

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



Tadeáš Kalvoda

Ztotožňování drogových směsí pomocí analýzy produktů jejich termolýz metodou vysoce rozlišené infračervené spektroskopie

Identification of drug mixtures using analysis of thermolysis products by high resolution infrared spectroscopy

Bakalářská práce

Školitel: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.

Praha, 2018

Charles University

Faculty of Science

Study programme: Chemistry

Branch of study: Chemistry



Tadeas Kalvoda

Identification of drug mixtures using analysis of thermolysis products by high resolution infrared spectroscopy

Ztotožňování drogových směsí pomocí analýzy produktů jejich termolýz metodou vysoce rozlišené infračervené spektroskopie

Bachelor thesis

Supervisor: RNDr. Martin Ferus, Ph.D.

Prague, 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma Ztotožňování drogových směsí pomocí analýzy produktů jejich termolýz metodou vysoce rozlišené infračervené spektroskopie vypracoval samostatně a veškerou použitou literaturu jsem řádně citoval v seznamu použité literatury na konci této práce.

V Praze dne

.....

Tadeáš Kalvoda

V souvislosti s touto prací byla podána žádost o neveřejnosti souborů.

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. je držitelem rozhodnutí o povolení k zacházení podle § 4 zákona č. 167/1998 Sb., o návykových látkách a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, v dále stanoveném rozsahu tohoto rozhodnutí číslo 37 / 2017.

Práce byla řešena v laboratořích
Ústavu fyzikální chemie AV ČR,
v.v.i.

Práce byla řešena ve spolupráci
s Policejním prezidiem ČR, Národní
protidrogovou centrálou a
Kriminalistickým ústavem Praha.



Poděkování

Děkuji za odborné vedení této práce RNDr. Martinovi Ferusovi, Ph.D., který mi radil a vedl mé vědecké kroky s nadhledem jemu vlastním. Děkuji Prof. RNDr. Svatopluku Civišovi, CSc., za značnou pomoc během měření. Děkuji Mgr. Milanovi Boušovi, Ph.D, za výjimečnou trpělivost při studiu vzorků s jistou nadsázkou téměř neměřitelných. Za odbornou gesci v oblasti kriminalistické praxe děkuji panu pplk. Mgr. Vladimíru Táborskému. Za součinnost a přínosnou diskuzi děkuji vedení Národní protidrogové centrály a za poskytnutí vzorků drog Kriminalistickému ústavu Praha. Dále děkuji Bc. Antonínu Knížkovi za velkou pomoc a značnou trpělivost. Děkuji Mgr. Petr Kubelíkovi, Ph.D., Ing. Adamovi Pastorkovi za týmovou práci a pomoc v laboratoři i po teoretické stránce. Děkuji Ing. Ondřeji Ivankovi, Csc., který mi zpestřoval práci filozofickými chvilkami. Děkuji Janě Hrnčířové, Tereze Kaiserové, Lukáši Peterovi, Vojtěchu Laitlovi a Ivanovi Černému za to, jaký jsme vytvořili úžasný pracovní kolektiv. Dále děkuji Martinovi Přikrylovi za to, že mě naučil v životě vystihovat podstatné věci a vidět do hloubky problémů. Děkuji Kateřině Novotné za mimořádnou osobní podporu v posledním roce. Konečně děkuji své rodině a přátelům za podporu ve studiu i osobním životě.

Obsah

1. Abstrakt	6
1. Abstract	6
1. Úvod	7
2. Teoretická část	8
2.1 Drogová problematika.....	8
2.2 Analytické metody zkoumání drog.....	9
2.3 Historie a legislativa návykových látek.....	11
2.4 Kriminalistika	16
2.5 Zkoumané drogy.....	17
3. Použitá metodika a instrumentace	20
3.1 Elementární analýza pomocí elektronové disperzní spektroskopie	20
3.2 Stanovení teploty tání	22
3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	23
3.4 Ramanova spektroskopie	28
4. Experimentální část.....	33
4.1 Elementární analýza pomocí elektronové disperzní spektroskopie	33
4.2 Stanovení teploty tání	33
4.3 Měření infračervených spekter pevných vzorků.....	34
4.4 Měření IR spekter plyných produktů termolýzy vzorků.....	35
4.5 Ramanova spektroskopie	36
5. Výsledky a diskuze.....	38
5.1 Elementární složení elektronovou disperzní spektroskopií	38
5.2 Infračervená spektroskopie pevných vzorků.....	41
5.3 Teploty tání vzorků.....	44
5.4 Infračervená spektroskopie plyných produktů termolýzy vzorků.....	44
5.5 Ramanova spektroskopie	53
5.6 Návrh jednotky pro měření drogových vzorků	56
6. Závěr.....	58
7. Seznam použitých zkratk a symbolů	60
8. Použitá literatura.....	61

1. Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na problematiku profilace drogových směsí. Konkrétně sleduje možné uplatnění diskriminační analýzy drogových směsí využívající jejich termolýzu a následnou identifikaci vznikajících nízkomolekulárních plynů pro levnou a operativní profilaci drogových směsí.

Pro studium produktů termolýzy byla použita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací. Vzorky drog byly dále podrobeny referenční analýze Ramanovou spektroskopií, energetickou disperzní rentgenovou spektroskopií a stanovení teploty tání.

Získaná data ukazují, že vzorky drog se termolýzou rozkládají za vzniku odlišných plynných produktů, takže je lze rozlišit od sebe a získat tak informace použitelné k profilaci za účelem jejich ztotožnění. Shodnost chemických profilů terénních vzorků drogových směsí může souviset například s jejich společným zdrojem v daném patře distribuční sítě.

Výsledky ukazují značný potenciál této techniky pro potřeby rychlé, operativní, rutinní a standardní profilace drogových směsí za účelem jejich ztotožnění.

1. Abstract

This bachelor thesis focuses on the analysis of drug mixtures. Specifically, it focuses on the possible development of a discriminatory analysis of drug mixtures using the thermolysis of these mixtures and the subsequent identification of low-molecular gases as thermolysis products.

Fourier-transform infrared spectroscopy was used to study thermolysis products. Drug samples were further subjected to a reference analysis by Raman spectroscopy, EDS and melting point determination.

The data obtained show that drug samples are decomposing by thermolysis to produce different gaseous products so that they can be differentiated from each other. The results show the considerable potential of this technique as a standard drug analysis.

1. Klíčová slova

termolýza, FTIR, drogy, příměsi

1. Keywords

thermolysis, FTIR, drugs, additives

1. Úvod

Drogy a návykové látky jsou jedním z nejvíce mediálně sledovaných a obecně diskutovaných celospolečenských problémů a to jak dnes, tak napříč historií. Zásadním problémem těchto látek je nerozlučné spojení jejich návykovosti s pozitivními pocity a vjemy doprovázející jejich užívání. Uživatelé je velmi často začínou v touze po euforických pocitech nadužívat. To vede obvykle k fyzickým i psychickým postižením doprovázeným ztrátou sebekontroly. Ta často vyústí jednak ve vysokou manipulovatelnost uživatele, tak i jeho zvýšenou agresivitu vůči okolí, v řadě případů vedoucí až k násilným činům. Volné užívání těchto látek tudíž není možné tolerovat, neboť by s velkou pravděpodobností vedlo k naprostému rozkladu moderní společnosti. Neutuchající potřeba závislého jedince po další dávce návykové látky samozřejmě implikuje jeho ochotu udělat cokoli, aby tuto dávku dostal. Na základě této skutečnosti už od starověku existoval prosperující trh s návykovými látkami, který v průběhu času stále rostl. V reakci na něj se stále rozvíjely způsoby a metody odhalování jak těchto látek, tak jejich distribuce, výroby či určení původu.

Cílem této bakalářské práce je navrhnout snadnou metodu k chemické profilaci drogových směsí a následnou rychlou diskriminační analýzu vedoucí k rozlišení vzorků návykových látek, a to jejich porovnáním s databází již analyzovaných vzorků za účelem vyloučení vzorků s evidentně odlišným chemickým profilem před podrobnou analýzou pomocí sofistikovaných standardních i velmi pokročilých metod. Ta vyžaduje značnou erudici, lidské zdroje, je finančně i časově velmi náročná, což je jedním z hlavních problémů operativního boje proti drogám. Navržený způsob diskriminační analýzy se zakládá na termolýze těchto látek a vychází z předpokladu, že příměsi v každém vzorku distribuované návykové látky, pocházející z určitého místa, identifikují výrobní postup a jednoduché chemické látky vzniklé termolýzou vzorku budou na základě toho odlišné podle různých chemických složení směsí. Termolýzou vzorku drogy a analýzou produktů by mělo být možné daný vzorek přiřadit k již existujícímu změřenému vzorku shodného chemického složení, a poukázat tak na možný společný zdroj obou vzorků.

Všechny obrázky vytvořené pro účely této práce vznikly v programech Libre CAD a Gimp.

2. Teoretická část

2.1 Drogová problematika

Kriminalita související s užíváním drog je v současnosti jeden z nejvýraznějších společenských problémů. V řadě prací na toto téma je uvažována pouze kriminalita přímo spojená s drogami (jako je držení, výroba, obstarání atd.), ovšem drogy jsou provázány s jinými druhy kriminality. Kriminalitu spojenou s drogami je možné rozdělit do několika kategorií.

První je kriminalita opatrovací. To je trestná činnost spojená se získáním majetku či finančních prostředků, které drogově závislý potřebuje k obstarání budoucích dávek drogy, protože ceny drog jsou vysoké (řádově tisíce Kč/gram). Jedná se jak o prosté kapesní krádeže, vloupání se do vozidel (velmi častý typ trestné činnosti v ČR) bytů, skladů apod., tak i majetkovou kriminalitu a zpronevěry, až po násilí kvůli majetku a financím – sem patří loupežné vraždy. Vždy je však cílem získání financí, nebo cenných věcí za ně směřitelných. V roce 2015 bylo zjištěno 156 tis. ekonomicky motivovaných trestných činností, z čehož opatrovací kriminalita uživatelů drog tvoří 33 %. Nejvyšší podíl představovaly krádeže.[1]

Další kategorií je kriminalita páchaná pod vlivem drog. Sem patří široký výčet kriminálního chování, jako je trestná činnost násilná, majetková, případně sexuální delikty (zde se jedná většinou o alkohol, nelegální drogy obvykle sexuální aktivitu tlumí), nejedná se však o propracované a komplexní nezákonné chování. Charakter těchto trestných činů logicky souvisí s běžnými účinky vyvolanými drogami, jako je zvýšené sebevědomí a ztráta sebekontroly či zvyšování agresivity. Pod vlivem drog bylo spácháno v roce 2016 celkem 15953 trestných činů, z toho téměř 80 % připadá na alkohol a 20 % na ostatní návykové látky. Celkově se jedná o 16 % ze všech trestných činů.[1]

Konečně lze mluvit o vlastní drogové kriminalitě. Primární drogová kriminalita je označení pro trestné činy definovaných zákonem č. 40/2009 Sb., trestního zákoníku. Jsou to výroba, distribuce a jiné nakládání s psychotropními látkami, přechovávání pro vlastní potřebu, pěstování, výroba a držení předmětů určených k výrobě drog. Za primární drogovou kriminalitu bylo v r. 2016 zadrženo 3657 osob, z toho stíháno bylo přes 3300. Téměř 46 % stíhaných byli recidivisté. S počtem 5594 trestných činů se jedná o 2,6 % veškeré trestné činnosti.[1]

Domácí produkci drog dominuje marihuana (713 kg zachyceno, 299 odhalených pěstíren konopí v roce 2016), následovaná pervitinem (90,1 kg zachyceno, 261 varen - obvykle domácí, nejčastěji v Moravskoslezském, Jihomoravské a Ústeckém kraji).

2.2 Analytické metody zkoumání drog

V současné době se pro identifikaci drogových směsí používají téměř výhradně dvě skupiny analytických metod – spektroskopie a chromatografie. Ostatní metody nejsou dostatečně univerzální, nebo selhávají pro nové drogy či jejich deriváty.

Mezi hlavní výhody chromatografických metod patří jejich vysoká citlivost a schopnost rozdělení drogových směsí na jednotlivé komponenty, ovšem tyto metody se vyznačují nižší rozlišením. Tento nedostatek lze vykompenzovat spojením s vhodnou spektrální metodou, používanou jako detektor separovaných komponent původní drogové směsi. Takto se používají dva nejrozšířenější druhy chromatografie – vysokoúčinná kapalinová chromatografie [2],[3], používající jako mobilní fázi vhodnou kapalinu/rozpouštědlo, a plynová chromatografie [4],[5], která jako mobilní fázi používá tzv. nosný plyn. Za zmínku stojí i tzv. superkritická fluidní chromatografie, používající jako mobilní fázi kapalný oxid uhličitý pod vysokým tlakem, který se po průchodu chromatografem a opětovném snížení tlaku opět zplyní a nekontaminuje tak vzorek před dalším použitím. Nejčastěji používaným detektorem je pak hmotnostní spektrometr, který identifikuje vstupující látku její ionizací a následnou analýzou zastoupení hmotností těchto iontů. Další varianty kapalinové a plynové chromatografie jsou uvedeny v [6],[7]

Dále se využívá spektrometrická detekce při 254 nm [8], ale spíše pro vzorky tělních tekutin které lze analyzovat také hmotnostní spektrometrií. [9] Další možností je kapalinová chromatografie s hydrolytickou interakcí [10] nebo ionizační sprejovou metodou FAPA s hmotnostní detekcí na nové drogy, přičemž tato metoda má potenciál nahradit GC [11]. Vzorek nevyžaduje prakticky žádnou předúpravu a analýza poskytuje nejen kvalitativní, ale také kvantitativní data Toto uspořádání už v podstatě nahradilo starší metody – například pro vzorky kokain-hydrochloridu (viz oddíl 2.4.) se dříve standardně používala titrace kyselinou chloristou v prostředí bezvodého 1,4-dioxanu (zatížená rušením dalšími organickými bázemi ve vzorku), UV spektroskopie, či použití piezoelektrických senzorů nebo iontově-selektivních membránových elektrod. [12]

V druhé polovině dvacátého století analýza drog probíhala kromě zmíněných chromatografických metod [13]–[15], například pomocí tenkovrstvé chromatografie [16], kde se rozlišovaly dané vzorky také na základě barvy. Značnou nevýhodou této techniky je ovšem jednak potřeba čistého standardu dané drogy (i všech forem této drogy očekávaných ve vzorku), tak i častá nutnost derivatizace, nejčastěji pomocí TMS, nebo tvorby iontových párů s komplexem železa [17], který je poté detekován atomovou absorpční spektroskopií.

Kromě chromatografických technik se stále častěji používá Ramanova spektroskopie [18], [19] (bližší popis této metody viz oddíl 3.4). Hlavními a důležitými výhodami Ramanovy spektroskopie oproti chromatografickým technikám je nedestruktivnost, takže vzorek může být analyzován znovu, analýza je rychlá, levná, opakovatelná na různých spektrometrech (při dodržení techniky a podmínek měření) a použitelná pro forenzní účely. Nevyžaduje žádnou přípravu vzorku, jako je čištění, rozpouštění a analýzu neruší přítomnost vody. Používá se celá řada technik, jako je disperzní Ramanova spektroskopie, Ramanova spektroskopie s Fourierovou transformací (vysvětleno v oddílu 3.3) mikro-Ramanova spektroskopie, či spektroskopie s excitací v blízké infračervené oblasti (snižuje nežádoucí fluorescenci emitovanou vzorkem). Každá technika slouží k jinému účelu a je vhodná pro jiný typ analýzy (např. disperzní technika s excitační vlnovou délkou vyšší než 830 nm vykazuje větší efektivitu než použití Fourierovy transformace při 1064 nm). Lze takto rozlišit od sebe jednotlivé drogy ve směsi včetně vzorků, které obsahují nejrůznější příměsi, či jednotlivé formy drog od sebe (například sůl bazické formy kokainu s hydrochloridem [20], viz oddíl 2.4). Nevýhodou Ramanovy spektroskopie ve spojení s mikroskopem je čas nutný k nalezení na povrchu vzorku dostatečně velkého krystalu vyžadovaného k měření, nevhodnost pro kvantitativní analýzu a nutnost použití více laserů o různé vlnové délce v případě komplexní analýzy [20].

V poslední době se na trhu stále častěji objevují i kapesní verze Ramanova spektrometru, které dokáží identifikovat majoritní drogu či nejvíce zastoupené látky ve vzorku a sloužit tedy jako orientační analýza, nicméně se vyznačují nízkou citlivostí, díky čemuž nejsou schopny detekovat nízké koncentrace drogy ve vzorku, jsou nevhodné pro složité vzorky, které vykazují vysokou fluorescenci narušující měření, [20] nebo pro vzorky tmavé barvy (které snadno absorbují energii, přičemž se zahřívají, mohou se chemicky měnit nebo i vznítit). Kromě toho laser používaný těmito přístroji v řadě případů nedokáže projít obal, ve kterém je drogový vzorek při výrobě zabalen, což vede k nutnosti jej porušit. Z těchto důvodů tyto

spektrometry nelze považovat za univerzálně použitelné přístroje pro chemickou profilaci drogových směsí.

2.3 Historie a legislativa návykových látek

Jak již bylo nastíněno v úvodu, drogy a problematika související s nimi mají pevné místo v dějinách lidské civilizace. Do 20. století bylo užívání drog časté a běžné (částečně také proto, že ne vždy byly známy negativní účinky jejich dlouhodobému vystavení) a bylo na něj nahlíženo jako na kulturně-spoolečenský standard (narkomany byli například C. G. Jung nebo S. S. Freud). Každá kultura měla svoji známou drogu, která byla hojně užívána (např. jihoameričtí indiáni listy koky) a při střetu dvou kultur obvykle došlo k předání návykové látky druhé kultuře (severoameričtí indiáni předali evropským osadníkům tabák, země Orientu opium, opačným směrem postupovala distribuce alkoholu).

S rozvojem farmaceutického průmyslu v 19. století pak přichází masová expanze nových drog v Evropě, Severní Americe i Asii. Trh s drogami stále rostl a závislých zákazníků přibývalo. Kolem roku 1855 užívalo opium 400 miliónů lidí, konopí 250 miliónů a koku 10 miliónů lidí. Tehdejší světová populace se pohybovala okolo 1,2 miliardy, což znamená, že závislá byla více než polovina všech tehdy žijících lidí).[21] Na přelomu 19. a 20. století jsou všechny známé drogy volně dostupné v lékárnách, nově izolovanými návykovými látkami jsou např. kofein (1820), nikotin (1828), atropin (1833), kokain z listů koky (1860) či efedrin (1887) a byly syntetizovány drogy nové (metamfetamin, Nagaj Nagajoši, 1893). Lze vysledovat, že v této souvislosti došlo k nárůstu další drogové závislosti a souvisejících společenských problémů spolu se zhoršením zdraví populace. V téže době se také konají první mezinárodní konference o drogách (např. v Šanghaji o opiu – 1909) a v některých státech začínají vznikat protidrogové zákony.

Prvním zákonem, který na území současné České republiky zmiňuje trestněprávní delikty související s drogami vznikl v období Rakousko-Uherské monarchie a jedná se o zákon č. 117/1852 ř.z., o zločinech, přečinech a přestupcích, který uvádí v § 337 [22] jako trestné tzv. „Užívání odvaru makovic při dětech“ což lze považovat za první postihování distribuce a užívání omamných látek. Trest lze považovat v kontextu doby za mírný (odnětí svobody v maximální sazbě 1 roku) a samotné držení či užívání omamných návykových látek trestné

nebylo. Zákon také postihoval narkotizování etherovými parami pro lékařské účely bez patřičného povolení úřady (§ 343).

