

Aplikace Ramanovy spektroskopie pro forenzní účely

Using Raman Spectroscopy for Forensic Purposes

Bc. Michal Bor

Diplomová práce
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal BOR**
Osobní číslo: **A10306**
Studijní program: **N 3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**

Téma práce: **Aplikace Ramanovy spektroskopie pro forenzní účely**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou Ramanovy spektroskopie.
2. Nastudujte možnosti aplikací Ramanovy spektroskopie v oboru forenzních věd.
3. Zhodnoťte výhody a nevýhody metody pro forenzní analýzy.
4. Popište současně používané metody ve forenzní analýze.
5. U vybraných vzorků (farmaka, pigmenty, vlákna) naměřte Ramanova spektra.
6. Diskutujte získané výsledky.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **STRAUS, Jiří. Kriminalistická metodika. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2006, 310 s. Vysokoškolské učebnice (Aleš Čeněk). ISBN 80-868-9866-0.**
2. **COLTHUP, Norman B, Lawrence H DALY a Stephen E WIBERLEY. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3rd ed. Boston: Academic Press, c1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X.**
3. **OTIENO-ALEGO, Vincent. Some forensic applications of a combined micro-Raman and scanning electron microscopy system. Journal of Raman Spectroscopy. 40(8), 948-953. ISSN: 1097-4555.**
4. **PITT, G.D., D.N. BATCHELDER, R. BENNETT, R.W. BORMETT, I.P. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology. 152(6).). ISSN 1350-2344.**
5. **VASKOVA, Hana. A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy. International Journal of mathematical models and methods in applied sciences. 2011, 5(7), 1205-1212. ISSN 1998-0140.**
6. **Kriminalistika: časopis pro kriminalistickou teorii a praxi. Ředitelství služby kriminální policie ČR (Praha, Česko). Roč. 26, č. 1 (1993). Praha: Odbor vydavatelství a tisku MV ČR, 1993 1x měsíčně. Dostupné z WWW: <http://www.mvcr.cz/clanek/kriminalistika-113507.aspx?q=Y2hudW09MQ%3d%3d>. ISSN 1210-9150.**

Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Hana Vašková

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce:

24. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2012

Ve Zlíně dne 24. února 2012

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.

děkan



doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Problémy se zachováním důkazních materiálů, jejich neporušení a zachování stavu v jakém byly nalezeny na místě činu, vedly k aplikaci Ramanovy spektroskopie do forenzních věd. Díky inovacím této metody se neustále rozšiřuje využití této metody, kde jednou z výhod je tzv. měření in-situ (na místě). Díky in-situ měření lze poměrně rychle a přesně získávat výsledky přímo na místě činu. Praktická část diplomové práce demonstruje možnosti provedení identifikace farmak, střelného prachu a pigmentů. Dále je v praktické části provedena tvorba mapy EURO bankovky, která může posloužit pro identifikaci padělků. A v posledním úkolu praktické části byl proveden pokus identifikace zápalné látky na ohořelém kousku dřevu.

Klíčová slova: spektroskopie, Ramanova spektroskopie, forenzní vědy, farmaka, pigmenty, střelný prach, drogy, in-situ

ABSTRACT

Raman spectroscopy is used in forensic sciences because had to be problem with conserve evidences, untouched evidences and depreciation evidences. Innovation of this method can be use for many purpose. Big advantage of this method is measuring in-situ (on crime scene). In-situ measurement is a mean for very fast samples comparison and getting information about analyze of sample on crime scene. The practical part of my thesis demonstrates possibilities of identification of drugs, gunshot residues and pigments. Next in practical part was doing map of EURO banknote, which can be used for falsification. Also an attempt identification of flammable substances on charred wood is presented in the practical part.

Keywords: spectroscopy, Raman spectroscopy, forensic sciences, drugs, pigments, gunshot residues, in-situ

Tímto bych chtěl poděkovat mé vedoucí diplomové práce paní Mgr. Haně Vaškové za její věcné připomínky a rady při vypracovávání laboratorních úloh. Dále chci vyjádřit svůj dík mé rodině za podporu a trpělivost při vypracovávání diplomové práce a ještě nesmím opomenout poděkovat mým nejbližším přátelům, kteří mi byli velkou oporou.

Prohlašuji, že

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 SPEKTROSKOPIE.....	11
1.1 ELEKTROMAGNETICKÉ SPEKTRUM	11
1.1.1 Vznik spektra.....	12
1.1.2 Elektromagnetické záření.....	12
1.2 MOLEKULOVÉ SPEKTRUM.....	13
1.2.1 Biatomická molekula	13
1.2.2 Víceatomová molekula	14
1.3 VIBRAČNÍ RAMANOVA SPEKTROSKOPIE	15
1.3.1 Ramanova spektroskopie	15
1.3.2 Ramanův spektrometr.....	16
2 VYUŽITÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE V OBORU FORENZNÍCH VĚD	17
2.1 VYŠETŘOVÁNÍ PODVODŮ.....	17
2.1.1 Padělky uměleckých děl	17
2.1.2 Padělky léků	21
2.2 IDENTIFIKACE STŘELNÉHO PRACHU.....	23
2.3 VYŠETŘOVÁNÍ TRESTNÝCH ČINŮ PROTI MĚNĚ.....	26
2.4 VYŠETŘOVÁNÍ DROGOVÉ KRIMINALITY	26
2.4.1 Identifikace drog in situ	28
2.4.2 Identifikace drog impregnovaných ve vláknech oblečení	30
2.4.3 Budivé aminy a jejich absorpční vlastnosti.....	36
2.5 DETEKCE VÝBUŠNIN.....	37
2.5.1.1 Identifikace výbušnin na nebarvených přírodních vláknech.....	38
2.5.1.2 Identifikace výbušnin na nebarvených syntetických vláknech	38
2.5.1.3 Identifikace výbušnin na barevných textiliích	39
2.5.1.4 Identifikace uvízlých zbytků výbušnin za nehty	39
3 ZHODNOCENÍ VÝHOD A NEVÝHOD JEDNOTLIVÝCH SPEKTROSKOPIÍ.....	41
3.1 TYPY SPEKTROSKOPICKÝCH METOD	42
Absorpční.....	42
Emisní (thermal excitation)	42
Photoluminiscence	42
4 SOUČASNĚ POUŽÍVANÉ METODY VE FORENZNÍ ANALÝZE	43
4.1 UV/VIS.....	43
4.1.1 Atomová absorpční spektroskopie	43
4.1.2 Atomová emisní spektroskopie	44

4.2	INFRAČERVENÁ VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	45
4.3	RTG FLUORESCENCE	46
4.4	RTG	47
4.5	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE	47
II	PRAKTICKÁ ČÁST	49
5	STANOVENÍ CÍLŮ VÝZKUMU	50
6	POSTUP TVORBY LABORATORNÍ PRÁCE	51
6.1	IDENTIFIKACE FARMAK PŘES OBAL	51
6.2	POROVNÁNÍ STĚRU REZIDUÍ STŘELNÉHO PRACHU, IDENTIFIKACE PRVKŮ VE VÝMETNÉ SMĚSI A VE VYHOŘELÉ VÝMETNÉ SMĚSI.....	53
6.3	POSTUP PŘI TVORBĚ IDENTIFIKAČNÍCH MAP PRO EURO BANKOVKY.....	58
6.4	IDENTIFIKACE HOŘLAVÉ LÁTKY PO SHOŘENÍ NA DŘEVĚNÉM POVRCHU	65
	ZÁVĚR	69
	CONCLUSION.....	70
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	71
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	75
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	77
	SEZNAM TABULEK	80
	SEZNAM PŘÍLOH	81

ÚVOD

Tato diplomová práce pojednává o využití Ramanovy spektroskopie v praxi forezních věd a taky při využití v ostatních bezpečnostních složkách. V současné době pachatelé trestných činů přicházejí neustále s novými možnostmi, jak zahalit důkazy, které by je mohly usvědčit nebo jde o pachatele mající zájem uskutečnit trestný čin a na základě skenování části jejich oblečení nebo částí těl lze zjistit jejich nedávnou manipulaci s předmětem majícím provést trestnou činnost.

Práce je rozdělena do několika kapitol, kde první kapitola má za úkol čtenáře seznámit se základními znalostmi o spektrálních metodách včetně Ramanovy spektroskopie. Druhá kapitola se věnuje využití Ramanovy spektroskopie ve forezních vědách a v bezpečnostních složkách. V této kapitole je objasněn pojem forezní vědy a popsání provedených výzkumů majících za úkol prosadit využití Ramanovy spektroskopie ve forezních vědách. Třetí kapitola poukazuje na přednosti a také na nedostatky Ramanovy spektroskopie při využití ve forezních vědách. V poslední kapitole teoretické části jsou uvedeny další metody, které se využívají ve forezní analýze.

V praktické části jsem si stanovil cíle napodobení úloh foreznímu zkoumání. Jde o identifikaci farmak, střelného prachu, pigmentů na EURO bankovce a pokus identifikace podpalovače na ohořelém dřevu. Při identifikaci pigmentů na EURO bankovce jsem si dále stanovil za cíl vytvořit mapu, která by mohla být využita k rozpoznání pravé bankovky od padělku.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SPEKTROSKOPIE

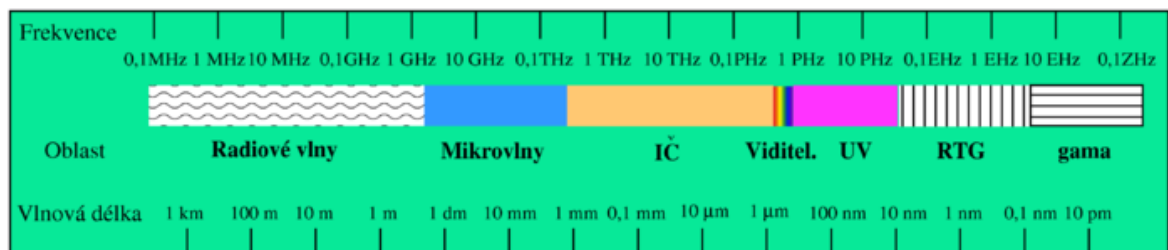
Spektroskopie je vědní obor, který se zabývá vznikem spekter a jejich vlastnostmi. Jde o metodu zkoumání založenou na interakci elektromagnetického záření s atomy a molekulami zkoumaného vzorku. Při interakci elektromagnetického záření se vzorkem se přenáší přesně vymezené množství energie na zkoumaný vzorek, kdy dochází k absorpci a emisi energie.

1.1 Elektromagnetické spektrum

Elektromagnetické spektrum je škála vlnových délek elektromagnetického vlnění. Vlnová délka λ elektromagnetického záření má svou charakteristickou frekvenci f a je mu připisán foton o energii E . Foton je částice, která zprostředkovává elektromagnetickou interakci s látkou. Fotony tak mohou při interakci s látkou zanikat nebo vznikat. Foton je stabilní částice, jeho elektrický náboj je nulový a energie je vyjádřena následujícím vztahem.

$$E = h * f = \frac{h*c}{\lambda} \quad (1)$$

h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu



Obr. 1. Spektrum elektromagnetického záření

Škála vlnových délek je dělena do několika skupin, kdy každá skupina má své charakteristické vlastnosti (vlnová délka, účinky na organismy, optické vlastnosti, aj.) Na obrázku je vidět stanovení hranic jednotlivých typů elektromagnetických záření. Tato záření se však mohou částečně překrývat se sousedními typy záření. K tomu dochází, jelikož záření gama obsahuje fotony vznikající při jaderném štěpení a jiných jaderných procesech zato rentgenové záření je charakteristické pro záření elektronů. Z toho důvodu tedy vzniká překrývání a paprsky jsou tedy určovány podle původu vzniku a ne podle frekvence. [4]

1.1.1 Vznik spektra

Celý princip vzniku spektra spočívá v přivedení elektronu do tzv. vybuzeného stavu, tj. dodáním většího množství energie, než mu přísluší v jeho základním stavu (termicky, opticky nebo elektricky) dojde k jeho přeskoku na energeticky vyšší hladinu a po krátké době dojde k jeho opětovnému návratu do původního stavu. Přijatá energie se před ustálením uvolní ve formě záření o určité frekvenci f (vlnové délce λ), která je pro každý prvek charakteristická a je kvalitativní charakteristikou záření. Vlnové délky jsou pak určeny podle horní a spodní energetické hladiny přechodu.

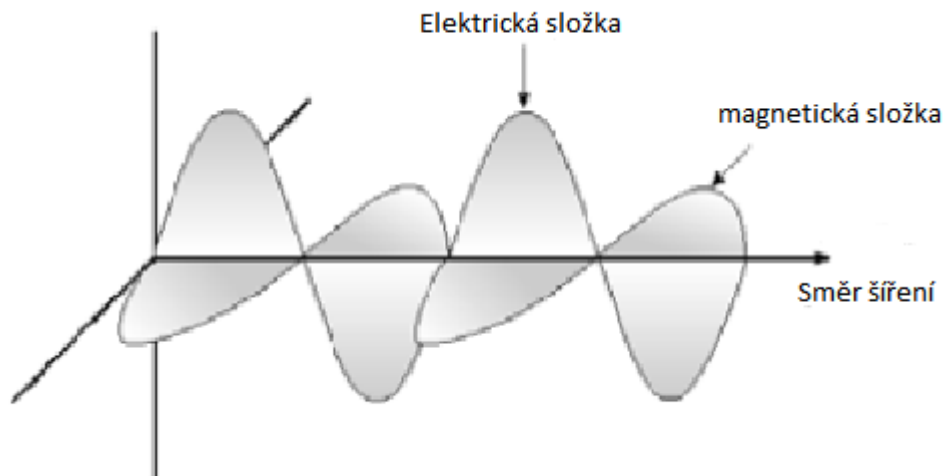
$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2)$$

Jak již bylo řečeno, fotony jsou částice, které zprostředkovávají elektromagnetickou interakci a pokud jsou zajištěny vhodné podmínky, tak atomy a molekuly jsou schopny fotony pohlcovat nebo vyzařovat elektromagnetické vlnění o charakteristických vlnových délkách. Elementární částice látky se nacházejí v určitých kvantových stavech. Při dopadu fotonu na látku dochází k absorpci přijetí energie a atom se tak dostane do excitovaného stavu a elektron nebo elektrony přejdou na vyšší energetickou hladinu do tzv. virtuálního stavu. Může taky nastat opačný jev, kdy dojde u elektronu k přechodu z vyšší energetické hladiny na nižší a tento stav se nazývá emise. Frekvence pohlceného nebo vyzářeného elektromagnetického vlnění závisí na rozdílu příslušných energetických stavech.[5][6]

1.1.2 Elektromagnetické záření

Teorii elektromagnetického pole vytvořil anglický fyzik J.C. Maxwell. Elektromagnetické vlnění se nešíří jen v hmotném prostředí, ale i ve vzduchoprázdnu (vakuu) a to nejvyšší možnou rychlostí. [7]

Elektromagnetické záření má současně dva charaktery korpuskulární (částicový) a vlnový. Elektromagnetická vlna má elektrickou a magnetickou složku a u polarizovaného záření jsou jejich vektory navzájem kolmé a rovněž kolmé na směr šíření vlny.



Obr. 2. Elektromagnetická záření (elektrická složka, magnetická složka)

Vznik většiny jevů, ke kterým dochází u elektromagnetického záření, způsobuje elektrická složka (absorpce, emise, refrakce a odraz záření).[5]

1.2 Molekulové spektrum

Jde o studii pohybů jader v molekulách. Díky interakci elektromagnetického záření s molekulou vzniká v molekule vibrační přechod. Tyto vibrační přechody jsou závislé na mechanickém modelu molekuly. Proto v této studii dělíme molekuly na biatomické molekuly a víceatomové molekuly.

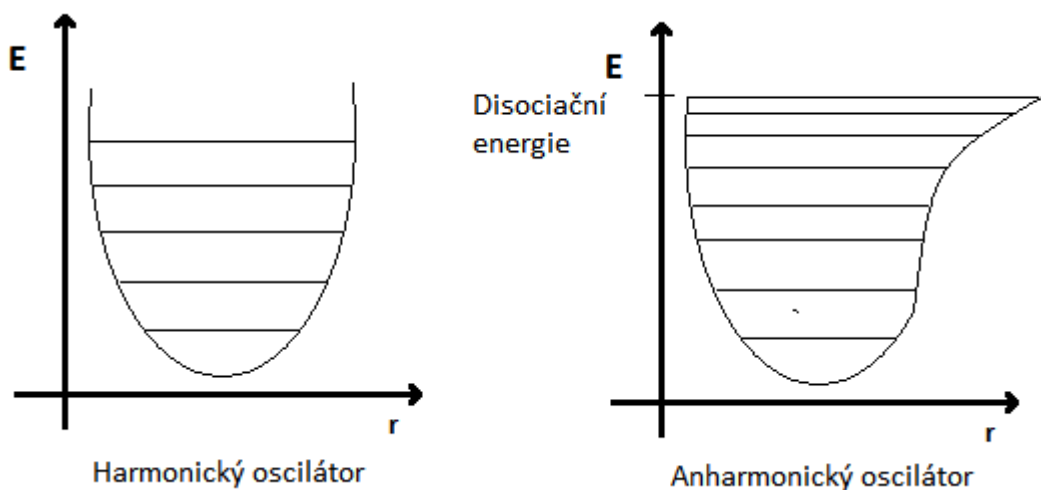
1.2.1 Biatomická molekula

Vibrace biatomické molekuly mají charakter periodické změny vzdálenosti jader. Jde o oscilátor, který má dva hmotné body spojené pružinou.



