

AMBIS vysoká škola, a.s.
Bezpečnostní management v regionech

Ramanova spektroskopie pro detekci kontrabandu

Bakalářská práce

Autor: **Michal Svárovský**
Bezpečnostní management v regionech

Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Tureček Ph.D.**

Praha

2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a v seznamu uvedl veškerou použitou literaturu.

Svým podpisem stvrzuji, že jsem seznámen se skutečností, že práce bude zpřístupněna třetím osobám prostřednictvím informačního systému AMBIS vysoké školy, a.s.

V Kolomutech, dne 24.4.2021

Michal Svárovský

Poděkování:

Rád bych vyjádřil poděkování **doc. RNDr. Jaroslavu Turečkovi, Ph.D.** za odborné vedení práce.

Velký dík patří rovněž i **kpt. Ing. Petru Březinovi** z OKTE ve Frýdku Místku za zodpovězení otázek týkající se fungování Ramanovy spektrometrie v praxi. Jeho čas a ochota přispěly k mé představě o finální obsahové podobě práce. Poděkování patří také **mjr. Ing. Miroslavu Procházkovi** z Krajského ředitelství policie Středočeského kraje, který zprostředkoval komunikaci s OKTE ve Frýdku Místku.

OFICIÁLNÍ ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

 **Ambis. Vysoká škola.**

Zadání bakalářské práce

Téma:

Ramanova spektroskopie pro detekci kontrabandu

Student (jméno a příjmení):

Michal Svárovský

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Jaroslav Tureček, Ph.D.

Cíl práce:

Cílem této bakalářské práce je kritické zhodnocení možností aplikačního potenciálu Ramanovy spektrometrie pro detekci nejčastějšího kontrabandu a nebezpečných látek, se kterými jsou integrovaný záchranný systém (IZS) a celní služba státu v praxi konfrontovány.

Zásady pro vypracování práce:

Literární rešerše bude analýzou zdrojů a obsahovou analýzou zaměřena na princip fungování a práce s Ramanovým spektrometrem, porovnání výhod a doprovázející limitace této spektrometrické techniky s případnými konkurenčními technikami, které přicházejí v úvahu pro detekci a identifikaci látek považovaných za kontraband IZS a celní správou. Nejběžnější látky, jež jsou za kontraband považovány budou v práci charakterizovány včetně relevantních důvodů nutnosti jejich identifikace. Aplikační potenciál a jeho možnosti budou sledovány na základě shromáždění a přehledného porovnání relevantních dostupných vědeckých dat.

Experimentální data získaná z aktuálních odborných vědeckých článků budou přehledně zpracována ve formě chromatografických záznamů dostupných z literatury pro konkrétní popsané látky řazené mezi kontraband. Data budou zpracována ve formě vizuálních obrázků (chromatografických záznamů), grafů a kriticky zhodnocena napříč publikovanými vědeckými pracemi, které se zaměřují na problematiku Ramanovy spektrometrie a analyzovaného subjektu.

Základní literatura:

Základní prameny a odborná literatura bude vycházet z článků ve vědeckých a odborných periodikách, monografiích a elektronických knih. Mezi vhodné databáze zpřístupňující primární vědecké literární zdroje z oblasti této problematiky jsou např. Scifinder, Web of Science či Scopus. Příklady předpokládané použité literatury v této práci:

Chalmers, J. M.; Howell, G.; Edwards, M. D. H. J. C. L., *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. 2012, 106, 988-990.

Hargreaves, M. D.; Page, K.; Munshi, T.; Tomsett, R.; Lynch, G.; Edwards, H. G. M., *Analysis of seized drugs using portable Raman spectroscopy in an airport environment-a proof of principle study*. *Journal of Raman Spectroscopy* 2008, 39 (7), 873-880.

Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody I*, Praha 2004

Kudelski, A., *Analytical applications of Raman spectroscopy*. *Talanta* 2008, 76 (1), 1-8.

Zákon o Celní správě České republiky. <https://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=17&r=2012>, Zákon č. 17/2012 Sb.

Evropské monitorovací centrum pro drogy a drogovou závislost (2017), *Evropská zpráva o drogách 2017: Trendy a vývoj*, Úřad pro publikace Evropské unie, Lucemburk

Janík, Alojz a Dušek, Karel.; *Drogy a společnost*. Praha: Avicenum - Život a zdraví, 1990. ISBN 80-201-0087-3.

Tureček, J.; et al. *Policejní pyrotechnika*, 1.st ed.; Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk: Plzeň, 2014.

Podpis studenta

Podpis vedoucího práce

ANOTACE

Ramanova spektrometrie je technikou velmi vhodnou pro primární screening vzorků, u kterých je podezření, že by se mohlo jednat o kontraband. Širšího zájmu se technice dostalo s methanolovou aférou v roce 2012. Tato technika dokáže zcela unikátně detekovat a kvantifikovat množství obsaženého methanolu a ethanolu přes obal láhve bez nutnosti jejího otevření, a to v řádech sekund. V terénní praxi v rámci IZS je technika často využívána k primární identifikaci omamných a psychotropních látek zajištěných na místech činu nebo při domovních prohlídkách. Výzvou posledních let je snaha o spolehlivou identifikaci tzv. nových syntetických drog. Ramanova spektrometrie je také určena pro identifikaci potenciálně výbušných látek nebo jejich prekurzorů. Pro účely identifikace co možná nejširšího spektra výbušnin je vhodné doplnit techniku Ramanovy spektrometrie i o měření doplňkovou technikou infračervené spektrometrie. Nejvýznamnější limitací Ramanovy spektrometrie obecně je vcelku častý výskyt fluorescence u měřených vzorků, která znesnadňuje získání spekter u měřených vzorků. Pro rutinní využití je vyjma fluorescence u Ramanovy spektrometrie limitující i množství látek obsažených v knihovně spekter daného používaného přístroje, přičemž spektrální databáze nejsou u různých typů těchto spektrometrů přenositelné. Množství spekter přítomných v databázi koreluje s rozsahem látek, které je možno daným spektrometrem identifikovat.

Klíčová slova: Ramanova spektrometrie, přenosná terénní Ramanova spektrometrie, kontraband, omamné a psychotropní látky, výbušniny, alkoholické nápoje, fluorescence.

Raman spectrometry is a very suitable technique for the primary screening of samples suspected of being contraband. The technique gained wider interest with the methanol affair in 2012. This technique can uniquely detect and quantify the amount of methanol and ethanol contained through the packing of bottle without opening it, in seconds. In field practice within the IZS, the technique is often used for the primary identification of narcotic drugs and psychotropic substances seized at crime scenes or during house searches. The challenge of recent years is the effort to reliably identify the so-called new synthetic drugs. Raman spectrometry is also designed to identify potentially explosive substances or their precursors. To identifying the widest possible range of explosives, it is appropriate to supplement the Raman spectrometry with measurement by an additional technique of infrared spectrometry. The most significant limitation of Raman spectrometry in general is the relatively frequent occurrence of fluorescence in the measured samples, which makes it difficult to obtain spectra in the measured samples. For routine use, except for fluorescence in Raman spectrometry, the number of substances contained in the library of spectra of the instrument used is also limiting, while the spectral databases are not transferable for different types of these spectrometers. The number of spectra present in the database correlates with the range of substances that can be identified by the spectrometer.

Key words: Raman spectrometry, portable Raman spectroscopy, contraband, narcotics and psychotropic substances, explosives, alcoholic beverages, fluorescence.

OBSAH

OFICIÁLNÍ ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	4
ANOTACE	6
ÚVOD.....	1
1. RAMANOVA SPEKTROMETRIE.....	3
1.1. Princip metody.....	3
1.1.1. Pružný a nepružný rozptyl	5
1.2. Ramanovo spektrum	7
1.3. Aplikační potenciál Ramanovy spektrometrie	9
1.4. Ramanova spektrometrie v terénu	10
1.4.1. Aplikační potenciál terénní Ramanovy spektrometrie.....	14
1.4.2. Integrované knihovny spekter.....	15
1.4.3. Využití Ramanových spektrometrů jednotkami IZS a celní správy	16
1.5. Typy Ramanových spektrometrů.....	19
1.5.1. Disperzní mnohakanálové Ramanovy spektrometry	19
1.5.2. Nedisperzní Ramanovy spectrometry s Fourierovou transformací	20
1.6. Fluorescence	20
1.7. Konkurenční techniky.....	22
1.7.1. Iontová mobilita	22
1.7.2. Infračervená spektrometrie	23
2. DETEKCE KONTRABANDU RAMANOVOU SPEKTROMETRIÍ.....	26
2.1. Omamné a psychotropní látky jako kontraband	26
2.1.1. Fenomén nových drog	27
2.1.2. Detekce syntetických kanabinoidních látek.....	29
2.1.3. Cesta kokainu do zemí Evropské unie	31
2.1.4. Kokain jako kontraband.....	32
2.1.5. Lihoviny jako kontraband.....	38
2.1.6. Kvantitativní stanovení methanolu v alkoholických nápojích.....	38
2.1.7. Fluorescence projevující se u červeného vína	43
2.2. Detekce a identifikace výbušnin a výbušných směsí.....	44

2.2.1. Identifikace výbušnin a výbušných směsí na textiliích	46
2.3. Identifikace výbušných látek přenosným Ramanem	51
2.3.1. Identifikace a určení padělků léčiv	53
3. ROZHOVOR S PŘÍSLUŠNÍKEM PČR.....	57
ZÁVĚR.....	60
LITERATURA	0
SEZNAM ZKRATEK	4
SEZNAM TABULEK	5
SEZNAM OBRÁZKŮ	5

ÚVOD

Kontraband pocházející původně z francouzského slova *contrabande* lze přeložit jednoduše jako pašování či staročesky jako podloudnictví. Všechna tato slovní označení jsou synonymy pro ilegální přepravu zboží. (Otto, 1902)

Rozpětí definice kontrabandu tak může být velice široké a může se lišit i významově v rámci jednotlivých států a různých odvětví práva. Z obecného hlediska všech států se jedná o nezákonnou přepravu ilegálního zboží přes celní hranici nebo přepravu zboží u kterého nebyla zaplacená celní daň, z válečného hlediska je význam ještě specifičtější použít pro dovoz zboží do nepřátelského státu, jež je válčící stranou zakázán (následně pak podléhá kořistnímu právu). (Ditrichová, 2017)

Za kontraband zejména ve vztahu k České republice a pro účely této práce budou považovány např. nelegálně přepravované a držené zbraně, pyrotechnika, chemické látky, které mohou být prekurzory výroby výbušnin. Dalším typickým a velmi rozšířeným kontrabandem jsou obecně návykové látky – kokain, pervitin, LSD, marihuana a produkty z ní vyrobené či další drogy. Za kontraband se považuje i nezdaněný tabák a alkohol nebo minerálních oleje (červená nafta) a pohonné hmoty obecně.

Dále specifickým typem kontrabandu mohou být nejrůznější polotovary ve formě léčivých přípravků pro výrobu drog (efedrin v lécích proti kašli jako polotovar pro výrobu metamfetaminu čili pervitinu) nebo padělků léků (potratové pilulky, Viagra). Často nenápadné či podceňované doplňky stravy vydávající se za přírodní posilovače zdraví mohou v reálných případech obsahovat zakázanou účinnou látku vázanou výhradně na lékařský předpis. Tím představují nebezpečnou alternativu k lékům na předpis (např. oblíbený sildenafil v tabletách padělků viagry).

Cílem této bakalářské práce bude kritické zhodnocení možností aplikačního potenciálu Ramanovy spektrometrie pro detekci nejčastějšího kontrabandu a nebezpečných látek, se kterými jsou integrovaný záchranný systém (IZS) a celní služba státu v praxi konfrontovány a u nichž je obtížné určit jejich identitu, jelikož podobnost či vůně těchto látek je s jinými zcela legálními látkami zaměnitelná a bez chemické analýzy, tak nelze tuto látku prakticky identifikovat.

Existuje mnoho laboratorních instrumentačních technik pro analýzu a následnou identifikaci chemických látek, avšak Ramanova spektrometrie je význačná především tím, že je to nedestruktivní analytická metoda. Dokonce je to metoda, která umožňuje analýzu vzorku přes průhledný obalový materiál, čímž je eliminováno znehodnocení vzorku a ohrožení zdraví při manipulaci vzorku obsluhou.

Ramanova spektrometrie slouží v první řadě odborným vědeckým pracovníkům, ale v druhé řadě našla významné uplatnění v terénu mimo odborná specializovaná laboratorní pracoviště.

V souvislosti s terénní screeningovou analýzou nalezeného kontrabandu Ramanovu spektrometrii využívá např. celní správa, specializované útvary policejních pyrotechniků nebo speciální hasičské jednotky pro něž je klíčová rychlá kvalitativní analýza určení identity držené látky (určení identity neznámé látky). Kvantitativní analýza, tedy určení, jaké množství nebo koncentrace je v nalezeném vzorku přítomno, bývá druhotná a nejčastěji se realizuje až po zabavení zboží a analyzuje se následně v laboratořích, nikoli okamžitě na místě v terénu screeningovou přenosnou technikou (výjimkou může být určení % obsahu alkoholu v nalezeném zboží, většina Ramanových spektrometrů je kalibrována na určení alkoholu ve vzorku).

Jednu z prvních významných rolí sehrála přenosná Ramanova spektrometrie společně s pracovníky celní správy a policie (pracovníci bez specializace v analytické chemii) v roce 2012 při tzv. metanolové aféře. Ramanův spektrometr dokáže bez porušení obalu lahve určit přítomnost methanolu včetně jeho množství ve vzorku do desítek sekund, což vzhledem k počtu tehdy kontrolovaných vzorků bylo naprosto klíčové.

S rozvojem tzv. spektrálních knihoven integrovaných do přístroje, se tyto detektory staly jednou z významných pomůcek používanou celními úřady a policií na hranicích, v přístavech, na důležitých dopravních křižovatkách a při kontrolách poštovních zásilek v boji proti nelegálnímu obchodu a organizované trestné činnosti.

1. RAMANOVA SPEKTROMETRIE

Literární rešerše bude analýzou zdrojů a obsahovou analýzou zaměřena na princip fungování a práce s Ramanovým spektrometrem (RS), porovnání výhod a doprovázející limitace této spektrometrické techniky s případnými konkurenčními technikami, které přicházejí v úvahu pro detekci a identifikaci látek považovaných za kontraband.

1.1. Princip metody

Všechny spektroskopické či spektrometrické metody jsou při analýzách založeny na interakci elektromagnetického záření s testovaným vzorkem, celé spektrum elektromagnetického záření je zobrazeno na **Obr. 1**. Paprsek elektromagnetického monochromatického záření je v současné době u moderních spektrometrů standardně generován laserem. (Larkin, 2011) Interakcí vzorku s rozptýleným monochromatickým paprskem je možno určit identitu látky na základě získaných molekulových vibračních spekter, aniž by došlo k destrukci vzorku. Je velice důležité, že touto metodou není vzorek znehodnocen a může být použit k dalším opakovaným měřením či dalším následným destrukčním doplňujícím analýzám (např. destruktivními chromatografickými metodami). (Chalmers, 2012)

Elektromagnetické záření, vlnění	Vlnová délka λ	Pozn.
Radiové vlny Dlouhé (DV) Střední (SV) Krátké (KV) Velmi krátké (VKV) Ultra krátké (UKV)	2 000 m – 1 000 m 600 m – 150 m 50 m – 15 m 15 m – 1 m 1 m – 0,1 m	Neionizující záření
Mikrovlny	0,1 m – 0,3 mm	
Infračervené záření	0,3mm – 750 nm	
Světlo červené oranžové žluté zelené modré fialové	760 nm – 390 nm	
Ultrafialové záření	390 nm – 10 nm	Ionizující záření
Rentgenové záření	10 nm – 1 pm	
Záření gama	< 300 pm	

Obr. 1: Spektrum elektromagnetického záření (Novák, 2015)

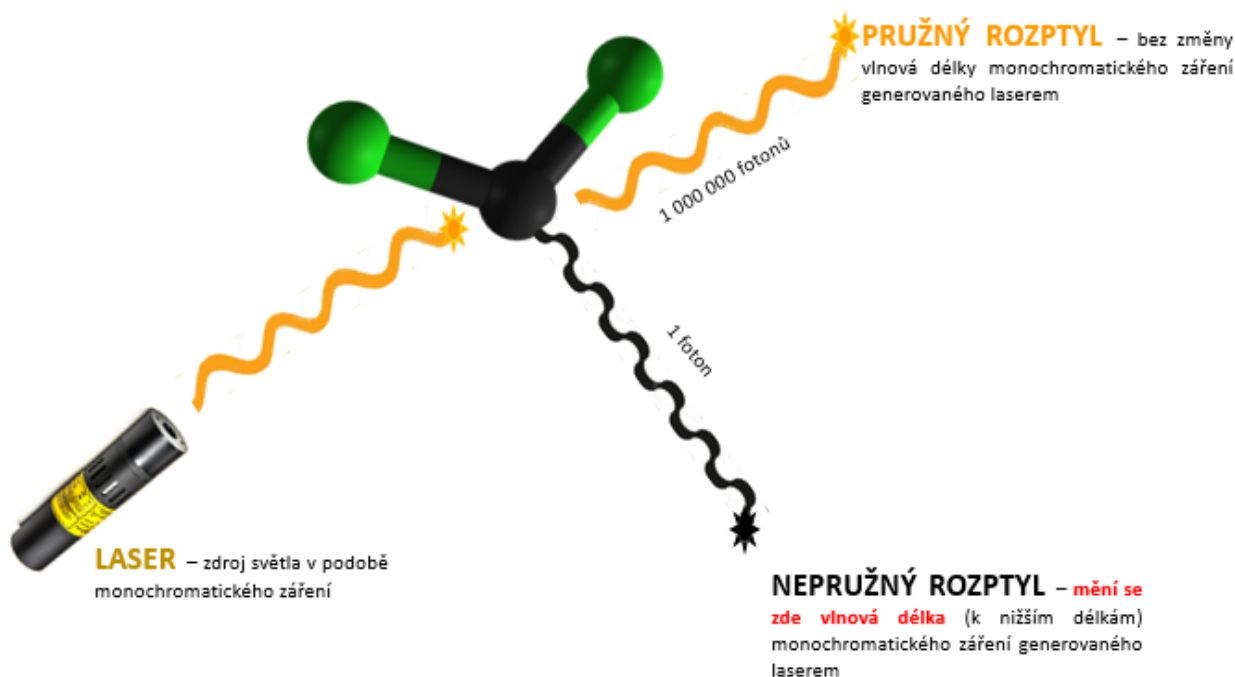
Ramanova vibrační spektroskopie je přibližně od 50. let minulého století upozaďována vlivem rozšíření velice dokonalých infračervených spektrometrů (IČ) a poněkud dlouhou dobu zaostávala za touto infračervenou spektrometrií. Změna nastala až s nástupem laserů, které se využívají k excitaci zkoumané sloučeniny. Od implementace laserů do konstrukce Ramanových spektrometrů význam této metody opět roste a je tak plně doplňkovou a v některých případech i konkurenční technikou k infračervené spektroskopii. (Čapoun, 2007)

Když viditelné záření s jistou energií dopadne na molekuly vzorku, energie záření se může transmittovat, absorbovat nebo rozptylovat. Ramanův typ vibrační spektrometrie využívá tzv. **Ramanova jevu** – což je **neelastický (nepružný) optický rozptyl**, který byl roku 1928 experimentálně objeven a popsán indickým fyzikem Chandrasekhara Venkata Ramanem (na **Obr. 2**). Objev a jeho významné dopady, tak vedly o pouhé dva roky později k udělení Nobelovy ceny za chemii. (Záruba, 2016)



Obr. 2: Portrét Chandrasekhara Venkata Ramana

Při Ramanově jevu má malá část rozptýleného záření jinou frekvenci než záření, které na molekulu dopadalo, předtím, nežli došlo k rozptylu, viz **Obr. 3**. Ramanův spektrometr měří rozptýlené záření, které vzniká interakcí monochromatického záření z viditelné oblasti s molekulami vzorku za současné změny jejich vibračních a rotačních stavů. Pásky těchto vibračně rotačních přechodů se je možno zobrazovat graficky v podobě posunů vyjádřených v recipročných centimetrech (cm^{-1}). (Záruba, 2016)



Obr. 3: Vznik nepružného rozptylu měřeného při Ramanově spektroskopii

1.1.1. Pružný a nepružný rozptyl

Rayleighův rozptyl (pružný)

Při ozáření vzorku s příslušnou látkou odevzdají dopadající fotony část své energie molekulám. Molekula po příjmu energie fotonů přechází ze základního energetického vibračního stavu $v=0$ do vyššího vibračního stavu. Vyšší vibrační stav, ve kterém se molekula nachází je však nestabilní, dojde tak k rozptýlení fotonů a molekula se následně vrací do původního energeticko-vibračního stavu $v=0$. Rozptýlené fotony mají stejnou frekvenci jako excitované fotony a zapříčiní tak tzv. Rayleighův rozptyl; zobrazeno na **Obr. 4A**. (Záruba, 2016)

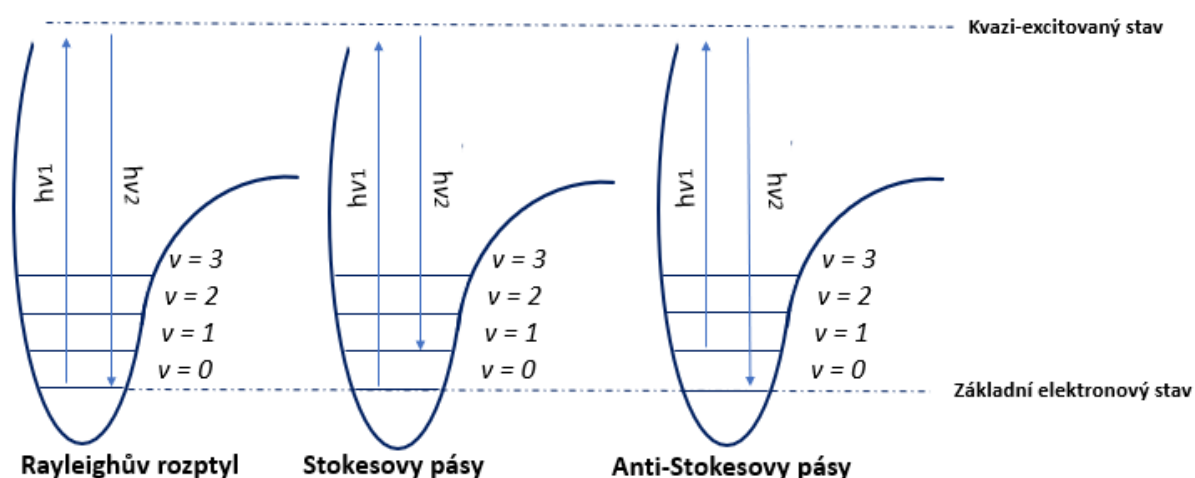
Ramanův rozptyl (nepružný)

Ramanův nepružný rozptyl představují dvě podoby: Stokesovy a anti-Stokesovy pásy (linie).

V první podobě se molekula nevrátí z energeticky vyššího vibračního stavu do stavu základního ($v=0$). V tento okamžik rozdíl mezi frekvencí excitovaného záření a frekvencí emitovaného záření odpovídá vibrační frekvenci. Ramanovy pásy při vyšších vlnových délkách nebo nižších vlnočtech, než mají excitované záření se nazývají Stokesovy pásy (viz **Obr. 4 B**).

Při druhém procesu fotony odevzdají část svojí energie molekulám nacházející se na vibrační hladině $v=1$ a ty se vrací zpět do základního stavu $v=0$. Tímto procesem se zvýší frekvence rozptýleného záření tzv. anti-Stokesovo záření zobrazené na (Obr. 4 C). Druhý typ Ramanova rozptylu je velmi vzácný a současně s tím i méně intenzivní nežli ten první, protože jen malý počet molekul se nachází ve vyšších vibrační hladinách při laboratorních teplotách.