Vůbec první mezinárodní dohodou o drogách je Mezinárodní úmluva o opiu (The International Opium Convention), která byla podepsána 23. ledna 1912 v nizozemském Haagu. Společnost národů (předchůdce OSN) byla následně ustanovena jako vrchní organizace, které byl boj proti drogové kriminalitě svěřen. Díky tomu v jednotlivých zemích včetně Československa postupně vznikly místní úřady – v Československu „Ústředna pro potírání nedovoleného obchodu omamnými jedy“. Protože však tento posun v chápání drogové kriminality byl implementován do zákonů ČSR až ve 30. letech 20. století v rámci zákona 29/1938 Sb. z. a n., zákon, kterým se provádějí Mezinárodní opiová úmluva ze dne 23. ledna 1912, vyhlášená pod č. 159/1922 Sb. z. a n., Mezinárodní opiová úmluva ze dne 19. února 1925, vyhlášená pod č. 147/1927 Sb. z. a n., a Úmluva o omezení výroby a úpravě distribuce omamných látek ze dne 13. července 1931, vyhlášená pod č. 173/1933 Sb. z. a n. (opiový zákon), nezabránilo to výraznému rozmachu drogové kriminality v Československu na začátku 20. let XX. století, která byla založená zejména na kontaktech s německým a polským trhem. Legislativa ČSR nebyla z počátku dostatečná, jelikož přetrvávalo Rakousko-uherské chápání drogové kriminality - ilegální obchod s drogami byl považován za přestupek (byť s trestem pokuty 20 000 Kčs – při přepočtení na cenu zlata v dnešní měně závratných 900 000 Kč, v přepočtu na mzdu asi 500 000 Kč, případně odnětím svobody v délce trvání až 3 měsíce). Nový zákon už trestal i výrobu, přepravu a distribuci návykových látek a stejně tak i jejich dovoz a vývoz. Související provinění pak bylo trestáno odnětím svobody v délce trvání až 3 roky a peněžitým trestem do 100 000 Kč. V souvisejících vyhláškách pak byl také upřesněn pojem „omamná látka“.

Ve světě po neúspěšných pokusech plošného zákazu nejoblíbenější návykové látky alkoholu (známý Volsteadův prohibiční zákon a 18. dodatek ústavy USA) začíná taktéž rozdělení drog na legální (alkohol, nikotin) a nelegální (např. kokain, heroin, pervitin, opium) a výroba nelegálních drog je zakazována (např. výroba heroinu), nebo velmi zpřísněna, pokud se daná používá v určitých případech pro lékařské účely. Dochází také k nárůstu mezinárodních ilegálních organizací distribuující drogy, nově také halucinogeny a stimulanty.

Během druhé světové války mezinárodní obchod s drogami téměř ustal, neboť válečné operace prakticky znemožňovaly mezinárodní distribuci a obchod přestal být výnosný. Drogy však byly používány ve vojenství. Taktika bleskové války si vyžádala více, než motivovanou

armádu. Jen pro francouzské tažení objednal Wehrmacht u firmy Temmler-Werke na 35 miliónů tablet pervitinu. „Hrdinní pěšáci prošli za den až 60 kilometrů,“ hlásala německá média. [23] Po skončení války obchod znovu exponenciálně narostl, částečně vlivem distribuce obrovských zásob amfetaminu (užívaného během války jako povzbuzující prostředek vojákům Osy) [24], částečně díky nové vlně výroby různých syntetických drog, užívaných jako prostředek pro vymazání vzpomínek na světovou válku. Po válce byly drogové delikty zařazeny přímo do rámce trestního zákona ve dvou podobách – nedovolenou výrobu a držení omamných látek. Byla také upravena trestní sazba – maximální odnětí svobody bylo nyní v trvání 5 let a výroba či přechovávání prostředku určeného k neoprávněné výrobě omamných látek byla trestána odnětím svobody v trvání až 2 let. S nástupem totalitního komunistického režimu a vniku železné opony se Československo postupně posunulo do pozice tranzitní země, přes kterou drogy v naprosté většině pouze putovaly do jiných zemí (zejména kvůli složité vízové povinnosti). V samotné ČSSR pak nastal rozvoj zneužívání těkavých látek, jako byl například toluen. [25] Drogová problematika však byla jako téma spíše tabu – ideologická doktrína KSČ chápala drogovou kriminalitu jako důsledek kapitalismu, a tedy jako problém v socialistické zemi oficiálně neexistující. Proto jedinou důležitější úpravou je Trestní zákon č. 140/1961 Sb.[22], který zejména opětovně upravuje trestněprávní postihy (§ 187). Nově mohl být potrestán odnětím svobody až na 8 let ten, kdo se provinil proti zákonu jako člen organizované skupiny, získal tak značný prospěch nebo způsobil tímto činem smrt více osob. V § 188 dále znovu postihoval osobu, která vyrobila, přechovávala nebo opatřila (sobě či někomu jinému) předmět užívaný k nedovolené výrobě omamných prostředků odnětím svobody na 2 roky. V roce 1961 je také uzavřena mezinárodní jednotná dohoda OSN o zákazu všech drog lidem škodlivých [26], na kterou poté navazuje celá řada národních zákonů, které se vyvíjí dodnes.

V důsledku politických změn po listopadu 1989 a otevření hranic do západní Evropy se zásadně změnila drogová scéna v České republice a začaly na tuzemský trh pronikat další zahraniční drogy především psychotropního charakteru (zejména tzv. Balkánskou cestou). V reakci na to byl přijat zákon č. 175/1990 Sb., který zahrnoval do definic nelegálních látek kromě omamných i psychotropní sloučeniny. Kromě toho ruší trestní postih za přechovávání omamné a psychotropní látky pro vlastní účely, dále ponechává trestným pouze držení, výrobu a distribuci pro jinou osobu. V roce 1991 byla založena Národní protidrogová centrála služby kriminální policie a vyšetřování Policie České republiky, jejímž posláním je především vyhledávat, odhalovat a vyšetřovat trestnou činnost týkající se nedovolené výroby a obchodu

s omamnými a psychotropními látkami, zejména v organizovaných formách. Protože se záhy ukázalo, že pro skutečně funkční boj s obchodem s drogami je třeba kooperace více státních složek, vzniká v roce 1993 na popud tzv. Vánočního memoranda Meziresortní protidrogová komise, jejíž členy byly ministři zdravotnictví, vnitra, práce a sociálních věcí, školství, spravedlnosti a obrany, stejně tak jako Národní drogová informační služba (NDIS), Celní správa a další odborníci. Tato komise vypracovala Koncepti a program protidrogové politiky vlády České republiky, který základy boje proti organizované drogové kriminalitě definoval. Taktickým cílem pak bylo paralyzování organizátorů, výrobců a distributorů drog na území ČR. Později přišla novela trestního zákona č. 112/1998 Sb., která aktualizovala takřka všechny drogové trestné činy. Bylo zpřesněno nedovolené nakládání a přechovávání omamných a psychotropních i dalších předmětů souvisejícími s drogami a nakládáním s nimi. Byl zpřísněn postih za spáchání zmíněného trestného činu a byly rozšířeny okolnosti, kdy lze trestní sazbu uložit. Konečně byl rozšířen i postih výroby opatrování a přechovávání zmíněných látek a byl i zpřísněn postih za šíření toxikomanie.

V současné době je v České republice ústředním nařízením definujícím přístup k problematice návykových látek zákon č. 273/2013 Sb. (kterým se mění zákon 167/1998 Sb. o návykových látkách, platný od 1. 1. 1999 [27]).

Tento zákon definuje v Hlavě I nejprve základní pojmy – definice látky považované za návykové, podle přímo použitelného předpisu Evropské unie upravujícího prekursorů drog [28] přípravku nebo roztoku těchto látek, pojmy makovina, konopí, kořen list a koky jako konkrétní části konkrétních rostlin (či rodů rostlin, např. pro kořen koka všechny druhy keře rodu *Erythroxylon*) obsahující návykové látky a vývoz či dovoz těchto látek (§1-2).

Dále je popsáno v Hlavě II a III, co se rozumí pod pojmem zacházení s těmito látkami, a které osoby s nimi mohou podnikat jaké operace (např. nabývat, pozbývat a skladovat je mohou osoby poskytující lékařskou péči pouze pro provoz lékárny). Následně popisuje vydávání povolení k zacházení a instituci k tomu oprávněnou (Ministerstvo zdravotnictví ČR) a požadavky spojené s povolením (např. doklad o bezúhonnosti, doklad obsahující souhlas vlastníka nemovitosti s činnostmi uvedenými v žádosti a jiné) pro odpovědnou osobu. Popisuje i výjimky spojené s povolením, skladováním a zneškodňováním přípravků obsahující zmiňované látky (§9-15)

Hlava III uvádí detailněji způsobilost k zacházení s návykovými látkami, zmiňované v Hlavě II. Stanovuje tři typy způsobilosti: 1) obecnou, pro činnosti, při kterých se přichází do

přímého styku s návykovými látkami a přípravky, a které smějí vykonávat pouze bezúhonné fyzické osoby způsobilé k právním úkonům a starší 18 let, 2) zdravotní způsobilost pro činnosti, při kterých se přichází do přímého styku s návykovými látkami – tyto nesmějí vykonávat osoby, v jejichž organismu je přítomna návyková látka, (pokud se nejedná o léčbu předepsanou lékařem), 3) odbornou způsobilost, které může nabýt osoba, jenž získala magisterský titul v oblasti farmacie, všeobecné lékařství nebo stomatology, chemie nebo veterinární lékařství.

Následně Hlava IV uvádí informace o vývozu, dovozu a tranzitních operacích s návykovými látkami (§20-23). Upřesňuje, kdy je třeba vývozní povolení pro vývoz těchto látek a kdy není vyžadováno (např. k vývozu rostlin konopí pro průmyslové, technické a zahradnické účely) a analogická pravidla pro dovozní povolení a další související ustanovení pro obě operace.

V Hlavě V je detailně popsáno omezení pěstování máku setého, konopí a koky, jakožto nejvíce distribuovaných návykových látek (opět včetně výjimek a upřesnění).

Hlava VI definuje ohlašovací povinnosti na základě povolení k zacházení, konkrétně pro osobu provozující lékárnu (§27), osoby pěstující mák setý nebo konopí (§29), osoby vyvážející tyto rostliny (§30) a formu evidence veškerého zacházení s návykovými látkami (§31-33).

V Hlavě VII je popsána kontrola povinností vyplývající z tohoto zákona a osoby pověřené touto kontrolou. Podrobně popisuje jejich oprávnění, povinnosti a nutné technické či dokumentační náležitosti potřebné k provedení kontroly. Dále popisuje i formu této kontroly.

Konečně v Hlavě VIII jsou uvedeny všechny přestupky vzhledem k předcházejícím paragrafům téhož zákona pro právnickou i fyzickou osobu. Také uvádí správní tresty, postihující daný přestupek, včetně horní hranici částky vymahatelné ve formě pokuty, která nabývá hodnot od 500 000 do 1 000 000 Kč. Jedná se tedy o částky pro jednotlivce značně vysoké, odpovídající vážnosti porušení daného zákona. Hlava IX se zabývá datem nabytí platnosti a účinnosti zákona.

Po prostudování příslušných paragrafů lze tedy konstatovat, že legislativa České republiky se staví k problematice návykových látek s velmi pečlivou snahou definovat jí co nejjasněji, nepřehledněji a nejkonkrétněji. Nezanedbává ani aspekty relativity pojmu „návykové“ látky, stejně tak jako podrobně vymezuje hranice ve velmi pozvolném a obecně nejasném přechodu mezi oprávněným a neoprávněným držením těchto látek. Vzhledem mnoha průběžným

novelizacím tohoto zákona včetně souvisejících zákonů a vyhlášek je možné tvrdit, že legislativa České republiky v zákonu č. 273/2013 Sb. nachází komplexní a moderní přehled celé problematiky drog a funkční vymáhání spravedlnosti na tomto poli. Je však třeba mít na paměti, že s postupem času se objevují stále nové návykové látky, nové způsoby přípravy těchto látek a jejich distribuce. Proto musí i tento zákon reflektovat vývoj formou případných dalších novel.

2.4 Kriminalistika

Úkolem kriminalisty zabývajícího se drogovou problematikou je především charakterizovat daný vzorek návykové látky, určit jeho složení a původ. Tento proces se nazývá profilace[29] a výsledkem je tzv. profil daného drogového vzorku, především pro účel porovnání s forenzní databází již profilovaných vzorků – jedná se tedy o princip podobný kriminalistickému využívání daktyloskopie. Důvodem profilace je zejména propojení jednotlivých případů a tedy odhalení organizované distribuční sítě, propojení určité nelegální výrobní laboratoře s určitými vzorky drog, jakož i statistické informace – například pro určení syntetických cest preferovaných nelegálními varnami, což vede k seznamu očekávatelných meziproduktů, stále se vyskytujících v hotovém vzorku drogy.

V profilu drogového vzorku se stanovují například mechanoskopické stopy lisování drogových zásilek (současná náplň databáze Reliéf – viz dále), cílem je však také profilovat vlastní chemické složení (viz metody v oddílu 2.2), kdy se provádí např. analýza stopových nečistot včetně těch, které jsou očekávány v prekurzorech drog, (například pro metamfetamin lze sledovat antihistaminika vyskytující se v pseudoefedrinu, který je reaktant pro výrobu metamfetaminu) či analýza vedlejších produktů reakce, kterou daná droga vzniká. Dále je běžná například analýza dalších produktů způsobených zejména špatným poměrem reaktantů při syntéze, nečistoty pocházející z katalyzátorů reakce nebo redukčních činidel, zbytková rozpouštědla, či rezidua z původního materiálu prekurzoru (zbytky barviv z tablet léčiv, obsahující pseudoefedrin).

Také lze sledovat i fyzické a mechanické vlastnosti vzorku – u tablet jejich velikost, tvar, hmotnost, barvu, nebo i logo (pokud nějaké je).

Samostatnou a velmi důležitou součástí je projekt Reliéf [30], který vychází z konceptů a praxe pplk. Vladimíra Táborského. Táborský se dlouhodobě zabýval tím, že četné případy zadržených drogových zásilek ukazují, že organizované mezinárodní skupiny lisují zásilky

drog na konstrukčně jednoduchých lisech. Lisování je prováděno například z důvodů usnadnění manipulace, ochrany před poškozením a před vlivy počasí, snazšího skladování nebo z důvodu reklamy (slisované drogové zásilky jsou považovány za kvalitnější). Obvyklá váha slisované zásilky je půl kilogramu a tvrdostí se taková drogová zásilka může podobat i běžným kamenným horninám. Rozměry činí přibližně 15 x 10 x 3 cm. Protože používané lisy působí na drogovou substanci silou odpovídající zátěži 5 tun, dochází k otištění tvarových vlastností pracovní části lisu na slisovaný kvádr drogy. Části lisu, které přicházejí do fyzického kontaktu s lisovanou drogou, jsou tvarově stálé a nepodléhají téměř žádné deformaci, je otisk lisu na více lisovaných drogových zásilkách vždy stejný. Z toho důvodu lze srovnáním stop po otisku lisu na drogové zásilce určit, na kterém lisu byly vytvořeny téže drogové zásilky a tedy určit jejich síť distribuce.

Samotné stopy se analyzují s ohledem na jejich absolutní velikost – největší relevanci mají stopy viditelné pouhým okem, protože stopy na mikroskopické úrovni nelze u drogových bloků, které jsou náchylné k poškození, spolehlivě identifikovat. Dále jsou upřednostňovány stopy na největší ploše drogového bloku – lze tak snáze odlišit stopy vzniklé lisováním a pozdější manipulací. Dokumentace stop pak probíhá fotografováním, obvykle s kontrastním nasvícením o úhlu 10-15°, snímání je černobílé s rozlišením min. 300 dpi. [30]. Myšlenka, že podobné stopy vytvořené lisem mohou nést i mikrotenové folie, ve kterých je drogový kvádr zabalen, dosud nebyla spolehlivě prokázána.

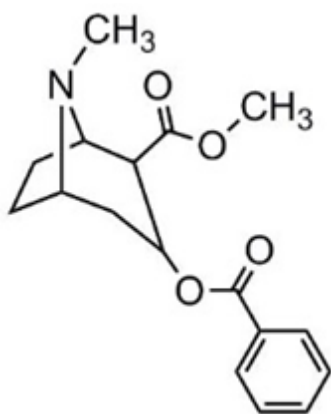
2.5 Zkoumané drogy

V předkládané práci byly pro ověření funkčnosti navrhované metody vybrány vzorky kokainu a pervitinu. Kokain[31] (methyl-(1R,2R,3S,5S)-3-(benzoyloxy)-8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]oktan-2-karboxylát) je bílá v čisté podobě krystalická látka spadající do kategorie alkaloidů. Poprvé byla izolovaná v roce 1860 A. Niemannem, ale znám byl už v říši Inků. Jeho název je odvozen od keře nazývaného koka (*Erythoxylon coca*) jehož listy kokain obsahují a byly proto vyhledávaným materiálem - žvýkáním se kokain uvolňuje. Zde také byly rozpoznány jeho účinky jakožto silného stimulantu a částečného anestetika. Krátkodobě (průměrně 1 hodinu, liší se dle způsobu podání) navozuje silnou euforii, pocit sebejistoty a soustředění. Mezi negativní účinky patří ztráta sebekontroly, ischemie a tachykardie a v případě šňupání ztráty nosní přepážky. Chronické užívání vede k výrazné psychické závislosti.

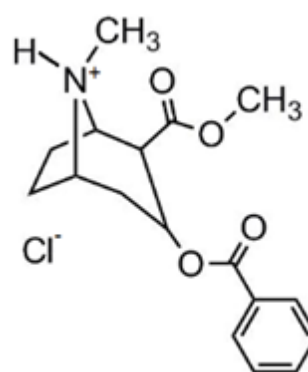
Kokain se obvykle vyskytuje ve dvou formách. První je volná zásada (obr. 2.5.1) získaná obvykle izolací z listů. Druhou je sůl; protože báze kokain je slabá zásada ($pK_a = 8,41$)[31] při styku s kyselinou tvoří sůl, nejčastěji s kyselinou chlorovodíkovou kokain-hydrochlorid (obr. 2.5.2). Obě formy mají odlišné vlastnosti jako pK_a , teplotu tání, rozpustnost, což implikuje i formu jejich užívání (volná báze obvykle inhalačně, sůl šňupáním).

Drogou byl kokain definován v roce 1961, od kdy je veškerá manipulace s ním podřízena přísným restrikcím.

V ilegálně prodávaných drogových směsích bývají jako aditivum přítomny mastek, laktóza, glukóza, mannitol, kofein, strychnin, amfetamin nebo heroin.