Obr. 3. Dva hmotné body na pružině

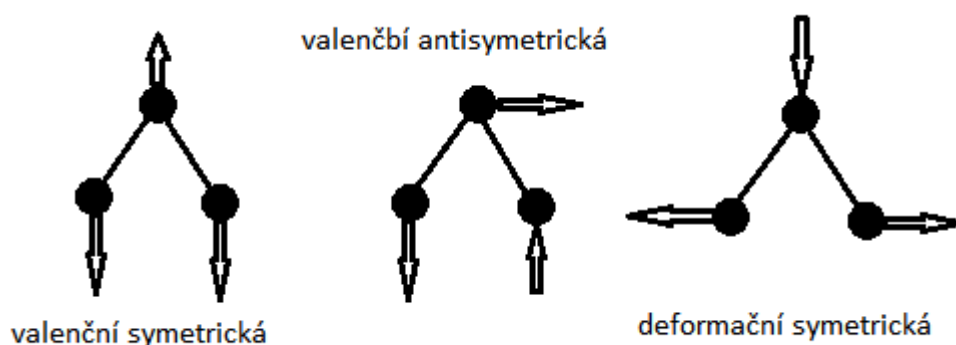
Frekvence vibrace biatomické molekuly je závislá na mechanickém modelu molekuly (typy vazeb, hmotnosti vibrujících atomů). Když atomy v molekule začnou vibrovat, dojde k jejich vychylování z rovnovážné polohy. Tento pohyb je charakterizován harmonickým oscilátorem a jeho potenciální energie je definována kvadratickou funkcí, viz. obrázek níže.[8]



Obr. 4. Křivka potenciální energie

1.2.2 Víceatomová molekula

Víceatomová molekula je charakterizována pomocí mechanického modelu molekuly, kde je soustava hmotných bodů (atomů) vázána silami chemických vazeb. Vibrace u víceatomových molekul mají složitější formu kmitavého pohybu než u biatomových molekul. Tuto formu pohybu definujeme jako součet všech jednoduchých harmonických pohybů (normálních vibrací). Při normální vibraci má každá molekula svou frekvenci, směr a velikost výchylky kmitání atomů, ale těžiště soustavy atomů zůstává stejné. [8]



Obr. 5. Tři typy normálních vibrací molekuly vody H_2O

1.3 Vibrační Ramanova spektroskopie

Pomocí tohoto druhu spektroskopie určujeme do detailu strukturu molekul podle jejich hodnot energie v co největších počtech modů. Hodnoty energie se mění podle interakce s elektromagnetickým polem. V praxi rozlišujeme dvě metody:

- infračervená (absorpční) spektroskopie
- Ramanova spektroskopie

1.3.1 Ramanova spektroskopie

Princip Ramanovy spektroskopie vychází z neelastického rozptylu ultrafialového (250-400 nm), viditelného (400-700 nm) a blízkého infračerveného záření molekul. Rozdíl energií mezi dopadajícím a rozptýleným fotonem je vždy charakteristický pro některý vibrační přechod v molekule. Rozdíl energií je dán vztahem:

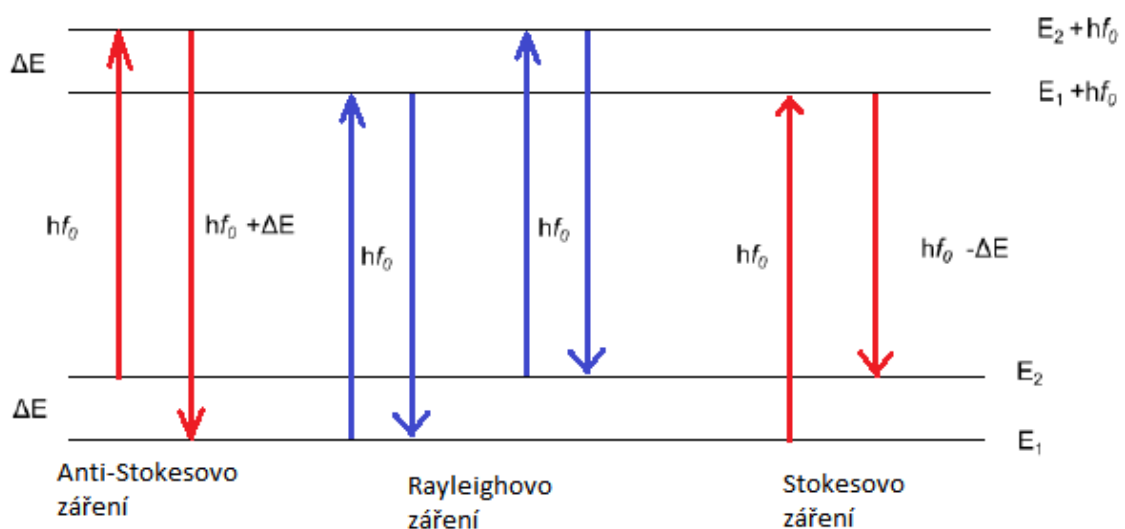
$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_r) \quad (3)$$

- $h\nu_0$ energie dopadajícího fotonu
- $h\nu_r$ energie rozptýleného fotonu

Tato metoda byla pojmenována po indickém fyzikovi Čandrašékharu Venkata Ramanovi (Nobelova cena za fyziku 1930). Spolu s K. S. Krišnanem pospali jev neelastického optického rozptylu, který je základem metody. Tato metoda je vhodná pro identifikaci látek, při určování jejich složení a struktury molekul. Využívá se u analýzy pevných látek jako jsou krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery aj., dále se využívá u kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů a taky při analýze povrchů či při analýze biologických systémů. Ramanova spektroskopie nachází uplatnění v různých odvětvích, jako je mineralogie při identifikaci minerálů i v ostatních oborech geologie, chemie (identifikace organických sloučenin.) a forenzní chemie.

1.3.2 Ramanův spektrometr

Ramanův spektrometr je konstruovaný tak, že využívá při identifikaci několika jevů. Spektrometr obsahuje laser, který vyzáří paprsek o charakteristické vlnové délce na vzorek a při dopadu tohoto paprsku se sleduje rozptýlené světlo kolmé na dopadající paprsek. Při dopadu paprsku cca jeden z 10^7 dopadajících fotonů interaguje s molekulou a předá jí část své energie. Dojde k vyzáření fotonu s nižší energií anebo dojde při srážce s již excitovanou molekulou k odevzdání energie fotonu, který se vyzáří s vyšší energií. Takto rozptýlené fotony tvoří záření s nižší a vyšší vlnovou délkou než dopadající záření a nazýváme je Stokesovo a Anti-Stokesovo záření. Největší část záření je rozptýlena se stejnou energií fotonů jako je dopadající záření. Toto záření se nazývá Rayleighovo záření.



Obr. 6. Energetické stavy reprezentující Antistokesovo, Stokesovo a Rayleighovo záření

2 VYUŽITÍ RAMANOVY SPEKTROSKOPIE V OBORU FORENZNÍCH VĚD

Vědní obor, který zkoumá a objasňuje zákonitosti vzniku, zániku, vyhledávání, zajišťování, zkoumání a využívání kriminalistických stop (skutečností) a vypracovává podle potřeb trestního zákona a trestního řádu metody a prostředky v zájmu úspěšného odhalování, vyšetřování a předcházení trestné činnosti.

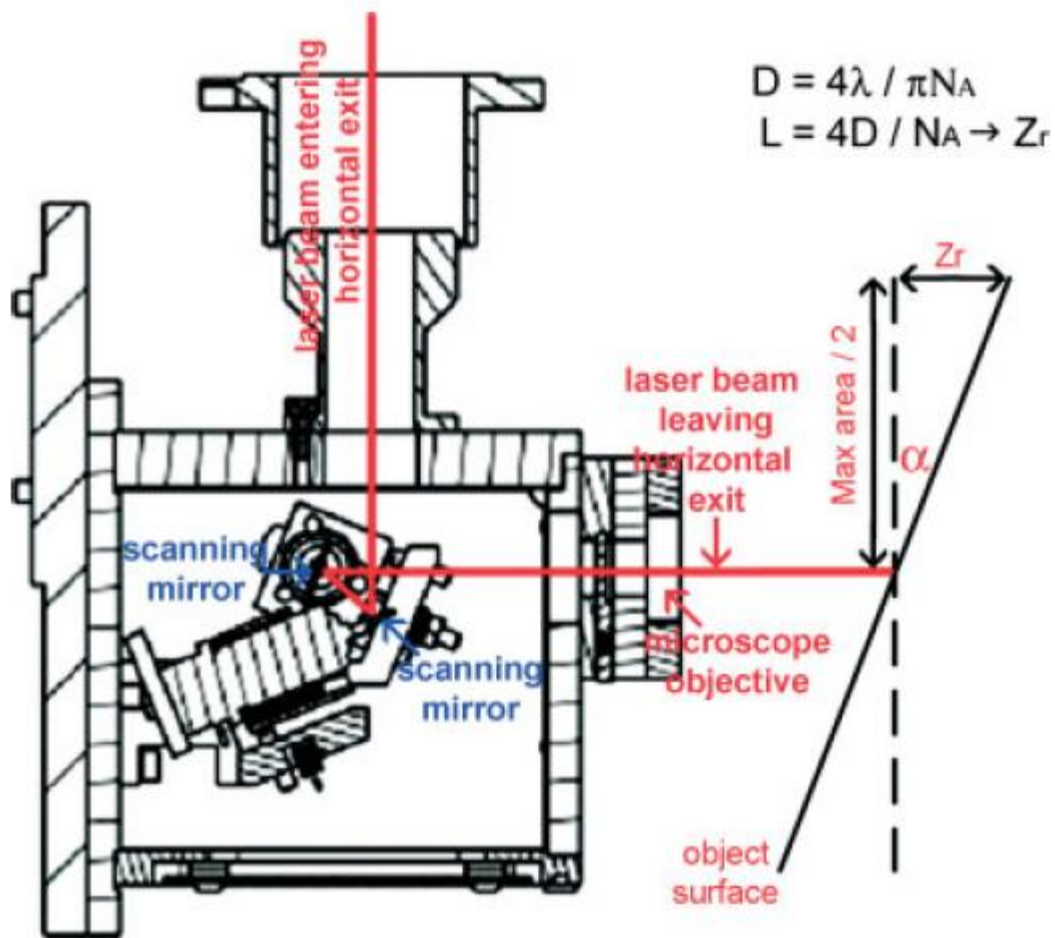
Forenzní chemie je aplikace znalostí a metod z biochemie, anorganické, organické, analytické a fyzikální chemie pro získávání důkazů k soudu a zjednání spravedlnosti. Představuje tak komplexní oblast zkoumání, stejně jako všechna ostatní odvětví vědeckých vyšetřovacích metod. Moderní vyšetřovací metody bývají často úzce spojeny s fyzikou, proto se v tomto kontextu posuzují společně, i když hlavní důraz je kladen na chemii.

Využití Ramanovy spektroskopie nemusí spadat jen pod forenzní vědy, ale lze ji aplikovat do bezpečnostního sektoru na letištích nebo na místech, kde se provádí kontrola osob. Podle dosažených výzkumů lze pomocí přenosných Ramanových spektroskopů provádět in-situ měření, pomocí kterých lze na oblečení či částech těla (např. zbytky drog či DNA za nehty) identifikovat podezřelé látky. [27]

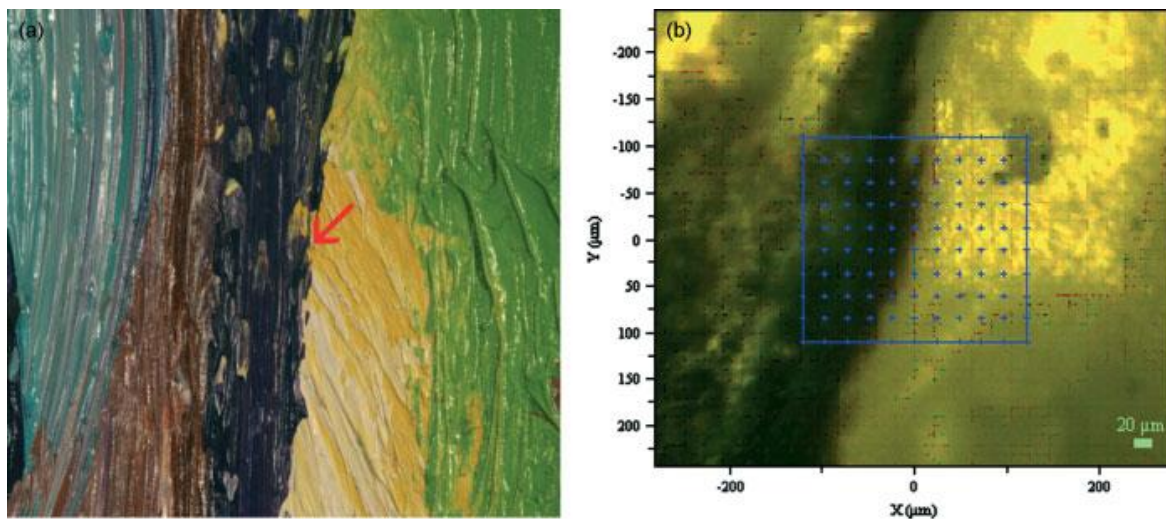
2.1 Vyšetřování podvodů

2.1.1 Padělky uměleckých děl

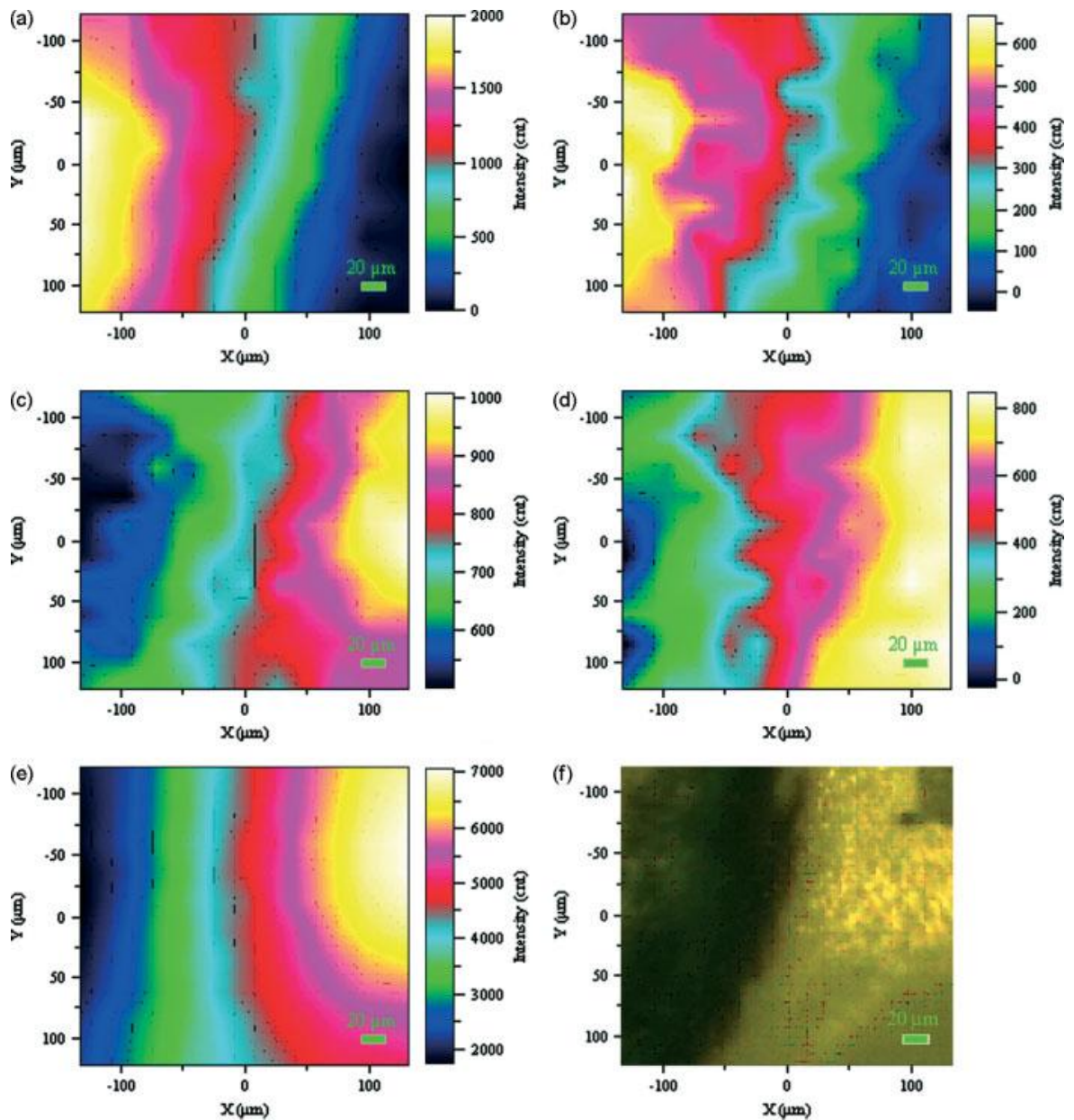
Díky Ramanovu mapování lze získávat informace o složení pigmentů použitých na uměleckých dílech. Toto mapování se provádí pomocí motorizovaného stolku, který se pohybuje ve dvou prostorových osách. Tuto metodu lze použít jako neinvazivní (výhoda, že nedojde k poškozování uměleckého díla) nebo invazivně při odebrání vzorku. Provádí-li se neinvazivní metoda, tak se získávají informace vrstvení jednotlivých typů pigmentů. Mapování lze provádět vložením pod hlavu mikroskopu přímo pod objektiv. Nicméně tato metoda je ovlivněna malým prostorem pod objektivem a tak se tento problém řeší pomocí soustavy zrcadel. Velká rozměrná umělecká díla lze skenovat pomocí zrcátka umístěného ve vodorovném výstupu viz obrázek níže nebo připojením sondy přes optický kabel.



Obr. 7. Skica nastavení pro mapování pomocí Ramanova skenovacího zrcadla umístěného na vodorovném výstupu, ukazující promítnutí laserového paprsku na povrch uměleckého díla. D : boční rozlišení, λ : vlnová délka laserového paprsku, NA : číselná clona objektivu mikroskopu, L (Z_R): axiální rozlišení, α : úhel posunutí povrchu uměleckého díla z optimální kolmé polohy, max. plocha / 2 závisí na cloně objektivu mikroskopu (např. Max oblast / 2 = 250 μm při použití 10 \times násobného zvětšení mikroskopu).



Obr. 8. Fotografie ukazuje prostor vybraný pro Ramanovo mapování na Gola Muza / Naked Muse v detailu (a) a stejnou oblast, vyfotografovanou pomocí 10 násobného zvětšení objektivu, s mřížkou ($240 \times 220 \mu\text{m}$) překrývající oblast (b). V každém místě, byla Ramanova spektra zaznamenána s použitím 25s expozičního času, 2 akumulací a 6,6 mW zdroje. Získané Ramanovy mapy jsou uvedeny na obrázku 9.