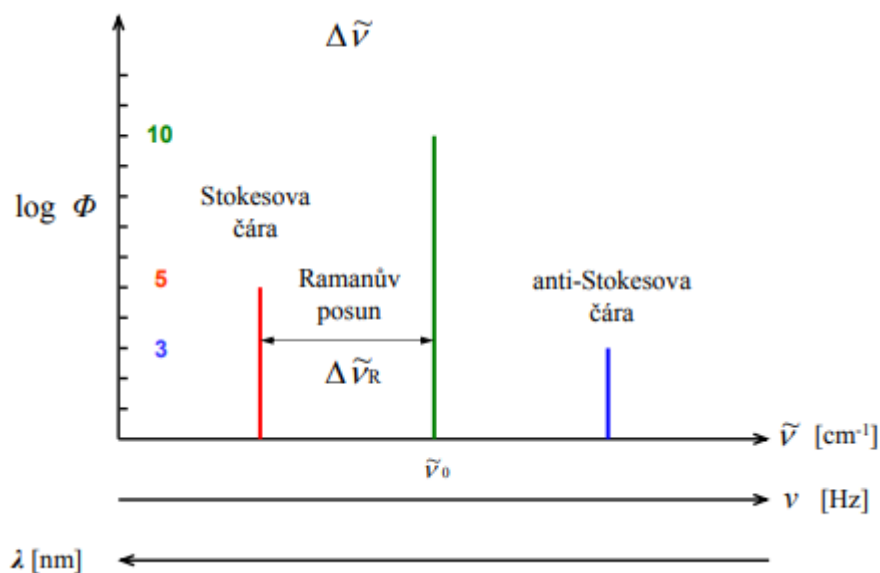
Posuny frekvencí u Stokesových a Anti-Stokesových fotonů od frekvence použitého laserového zdroje (viz. **Obr. 5**) pak nesou analytickou informaci o rozdílech jednotlivých kvantových hladin (nejčastěji vibračních). (Záruba, 2016)



Obr. 4: Závislost potencionální energie a změny mezijaderné vzdálenosti při vzniku Ramanova rozptylu (upravená vlastní grafika)

Rozptýlené fotony vlivem interakce s molekulou nesou informaci o energetickém spektru rozptylového centra a tím o prostorové orientaci konkrétní chemické vazby (funkční skupiny) v molekule. Ramanova spektroskopie poskytuje informaci o vibračních přechodech v molekulách, které jsou schopny měnit svou polarizovatelnost. Molekuly, které tuto schopnost nemají nelze v Ramanově spektru pozorovat, pro tyto látky je vhodná doplňková a konkurenční technika infračervené spektroskopie fungující na velice podobném principu, avšak schopnou zaznamenat jiný chemicko-fyzikální jev – změnu dipólového momentu. (Chalmers, 2012)

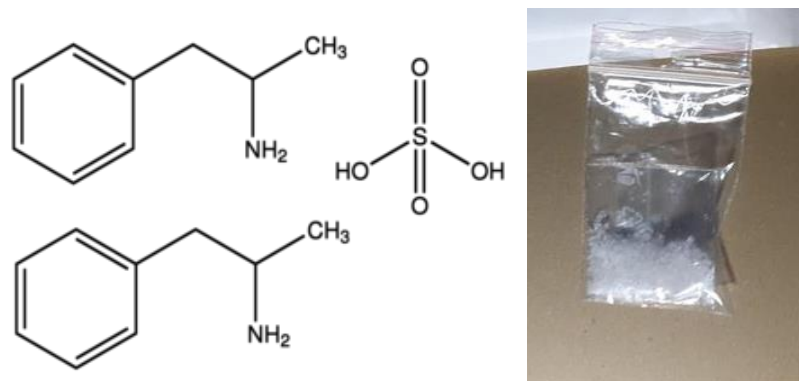
1.2. Ramanovo spektrum



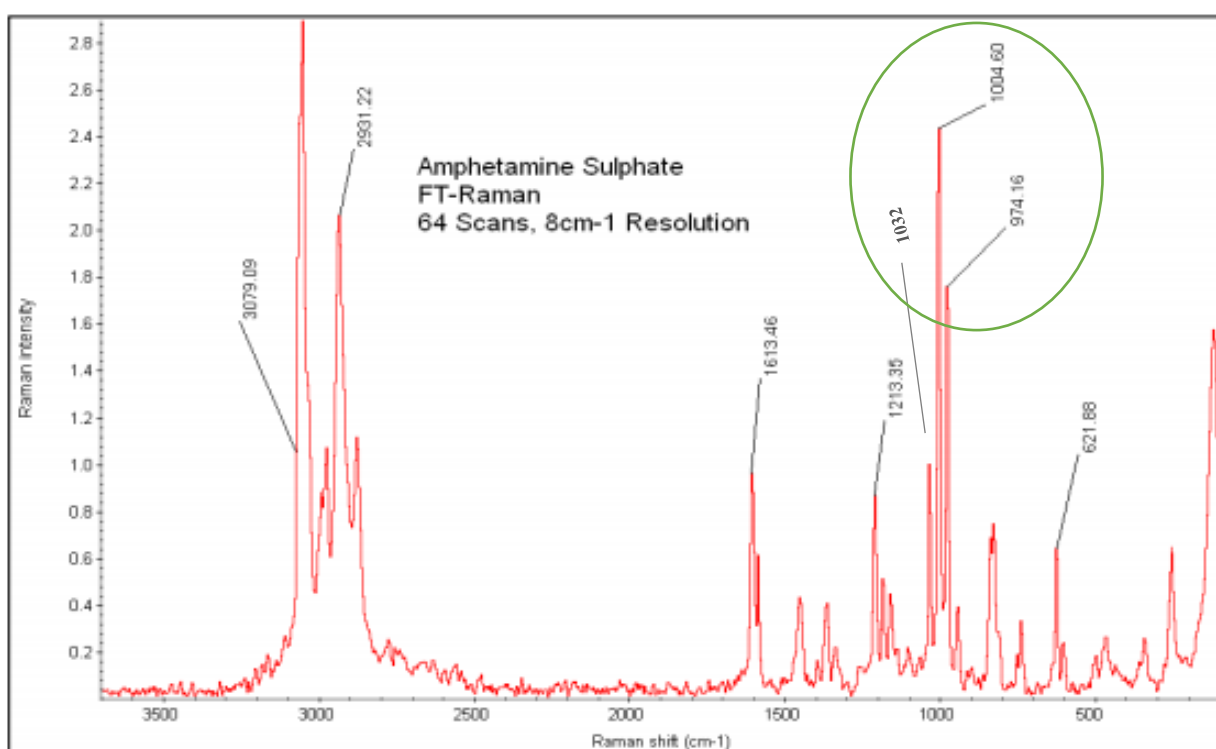
Obr. 5: Spektrum rozptýleného záření a Ramanův posun (Koplík, 2014)

Získané ramanovu spektrum zobrazuje rozdíl v hodnotách vlnočtů primárního a rozptýleného záření, jednotkou je tak reciproký centimetr [cm^{-1}] a na osu y je vynášena intenzita záření jednotlivých rozdílů vlnočtů. Získané spektrum každé měřené látky je jakýmsi „otiskem prstu“, ze kterého je možná identifikace, v některých případech i kvantifikace vzorku. (Zhu, 2014)

Na **Obr. 7** je zobrazeno Ramanovo spektrum stimulační látky amfetaminu (rekreační droga přezdívána speed viz **Obr. 6 B**) ve formě amfetamin-hydrochlorid s vypsányými hodnotami charakteristických posunů. Jedná se o velmi charakteristický specifický shluk posunů s vlnočty okolo 974 cm^{-1} ; 1004 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} pro amfetamin (viz vyznačená zelená oblast na **Obr. 7**), které odpovídají struktuře molekuly amfetaminu, viz **Obr. 6 A**. (Berg, 2011)



Obr. 6: (A) Chemická struktura amfetamin sulfátu; (B) Reálně vypadající forma (Matějková, 2020)



Obr. 7: Ramanovo spektrum amfetaminu; v zeleném zvýraznění jsou charakteristické posuny látky (SWGDRUG, 2005)

Každou látku lze za určitých předpokladů určit podle jejich charakteristických posunů v určitých oblastech spektra. (Chalmers, 2012) Tento přístup je však převážně určen pro specializované (až výzkumné laboratoře) laboratoře a odborné pracovníky zabývající se spektrometrickými metodami.

1.3. Aplikační potenciál Ramanovy spektrometrie

Aplikační potenciál Ramanovy spektrometrie je v oblasti organických i anorganických látek, ať již v krystalické, práškové, kapalně či gelové podobě. Podmínkou je kovalentní nebo polárně kovalentní chemické spojení vazby (spojení vazeb v molekulách nesmí být iontové). Ramanova spektrometrie naopak není schopna identifikovat tyto látky: (Čapoun, 2007)

- dvouatomové molekuly s iontovými vazbami jakými je např. chlorid sodný
- kovy a většinu nekovových prvků
- vodu
- bílkoviny
- vysoce fluoreskující sloučeniny
- plyny

Ramanova spektrometrie nevyžaduje prakticky žádnou přípravu, což eliminuje spotřebu laboratorního materiálu, jakými jsou například jednorázové testovací sady nebo drahá organická rozpouštědla. Zátěž v souvislosti k životnímu prostředí je tak minimální.

Ramanova spektrometrie je analytickou nedestruktivní technikou, tyto nedestruktivní screeningové techniky bývají v terénu často první volbou při identifikaci neznámých či podezřelých vzorků. Po tomto prvotním screeningu, kdy nedochází k poškození, znehodnocení ani úbytku analyzovaného vzorku se může vzorek podstoupit dalšímu zkoumání, třeba některým referenčním laboratorním technikám např. kapalinové či plynové chromatografie (destruktivní techniky). (Koplík, 2014)

Technika je poměrně necitlivá k okolnímu prostředí, což je její hlavní předností v porovnání s konkurenčními spektrometrickými technikami. Měřenou látku příliš neovlivňuje okolí (např. vodné prostředí – látka rozpuštěná ve vodě), které látku obklopuje. Je možné například měřit vodné roztoky či látky rozpuštěné ve vodě, aniž by voda sama rušila spektrum (voda neposkytuje spektrum v RS), což není samozřejmé, jiné techniky např. již zmíněná IČ spektrometrie má s měřením vodných roztoků značné problémy. (Koplík, 2014)

Ramanova spektrometrie umožňuje měření vzorku přes obaly – především skleněné či plastové, je tak minimalizováno riziko úniku látky do prostředí, kontaminace vzorku pracovníkem či ohrožení života zasahujícího člověka, který se chystá danou látku identifikovat. Nedochází ke znehodnocení analyzovaných vzorků, např. drahých alkoholických destilátů nebo archivních vín. (Záruba, 2016) (Koplík, 2014)

1.4. Ramanova spektrometrie v terénu

Užívání metody Ramanova spektrometrie bylo rozšířeno i mimo specializované spektrometrické laboratoře. Pro rychlý screening látek je využívána např. v Europolu, United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), Drug Enforcement Administration (DEA) nevyjímaje národní policejní a celní složky mnoha zemí světa. Přístroje jsou tak zcela validní a svůj kredit si vydobyla ještě před příchodem do České republiky (ČR) ke složkám integrovaného záchranného systému (IZS) a celní správy. (Čapoun, 2007)

Ruční přenosné Ramanovy přístroje rozevřely potenciál této metody pro široké využití mimo odborná spektrometrická pracoviště. Přenosný Ramanův spektrometr je průlomovým přístrojem především pro užití při práci již zmíněného IZS a celní správy, s nimiž operují jednotky často bez speciálního odborného vzdělání v instrumentačních metodách analytické chemie.

Pro terénní analýzy neznámých vzorků, konkrétněji pro účely zaměřené na integrovaný záchranný systém nebo celní službu (**Obr. 8**), však bylo zapotřebí upravit tuto techniku Ramanovy spektrometrie do podoby ve které ji mohou rutinně používat všechny složky státních útvarů, které byly v předešlém odstavci zmíněny.

Většina Přenosných terénní spektrometrů je vybavena excitačním laserem o jedné vlnové délce 785 nm, tato vlnová délka je volena jako kompromis mezi intenzitou poskytovaných spektrálních pásů a možným vlivem fluorescence. Hmotnost přístrojů se pohybuje maximálně v nízkých jednotkách kg. (Markert, 2009)

Laserovým paprskem je ozářen neznámý vzorek a v řádu sekund je získáno naměřené spektrum, které je poté porovnáváno se spektry stovek až desetitisíců látek (záleží na typu spektrometru), které jsou uloženy v knihovně přenosného Ramanova spektrometru. (Markert, 2009)



Obr. 8: Ilustrace terénního způsobu analýzy neznámého vzorku na místě činu
(Thermo Fischer Scientific)

V případě, že se naměřené spektrum neznámé látky s dostatečnou spolehlivostí shoduje se spektrem látky přítomné v databázi knihovny, lze neznámou látku považovat za identifikovanou či zčásti identifikovanou a následně je možné činit další kroky, které ze zjištěné informace plynou.

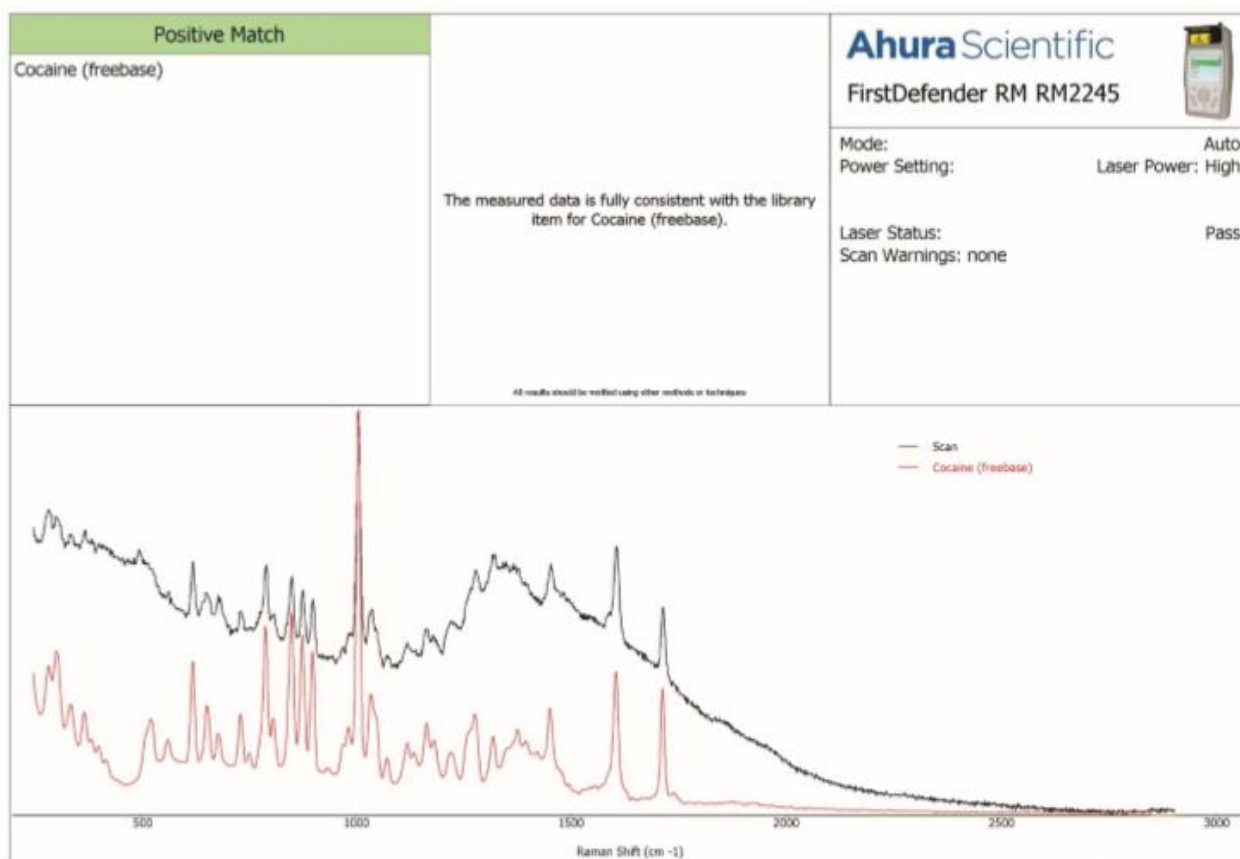
Spektrometr umožňuje vytištění protokolu z měření, porovnání spektra změřeného obsluhou se spektrem referenčním (spektrum z integrované spektrální databáze). Dále poskytuje základní informace o identifikované látce. Přístroj nabízí pro každou látku takové informace, jako jsou struktura látky s jejími systematickými a triviálními názvy jako CAS kód, vzorec, fyzikální a chemické vlastnosti, reaktivita (vzduchem, vodou) hořlavost, zdravotní riziko, hlavní protichemická opatření, způsoby hašení, zásady první pomoci při zasažení látkou. (Čapoun, 2007)

Na **Obr. 10** je ilustrován protokol s naleznou pozitivní shodou měřeného neznámého vzorku, jež vygeneruje přístroj dokládající shodu naměřeného spektra neznámé látky (černé spektrum), kdy po prohledání knihovny spekter je neznámé černé spektrum látky přiřazeno ke spektru kokainu přítomné v databázi knihovny přístroje (červené srovnávací spektrum). Při samotném vizuálním zhlédnutí je patrné, že hlavní píky (vrcholy křivek) si do velké míry odpovídají (míra shody může být doprovázena konkrétními procenty). Na **Obr. 9** je zobrazen

jeden z nejužívanějších terénních Ramanových spektrometrů, který má současně jednu z nejrozsáhlejších knihoven spekter na trhu.



Obr. 9: First Defender Ramanod Thermo Scientific



Obr. 10: (černé spektrum) sken/měření neznámé látky přístrojem; (červené spektrum) – pochází z knihovny/databázi nahraných látek přítomných v přístroji (Markert, 2009)

Na trhu se nabízejí vysoce specializované Ramanovy spektrometry např. TruNarc™ Handheld Narcotics Analyzer na **Obr. 11** určený především na určování identity drog včetně jejich prekurzorů, a to přes obalový materiál nebo analýzou na povrchu svého papíru. Knihovna tohoto konkrétního spektrometru obsahuje 498 látek řazených mezi návykové, přičemž výrobce zaručuje aktualizaci knihovny o nové látky. Tento přenosný Ramanův spektrometr nevyžaduje kalibraci (jeho užití se předpokládá pouze pro kvalitativní analýzu). (Thermo Scientific™)



Obr. 11: Ramanův spektrometr na detekci drog – TruNarc Handheld Narcotics Analyzer (Thermo Scientific™)

Tento přístroj umožňuje rychlou identifikaci při zásazích s výskytem potenciálně nebezpečných nebo podezřelých ilegálních látek, které však musí být pro identifikaci obsaženy v integrované knihovně přístroje. Není-li látka v knihovně přístroje obsažena, nelze látku pomocí tohoto typu přenosného Ramanova spektrometru identifikovat, což představuje jednu z hlavních a zásadních limitací všech terénní spektrometrů. (Thermo Scientific™)

Spektrální databáze obsahují minimálně stovky látek – příkladem tak může být výše zmíněný TruNarc Handheld Narcotics Analyzer, který je vysoce specializovaný na analýzu návykových látek a jejich prekurzorů. (Thermo Scientific™) Látek obsažených ve spektrální knihovně přístrojů se může pohybovat v řádech desítek tisíc a výrobce přístroje velice často umožňuje aktualizaci a rozšiřování knihoven. Bezpečně identifikované a ověřené látky lze pro potřeby uživatelů do knihovny spekter přístroje přidat, tuto možnost nabízí v České republice

Institut požární ochrany a integrovaného záchranného systému a ochrany obyvatelstva v Lázních Bohdaneč. (Čapoun, 2007)

1.4.1. Aplikační potenciál terénní Ramanovy spektrometrie

Přístrojem lze úspěšně měřit v řádu sekund až minut: (Čapoun, 2007)

- Neznámé látky přes vyjmenované typy obalů: průhledné, mléčné, barevné a tmavé sklo, plast, plastové sáčky (eliminace manipulace a odběr vzorku operace – odběr vzorku je vždy riziková operace např. z důvodu možné kontaminace aj.)
- Ve spektrálních knihovnách bývají zaneseny rozsáhlá spektra pro návykových látek a drogy, farmaka, prekurzory pro výrobu drog a výbušnin, nejrůznější organická rozpouštědla, bojové chemické látky, problematická farmaka typu viagra.
- Identifikace a kvantifikace alkoholu (ethylalkoholu) a methanolu a jejich % zastoupení
- Bezproblémové měření většiny kapalin (ohnisko laseru proniká kapalinou do středu)
- Pevné látky, avšak problémy jsou činěny u tmavých, lesklých krystalických látek černé, tmavozelené a tmavomodré barvy (ohnisko laseru je na povrchu krystalu), u nich není spektrum změřeno v reálném čase.
- Produkty rozkladu již rozložených materiálů
- Směsné látky nebo roztoky (byla ověřena úspěšná identifikace až šesti různých látek ve směsi)
- Vodné roztoky (voda se projevuje jen slabými pásy, a proto lze snáze než v případě infračervené spektrometrie analyzovat i koncentrované vodné roztoky. Navíc, optické materiály používané v Ramanově spektroskopii nejsou citlivé na vlhkost)

Při analýzách směsí nebo při kvantifikaci obsahu látky ve vzorku (jaké množství či koncentrace látky je ve vzorku přítomna), bývá výrobcí doporučována následná doplňková analýza nějakou referenční metodou v laboratoři.

Hlavním faktorem délky zisku spektra a jeho případné kvality je intenzita produkované fluorescence měřeného vzorku. Míra fluorescence zvyšuje dobu měření. Znamená to, že čím je

pevná látka tmavší a lesklejší, tím více odráží excitační záření a měření tak opět trvá déle. (Čapoun, 2007)

Cena přenosných Ramanových spektrometrů se pohybuje přes 1 milion korun, což může být faktor ovlivňující příchod této techniky do ČR významně až po roce 2010 a její plné rozšíření všem jednotkám, které by ji mohly potenciálně využívat. (Čapoun, 2007)

1.4.2. Integrované knihovny spekter (18)

Při identifikaci látek je nezbytné eliminovat případy výskytu falešné negativní a falešně pozitivních výsledných identifikací. Je pochopitelné, že knihovna spekter disponuje vždy omezeným spektrem látek, pokud je však spektrometrem měřena látka, která nenese shodu s žádnou z látek v knihovně, aby tak byla i správně označena jako „žádná shoda“.

Žádná shoda značí, že měřený materiál není v knihovně, nebo je měřený materiál složitou směsí, kterou software nedokáže určit, nebo je materiál příliš fluorescentní, aby jej bylo možné spolehlivě identifikovat. Je zcela zásadní, aby nebyly jako výsledky generovány falešné pozitivní výsledky, u těchto terénních spektrometrů není možná kontrola laboratorním pracovníkem, který by verifikoval a zpětně kontroloval výsledek na základě hodnot pásů v reciprokých centimetrech (cm^{-1}). (Thermo Scientific™)

Nejnovější softwary neporovnávají naměřená spektra přímo se spektry v knihovně, nýbrž z naměřeného spektra neznámého vzorku nejprve počítačový software eliminuje všechna spektra v knihovně, která nemohou odpovídat spektru vzorku v rámci statistických limitů nejistoty měření. Pokud existují spektra v knihovně, která nelze eliminovat, poté jsou tato spektra zobrazena jako pozitivní shoda.

Na obrazovce může být zobrazena jedna „pozitivní shoda“ s procentuálním dodatkem shody uvádějící pravděpodobnost identity vzorku. Pokud by více spekter v kombinaci mohlo odpovídat spektrům více vzorků, pak se vzorek označí jako směs dvou nebo až pěti těchto výsledků (např. materiál A 86 %, materiál B 14 %). Tato procenta znamenají, že software v přístroji vypočítal, že mezi všemi položkami v knihovně je pravděpodobnost materiálu A 86 %, zatímco pravděpodobnost materiálu B 14 %. Na této obrazovce procenta neodkazují na koncentraci, ale odkazují na množství spektrálních dat účtovaných každou ze složek. Například obrazovka, která čte „směs 96 %“ vyjadřuje, že 96% spektra vzorku je připisováno hlášené směsi spekter. Procenta složek udávají, kolik části spektra vzorku tvoří jednotlivé složky.

V případech, kdy je položka knihovny extrémně podobná (i když stále není ekvivalentní) měřenému spektru, zobrazí ji jako „podobný výsledek“. (Thermo Scientific™)

1.4.3. Využití Ramanových spektrometrů jednotkami IZS a celní správy

Dle Ing. Čapouna a kpt. Ing. Matějky z Institutu ochrany obyvatelstva a generálního ředitelství HZS ČR:

„Ramanův spektrometr by mohl být účinně využit například při třídění nebezpečných chemických látek v nepovolených skladech. Díky těmto spektrometrům by odpadly procedury spojené s odběrem vzorků, vypracováním dokladu o odběru, přepravou vzorku do laboratoře, a hlavně chemická analýza v laboratoři, která není levnou záležitostí, které jsou významně dražší.“ (Čapoun, 2007)

Článek redaktorky Kateřiny Šulové na portálu ČT24 (2013) - Policie má unikátní přístroj, metanol a pervitin odhalí i přes obal:

Methanolová aféra obecně zvýšila pozornost státních orgánů na kontrolu lihovin. Během této mimořádné situace, a i po ní docházelo k násobě větším objemům kontrolovaných kusů lahví. Současně s tím se začaly hledat cesty pro početně objemnější, levnější, dostupnější a časově méně náročný způsob identifikace a stanovení obsahu methanolu v lihovinách:

„Ostravští policisté mají jako první v Česku unikátní přístroj na měření metylalkoholu. Takzvaný Ramanův spektrometr je mobilní a odhalí metanol i přes obal, testovaná láhev se tak nemusí otevírat. Nová metoda výrazně zkrátí i dobu testování, protože se vzorky nemusí posílat do laboratoří. Při rozkrývání alkoholové mafie a hledání závadných výrobků provedli moravskoslezští experti v kriminalistických laboratořích více než 7 500 rozborů zajištěných vzorků. Testování jim zabralo 46 dnů. „S pomocí nového přístroje bychom vše zvládli už za 30 dnů. Navíc je tato technologie mnohem spolehlivější a nevyžaduje další kontrolní rozbor.“

Zatímco certifikované testování stojí kolem 300 až 400 korun i více, prověření jednoho vzorku novou metodou vyjde nejvýše na desetikoruny.“ (Šulová ČT24, 2013)

Tisková zpráva publikovaná tiskovou mluvčí celní správy Jitkou Blahutovou (2014) - Celníkům pomáhá při kontrolách Ramanův spektrometr:

„Celní správa již dlouhodobě disponuje mobilním Ramanovým přístrojem, který využili ke kontrole obsahu lahví s lihovinami, které celníci objevili ukryté v nákladním vozidle. Kamion

směřoval s větším počtem nealkoholovaných lihovin (přes 2 tisíce lahví) po dálnici D5 směrem do Německa. Celníci pomocí spektrometru zjišťovali, zda obsah lahví odpovídá údajům o obsahu lihu na etiketách a zda lihoviny neobsahují nadměrné množství methanolu. Kontrolu provedli u 70 druhů lihovin. U žádného druhu nebyl zjištěn nebezpečný obsah methanolu. U 13 druhů, kdy zjištěný obsah lihu nesouhlasil s údajem na etiketě nebo látka nebyla identifikována z důvodu neprůhledného obalu, budou odebrané vzorky zkoumány v celně technické laboratoři.“ (Blahutová – celní správa, 2014)

Tisková zpráva publikovaná tiskovou mluvčí celní správy Jitkou Blahutovou (2014) - Drogový dealer fet do cíle nedovezl:

„V úterý 25. 8. 2020 před osmou hodinou večer prováděla mobilní hlídka středočeských celníků svou kontrolní činnost na 18. kilometru dálnice D11 ve směru na Prahu.