Obrázek 2.5.1 - kokain

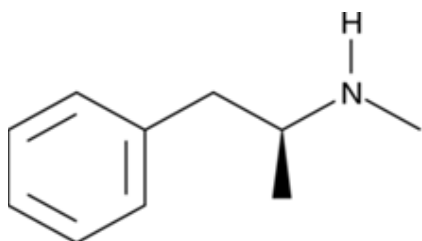


Obrázek 2.5.2 – kokain-hydrochlorid

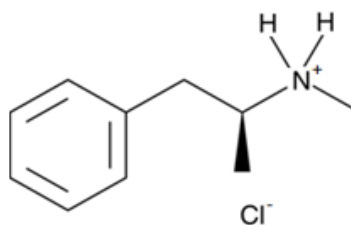
Metamfetamin[32] (strukturní název (S)-N-methyl-1-fenylpropan-2-amin, viz obr. 2.5.3) je bílá krystalická látka odvozená od amfetaminu. Je syntetického původu, poprvé byla připravena v roce 1893 N. Nagajošim. Mezi jeho účinky patří potlačování únavy, zvýšení euforie a sebedůvěry díky vyplavování serotoninu a dopaminu. Při dlouhodobém užívání nastává ztráta zubů, poškození centrální nervové soustavy a postupující paranoidní schizofrenie. Pro tyto účinky byl během 2. světové války používán jako povzbuzovací prostředek pro vojáky Wehrmachtu pod názvem Pervitin. Dnes se jeden z enantiomerů metamfetaminu sporadicky používá k léčbě narkolepsie a je znám pod obchodním názvem Desoxyn. Syntéza této látky je nezákonná, ale velmi častá a běžná, protože jej lze jednoduchými reakčními kroky připravit z pseudoefedrinu – ten je součástí některých léčiv

proti chřipce (např. Modafen) což je důvod, proč jsou tyto léky dostupné pouze na předpis po předložení občanského průkazu.

Metamfetamin se dále vyskytuje formě soli (opět nejčastější je hydrochlorid, obr. 2.5.4) připravený v roce 1913 reakcí efedrinu s červeným fosforem a jódem.



Obr. 2.5.3 – metamfetamin



Obr. 2.5.4 – metamfetamin-hydrochlorid

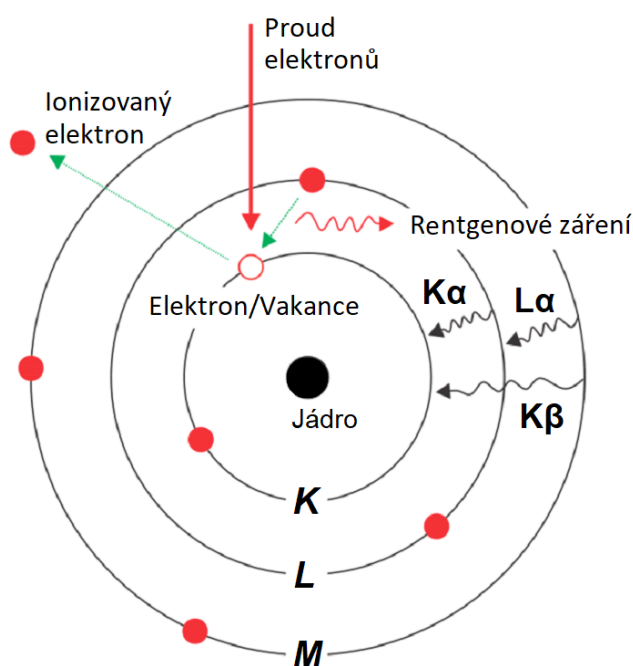
V této práci byly vzorky metamfetaminu a kokainu poskytnuty na základě žádosti za účelem výzkumu dle § 3, odst. 1, písm. a) zákona č 167/1998 Sb. Kriminalistickým ústavem Praha (Strojnická 27, Praha 7). Jedná se o skutečné, tzv. street-vzorky drog, odebraných na místě činu. Bylo zkoumáno 8 vzorků: Vzorky kokainu č. 1281, 1284, 1300 a 1301 a vzorky metamfetaminu č. 1189, 1191, 1213 a 3471-2-2017, dále nazývaný jen 3471. Všechny vzorky jsou tuhé krystalické látky, kromě vzorku č. 3471, který byl tmavě hnědý, světlé barvy. Mikrofotografie vzorů jsou uvedeny v oddíle 5.5.

3. Použitá metodika a instrumentace

Na následujících stranách jsou popsány teoretické principy použitých spektrálních metod v rozsahu odpovídajícím této práci. Je zde nastíněn kvantově-mechanický základ infračervené a Ramanovy spektroskopie, jehož podrobný popis lze najít zejména v [33], stejně jako matematický základ Fourierovy transformace.

3.1 Elementární analýza pomocí elektronové disperzní spektroskopie

Energeticky disperzní spektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS, EDX, EDXS či XEDS)) je moderní analytická metoda využívající pro stanovení elementárního složení charakteristickou emisi rentgenového záření po dopadu proudu vysokoenergetických urychlených elektronů na vzorek. Schéma interakce proudu elektronů s elektronovým obalem atomu je znázorněno na obr. 3.1.1.



Obr. 3.1.1 – Princip vzniku rentgenového záření

Urychlený elektron o vysoké energii nejprve ionizuje jiný elektron z vnitřní elektronové vrstvy daného atomu. Vzniká tak vakance, kterou následně zaplní elektron z energeticky blízké vyšší vrstvy svou deexcitací, ve snaze o snížení celkové energie systému. Při deexcitaci je emitováno vysokoenergetické (rentgenové) záření, které má frekvenci úměrnou rozdílu původní a výsledné energetické hladiny deexcitujícího elektronu.

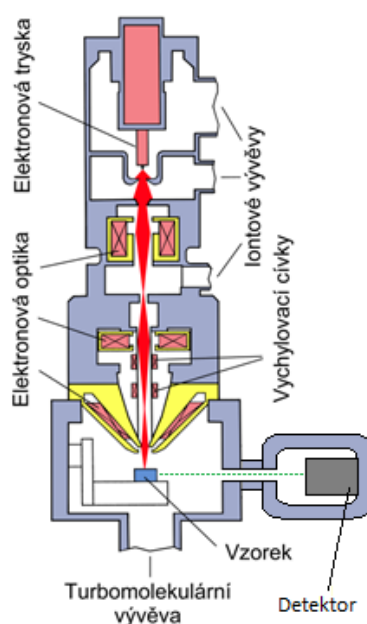
Toto rentgenové záření je dáno strukturou elektronového obalu uvažovaného atomu a proto má frekvenci (a tedy i vlnovou délku) charakteristickou pro daný prvek. Tento fakt explicitně vyjádřil empirickým vztahem H. Moseley v roce 1913, později vysvětleným N. Bohrem pomocí Bohrova modelu atomu do tvaru (3.1):

$$\nu = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} (Z - 1)^2 \left(\frac{1}{n_f} - \frac{1}{n_i} \right) \quad (3.1)$$

Kde ν je frekvence záření [Hz], m_e hmotnost elektronu [kg], e elementární náboj [C], h Planckova konstanta [J·s], ϵ_0 permitivita vakua [$F \cdot m^{-1}$], Z protonové číslo daného prvku a n_f, n_i jsou kvantová čísla konečné a původní energetické hladiny.

V systému dále může docházet k dalším energetickým přechodům. Některé z nich jsou na obrázku 3.3.1 označeny $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, kde α, β označuje typ daného přechodu a K, L, M hladinu. Ty jsou opět charakteristické pro daný prvek. Proto tedy z výsledného emisního rentgenového spektra vzorku je možné určit jeho elementární složení. Poznamenejme ještě, že typ přechodu L , případně M se objevuje tím více, čím je větší protonové číslo Z daného atomu.

Samotné měření na elektronovém mikroskopu, jehož schéma je na obrázku 3.3.2.



Obr. 3.3.2 – Schéma elektronového mikroskopu pro měření EDX

Zdroj elektronů (elektronová tryska) je sestaven ze žhaveného wolframového vlákna (katody) která se nachází v rozdílném elektrického potenciálu oproti anodě, čímž jsou elektrony urychlovány na dráze ke vzorku. Následně je systémem elektronové optiky usměrňován a fokusován na vzorek umístěný v evakuované komoře bez atomů či iontů. K tomuto účelu

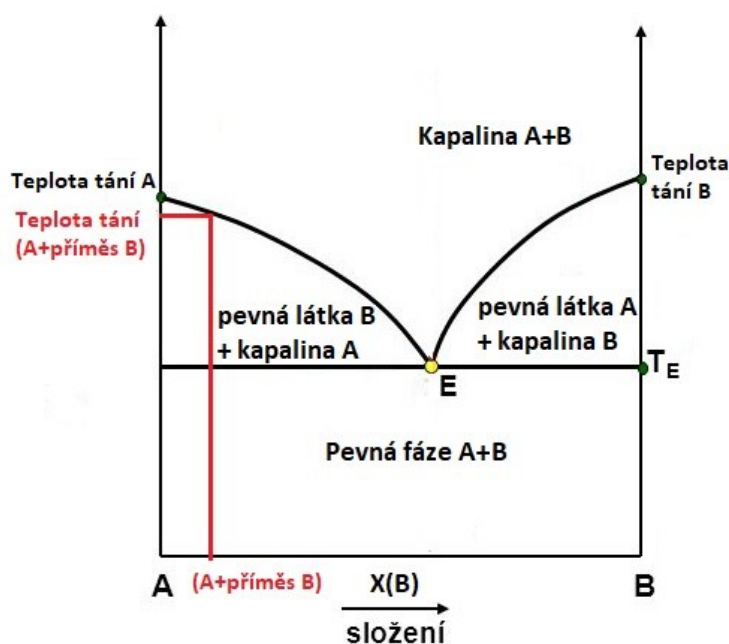
slouží (iontové) vývěvy. Obvykle je vzorek umístěn do zařízení umožňujícího určit souřadnice měřeného bodu vzorku s přesností na 1 μm . U vzorku je konečně umístěn detektor v poloze dovolující snímání emitovaného rentgenového záření.

Pokud je vzorek výrazně nehomogenní, musí emitované záření projít určitou vrstvou vzorku, aby bylo detekováno. Proto je vhodné vzorek upravit do podoby co nejtenčí vrstvy.

Pro následující měření byl použit rastrovací elektronový mikroskop Hitachi S 4800 s polovodičovým detektorem.

3.2 Stanovení teploty tání

Teplota tání (jinak také bod tání) určité látky je definována jako teplota, při které jsou za daného tlaku v rovnováze kapalná a pevná fáze látky a je jednou ze základních charakteristik látek. V případě směsi dvou a více látek výsledná teplota funkcí složení, jak je patrné z obr. 3.2.1:



Obr. 3.2.1 – grafické znázornění teploty tání jako funkce složení směsi.

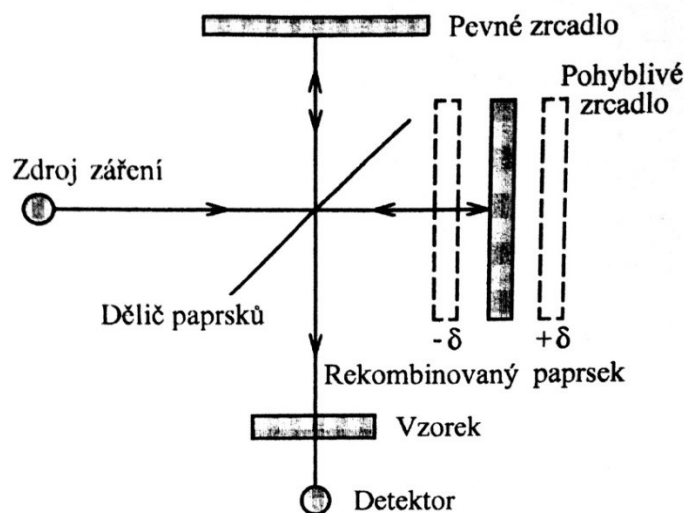
Teplota tání s měnícím se složením směsi dvou látek prochází jedním globálním minimem (tzv. eutektickou teplotou) a dvěma lokálními maximy (teploty tání čistých složek směsi). Je patrné, že v případě směsi určité látky s menším množstvím příměsi bude v závislosti na množství příměsi teplota tání směsi vždy nižší, než teplota tání samotné látky, pokud bude

daná látka ve výrazném nadbytku (jinak by mohl nastat případ, že příměs, které je ve směsi většina, má vyšší teplotu tání než zkoumaná látka, a celá směs by pak mohla mít vyšší teplotu tání než zkoumaná látka). Lze tedy změřením teploty tání dané látky získat informaci o její čistotě. Tato skutečnost se v ověřování čistoty ve farmaceutickém průmyslu běžně využívá a lze ji zobecnit na směs jedné zkoumané látky s N složkami, nicméně bez znalosti všech N složek nelze přesný vývoj teploty tání predikovat a tedy ani přesně určit čistotu, stanovení je pouze orientační.

Teplota tání je dále velmi závislá na formě uvažované látky. Například pro jediný enantiomer (-)kokainu ve formě báze činí 98 °C, pro racemickou směs (±)kokain 74 °C, pro formu (-)kokain-hydrochlorid pak 194-198°C a pro racemickou směs (±)kokain-hydrochloridu dokonce 186-187°C.[34]

3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (zkráceně FTIR) a její varianty patří k nejběžněji používaným analytickým metodám. Ve většině případů nahradila starší typ disperzních infračervených spektrometrů. Nedostatky těchto přístrojů, kterými jsou doba zpracování signálu, malá citlivost v oblasti vlnočtů $\nu \leq 200 \text{ cm}^{-1}$, nízké rozlišení pro širokou škálu vlnočtů a obtížnost měření s transmitancí $T < 1 \%$, jsou zapříčiněny použitím monochromátoru [35]. FTIR spektrometr monochromátor neobsahuje, spektrum získává použitím interferometru využívajícího interferenci světla. Tento přístroj byl zkonstruován A. Michelsonem v roce 1887. Po svém tvůrci je pojmenován a ve spojení s infračervenou spektroskopií je používán od roku 1952.



Obr. 3.3.1 – FTIR spektrometr s implementovaným Michelsonovým interferometrem[35]

Záření ze zdroje dopadá na polopropustné zrcadlo (dělič paprsků), které odrazí polovinu paprsků pod úhlem 90° původnímu směru šíření na pevné zrcadlo. Druhá polovina paprsků zrcadlem prochází a odráží se od pohyblivého zrcadla. Oba paprsky se znovu setkávají na polopropustném zrcadle, kde spolu interferují. V závislosti na poloze polopropustného zrcadla, které uděluje paprskům vzájemný dráhový rozdíl δ je interference konstruktivní nebo destruktivní. Konstruktivní interference nastává, když je dráhový rozdíl paprsků roven celočíselnému násobku vlnové délky záření λ . Pokud je dráhový rozdíl roven lichým násobkům poloviny vlnové délky, paprsky se navzájem vyruší a dochází k destruktivní interferenci. Interferované záření následně vstupuje do detektoru, kde je zachyceno. Z principů klasické vlnové mechaniky vyplývá, že intenzita složeného interferovaného záření bude dána rovnicí (3.2):

$$I = (\psi_1 + \psi_2)^2 \quad (3.2)$$

Kde I je intenzita záření a ψ_1 a ψ_2 označují vlnové funkce odraženého a prošlého paprsku. Tento vztah lze vyjádřit i pomocí intenzit rovnicí (3.3):

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(k\delta) \quad (3.3)$$

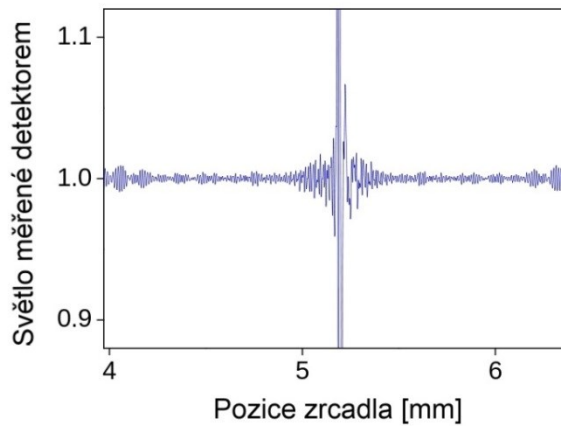
Kde I_1 a I_2 jsou opět intenzity obou paprsků, λ vlnová délka, k vlnový vektor záření a δ opět dráhový rozdíl.

Pro polychromatické záření, které je používáno, je pak třeba modifikovat rovnici (3.3) do podoby integrováním přes všechny vlnové vektory (tedy i přes všechny vlnové délky) (3.4):

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} I_j(k) dj + \int_0^{\infty} I_j(k) \cos(k\delta) dj \quad (3.4)$$

Kde $I_j(k)$ je intenzita j -té monochromatické složky záření jako funkce vlnového vektoru k .

Výsledná závislost intenzity na pozici zrcadla (a tedy dráhového rozdílu δ) se nazývá interferogram a jeho příklad je uveden na obrázku 3.3.2.



Obr. 3.3.2 – Interferogram polychromatického záření [36]

Z interferogramu je jasně patrné místo maximální (konstruktivní) interference přibližně v poloze zrcadla 5,2 mm. Konečným úkolem je převést informaci z interferogramu, který je závislostí intenzity na dráhovém rozdílu paprsků ($I = I(\delta)$), do podoby spektra, tedy závislosti intenzity absorbovaného záření na vlnočtu záření ($I = I(\nu)$).

Rovnici (3.4) lze za použití Eulerovy formulace funkce cosinus (pomocí komplexní jednotky i) převést na tvar (3.5):

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} I_j(k) dj + \int_0^{\infty} I_j(k) \frac{e^{ik\delta} + e^{-ik\delta}}{2} dj \quad (3.5)$$

Dále je třeba říct, že pro interferogram platí vztah (3.6):

$$I_d(\delta) = 2I(\delta) - I_0 \quad (3.6)$$

Kde I_d je intenzita záření snímaná detektorem, a I_0 vyjadřuje původní intenzitu záření. Následně lze s použitím tohoto vztahu rovnici (3.5) upravit do podoby (3.7).

$$I_d(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{2\pi i \nu \delta} d\nu \quad (3.7)$$

Kde ν je vlnočet daného záření. Rovnice (3.7) popisuje signál tvořící interferogram, nicméně pro získání spektra je třeba tuto rovnici převést na rovnici inverzní (3.8):

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_d(\delta) e^{-2\pi i \nu \delta} d\delta \quad (3.8)$$

Následně je možné exponenciální člen v rovnici přepsat pomocí známého Eulerova vzorce $e^{-ix} = \cos x - i \sin ix$. Protože intenzita záření je reálné číslo, imaginární část rovnice nemá fyzikální smysl lze jí tedy zanedbat. Pak dostáváme rovnici (3.9):

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_d(\delta) \cos(2\pi \nu \delta) d\delta \quad (3.9)$$

Rovnice (3.9) je vztah mající mezi lineárními integrálními operátory v matematice velký praktický význam, a je známý jako Fourierova transformace. Tento vztah byl odvozen Jeanem B. J. Fourierem v roce 1822.

V praxi však není možné snímat interferogram s infinitezimální změnou, ale na m diskrétních bodech. Navíc se tak děje v uzavřeném intervalu $\langle 1; m \rangle$ a nikoliv $(\infty; -\infty)$. Z toho důvodu je třeba místo integrálu uvažovat operátor suma, čímž dostáváme rovnici (3.10):

$$I(\nu_j) = \sum_{i=1}^m I_d(\delta_i) \cos(2\pi \nu_j \delta_i) \Delta\delta_i \quad (3.10)$$

Kde $I(\nu_j)$ je intenzita záření při j -tém vlnočtu ν_j a $I_d(\delta_i)$ je intenzita získaného signálu na i -tém dráhovém rozdílu δ_i měřených na m diskrétních bodech.