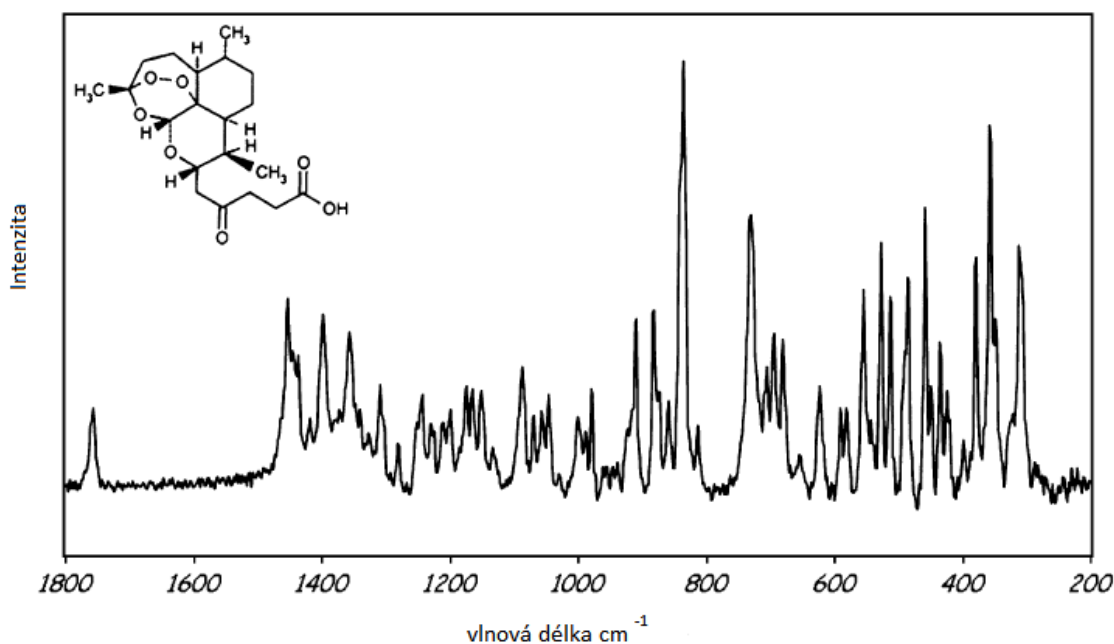


Obr. 9. Jednotlivé skenovací body jsou vidět na části (f), na části (b) je zjištěno baryum, na části (d) je vápenec, na části (e) rutil, spektrum rutilu zde jasně odpovídá anatasu.

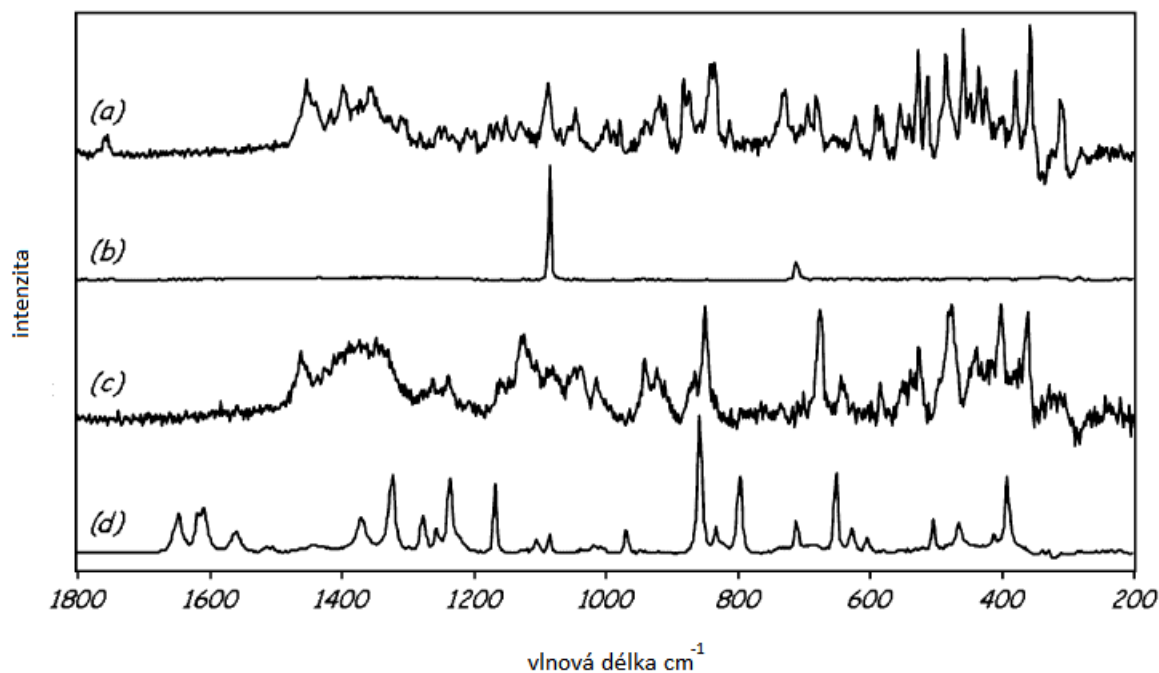
Díky zjištění sloučenin na povrchu uměleckého díla lze řešit otázky týkající se citlivosti plátna vůči materiálům a vůči prostředí, čehož lze využít při provádění údržby uměleckých děl. Dále lze díky této identifikaci sloučenin ověřit pravost uměleckého díla, zda nejde o falzifikát. Nicméně aby šlo zjistit, zda se jedná o falzifikát je třeba znát složení barev, které se v daném časovém období a místě používaly pro kresby.

2.1.2 Padělky léků

Za poslední desetiletí dochází v rozvojových zemích, jako je Afrika a některé země Asie dochází ke značnému nárůstu padělání léků. Jde především o lék obsahující účinnou látku proti malárii **Artesunate** ($C_{19}H_{28}O_8$). Z toho důvodu byl proveden výzkum pomocí Ramanova spektrometru, který měl prokázat schopnost identifikace pravého léku s obsahem účinné látky Artesunate a padělků těchto léků. Padělky těchto léků obsahovaly především složky **škrobu**, **vápence** ($CaCO_3$) a **paracetamolu** (**4-acetamidophenol**). Pouze v jednom případě byl zjištěn obsah účinné látky Artesunate v tabletách spolu se složkou **Rutilu** (TiO_2). Díky nízkému obsahu nebo nulovému obsahu účinných látek je lék téměř k ničemu a podle zdravotnické organizace **World Health Organization** (WHO) v zemích třetího světa kvůli těmto padělkům přijde ročně o život až 200 000 lidí.



Obr. 10. Ramanovo spektrum a molekulové složení artesunate



Obr. 11. Pořízená Ramanova spektra a) originální lék, b) tableta s obsahem kalcitu, c) tableta s obsahem škrobu, d) tableta s obsahem paracetamolu

V rozvinutých zemích jsou nejčastěji padělány léčivé přípravky, jako jsou hormony, Kortikosteroidy a léky na rakovinu. Mezi nejvíce padělané léky však spadají léky určené pro léčbu erektilních dysfunkcí (Viagra a Cialis).

Kontrola padělaných léků je poměrně obtížná proto se kladou do určité míry požadavky na značení balení. Proto prvními příznaky padělaných léků jsou vizuální nesrovnalosti obalů. Pokud lék prokazuje vizuální znaky padělku je dále podrobován chemické analýze. Často se využívá kapalná chromatografie (HPLC). Tato metoda je nejčastěji prováděná při analýze léků a jejich padělků, určuje totiž kvantitu účinné látky. Nicméně tato metoda vyžadovala úpravu vzorku a přenášení těchto vzorků z místa do laboratoře což znamenalo značné časové zatížení. Bylo tedy třeba tuto dobu zkrátit na minimum popřípadě vytvořit možnost kontrolu pravosti léků přímo na místě. Toho lze dosáhnout pomocí přenosného Ramanova spektrometru, který je schopen identifikovat látky i přes obal tablet. [25]

2.2 Identifikace střelného prachu

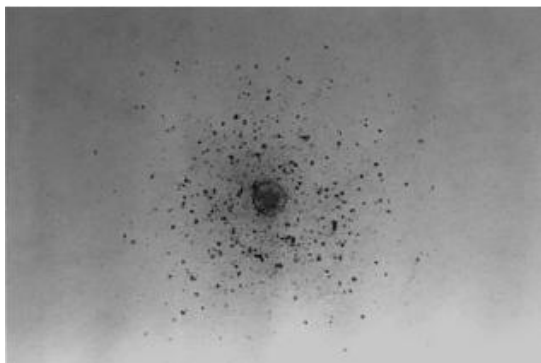
Když se vystřelí ze zbraně, tak hlaveň opouští oblak chemických látek charakteristických pro zplodiny střelného prachu. Tyto látky se ukládají při opuštění hlavně na střelce, zbraň, oběť a okolní prostředí. Tyto materiály se skládají z nedokonale spálených částic střelného prachu, kovových částí střely a charakteristických částic prvků, které vznikají na počátku výstřelu až po opuštění náboje hlavně. Chemická povaha těchto částic poskytuje informace o zbrani, střelivu a vzdáleného objektu (a směru) a je velmi důležitou součástí jakéhokoliv soudního vyšetřování.

Analýza kovových elementárních střelných zbytků se již tradičně provádí pomocí technik jako je x-ray, optická emisní spektroskopie, atomová absorpční spektroskopie (AAS), neutronová aktivační analýza a skenování pomocí elektronového mikroskopu (SEM) v kombinaci s energeticky širokou x-ray analýzou (EDX). Bylo prokázáno, že tyto metody umožňují určit vzdálenost objektu. Stanovení prvků reziduí v AAS se používá k měření reziduí přenosu. Toto jsou nicméně všechno elementární techniky, které neposkytují žádné informace o nalezené látce.

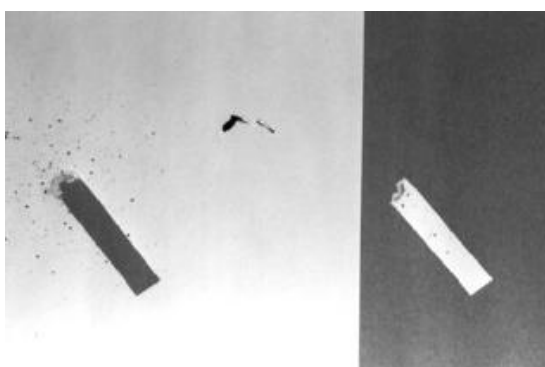
V provedeném výzkumu byly zjištěny hlavní prvky obsažené v reziduích střelného prachu (olovo, baryum a anionty s menším množstvím mědi, zinku a niklu). V každém případě podrobnosti o střele, zápalné směsi a penetraci závisí do určité míry na výrobci munice.

Při výstřelu vznikají vysoké teploty (více než 2000°C) v důsledku exploze, která vzniká při zapálení zápalné směsi. U zbytků z výstřelu se očekává vznik sloučenin o velikostech v rozmezí 1 až 100 μm a to znamená, že mají správnou velikost pro využití Ramanovy spektroskopie. Cílem je získat informace vedoucí k tvorbě střelného zbytku v průběhu a po výstřelu.

Při provádění pokusu identifikace střelného prachu se pokus prováděl na tři materiály a to na papír, textil a grafitový pásek. Z výzkumu vyšlo, že nejlepší pro identifikaci střelného prachu je papír. Textil a grafitový pásek vyzařovali značnou míru fluorescence.



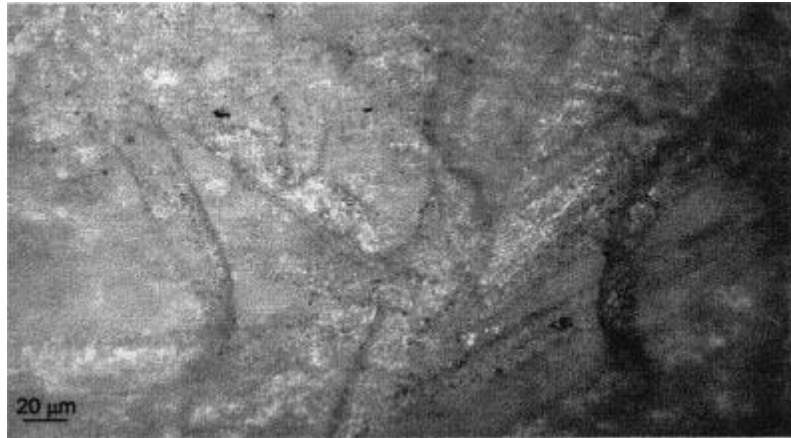
Obr. 12. Usazená rezidua střelného prachu na papíře



*Obr. 13. Vystřížení pásky, tak aby se mohlo provést měření reziduí
střelného prachu na papíře*

S cílem prověřit tyto částice, bylo nutno papír se zbytky střelného prachu nařezat na tenké pásky, aby se dali měřit radiální paprsky vycházející ze středu. Proužky papíru jsou uvedeny nahoře na obrázku.

Ramanovo měření bylo provedeno pomocí mikroskopu Renishaw 2000, který je vybaven detektorem CCD (578x385 pixelů) a spektrální štěrbinou šířky 10-100 μm . Byl použit helium-neonový laser s vlnovou délkou 633 nm a mikroskop Olympus se zvětšením x50 a x100. Pro měření byl nastaven maximální výkon 5 mW se spektrálním rozlišením 2 cm^{-1} a plocha CCD chipu je 578 x 12 bodů. Spektrometr byl kalibrován pomocí křemíkové destičky. Byla použita pistol GSR ráže 9mm a munice GECO (luger, 9 mm). Vzdálenost papírů od hlavně byla 10, 20 a 30 cm.



*Obr. 14. Částice uvíznutých reziduí střelného prachu na papíře
zobrazené pod mikroskopem*

Hlavní látky obsažené ve střelném zbytku jsou $C_6H_3N_3O_9Pb$ (trinitrorezorcinát olovo, jde o třaskavinu), $Ba(NO_3)_2$ a Sb_2S_3 . Při zapálení zápalné směsi se zvýší teplota na hodnotu v rozmezí $2000^{\circ}C - 4000^{\circ}C$ a vznikají přitom tyto sloučeniny: BaO , PbO nebo PbO_2 , Sb_2O_3 nebo Sb_2O_4 . Zbytek střelného prachu taky může obsahovat zbytky kovů, jako jsou měď, zinek, železo a hliník.

Je tedy prokázáno, že pomocí Ramanovy spektroskopie lze identifikovat různé kovové anionty rozdílných částic obsažených v uvízlých zbytcích střelného prachu na papíře. Identifikované částice uvíznuté na papíře obsahovali prvky uhlíku a směsi anorganických sloučenin jako jsou $BaCO_3$, PbO_3 , $PbSO_4$ a oxidy železa. Oxid olovnatý se vyskytoval samostatně v pásmu $750 - 350\text{ cm}^{-1}$.

Tato technika je schopna rozeznávat rozdíly mezi anionty kovů a detekce směsi střelného prachu. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo taky nalezeno několik částic oxidů železa spolu s částicemi, u kterých nebyl objasněn původ vzniku. Nicméně díky výzkumu je prokázáno, že Ramanova spektroskopie by mohla při vyšetřování případů se střelnými zbraněmi objasnit spoustu otázek, na které by ostatní laboratorní metody nebyly schopny odpovědět. [19]

2.3 Vyšetřování trestných činů proti měně

V české republice se jakékoliv padělání či zpronevření bankovek považuje za trestný čin. Jde o narušování stability trhu, ekonomických vztahů a důvěryhodnosti měny. První pokus o padělání bankovek se datuje od roku 1921, kdy se ve Vídni uskutečnil první sraz specialistů pro odhalování bankovek.

TIPICKÉ ZPŮSOBY PADĚLKŮ

Ke zhotovení padělků papírových bankovek se používá zejména:

- tiskové techniky (tisk z hloubky, z výšky, z plochy)
- xerografické techniky (kopírovací stroje)
- výpočetní techniky

Složení inkoustů použitých pro tisk bankovek je přísně chráněn Českou národní bankou, která má na starosti veškeré věci týkajících návržení bankovek dále pak jejich výrobou až po uvedení bankovek na trh. Díky utajení složení barev použitých na bankovkách lze využívat Ramanovy spektroskopie pro identifikaci padělků bankovek. Pomocí tvorby map Ramanovým spektroskopem lze vytvořit mapu pravých bankovek a následně pak podle použité mapy identifikovat bankovky. Inkousty použité na bankovkách poskytují poměrně jasná spektra, tudíž lze snadno určit, zda jde o padělek nebo ne.

Toto téma je podrobněji rozebráno v praktické části této diplomové práce, kdy byla provedena laboratorní úloha pro tvorbu identifikační mapy EURO bankovky.

2.4 Vyšetřování drogové kriminality

Droga byla původně považována jako léčivo, ale s postupem rostoucí kriminality a experimentováním s drogami vedlo u lidstva k vytvoření závislosti na těchto drogách a následným vznikem nežádoucích účinků.

V české republice se drogová kriminality dělí na kriminalitu před rokem 1990, kdy byla výroba drog užívaných v České republice čistě tuzemského původu a po roce 1990 se začaly drogy dovážet. Při výrobě tuzemských drog se pozornost upjala především na výrobu drog extrahováním účinných látek z farmak, která byla volně dostupná. Po roce

1990 došlo v České republice k politickým změnám a Česká republika se tak stala tranzitní zemí pro obchod s drogami. [3]

Drogy se dělí podle původu a to na přírodní a syntetické. Jedním z nejvýznamnějších zdrojů drog je rostlina, která se jmenuje **Indické konopí** a slouží pro výrobu hašiše a **marihuany**. Účinná látka, která se extrahuje z uvedené rostliny se nazývá THC (tetrahydrocannabinol).

Další významná rostlina pro výrobu drog je mák, který v určitém vegetačním období po naříznutí makovice produkuje hustou smetanově bílou kapalinu nazývanou **opium**, která obsahuje účinnou látku **morfium**. Obsah morfia v tekutině je zhruba 10%. Zpracování morfia se legálně využívá pro výrobu léčiv přesněji analgetik, ale je taky zneužíváno nelegálně pro výrobu drog, jako je např. **heroin (diacetylmorfin)**. Jako poslední přírodní zdroj pro výrobu drog je keř **Kokainovník pravý**. Listy tohoto keře obsahují kokain, který lze díky svými účinky považovat za lokální anestetikum, které dokáže silně stimulovat nervovou soustavu.

Syntetické drogy na tuzemském trhu:

- LSD (diethylamid kyseliny lysergové)
- amfetamin
- pervitin (metamfetamin)
- extáze
- brown (vyrábí se z kodeinu)

Samostatnou skupinu tvoří drogy, které se užívají inhalováním v uzavřeném prostoru a jde o tyto látky:

- toluen
- aceton
- chlorované uhlovodíky

Jelikož identifikace léčiv a drog je náročný proces jsou pro tento účel stanovena pravidla. Pro identifikaci farmak se využívá několik laboratorních metod. Jde o tyto metody chromatografie, spektroskopické metody a metody hmotnostní spektroskopie.