Během kontroly jednoho z vozidel byl nalezen batoh, který obsahoval několik obálek a igelitových sáčků s neznámou krystalickou látkou bílé barvy (dle Ramanova spektrometru se jednalo o metamfetamin a amfetamin – slangově známý jako speed, patřící k podobnému typu syntetických drog jako metamfetamin, pro který se v Česku užívá název pervitin) o hmotnosti 9,67 gramů. Dále to byly igelitové sáčky s krystalickou látkou hnědé barvy o hmotnosti 10,70 gramů a 17 kusů tablet modré a oranžové barvy o hmotnosti 11,47 gramů (dle Ramanova spektrometru se jednalo o MDMA extázi).“ (Matějková – celní správa, 2020)

Článek redaktora Václava Plecháčka z ČR Hradec Králové (2018) - I díky spektrometrům a termokamerám jsou policisté úspěšnější v boji s drogovou kriminalitou:

Čeští a polští policisté chtějí i v příštích letech spolupracovat v boji s přeshraniční drogovou kriminalitou. Dohodli se na tom při společném setkání ve Walbrzychu. Právě tam současně zhodnotili více než dva roky trvající projekt Drugstop, při kterém začali v terénu používat nejmodernější techniku

Hlavním cílem projektu je rychlejší a snadnější výměna informací mezi oběma státy a také efektivnější boj s výrobci i distributory drog. I proto policisté modernizovali své vybavení. V terénu se osvědčil především Ramanův spektrometr, díky kterému je možné velmi jednoduše identifikovat různé druhy drog, a to bez odborných znalostí i jakéhokoli chemického vybavení.

„Zabavíme nějakou látku a nevíme co to je. Člověk tvrdí, že je to cukr a my si myslíme, že jde o kokain. Vypadá to stejně. Takže vezmeme tento přístroj, jedním

tlačítkem ho aktivujeme, přiložíme ho ke vzorku a druhým tlačítkem spustíme. Výsledek máme za několik minut," popisuje postup chemik specialista Martin Halamek.

Spektrometr podle něj práci hlídek výrazně usnadnil a při určování drog má až devadesátiprocentní úspěšnost. (Plecháček, 2018)

Tisková mluvčí hasičského záchranného sboru Nicole Zaoralovou (2017) se vyjádřila k bezpečné přepravě nebezpečných látek:

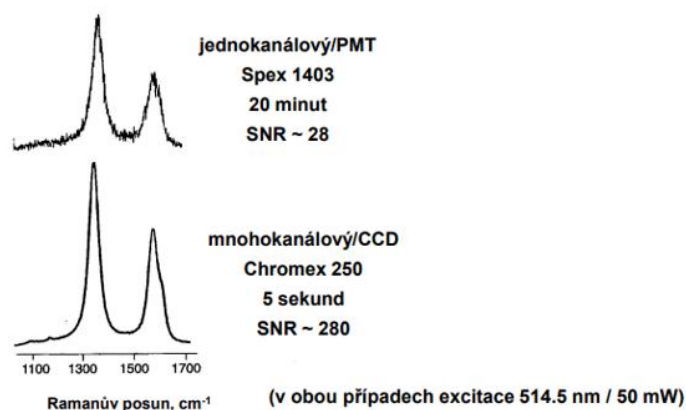
„Nejčastější chybou při převozu nebezpečných látek je překvapivě to nejdůležitější, a to je náklad. Řidič neví, co veze. Jinými slovy obsah cisterny nebo nákladního prostoru neodpovídá tomu, co je deklarováno. Potom pokyny pro případ nehody jsou řidiči v takových případech k ničemu, protože jeho reakce by mohla být neadekvátní, nebo naopak zbytečně hysterická. HZS krajů v současnosti mají k dispozici přístrojové vybavení v podobě přenosných spektrometrických přístrojů (Ramanův spektrometr First Defender XL nebo infračerveného spektrometr FTIR TruDefender), které jim umožňují identifikovat více než 15 tisíc chemických látek.“ (Zaoralová, 2017)

1.5. Typy Ramanových spektrometrů

1.5.1. Disperzní mnohakanálové Ramanovy spektrometry

Jedním z velkých pokroků, které posunuly Ramanovu spektrometrii mezi moderní konkurenční spektrometrické techniky bylo zakomponování mnohakanálové detektorů (CCD detektory), které nahradily v průběhu 90. let dříve užívané jednocanálové fotonásobiče (na **Obr. 12** porovnání rozdílů v kvalitě spekter).

CCD detektory detekují jednotlivé vlnové délky, které byly předtím rozděleny na mřížce, která prostorově tyto jednotlivé vlnové délky oddělila pro detekci. Užití CCD detektorů je možné pouze s excitačními lasery, které produkují vlnové délky v oblasti 400–785 nm (tedy ve viditelné oblasti spektra). Delší vlnové délky není CCD detektor schopný kapacitně zvládnout. Výhodou používání kratších vlnových délek laserů je zvýšení intenzity Ramanova signálu (vyšší poměr signálu k šumu), protože intenzita Ramanova rozptylu je úměrná převrácené hodnotě čtvrté mocniny vlnové délky. (McCreery, 2000) (Maltas, 2017)



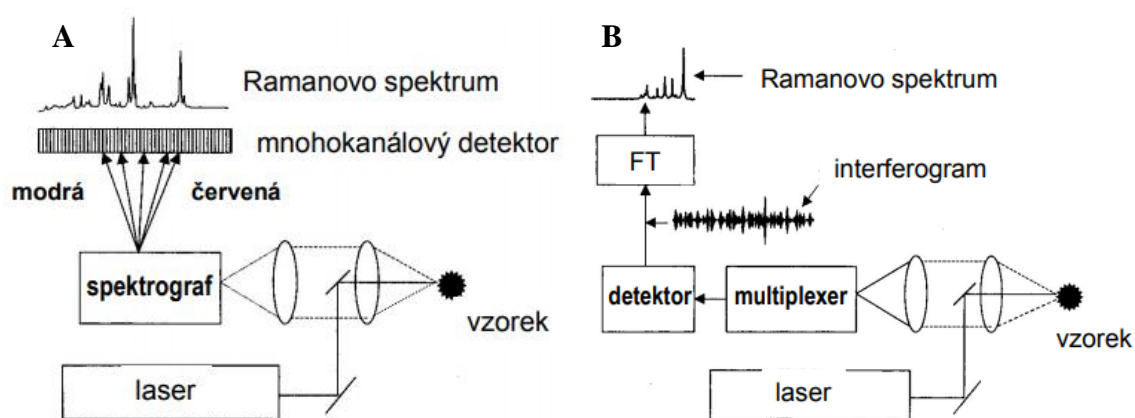
Obr. 12: Rozdíl mezi kvalitou spekter při využití starých jednocanálových detektorů a následně inovativních mnohakanálových detektorů. (McCreery, 2000)

Avšak faktorem, který zabraňuje Ramanově spektroskopii stát se všeobecně užívanou metodou je často se vyskytující fluorescence (blíže problematiku řeší kapitola **2.6. Fluorescence**). Fluorescence je velmi silná emise, o několik jednotek řádů silnější, než Ramanův rozptyl, takže i menší fluorescence může překrýt požadované měření. K fluorescenci dochází především v modré a zelené oblasti viditelného záření. Se stoupající energií laseru, tedy kratší vlnovou délkou, se zvyšuje pravděpodobnost fluorescence, kterou vykazují především organické materiály. Při disperzní Ramanově spektrometrii tak může měření limitovat zvýšená míra fluorescence. (McCreery, 2000) (Maltas, 2017)

1.5.2. Nedisperzní Ramanovy spectrometry s Fourierovou transformací

U disperzní Ramanovy spektrometrie (viz předchozí kapitola 2.5.1.) byla použita disperzní mřížka, která rozkládala světlo na jednotlivé vlnové délky. Nedisperzní spektrometry využívají místo mřížky Michelsonův interferometrem (schéma tohoto typu spektrometru na **Obr. 13**), zde jsou využívány lasery s excitačními vlnovými délkami nad 1064 nm.

Delší excitační vlnové délky, nežli u disperzní Ramanovy spektrometrie vedou k nižší intenzitě spektrálních pásů, ale s výhodou dochází k naprosto minimální fluorescenci u naprosté většiny vzorků (což vychází opět z intenzity Ramanova rozptylu jež závisí na čtvrté mocnině excitační vlnové délky). (McCreery, 2000) (Gnyba, 2011)



Obr. 13: (A) Schéma RS s CCD detektory a (B) RS s Fourierovou transformací (FT-Raman) (McCreery, 2000)

1.6. Fluorescence

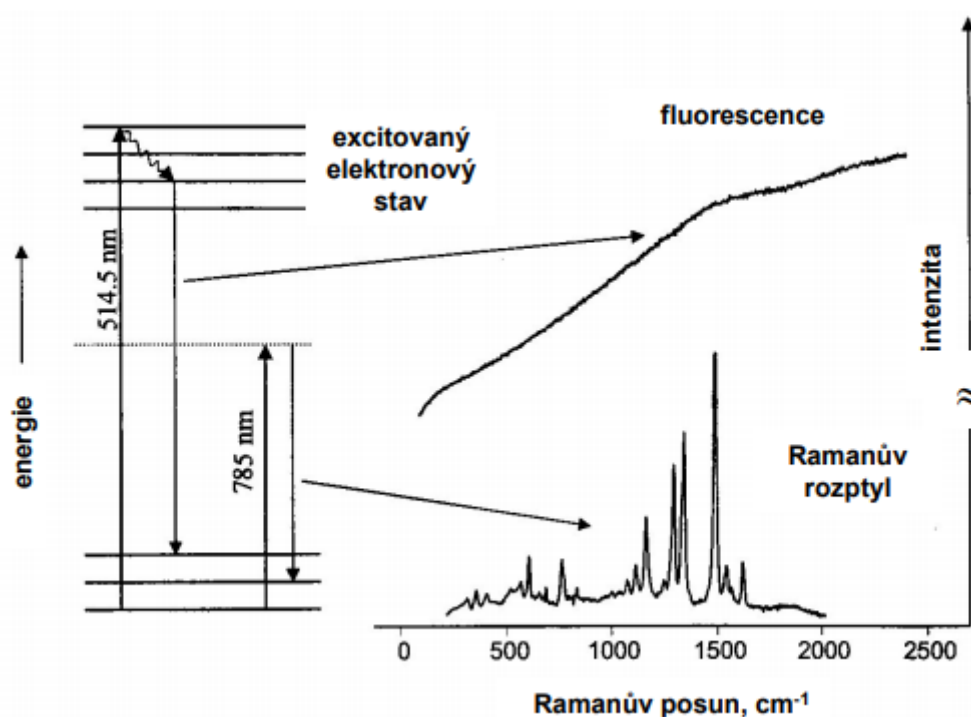
O Ramanově rozptylu se dá tvrdit, že se jedná o vcelku nepříliš efektivní jev. Typicky je generován jeden Ramanův foton pro každých 106 až 109 laserových fotonů dopadajících na vzorek. Laserem indukovaná fluorescence se projevuje ve spektru jako pomalu se měnící signál pozadí. Fluorescence je nejvýznamnějším interferujícím signálem, který doprovází měření při Ramanově spektrometrii a jednu z nejvýznamnějších limitací této techniky.

Fluorescenci způsobuje absorpce záření, při kterém jsou molekuly vybudeny do vyššího energetického stavu, což vyžaduje záření o vysoké energii (tedy kratších vlnových délkách). Fluorescenční jev je závislý na excitační vlnové délce laseru, objevuje se tak pouze na pevné frekvenci. Ramanův jev však na excitační vlnové délce laseru nezávisí. Ve výsledku může stačit velmi malé množství fluorescenčních látek ve vzorku k maskování nízkých Ramanových rozptýlených fotonů nebo k obtížné interpretaci spektra. V případě, že je fluorescence u vzorku

významná, může být šum zapříčiněný fluorescencí dokonce větší než samotný Ramanův signál a může tak zcela maskovat signál Ramanova jevu. (Maltas, 2017)

Ramanův rozptyl a fluorescence se mohou vyskytovat současně, Ramanovo spektrum tam bývá často překryto fluorescencí, protože fluorescence je jev silnější.

Excitační vlnové délky laseru okolo 514nm nebo 633nm ve viditelné oblasti (typické pro Disperzní Ramanovy spektrometry) světla produkují silnější fluorescenční pozadí nežli blízké infračervené oblasti pohybující se od 785 nm nebo 1 064 nm, účinek fluorescence ustupuje nebo úplně zmizí, protože energie těchto vlnových délek nemusí být dostatečná k excitaci molekuly do vyššího elektronového stavu nestačí ke zničení fluoreskujících molekul v materiálu. Tento efekt je znázorněn na **Obr. 14**.



Obr. 14: Vliv fluorescence při různé excitační vlnové délce laseru (McCreery, 2000)

Fluorescenci, která je způsobena nečistotou v materiálu (nikoli hlavní složkou, kterou je vzorek tvořen), lze do jisté míry eliminovat i tím, že analyzovaný vzorek bude vystaven ozáření excitačním laserem po delší dobu. Doba ozařování se může pohybovat od sekund do hodin, v závislosti povaze celého vzorku. (Gnyba, 2011) (Maltas, 2017)

1.7. Konkurenční techniky

1.7.1. Iontová mobilita

Iontová mobilita nebo spektrometrie pohyblivosti zachytávaných iontů je technikou umožňující detekci částic velmi širokého spektra látek (v praxi u zahraničních IZS nejčastěji látek ze skupiny drog a výbušnin – **Obr. 15**). Detektor iontové mobility je často využíván ve věznicích, na letištních kontrolách celní službou nebo dokonce ve Velké Británii byla s tímto přístrojem provedena preventivní akce na detekci drog u studentů. (U.S. Department of Homeland Security, 2012)

Tyto látky se mohou nacházet v cíleně prohledávaném prostoru nebo v uzavřeném předmětu (zavazadlo), aniž bychom látku nutně fyzicky viděli a současně není nutné (někdy i žádoucí) aby byl prostor otevřen. Při Ramanově spektrometrii musíme na vzorek cíleně ozařovat paprskem, tudíž nelze Ramanovu spektrometrii aplikovat na screening potenciálního kontrabandu v prostoru nebo v uzavřeném netransparentním obalu. Iontová mobilita na rozdíl od Ramanovy spektrometrie umožňuje nasávat a analyzovat plyny a látky rozptýlené ve vzduchu ve formě par. (U.S. Department of Homeland Security, 2012)

Principem metody je předpoklad, že na počátku je s nelegální látkou nějakým způsobem manipulováno. Při manipulaci s nepovolenou látkou dochází i v naprosto nepatrném množství k migraci částic látky a jejich uchycení na ruku, rukavicích, oděvu, volantu, obalech atd.

Iontová mobilita může pracovat ve dvou režimech – v pozitivním (látka v původně neutrálním stavu je převedena do formy pozitivně nabitých iontů) nebo v negativním režimu (látka v původně neutrálním stavu je převedena do formy negativně nabitých iontů). Oba režimy jsou důležité, u většiny přístrojů nelze měřit v obou režimech současně, ale je nutné při identifikaci mezi nimi přepínat. Drtivá většina výbušnin je detekována v negativním módu, výjimky mezi výbušninami a většina drog je naopak detekována v pozitivním režimu. (U.S. Department of Homeland Security, 2012)

Výhody techniky: rychlost, přesnost, citlivost, selektivita a nedestruktivnost, snadný odběr vzorků, možnost určení i relativní koncentrace detekované látky, možnost použití na široký rozsah látek

Nevýhody techniky: látka která není přítomna knihovně spekter nemůže být identifikována. Využití této techniky je značně zúženo na oblast detekce a identifikace výbušnin a drog. Těmto sledovaným látkám jsou tak přizpůsobeny i knihovny spekter (čímž je jejich využití značně zaměřeno na úzký okruh sledovaných látek). (U.S. Department of Homeland Security, 2012)



Obr. 15 Ilustrace přenosných iontově-mobilních přístrojů (U.S. Department of Homeland Security, 2012)

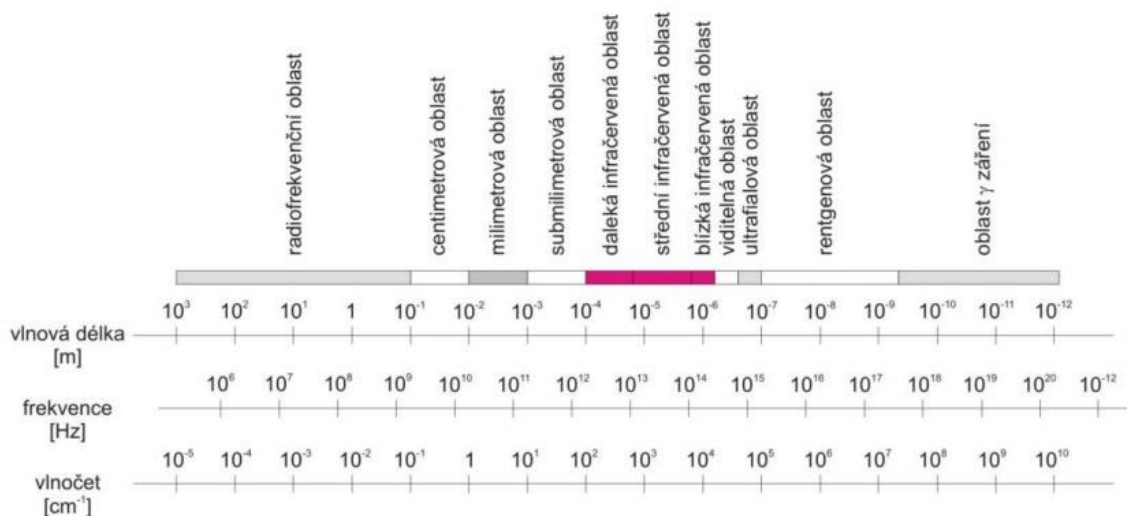
1.7.2. Infračervená spektrometrie

Ramanova spektroskopie si je s infračervenou spektroskopií velice blízká. Obě techniky mohou společně poskytovat daleko přesnější informace o struktuře zkoumané látky a současným použitím se rozšiřuje aplikační potenciál na širší skupinu studovaných látek. Ramanův jev a jev měřený při infračervené spektrometrii se vzájemně neruší, jako v případě fluorescence ve vztahu k Ramanově spektrometrii. (Záruba, 2016)

IČ spektrometrie je postavena rovněž na interakci molekuly s elektromagnetickým zářením (konkrétně v infračervené oblasti elmag. spektra) a jsou sledovány vibrační přechody analyzovaných látek. (Záruba, 2016)

Podmínkou absorpce v IČ záření a získání charakteristického IČ spektra je nenulová změna dipólového momentu zkoumané látky, není-li u molekuly přítomna změna dipólového momentu, lze pro molekulu získat Ramanovo spektrum, ale IČ spektrum nikoliv. Příkladem mohou být například ve vztahu k nelegálnímu zboží například diamanty, zkoumání jejich struktury a jejich čistoty nelze IČ spektrometrií zkoumat (Ramanovou spektroskopií však ano). Rozsah infračerveného spektra je v oblasti vlnové délky mezi 760 nm – 1 mm (1 000 000 nm). Tento rozsah lze rozdělit ještě na tři podoblasti:

blízká IČ oblast (NIR):	760–2500 nm	12 500 – 4 000 cm ⁻¹
střední IČ oblast (MIR)	2500–25000 nm	4 000 – 400 cm ⁻¹
vzdálená IČ oblast (FIR):	25000 nm– 1 mm	400–10 cm ⁻¹

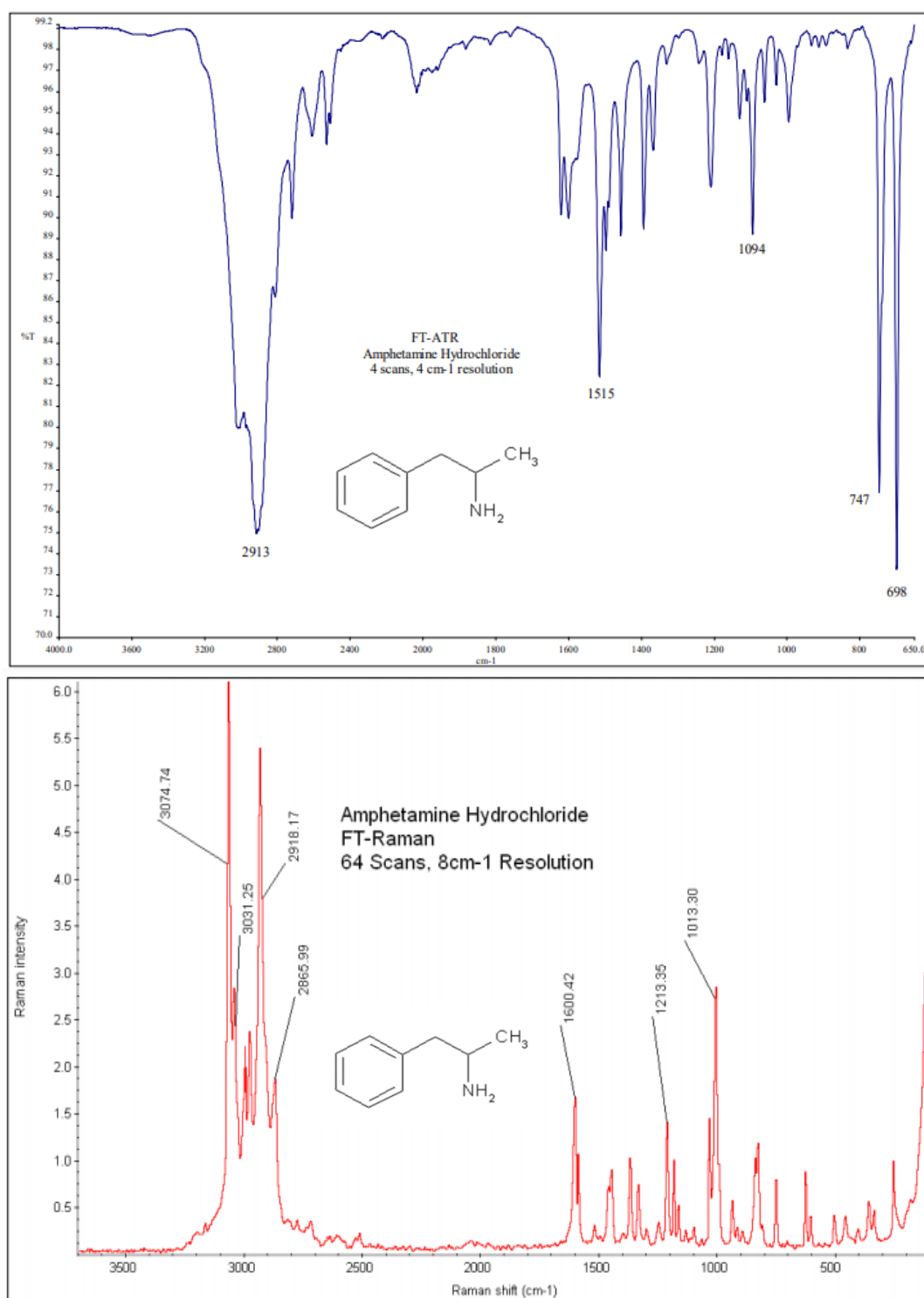


Obr. 16: Spektrum s vyznačenou infračervenou oblastí – blízká IČ; střední IČ a vzdálená IČ

Lze se setkat s tvrzením, že jsou si vzájemně konkurenční, tím lze uvažovat společný průnik působení Ramanovy a infračervené spektroskopie především v oblasti blízké infračervené oblasti. Silné pásy v NIR spektru sloučeniny obecně odpovídají slabým pásmům v Ramanově a naopak. (Záruba, 2016)

- Spektra v NIR měřená IČ spektrometrií jsou širší a překrývající se, Ramanova spektrometrie se však v této oblasti vyznačuje ostřejšími vrcholy (signálem). Ramanova spektrometrie tak v některých případech může nabídnout lepší selektivitu a je vhodnější pro analýzu neznámých látek.
- Zatímco voda je silným absorbérem v NIR při IČ spektrometrii, je naopak neaktivní v Ramanově spektru, tudíž pokud není voda hlavním zkoumaným subjektem, ale je přítomna v roli vodného prostředí při měření vzorku, je Ramanova spektrometrie v porovnání s IČ výhodnější.
- Ramanova spektrometrie umožňuje v řadě případů identifikovat více složek vedle sebe, aniž je nutné dělit složité směsi, což v případě IČ spektrometrie není její doménou.
- Protože MIR a Ramanova spektroskopie jsou komplementární metody a mají různé síly a omezení, je výhodné mít obě metody k dispozici při zjišťování struktury případně identity látek.