Nutností je znát polohu zrcadla. Tu lze indikovat pomocí koherentního záření, v praxi laseru (např. typu He-Ne) který prochází stejnou optickou drahou jako záření užívané k měření, ale na rozdíl od něj je monochromatický. Laserový paprsek je indikován fotodiodou, jejíž výstup je funkce kosinového typu. Z rovnice (3.9) vyplývá, že stačí jediná perioda pohybu zrcadla pro získání informace o celém zvoleném spektrálním rozsahu.

Infračervenou spektroskopií lze ovšem měřit jen některé molekuly a jejich vibrační či rotační módy. Z představ nerelativistické kvantové mechaniky plyne, že pravděpodobnost jakéhokoliv přechodu při mezi původním (initial) a konečným (final) stavem popsaným vlnovými funkcemi ψ_i, ψ_f je závislá na tranzitním dipólovém momentu daného přechodu μ_{fi} . Aby tedy byl daný vibrační či rotační mód ve spektru aktivní, musí platit (v nejjednodušším případě ideální diatomické molekuly):

$$\mu_{fi} = \int \psi_f \hat{\mu} \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.11)$$

Kde $\hat{\mu}$ je operátor dipólového momentu. Ten je možné pro vibrační módy vyjádřit jako funkci vychýlení z rovnovážné polohy (označené jako x), kterou explicitně neznáme, ale můžeme k přiblížení použít Taylorův polynom, kde členy s derivacemi vyššího řádu zanedbáme:

$$\hat{\mu} = \mu(x) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_0 x \quad (3.12)$$

A po dosazení do předchozího vztahu a úpravě dostáváme:

$$\mu_{fi} = \mu_0 \int \psi_f \psi_i d\tau + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_0 \int \psi_f x \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.13)$$

Následně uijeme princip ortogonalit. Ten říká, že pro každou dvojici funkcí, definovaných na nějakém intervalu platí, že jsou ortogonální tak, že platí $\int \psi_f \psi_i d\tau = 0$. Tedy zůstává

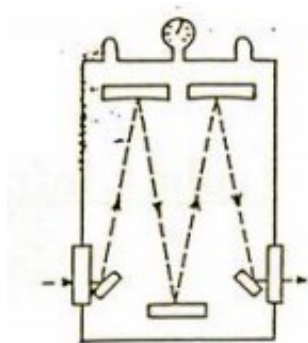
$$\mu_{fi} = \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_0 \int \psi_f x \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.14)$$

Tento výraz bude nulový vždy, když $(d\mu/dx)_0 = 0$, což je nazýváno základní výběrové pravidlo Ramanovy spektroskopie, a takové vibrační módy nebudou ve spektru aktivní. Příkladem je symetrická vibrace oxidu uhličitého nebo molekuly vodíku. Podmínka $\int \psi_f x \psi_i d\tau \neq 0$ je nazývána specifické výběrové pravidlo, jehož detailní popis lze nalézt v [33]. Dodejme, že pro rotační přechody v infračerveném spektru je základním výběrovým pravidlem prostá existence permanentního dipólového momentu $\mu_0 \neq 0$.

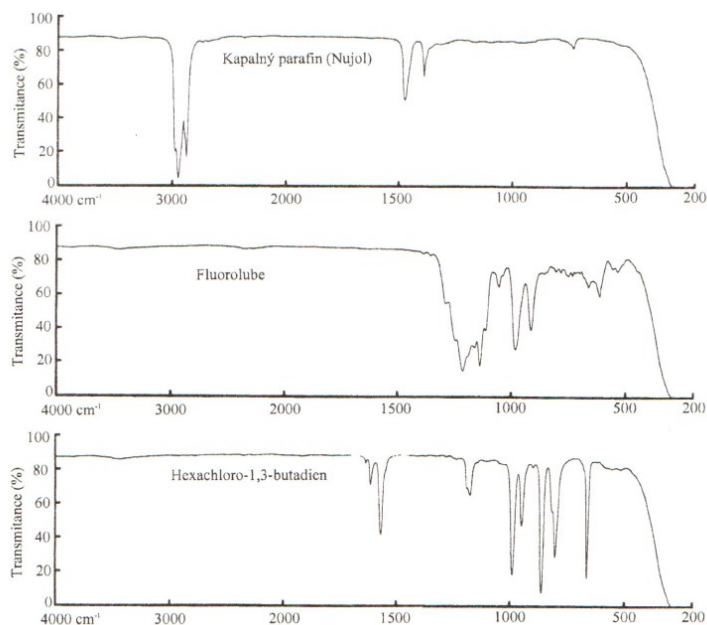
Technika měření samotného vzorku se liší podle jeho skupenství. V této práci jsou měřeny vzorky v plynné fázi při nízké koncentraci. Pro tento účel se používá takzvaná dlouhocestná multireflexní (Whiteova) kyveta (viz obr. 3.3.3), která má obvykle tvar válce, u jehož jedné podstavě je umístěn otvor pro vstup používaného paprsku a výstupní otvor paprsku vedoucí k detektoru. Na obou podstavách je umístěno zrcadlo, což má za následek, že paprsek před opuštěním kyvety překoná prostor vyplněný vzorkem několikrát, což zvyšuje pravděpodobnost interakce záření s měřeným plynným vzorkem a tedy i sílu signálu na detektoru.

Dále byly měřeny vzorky v pevné fázi. Pro tento účel je jedna z používaných technik tzv. metoda suspenze. Její podstatou je tvorba suspenze pevného práškového vzorku s vhodným suspendujícím činidlem. Požadavek na toto činidlo je, aby nereagovalo se vzorkem a bylo (alespoň ve větším rozsahu) transparentní pro používané záření. Příklady možných suspenzačních činidel, resp. jejich spekter v infračervené oblasti jsou na obr. 3.3.4. Kapka

suspenze se poté vloží do kyvety a měří transmisním způsobem. Je vhodné změřit nejprve spektrum suspendující látky a to poté odečítat od spekter změřených vzorků.



Obr. 3.3.3 – Whiteova dlouhocestná kyveta [37]



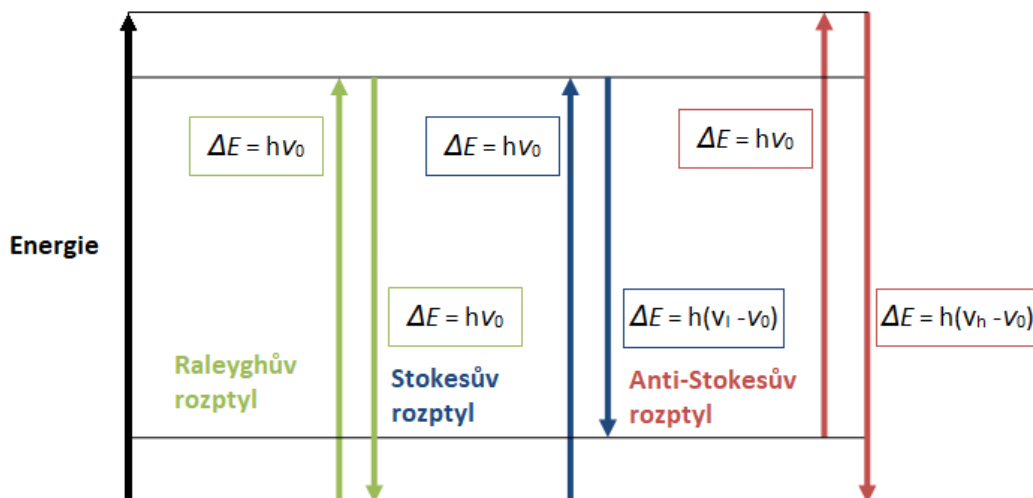
Obr. 3.3.4 – Příklady suspenčních činidel a jejich IR spekter[35]

3.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je instrumentální analytická metoda, vhodná pro studium struktury látek či jejich identifikaci ve všech skupenstvích. Tato metoda je založena na tzv. Ramanovu jevu (rozptylu), který byl pojmenován po svém objeviteli siru Chandrasekharu Venkatovi Ramanovi a podrobněji popsán v práci G. Landsberga a L. Mandelštana. Podstatou Ramanova jevu lze ilustrovat na zářivém přechodu mezi dvěma energetickými (vibračními či rotačními) hladinami daného atomu nebo molekuly o energetickém rozdílu ΔE . Tento přechod musí být dle kvantové mechaniky vyvolán zářením o stejné energii $\Delta E = h\nu_0$, kde ν_0 je frekvence daného záření (fotonu). V naprosté většině případů dochází k Rayleighovu rozptylu, který je výraznější pro méně energetické záření a způsobuje například modrou barvu oblohy.

Druhou možností je, že energeticky vybuzená částice se nevrátí na původní energetickou hladinu, ale dojde k přechodu z vrchní metastabilní hladiny na hladinu energeticky vyšší nebo nižší za emise záření o vyšší či nižší frekvenci $\nu_{h,l}$, než bylo původní záření ν_0 . Tyto dva

přechody se nazývají Stokesův (nižší než původní frekvence) a anti-Stokesův (vyšší než původní frekvence). Zmíněné jevy jsou ilustrovány na obr. 3.4.1



Obr. 3.4.1 – Princip Ramanova rozptylu

Jelikož Ramanův rozptyl vyvolaný zmíněným přechodem na hladiny o jiné energii, než byla původní energie hladiny, ze které k excitaci došlo, je velice slabý. Pro čerpání systému a detekci těchto přechodů je nutno použít vysoce výkonný přesně definovaný monochromatický zdroj – laser. Čistě teoreticky lze měřit pro daný vibrační mód molekuly ve Stokesově i anti-Stokesově oblasti zároveň a ve výsledném Ramanově spektru pozorovat dva signály symetricky rozložené kolem středové linie (kterou tvoří Raleyghův rozptyl), nicméně vzhledem k tomu, že pravděpodobnost Raleyghova rozptylu je řádově vyšší než pravděpodobnost Ramanova rozptylu a intenzita záření je druhé mocnině pravděpodobnosti úměrná, je intenzita záření vzniklého Raleyghovým rozptylem řádově větší než intenzita Ramanova rozptylu a tedy vzniká nutnost odfiltrovat Raleyghův rozptyl, takže se běžně měří spektra pouze v oblasti Stokesova rozptylu. Anti-Stokesova oblast se používá méně často, protože daná molekula v ní přechází do energeticky nižší hladiny – to znamená, že před měřením musela být daná molekula v energeticky vybuzeném stavu, čehož se dosahuje nejčastěji vyšší teplotou. Proto jsou anti-Stokesovy linie citlivější na teplotu vzorku a tedy v řadě případů k měření nevhodné.

Dále je třeba popsat, jaké vibrační módy mohou být v Ramanových spektrech viditelné. Postup je do značné míry analogický k postupu v oddílu 3.3. Také v Ramanově spektroskopii je pravděpodobnost jakéhokoliv přechodu při mezi původním (initial) a konečným (final) stavem popsaným vlnovými funkcemi ψ_i resp. ψ_f závislá na tranzitním dipólovém

momentu daného přechodu μ_{fi} . Opět tedy platí (v nejjednodušším případě ideální diatomické molekuly):

$$\mu_{fi} = \int \psi_f \hat{\mu} \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.15)$$

Kde $\hat{\mu}$ je operátor dipólového momentu. Dále je třeba vědět, že operátor dipólového momentu molekuly je roven její polarizovatelnosti (polarizabilitě) α násobené intenzitou elektrického pole působícího na molekulu E :

$$\hat{\mu} = \alpha E \quad (3.16)$$

Pak lze tedy tranzitní dipólový moment z rovnice (3.15) zapsat ve tvaru:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f \alpha E \psi_i d\tau = E \int \psi_f \alpha \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.17)$$

Protože polarizovatelnost dané molekuly je funkcí vychýlení z rovnovážné polohy (označené jako x), můžeme k přiblížení použít znovu Taylorův polynom, kde členy s derivacemi vyššího řádu zanedbáme:

$$\alpha(x) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 x \quad (3.18)$$

A po dosazení do předchozího vztahu dostáváme:

$$\mu_{fi} = E\alpha_0 \int \psi_f \psi_i d\tau + E \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 \int \psi_f x \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.19)$$

Z principu ortogonalit dále plyne, že první integrál je roven nule, tedy zůstává

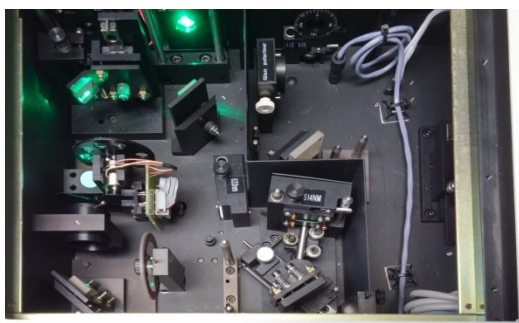
$$\mu_{fi} = E \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_0 \int \psi_f x \psi_i d\tau \neq 0 \quad (3.20)$$

Tento výraz bude nulový vždy, když $(d\alpha/dx)_0 = 0$, což je nazýváno základní výběrové pravidlo vibrační Ramanovy spektroskopie. Specifické pravidlo je podobného charakteru jako u infračervené spektroskopie. Je třeba zmínit, že Ramanova a infračervená vibrační spektroskopie jsou do velké míry komplementární, tedy že vibrační módy aktivní v Ramanově spektru budou často inaktivní v infračervených spektrech a vice versa. Tato podmínka je zcela splněna v případě centrosymetrických molekul.

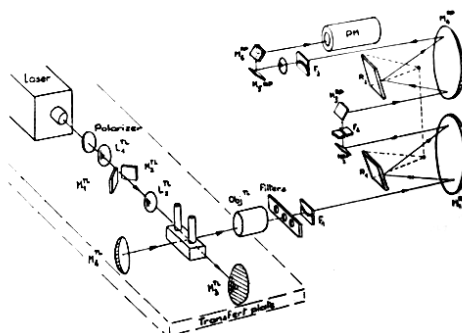
Samotný Ramanův spektrometr se sestává ze zdroje záření, fokusace paprsku, komory se vzorkem a detektoru. Zdrojem záření je v tomto případě laser, který je výhodný jako koherentní monochromatický zdroj, protože tím není nutné používat monochromátor. Moderní Ramanovy spektrometry obsahují obvykle více laserů o různých vlnových délkách (a tedy frekvencích), což umožňuje zkoumat širokou škálu vzorků. Běžné umístění laserů je

paralelně vedle sebe, čímž není potřeba při jejich výměně měnit způsob vedení paprsku (to je často velmi složitá a časově náročná operace), pouze přepnout na vybraný laser.

Během cesty k měřenému vzorku dochází k samovolnému rozptylu paprsku, který je však nezanedbatelný z hlediska kvality měření. Pro zaručení vysoké přesnosti měření je třeba laserový paprsek přesně fokusovat na zkoumaný vzorek. K tomuto účelu spektrometr běžně obsahuje řadu čoček s nízkou ohniskovou vzdáleností, filtrů a zrcadel. Obdobným způsobem je pak paprsek veden od vzorku do detektoru. Cesta paprsku je znázorněna na obrázku 3.4.2 a 3.4.3.

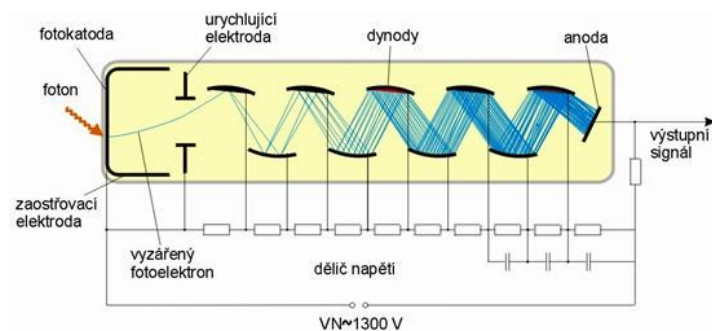


Obr. 3.4.2 – Fotografie vnitřku spektrometru



Obr. 3.4.3 – Znázornění možné cesty paprsku

Nakonec rozptýlený paprsek vstupuje do detektoru. Součástí detektoru je často i libovolný typ fotonásobiče, např. typ uvedený na obrázku 3.4.4, protože intenzita Ramanova záření je velmi slabá a na hranici vlastní detekce (na rozdíl od intenzity Rayleighova rozptylu, která je vysoká a jehož záření je odstraněno například vhodným filtrem). Fotonásobič se obvykle skládá z fotokatody, systému více dynod, urychlujících elektrod a anody. Fotokatoda je zhotovena z materiálu, který při dopadu fotonu Ramanova záření na základě fotoelektrického jevu emituje elektron. Ten je pomocí napětí vkládaného na systém urychlujících elektrod urychlen a následně dopadá na dynodu. Dopadem primárního elektronu nastane emise více sekundárních elektronů, které jsou urychleny směrem k další dynodě, kde proces opakuje, což vede k multiplikaci počtu elektronů, které nakonec dopadají na anodu. Celkově jeden dopadající foton vede k emisi 10^5 - 10^6 elektronů (podle typu dynody) tedy dokáže signál zesílit až o šest řádů. Dále se v detektoru výsledný signál zpracovává do konečné podoby spektra, které je počítačem vytvořený konečný výstup.



Obr. 3.4.4 – Schéma fotonásobiče

V tomto případě bylo měření prováděno na Ramanovu spektrofotometru HORIBA LabRAM HR s 11 možnými frekvencemi budícího záření, mikroskopem Olympus BX o zvětšení 50 a 100 a detektorem typu CCD chlazeným na principu Peltierova-Seebeckova jevu.

4. Experimentální část

Vzorky kokainu a metamfetaminu byly podrobeny celkem pěti experimentům, které lze rozdělit do tří částí. Chemikálie použité během experimentů shrnuje tabulka 4.1.

V první části byly zkoumány samotné vzorky nejprve zjištěním elementárního složení pomocí EDS, poté stanovením teploty tání jakožto charakteristiky čistoty vzorku dané drogy a konečně zjištění majoritních složek ve vzorku pomocí infračervené spektroskopie metodou suspenzí.

Ve druhé části pak byly vzorky podrobeny vlastní termolýze a byly zkoumány plynné produkty termolýzy pomocí FTIR spektroskopie.

Ve třetí části byly netermolyzované vzorky zkoumány pomocí Ramanovy spektroskopie jakožto běžně užívané metody k detekci a analýze drog.

Tabulka 4.1. – Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Čistota [%]	Výrobce
NUJOL	99,99	Sigma-Aldrich
Silikonový olej	99	Sigma-Aldrich

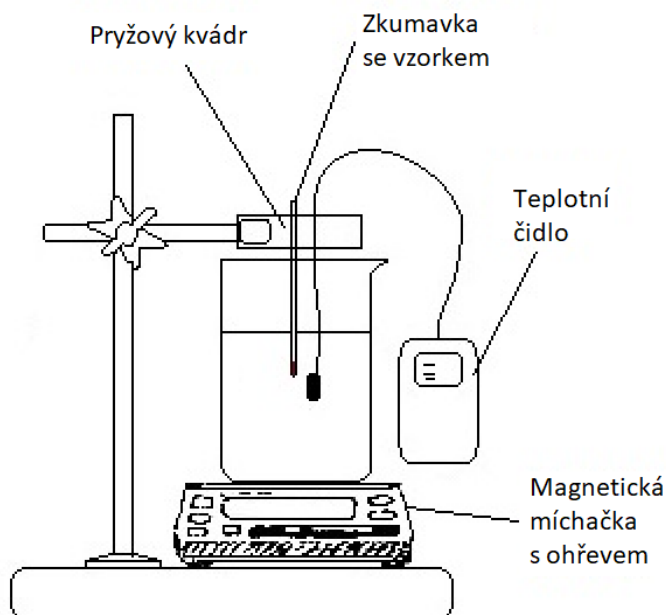
4.1 Elementární analýza pomocí elektronové disperzní spektroskopie

Pro stanovení elementárního složení vzorků kokainu a metamfetaminu bylo nejprve přibližně 0,05 g daného vzorku nanášeno na hliníkový terčík, na které byla nalepena uhlíková vodivá páska. Následné měření probíhalo na elektronovém mikroskopu Hitachi S4800 (obr. 3.1.2) s detekcí CCD detektorem. Každý vzorek byl proměřen třikrát na různých místech, čímž byla získána tři elementární složení, která jsou uvedena v tabulce 5.1.1. Celé měření probíhalo za laboratorní teploty.