V současnosti je však třeba klást důraz na to aby bylo možno identifikovat drogy v terénu. Pro vyhledávání drog slouží speciálně vycvičení psi pro tyto účely, ale to že pes najde drogu znamená tuto drogu ještě dále ověřit pomocí jedné ze zmíněných metod. Proto byla zavedena metoda in-situ, která lze provádět pomocí Ramanova spektrometru.

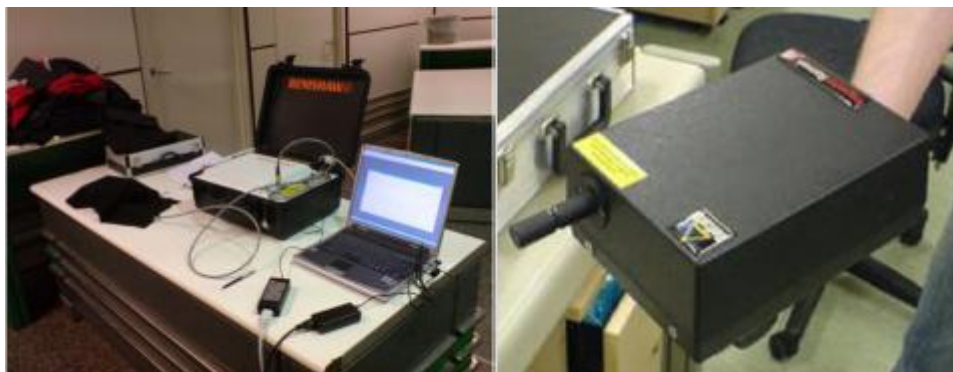
2.4.1 Identifikace drog in situ

Rychlá identifikace drog na letištích má v dnešní době základní význam. Studie prokázaly schopnost Ramanovy spektroskopie rychle identifikovat nelegální látky v obalech na letištních prostorech. Detekce těchto látek se provádí pomocí přenosného Ramanova spektrometru, tato technika je určena pro vládní agentury, záchranáře a forenzní vědce pracující v prostředí, kde není možné přenášet stolní Ramanovy spektroskopy. Tyto spektrometry jsou schopny identifikovat podezřelé prášky včetně kokainu HCl a d-amfetaminu SO_4 s neznámými složkami.

Rychlá detekce drog na místě je trvalým problémem ve forenzních vědách a bezpečnostních složkách. Většina vzorků, které jsou analyzované, jsou často nečisté a jsou v koncentraci se spoustou dalších látek, u kterých je identifikace časově náročná a vyžaduje různé laboratorní analýzy.

Běžné laboratorní postupy zahrnují identifikaci látek, ale jsou omezeny na: test barviv, UV spektroskopii, plynovou chromatografii ve spojení s hmotnostní spektroskopií, Fourierova transformace infračervené spektroskopie (FTIR) a rentgenová difrakce.

V posledním desetiletí Ramanova spektroskopie ukazovala významný potenciál v oblasti forenzního zkoumání materiálů. Ve srovnání s FTIR spektroskopií, Ramanova spektroskopie má několik důležitých výhod, díky kterým je atraktivní zejména v této oblasti. Není zde vyžadována příprava vzorku, což umožňuje, aby nedošlo k znehodnocení vzorku a jedná se tedy i o nedestructivní analýzu materiálů. Ramanova spektroskopie je taky odolná vůči vodě a lze s ní provádět analýzu vodných nebo vlhkých materiálů, včetně nelegálních narkotik.

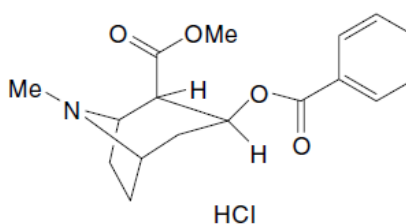


Obr. 15. Vybavení pro provádění in-situ měření (přenosný Ramanův spektroskop a potřebné vybavení)

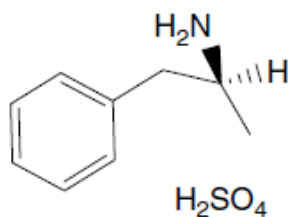
Analýza nelegálních drog pomocí Ramanovy spektroskopie byla až do nedávna omezena na zkoumání vzorků v laboratoři, ale díky rychlému technologickému pokroku a minimalizace prvků Ramanova spektrometru a zdokonalení softwaru usnadnily komerční dostupnost přenosných Ramanových spektrometrů pro užívání v terénu.

Identifikace nelegálních látek na letištích trvá cca 30 sec i méně aniž by došlo k znehodnocení vzorku. Tyto výsledky poskytují jasné důkazy pro rozvoj Ramanovy spektroskopie pro scanování průchozích osob s aplikací do trestného řízení. [15]

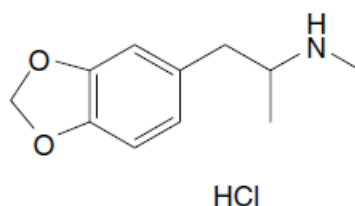
NEJČASTĚJŠÍ DROGY:



Obr. 16. Cocaine HCl



Obr. 17. *d*-Amphetamine sulfate



Obr. 18. *N*-methyl-3,4- methylenedioxyamphetamine

2.4.2 Identifikace drog impregnovaných ve vláknech oblečení

V současné době policie svádí boj s pašeráky drog, kteří neustále přichází s novými nápady jak paševovat drogy jako je např. kokain. Pašování této nelegální drogy se provádí v různých formách utajení, jako jsou pašování kokainu v roztocích, konzervách od mléka, ve vosku, v knižních vazbách, proutěných košících či bambusových holích nebo taky impregnováním kokainu do oblečení.

V současnosti se v laboratořích pro identifikaci kokainu používají metody jako je plynová chromatografie s ionizačním plamenem, plynová chromatografie s hmotnostní spektroskopií a Furierova transformace infračerveného záření zeslabené úplným odrazem (FT-IR-ATR). Nevýhodou těchto analytických metod je však nutnost přípravy vzorku a jeho následné znehodnocení a zničení tak důkazného materiálu.

Této nevýhody při identifikaci kokainu se zbavila Ramanova spektroskopie, která umožňuje zachování vzorku v původní formě a má tak stále stejnou důkazní hodnotu. Druhou obrovskou výhodou je měření vzorků metodou in-situ, kdy lze na místě během několika vteřin identifikovat nelegální látky.

Z provedených studií je dokázáno, že lze identifikovat hydrochlorid kokainu, který byl impregnován do oblečení.

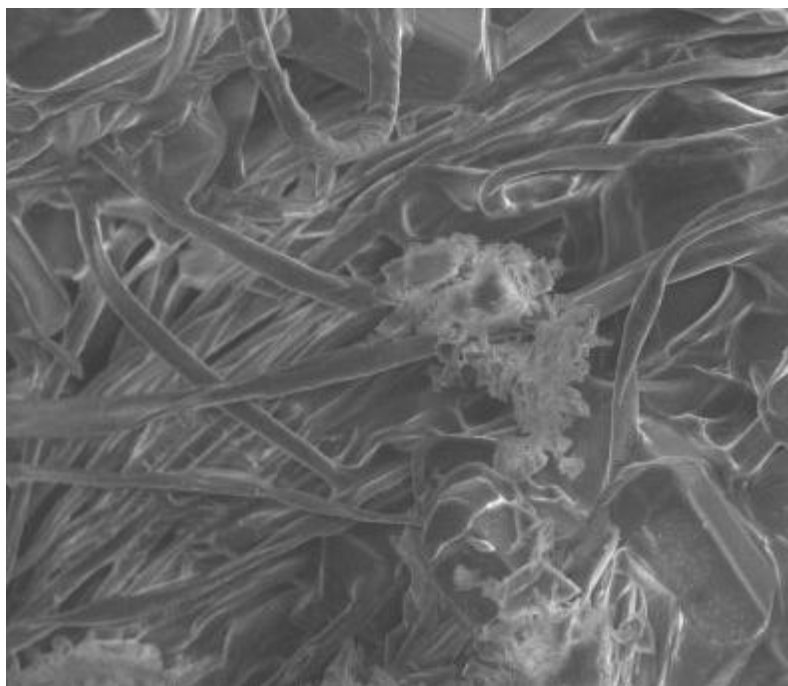
VZOREK

Při výzkumu byl použit hydrochlorid kokainu a byl použit bez dalšího čištění, cca 450 mg bylo rozpuštěno v 1 ml roztoku ethanolu s vodou.

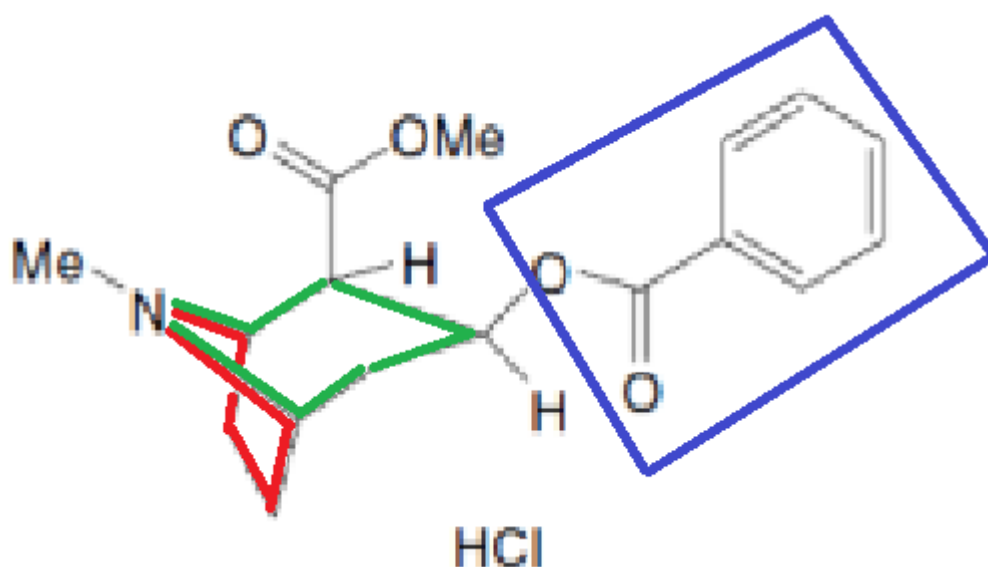
TEXTIL

Výzkum se prováděl na přírodních i umělých textilech, které se využívají v běžném životě. Vzorky textilu byly o velikosti 0,5 cm a byly naložené v roztoku s hydrochloridem kokainu. Takto napuštěný textil se nechal přes noc vysušit.

Poté co byla látka vysušena, byla pořízena elektronová mikrofotografie viz obr. Na snímku lze vidět mikrokrystaly mulekul drogy uvíznutých mezi vlákny textilu.



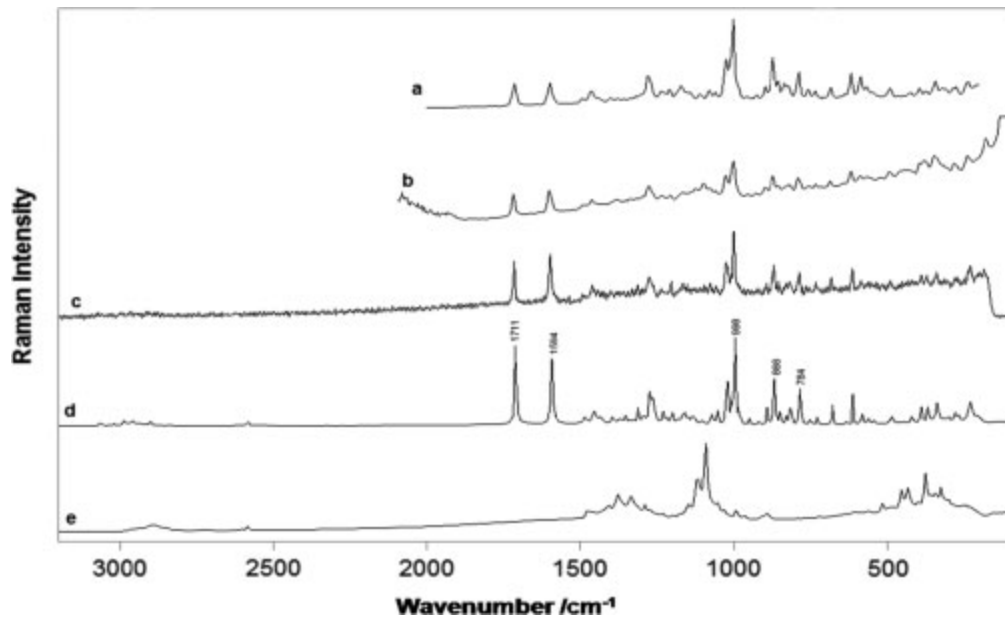
Obr. 19. Pořízená mikrofotografie, kde jsou vidět vlákna rifloviny a krystaly hydrochloridu kokainu



Obr. 20. Molekulový vzorech hydrochloridu kokainu (červená- pyrrolidin, zelená- piperidin, modrá- ester benzeové kyseliny)

IMPREGNACE DO PŘÍRODNÍCH NEBARVENÝCH VLÁKEN

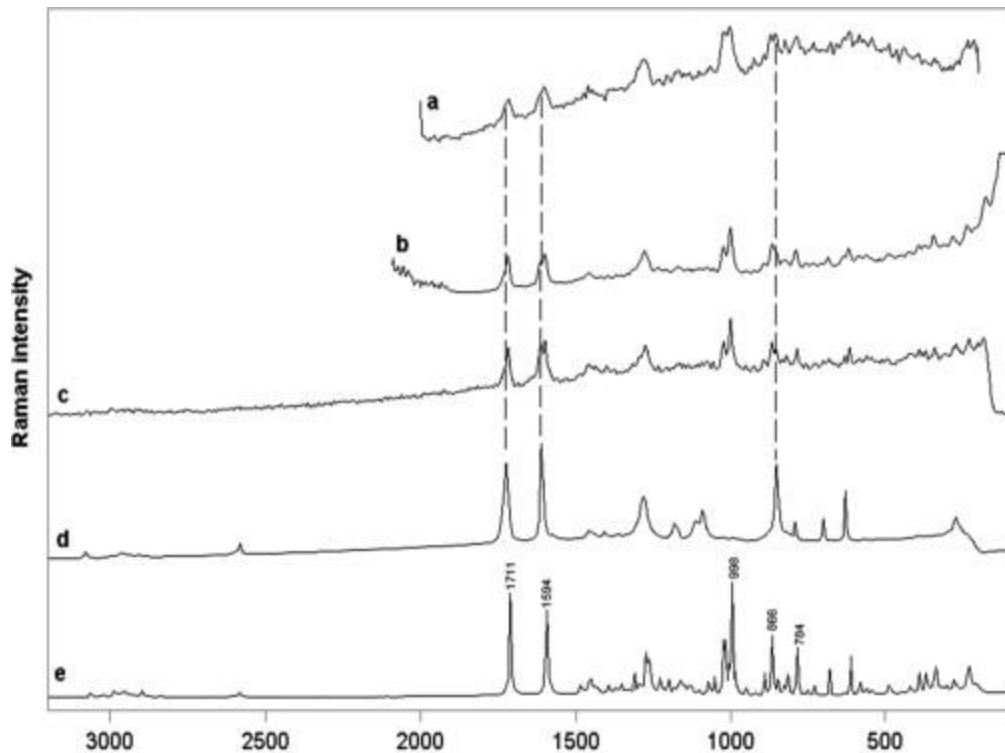
Při provádění identifikace hydrochloridu kokainu na oblečení bylo využito tří typů Ramanových spektroskopů a získaná data jsou porovnána na obrázku níže. Pořízená spektra ukazují, že kokain na tomhle typu oblečení je snadno identifikovatelný v Ramanově spektru. Ramanovo spektrum čistého hydrochloridu kokainu má několik charakteristických rysů, které lze využít při identifikaci hydrochloridu kokainu. Charakteristické jsou tyto složky, estery kyseliny benzeové jsou v oblasti 1711 cm^{-1} , aromatický kruh je v oblasti 1594 cm^{-1} , pyrrolidinový kruh je v oblasti 784 cm^{-1} a piperidinový kruh se projevuje v oblasti 784 cm^{-1} .



Obr. 21. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do bavlny a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek hydrochloridu kokainu, e) referenční vzorek bavlny

IMPREGNACE DO SYNTETICKÝCH NEBARVENÝCH VLÁKEN

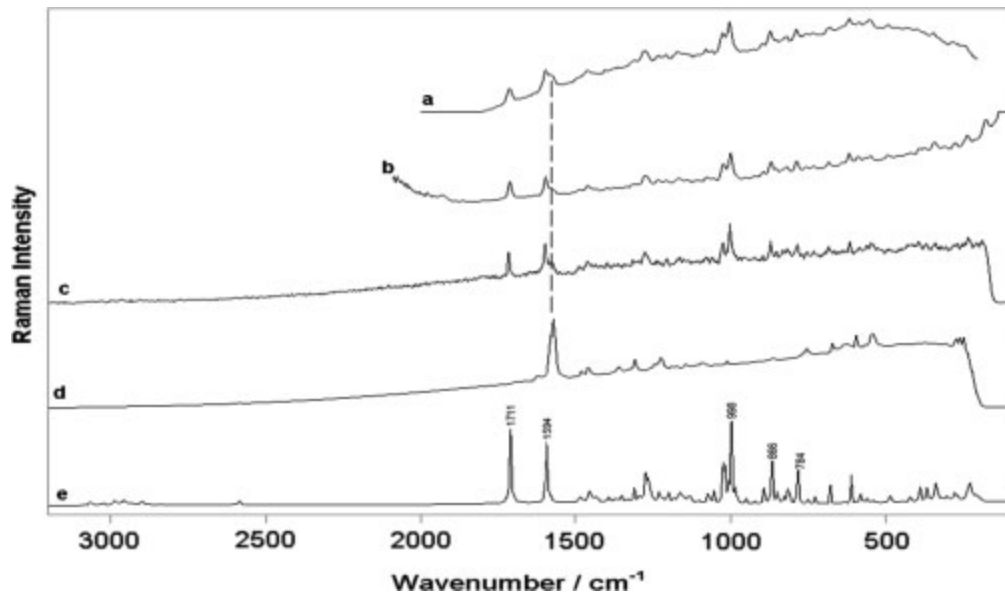
U tohoto měření byla získána spektra, která jsou vidět na obr. a je zde vidět že syntetické vlákno obsahuje stejné píky jako hydrochlorid kokainu v rozsahu 1724 cm⁻¹ – 1610 cm⁻¹. Identifikační pík potvrzující obsažení hydrochloridu kokainu je však vidět na vlnové délce 854 cm⁻¹ a slabší pík je na vlnové délce 784 cm⁻¹, kde jde o část benzenu.