Ve srovnání s infračerveným spektrem bývá Ramanovo spektrum jednodušší a přehlednější, viz **Obr. 17** (Záruba, 2016)



Obr. 17 Ilustrativní porovnání spektrálního záznamu amfetaminu ve formě hydrochloridu po změření infračerveného spektra (**spektrum A**) a Ramanova spektra (**spektrum B**) (SWGDRUG, 2005)

2. DETEKCE KONTRABANDU RAMANOVOU SPEKTROMETRIÍ

Experimentální data získaná z aktuálních odborných vědeckých článků jsou v následující druhé části práce přehledně zpracována ve formě spektrálních záznamů dostupných z literatury pro konkrétní popsané látky řazené mezi kontraband. Data jsou zpracována ve formě vizuálních obrázků (spekter), grafů a dále kriticky zhodnocena napříč publikovanými vědeckými pracemi, které se zaměřují na problematiku Ramanovy spektrometrie a vybraných skupin látek, které jsou v kontextu IZS považovány za kontraband.

Odborné vědecké články zabývající se zajímavou problematikou s možnostmi detekce kontrabandu Ramanovou spektrometrií byly získány především prostřednictvím Národní technické knihovny (NTK) v Praze a analýzou internetových zdrojů.

2.1. Omamné a psychotropní látky jako kontraband (36)

Návykovou látkou se rozumí alkohol, omamné látky a psychotropní látky a ostatní látky způsobilé nepříznivě ovlivnit psychiku člověka, jeho ovládací nebo rozpoznávací schopnosti nebo sociální chování. (zákon č. 40/2009 Sb.)

Alkohol a tabák jsou látky dostupné, kontrabandem se stávají v momentě, kdy nebyly zdaněny dle legislativy, tudíž neobsahují kolek nebo obsahují kolek falešný. Zbylé návykové látky jsou na území ČR kontrabandem z důvodů jejich zapsání do seznamu nelegálních návykových látek vedených v rámci členských zemí EU.

UNODC ve své každoroční zprávě konstatuje, že okolo 255 milionů lidí, respektive 4 % dospělé světové populace, užilo v roce 2015 alespoň jednu zakázanou látku a dlouhodobě je odhadováno, že hodnota světového trhu s drogami činí kolem 360 miliard dolarů, dle horních odhadů může dosahovat až 500 miliard. Trh s drogami je největším ilegálním trhem na světě. (Rück, 2018)

Rizika se nepojí výhradně s konzumenty, u kterých již závislost propukla, ale jsou rovněž spojená i s občasným, rekreačním užíváním návykových látek a to nejen těch, jež jsou legislativně povolena (tabák, alkohol), ale i návykových látek, která jsou legislativně zakázána nebo nově syntetizována a ještě se nedostala na listinu zakázaných nelegálních návykových látek. (Evropská zpráva o drogách, 2016) (Janík, 1990)

Této skutečnosti využívají výrobci a syntetizátory nových drog. Všechny tyto nové syntetické drogy se velice obtížně detekují. Struktury těchto látek nejsou známy a nefigurují zpočátku, než se ve významné míře rozšíří mezi uživateli na seznamu nelegálních látek.

2.1.1. Fenomén nových drog

Za zvláštní typ kontrabandu lze považovat i tzv. nové syntetické drogy. Jedná se o deriváty (odvozeniny) drog většinou již zapsaných na seznamu návykových látek v EU.

Těchto nových syntetických drog odvozených nejčastěji od kanabinoidních látek (vyskytujících se v konopím setém) nebo opioidů mohou být stovky. Bývají syntetizovány v malých laboratořích. Na evropský trh jsou tyto nově syntetizované látky či deriváty nelegálních drog importovány z Číny, v Evropě jsou podobné látky vyráběny též například v Polsku. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Část z těchto nových látek se prodávají jako legální náhražky nelegálních látek, část těchto látek se syntetizuje pro dosažení nových často silnějších účinků v porovnání s historicky zavedenými nelegálními drogami. Tím, že tyto nové syntetické drogy jsou deriváty, mají podobnou, ale nikoli stejnou strukturu jako nějaká z výchozích nelegálních látek, pohybují na hraně tohoto seznamu, a tudíž i zákona. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Poté co se nově syntetickou látku podaří zadržet a identifikovat, usiluje se o přidání této látky na seznam zakázaných látek, vzhledem k množství nově syntetizovaných derivátů jsou však tyto procesy pomalé a do jisté míry se jedná o nikdy nekončící boj. Dokud tyto nově syntetizované látky nebudou přijaty do evropského seznamu, nepodléhají kontrole ani běžným laboratorním analýzám. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Rovněž je problematický záchyt a identifikace těchto drog IZS, ať již v podobě krystalických látek nebo v tělních tekutinách člověka, který je pod jejich vlivem této látky/látek. Imunologické testy nejsou technologicky konstruovány na detekci derivátů těchto typů látek, ve velké míře tak tyto testy poskytují falešně negativní výsledky (není detekováno, ačkoli člověk látku požil). (Mostowtt, 2017)

Evropské monitorovací centrum pro drogy a drogovou závislost (EMCDDA) v roce 2016 monitorovala 620 nových psychoaktivních látek (vyjma amfetaminů a metamfetaminů a MDMA atd., jež nejsou považovány za nové drogy, ačkoli jsou rovněž syntetické povahy) na evropském drogovém trhu. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Konopné drogy patří mezi oblíbené a velice široce užívané. V posledních letech čím dál více sílí tlak na plnou legalizaci konopí, jelikož v široké společnosti rezonuje názor, že je to přírodní nedocenená a příliš demonizovaná rostlina rozšiřující stavy vědomí, tlumící příznaky bolestí a chromnických onemocnění. Ač se v posledních letech zpochybňuje v mnoha studiích její návykovost, podceňují se však rizika následků užívání v mladém věku – těžké psychózy, u osob s genetickými predispozicemi mohou významně přispět k rozvoji schizofrenie a dalších velice závažných poruch osobností, zejména u mladých lidí do 30let věku. (Janík, 1990)

Problematika kanabinoidních látek však v novém tisíciletí ukázala na daleko větší hrozbu, nežli je užívání „obyčejné“ marihuany. Významně ohroženou skupinou jsou nízkopříjmové skupiny obyvatel, kteří s vidinou nízké ceny a požadovaného stavu si koupí tzv. syntetické kanabinoidy. Jedná se o látky, jež jsou mnohdy proklamovány jako legální tzv. „legal high“ nebo se přidávají jako přísada do marihuany. Jejich zdánlivá legalita spočívá v chemickém pozměnění struktury některého z kanabinoidů tím, že tato nová struktura není často uvedena na seznamu nelegálních návykových látek, proto dočasně není považována za nelegální. Lze vytvořit stovky derivátů kanabinoidů s naprosto nepředvídatelnými účinky na lidské zdraví (v EU jsou známy případy úmrtí). Průzkumy značí, že v částech Evropy se syntetické kanabinoidy nyní užívají jako levné a silné omamné látky u marginalizované skupiny uživatelů, jako jsou bezdomovci a nízkopříjmové skupiny obyvatel včetně vyloučených zón. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Druhou významnou skupinou nově syntetizovaných látek jsou katinony – prekurzory či deriváty různých stimulancií, opiátů a benzodiazepinů. Syntetické kanabinoidy a katinony společně tvořily z celkového počtu záchytů 60–80 % nových drog. Příkladem je syntetický katinon alfa-PVP, u kterého bylo hodnocení rizik provedeno v listopadu 2015. Toto odborně nazývané potentní psychostimulancium je v Evropě spojováno s téměř 200 akutními intoxikacemi a více než 100 úmrtími. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Velmi explicitním příkladem závažnosti této problematiky dokládá Evropské monitorovací centrum pro drogy a drogovou závislost (EMCDDA) ze zprávy z roku 2017 týkající se třech nových látek s označením: MDMBFUBINACA, MDMB-CHMICA (import z Číny, v Evropě baleno a prodáváno jako „bylinná směs ke kouření“) a 5F-MDMB-PINACA. U těchto látek bylo doloženo 27 nefatalních akutních intoxikací a 18 úmrtí. Tyto vážné zdravotní problémy způsobuje pravděpodobně vysoká potence látek. Další typy nových syntetických drog bývají často pouhými prekurzory či deriváty některého opioidů např. fentanyl, konkrétně se jedná o látky akrylofentanyl a furanylfentanyl. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

Účinná a rychlá reakce na prodej nejasných chemických látek, z nichž některé jsou vysoce toxické, jak ukazují následné testy, představuje jednu z hlavních strategií v této oblasti.

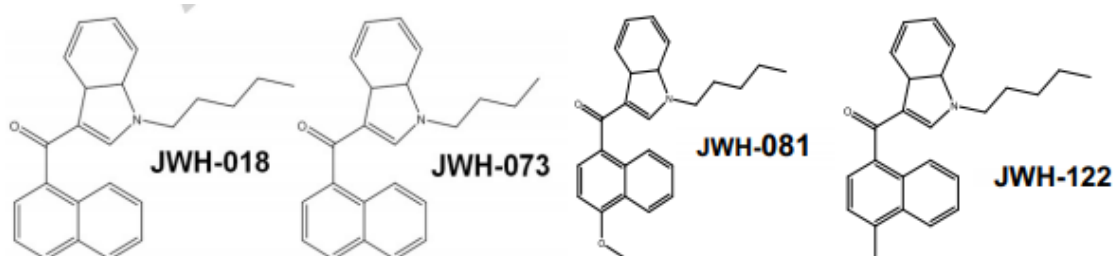
V pořadu Devadesátka ČT24 to potvrdil i bývalý národní protidrogový koordinátor Jindřich Vobořil:

„Jsou to nové látky, které ještě nejsou zakázány. V Evropské unii jsou nějakým způsobem legálně zaregistrované – třeba jako hnojivo či koupací sůl. Než je stihneme dát na seznam zakázaných látek, tak už se stihnou rozšířit. A když je dáme na seznam, tak mezitím už je nová verze syntetické látky, která míří do Evropy. Proto je také syntetických kanabinoidů tolik.“ (ČT 24, 2018)

Užívání těchto nových látek navíc může představovat větší riziko než v případě tradičních nelegálních drog. Konkrétně syntetické kanabinoidy jsou vysoce toxické, a to i v minimálním množství. *„Jsou použity ve směsi s čímisi – jakousi nadrcenou rostlinou – a vzniká dojem, že se jedná o přírodní látku. Nikdo neví, co všechno to obsahuje, a v tom je hlavní nebezpečí. Nevíme, jak je to silné a jak to působí.“* Varuje Ivan Douša z organizace Drop In. (ČT 24, 2018)

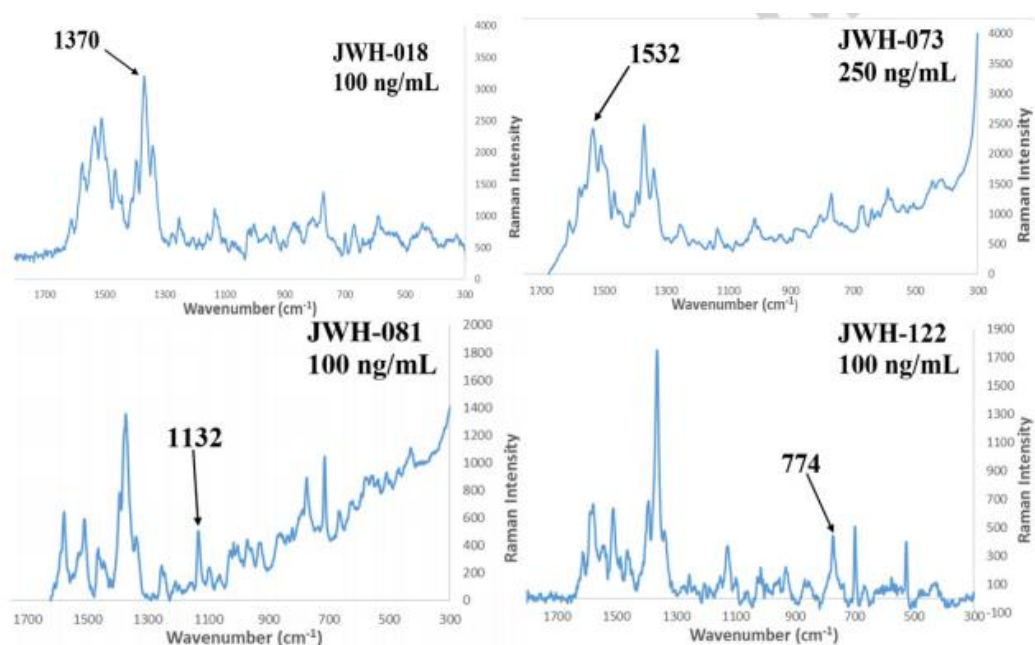
2.1.2. Detekce syntetických kanabinoidních látek

Ve studii (Mostowtt, 2017): *Povrchově vylepšená (SERS) Ramanova spektrometrie jako metoda pro toxikologickou detekci syntetických kanabinoidů* zkoumaly látky patřící mezi syntetické konopné produkty, jež jsou některých zemích legálně prodávány jako vonné směsi. Tyto látky mají analgetické účinky a působí na stejných receptorech v mozku jako kanabinoidy přítomné v konopím setém a na zvířatech vyvolávají stejné účinky jako tetrahydrokanabinol (THC).



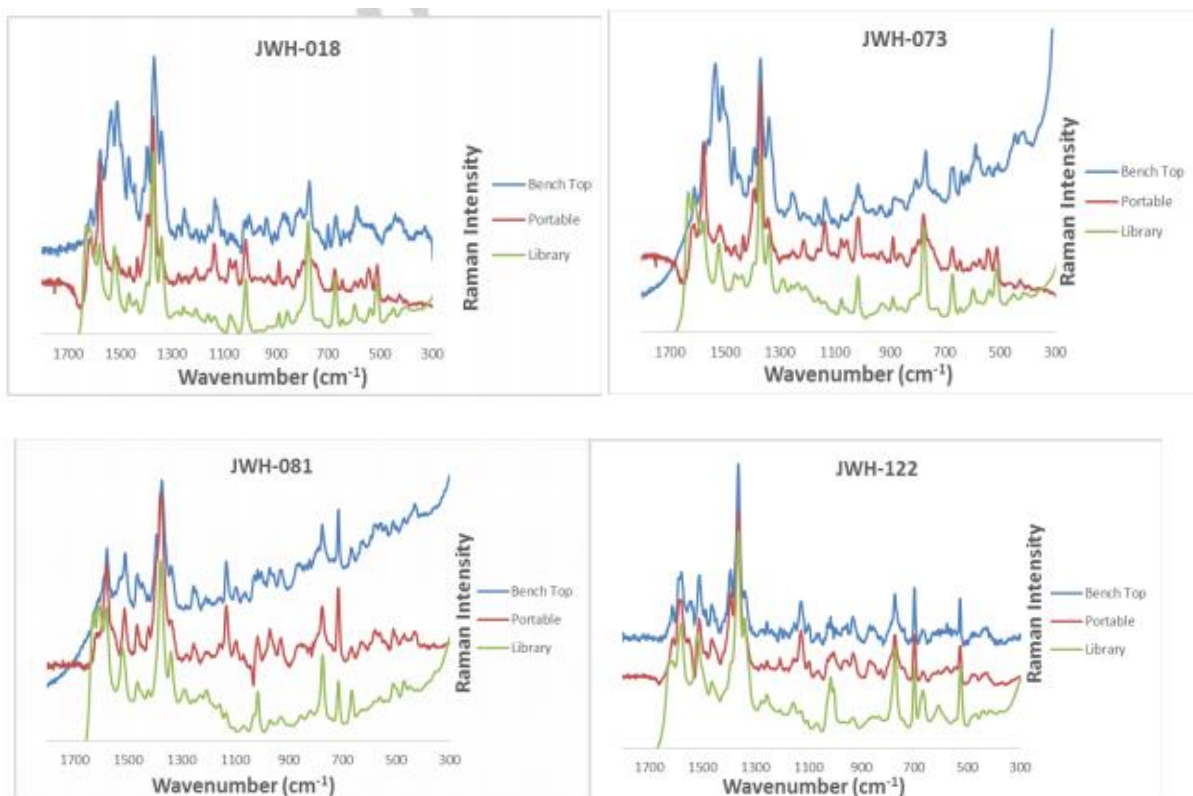
Obr. 18: Chemické struktury čtyř vybraných různých syntetických kanabinoidních látek studovaných ve studii. (Mostowtt, 2017)

Ačkoli si jsou struktury těchto čtyř kanabinoidů velice podobné, lze pomocí Ramanovy spektrometrie typu SERS (povrchově vylepšená RS) každou sloučeninu v Ramanově spektru identifikovat a přiřadit její spektrum k dané struktuře (viz **Obr. 19**) díky charakteristickým spektrálním pásům, který je pro každý syntetická kanabinoidy přiřazen. Analýza RS typu SERS je vysoce citlivá díky postupu, kdy je neznámý vzorek smísen s nanočásticemi zlata a chloridem hořečnatým jako agregačním činidlem lze detekovat i velice nízké koncentrace těchto syntetických kanabinoidů např. v moči. (Mostowtt, 2017)



Obr. 19: Ramanova spektra změřená na RS typu SERS a jejich přiřazení ke studovaným strukturám syntetických kanabinoidů. (Mostowtt, 2017)

Celkově je tato metoda rychlá a citlivá a z RS typu SERS lze spektrum importovat do spektrální knihovny přenosného Ramanova spektrometru First Defender. a vyhnout se tak špatné variantě použití standardních imunitestů, které s velkou mírou produkují falešně negativní výsledky na detekci syntetických kanabinoidy, shoda je spekter je tak demonstrována na **Obr. 20**. (Mostowtt, 2017)



Obr. 20: Porovnání překryvů (shody) modrého (stolní RS), červeného (přenosný RS First Defender) ze zeleného spektra v knihovně. (Mostowtt, 2017)

2.1.3. Cesta kokainu do zemí Evropské unie

Vyspělé země, nejvýznamněji typu Spojených států amerických, Kanady a zemí EU, představují oblasti s největší spotřebou drog. Na tuto poptávku po ilegálním zboží zpravidla odpovídají méně rozvinuté státy, ve kterých samotný státní aparát do značné míry tuto ilegální činnost kryje či toleruje, protože představují nezanedbatelnou část příjmů do temnější ekonomiky a rovněž má vliv na socioekonomickou situaci nemalé části místního obyvatelstva. Kokain bývá zpravidla kompletně vyroben v zemi, kde je typicky koka pěstována, jsou to především země ve Střední nebo Jižní Americe, Africe nebo na Blízkém východě. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

V minulosti se drogoví dealéři stojící v čele organizací pašujících drogy mnohdy těšili velké popularitě obyvatelstva. Kromě toho, že někteří zaměstnávali velkou část populace, investovali také značné prostředky do rozvoje veřejné infrastruktury, čímž si na svou stranu dokázali získat nemalou část obyvatel. (Evropská zpráva o drogách, 2016)

2.1.4. Kokain jako kontraband

Mezinárodní drogová problematika (Ruck, 2018): „*UNODC odhaduje, že pěstováním koky v horských pralesech se živí kolem jen v Kolumbii asi 300 tisíc obyvatel. Kilogram usušených lístků koky se prodává odhadem okolo 1,3 dolaru. Aby byl získán 1 kg kokainové báze je zapotřebí 450–600 kilogramů těchto sušených listů. Kilo finálně získaného kokainu se ještě přímo v Kolumbii prodává přibližně za 2 tisíce dolarů. Na východním pobřeží spojených států se 1 kg čistého kokainu prodává i za 27 tisíc. Do USA se vysoce žádaný kokain dostává především přes hranice s Mexikem.*“ (Ruck, 2018)

Kokain je nazýván drogou bohatých, která je mezi uživateli tvrdých drog v ČR drogou spíše výjimečnou (v českých podmínkách dominuje pervitin. V ČR republice se gram kokainu prodává od 2500 Kč v závislosti na čistotě této látky může cena šplhat až ke 4000 Kč za 1 gram. (Kaňková, 2018)

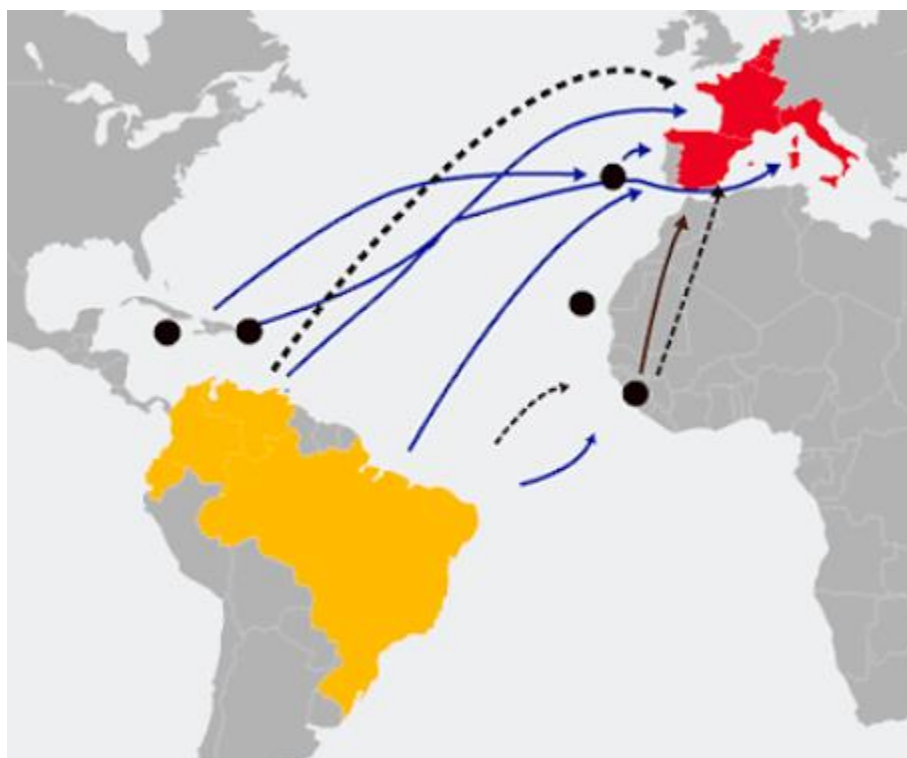
Do Evropy je cesta kokainu daleko delší, nejčastěji probíhá jednou ze tří transportních cest – severní, střední a africkou cestou. Světová celní organizace (WCO) uvádí, že téměř 70 % zabaveného kokainu na trase do západní Evropy bývá odhaleno na palubách lodí.

Severní cesta (**Obr. 21**), zajišťující až 40 % všech dodávek do EU zóny vede přes Karibik, kam je droga dopravována lodní či leteckou přepravou a následně z Karibiku dále kokain putuje k evropským břehům, nejčastěji Španělska a Portugalska (díky jazykově-historickému kontextu). (Ruck, 2018)

Střední cesta vede z Jižní Ameriky, přes Kapverdské ostrovy, Madeiru a Kanárské ostrovy k evropským břehům opět nejčastěji Španělska a Portugalska (**Obr. 21**).