4.2 Stanovení teploty tání

Vzorky byly rozetřeny v porcelánové třecí misce. Do speciálních zkumavek z křemenného skla o vnějším průměru 1,5 mm a vnitřním 1 mm byl nanášen sloupec vzorku o výšce zhruba 6 mm, který byl následně stlačen pomocí tenké skleněné tyčinky, aby došlo k bližšímu kontaktu jeho částic a zajistila se snadná tepelná vodivost, nutná pro kvalitní měření.

Následně byla připravena aparatura pro měření, (viz obrázek 4.2.1). Ta byla sestavena z magnetické míchačky s ohřevem JENWAY 1100, kádinky s lázní obsahující silikonový olej (viz tabulka 4.1), do které byla zkumavka se vzorkem, uchycená v pryžovém kvádru, ponořena tak, aby se pod hladinou lázně nacházela celá část zkumavky obsahující vzorek a zkumavka byla přibližně uprostřed kádinky. Teplota v lázni byla snímána digitálním teplotním čidlem Greisinger GHM 3230. Následně bylo zapnuto míchání (rychlost 3 ot./s) a byl nastaven postupný ohřev na 200 °C s gradientem 1 °C/min. Poté byla odečtena teplota, při které bylo vizuálně indikováno, že poslední částice vzorku přešla do kapalné fáze. Stanovení bylo provedeno dvakrát pro vzorky c. 1281, 1300, 1284 a 1189, pro které byla zopakováno i měření termolyzačních spekter, viz dále, oddíl 5.4. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.3.1 a 5.3.2.



Obrázek 4.2.1 – Aparatura pro stanovení teploty tání

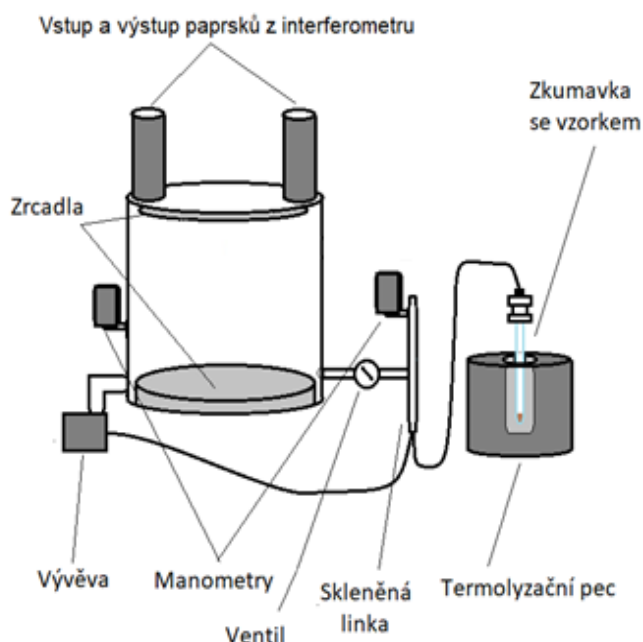
4.3 Měření infračervených spekter pevných vzorků

Vzorky byly měřeny metodou suspenze, kde jakožto suspenzační kapalina byl použit parafinový (minerální) olej NUJOL (viz tabulka 4.1). Použité chemikálie shrnuje Tabulka 4.1. Tento olej absorbuje infračervené záření pouze okolo 3000 cm^{-1} [37]. Změření infračerveného spektra slepého vzorku probíhalo tak, že mezi dvě kulatá skla z monokrystalu bromidu draselného byla nanesena kapka NUJOLu a skla se sevřela kovovými svorkami. Následně byla takto zajištěná sestava umístěna do těla spektrometru a spektrometr byl evakuován.

Samotné měření probíhalo na FTIR spektrometru Bruker IFS-125 s vysokým rozlišením v rozmezí $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, za použití děliče paprsků z bromidu draselného a detektoru typu MCT. Takto bylo získáno spektrum NUJOLu. Následně bylo malé množství vzorku suspendováno v kapce NUJOLu přímo na KBr skle. Poté bylo na suspenzi umístěno druhé sklo a krouživým pohybem horním i dolním sklem bylo zajištěno, aby vzniklá vrstva suspenze měla stejnou šířku ve všech částech skla a zároveň mezi skly nebyly vzduchové bubliny. Poté byla takto sestavená kyveta umístěna do spektrometru a bylo proměřeno spektrum suspenze vzorku s NUJOLEm stejným postupem jako v předchozím případě. Následně byla kyveta vyjmuta, očištěna buničinou, omyta NUJOLEm a znovu očištěna buničinou. Poté bylo měření opakováno s dalším vzorkem. Takto byla získána spektra suspenzí všech vzorků, viz obrázky 5.2.1 a 5.2.2, oddíl Výsledky a diskuze. Celé měření probíhalo za laboratorní teploty.

4.4 Měření IR spekter plyných produktů termolýzy vzorků

Vzorek byl nejprve odvážen v množství přibližně 0,11 g a poté byl vložen do křemenné zkumavky o vnitřním průměru 1 cm. Následně byla zkumavka upevněna do stojanu a pomocí spojovacího ventilu Swagelok k ní byla připevněna gumová hadička, kterou byla zkumavka připojena přes skleněnou linku ke kyvetě, viz schéma na obrázku 4.4.1.



Obrázek 4.4.1 – Aparatura pro měření IR spekter produktů termolýzy vzorku

Dále byla celá takto sestavená aparatura evakuována. Po evakuaci byl uzavřen ventil mezi kyvetou a evakuovanou skleněnou linkou. Následně byla zkumavka se vzorkem zasunuta do termolyzační pece s teplotním čidlem a byla zahájena termolýza vzorku. Termolýza probíhala vsádkovým způsobem za nominálních teplot 350, 550 a 650 °C a trvala 7 minut, během kterých byl orientačně snímán tlak termolýzou vznikajícího plynu v lince s krokem jedné minuty. Po ukončení termolýzy za dané teploty byla zkumavka vždy vyjmuta z pece a bylo vyčkáno, dokud neochladla na laboratorní teplotu. Poté byl otevřen ventil mezi skleněnou linkou obsahující plynné produkty termolýzy a evakuovanou kyvetou a kyveta byla naplněna produkty termolýzy a bylo zahájeno měření infračervených spekter plynných termolyzačních produktů. Měření probíhalo na FTIR spektrometru Bruker IFS-125 s rozlišením 0,05 v rozmezí 650 – 4500 cm^{-1} za použití detektoru MCT. Pro měření byla použita dlouhocestná válcová multireflexní Whiteova kyveta (viz obr. 3.3.3) z křemenného skla o délce 120 cm a průměru 25 cm. Zároveň byl během měření snímán tlak v kyvetě kvůli ověření těsnosti aparatury a tedy relevance měření. Měření trvalo přibližně 20 minut. Po dokončení měření byla kyveta znovu evakuována, ventil mezi evakuovanou skleněnou linkou a kyvetou opět uzavřen a tentýž vzorek byl stejným způsobem termolyzován při teplotě 550 °C. Poté bylo analogickým postupem získáno spektrum termolyzačních produktů při 550 °C. Následně byl celý proces stejným vzorkem zopakován pro termolýzu za 650 °C. Takto byly pro všechny vzorky kokainu i metamfetaminu získány tři infračervená spektra termolyzačních produktů stejného vzorku pro termolýzu prováděnou při třech různých teplotách. Vzorky kokainu č. 1281 a 1301 a vzorky metamfetaminu č. 1198 a 1284 byly změřeny dvakrát. Výsledky jsou uvedeny v oddíle 5.4.

4.5 Ramanova spektroskopie

Malé množství vzorku (přibližně 0,01 g) bylo vloženo mezi dvě sklíčka, která byla stlačena k sobě, aby šířka vrstvy vzorku byla v každé části přibližně stejná a vzorek neobsahoval vzduchové kapsy. Vzhledem k výrazné heterogenitě vzorku na mikroskopické úrovni (viz obr. 5.5.3 a 5.5.4) byl každý vzorek měřen třikrát na různých místech. Jako zdroj budícího záření byly vyzkoušeny dva lasery o vlnové délce 633 a 417 nm, pro měření byl zvolen laser o vlnové délce 417 nm (zelené barvy). Měření probíhalo na přístroji HORIBA LabRAM s výkonem laseru na zdroji 18 mW a výkonem pouštěným do vzorku 0,036 mW. Doba akvizice činila 30 s. V případě vzorku 1301 (kokain) byl výkon laseru snížením filtru zvýšen na 0,36 mW a doba akvizice snížena na 20 s. Pro vzorek 3471 (metamfetamin) byl výkon

laseru zvýšen až na 1,10 mW při ponechání stejné doby akvizice. Rozsah měření byl 50 – 4000 cm^{-1} . Tímto způsobem byly pro každý vzorek získány tři Ramanova spektra, z nichž bylo pro vyhodnocení vybráno vždy jedno s nejvíce patrnými signály (viz obrázek 5.5.1 a 5.5.2).

5. Výsledky a diskuze

5.1 Elementární složení elektronovou disperzní spektroskopii

Pomocí rentgenové disperzní spektroskopické analýzy každého vzorku bylo získáno jeho rentgenové spektrum (závislost intenzity signálů emitovaných vysokoenergetických rentgenových fotonů zachycených detektorem na energii daných fotonů) pro všechny vzorky kokainu i metamfetaminu. Analýzou těchto spekter bylo stanoveno elementární složení uvedené v tabulce 4.1, I-VIII.

Tabulka 4.1, I – elementární složení vzorku 3471

Prvek	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
-	%	%	%	%
C	72,1	77,8	76,6	75,5
O	20,1	12,1	13,9	15,4
Cl	7,4	9,7	8,9	8,6

Tabulka 4.1, II – elementární složení vzorku 1213

Prvek	1. měření	2. měření	Průměr
-	%	%	%
C	92,1	89,7	90,9
Cl	7,3	10,0	8,6

Tabulka 4.1, III – elementární složení vzorku 1191

Prvek	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
-	%	%	%	%
C	92,4	87,6	87,2	89,1
Cl	7,4	12,0	11,4	10,2

Tabulka 4.1, IV – elementární složení vzorku 1189

Prvek	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
-	%	%	%	%
C	92,0	85,5	82,4	86,6
Cl	7,5	5,8	16,9	10,1
O	0,0	7,8	0,0	2,6

Tabulka 4.1, V – elementární složení vzorku 1301

Prvek	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
-	%	%	%	%
C	67,5	69,2	69,3	68,7
Cl	2,0	3,4	3,7	3,0
O	30,2	26,4	30,0	28,8

Tabulka 4.1, VI – elementární složení vzorku 1300

Prvek	1. měření	2. měření	Průměr
-	%	%	%
C	69,3	70,8	70,0
Cl	3,6	3,7	3,6
O	26,6	24,1	25,3
S	1,3	1,1	1,2

Tabulka 4.1, VII – elementární složení vzorku 1284

Prvek	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
-	%	%	%	%
C	67,8	73,8	75,2	72,3
Cl	4,1	4,0	5,7	4,6
O	28,0	21,4	18,9	22,8

Tabulka 4.1, VIII – elementární složení vzorku 1281

Prvek	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
-	%	%	%	%
C	78,3	73,9	87,9	80,0
Cl	4,6	4,1	5,9	4,9
O	14,6	20,8	0,0	11,8
S	2,3	1,1	6,1	3,1

Všechny vzorky dle očekávání obsahovaly uhlík a vodík, základní stavební prvky všech organický sloučenin. Dále byl ve všech vzorcích identifikován chlor, jehož původ je pravděpodobně daný tím, že kokain i metamfetamin ve vzorcích je přítomen ve formě hydrochloridu, jak bylo zjištěno infračervenou spektroskopií pevných vzorků, viz dále, oddíl 4.2. Dále lze očekávat, že přítomnost chloru je dána i použitím organických chlorovaných rozpouštědel při přípravě samotné psychotropní látky, což však lze potvrdit spektroskopií, nikoliv pouhou elementární analýzou.

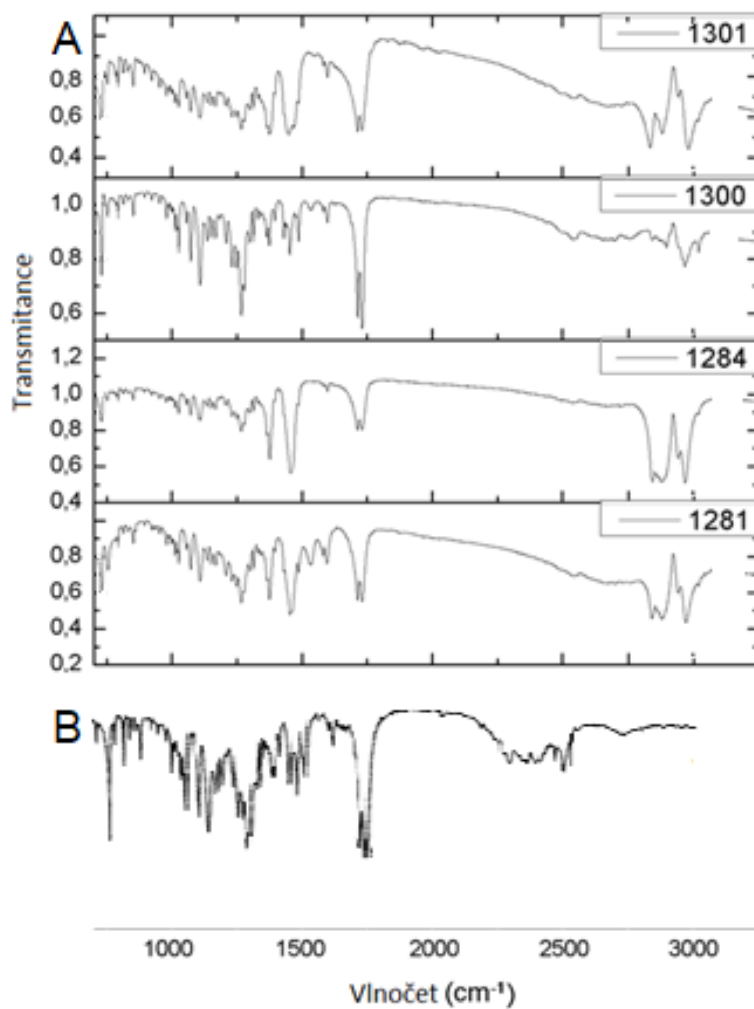
Kromě uvedeného složení byl ve všech vzorcích identifikován hliník, jehož signál je pravděpodobně způsoben průchodem budícího proudu elektronů vzorkem i uhlíkovou vodivou fólií a následnou interakcí s hliníkovým terčíkem. Proto není v charakterizaci vzorku uvažován. Navíc jeho zastoupení ve všech případech menší než 1 %, což je limitní citlivost této metody (viz výše, oddíl 3.1).

Vzorky kokainu č. 1281 a 1301 obsahovaly přibližně 2 % síry, což je v souladu s naměřenými spektry termolyzačních produktů zmíněných vzorků, viz obrázek 5.4.1. Síra může pocházet z laboratorních rozpouštědel, např. z dimethylsulfoxidu (DMSO), polárního málo toxického rozpouštědla.

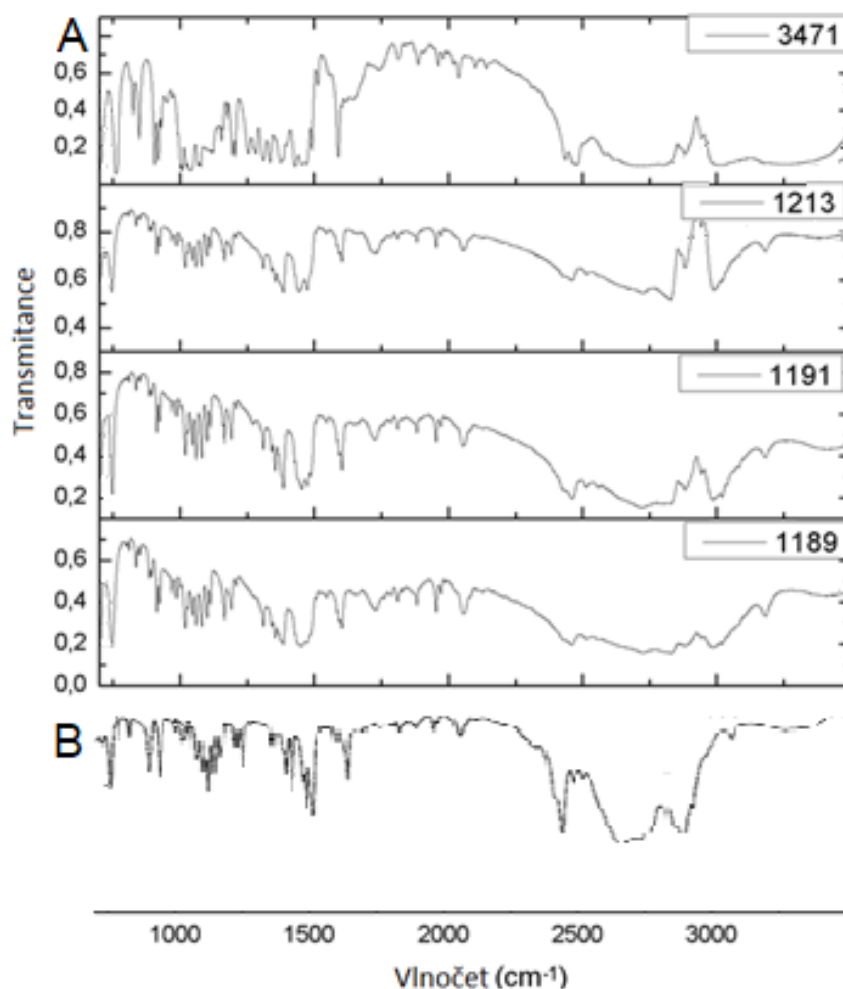
Ve vzorku metamfetaminu č. 3471 byl identifikován ve značném množství kyslík i přesto, že molekula metamfetaminu žádný atom kyslíku neobsahuje. Tento fakt byl uspokojivě vysvětlen při měření spekter pevných vzorků, viz oddíl 5.2., stejně jako diskutovaná problematika chloru pocházejícího pravděpodobně nikoliv pouze z hydrochloridové soli samotné drogy, ale z rozpouštědel.

5.2 Infračervená spektroskopie pevných vzorků

Způsobem popsáním v oddílu 4.3 byly získány infračervená spektra suspenzí pevných vzorků kokainu a metamfetaminu, uvedené na obrázcích 5.2.1 a 5.2.2.