Obr. 22. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do nebarvených polyesterových vláken a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek polyesterových vláken e) referenční vzorek hydrochloridu kokainu

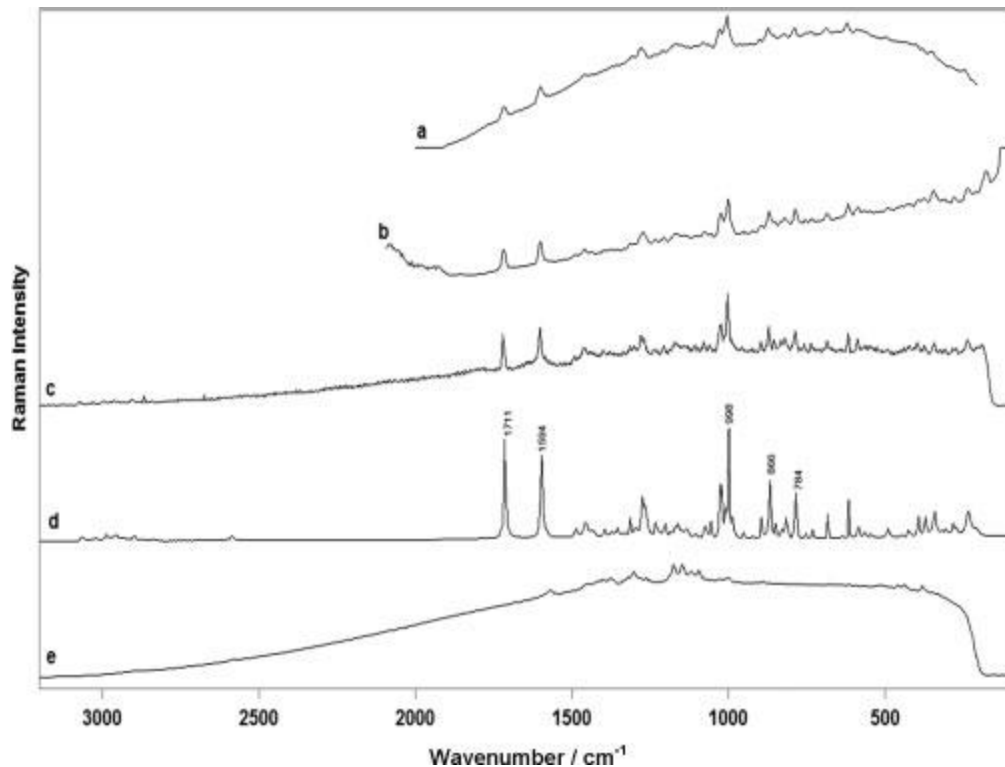
IMPREGNACE DO BARVENÝCH TEXTILŮ (DŽÍNÝ A ORANŽOVÉ TRIKO)

Předchozí měření byla provedena na nebarvených přírodních a syntetických textilech. Je třeba brát v úvahu, že většina oblečení je barveno. Je známo, že některé pigmenty jsou schopny vyzařovat značnou míru fluorescence a díky tomu, tak maskovat při zkoumání Ramanovým spektrometrem spektrum hydrochloridu kokainu impregnovaného v oblečení. Spektra pořízená při identifikaci kokainu impregnovaného do džínoviny vykazovali charakteristická spektra hydrochloridu kokainu viditelná na obr.



Obr. 23. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do riflí
a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní
Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek
riflí e) referenční vzorek hydrochloridu kokainu

Dále byl roztok hydrochloridu kokainu impregnován na oranžové triko (vlákna trička jsou z bavlny). Ačkoli obarvené triko vykazovalo značnou míru fluorescence, tak na výsledném spektru všech tří spektrometrů byl hydrochlorid kokainu spolehlivě rozpoznatelný. [18]



Obr. 24. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do oranžové triko a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek hydrochloridu kokainu, e) referenční vzorek oranžového trika

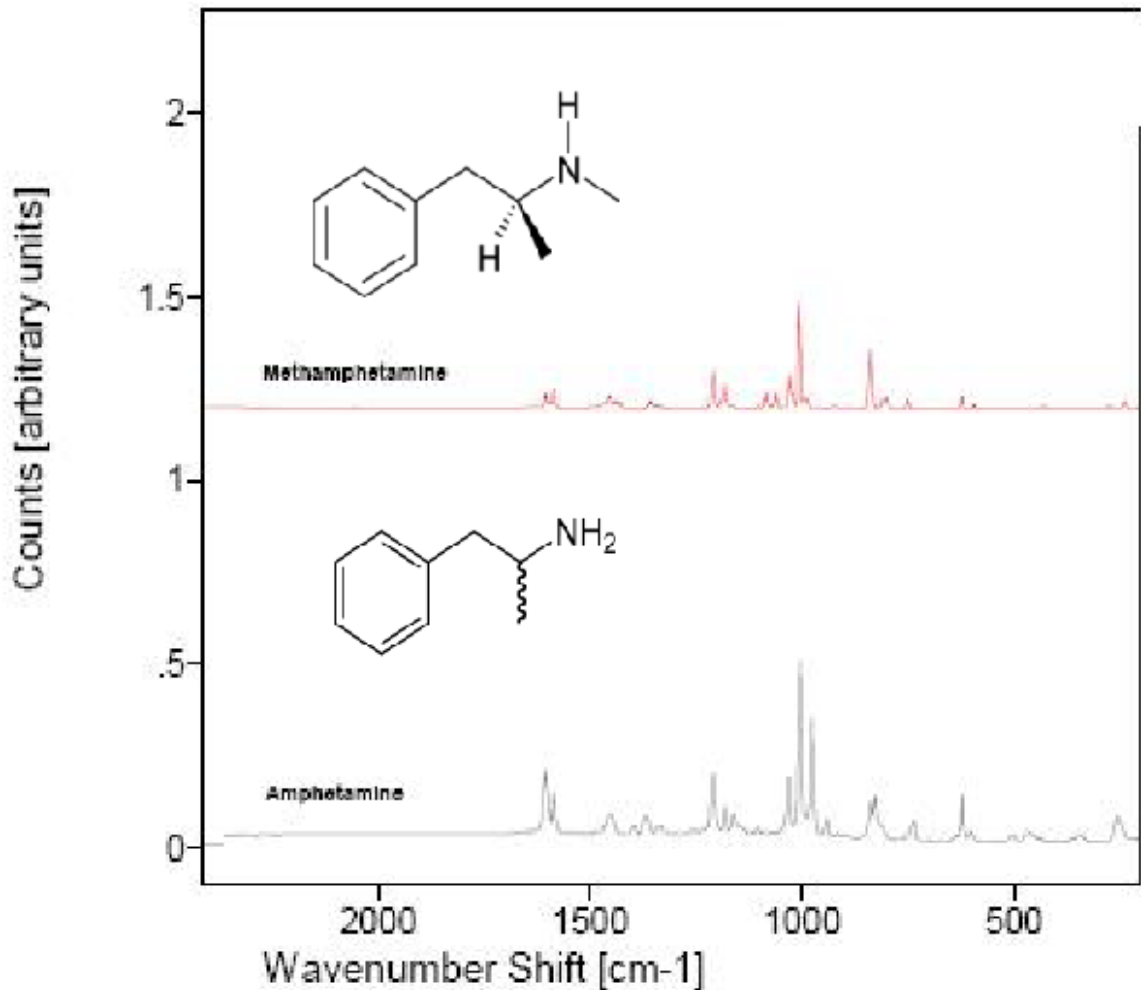
2.4.3 Budivé aminy a jejich absorpční vlastnosti

Jde o látky s nepřímými sympatomimetickými účinky, u kterých dochází poměrně rychle k psychické závislosti a uživatel, tak dostává touhu po euforii. Jde o zvyšování sebevědomí a duševních schopností. Člověk má po požití těchto látek pocit zvýšení citlivosti vjemů až halucinací. Člověk, který požije budivé aminy vyzařuje silnou aktivitou, která po určité době přejde v prudký přechod vysílení a únavy. [28]

TYPY BUDIVÝCH AMINŮ:

- **Amfetamin** – (R=H) – uvolňuje katecholaminy (dopamin), které napadají centrální nervový systém a poškozují tak neurony v oblasti učení a paměti.
- **Metamfetamin** – (R-CH₃) – *pervitin*, tato látka se získává z efedrinu

- **Extáze** – jde o derivát amfetaminu a v kombinaci s marihuanou dosahuje několika násobného účinku.



Obr. 25. Spektra základních budivých aminů

2.5 Detekce výbušnin

Díky provedeným studiím je zjištěno, že pomocí přenosného Ramanova spektrometru lze provádět in-situ měření výbušnin na obarvených přírodních vláknech, syntetických textiliích a ze zbytků usazených za nehty. Identifikace byla prokázána u těchto výbušných látek PETN, TNT, dusičnanu amonného, HMTA a pentaerythritol.

2.5.1.1 Identifikace výbušnin na nebarvených přírodních vláknech

Ramanova spektroskopie poskytuje jedinečné spektrum u molekul výbušných látek, takže jednotlivá spektra molekul poskytují jednoznačnou identifikaci látek, které se užívají k výrobě výbušnin. Ramanova spektra u PETN, TNT, dusičnanu amonného, HMTA a pentaerythritolu se pohybují v rozmezí vlnových délek 100 – 1800 cm^{-1} . V tabulce níže jsou uvedeny vlnové délky a typ vibrací molekul látek, podle kterých lze identifikovat látky pro výrobu výbušnin. Ramanova spektra získaná z uvedených látek poskytují ostré spektra v oblasti 100 – 1800 cm^{-1} . Při testech identifikace výbušnin na obarvených přírodních vláknech nevznikaly žádné píky, které by narušovali identifikaci výbušnin.

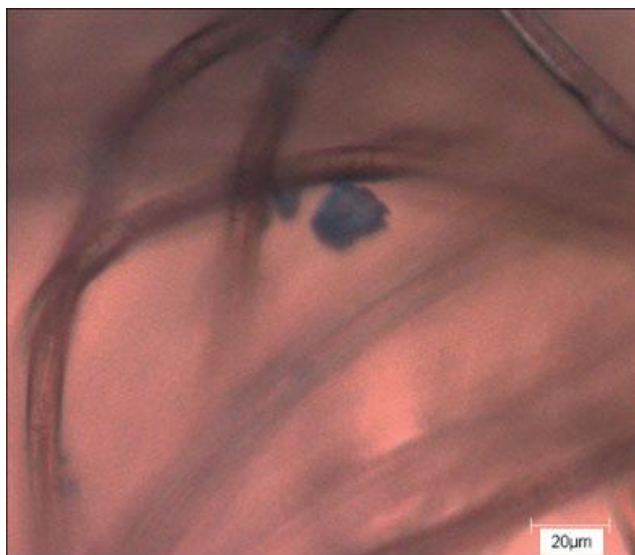
Table 1. Wavenumbers and vibrational assignments of the principal characteristic bands in the spectra of the explosives		
Explosive	Wavenumber (cm^{-1}), vibr. assignment	Reference
PETN	1290, [ν_5 (NO_2)]	[29,30]
	871, [ν_5 (O–N)]	
	622, [δ (CCC)]	
TNT	1532, [ν_{as} (NO_2)]	[30]
	1357, [ν_5 (NO_2)]	
	822, [(NO_2) scissor]	
Ammonium nitrate	1040, [ν (NO_3^-)]	[31]
	712, [(NO_3^-) bend]	
Hexamethylenetetramine	1040 and 462, [(N–C–N) bend]	[32]
	777, [ν (N–C)]	
Pentaerythritol	1071, [ν (C–O)]	[33]
	873 and 810, [δ (CH_2) rock]	
	439, [δ (C–C–C)]	

Tabulka 1. Vlnové délky a typy vibrací jednotlivých druhů výbušnin

2.5.1.2 Identifikace výbušnin na nebarvených syntetických vláknech

Podle provedených výzkumů lze provádět identifikaci výbušnin i na nebarvených syntetických vláknech, kdy dochází k uváznutí částic výbušnin o velikosti 20 μm . obrázku

(26). Pro identifikaci výbušnin tomto prostředí je ideální použít laser využívající NIR záření o vlnové délce 785 nm. Poskytuje ostrá spektra a není náchylný na fluorescenci pozadí a molekuly výbušnin poskytují oproti vláknům jasnější spektrum.



Obr. 26. Mikroskopická částice výbušniny uvízlé ve vláknech

2.5.1.3 Identifikace výbušnin na barevných textíliích

Předešlé výzkumy byly určeny pro textil, který není barvený, ale bylo třeba i zjistit jak budou působit na identifikaci výbušnin barvené textílie. Tento výzkum bylo třeba provést, jelikož částice barviv vláken by mohli skrýt některá spektra molekul výbušnin. Spektra získaná z částic výbušnin uvízlých mezi džínovými vlákny ukázali opět charakteristické rysy výbušnin v Ramanově spektru. V pásmu 1570 cm^{-1} bylo objeveno spektrum, které je přiřazeno džínovému barvivu a za tímto pásmem už se dále ani nenacházely charakteristická spektra pro výbušniny.

Druhý výzkum u obarvených vláken byl proveden na oranžovém tričku. Oranžové triko vyzařovalo větší míru fluorescence, ale i přesto byly hlavní rysy spekter výbušnin rozpoznatelné a použitelné k identifikaci látek vyskytujících se ve výbušninách.

2.5.1.4 Identifikace uvízlých zbytků výbušnin za nehty

Díky využití laserů produkujících NIR, lze aplikovat Ramanovu spektroskopii i na biomateriály jako jsou kůže, vlasy a nehty. Pomocí konfokálního mikroskopu lze využít

Ramanovu spektroskopii k detekci a identifikaci zbytků výbušnin ve skrytých ve skrytých částech těla. Jedním takové místo je např. pod lidskými nehty, když člověk pracuje s plastickou trhavinou, tak dochází k uvíznutí částic pod lidskými nehty. Z provedených výzkumů je známo, že tyto částice se dají snadno rozpoznávat pomocí Ramanovy spektroskopie, která dokáže poskytnout ostrá spektra charakteristická pro jednotlivé druhy výbušnin. Celá identifikace těchto výbušnin lze provést přibližně za 90sec. [20]

3 ZHODNOCENÍ VÝHOD A NEVÝHOD JEDNOTLIVÝCH SPEKTROSKOPIÍ

Základní současné vědomosti o atomech a molekulách jsou ve velké míře zásluhou výzkumu pomocí spektroskopických metod. Zejména Ramanova spektroskopie nám umožňuje získat podrobnější a konkrétnější informace o stavu molekul, které ostatní spektroskopické metody neumožňují a jsou v určitém rozsahu omezené.

Ramanova spektroskopie se v posledních letech jeví jako hodně účinná metoda zkoumání látek ve všech oborech přírodních věd. Ačkoliv se Ramanův efekt objevil více než před 70 lety, tato metoda je použitelná téměř ve všech oborech věd, které se objevili v posledních několika desetiletích. Objev Ramanovy spektroskopie spustil vývoj v laserových technologiích a konstrukcích stále efektivnějších filtrů odstraňujících Rayleighovo záření a taky rozvoj mimořádně citlivých detektorů.

Výhodou Ramanovy spektroskopie je její specifická a její všestrannost. Ramanova spektroskopie je nedestruktivní metoda zkoumání látek, která vyžaduje minimální množství vzorku pro zkoumání.

Pomocí Ramanovy spektroskopie lze měřit vzorky v pevném, kapalném nebo plynném skupenství, ale taky můžeme měřit vzorky, které jsou průhledné či neprůhledné nebo vzorky s různými povrchovými texturami. Díky Ramanové spektroskopii tedy můžeme měřit vzorky bez předešlých úprav, které jsou u jiných metod nezbytné. Měření lze přizpůsobit na různé velikosti vzorků od $1\mu\text{m}^2$ do několika dm^2 . Zatím co je specifická Ramanovy spektroskopie vysoká, tak konverze Ramanova efektu je velmi slabá. Protože jen malý počet dopadajících fotonů je elasticky rozptýlen, tak je náročné detekovat molekuly v malých koncentracích. Tyto problémy jsou odstraněny speciální Ramanovým zesilovačem signálu.

Jako každá spektroskopie má i Ramanova spektroskopie svoje nevýhody. První nevýhodou je spektrální rozlišení, které je u nukleární magnetické rezonance mnohem větší. Další nevýhoda nastává v případě, kdy máme k dispozici vzorek s nízkou koncentrací látek, v tomto případě je Ramanův jev velmi slabý a identifikace složení takového vzorku může být komplikované. U látek majících schopnost fluorescence je taky obtížné zaznamenat charakteristické spektrum podle, kterého by bylo možno identifikovat složení vzorku. U vzorků citlivých na větší intenzitu excitačního záření vzniká nežádoucí jev a to

fluorescence, která ruší Ramanova spektra a proto je třeba tyto problémy řešit změnou excitační vlnové délky laseru, rotací nebo cirkulací vzorku a chlazením. [29]

3.1 Typy spektroskopických metod

Několik propracovaných analytických metod bylo stanovených pro identifikaci výbušnin za určitých podmínek, včetně plynové chromatografie, X-ray práškové difrakce, tepelná analýza neutronů a hmotnostní spektroskopie. Nicméně tyto metody způsobují vznícení vzorku a jeho znehodnocení.

Absorpční

- γ - ray (Mossbauerova spektroskopie)
- X-ray (X-ray absorpční spektroskopie)
- UV/Vis (UV/Vis spektroskopie, atomová absorpční spektroskopie)
- Infračervené záření (infračervená spektroskopie, ramanova spektroskopie)
- Mikrovlny (mikrovlnná spektroskopie, electron spin resonance spectroscopy)
- Radiové vlny (nukleární magnetická rezonanční spektroskopie)

Emisní (thermal excitation)

- UV/Vis (atomová emisní spektroskopie)

Photoluminiscence

- X-ray (X-ray fluorescence)
- UV/Vis (fluorescenční spektroskopie, fosforenční spektroskopie, atomová fluorescenční spektroskopie)

4 SOUČASNĚ POUŽÍVANÉ METODY VE FORENZNÍ ANALÝZE

Ve forenzní chemii se využívají především RTG záření, UV/VIS nebo IR spektroskopie. Fluorescence se používá například k zobrazování otisků a také k identifikaci majitele DNA.