Nejmladší pašeráckou trasou je africká cesta, která se vytvořila díky zvýšenému úsilí, které bylo vynaloženo na podchycení severní cesty americkými a evropskými protidrogovými úřady. (Ruck, 2018)

Mezi významné tranzitní země kokainu skrz africkou cestu do Evropy je africký stát Guinea-Bissau (africká cesta na **Obr. 21**) ležící na západním pobřeží Afriky. Sem proudí dodávky kokainu především z Kolumbie, ty jsou zde rovněž překládány a následně se prodávají buď na samotném africkém trhu nebo daleko častěji míří dál do evropských zemí přes Saharu ke Středozemnímu moři, kde se prodají za vyšší ceny. Tyto drogové tranzitní cesty velice často ovládají a řídí více či méně přímo teroristické organizace, které tak tímto způsobem financují svůj provoz. Touto cestou přes Afriku proudí kokain do Evropy čím dál častěji, odhad je přibližně stejný jako u severní cesty, tedy až 40 %. (Ruck, 2018)



Obr. 21 Severní, střední a africká cesta kokainu do Evropy. (Yagoub, 2016)

Kokain je v terénu analyzován zcela běžně identifikační metodou Ramanovy spektrometrie. Čistý kokain je droga ve formě jemného bílého prášku, běžně pašovaná v plastových sáčcích, a proto identifikace drogy v této podobě bývá většinou bezproblémová. (Burnett, 2010)

Snahy pašeráků převézt drogu ve formě ve které nebude rozpoznána jsou rozmanité. Jendou z těch zajímavějších je nařazení kokainu do směsi s dalšími různými látkami (balastem), které jsou považovány za zcela legální. Tyto legální balasty mohou být přítomny ve směsi v daleko větším množství než samotná droga, a to může ztěžovat detekci z důvodu maskování signálů nebo přítomnost těchto dalších sloučenin zvýšené riziko doprovodné fluorescence. (Burnett, 2010)

V laboratorních podmínkách byly prováděny experimenty inspirované reálnými případy pašování, kdy byl kokain přítomen ve směsi s kofeinem a glukózou (řepný cukr) v hmotnostních procentech ve směsi od 9,8–80,6 % hmotnostních kokainu) byla použita excitace při 785 nm. Analýza skóre a grafů zatížení těchto složek ukázala, že vzorky lze jasně klasifikovat na základě koncentrace kokainu. (Burnett, 2010)

Ještě daleko pozoruhodnější vynalézavost se projevila v posledních letech, kdy se vyskytly případy pašování kokainu jeho rozpuštěním v alkoholických nápojích, např. ve vodce nebo rumu. Analýza tohoto způsobu pašování byla publikována v článku (Burnett, 2010):

Forenzní případová studie (Burnett, 2010): Detekce pašovaných drog ve formě roztoku Ramanovou spektrometrií (A forensic case study: the detection of contraband drugs in carrier solutions by Raman spectroscopy).

Rozpuštění kokainu v alkoholických nápojích má zamaskovat pašovanou drogu, aby se snížila pravděpodobnost, že bude zjištěna. Po případném úspěchu pašeráků lze snadno čistý kokain získat odpařením směsi alkoholu a vody. (Burnett, 2010)

Množství kokainu, které se obvykle nachází rozpuštěné v alkoholických roztocích je mezi 50 % a 80 % (přítomná koncentrace rozpuštěného kokainu se pohybuje na takto vysokých procentech, aby se po následném odpaření rozpouštědla získalo významně rentabilní množství).

Problémy s detekcí rozpuštěné formy kokainu v alkoholech by mohly způsobit skutečnosti, že např. rum není čistý ethanol a voda, ale obsahuje spoustu dalších přirozených látek, které při výrobě rumu vznikají. Navíc jsou rummy různého zbarvení – čiré průhledné bílé a rummy zbarvené do zlaté barvy. Kokain se při těchto vysokých koncentracích v rumu rozpouští za tvorby zákalu, ten však zcela vymizí po 24hodinovém stání, kdy je kokain již dokonale rozpuštěn tak, že nevytváří v rumu žádný zákal. (Burnett, 2010)

Výsledky experimentu ukázaly, že Ramanova spektroskopie (na různých typech přenosných spektrometrů) dokáže detekovat přítomnost kokainu v různě zbarvených alkoholových roztocích, které mohou být skladovány v různě barevném obalovém transparentním materiálu ze skla či plastu. V rámci studie byly připraveny alkoholické roztoky kokainu od koncentrační hladiny 0,5 % až 10 % (hmotnost/objem). (Burnett, 2010)

Každý vzorek byl analyzován ve čtyřech různě barevných skleněných nádobách z čirého transparentního, hnědého, zeleného a tmavě zeleného skla a dvou plastových lahví fialové a krémové barvy přenosným. Analýza všech vzorků byla realizována na třech typech spektrometrů:

FT-Raman	laser 1064 nm
Inspektor Raman	laser 785 nm (Obr. 22)
Renishaw RX210	laser 785 nm (Obr. 22)

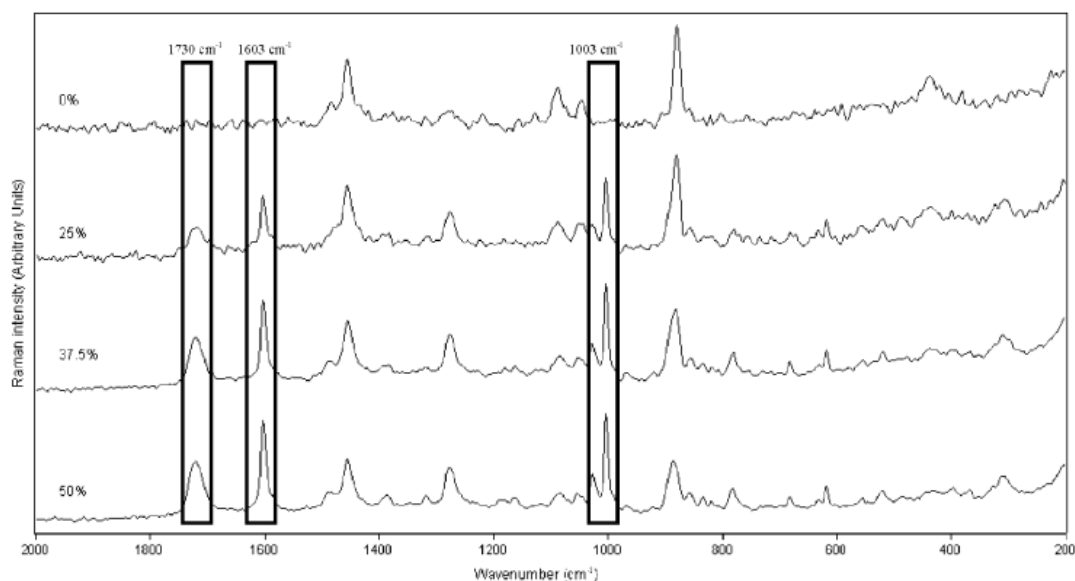


Obr. 22: (A) Přenosný Delta Nu Inspektor Raman a (B) Renishaw Nástroje RX210

Bezbarvé skleněné lahve poskytly dobré výsledky. Sklo mělo na spektrum kokainu relativně malý vliv (nízká úroveň šumu). Všechny hlavní pásy charakteristické pro kokain 1730 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} a 1003 cm^{-1} byly přítomny a detekovány do nejnižší možné koncentrace:

4 % (hmotnost/objem) na spektrometru FT-Raman 1064 nm, viz níže **Obr. 23**

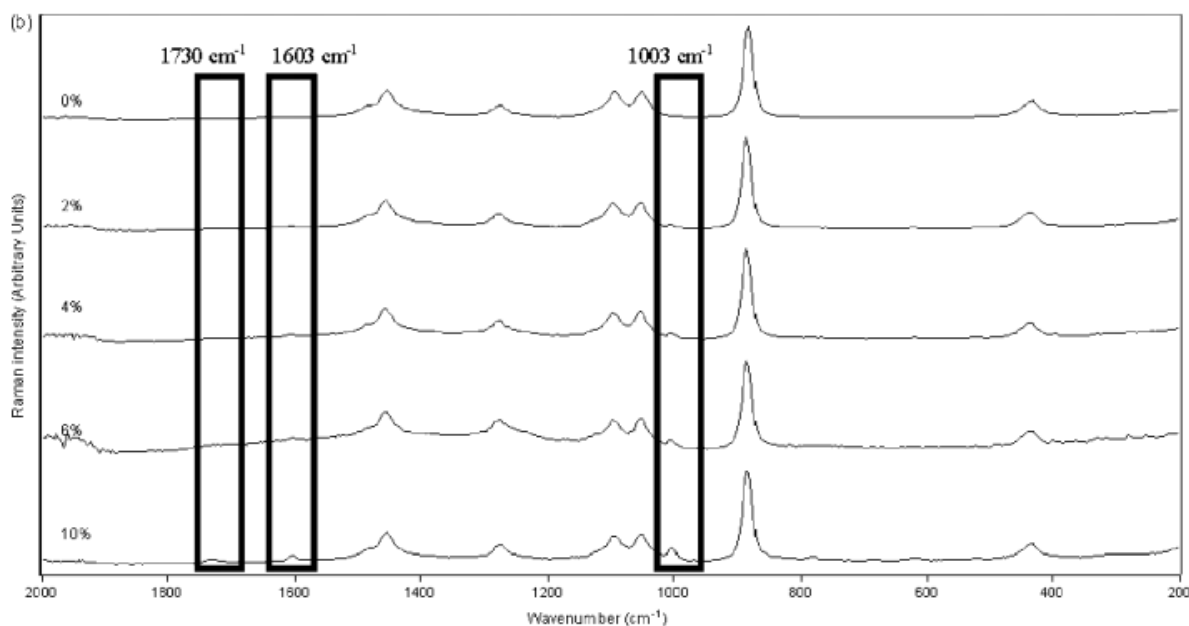
6 % (hmotnost/objem) na zařízení Renishaw RX210 785 nm a „Inspektor Raman“ 785 nm



Obr. 23: Ramanova spektra měřená na FT-Raman s různými koncentračními hladinami a vyznačenými charakteristickými pásy kokainu (1730 , 1603 and 1003 cm^{-1}) v rumu typu navy v průhledné láhvi. (Burnett, 2010)

Hnědé sklo poskytlo dobré výsledky na přístrojích s excitační vlnovou délkou laseru při 785 nm, ale spektra získaná při 1064 nm přístrojem FT-Ramanem byly významně horší kvality.

Všechny hlavní pásy charakteristické pro kokain 1730 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} a 1003 cm^{-1} byly přítomny a detekovány do nejnižší možné koncentrace: 6 % (hmotnost/objem) na zařízení Renishaw RX210 785 nm a „Inspektor Raman“ 785 nm, viz níže **Obr. 24**



Raman spectra in brown glass vials using the Renishaw RX210.

Obr. 24: Ramanova spektra měřená na Renishaw RX 210 s různými koncentračními hladinami a vyznačenými charakteristickými pásy kokainu (1730 , 1603 and 1003 cm^{-1}) v láhvi hnědé barvy. (Burnett, 2010)

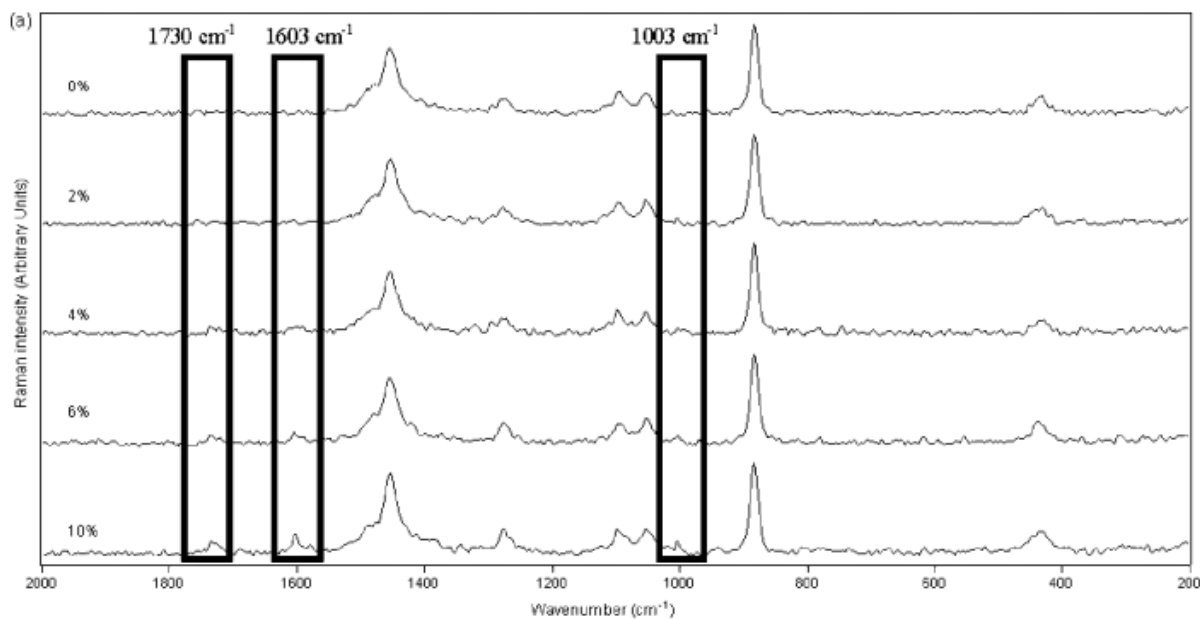
Zelené skleněné obaly přinesly dobré výsledky při přeměření s excitačním laserem 1064 nm FT – Ramanem ve srovnání se spektry získanými na obou přístrojích s excitační vlnovou délkou spektrometrů 785 nm. Při 785 nm došlo k fluorescenci vlivem barvy skleněných obalů, a tak vrcholy týkající se ethanolu byly viditelné jen v omezené míře a pásy kokainu byly maskovány. Všechny hlavní pásy charakteristické pro kokain 1730 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} a 1003 cm^{-1} byly přítomny a detekovány do nejnižší možné koncentrace: 6 % (hmotnost/objem) na spektrometru FT-Raman 1064 nm

Výsledky z obou plastových lahví opět poskytly dobré výsledky na všech přístrojích s minimálním šumem, vrcholy reprezentativní pro kokain byly jasně identifikovány. Všechny hlavní pásy charakteristické pro kokain 1730 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} a 1003 cm^{-1} byly přítomny a detekovány do nejnižší možné koncentrace:

6 % (hmotnost/objem) na spektrometru FT-Raman 1064 nm viz níže (**Obr. 25**)

6 % (hmotnost/objem) na zařízení Renishaw RX210 785 nm

8 % (hmotnost/objem) na Inspektor Raman 785 nm



Obr. 25: Ramanova spektra měřená na FT-Raman s různými koncentračními hladinami a vyznačenými charakteristickými pásy kokainu (1730, 1603 and 1003 cm^{-1}) v láhvi fialové barvy. (Burnett, 2010)

Tab. I: Shrnutí nejnižšího % alkoholických roztoků kokainu, který je možno detekovat ve vztahu barva, typ materiálu a použitý spektrometru s různými excitačními vlnovými délkami laseru. (Burnett, 2010)

Materiál	FT Raman – laser 1064 nm	Inspektor Raman – laser 785 nm	Renishaw RX210 – laser 785 nm
Bezbarvé skleněné	4 %	6 %	6 %
Hnědé sklo	-	6 %	6 %
Zelené skleněné obaly	6 %	-	-
Plastové obaly fialové a krémové barvy	6 %	6 %	8 %

Významné/důležité pásy při 1730 cm⁻¹, 1603 cm⁻¹ a 1003 cm⁻¹ jsou jasně viditelné i při nejvyšší testované koncentraci kokainu – 10 % i 6 % (hmotnost/objem).

Proto to lze učinit závěr, že kokain lze detekovat ve většině vzorků o koncentraci 8 % a vyšší. To znamená, že koncentrace kokainu nalezené v reálných situacích, kdy koncentrace činí 50 % až 80 % (hmotnost/objem) by byly snadno zjistitelné. (Burnett, 2010)

2.1.5. Lihoviny jako kontraband

Předmětem daně je líh (ethanol či ethylalkohol někdy jen nesprávně alkohol), včetně neodděleného lihu vzniklého kvašením, obsažený v jakýchkoli výrobcích, pokud celkový obsah lihu v těchto výrobcích činí více než 1,2 % objemových etanolu. To znamená, že dani podléhá ethanol v jakékoli směsi kromě nápojů jako je pivo, a různé druhy vín (dani v ČR podléhá pouze šumivé víno), pokud podíl etanolu v této směsi překračuje 1,2 % objemových etylalkoholu. (Zákon č. 353/2003 Sb.)

Kontrabandem se líh stává momentě, kdy není z přítomného obsaženého alkoholu odvedena daň (láhev s obsahem ethanolu nad 1,2 objemové % není opatřena kolkem). Daň se vypočítává z obsahu ethanolu. U ovocných destilátů z pěstitelského pálení tato daň od roku 2020 činí 162 Kč na litr ethanolu. U ostatního alkoholu je to 322,5 Kč za litr ethanolu. Takže například pro půllitrovou lahev tuzemáku s 40% obsahem alkoholu se daň vypočítá takto: $0,5$ (objem láhve) \cdot $0,40$ (obsah alkoholu) \cdot $322,5$ Kč (daň za litr etanolu) = $64,50$ Kč. Pivo a různé druhy vín se daní zvlášť (do obsahu EtOH 1,2 % obj.). (Solitea, 2019)

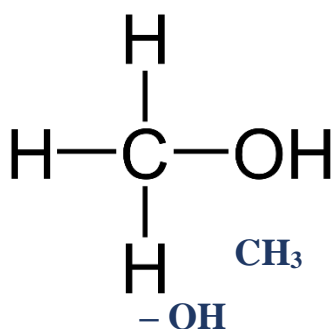
Limity methanolu v destilátech v České republice se řídí nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1334/2008 Parlamentu a Rady. Povolený a bezpečný limit pro methanol v lihovinách a ovocných destilátech je 12 gramů na 1 litr čistého ethanolu. (Vašková, 2014)

2.1.6. Kvantitativní stanovení methanolu v alkoholických nápojích.

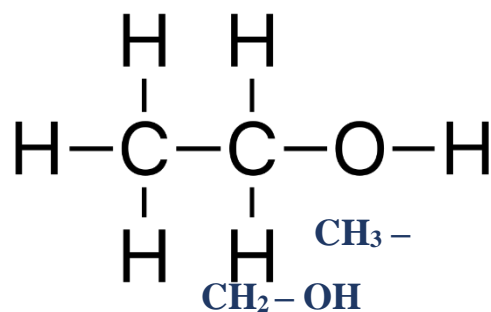
Předmětem kontroly celních úřadů je přítomnost kolků, zjišťování, zda obsah lihu na lahvi odpovídá údajům o obsahu lihu na etiketách a zda lihoviny neobsahují nadměrné množství methanolu. Lihoviny jsou celními úřady sledovány důvodů:

- daňové ekonomiky – kontrola správného odvodu daně z lihu
- toxikologie – sledování případných nadlimitních koncentrací vysoce toxického methanolu

Methanol (**Obr. 26**) a ethanol (**Obr. 27**) jsou dva základní a nejjednodušší alkoholy, ethanol má ve své struktuře o jednu – CH₂ skupinu více. Po stránce fyzikálně-chemických vlastností se od sebe příliš neliší, s výjimkou rozdílných bodů varu, přičemž na této skutečnosti je založena destilace alkoholu (pokud je provedena správně methanol je v zásadě oddestilován). Po stránce toxikologické se však odlišují zcela zásadně. Ethanol je sice považován za drogu, avšak jeho toxicita v porovnání s methanolem je dramaticky rozdílná.



Obr. 26: Molekula methanolu



Obr. 27: Molekula ethanolu

Ethanol se enzymem alkohol dehydrogenázou metabolizuje na acetaldehyd a kyselinu octovou (acetát). To jsou metabolické produkty, které sice zatěžují organismus, ale za standardních okolností v průměrné míře nezpůsobují akutní intoxikaci.

Methanol se však játrech stejným enzymem metabolizuje na jiné produkty, a to na formaldehyd a následně kyselinu mravenčí (poškození sítnice s následky poruchy zraku případně oslepnutí). Přeměna methanolu na tyto metabolity v těle způsobuje acidózu, která se se může stát fatální. Minimální toxická dávka čistého metanolu asi 0,1 ml/kg, v průměru se udává 10 ml pro dospělého, ale bylo popsáno oslepnutí po 10 ml a smrt dokonce po 6-10 ml. (Toxikologické informační středisko)

V posledních desetiletích bylo hlášeno několik otrav methanolem. Na našem území byla velice významná tzv. metanolová aféra na podzim roku 2012, kdy bylo dle oficiálních údajů otráveno 127 lidí, z nichž 42 zemřelo. Docházelo k záměrnému ředění lihu methanolem, a to dokonce i v mimořádně vysokých poměrech 1:1. Občasné otravy methanolem se vyskytují i u nelegálně podomácku vyráběných destilátů při nesprávně provedené destilaci. (Vaskova, 2018)

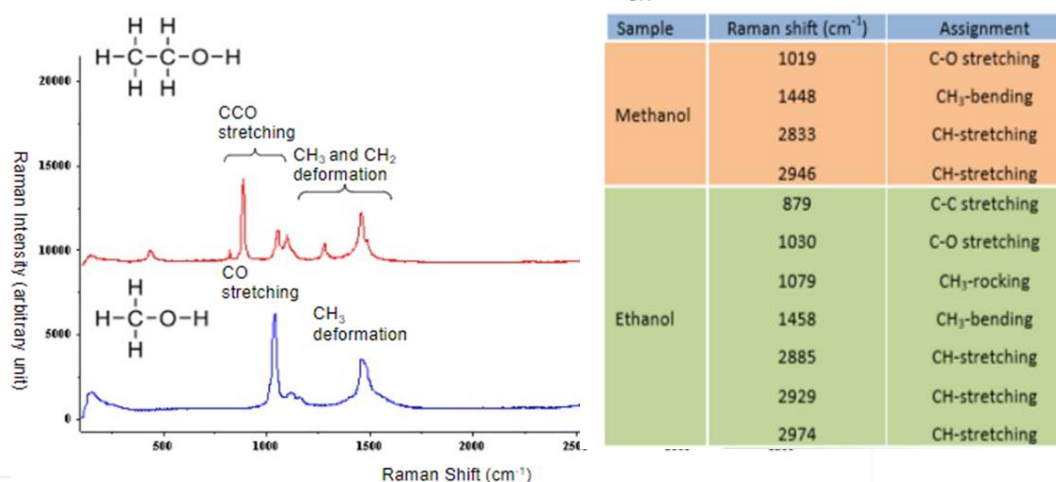
Ramanova spektrometrie je technikou rychlého screeningu. Umožňuje během několika sekund až minut určit nejen kvalitativní stanovení přítomnosti těchto dvou alkoholů, ale

dokonce i s vysokou přesností jejich % zastoupení s možností přepočtení na hmotnost či objem. V těchto případech stanovení nachází technika Ramanovy spektrometrie největší uplatnění a v těchto případech patří mezi techniky první volby díky možnosti měření vzorku přes plastový či skleněný obal s tloušťkou více než 2,5 mm. (Vaskova, 2018)

Alternativní techniky: Používají se také chromatografické metody GC-MS, HPLC nebo spektroskopické FT-IR (ta však není příliš vhodná, jelikož alkoholické vzorky obsahují i vodu a voda může být pro získání dobrého IČ spektra problematická). (114) (115) (116) (117)

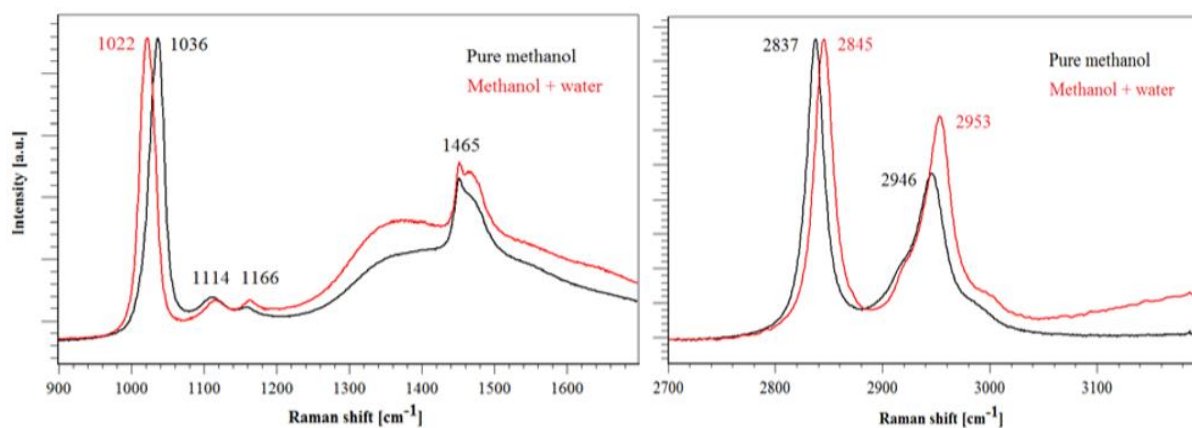
Ramanovo spektrum methanolu a ethanolu jako čistých látek

Spektrum ethanolu (**Obr. 28**) se projevuje silným pásem v Ramanově posunu 879 cm^{-1} , představující vazbu C-C a dvěma malými pásy při 1030 cm^{-1} a 1079 cm^{-1} , které zodpovídají za vazbu C-O a skupinu CH_3 . Methanol se vyznačuje ve spektru (**Obr. 28**) jediným silným pásem 1019 cm^{-1} , který koresponduje s vazbou C-O. Na vyšším posunu má MeOH dva protahovací pásy CH při 2833 cm^{-1} a 2946 cm^{-1} , zatímco EtOH má tři pásma při 2885 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} a 2974 cm^{-1} . Číselné hodnoty charakteristických pásů jsou tabulkové, v závislosti na typu měření se hodnoty pásů mohou v řádu jednotek lišit. (Boyaci, 2012)



Obr. 28 Porovnání Ramanova spektra ethanolu a methanolu včetně uvedených hodnot Ramanových posunů (Chandrabhas, 2014)

V případě vodných roztoků může docházet k mírným posunům charakteristických pásů vlivem přítomné vody, která však na spektra těchto alkoholů nemá vliv, jak je dokumentováno na **Obr. 29**.