Obrázek 5.2.1 – IR absorpční spektra suspenzí měřených vzorků kokainu (panel A), spektrum změřeného čistého kokain-HCl (panel B, převzato ve formě obrázku z [34])

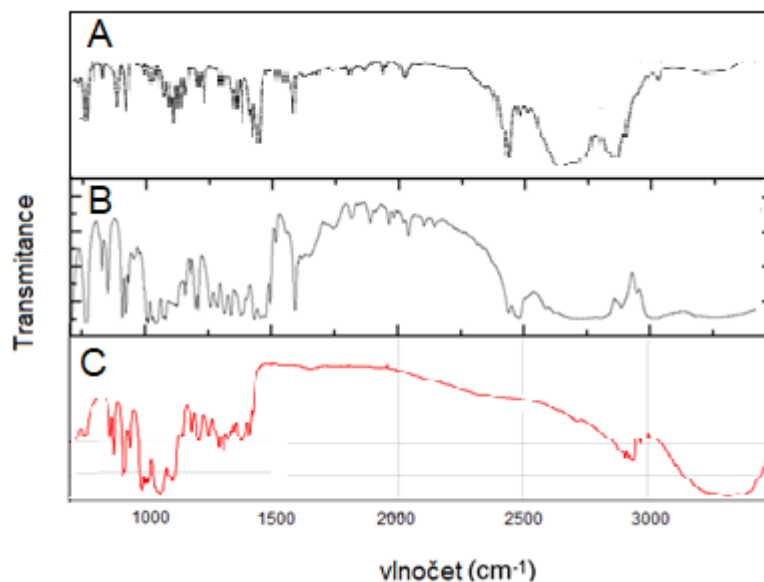


Obrázek 5.2.2 – IR absorpční spektra suspenzí měřených vzorků metamfetaminu (panel A), spektrum změřeného čistého kokain-HCl (panel B, převzato ve formě obrázku z [38])

Analýzou těchto spekter bylo zjištěno, že vzorky obsahují kokain i metamfetamin ve formě hydrochloridů, jak lze ověřit porovnáním s infračervenými spektry těchto čistých látek, kdy odpovídají hlavní pásy těchto látek (pro metamfetamin-HCl 700, 749, 1060 a 1478 cm^{-1} , pro kokain-HCl pak 726, 1265, 1711 a 1730 cm^{-1} [33]). Jedná se o velmi důležitou informaci, neboť teplota tání kokainu-HCl i metamfetaminu-HCl je výrazně jiná než teplota tání těchto látek ve formě bází (viz oddíl 5.3) a která je tedy nezbytná ke správné interpretaci teplot tání změřených technikou popsanou v oddílu 4.2 a uváděných v tabulce 5.3.1 a 5.3.2.

Dále je ze spekter patrné, že vzorky obsahují značné množství příměsí vzhledem k tomu, že transmittance všech vzorků v celém rozsahu měřených vlnočtů se pohybuje kolem hodnoty 0,8. Tyto příměsi vzhledem k nevýraznosti jejich signálů nelze spolehlivě identifikovat, až na vzorek 3471 - v něm bylo identifikováno velké množství sacharózy, jak je patrné na obrázku

5.2.5, srovnání panelů B a C (zejména z oblasti okolo 1000 cm^{-1}). Vzhledem k tomu, že molekula sacharózy obsahuje 11 atomů kyslíku, lze tedy vysvětlit přítomnost kyslíku ve vzorku, uvedenou v tabulce 4.1. Tomu napovídá i vzhled vzorku – ten byl tmavě hnědého zbarvení (viz obrázek 5.5.2, panel D) a obsahoval malé, světle hnědé krystaly, připomínající nerafinovaný cukr.



Obrázek 5.2.5 – srovnání IR absorpčního spektra čistého metamfetamin-HCl (panel A, převzato z [38]), vzorku 3471 (panel B), a spektra sacharózy (panel C, převzato z [39])

5.3 Teploty tání vzorků

Stanovením teploty tání vzorku kokainu a metamfetaminu technikou popsanou v oddílu 4.2 byly získány teploty tání vzorku uvedené v tabulce 5.3.1 a 5.3.2 pro každý vzorek.

Tabulka 5.3.1 – teploty tání metamfetaminu

Vzorek	Měření	$t_{\text{tání}}$ °C
-	-	°C
1189	1.	168,2
1191	1.	149,2
1213	1.	172,4
3471	1.	161,3
1189	2.	164,3
1213	2.	172,0
MET-HCl		174
standard		

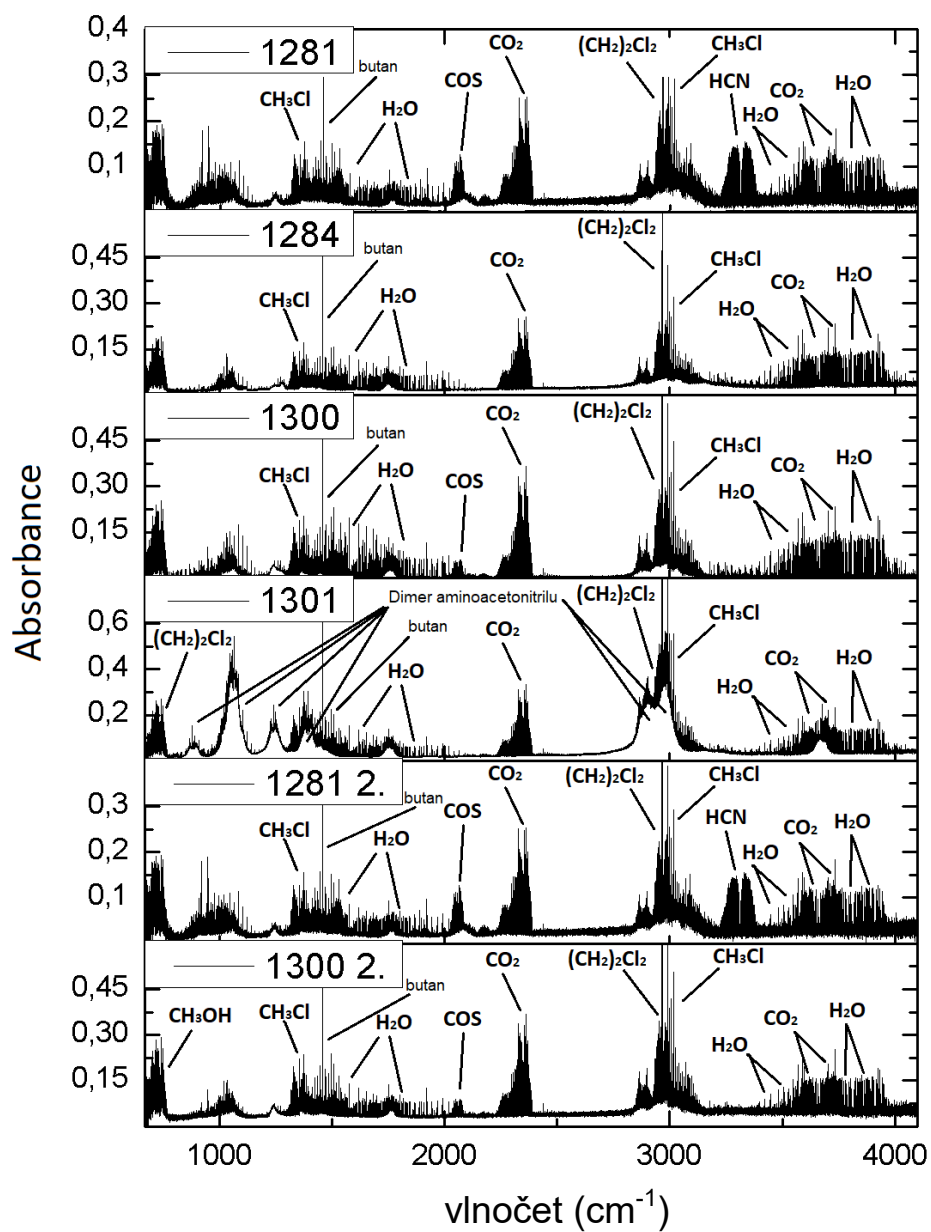
Tabulka 5.3.2 – teploty tání kokainu

Vzorek	Měření	$t_{\text{tání}}$ °C
-	-	°C
1281	1.	171,6
1284	1.	182,3
1300	1.	165,1
1301	1.	172,4
1281	2.	173,7
1300	2.	167,0
KOK-HCl		187
standard		

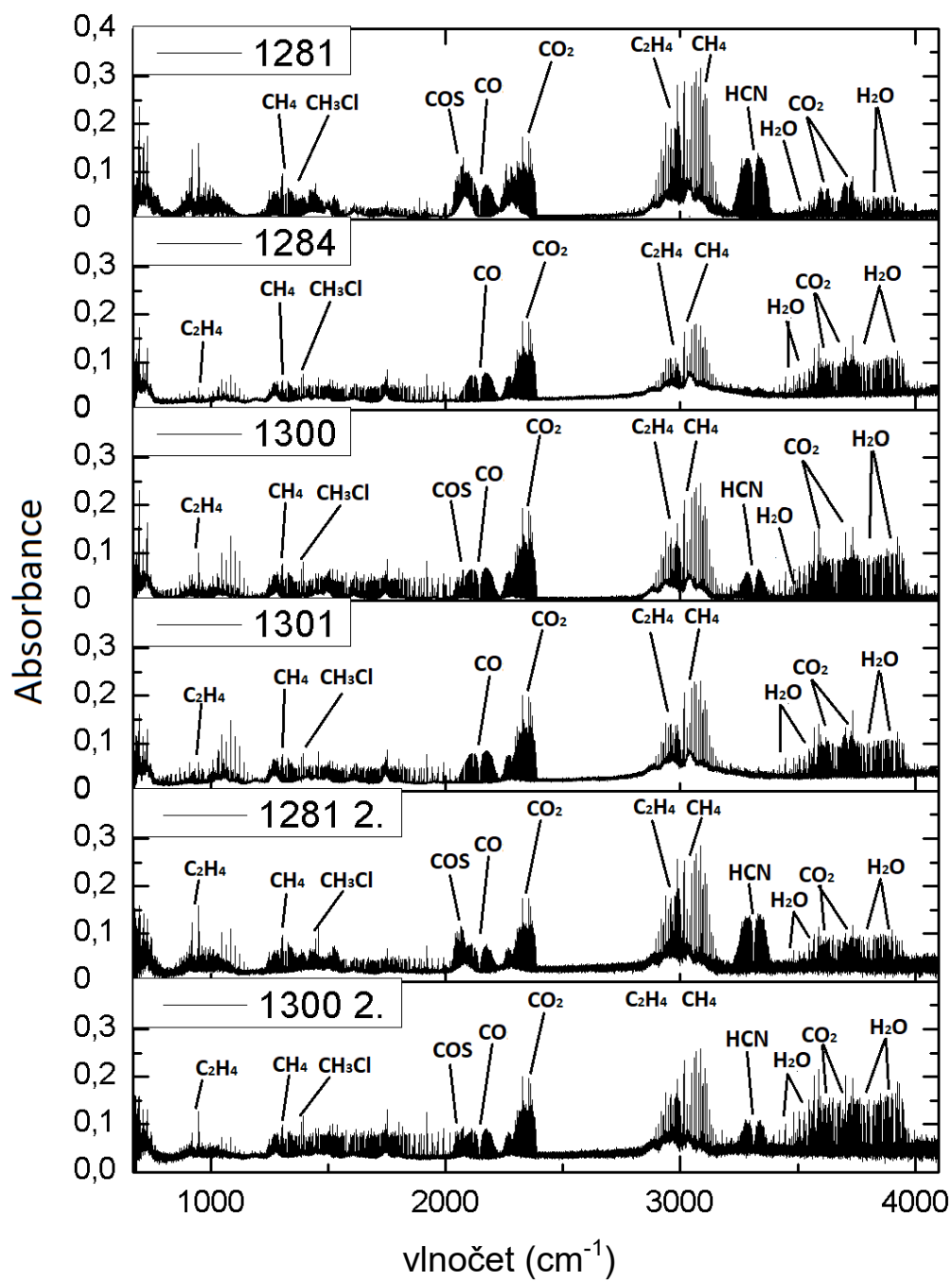
Změřené teploty tání ukazují, že většina vzorků se vyznačuje vyšší čistotou, což je indikováno snížením teplot tání oproti tabelovaným hodnotám kokainu-HCl (187°C)[34] respektive metamfetaminu-HCl (174°C)[40] o 5-20 °C. Vzhledem k teplotám obou čistých látek to lze interpretovat jako důkaz toho, že nejvíce zastoupená složka drogových směsí je skutečně daná psychotropní látka. Toto zjištění je v souladu s výsledky infračervené spektroskopie suspenzí vzorků (oddíl 5.2) i Ramanovy spektroskopie pevných vzorků (oddíl 5.5), a odpovídá i průměrné čistotě drogových vzorků kokainu (dlouhodobě kolem 40 %) a metamfetaminu (cca 70 %, zde však zaznamenány i případy s obsahem metamfetaminu 0,1 % [1]).

5.4 Infračervená spektroskopie plynných produktů termolýzy vzorků

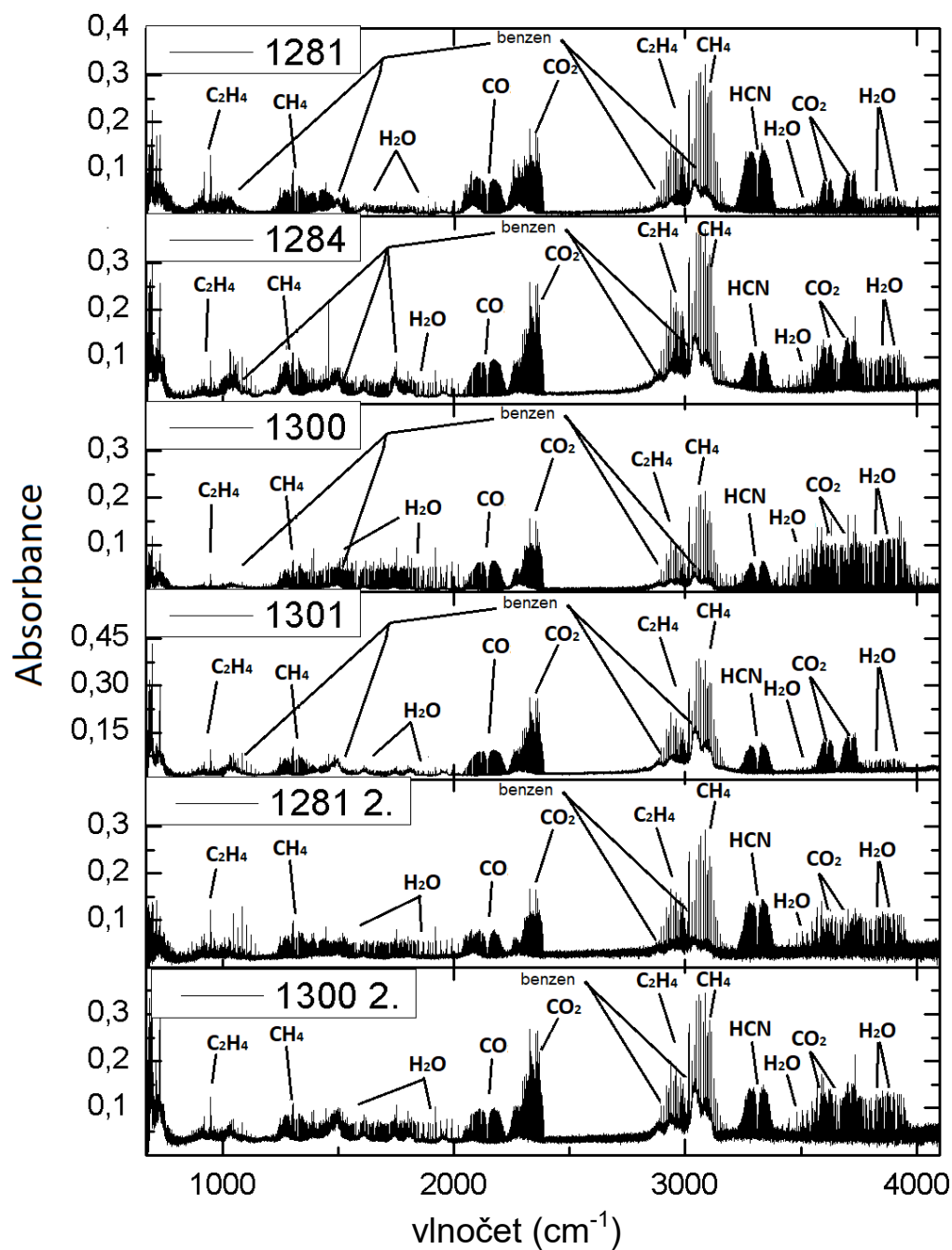
Spektra získaná postupem popsaným v oddílu 3.3 byla podrobena analýze srovnáním se spektry nalezenými v databázi NIST i dalšími spektry naměřenými na téže spektrometru. Získaná spektra jsou uvedena na obrázcích 5.4.1-6.