4.1 UV/VIS

4.1.1 Atomová absorpční spektroskopie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) využívá jako analytickou vlastnost absorpci záření volnými atomy sledovaného elementu. Úbytek primárního záření je mírou koncentrace volných atomů prvku, který záření absorboval. Rozdíly energií mezi jednotlivými elektronovými stavy atomu jsou charakteristické pro každý prvek.

Přechod atomu z nižší energetické hladiny m na vyšší hladinu n není spontánní, ale je vynucen přítomností záření o vhodném kmitočtu ν_{mn} . Energie fotonu $h\nu_{mn}$ musí odpovídat energetickému rozdílu mezi hladinami m a n :

$$\Delta E_{mn} = h\nu_{mn} = \frac{hc}{\lambda}$$

Atomová absorpční spektra nalzááme v rozpětí vlnových délek 190 – 900 nm. Prochází-li monochromatické záření vhodným absorpčním prostředím o tloušťce b a počtu volných atomů v základním stavu N_0 , dochází k zeslabení toku záření z původní hodnoty Φ_0 [Js^{-1}] na hodnotu Φ . Tento postup lze matematicky vyjádřit takhle:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = \kappa_\lambda \cdot b \cdot N_0$$

A – absorbance

b – tloušťka absorbující vrstvy

N_0 – počet atomů v základním stavu

κ_λ – absorpční koeficient

Metoda AAS je jako řada analytických metod metodou srovnávací, měřenou veličinou je

absorbance. Hodnota absorbance jako míra koncentrace sledovaného prvku nezávisí na velikosti zářivého zdroje, ale hustotou zářivé energie je ovlivněna velikost nejmenší měřitelné absorbance (odstup signálu od šumu) a tím i mez detekce. Vyhodnocování výsledků provádíme metodou kalibrační křivky sestavené proměřením absorbancí srovnávacích roztoků o známé koncentraci nebo metodou standardních přídavek.

Ve vzorcích přicházejících k analýze se obvykle sledovaný prvek vyskytuje spolu s dalšími prvky či sloučeninami, které mohou významně ovlivnit hodnotu absorbance. Toto ovlivnění míry signálu složkami matrice vzorku označujeme jako interferenci, tj. rušivý vliv. Interference rozlišujeme spektrální a nespektrální.

Základní konstrukční prvky každého atomového absorpčního spektrofotometru tak, jak jsou se sebou zařazeny v optické ose, jsou:

Zdroj monochromatického rezonančního záření sledovaného prvku – absorpční prostředí s volnými atomy – monochromátor k izolaci rezonanční čáry primárního záření – detektor tohoto záření, kterým se mění proud fotonů (zářivý tok) na proud elektronů (elektrický proud) a počítačové zpracování signálu.[30]

4.1.2 Atomová emisní spektroskopie

Atomová emisní spektroskopie (AES) je analytická metoda založená na vybuzení, detekci a vyhodnocení emisního spektra vzorku. Prvním krokem této techniky je rozložení vzorku na atomy. Toho se dosahuje působením vysokých teplot na vzorek, řádově stovky až tisíce °C. Výsledkem je tzv. plazma, horká směs ionizovaných atomů. Celý děj probíhá v ochranném prostředí (nejčastěji v plynném argonu), aby se zabránilo reakcím mezi ionty a složkami atmosféry.

Excitace atomů spočívá v energetických přeskočích elektronů v atomových obalech. V důsledku dodání velkého množství tepelné energie elektronu v atomovém obalu dojde k jeho přeskočení na vyšší energetickou hladinu. Vzniklá díra, vakance je okamžitě obsazena jiným elektronem, který seskočí z vyšší energetické hladiny. Přitom se v důsledku zákona zachování energie uvolní energie ve formě fotonu (záření) o určité délce. Tento jev se nazývá emise a jeho výsledek je emisní spektrum atomu. Emisní spektrum je pro každý prvek charakteristické.

Jako zdroje ionizovaných částic se často používá rozkladu a excitace pevného vzorku v elektrickém oblouku. Vzorek je umístěn v duté uhlíkové elektrodě (tzv. jiskrové

spektrometry). Emitované záření je rozloženo hranolem nebo rytou mřížkou na jednotlivé čáry. Ty jsou detekovány fotografickou deskou nebo speciálním detektorem. Z rozožení čar v emisním spektru je možno určit druh atomů (kvalitativní složení vzorku), z relativní intenzity čar množství atomů jednotlivých prvků ve vzorku (kvantitativní složení vzorku). Metodami AES s jiskrovými spektrometry lze měřit obsah většiny prvků s mezí stanovitelnosti $x0 - x00$ ppm. Současně je možno stanovit velké množství prvků. Analýzy vhodné spíše pro kvantitativní a semikvantitativní analýzu. K analýze postačuje poměrně malé množství vzorku, který je ale během analýzy zničen, takže analýzu nelze opakovat.

Dalším používaným zdrojem ionizovaných částic je argonová plazma o teplotě cca 1000°C . Plazmový iontový zdroj je v současnosti nejpoužívanější a je použit ve všech přístrojích označených ICP AES (Inductivity Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). Konstrukce přístroje je v podstatě stejná, pouze k detekci spektrálních čar se nepoužívají fotodesky, ale fotonásobiče nebo v nejmodernějších přístrojích polovodičové detektory. Meze stanovitelnosti prvků závisejí na analyzovaném materiálu a u různých prvků je rozdílná (většinou $0,000x - x00$ ppm). Jedná se o velmi rychlou, přesnou, spolehlivou a relativně levnou metodu, nevýhodou je nutnost převedení vzorku roztoku. [31]

4.2 Infračervená vibrační spektroskopie

Tato technika je určena především pro stanovení struktury organických sloučenin a anorganických sloučenin. Princip této techniky spočívá měřením pohlcování infračerveného záření o různých vlnových délkách. Infračervené záření má rozsah vlnových délek $0,78 - 1000$ mm a dělí se do tří oblastí (blízká, střední a vzdálená), z nichž se převážně využívá střední oblast.

U infračervené spektroskopie se sleduje absorpce infračerveného záření, které prochází vzorkem a během tohoto průchodu infračerveného záření vzorkem dojde ke změnám rotačně-vibračních energetických přechodů v molekule. Výsledkem měření vzorku je pak infračervené spektrum, které se vyjadřuje buď v procentech transmitance, nebo v jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. [13]

4.3 RTG Fluorescence

Rentgenfluorescenční (XRF) spektrometrie je jednou z nejpoužívanějších aplikací atomové spektroskopie subvalenčních elektronů v běžné analytické praxi. Tyto metody využívají interakce částic nebo záření o vysoké energii s atomy vzorku. Důsledkem této interakce je vysokoenergetická ionizace atomu, při níž je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu. Jestliže k vyražení subvalenčního elektronu došlo srážkou s urychlenými primárními elektrony nebo jinými elementárními částicemi, nazývá se tento proces primární excitace, v případě vyražení proudem fotonů (Rentgenovo nebo UV záření) je proces označován jako excitace sekundární. K vyvolání těchto přechodů je zapotřebí energie v rozsahu 100 eV až 150 keV.

Vakance po vyraženém elektronu je okamžitě zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny atomu. Přeskok elektronu je doprovázen uvolněním přebytečné energie ve formě fotonu, nebo tzv. Augerova elektronu. Množství uvolněná energie je dáno energetickým rozdílem hladin, mezi kterými se uskutečnil přeskok elektronu. Tímto rozdílem je tedy určena vlnová délka emitovaného fotonu charakteristického záření, případně energie sekundárně uvolněného Augerova elektronu.

Klasifikace metod atomové spektroskopie subvalenčních elektronů

Rentgenfluorescenční spektroskopie - k ionizaci se využívá rentgenové záření a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenové záření.

Fotoelektronová spektroskopie - ionizuje se rentgenovým nebo UV zářením, a detekuje se kinetická energie elektronů vzniklých ionizací.

Rentgenová mikroanalýza - ionizuje se úzkým svazkem urychlených elektronů a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenové záření

Augerova spektrometrie - ionizuje se svazkem urychlených elektronů a detekuje se energie

Augerových elektronůPIXE - ionizuje se proudem urychlených protonů a detekuje se charakteristické rentgenové záření

Rentgenová absorpční spektrometrie - měří se spektrum absorbovaného rtg záření. [32]

4.4 RTG

Rentgenovým (rtg) zářením se rozumí elektromagnetické záření s vlnovými délkami kratšími než záření ultrafialové; obor rtg záření se zpravidla vymezuje intervalem vlnových délek (0,001 – 5) nm. Je několik typů vzniku rentgenového záření. Důležitý typ rtg záření vzniká v situaci, kdy nabitá částice mění dostatečně prudce rychlost. Jedním z typů je tzv. brzdné záření vznikající při průchodu urychlené nabitě částice hmotným prostředím, které snižuje její energii. Nižší uvidíme, že základní charakteristikou brzdného záření je spojité spektrum nezávislé na typu brzdícího prostředí. Má-li však brzděná částice dostatečnou energii, objevují se ve spektru diskrétní spektrální čáry, jejichž charakter a poloha jsou naopak pro složení brzdícího prostředí charakteristické. Studium vlastností diskrétních rtg spekter prvků je významným prostředkem pro studium struktury atomů. Dalším typem je rtg záření vznikající při pohybu nabitě částice po uzavřené křivce, například po kružnici v kruhovém urychlovači. V současné době se jako zdroje monochromatického rtg záření konstruují speciální elektronové synchrotrony; takto vzniklé záření se nazývá synchrotronové. Sekundární rtg záření vzniká rovněž při ozařování látky vhodným (primárním) rtg zářením. Tento jev se nazývá rentgenová fluorescence.

4.5 Hmotnostní spektrometrie

Princip této metody spočívá v přeměně atomů, molekul a molekulových fragmentů na ionty a pak se určuje jejich hmotnost. Díky této metodě lze určovat strukturu zkoumaných látek.

Aparát se skládá se z:

- **Iontový zdroj** – pomocí iontového zdroje se zkoumaná látka převádí do ionizovaného stavu
- **Hmotnostní analyzátor** – rozděljuje směs iontů o různých hmotnostech buď v čase nebo v prostoru
- **Detektor** – snímá signál úměrný počtu dopadajících iontů

Hmotnostní spektrum představuje závislost odezvy detektoru (intenzity iontového proudu) na hodnotě m/z . Detektor pak převádí pomocí programu iontové spektrum do

normalizovaného tvaru v %. Maximální hodnota, která může v hmotnostním spektru nastat je 100%.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 STANOVENÍ CÍLŮ VÝZKUMU

Praktická část diplomové práce obsahuje postup při získávání vzorků pro zkoumání pomocí Ramanova spektroskopu, identifikace látek pomocí Ramanova spektroskopu a tvorba identifikačních map EURO bankovky.

Cíle praktické části:

- Seznámení s Ramanovým spektroskopem a jeho rozsahem použití
- Identifikace farmak přes obal
- Porovnání stěru reziduí střelného prachu a s výmetnou směsí v nábojnici před výstřelem
- Tvorba identifikační mapy pro EURO bankovky
- Identifikace hořlavé látky na ohořelém dřevu

Postup veškerých příprav, měření vzorků a zapisování poznatků je uveden v následujících kapitolách. Na konci měření je stanoveno zhodnocení výsledků laboratorní práce a sepsané úvahy pro využití ve forenzní chemii a bezpečnostních složkách.

6 POSTUP TVORBY LABORATORNÍ PRÁCE

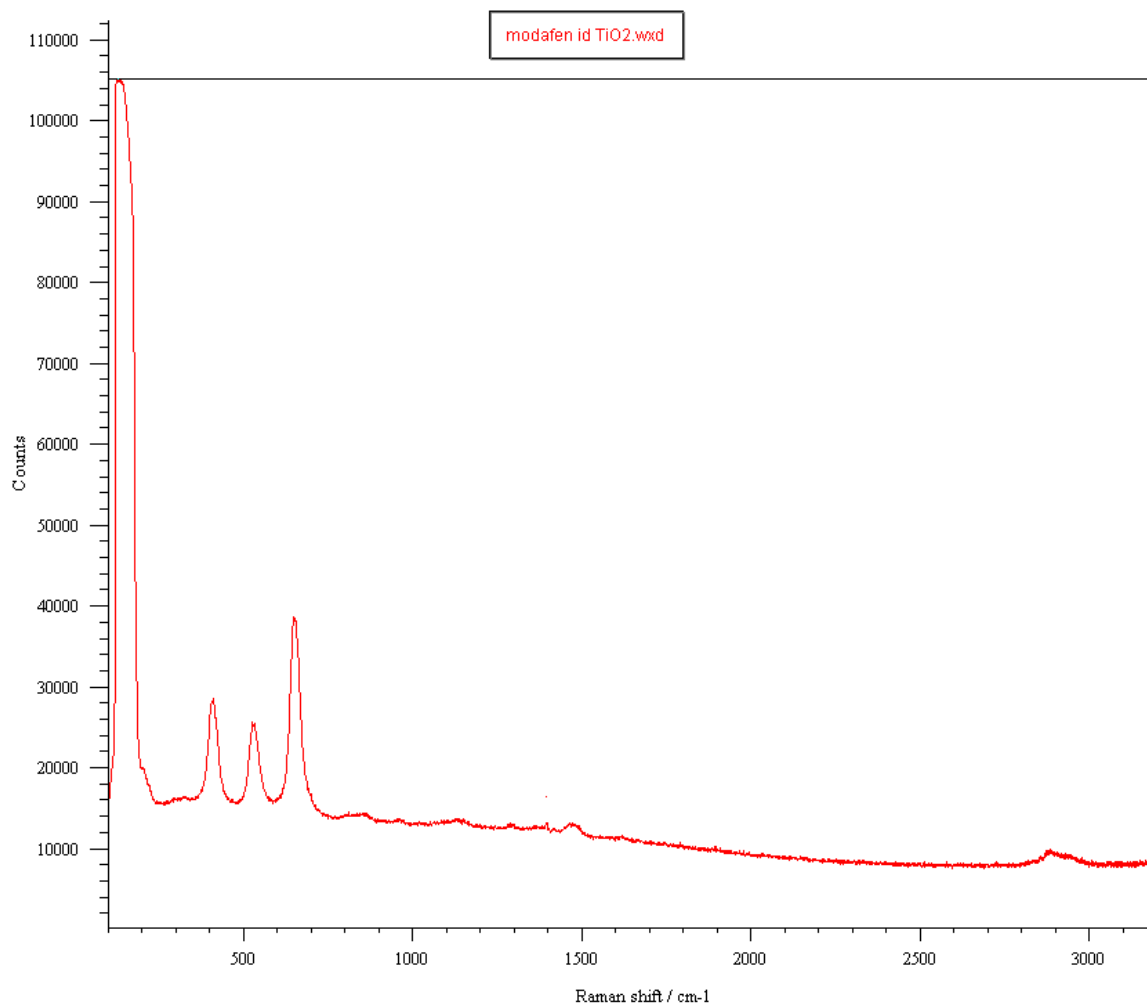
Veškeré návrhy laboratorních prací a jejich provedení je založeno na základě prostudování možností Ramanova spektroskopu a uživatelského rozhraní, které poskytuje firma Renishaw.

Navržené laboratorní úlohy jsem navrhnul z důvodu možnosti jejich využití v praxi forenzních věd. Další důvod byl, že některé z uvedených laboratorních úloh, v praxi nebyly příliš prozkoumané a tudíž zde byla lákavá možnost objevit nové poznatky, které by mohli být v praxi užitečné.

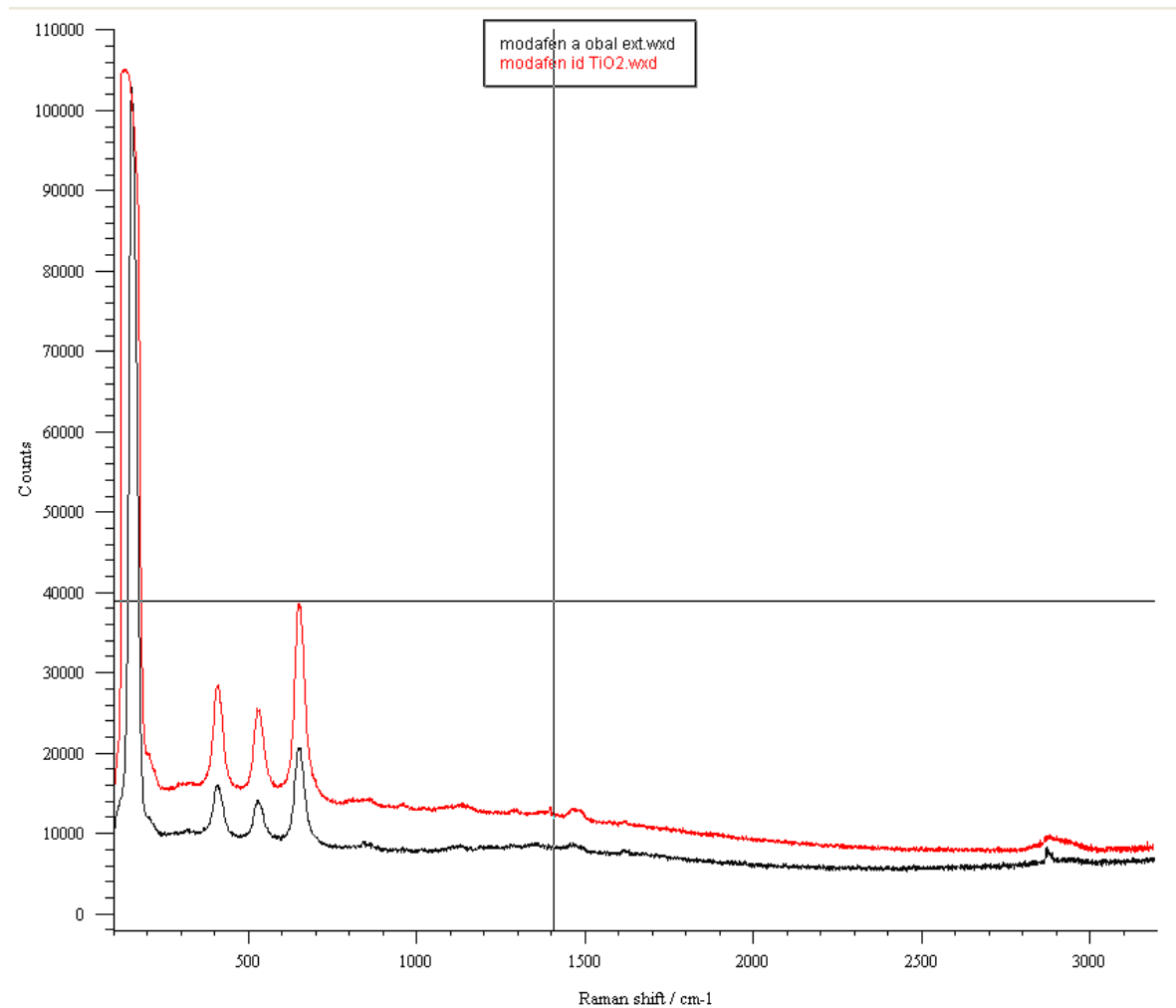
6.1 Identifikace farmak přes obal

Pro identifikaci farmak byl zvolen vzorek Modafenu, který je známý svou historií využívání pro výrobu pervitinu. Jako první bylo provedeno měření tablety bez obalu, která má charakteristické spektrum viditelné na obrázku 27. Při měření spektra tablety Modafenu se ve všech pokusech při hledání jiných prvků vyskytovalo spektrum charakteristické pro TiO_2 . Při získávání spektra pro obal od tablet Modafenu bylo naměřeno spektrum, které však vykazovalo velkou míru fluorescence, proto bylo následně provedeno měření farmaka v obalu a výsledné spektrum bylo téměř totožné se spektrem, které bylo získáno při měření tablety bez obalu. Na obrázku 28 jsou vidět minimální rozdíly v oblastech vlnových délek $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Obal modafenu byl průhledný a dalo se poměrně přesně zaostřit na povrch tablety uvnitř obalu. Toto měření bylo provedeno celkem 3x na místech a každé místo jevílo známky odlišných přísad avšak i přesto výsledná spektra byla vždy totožná. Při skenování jen v určitém rozsahu vlnových délek bylo naměřeno spektrum, které obsahovalo po srovnání se spektrem uloženým v databázi PC několik píků odpovídajících pseudoefedrini hydrochloridum. Po provedení extend scanu tyto píky nebylo možné naměřit. Jedna potahovaná tableta Modafenu obsahuje podle příbalového letáku 30mg této účinné látky což není moc velké množství a činí tuto látku v tabletě těžce identifikovatelnou.