Obr. 29: Vliv přítomné vody na spektra methanolu a ethanolu (Vaskova, 2018)

3*1*8 Kvantifikace ethanolu a methanolu RS

Ramanova spektrometrie je velice vhodnou metodou pro určování % obsahu ethanolu a methanolu ve vzorku díky lineární závislosti koncentrace na velikosti plochy pod spektrálním pásem (píkem). Ve srovnání s ostatními metodami má Ramanova spektrometrie mnoho výhod, jako je možnost kvantifikovat ethanol i methanol v poměrně krátké době (méně než 30 s) a na nízkých koncentračních hladinách. Metoda Ramanovy spektrometrie nejen minimalizuje laboratorní vybavení a časovou náročnost, ale také eliminuje potřebu specializovaného laboratorní pracoviště s plynovou chromatografií (plynová chromatografie je standardizovanou metodou) a jsou tak i tak eliminovány nějaké ty chyby měření (max. však v řádu jednotek %) kvůli vysokému počtu experimentálních kroků u chromatografických analýz. Alkoholické vrorky lze měřit tak jak již bylo mnohokrát řečeno měřit bezprostředně přes jejich transparentní obal. (Boyaci, 2012)

Studii a článků na toto téma je velké množství, obzvláště se tomuto tématu věnovala pozornost i v českém prostředí po tzv. methanolové aféře z podzimu roku 2012.

Rutinní kvantifikace ethanolu a methanolu ve vzorcích prostřednictvím stolních nebo přenosných Ramanových spektrometrů vyžadují určitý vzorec či algoritmus přepočtu naměřené relativní plochy pod příslušným spektrálním pásem (píkem), který charakterizuje danou látku. Tento vzorec pro přepočet se získá proměřením série tzv. kalibračních roztoků, u nichž v kalibrační řadě postupně stoupá koncentrace analyzovaných látek. (Boyaci, 2012)

Tuto sérii kalibračních roztoků kalibrační řady je nutné změřit na spektrometru, který bude pro tento účel vždy požíván a později bude rutinně kvantifikovat množství těchto látek.

Ve studii byla kalibrační řada připravena z 15 roztoků se vzrůstajícími koncentračními hladinami následujících alkoholů:

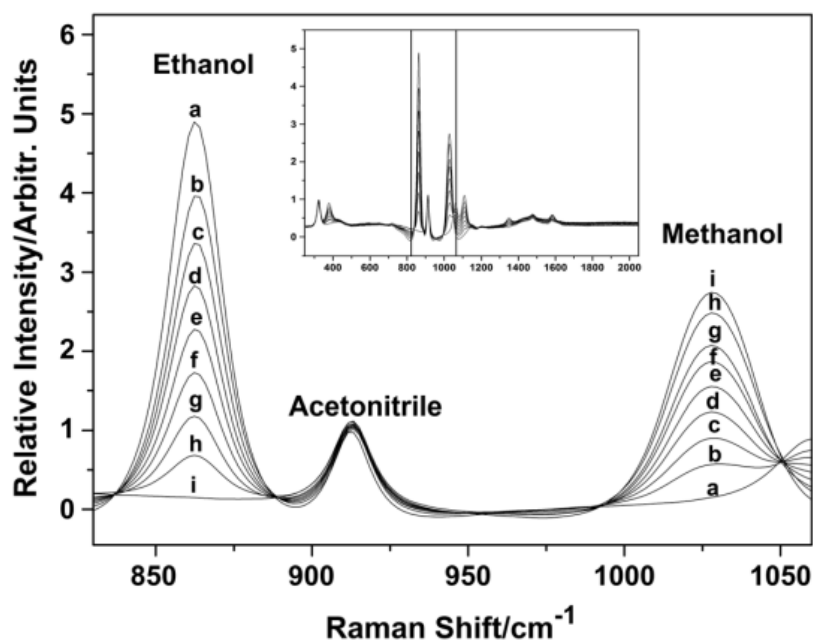
ethanolu od 0 mol/l do 7 mol/l

methanolu od 0 mol/l do 10 mol/l

Studie realizovala měření na přístroji DeltaNu Examiner Raman (Deltanu Inc., Laramie, WY, USA) s využitím 785 nm laserového zdroje. Proměřená spektra byla sledována ve spektrálním rozsahu od 200 do 2 000 cm^{-1} a dobou měření 15 sekund pro každý vzorek.

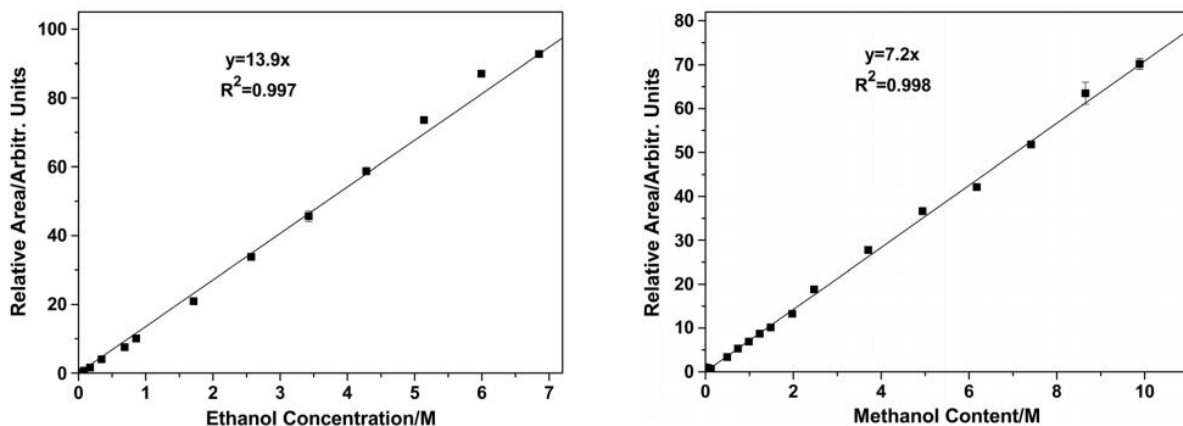
Na obr. 30 lze sledovat překryv spektrálních pásů (píků), u nichž se vrůstající koncentrací v rámci kalibrační řady roste rovněž i plocha pod křivkou, který přísluší danému spektrálnímu pásu ethanolu a methanolu. (Boyaci, 2012)

Současně Jako tzv. vnitřní standard byl do každého vzorku ze série kalibrační řady přidán acetonitril, jehož koncentrace byla v každém vzorku stejná (na rozdíl od vzrůstající koncentrace ethanolu a methanolu). Význam tohoto vnitřního standardu spočíval v tom, že se kontroluje, zdali jeho plocha pod spektrálním pásem (píkem) zůstává u každého měřeného vzorku napříč kalibrační řadou stejná. (Boyaci, 2012)



Obr. 30: Změřená kalibrační řada kalibračních roztoků na Ramanově spektrometru, acetonitril představuje vnitřní standard se stále stejnou koncentrační hladinou. (Boyaci, 2012)

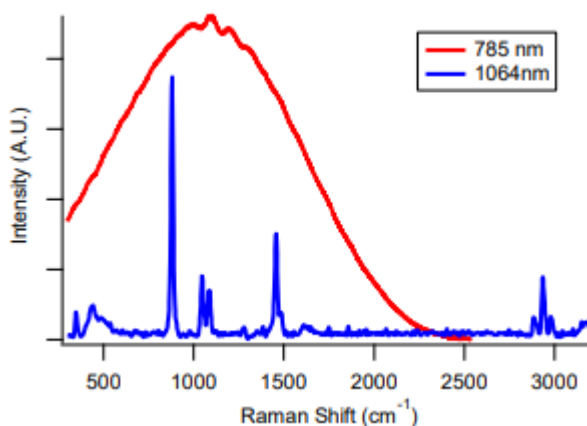
Jelikož vztah mezi vzrůstající koncentrací a rostoucí plochou pod spektrálním pásem je lineární (linearita kalibrační řady je dostatečně lineární pro ethanol je $R^2 = 0,997$ a pro methanol je $R^2 = 0,998$), lze sestavit kalibrační křivku u níž se na osu x vynášejí koncentrace jednotlivých postupně analyzovaných vzorků a na osu y se vynášejí relativní plocha pod spektrálním pásem (píkem) daného vzorku s odpovídajícím koncentračním obsahem. (Boyaci, 2012)



Obr. 31: Sestrojená kalibrační křivka pro možnost výpočtu koncentrační hladiny ethanolu (**A**) a methanolu (**B**) (Boyaci, 2012)

2.1.7. Fluorescence projevující se u červeného vína

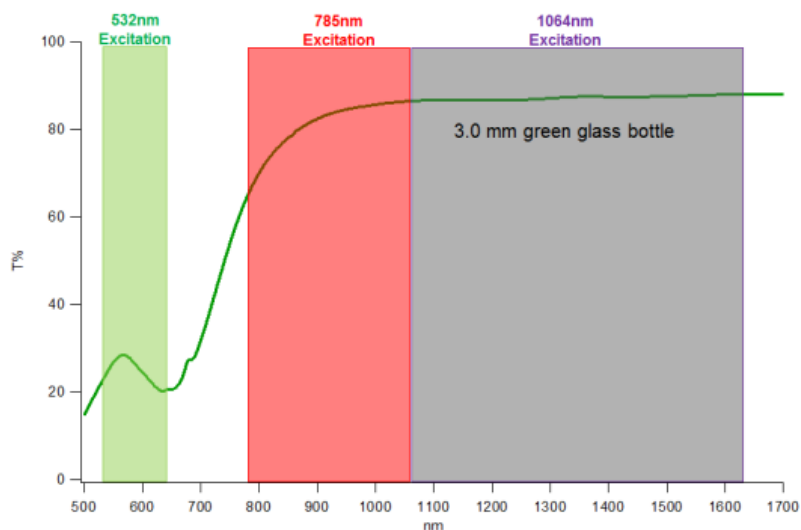
V červeném vínu jsou obsaženy látky způsobující vysokou fluorescenci při měření s excitačním laserem o vlnové délce 785 nm. Užitím excitačního laseru o vlnové délce 1064 nm přístroje RamSpec1064 je kromě potlačení fluorescence (**Obr. 32**) vyřešen problém i s transmittancí laserového paprsku přes tmavý skleněný obal láhve červeného vína. (Qian, 2013)



Obr. 32: Vysoké fluorescenční pozadí při 785 nm lze řešit využitím laseru s 1064 nm

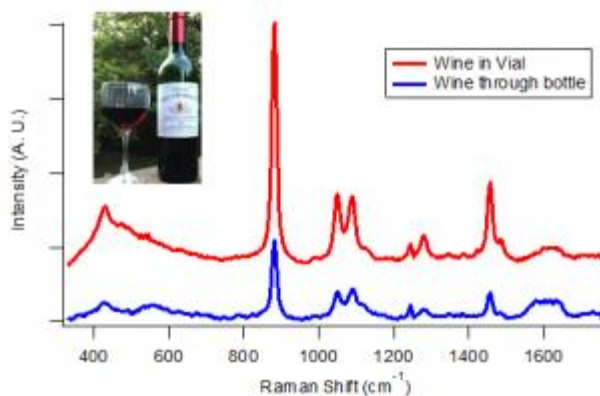
Vlnová délka 1064 nm má nejvyšší transmittanci (**Obr. 33**) tzn., že při této vlnové délce projde nejvíce světla laserového paprsku (optického přenosu) přes 3 mm silný skleněný obal. Nejhorší (nejnižší) transmittanci má excitační vlnová délka o 532 nm (**Obr. 33**). Vlnová délka

o 785 nm má transmittanci s 1064 prakticky srovnatelnou, avšak při 785 nm se projevuje opět vliv fluorescence. (Qian, 2013)



Obr. 33: Transmittance různých excitačních vlnových délek pře 3 mm tlustou zelenou láhev. (Qian, 2013)

Následující obrázek (**Obr. 34**) ukazuje porovnání měření intenzity Ramanových spekter měřených přes průhlednou vialku a přes zelenou láhev o tloušťce 3 mm. Spektrum při měření vzorku přímo v lahvi je slabší (méně intenzivní), ale není to nic kritického. (Qian, 2013)



Obr. 34: Porovnání měření Ramanova spektra přes vialku a 3 mm tlustou zelenou skleněnou láhev. (Qian, 2013)

2.2. Detekce a identifikace výbušnin a výbušných směsí

Výbušnina je látka či zařízení, které ke své aktivaci potřebuje nějaký iniciační mechanický či fyzikálně-chemický podnět, s následným uvolněním velkého množství energie. Doprovodnými jevy je uvolňování horkých stlačených plynů, jenž mají za následek tlakovou či rázovou vlnu. (Tureček, 2014)

Výbušniny a třaskaviny lze dělit mnoha způsoby a v každém státě se třídí jinak. Jednou z nejnebezpečnějších skupin jsou tzv. improvizovaná výbušná zařízení (IED – improvised explosive devices). Právě tento typ zmíněných výbušnin patří v posledních desetiletích mezi jedny z těch nejnebezpečnějších, s přihlédnutím ke vzrůstajícím trendům teroristických útoků a jiných snah o podomácky vyrobené třaskaviny, pyrotechniku či bombu.

IED jsou destruktivní zařízení ke zničení, zneschopnění, obtěžování nebo rozptylování, které lze vyrobit ze široké škály nevojenských složek, chemikálií a sloučenin, které jsou komerčně dostupné civilním obyvatelům ve většině zemí. Jako prekurzorní látky pro výrobu výbušnin či výbušných směsí lze brát např.: (Tureček, 2014)

- koncentrovaný peroxid vodíku
- chlorečnany
- chloristany
- civilní zábavní pyrotechniku
- dusičnany v podobě hnojiv
- výbušniny získané z vojenské munice z období 2. světové války nacházející se v hojném počtu v místech dřívějších válečných operací, případně z munice vyskytující se v současných i bývalých vojenských výcvikových prostorech
- acetonperoxidu
- HMTD (hexamethylentriperoxodiamin)
- směsi dusičnanu amonného s palivem (DAP)

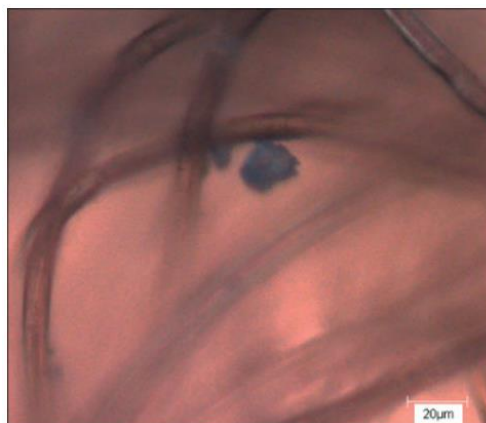
Analýza těchto látek může představovat i problémy v rámci Znalecké služby Policie České republiky. Z výše uvedených důvodů bylo proto překročeno k realizaci sedmiletého projektu zadaného Technickou agenturou České republiky s názvem Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu, jehož cílem je získání nových komplexních analytických dat reziduí improvizovaných výbušnin. (Kotrlý, 2019)

Při analýzách výbušných látek a jejich prekurzorů je možné detekovat a identifikovat tyto skupiny látek až na úrovni pikogramové množství, a to technikou desorpční přímé analýzy v reálném čase (DART) ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií. Desorpční přímá analýza znamená, že zde není nutno připravovat vzorek do rozpouštědla případně dál vzorek ředit, ale potenciálně přítomné látky, které jsou předmětem zájmu jsou převedeny do

iontového stavu a jejich desorpci z přítomného povrchu jsou následně analyzovány. Jedná se o jednu z nejvíce citlivých technik pro analýzu výbušnin. Jsou zavedeny další vhodné techniky pro analýzu těchto typů látek, jakými jsou plynová chromatografie či spektrometrie iontové mobility. Nicméně, každý těchto přístupů vyžaduje izolaci nebo zničení vzorku a tyto techniky proto mění nebo ničí důkazní materiál. (Ali, 2009)

2.2.1. Identifikace výbušnin a výbušných směsí na textiliích

Jedním z dalších možných využití Ramanovy spektroskopie je její spojení s konfokální mikroskopií (např. Renishaw InVia Reflex dispersive Raman microscope with a 785nm na **Obr. 35 A**). Tato technika je zajímavým nástrojem např. při analýzách stop výbušných látek a jejich prekurzorů na textiliích (**Obr. 35 A**) prezentována ve studii (Ali, 2009): *Ramanova spektroskopie a její bezpečnostní aplikace: detekce výbušnin a jejich prekurzorů na oděvech (Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing)*



Obr. 35: (A) Renishaw InVia Reflex disperzní Raman s mikroskopem a laserem při 785nm, (B) částice s charakterem výbušniny ve vláknech textilie. (Ali, 2009)

Detekce a identifikace zbytků výbušnin na oděvech či na jiných textilních površích může být použita jako silný důkazní prostředek nebo jako vodítko ke zjištění vazby osoby na teroristickou činnost. Osoba, která jakýmkoli způsobem manipuluje s pevnou látkou, si téměř nevyhnutelně touto látkou kontaminuje svůj oděv případně své okolí, a to alespoň na stopové mikroskopické úrovni (částice látky fyzicky zachycené mezi vlákny oděvu). Ve studii byly zkoumány následující výbušné látky PETN, TNT, dusičnan amonný (amonnium nitrate), Hexamethylentetramine (Urotropin) a Pentaerythrytol, souhrnně v **Tabulce II**. (Ali, 2009)

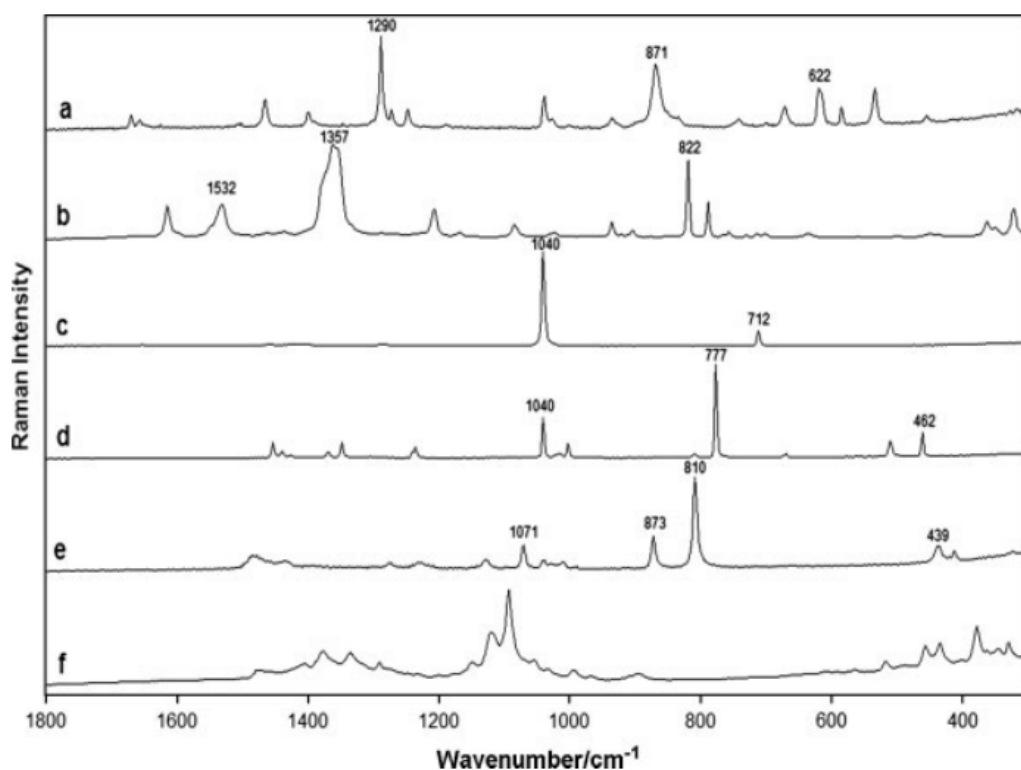
Tab. II: Výbušniny a jejich charakteristické spektrální pásy uvedené ve studii (Ali, 2009)

Explosive	Wavenumber (cm ⁻¹), vibr. assignment
PETN	1290, [ν_s (NO ₂)]
	871, [ν_s (O–N)]
	622, [δ (CCC)]
TNT	1532, [ν_{as} (NO ₂)]
	1357, [ν_s (NO ₂)]
	822, [(NO ₂) scissor]
Ammonium nitrate	1040, [ν (NO ₃) ⁻]
	712, [(NO ₃) ⁻ bend]
Hexamethylenetetramine	1040 and 462, [(N–C–N) bend]
	777, [ν (N–C)]
Pentaerythritol	1071, [ν (C–O)]
	873 and 810, [δ (CH ₂) rock]
	439, [δ (C–C–C)]

Ramanovy spektra bylo možné získat z částic výbušnin průměrné velikosti v rozsahu 5–10 μm , které se zachytily mezi textilními vlákny. V případě zachycených částic na nebarveném textilním podkladu byly u konfokální Ramanovy mikroskopie použity laserové zdroje s excitačními vlnovými délkami 785 nm nebo 1064 nm. Kombinace těchto vlnových délek poskytovala kvalitní spektra studovaných výbušnin s minimem fluorescenčního pozadí. Tomu napomohlo i velice efektivní pečlivé zaostření paprsku na pozorovanou částici v mikroskopu spektrometru, což umožňovalo okamžitou diferenciaci částice od potenciálně interferujících vláken textilií. (Ali, 2009)

Částice mezi přírodními bavlněnými vlákny

Ramanovy spektra získaná pro PETN, TNT, dusičnanu amonného (amonium nitrate), hexamethylenetetraminu (Urotropinu) a pentaerythrytol, jejichž částice byly zachyceny mezi bavlněnými vlákny jsou uvedeny na **Obr. 36**. Po porovnání těchto spekter s referenčními spektry z knihovny, lze bez obtíží výše zmíněné látky detekovat a identifikovat. Z bavlněných vláken se neobjevují žádné významné pásy patřící bavlněné textílii, vlivem bavlněného materiálu nedochází ani k fluorescenci (**Obr. 36f**). (Ali, 2009)



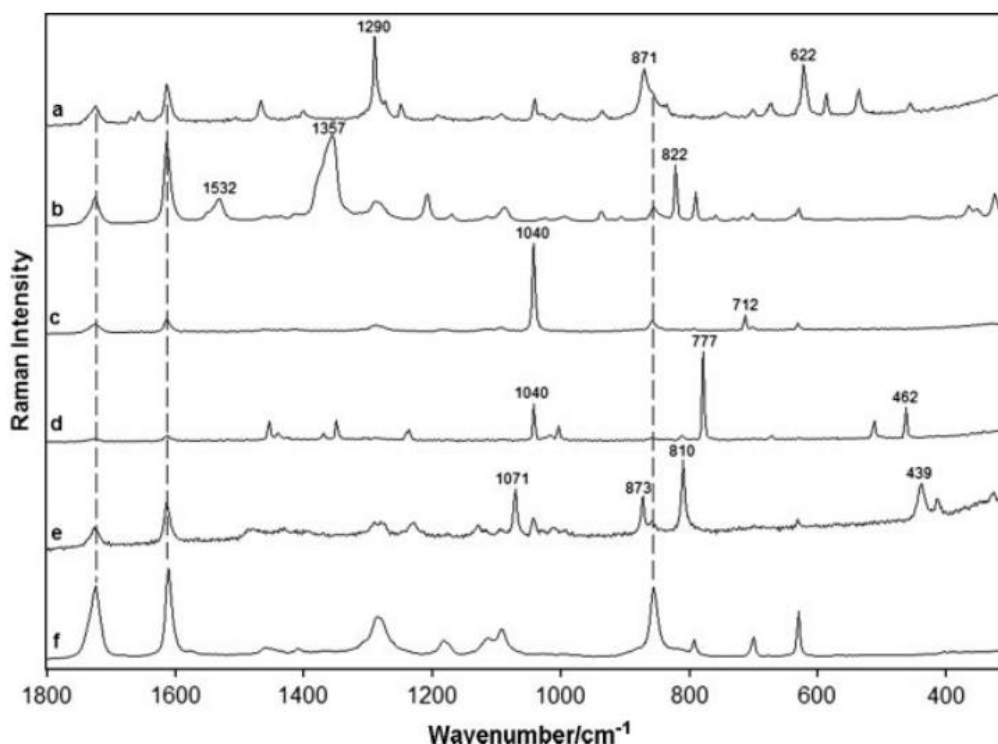
Obr. 36: Ramanova spektra mezi přírodními bavlněnými vlákny (a) částice PETN (b) částice TNT (c) částice dusičnanu amonného (d) částice HMTA (e) částice pentaerythritolu (f) spektrum přírodní barevné textilie. (Ali, 2009)

Částice mezi vlákny hedvábí a vlny

Hedvábná vlákna a vlákna vlny mají v Ramanově spektru pásy, které se promítají do spektra, tato pásma však nezasahují do oblastí pásů, které jsou důležité pro identifikaci měřených a studovaných látek výbušnin. (Ali, 2009)