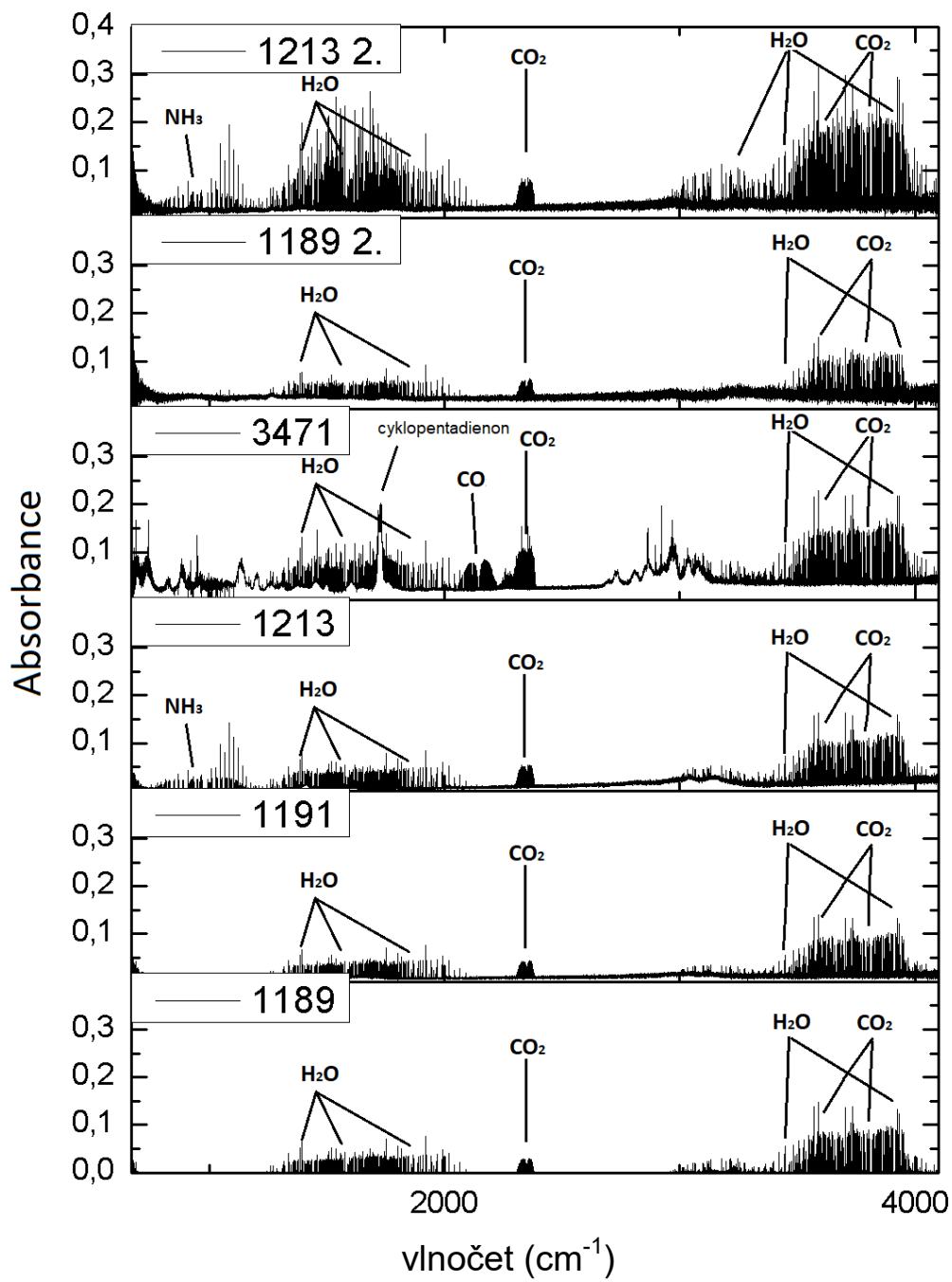
Obr. 5.4.1 – IR spektra plyných produktů termolýzy vzorků kokainu při 350 °C



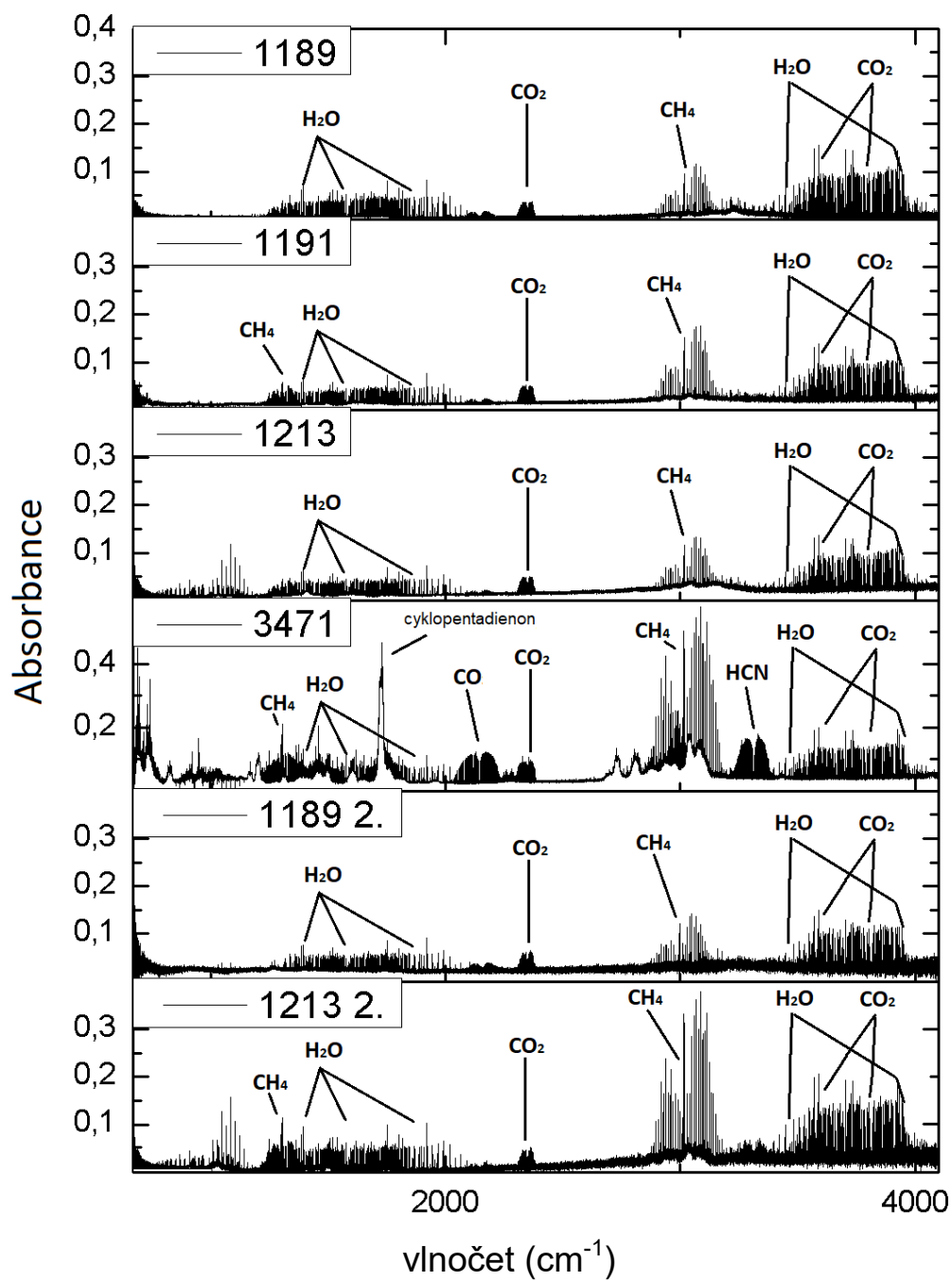
Obr. 5.4.2 – IR spektra plyných produktů termolýzy vzorků kokainu při 550 °C



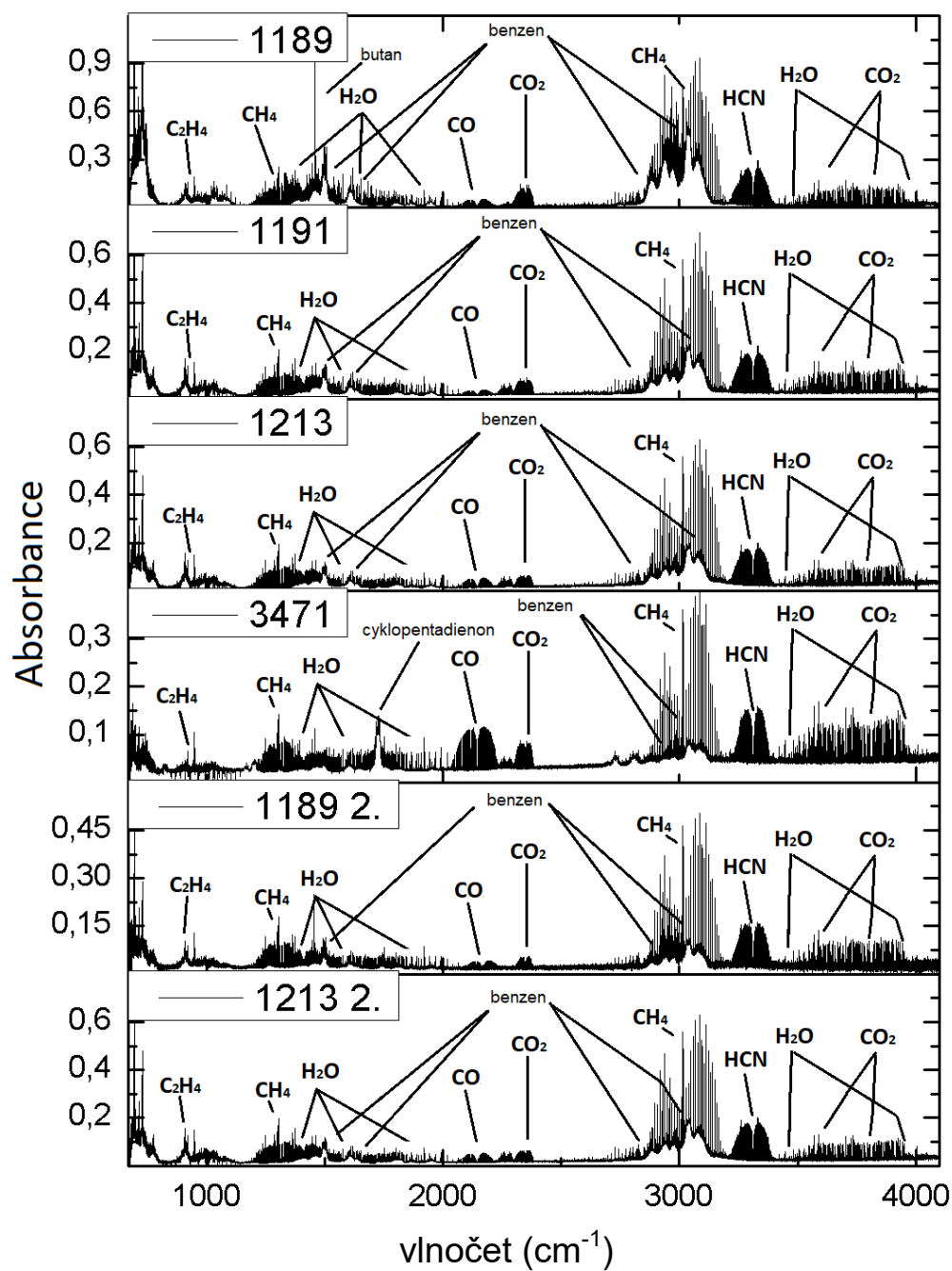
Obr. 5.4.3 – IR spektra plyných produktů termolýzy vzorků kokainu při 650 °C



Obr. 5.4.4 – IR spektra plynných produktů termolýzy vzorků metamfetaminu při 350 °C



Obr. 5.4.5 – IR spektra plynných produktů termolýzy vzorků metamfetaminu při 550 °C



Obr. 5.4.6 – IR spektra plynných produktů termolýzy vzorků metamfetaminu při 650 °C





Termolyzační spektra kokainu obsahovala ve všech případech vodu a CO₂. Dále byl v případě kokainu nalezen při 350 °C butan a chlormethan, patrně rozkladem organických rozpouštědel jako dichlorethylen a perchlorethylen a rozkladem hydrochloridu vzorku, dále ve dvou případech OCS (viz viz výsledky analýzy EDS, oddíl 5.1), v jednom případě HCN a jednom cyklický dimer aminoacetonitrilu. Při 550 °C se ve všech vzorcích objevuje methan, CO, dále menší množství ethanu a v dalším vzorku vzniká HCN a mizí dimer aminoacetonitrilu a butan. Při 650° C pak už ve všech vzorcích je přítomen prakticky jen methan, voda CO, CO₂ a malé množství benzenu.

V případě metamfetaminu pak vzniká při 350 °C pouze voda a CO₂, a ve vzorku 3471 obsahující sacharózu dále CO, cyklopentadienon, v menší míře cyklohexan a 1,4-dioxan. Při 550 °C vzniká ve všech vzorcích methan a velmi malé množství CO a ve vzorku 3471 obsahujícím sacharózu mizí všechny vyšší organické látky s výjimkou cyklopentadienonu, ve stejném vzorku se objevuje HCN a v jednom z ostatních vzorků navíc amoniak. Konečně při 650 °C vzniká navíc HCN ve všech vzorcích.

Složení plynu vzniklého termolýzou je očividně odlišné pro různé vzorky za téže teploty. Obecně lze říci, že metamfetamin je teplotně stabilnější a k rozlišení vzorků se jeví nejvhodnější teplota 650 °C, kdežto kokain se rozkládá při teplotě nižší, vzorky se odlišují nejvíce při teplotě 550 °C. Očividně však při vhodné teplotě lze rozlišit jednotlivé vzorky od sebe po pouhých 20 minutách experimentu, což je stěžejní zjištění této práce.

Následně byla sestavena tabulka odlišností jednotlivých spekter (Tabulka 5.4.1), kde bylo barevně vyznačeno zastoupení jednotlivých molekul ve směsích plynů vzniklých termolýzou. Tabulka je pouze ilustrativního charakteru, pro tento typ analýzy směsí lze předpokládat, že přesnějších a podrobnějších výsledků bude dosaženo při použití výpočetního modelu umělé neuronové sítě.

Legenda k tabulce 5.4.1

Zastoupení molekuly	Barva
Molekula není ve směsi zastoupena	
Molekula je ve směsi stopově zastoupena	
Molekula je ve směsi přítomna	
Molekula je ve směsi hojně přítomna	

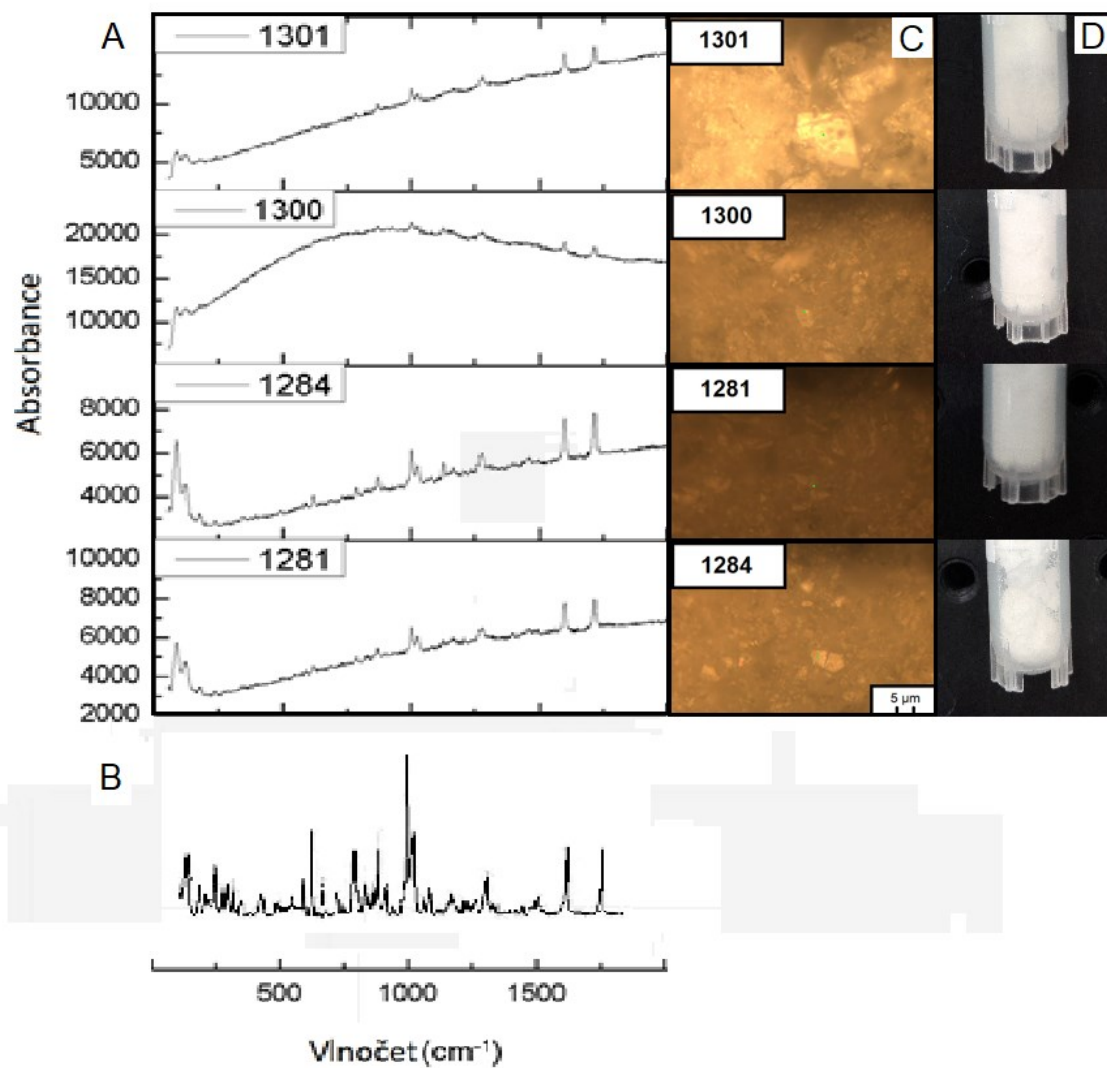
Tabulka 5.1.4 – odlišnosti ve složení plyné směsi vzniklé termolýzou vzorků

látka	Vzorky metamfetaminu				Vzorky kokainu				T [°C]
	1189	1191	1213	3471	1281	1284	1300	1301	
CH ₄									350
									550
									650
CH ₃ Cl									350
									550
									650
(CH ₂) ₂ Cl ₂									350
									550
									650
C ₂ H ₄									350
									550
									650
NH ₃									350
									550
									650
CO									350
									550
									650
CO ₂									350
									550
									650
HCN									350
									550
									650
OCS									350
									550
									650
butan									350
									550
									650
benzen									350
									550
									650
Cyklický dimer aminoacetonitrilu									350
									550
									650
Cyklopentadienon									350
									550
									650

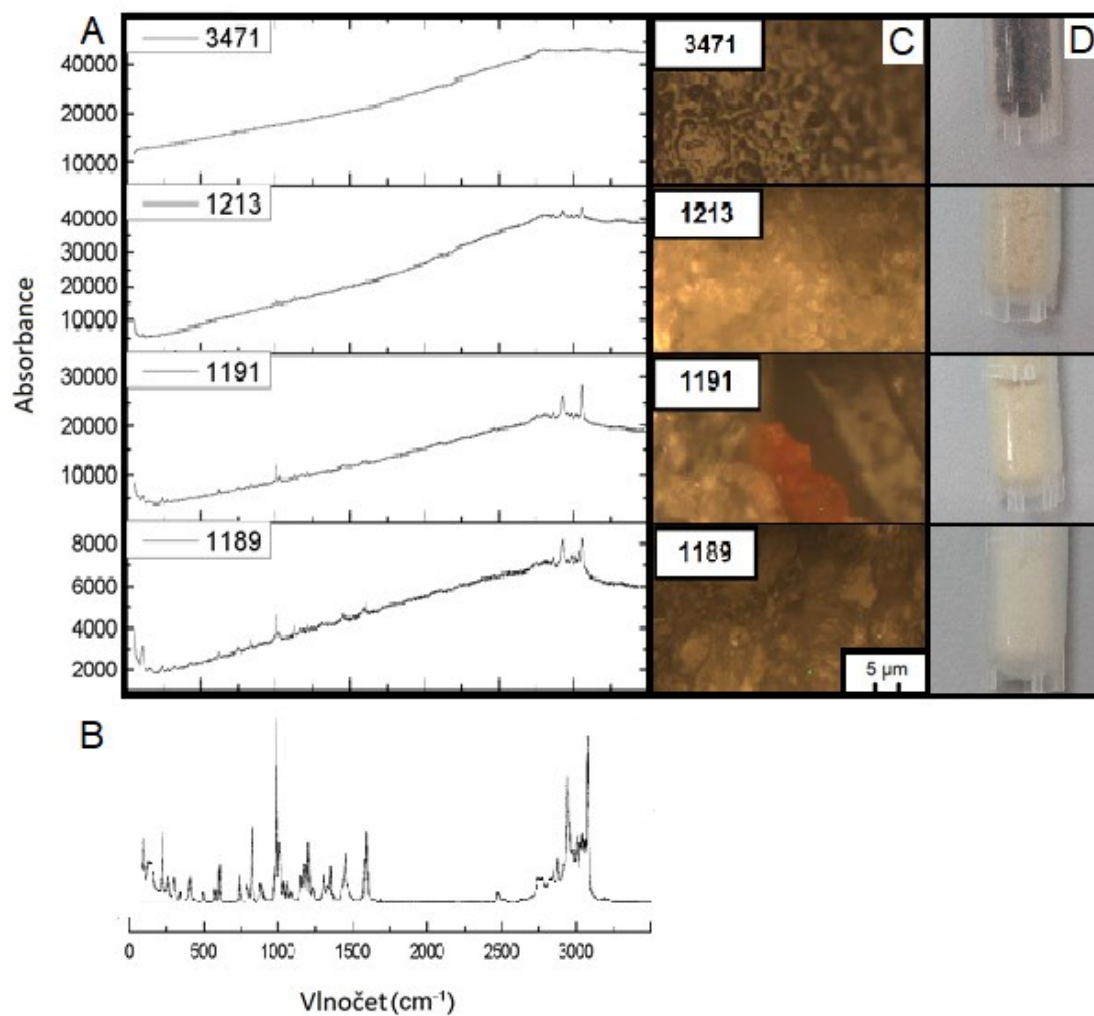
5.5 Ramanova spektroskopie

Ramanovou spektroskopií byla získána spektra na obr. 5.5.1 a 5.5.2, panel A, vzorků kokainu, respektive metamfetaminu. Měřena byla vždy oblast zachycená na mikrofotografiích a 5.5.1 a 5.5.2, panel C.