Obr. 27. Spektrum tablety modafenu

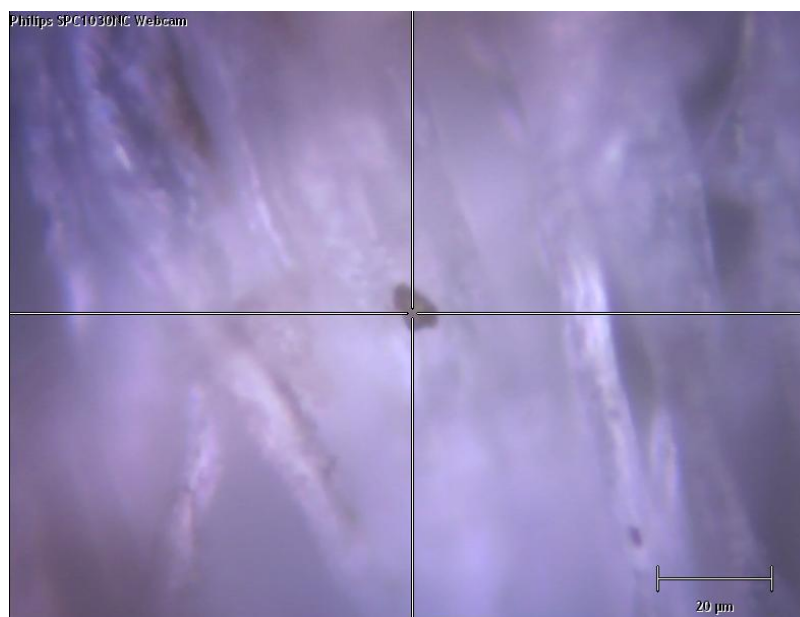


Obr. 28. Identifikace modafenu přes obal (porovnání dvou spekter)

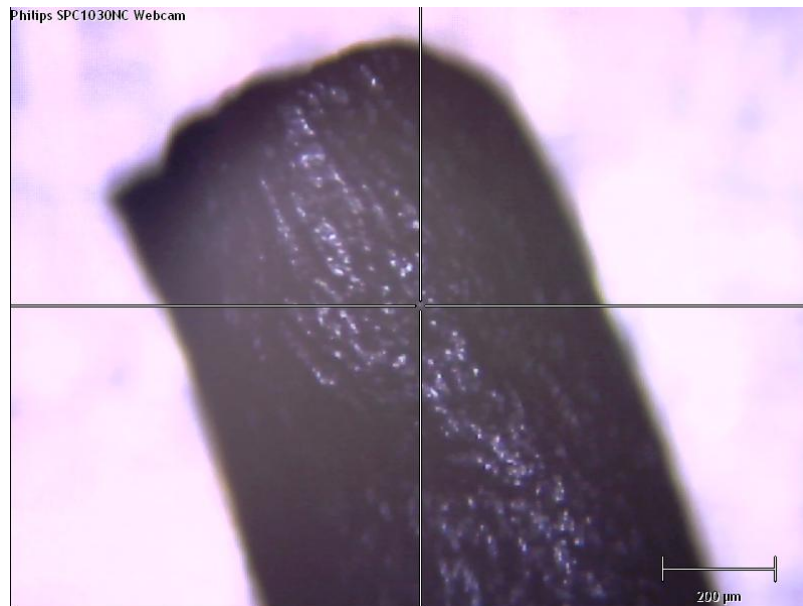
6.2 Porovnání stěru reziduí střelného prachu, identifikace prvků ve výmetné směsi a ve vyhořelé výmetné směsi

V této části laboratorní úlohy jde o demonstraci možnosti identifikovat střelný prach, jak původním stavu, kdy byl náboj rozebrán a část výmetné směsi, byla izolována do vakuového sáčku a druhá část byla využita pro identifikaci shořelé výmetné směsi. Část shořelé výmetné směsi byla vysypána na pásek alobalu a za pomoci obyčejné sirky zapálena. Po shoření bylo zjištěno, že větší část střelného prachu se uvolnila do prostředí a zůstala jen malá hrudka spečeného materiálu. Spektrum vyhořelé výmetné směsi je uvedeno na obrázku 33. Další postup získání vzorku byl pomocí tyčinky omotané vatou proveden stěr reziduí na konci hlavně střelné zbraně. Na obrázku 29 je vidět částice

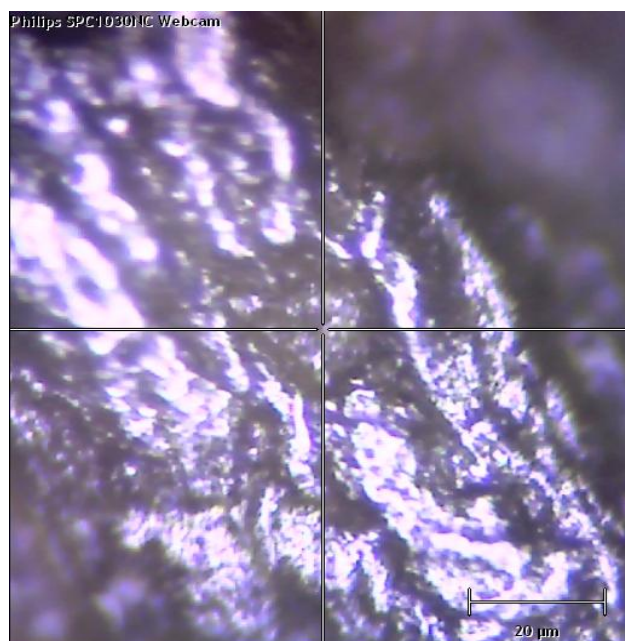
rezidua uvíznutá na vláknech vaty. Na obrázku 30 je vidět pod mikroskopem část granule výmetné směsi a na obrázku 31 je vidět větší detail granule výmetné směsi.



Obr. 29. Částička střelného prachu získána z hlavně střelné zbraně

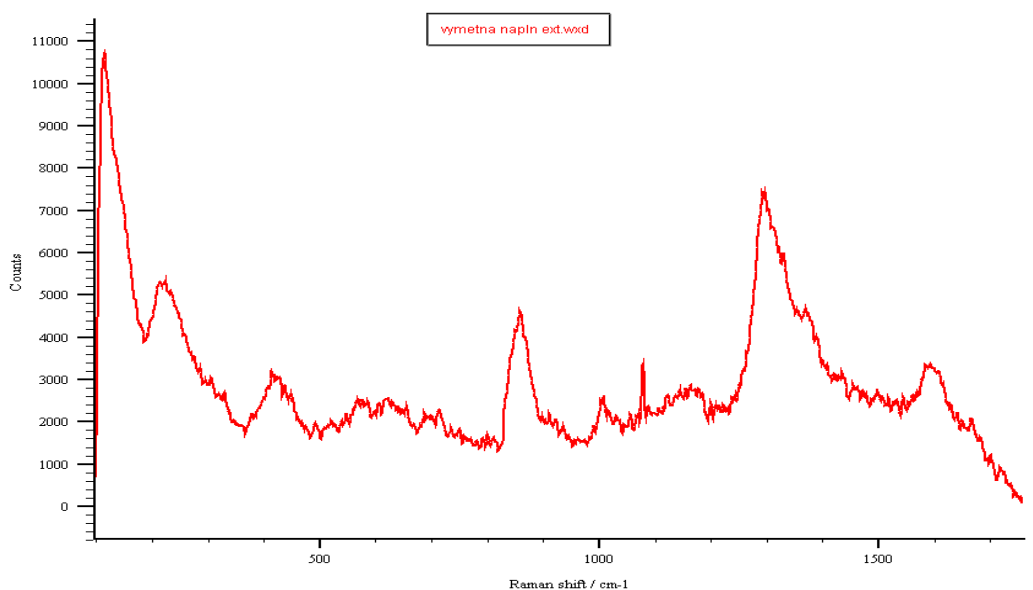


Obr. 30. Granule výmetné směsi

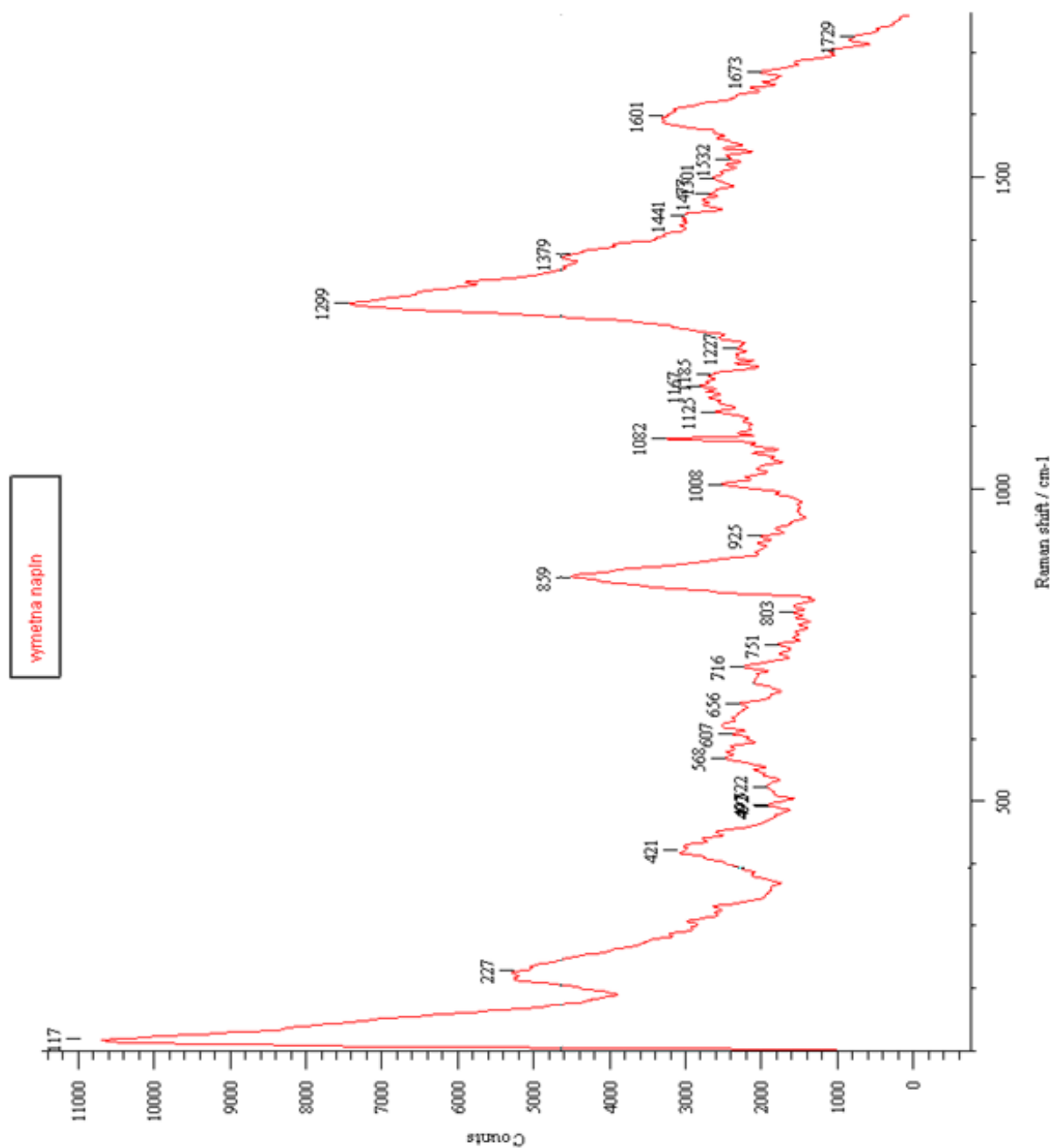


Obr. 31. Detail granule výmetné směsy

Výstřel se prováděl z lovecké zbraně a munice obsahovala černý střelný prach. Kulku se po výstřelu nepodařilo dohledat, tudíž nemohla být provedena kontrola shody s průstřelem na papíře, na kterém byla stopa po průstřelu střely. V oblasti průstřelu papíru bylo usazeno množství reziduí střelného prachu, které se nepodařilo přesně identifikovat.

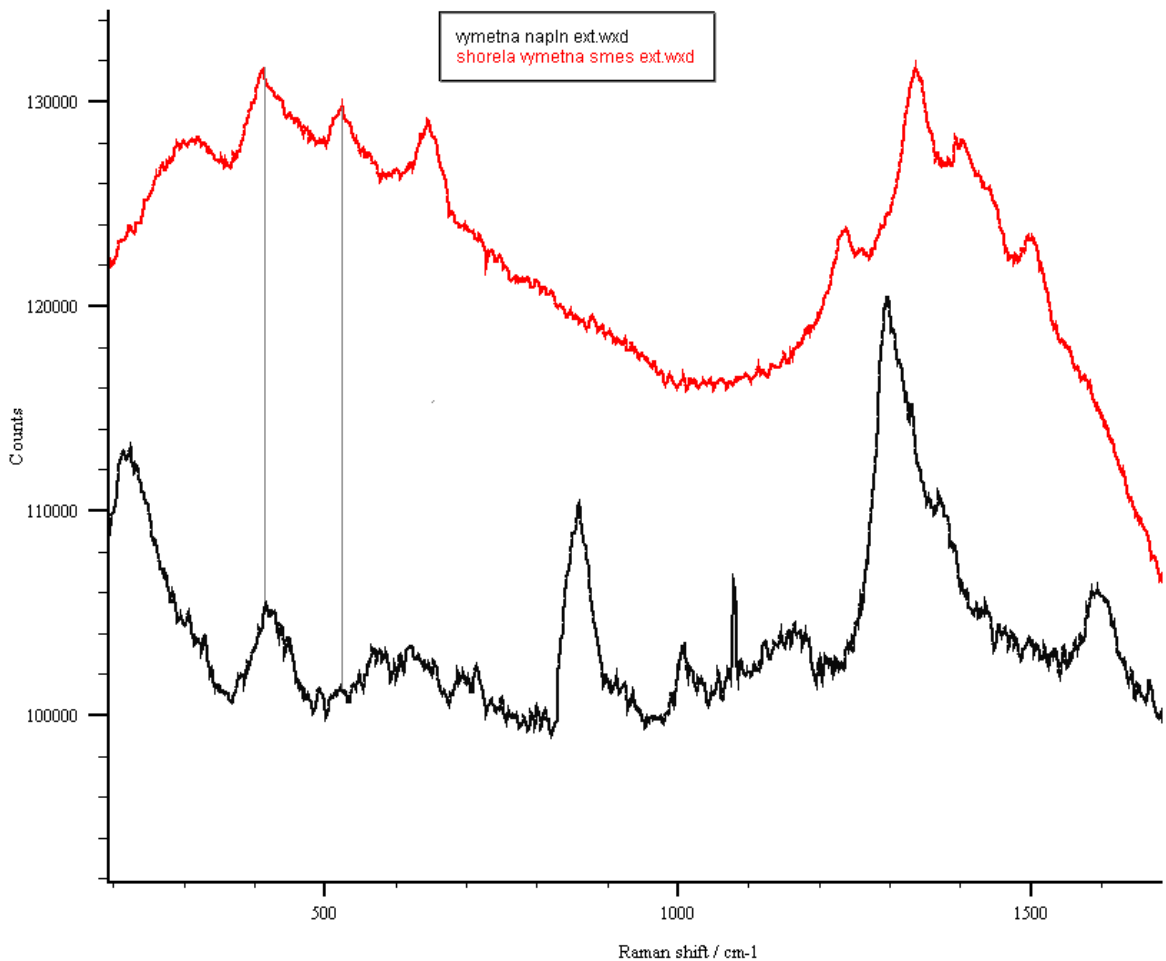


Obr. 32. Ramanovo spektrum výmetné náplně



Obr. 33. Ramanovo spektrum střelného prachu

Náboj obsahuje podle výrobce černý střelný prach, jehož složení je 75 % KNO_3 + 15 % C + 10 % S. S má ve spektru zobrazeném na obrázku 33 pík v oblasti 227 cm^{-1} a pík v oblasti 421 cm^{-1} KNO_3 má slabý pík na vlnové délce 716 cm^{-1} a uhlík by měl být na vlnové délce 1299 cm^{-1} .