Částice mezi polyesterovými vlákny

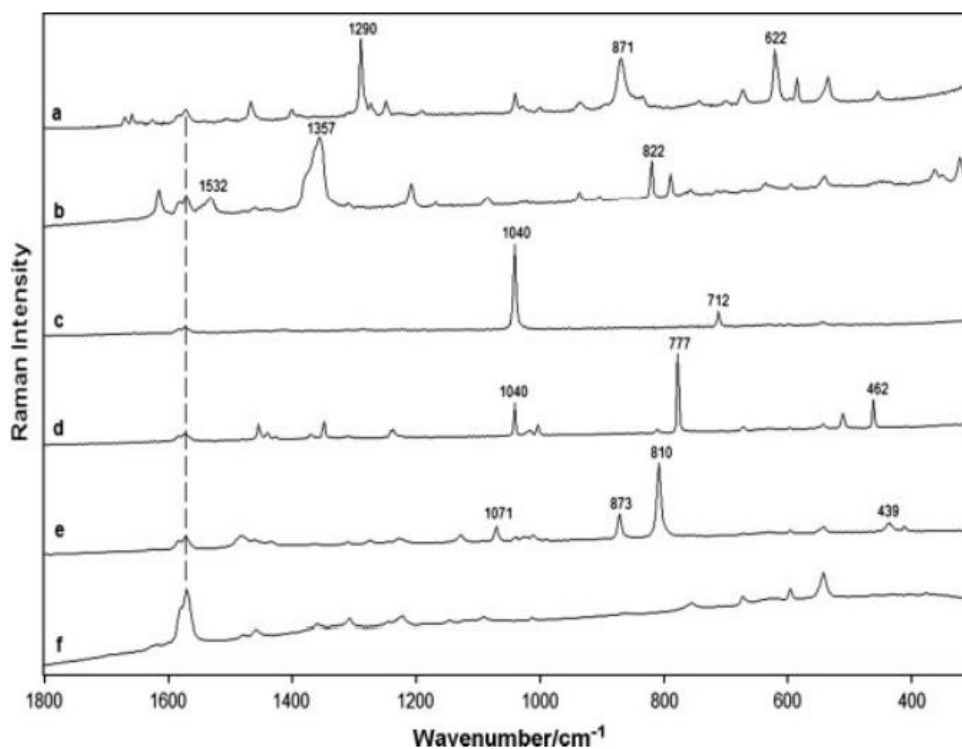
Kromě charakteristických pásů látek PETN, TNT, dusičnanu amonného a prekurzorů výbušnin HMTA a pentaerythritolu výsledná spektra na polyesterových textiliích také obsahují několik vrcholů přiřazených polyesterovým vláknům (označených čárkovaně čáry na níže **Obr. 37**): tyto pásy polyesteru se objevují při 1724 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} a 854 cm^{-1} . V každém případě nejsilnější pásy patřící polyesteru nezpůsobují překryv s charakteristickými pásy zkoumaných výbušnin. (Ali, 2009)



Obr. 37: Ramanova spektra mezi polyesterovými vlákny (a) částice PETN (b) částice TNT (c) částice dusičnanu amonného (d) částice HMTA (e) částice pentaerythritolu (f) polyesterová vlákna. (Ali, 2009)

Částice mezi modrými vlákny džínoviny

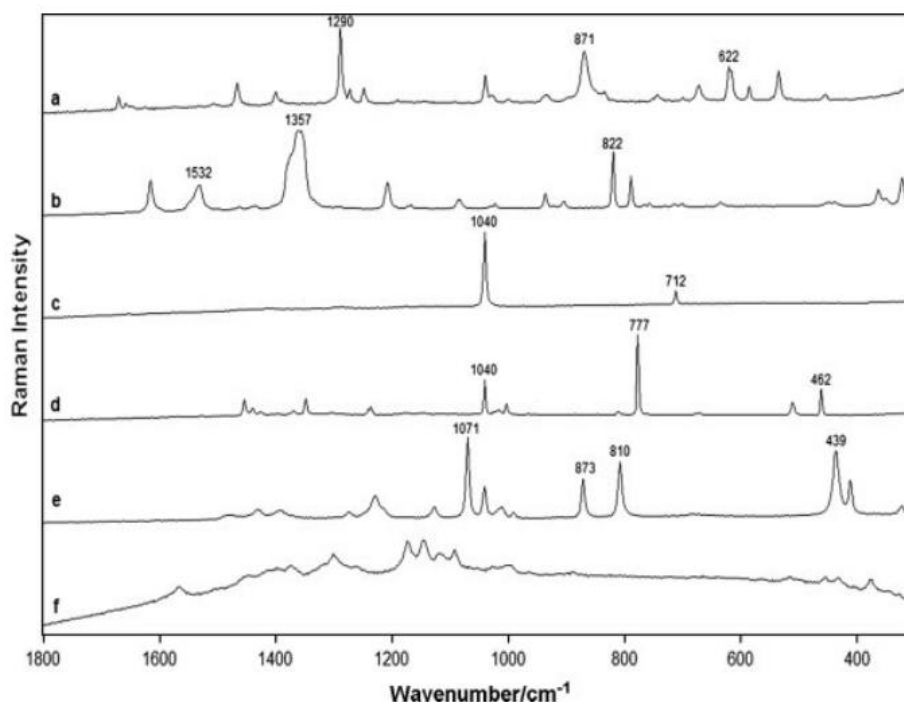
Získaná spektra výbušnin, resp. jejich zachycených částic mezi modře obarvenými džínovými vlákny jsou ilustrována na **Obr. 38**. Přestože přerušovaná čára na **Obr. 38** odpovídá silnému pásu barviva zvaného indigo (1570 cm^{-1}), tak opět tento pás nezasahuje do identifikačního pásu zkoumaných výbušných látek. (**Obr. 38 f**). (Ali, 2009)



Obr. 38: Ramanova spektra mezi vlákny modré džínoviny (a) částice PETN (b) částice TNT (c) částice dusičnanu amonného (d) částice HMTA (e) částice pentaerythritolu (f) spektrum modré džínovinové textilie. (Ali, 2009)

Částice mezi vlákny trička jasně oranžové barvy

Ramanova spektra byla úspěšně získána i u částic zachycených mezi vlákny trička jasně oranžové barvy, přičemž tato barva způsobuje fluorescenční pozadí (**Obr. 39f**). Přesto jsou Ramanovy spektrální pásy částic výbušnin jasně identifikovatelná, díky zaostření paprsku na pozorovanou částici, což níže komplexně demonstruje **Obr. 39**. (Ali, 2009)



Obr. 39: Ramanova spektra mezi vlákny oranžového bavlněného trička (a) částice PETN (b) částice TNT (c) částice dusičnanu amonného (d) částice HMTA (e) částice pentaerythritolu (f) vlákna oranžové barvy. (Ali, 2009)

Výsledky studie ukazují, že při použití techniky ve spojení s mikroskopií, lze interpretovat Ramanova spektra přímo z částic o rozměrech pouhých $5 \mu\text{m}^3$ a přibližné hmotnosti 180 pg. Z těchto důvodů má tato technika srovnatelnou citlivost s metodami hmotnostní spektrometrie s ionizační desorpcí. Navíc tento přístup nedestruuje částice a současně je zanechává v jejich původním prostředí. (Ali, 2009)

2.3. Identifikace výbušných látek přenosným Ramanem

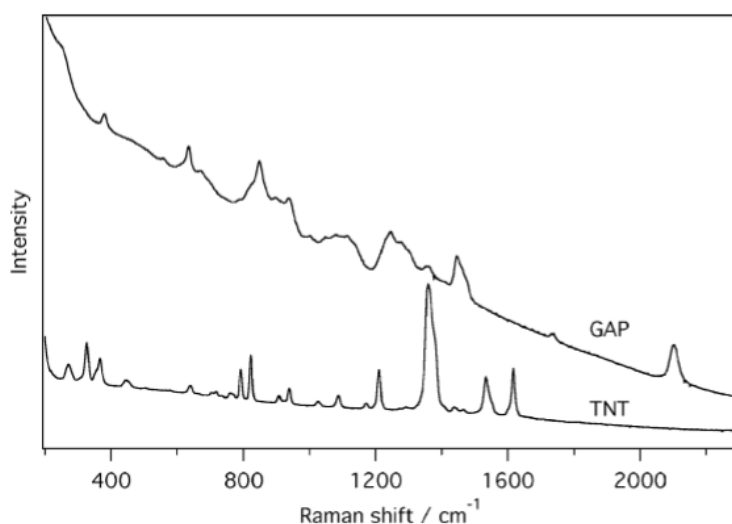
Pro spolehlivou identifikaci výbušnin prostřednictvím přenosného Ramanova spektrometru je důležitý dostatečný poměr signálu k šumu, a to pro účely následného porovnávání se spektry v knihovně přístroje. Dostačující je hodnota 100:1 (signál: šum) s tím, že čím vyšší poměr je, tím lepší bude úspěšnost vyhledávacích algoritmů. Pro detekci minoritních druhů ve směsi na úrovni 1 % je nutný poměr signálu k šumu ještě vyšší – předpokladem úspěšné identifikace může být i hodnota 300:1 (signál: šum). (Moore, 2009)

Zařízení First Defender (od společnosti Thermo Scientific) je zcela ideální pro identifikaci výbušnin vyskytujících se ve formě bílého prášku nebo bezbarvé kapaliny, s tímto typem Ramanova spektrometru lze identifikovat i jasně žluté, oranžové nebo (některé) červené výbušniny, jako je triaminotrinitrobenzen (TATB) nebo Semtex (**Obr. 40**) bez bezpečnostních rizik s použitím excitačního laseru při 785 nm. (Moore, 2009)



Obr. 40: (A) TATB (Eurenco.com)
(B) Semtex (Explosia.cz)

Existují i výbušniny, u kterých je obtížné získat spektrum v očekávané kvalitě, zejména kvůli významné fluorescenci, způsobené spojením výbušniny s pojivem na polymerní bázi. Příkladem tak může být identifikace spektra vločkového TNT a jeho pojiva glycidylazidového polymeru (GAP) zobrazeného na **Obr. 41**. Při detekci těchto výbušných materiálů, které vykazují významnou fluorescenci, je vždy nutno počítat s významně delšími časy měření při získávání spekter než u získání spekter typicky bílých prášků či krystalických látek. (Moore, 2009)



Obr. 41: Spektrum pojiva glycidylazidového polymeru (GAP) způsobující fluorescenci a trinitrotoulen (TNT). (Moore, 2009)

Některé výbušné materiály jsou tmavé nebo vysoce zbarvené, což může vést k silné absorpci excitačního laseru. Jsou tu tak možná bezpečnostní rizika pro pohonné látky, vojenské výbušniny, směsi výbušnin a střelné prachy, pokud jsou vystaveny laserovému záření o kratších vlnových délkách. Pokud obsluha spektrometru používá velmi nízkou intenzitu laseru a je schopen dlouhodobě průměrovat signál, lze však s vysokou pravděpodobností získat rozumná Ramanova spektra. (Moore, 2009)

Naprosto klíčovými součástmi při identifikaci výbušnin jsou kvalitní a rozsáhlé spektrální knihovny přenosného Ramanova spektrometru. V současné době jsou spektrální knihovny specifické pro výrobce a nejsou přenosné. Daná spektra pro možnou automatickou identifikaci přístrojem musí být vždy naměřena na daném typu spektrometru. Při společném použití TruDefender a FirstDefender produktové řady poskytují potvrzení výsledky a širší škálu identifikace neznámé látky, protože Ramanova spektra jsou náchylná na interference přítomnou fluorescencí nebo i tepelnou tepelná emisí měřené směsi.

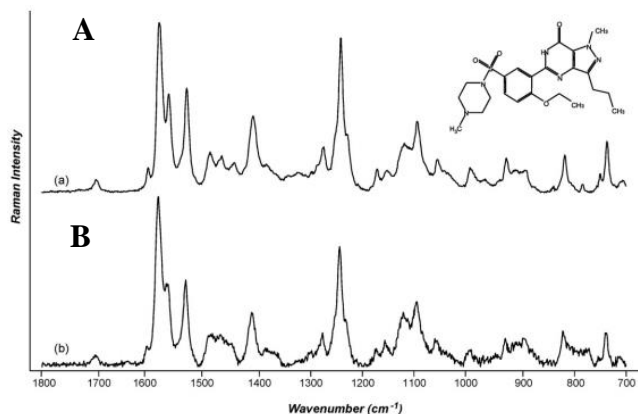
2.3.1. Identifikace a určení padělků léčiv

Mezi nejpobulárnějšími padělký léčiv všech dob patří Viagra, což je pilulka s charakteristickou modrou barvou obsahující účinnou látku zvanou sildenafil (**Obr. 42**). Účinky sildenafilu pomáhající při erektilní dysfunkci objevila americká farmaceutická společnost Pfizer v roce 1998. V souvislosti s tím, že se tato pilulka stala fenoménem dnešní doby a současně je její dostupnost vázána výhradně na lékařský předpis z ní činí zboží vhodné k padělání a nelegální distribuci. (De Veij, 2008)

Užívání Viagry nebo jejích padělků bez lékařského předpisu a bez konzultace s lékařem může být pro zdraví člověka nebezpečné v souvislosti s možnými vedlejšími účinky. Lze se také setkat s prodejem doplňků stravy, které se vydávají za čistě přírodní produkty na podporu erekce, avšak ve skutečnosti za slibovanými účinky nestojí přírodní zázračné extrakty, ale opět ilegálně přidávaný sildenafil.

Určování padělků léčiv lze zjišťovat klasickými zavedenými metodami např. plynové nebo kapalinové chromatografie s následnou vhodnou detekcí, avšak hlavní nevýhodou těchto ne-spektrometrických metod je nutnost rozpuštění tablety před samotnou analýzou. (De Veij, 2008)

Studie (De Veij, 2008): *Detekce padělků Viagry® Ramanovou spektroskopií (Detection of counterfeit Viagra® with Raman spectroscopy)* publikovala možnost spolehlivé identifikace padělků Viagry s využitím Ramanovy spektrometrie.

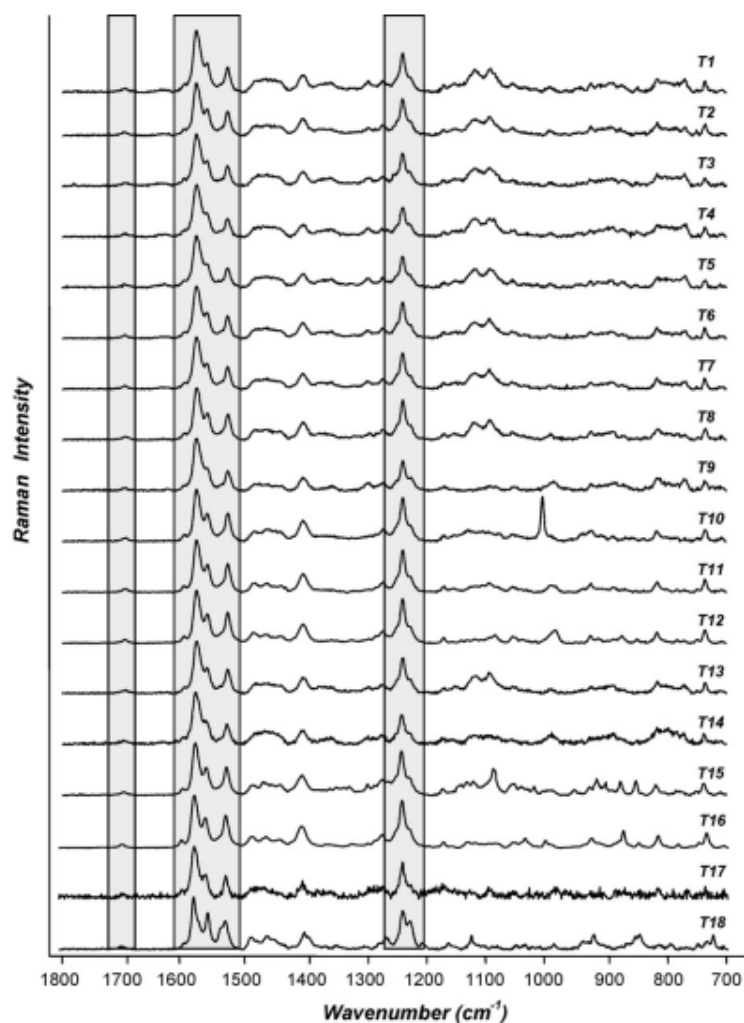


Obr. 42: (A) Ramanovo spektrum čistého sildenafilu (B) Ramanovo spektrum léčiva Viagry (De Veij, 2008)

Pro experimentální zkoumání bylo shromážděno 18 tablet jak registrovaných originálních léčiv s licencí společnosti Pfizer, tak i padělků, viz **Obr. 43**. Postupná analýza všech tablet (**Obr. 44**) v souboru 18 vzorků byla provedena pomocí Renishaw System-1000, který je spojen s mikroskopem Olympus BH-2, CCD detektory a laserem s excitační vlnovou délkou 785 nm. (De Veij, 2008)



Obr. 43: Soubor 18 vzorků originálních registrovaných léčiv a padělků. (De Veij, 2008)



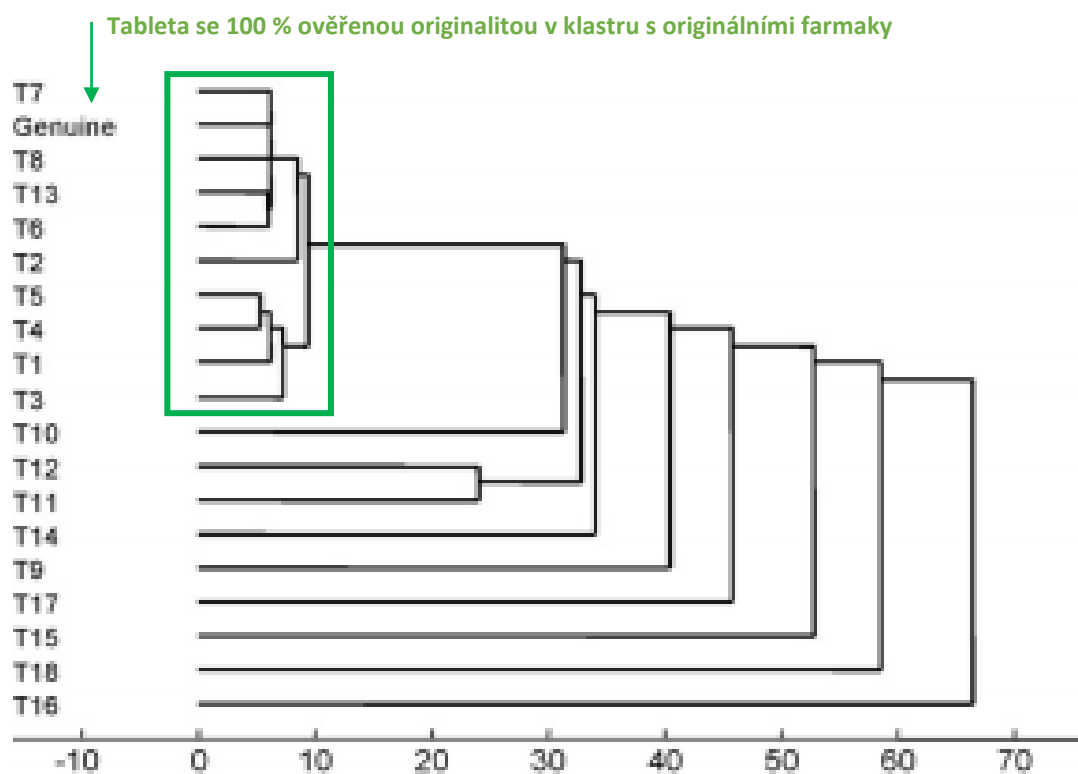
Obr. 44: Ramanova spektra 18 vzorků originálních registrovaných léčiv a padělků.

(De Veij, 2008)

Jen na základě vizuální kontroly, lze 3 tablety (T16, T17 a T18) určit jako padělané (na základě barvy a tvaru), lze porovnat na **Obr. 44**. Ramanova spektroskopie dokázala detekovat vyjma 3 předešle identifikovaných ještě dalších 6 padělků z celého souboru 18 vzorků – T9, T10, T11, T12 a T14 až 15, přestože účinnou látku sildenafilil obsahují. V souboru 18 vzorků tak bylo celkově padělaných 9 farmak. Padělek byl určen na základě odlišností dalších přídatných látek, které jsou součástí tablety Viagry a v tabletě plní jiné funkce než účinná látka. Jedná se například o spektrální pásy mikrokrystalické celulózy, síranu barnatého, síranu vápenatého vápníku či jiné pomocné látky, které jsou součástí registrované licencované formy Viagry. (De Veij, 2008)

Vzorky tablet T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8 a T13 vykazují stejné Ramanovo spektrum ve srovnání s Ramanovým spektrem Viagry (na **Obr. 45** označen jako Genuine), považované

za jakýsi 100 % ověřený standard deklarovaného původu. Rozřazení originálních a padělaných farmak umožňuje použití kombinovaného přístupu dvou statistických metod – analýzy hlavních komponent (PCA) a hierarchická shluková analýza (HCA) s Ramanovou spektroskopií. Graficky poté vztah mezi dvě klastry originálních a padělaných farmak zobrazuje na **Obr. 45** tzv. dendrogram. (De Veij, 2008)



Obr. 45: Dendrogram zobrazující klastry identických originálních farmak Viagry (vzorky T1 – T8 a T13) a zbylých padělaných farmak (T9-T12 a T14 – T18). (De Veij, 2008)

Při zvažování analytické techniky pro rutinní nebo screeningových vyšetřování musí tato technika splnit několik požadavků, vyjma základního předpokladu, že poskytuje spolehlivé přesné výsledky. Mezi ně patří mimo jiné vysoká rychlost analýz, snadnost ovládání a robustnost (nenáchylnost k mírným nevyhnutelným odchylkám z obvyklé rutinní činnosti). Pokud by však tato technika měla být používána neodbornými uživateli (např. příslušníky celní správy), je potřeba vyvinout automatickou spektrální interpretace (touto automatickou interpretace se článek nezabývá) měřených spekter s následným využitím vhodných statistických nástrojů pro rozřazení původních a padělaných farmak. (De Veij, 2008)

3. ROZHOVOR S PŘÍSLUŠNÍKEM PČR

Policejní chemik kpt. Ing. Petr Březina z Odboru kriminalistické techniky a expertízy (OKTE) Policie ČR ve Frýdku – Místku byl velice vstřícný a zodpověděl pro účely této bakalářské práce 15 otázek na téma týkající se terénní práce s Ramanovým spektrometrem.

Ot. 1.: V jakém roce se poprvé na vašem oddělení začal přenosný Ramanův spektrometr používat pro terénní účely?

2017

Ot. 2.: O jaký typ přenosného Ramanova spektrometru se jedná?

TruNarc Thermo Fisher

Ot. 3.: Jakým způsobem a kým jste byl na tento přenosný Ramanův spektrometr školen? Jak dlouho školení probíhalo?

Školení s praktickými ukázkami. Školení trvalo cca 2-3 hodiny.

Ot. 4.: Je ovládání přístroje jednoduché/intuitivní?

Ano

Ot. 5.: Je přístroj z Vašeho pohledu poruchový?

Ne

Ot. 6.: Jak dlouho vydrží baterie přístroje? Je délka výdrže baterie přístroje pro vaše běžné terénní užití dostačující nebo naopak limitující?

Přibližně 2 měsíce, nabíjí se spíše preventivně, takže výdrž baterie je dostatečná.

Ot. 7.: Jaký je jeho největší přínos, co se změnilo od doby, kde začal být pro terénní účely používán?

Lze získat informaci o látce již v průběhu ohledání místa činu, domovní prohlídky apod., což napomáhá lepší selekci stop na místě.

Ot. 8.: Jaký nejčastější typ vzorků vy analyzujete?

Neznámé pevné látky, u kterých se očekává výskyt omamných a psychotropních látek, případně kapalné vzorky, související s výrobou omamných a psychotropních látek.

Ot. 9.: Je v některých ohledech Ramanův spektrometr problematický nebo nespolehlivý?

Ne

Ot. 10.: Má Ramanův přenosný spektrometr z Vašeho pohledu nějaké vady/limitace?

Princip metody má své limity, z nichž jako hlavní vnímám problém fluorescence některých vzorků.

Ot. 11.: Je informace o identitě vzorku, který je měřený Ramanovým spektrometrem dostatečně průkazná nebo následně ještě vzorek putuje do referenční laboratoře a identita vzorku se ověřuje referenčními analýzami?

Přestože identifikace je průkazná, vzorky se zasílají k dalšímu zkoumání na pracoviště OKTE.

Ot. 12.: Setkal jste se s případem, kdy analyzovaná látka ve vzorku nebyla přítomna v knihovně spekter přístroje a identita vzorku musela být určena jinými metodami?

Ano.

Ot. 13.: Dochází k upgradům spektrální databáze knihovny přístroje výrobcem nebo příslušným servisem? Pokud ano, jak často?

Ano, přibližně 1krát za 2 roky.

Ot. 14.: Setkal jste se v praxi s problematikou fluorescence vzorku při analýze spektrometrem?

Ano, jedná se o docela častý jev.

Ot. 15.: Myslíte si, že rozšíření vybavenosti Ramanovým spektrometrem u jednotek vašeho útvaru je dostačující nebo by měla být vybavenost tímto spektrometrem rozšiřována?

Přístrojů TruNarc bylo v Moravskoslezském kraji vybaveno pět pracovišť Odboru kriminalistické techniky (OKT), v Olomouckém kraji 4 pracoviště. Přístroje byly pořízeny v rámci projektu Drugstop, spolufinancovaného EU. Dle mého názoru by mohly být těmito přístroji vybavena všechna pracoviště OKT.