Ze získaných Ramanových spekter je patrné, že se ve vzorcích nachází kokain-hydrochlorid a metamfetamin-hydrochlorid, jak lze zjistit z porovnání spekter naměřených vzorků a spekter zmíněných látek (panel B, nejvýznamnější charakteristické pásy jsou při vlnočtech 898, 1026, 1207, 1460, 1596, 1601 a 1716 cm^{-1} pro kokain-HCl a 846, 1002, 1211, 1453, 1586, 2929 a 3059 cm^{-1} [37], [20]). Toto měření tedy potvrzuje informaci získanou z infračervených spekter suspenzi vzorku s NUJOLEm, viz oddíl 5.2. Mezi spektry měřenými v různých oblastech stejného vzorku nejsou signifikantní rozdíly, jak je patrné ze spekter 5.5.1 a 5.5.2. Ve všech případech byla fluorescence emitovaná vzorkem natolik výrazná, že není možné s dostatečnou jistotou identifikovat a přiřadit jakékoliv méně výrazné signály ve spektrech, ani signály zmíněných látek samotných. Touto analytickou metodou tedy při popsaném provedení v oddílu 3.4 nebyla získána žádná informace vedoucí k rozlišení vzorků, pouze byla potvrzena jeho majoritní složka.



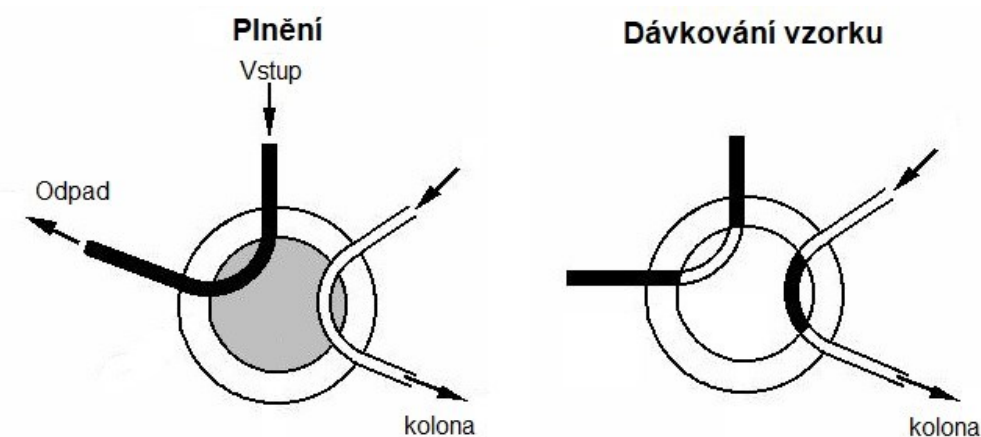
Obr. 5.5.1 – Ramanova spektra vzorků kokainu (panel A), Ramanovo spektrum změřeného čistého kokain-HCl (panel B, převzato ve formě obrázku z [41]), mikrofotografie měšřené oblasti vzorku (panel C) a fotografie vzorků před měřením (panel D)



Obr. 5.5.2 – Ramanova spektra vzorků metamfetaminu (panel A), Ramanovo spektrum změřeného čistého metamfetamin-HCl (panel B, převzato ve formě obrázku z [38]), mikrofotografie měřené oblasti vzorku (panel C) a fotografie vzorků před měřením (panel D)

5.6 Návrh jednotky pro měření drogových vzorků

Na základě poznatků získaných při měření spekter produktů termolýzy drogových vzorků je možné koncepčně navrhnout uspořádání jednotlivých komponent, které musí měřicí přístroj obsahovat. V první řadě se jedná o dávkovací zařízení, protože je důležité použít vždy shodné množství vzorku. Toto dávkovací zařízení by mohlo fungovat na principu dávkovacího ventilu používaného při dávkování analytu do kolony kapalinové chromatografie znázorněného na obr. 5.6.1.



Obrázek 5.6.1 – Schéma dávkovacího ventilu pro kapalinovou chromatografii

Pro tyto účely ani není třeba uvažovat výstupy k odpadu a pro vstup mobilní fáze do kolony a tyto otvory ve ventilu nemusí být. Takto by tedy vzorek mohl být vpraven do nádoby v termolyzační peci.

Dále je třeba zajistit, aby plynné produkty termolýzy, které vstupují do kolony, vznikaly pouze při definované teplotě, tedy aby se do kolony nedostávaly plyny, vzniklé při teplotě nižší během teplotního gradientu pece. Toho by mohlo být docíleno technicky; následně by tedy měla být pec umístěna do přístroje pod víčko. Z tohoto víčka by měla vést trubice či kapilára k ventilu, který by chod plynů pouštěl dvěma směry – nejprve před dosažením požadované teploty od odpadní zásobní nádržky. Tato nádržka by neměla jiný význam, než pouštění nežádoucích produktů mimo měřicí kyvetu. Následně při dosažení termolyzační teploty by měl být ventil přenastaven tak, aby produkty termolýzy, vnikající skutečně při požadované teplotě a ne při teplotách nižších, proudily do měrné kyvety. Po uplynutí přesně definované doby termolýzy by pak byl ventil se

současným vypnutím pece opět nastaven směrem k odpadní nádržce, aby produkty vznikající po ukončení termolýzy a chladnutí pece opět měly možnost volně odcházet z pece ven. Samotné kapiláry spojující víčko pece s ventilem a ventil s kyvetou by měly být z materiálu, na který se plyny nesnadno sorbují a měly by být co nejkratší, aby se minimalizovalo zkapalňování plynů na jejich stěnách. Po následném vychladnutí plynných produktů termolýzy uvnitř kyvety by mělo začít samotné měření. Použitá kyveta by měla být podobná kyvetě na obrázku 4.4.1, pouze o menších rozměrech. Na detektor ani zdroj paprsku nejsou v tomto návrhu kladeny žádné zvláštní požadavky.

6. Závěr

Vzorky kokainu i metamfetaminu zadržené PČR v terénu a poskytnuté pro účely ověření metody profilace pomocí termolýzy Kriminologickým ústavem Praha byly termolyzovány ve vakuu vsádkovým způsobem při teplotách 350, 550 a 650 °C a vzniklé plynné produkty termolýzy byly následně ve stacionárním režimu analyzovány v plynné fázi pomocí vysoce rozlišující infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací. Kromě toho byla paralelně provedena elementární analýza energeticky disperzní spektroskopii, analýza samotných drogových vzorků infračervenou spektroskopii technikou suspenzí s NUJOLem, stanovení teploty tání vzorků a analýza Ramanovou spektroskopii.

V případě analýzy termolyzačních produktů bylo zjištěno, že sady vzorků metamfetaminu a kokainu se od sebe výrazně liší teplotní stabilitou, protože vzorky metamfetaminu se více rozkládaly při vyšší teplotě než vzorky kokainu. Dále z naměřených dat je patrné, že kromě rozlišení mezi oběma návykovými látkami lze rozlišit od sebe i jednotlivé vzorky kokainu i metamfetaminu podle palety produktů termolýzy za různých teplot. Analýza je opakovatelná, jak dokazuje totožnost spekter vzorů měřených dvakrát. Některé produkty termolýzy očividně vznikaly z příměsí ve vzorku (například OCS) přičemž přítomnost těchto molekul byla ověřena dalšími metodami, takže lze vyloučit, že by se jednalo o chybu měření.

Analýzou infračervených spekter suspenzí vlastních vzorků s NUJOLem byla určena forma psychotropní látky – v obou případech se jednalo o sůl kyseliny chlorovodíkové, tedy hydrochlorid. Kromě toho ve vzorku 3471 byla identifikována sacharóza jako vysoce zastoupená příměs, v distribuovaných zásilkách metamfetaminu běžná. Elementární analýzou pomocí EDS byla potvrzena přítomnost atomů chloru ve vzorcích, pocházející ze samotných forem psychotropních látek a pravděpodobně i zbytků chlorovaných rozpouštědel. Dále byla identifikována síra ve vzorcích, jejich termolýzou vznikl OCS, což potvrzuje funkčnost analýzy termolyzačních produktů, a kyslík ve vzorku obsahující sacharózu. Stanovení teploty tání pak prokázalo, že čistotu vzorků lze považovat za běžnou a nevybočující z dlouhodobého průměru. Konečně Ramanovou spektroskopii nebyla získána žádná informace vedoucí k rozlišení vzorků,

vzhledem ke značné fluorescenci znemožňující měření. Pouze byla potvrzena přítomnost uvažované drogy. To ukazuje na omezenou aplikovatelnost Ramanovy spektroskopie pro chemickou profilaci drog. Výsledkem práce je, že vzorky, které se ukázaly z důvodů a omezení, popsanych v oddíle 2.2, jako naprosto neanalyzovatelné jednoduchou technikou Ramanovy spektrometrie (typický příklad je vzorek 3471 – tmavý se složitou maticí), je možné bez problémů profilovat metodou infračervené spektroskopie termolyzačních produktů. Toto zjištění ukazuje očekávanou všestrannost termolyzační techniky pro diskriminační analýzu drogových směsí. Na základě tohoto zjištění tedy lze navrhnout jednu z mnoha variant přístroje (specializovaného spektrometru), který bude schopen chemické profilace vzorků drog a v krátké době jednoduchou technikou, nevyžadující specializaci v oboru chemie či drogové problematiky a nebude přesahovat rozměry vnitřních prostor běžného automobilu. Rámcový návrh je popsán v oddíle 5.6. Závěrem lze tedy říci, že byl splněn hlavní cíl této práce a mimo to byly zjištěny i doplňující informace o původních vzorcích (čistota, příměs sacharózy, složitost matrice).

7. Seznam použitých zkratk a symbolů

FAPA	Flowing atmospheric pressure afterglow
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
EDS, EDX	Energeticky-disperzní rentgenová spektroskopie
A	Absorbance
A	Polarizovatelnost molekuly
Δ	Dráhový rozdíl paprsků
ΔE	Rozdíl energetických hladin
E	Intenzita elektrického pole
E	Elementární náboj
ϵ_0	Permitivita vakua
h	Planckova konstanta
I	Intenzita záření
I	Komplexní jednotka
k	Vlnový vektor paprsku
λ	Vlnová délka záření
m_e	Hmotnost elektronu
N	Hlavní kvantové číslo
T	Transmitance
TMS	Trimethylsilyl
T	Teplota
ν	Vlnčet záření
N	Frekvence záření
μ	Dipólový moment
$\hat{\mu}$	Operátor dipólového momentu
Ψ	Vlnová funkce
Z	Protonové číslo

8. Použitá literatura

- [1] V. Mravčík *et al.*, “Výroční zpráva o stavu ve věcech drog v České republice v roce 2016,” 2017.
- [2] G. Vecchione *et al.*, “A reliable and rapid tool for plasma quantification of 18 psychotropic drugs by ESI tandem mass spectrometry,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 67–68, pp. 104–113, 2012.
- [3] H. Liu *et al.*, “Direct Injection LC – MS-MS Analysis of Opiates , Methamphetamine , Buprenorphine , Methadone and Their Metabolites in Oral Fluid from Substitution Therapy Patients †,” no. November, pp. 472–480, 2017.
- [4] A. Amirav, “Fast Heroin and Cocaine Analysis by GC-MS with Cold EI: The Important Role of Flow Programming,” *Chromatographia*, vol. 80, no. 2, pp. 295–300, 2017.
- [5] D. Sbenaty, N. V Patel, and N. S. Chong, “Use of pyrolysis-GC/MS in the analysis of illegal products containing drugs of abuse,” *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, vol. 243, 2012.
- [6] T. NAGAI, M. SATO, T. NAGAI, S. KAMIYAMA, and Y. MIURA, “A NEW ANALYTICAL METHOD FOR STEREOISOMERS OF METHAMPHETAMINE AND AMPHETAMINE AND ITS APPLICATION TO FORENSIC TOXICOLOGY,” *Clin. Biochem.*, vol. 22, no. 6, pp. 439–442, 1989.
- [7] S. Lee *et al.*, “Development of a simultaneous analytical method for selected anorectics, methamphetamine, MDMA, and their metabolites in hair using LC-MS/MS to prove anorectics abuse,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 403, no. 5, pp. 1385–1394, 2012.
- [8] K. Madej, A. Parczewski, and M. Kala, “HPLC/DAD screening method for selected psychotropic drugs in blood,” *Toxicol. Mech. Methods*, vol. 13, no. 2, pp. 121–127, 2003.

- [9] T. Rosado, A. Goncalves, C. Margalho, M. Barroso, and E. Gallardo, "Rapid analysis of cocaine and metabolites in urine using microextraction in packed sorbent and GC/MS," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, no. 8, pp. 2051–2063, 2017.
- [10] T. Rakic, M. Jovanovic, A. Dumic, M. Pekic, S. Ribic, and B. J. Stojanovic, "Robust Optimization of Psychotropic Drug Mixture Separation in Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography," *ACTA Chim. Slov.*, vol. 60, no. 2, pp. 411–415, 2013.
- [11] M. Smoluch *et al.*, "FAPA mass spectrometry of designer drugs," *Talanta*, vol. 146, pp. 29–33, 2016.
- [12] L. Campanella, C. Colapicchioni, M. Tomassetti, and S. Dezzi, "Comparison of three analytical methods for cocaine analysis of illicit powders," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 14, no. 8–10, pp. 1047–1054, 1996.
- [13] J. IIDA and S. TAKAHASHI, "APPLICATION OF MULTIDIMENSIONAL GC/MS TO THE ANALYSIS OF DRUGS IN SERUM EXTRACTS," *BUNSEKI KAGAKU*, vol. 38, no. 12, pp. 659–666, 1989.
- [14] D. DYER, J. CATE, and W. SKOGEN, "GC-NPD AND GC-MS ANALYSIS OF COMMERCIALY AVAILABLE TOXI-DISC DRUGS," *Clin. Chem.*, vol. 35, no. 6, p. 1184, 1989.
- [15] D. E. GAMES, "HYBRID CHROMATOGRAPHIC METHODOLOGIES FOR DRUG ANALYSIS - GC-MS, LC-MS, MS-MS, AND SUPERCRITICAL FLUID CHROMATOGRAPHY-MS," *Clin. Chem.*, vol. 35, no. 6, pp. 1055–1056, 1989.
- [16] M. LERNER and KATSIAFI.MD, "ANALYTICAL SEPARATIONS OF MIXTURES OF HALLUCINOGENIC DRUGS," *Bull. Narc.*, vol. 21, no. 1, p. 47-, 1969.
- [17] C. NERIN, A. GARNICA, and J. CACHO, "ANALYSIS OF DRUGS BY AAS VIA FORMATION OF ION-PAIRS," *Mikrochim. Acta*, vol. 3, no. 1–2, pp. 117–

126, 1986.

- [18] O. S. Fenton, L. A. Tonge, T. H. Moot, and K. A. Frederick, “Quantitative Analysis of Simulated Illicit Street-Drug Samples Using Raman Spectroscopy and Partial Least Squares Regression,” *Spectrosc. Lett.*, vol. 44, no. 4, pp. 229–234, 2011.
- [19] W. J. Olds, S. Sundarajoo, M. Selby, B. Cletus, P. M. Fredericks, and E. L. Izake, “Noninvasive, Quantitative Analysis of Drug Mixtures in Containers Using Spatially Offset Raman Spectroscopy (SORS) and Multivariate Statistical Analysis,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 5, pp. 530–537, 2012.
- [20] C. A. de Oliveira Penido, M. T. Tavares Pacheco, I. K. Lednev, and L. Silveira Jr., “Raman spectroscopy in forensic analysis: identification of cocaine and other illegal drugs of abuse,” *J. RAMAN Spectrosc.*, vol. 47, no. 1, SI, pp. 28–38, 2016.
- [21] J. Šmejkalová, “Problematika užívání návykových látek a školní prostředí,” 2015.
- [22] “Zákon ze dne 27.5.1852 Sb. Trestní zákon o zločinech, přečinech a přestupcích.”
- [23] “Schon die Wehrmacht kämpfte mit Crystal Meth.” [Online]. Available: <https://www.welt.de/geschichte/zweiter-weltkrieg/article138912603/Schon-die-Wehrmacht-kaempfte-mit-Crystal-Meth.html>.
- [24] L. Novák, “Drogy, drogová kriminalita a bezpečnostní rizika pro společnost,” Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015.
- [25] J. Petrnoušková, “Vývoj drogové scény v ČR od roku 1990,” Univerzita Karlova v Praze, 2010.
- [26] *Single convention on narcotic drugs*. 1961.
- [27] “Zákon o návykových látkách a o změně některých dalších zákonů.”
- [28] *NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 273/2004 ze dne 11. února 2004 o prekursorech drog*. 2004.

- [29] M. Kuchař, "TOXIKOLOGIE A ANALÝZA DROG - Profilování drog ve forenzní laboratoři," 2013.
- [30] V. Tábroský, P. Rak, and J. Zlámal, "Projekt Reliéf," 2009.
- [31] "Cocaine, Pubchem." [Online]. Available:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cocaine>.
- [32] "Methamphetamine, Pubchem." [Online]. Available:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10836>.
- [33] P. Atkins and J. De Paula, *Fyzikální chemie*, Czech edit. Praha: V, 2013.
- [34] A. Allen, D. Cooper, W. Kiser, and R. Cottrell, "The cocaine diastereoisomers," *Forensic Sci.*, pp. 12–26, 1981.
- [35] I. Němcová, L. Čermáková, and P. Rychlovský, *Spektrometrické analytické metody I*. Praha: Nakladatelství Karolinum, 2004.
- [36] A. Pastorek, "STUDIUM SYNTÉZY BIOGENNÍCH MOLEKUL ÚČINKY IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ," ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, 2017.
- [37] I. Němec, *Instrumentace infračervené spektroskopie*, Studijní text Univerzity Karlovy .
- [38] H. Tsuchihashi *et al.*, "Determination of methamphetamine and its related compounds using Fourier transform Raman spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 12, pp. 1796–1799, 1997.
- [39] Infračervené spektrum sacharózy, "Nist chemistry webbook." [Online]. Available:
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57501&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>.
- [40] Scientific Working Group for the Analysis of Seized, "Methamphetamine," 2012.

- [41] “National University of Ireland Galway - Small molecule and forensics researchs.” [Online]. Available: http://www.nuigalway.ie/nanoscale/forensics_research.html.