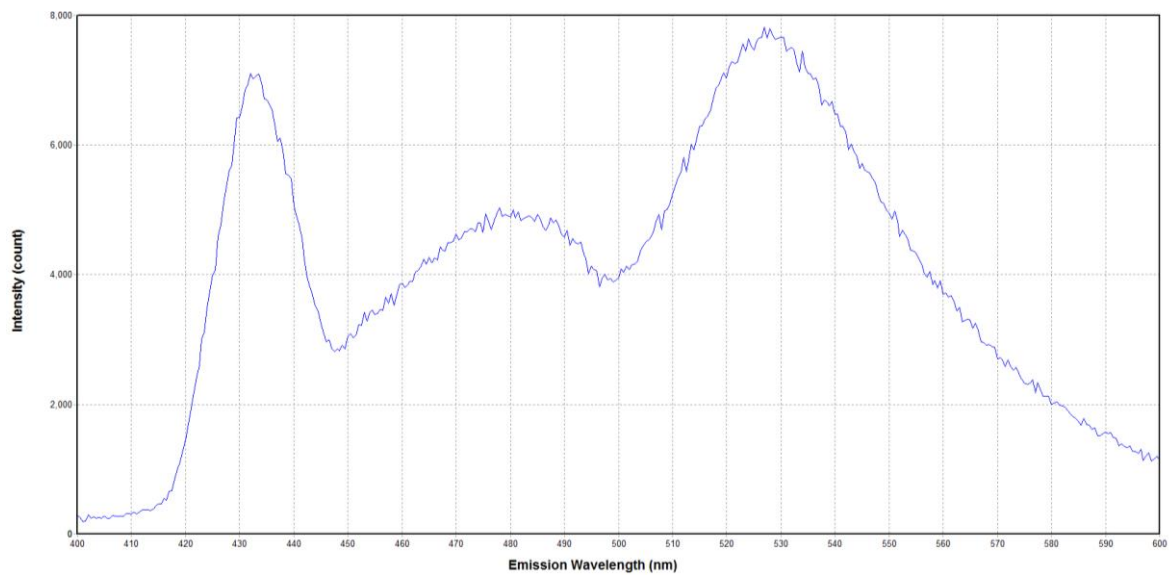
SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha P I: Emisní spektrum nafty při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm
- Příloha P II: Emisní spektrum bionafty vyrobené z tuku při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm
- Příloha P III: Emisní spektrum bionafty vyrobené z oleje při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm
- Příloha P IV: Emisní spektrum slunečnicového oleje při excitaci zářením o vlnové délce 266 nm

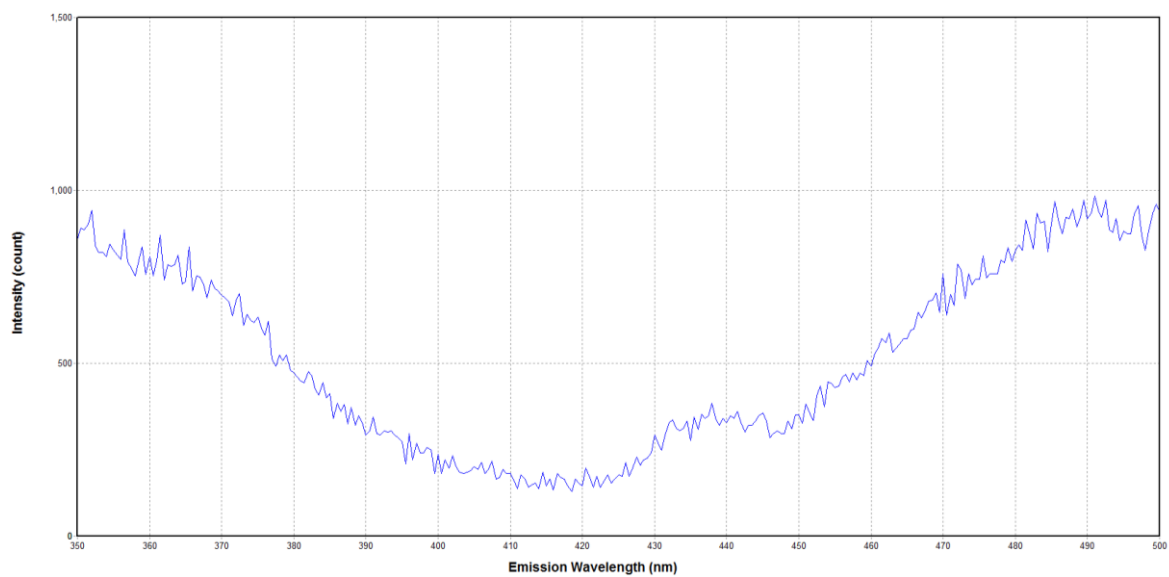
PŘÍLOHA P I: EMISNÍ SPEKTRUM NAFTY PŘI EXCITACI ZÁŘENÍM O VLNOVÉ DÉLCE 266 NM



PŘÍLOHA P II: EMISNÍ SPEKTRUM BIONAFTY VYROBENÉ Z TUKU PŘI EXCITACI ZÁŘENÍM O VLNOVÉ DÉLCE 266 NM



PŘÍLOHA P III: EMISNÍ SPEKTRUM BIONAFTY VYROBENÉ Z OLEJE PŘI EXCITACI ZÁŘENÍM O VLNOVÉ DÉLCE 266 NM



PŘÍLOHA P IV: EMISNÍ SPEKTRUM SLUNEČNICOVÉHO OLEJE PŘI EXCITACI ZÁŘENÍM O VLNOVÉ DÉLCE 266 NM