Poznámka:

Naše pracoviště OKTE přístroj nemá k dispozici, nicméně jisté zkušenosti mám, jelikož jsem se na projektu Drugstop podílel a do současnosti spolupracuji s kolegy s OKT a rovněž s tímto přístrojem pracuji na výjezdech.

ZÁVĚR

Ramanovu spektrometrii je možno aplikovat na organické i anorganické látky ve formě krystalických látek, prášků, kapalin či gelů. Tato technika nevyžaduje prakticky žádnou přípravu, což eliminuje spotřebu laboratorního materiálu, navíc je poměrně necitlivá k okolnímu prostředí, což je její hlavní předností v porovnání s konkurenčními spektrometrickými technikami. Tato vlastnost techniky je významná např. u vzorků měřených ve vodném prostředí.

Ramanova spektrometrie umožňuje měření vzorků skrz obalový materiál, přes který je paprsek laseru schopný proniknout ke vzorku – jedná se o obaly především skleněné či plastové. Tím dochází k minimalizaci rizika úniku látky do prostředí, kontaminace vzorku pracovníkem či ohrožení života zasahujícího člověka, který se chystá danou látku identifikovat. Po tomto prvotním screeningu, kdy nedochází k poškození, znehodnocení ani úbytku analyzovaného vzorku, může vzorek podstoupit dalšímu zkoumání, například referenčními destrukčními technikami.

Přenosné či terénní konstrukce Ramanových spektrometrů rozevřely potenciál této metody pro široké využití techniky mimo odborná spektrometrická pracoviště. Přenosný Ramanův spektrometr je průlomovým přístrojem především pro užití při práci integrovaného záchranného systému a celní správy, s nimiž operují jednotky často bez speciálního odborného vzdělání v instrumentačních metodách analytické chemie.

U terénních Ramanových spektrometrů je limitujícím faktorem rozsah spektrálních knihoven, které jsou softwarově integrované v daném typu spektrometru. Látka, kterou spektrometrem měříme a cílíme na její identifikaci musí být přítomna v knihovně spekter (respektive jejího spektra ze spolehlivého standardu), přičemž jsou spektrální knihovny napříč různými typy a výrobci těchto spektrometrů nepřenositelné.

Druhou významnou limitací techniky a hlavním faktorem délky zisku kvalitních spekter je intenzita produkované fluorescence měřeného vzorku. Problematika fluorescenčního jevu se řeší ve velkém množství publikací a odborných článků, tuto skutečnost rovněž potvrdil při rozhovoru i kpt. Ing. Petr Březina z Odboru kriminalistické techniky a expertízy Policie ČR z Frýdku Místku.

Tento problém se řeší použitím laserů, které jsou posunuty k delším vlnovým délkám, nejlepší potenciál má pro polní systémy excitační laser s vlnovou délkou 785 nm, a to co do

poměru dobré intenzity získaných spektrálních pásů a eliminace fluorescence. Přetrvávající fluorescenci lze řešit. Ještě vyšším posunem vlnové délky u excitačního laseru k 1064 nm, ovšem tyto typy laserů se vyskytují zřídka u přenosných terénních Ramanových spektrometrů.

Cena přenosných Ramanových spektrometrů se pohybuje přes jeden milion korun, což může být faktor ovlivňující příchod této techniky do ČR významně až po roce 2010 a její plné rozšíření všem jednotkám, které by ji mohly potenciálně využívat. Nutno podotknout, že náklady na pořízení této techniky bývají dotovány v rámci různých programů či grantů EU např. Drugstop.

Ramanova spektroskopie si je velice blízká s infračervenou spektroskopií. Obě techniky mohou společně poskytovat daleko přesnější informace o struktuře zkoumané látky a současným použitím se rozšiřuje aplikační potenciál na širší skupinu studovaných látek. Ramanův jev a jev měřený při infračervené spektrometrii se vzájemně neruší. Tandem použití obou technik je nejvíce akcentován především v terénu při identifikacích výbušnin.

V druhé části práce byly vybrány a popsány zajímavé případy související s tematikou kontrabandu, které si kladly za cíl poukázat na vynalézavost pašeráků při výrobě a pašování ilegálních látek a jejich následnou detekci Ramanovou spektrometrií.

Za zvláštní typ kontrabandu lze řadit tzv. nové syntetické drogy. Jedná se o deriváty (odvozeniny) drog většinou již zapsaných na seznamu ilegálních návykových látek v EU, přičemž deriváty těchto zavedených drog na seznamu velmi často nejsou. Tím se pohybují na hraně ilegality. Tyto nové látky s neznámou toxicitou, účinky na lidský organismus a velmi dostupnou cenou, představují jedno z dalších rizik u uživatelů omamných a psychotropních látek a výzvu v oblasti jejich:

- detekce a zařazení mezi deriváty již zavedených drog
- rychlého uvedení na seznam ilegálních látek v rámci náročného byrokratického kolotoče
- zavedení do knihoven spekter terénních přenosných spektrometrů

Zajímavé jsou případy pašování kokainu ve formě, kdy je kokain rozpuštěn v alkoholických nápojích. Tento způsob má zamaskovat pašovanou drogu, aby se snížila pravděpodobnost, že bude zjištěna. Ramanovou spektrometrií lze přes obal lahve s rozpuštěným pašovaným kokainem detekovat koncentraci od 8 % výše. To znamená, že

koncentrace kokainu nalezené v reálných situacích, kdy rentabilní koncentrace pro pašeráky činí 50 % až 80 % (hmotnosti rozpuštěného kokainu na objem) jsou v případě vybavenosti příslušníků policie či celní správy Ramanovým spektrometrem snadno zjistitelné.

Ramanova spektrometrie je velice vhodnou metodou pro určování % obsahu ethanolu a methanolu ve vzorku díky lineární závislosti koncentrace na velikosti plochy pod spektrálním pásem (píkem), což bylo ve velké míře demonstrováno v roce 2012 při methanolové aféře.

Jedním z dalších možných využití je spojení spektrometrie s konfokální mikroskopií. Detekce a identifikace zbytků výbušnin na oděvech či jiných textilních površích, může být použita jako silný důkazní prostředek nebo jako vodítko ke zjištění vazby osoby na teroristickou činnost. Ramanova spektra bylo možné získat z mikroskopických částic výbušnin průměrné velikosti v rozsahu 5–10 μm , které byly zachytily dokonce i mezi vlákny vykazující silné fluorescenční pozadí. díky velice efektivní pečlivé zaostření paprsku na pozorovanou částici v mikroskopu spektrometru.

Techniku lze rovněž i úspěšně použít na rozlišení ilegálních padělaných farmak nebo „přírodních“ doplňků stravy s nepovoleným přídatkem účinné látky. V práci byl demonstrován příklad padělků velice populární modré pilulky Viagry s účinnou látkou zvanou sildenafil. Rozlišení originálních farmak od padělků umožňuje použití statistických metod analýzy, konkrétně analýzy hlavních komponent a hierarchické shlukovací analýzy.

Zejména k tématu detekce kontrabandu Ramanovou spektrometrií jsem se snažil získat odpovědi na otázky z praxe u příslušníků policie ČR – konkrétně na odboru kriminalistické techniky a expertízy (OKTE). Byl jsem překvapen, že žádný Ramanův spektrometr není přítomen a využíván ve Středočeském kraji při identifikaci neznámých látek zajištěných na místech činu nebo při domovních prohlídkách. Odpovědi na otázky z praxe, které byly předmětem mého zájmu jsem tak získal až po doporučení a přeposlání otázek na OKTE ve Frýdku Místku.

Mým osobním postřehem, vzhledem k mé příslušnosti k policii ČR, je skutečnost, že povědomí o Ramanově spektrometrii je mezi mými kolegy na základních útvarech prakticky nulová. Současně je překvapující, že dostupnost tohoto spektrometru, stejně jako přítomnost vycvičeného služebního psa v rámci krajského ředitelství není samozřejmá.

LITERATURA

ALI, E.M.A., Edwards, H.G.M. and Scowen, I.J. (2009), *Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing*. *J. Raman Spectrosc.*, 40: 2009-2014. <https://doi.org/10.1002/jrs.2360>

BERG, R. W., Nørbygaard, T., White, P. C., & Abdali, S., 2011. *Ab Initio Calculations and Raman and SERS Spectral Analyses of Amphetamine Species*. *Applied Spectroscopy Reviews*, 46(2), 107-131. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.520180>

BLAHUTOVÁ, Jitka, (2014). *Tisková zpráva celní správy České republiky: Celníkům pomáhá při kontrolách Ramanův spektrometr [online]*. In: [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.celnisprava.cz/cz/celni-urad-pro-plzensky-kraj/tiskove-zpravy/2014/Stranky/celnikum-pomaha-pri-kontrolach-ramanuv-spektrometr.aspx>

BOYACI, I.H., Genis, H.E., Guven, B., Tamer, U. and Alper, N. (2012), *A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy*. *J. Raman Spectrosc.*, 43: 1171-1176. <https://doi.org/10.1002/jrs.3159>

BURNETT, A. D., Edwards, H. G. M., Hargreaves, M. D., Munshi, T., & Page, K., (2010). *A forensic case study: the detection of contraband drugs in carrier solutions by Raman spectroscopy*. *Drug Testing and Analysis*, 3(9), 539–543. doi:10.1002/dta.169

ČAPOUN, Tomáš, Matějka, Jiří, (2007). *Ramanův spektrometr*. In 112 [online]. Praha: MVČR, [cit. 14-03-2007]. Dostupné z: <http://www.mvcr.cz/casopisy/112/2007/unor/capoun.html>.

ČT24, ban, (2018). *Syntetické kanabinoidy putují do Evropy legálně, třeba jako hnojivo. Než se stihnou zakázat, vyrobí se jiné [online]*. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://ct24.ceskatelevize.cz/domaci/2592970-synteticke-kanabinoidy-putuji-do-evropy-legalne-treba-jako-hnojivo-nez-se-stihnou>

DITRICHOVÁ, Petra a Jukl Marek, (2017). *Základní prameny mezinárodního humanitárního práva*. Praha: Ministerstvo obrany České republiky – VHÚ Praha. ISBN 978-80-7278-698-5.

DE VEIJ, Marleen & Deneckere, Annelien & Vandenabeele, Peter & Kaste, Dries & Moens, Luc. (2008). *Detection of counterfeit Viagra (R) with Raman spectroscopy*. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 46. 303-9. 10.1016/j.jpba.2007.10.021.

EVROPSKÁ ZPRÁVA O DROGÁCH, (2016). In: *Evropské monitorovací centrum pro drogy a drogovou závislost [online]*. [cit. 2021-04-21]. ISBN 978-92-9168-861-6. ISSN 2314-9035. Dostupné z: doi:10.2810/12378

GNYBA, M., J. Smulko, A. Kwiatkowski a P. Wierzba, (2011). *Portable Raman spectrometer – design rules and applications*. *Bulletin of The Polish Academy of Sciences Technical Sciences [online]*. Vol. 59, No. 3, [cit. 2021-03-31]. Dostupné z: [doi:10.2478/v10175-011-0040-z](https://doi.org/10.2478/v10175-011-0040-z)

CHALMERS, J.M., Edwards, H.G.M. & Hargreaves, M.D. (2012); *Infrared and Raman spectroscopy in forensic science*, First publish;2. Aufl.;1st; edn, Wiley, Chichester, West Sussex, UK;Hoboken;

CHANDRABHAS, Narayana, (2014). *Introduction to Basic of Raman Spectroscopy: Chemistry and Physics Materials*. Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scisntific. India. Dostupné také z: <https://slideplayer.com/slide/6282655/>

JANÍK, Alojz a Dušek, Karel., (1990). *Drogy a společnost*. Parha: Avicenum - Život a zdraví, 1990. ISBN 80-201-0087-3.

KAŇKOVÁ, 2018. *Odhalení sítě distributorů kokainu: Tisková zpráva celní správy České republiky [online]*. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.celnisprava.cz/cz/tiskove-zpravy/2018/Stranky/odhaleni-site-distributoru-kokainu.aspx>

KOPLÍK, Richard, (2014). *Infračervená a Ramanova spektroskopie [online]*. Praha, [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplíkr/7_FA_IR_Raman_2014.pdf. Odborná studijní opora. VŠCHT v Praze.

KOTRLÝ, M., K. Ventura, P. Bajerová a I. Turková, (2019). *Identifikace reziduí improvizovaných výbušnin fyzikálně-chemickými analytickými metodami za reálných podmínek po výbuchu*. *Chemické listy [online]*. Vol 113 No 9 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3455>

LARKIN, Peter, (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation [online]*. Elsevier, [cit. 2021-04-20]. ISBN 978-0-12-386984-5. Dostupné z: [doi: https://doi.org/10.1016/C2010-0-68479-3](https://doi.org/10.1016/C2010-0-68479-3).

MALTAŞ, Derya Cebeci, Dor Ben-Amotz, Md Anik Alam, Ping Wang a Rodolfo Pinal, (2017). *Photobleaching profile of Raman peaks and fluorescence background*. *European pharmaceutical review [online]*. Dostupné z: <https://www.europeanpharmaceuticalreview.com/article/70503/raman-peaks-fluorescence-background/>

MARKERT, Hillary, (2009). *Evaluation of the Thermo Scientific® FirstDefender RM™ Raman Spectrometer [online]*. Florida [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: https://www.cbrnetechindex.com/Reports/29db94b7-3455-49ff-9274-c00c7627c042/04e44f3d-5bb4-494f-99ff-32c929306eb0/FirstDefender_Eval_013111_final_MNS_1_208.pdf

MATĚJKOVÁ, Yvona, (2020). *Tisková zpráva celní správy České republiky: Drogový dealer fet do cíle nedovezl [online]*. In.: 2020 [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.celnisprava.cz/cz/celni-urad-pro-stredocesky-kraj/tiskove-zpravy/Stranky/drogovy-dealer-fet-do-cile-nedovezl.aspx>

MCCREERY, Richard L., (2000). *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. Third edition. New York: Wiley. ISBN 9780471721642.*

MOORE, D.S., Scharff, R.J., (2009). *Portable Raman explosives detection. Anal Bioanal Chem* **393**, 1571–1578. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2499-5>.

MOSTOWTT Thaddeus, McCord Bruce, (2017). *Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) as a method for the toxicological analysis of synthetic cannabinoids, Talanta, Volume 164, Pages 396-402, ISSN0039-9140, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.11.002. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016308645).*

NĚMCOVÁ I., Čermáková L., Rychlovský P., (1997). *Spektrometrické analytické metody I., 1. vyd. - Praha: Karolinum, Univerzita Karlova ISBN 80-7184-365-2*

NOVÁK, Ivo, (2015). *Účinky elektromagnetického pole na lidský organismus. Tzbinfo [online]. [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://elektro.tzb-info.cz/13319-ucinky-elektromagnetickeho-pole-na-lidsky-organismus>*

OTTO, J., (1902). *Ottův slovník naučný [online]. 19. díl. Praha, [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: <https://archive.org/details/ottvslovnknauni37ottogoog/page/n1090/mode/2up?view=theater>.*

PLECHÁČEK, Václav, 2018. *I díky spektrometrům a termokamerám jsou policisté úspěšnější v boji s drogovou kriminalitou [online]. Český rozhlas Hradec Králové [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://hradec.rozhlas.cz/i-diky-spektrometrum-a-termokameram-jsou-policiste-uspesnejsi-v-boji-s-drogovou-7645770>*

QIAN, Jack, Chad Lieber, Huawen (Owen) Wu, Eric Bergles a Bayspec, INC., (2013). *Non-Destructive Red Wine Measurement with Dispersive 1064 nm Raman Spectroscopy [online]. San Jose, 0, Issue 0 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://www.spectroscopyonline.com/view/non-destructive-red-wine-measurement-dispersive-1064-nm-raman-spectroscopy>*

RŮCK, Filip, (2018). *Mezinárodní drogová problematika. Pražský studentský summit [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: https://www.studentsummit.cz/wp-content/uploads/2019/02/UNODC_drogy.pdf*

SWGDRUG, (2005). [online]. In: [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.swgdrug.org/Monographs/AMPHETAMINE.pdf>

ŠULOVÁ, Kateřina, 2013. *Policie má unikátní přístroj, metanol a pervitin odhalí i přes obal [online]. ČT24 [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://ct24.ceskatelevize.cz/domaci/1116464-policie-ma-unikatni-pristroj-metanol-a-pervitin-odhali-i-pres-obal>*

THERMO SCIENTIFIC™. *TruNarc™ Handheld Narcotics Analyzer: Product literature [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TRUNARC#/TRUNARC>*

TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÍ STŘEDISKO. Odborné doporučení pro intoxikaci – metanol: Klinika pracovního lékařství VFN a 1. LF UK [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: file:///C:/Users/Martina/Downloads/Jak%201%C3%A9%C4%8Dit%20otravu%20metanolem%20(1).pdf

TUREČEK, J.; et al, (2014). Policejní pyrotechnika, 1.st ed.; Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk: Plzeň,.

U.S. DEPARTMENT OF HOMELAND SECURITY, (2012). Handheld Ion Mobility Spectrometry Trace Explosives Detectors. System Assessment and Validation for Emergency Responders [online]. [cit. 2021-04-21].

VASKOVA, Hana & Tomeček, Martin. (2018). Rapid spectroscopic measurement of methanol in water-ethanol-methanol mixtures. MATEC Web of Conferences. 210. 02035. 10.1051/mateconf/201821002035.

VÁŠKOVÁ, Michaela, Jan Hrdlička, Otakar J. Mika, Jiří Barta a Gabriela Clemensová, (2014). Civil Protection in Mass Methanol Poisoning in the Czech Republic. International Journal of Medical, Medicine and Health Sciences [online]. Vol:8, No:11 [cit. 2021-04-22]. ISSN 2517-9969. Dostupné z: <http://scholarly.org/pdf/display/civil-protection-in-mass-methanol-poisoning-in-the-czech-republic>

ZAORALOVÁ, Nicole, 2017. Bezpečná přeprava nebezpečných látek [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.elogistika.info/bezpecna-preprava-nebezpecnych-latek/>

YAGOUB, Mimi, (2016). Latest trends in Cocaine trafficking to Europe. Global Initiative Against Transitional Organized Crime [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://globalinitiative.net/analysis/latest-trends-in-cocaine-trafficking-to-europe/>

ZÁKON O SPOTŘEBNÍCH DANÍCH: úplné znění zákona č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních po novele zákona č. 479/2003 Sb. (platnost k 1.1.2004). Český Těšín: Poradce, 2004. Zákony do kapsy. ISBN 80-86674-54-1.

ZÁRUBA, Kamil, (2016). Analytická chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,. ISBN 978-80-7080-951-8.

ZHU, Xiaoqin & Xu, Tao & Lin, Qingyu & Duan, Yixiang. (2014). Technical Development of Raman Spectroscopy: From Instrumental to Advanced Combined Technologies. Applied Spectroscopy Reviews. 49. 64-82. 10.1080/05704928.2013.798801.

SEZNAM ZKRATEK

CCD	Mnohakanáloví detektory
cm ⁻¹	Reciproký centimetr
DART	Desorpční přímá analýza v reálném čase
ČR	Česká republika
DEA	Drug Enforcement Administration
EMCDDA	Evropské monitorovací centrum pro drogy a drogovou závislost
EtOH	Ethanol
EU	Evropská unie
FIR	Vzdálená infračervená oblast
FT	Fourierova transformace
GAP	Glycidylazidového polymeru – pojivo
GC	Plynová chromatografie
HMTA	Hexamethylenetetramine
HMTD	Hexamethylentriperoxodiamin
IED	Improvizovaná výbušná zařízení
IR	Infračervená spektrometrie
IZS	Integrovaný záchranný systém
LC	Kapalinová chromatografie
MeOH	Methanol
MIR	Střední infračervená oblast
MS	Hmotnostní spektrometrie
NIR	Blízká infračervená oblast
NTK	Národní technická knihovna
OKT	Odbor kriminalistické techniky
OKTE	Odbor kriminalistické techniky a expertízy
PETN	Pentaerythritol tetranitrát
RS	Ramanova spektrometrie
SERS	Povrchově vylepšená Ramanova spektrometrie
TATB	Triaminotrinitrobenzen
THC	Tetrahydrokanabinol
TNT	Trinitrotoluen
UNODC	United Nations Office on Drugs and Crime

SEZNAM TABULEK

Tab. I: Shrnutí nejnižšího % alkoholických roztoků kokainu, který je možno detekovat ve vztahu barva, typ materiálu a použitý spektrometru s různými excitačními vlnovými délkami laseru.....37

Tab. II: Výbušniny a jejich charakteristické spektrální pásy uvedené ve studii.....47

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Spektrum elektromagnetického záření.....3

Obr. 2: Portrét Chandrasekhara Venkata Ramana.4

Obr. 3: Vznik nepružného rozptylu měřeného při Ramanově spektroskopii.....5

Obr. 4: Závislost potencionální energie a změny mezijaderné vzdálenosti při vzniku Ramanova rozptylu.....6

Obr. 5: Spektrum rozptýleného záření a Ramanův posun.....7

Obr. 6: Chemická struktura amfetamin sulfátu a reálně vypadající forma.....8

Obr. 7: Ramanovo spektrum amfetaminu; v zeleném zvýraznění jsou charakteristické posuny látky.....8

Obr. 8: Ilustrace terénního způsobu analýzy neznámého vzorku na místě činu.....11

Obr. 9: First Defender Raman Thermo Scientific.....12

Obr. 10: Sken/měření neznámé látky přístrojem; a spektrum pocházející z knihovny/databázi nahraných látek přítomných v přístroji.....12

Obr. 11: Ramanův spektrometr na detekci drog TruNarc.....13

Obr. 12: Rozdíl mezi kvalitou spekter při využití starých jednokanálových detektorů a následně inovativních mnohakanálových detektorů.....19

Obr. 13: Schéma Ramanova spektrometru s Fourierovou transformací.....20

Obr. 14: Vliv fluorescence při různé excitační vlnové délce laseru.....21

Obr. 15: Ilustrace přenosných iontově-mobilních přístrojů.....23

Obr. 16: Spektrum s vyznačenou infračervenou oblastí.....24

Obr. 17: Ilustrativní porovnání spektrálního záznamu amfetaminu ve formě hydrochloride po změření Infračerveného spektra a Ramanova spektra.....	25
Obr. 18: Chemické struktury čtyř vybraných různých syntetických kanabinoidních látek studovaných ve studii.....	29
Obr. 19: Ramanova spektra změřená na RS typu SERS a jejich přiřazení ke studovaným strukturám syntetických kanabinoidů.....	30
Obr. 20: Porovnání měření se spektry v knihovně.	31
Obr. 21: Severní, střední a africká cesta kokainu do Evropy.....	33
Obr. 22: Přenosný Delta Nu Inspektor Raman a Renishaw RX210.	35
Obr. 23: Ramanova spektra měřená na FT-Raman s různými koncentračními hladinami v rumu typu navy v průhledné láhvi.....	35
Obr. 24: Ramanova spektra měřená na Renishaw RX 210 s různými koncentračními hladinami v láhvi hnědé barvy.....	36
Obr. 25: Ramanova spektra měřená na FT-Raman s různými koncentračními hladinami a vyznačenými charakteristickými pásy kokainu v láhvi fialové barvy.....	37
Obr. 26: Molekula methanolu.....	39
Obr. 27: Molekula ethanolu.....	39
Obr. 28: Porovnání Ramanova spektra ethanolu a methanolu včetně uvedených hodnot Ramanových posunů.....	40
Obr. 29: Vliv přítomné vody na spektra methanolu a ethanolu.....	41
Obr. 30: Kalibrační řada kalibračních roztoků na Ramanově spektrometru, acetonitril představuje vnitřní standard se stále stejnou koncentrační hladinou.....	42
Obr. 31: Sestrojená kalibrační křivka pro možnost výpočtu koncentrační hladiny ethanolu a methanolu.....	43
Obr. 32: Fluorescenční pozadí při 785 nm lze řešit využitím laseru s 1064 nm.....	43
Obr. 33: Transmittance excitačních vlnových délek přes 3 mm tlustou zelenou láhev.....	44
Obr. 34: Porovnání měření RS přes vialku a 3 mm tlustou zelenou skleněnou láhev.....	44
Obr. 35: Renishaw Invia Reflex disperse Raman mikroskop při 785nm a částice s charakterem výbušniny ve vláknech textilie.....	46
Obr. 36: Ramanova spektra mezi přírodními bavlněnými vlákny.....	48
Obr. 37: Ramanova spektra mezi polyesterovými vlákny.....	49

Obr. 38: Ramanova spektra mezi vlákny modré džínoviny.....	50
Obr. 39: Ramanova spektra mezi vlákny oranžového bavlněného trička.....	51
Obr. 40: TATB a Semtex.....	52
Obr. 41: Spektrum pojiva glycidylazidového polymeru způsobující fluorescenci a trinitrotoluenu.	52
Obr. 42: Ramanovo spektrum čistého sildenafilu a Viagry.....	54
Obr. 43: Soubor 18 vzorků originálních registrovaných léčiv a padělků.....	54
Obr. 44: Ramanova spektra 18 vzorků originálních registrovaných léčiv a padělků.....	55
Obr. 45: Dendrogram zobrazující klastry identických originálních farmak Viagry.....	56