Obr. 34. Porovnání výmetné směsi se shořelou výmetnou směsí

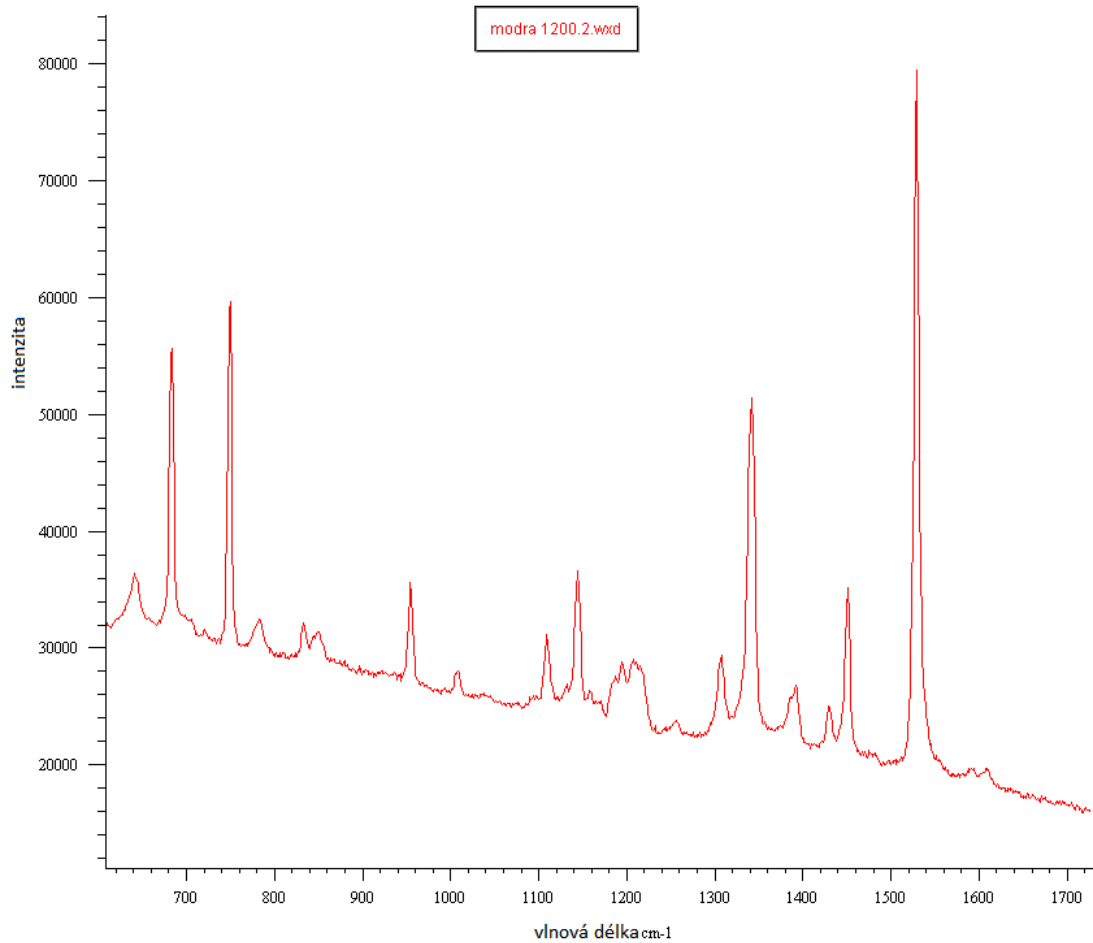
Na obrázku výše je vidět porovnání spekter výmetné náplně získané z náboje a ze shořelé výmetné náplně. U těchto spekter jsem našel podobu především v jednom píku a dále u jednoho píku, který je však hodně sporný. Shody jsou na obrázku propojeny pomocí šedých čar.

6.3 Postup při tvorbě identifikačních map pro EURO bankovky

Jako vzorek byla zvolena bankovka 5 EURO. Na obrázku níže je vidět v červeném rámečku část plochy, která byla zvolena pro vytvoření mapy překrytí inkoustů. Po provedení měření jednotlivých inkoustů na bankovce bylo zjištěno, že byly použity tři barvy inkoustů (modrá, žlutá a tmavě zelená). Spektra jednotlivých inkoustů jsou ukázány na obrázcích 32, 34 a 35. Při měření jednotlivých barev byla naměřena jasná spektra, která jsou pro každou barvu jednoznačně identická.

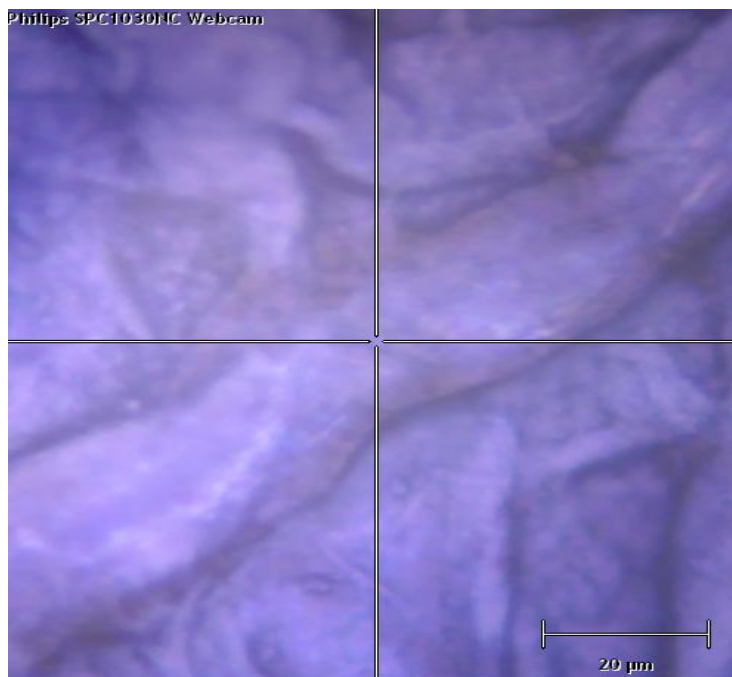


Obr. 35. 5 EURO a zaznačení místa, kde se tvořila mapa

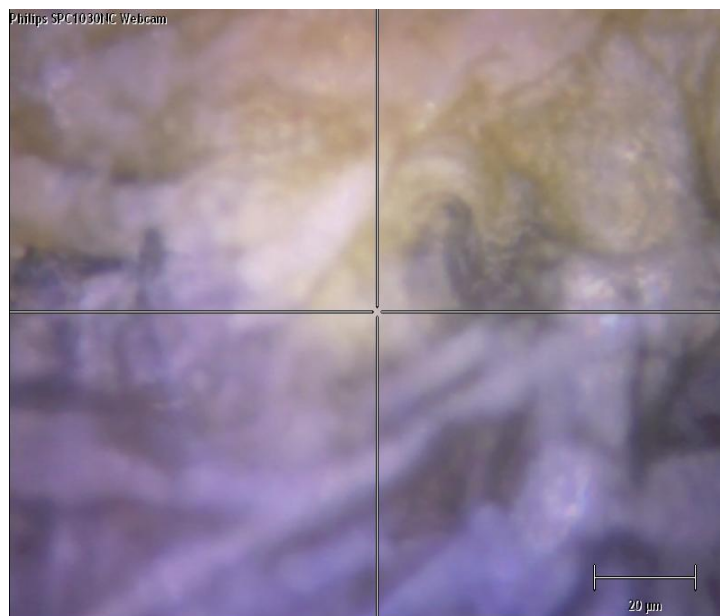


Obr. 36. Spektrum modré barvy

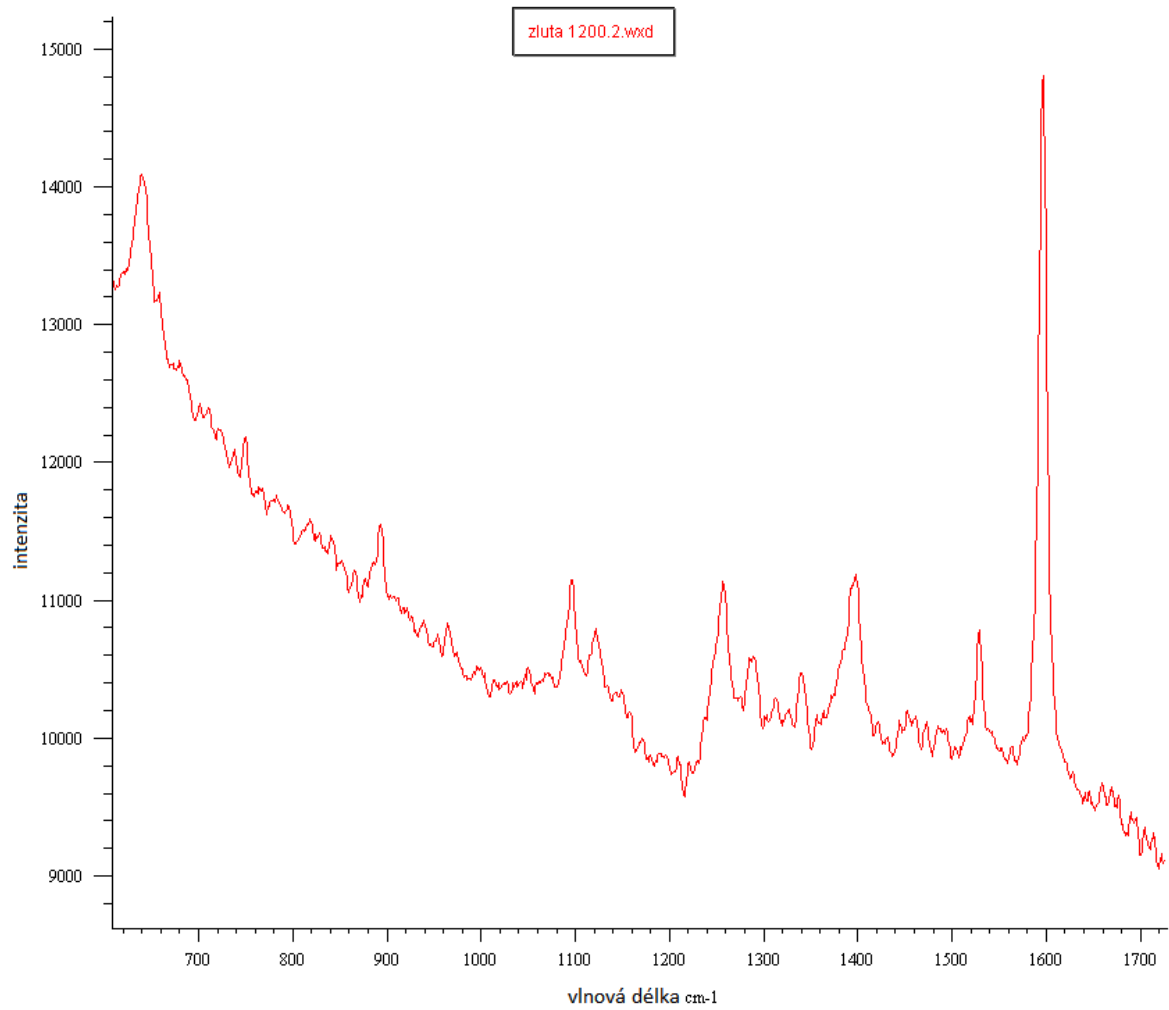
Výroba papíru určeného pro bankovky není stejná jako výroba kancelářského papíru. Papír určený pro bankovky je složen ze směsi bavlny a lnu nebo pouze z bavlny. Papír je tak mnohem odolnější proti mechanickému namáhání. V některých zemích je tento papír nahrazen plasty. V roce 2004 byla odstartována nová éra výroby papírů pro bankovky z polymeru. Na obrázku 33 jsou vidět vlákna EURO bankovky, které jsou obarvené modrým inkoustem a na obrázku 34 je vidět obarvení vláken bankovky s přechodem žluté barvy na modrou barvu.



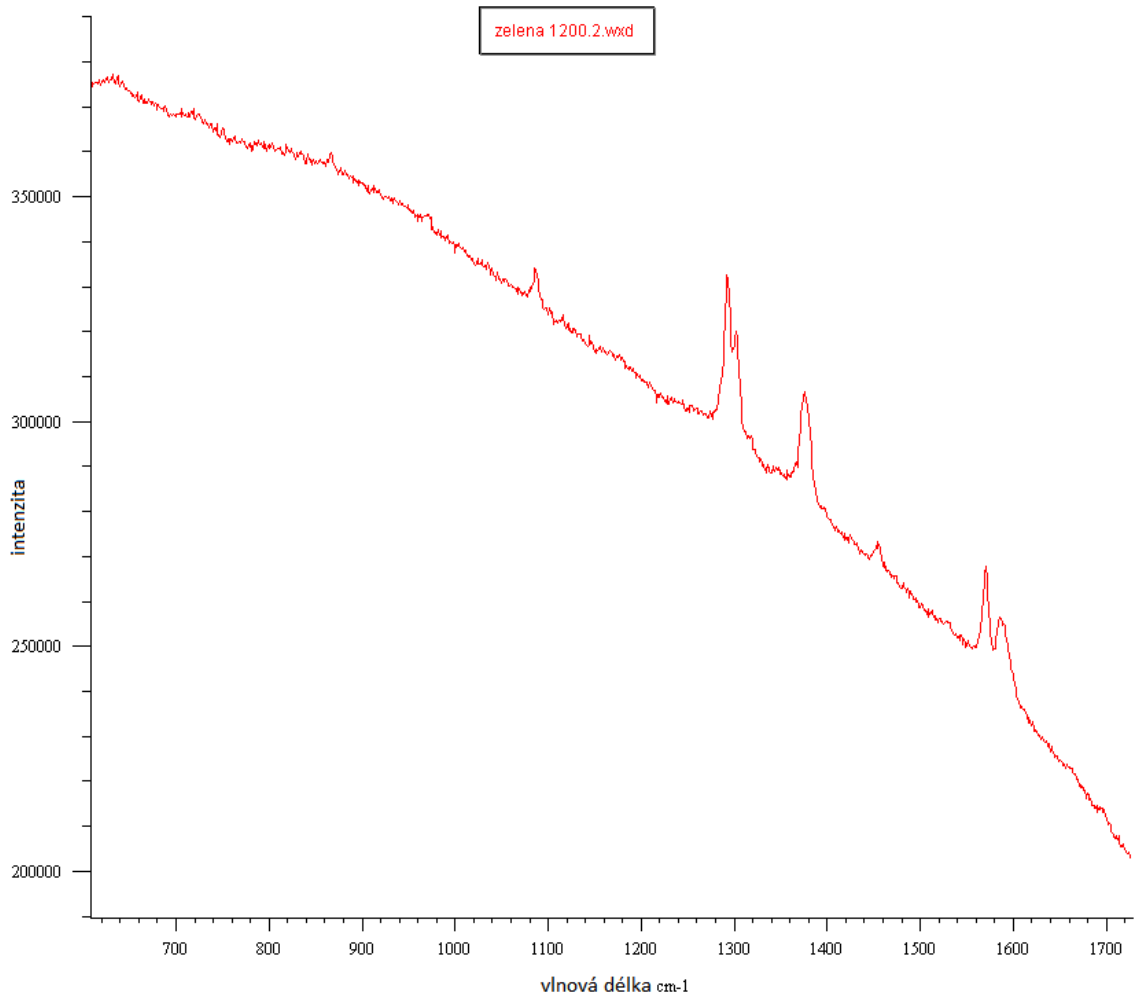
Obr. 37. Modrý inkoust pod mikroskopem



Obr. 38. Prolínání modrého inkoustu se žlutým inkoustem na bankovce



Obr. 39. Spektrum žlutého inkoustu



Obr. 40. Spektrum zeleného inkoustu

Na obrázku níže je ukázán detail plochy bankovky určený pro vytvoření mapy. Jedná se o dvě písmena E a U umístěné uprostřed obrázku, které jsou navíc umístěné, tak že protínají žlutý kroužek. Skenovaná plocha byla rozdělena do 252 bodů, což znamená, že na každém bodu bylo provedeno měření Ramanových spekter. Jednotlivé body se nastavovaly automaticky pomocí posuvného stolku pod mikroskopem s vlastním pohonem posuvu.



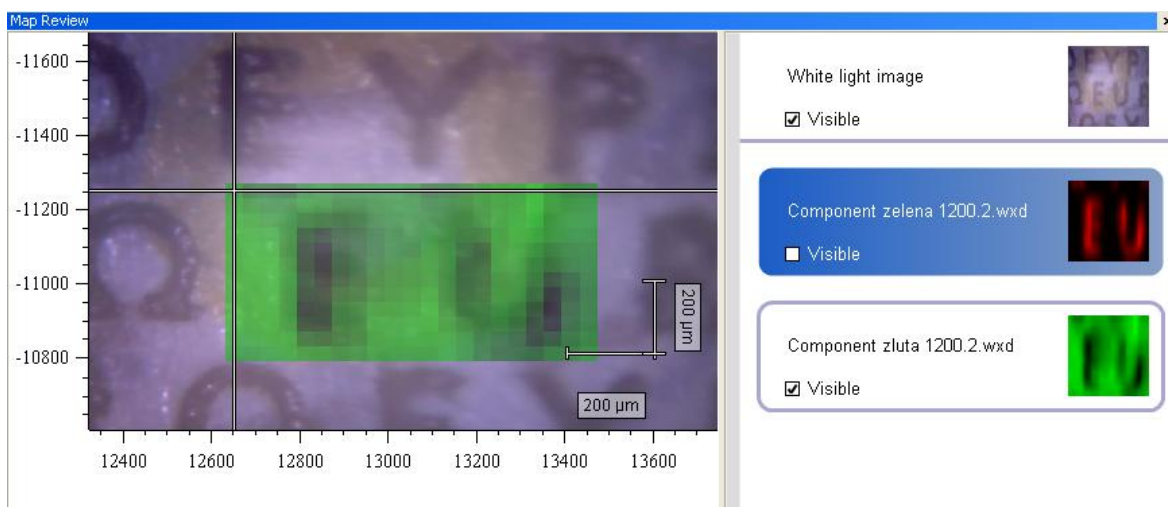
Obr. 41. Zobrazení části bankovky určené pro mapování překrytí inkoustů

Na dalším obrázku je provedeno měření rozložení inkoustu tmavě zelené barvy použité pro písmena E a U. Podle tmavosti lze určit, v kterých místech je hustota tmavě zeleného inkoustu největší. Lze vidět na levé spodní části a na pravé horní části U, že hustota inkoustu není tak silná.

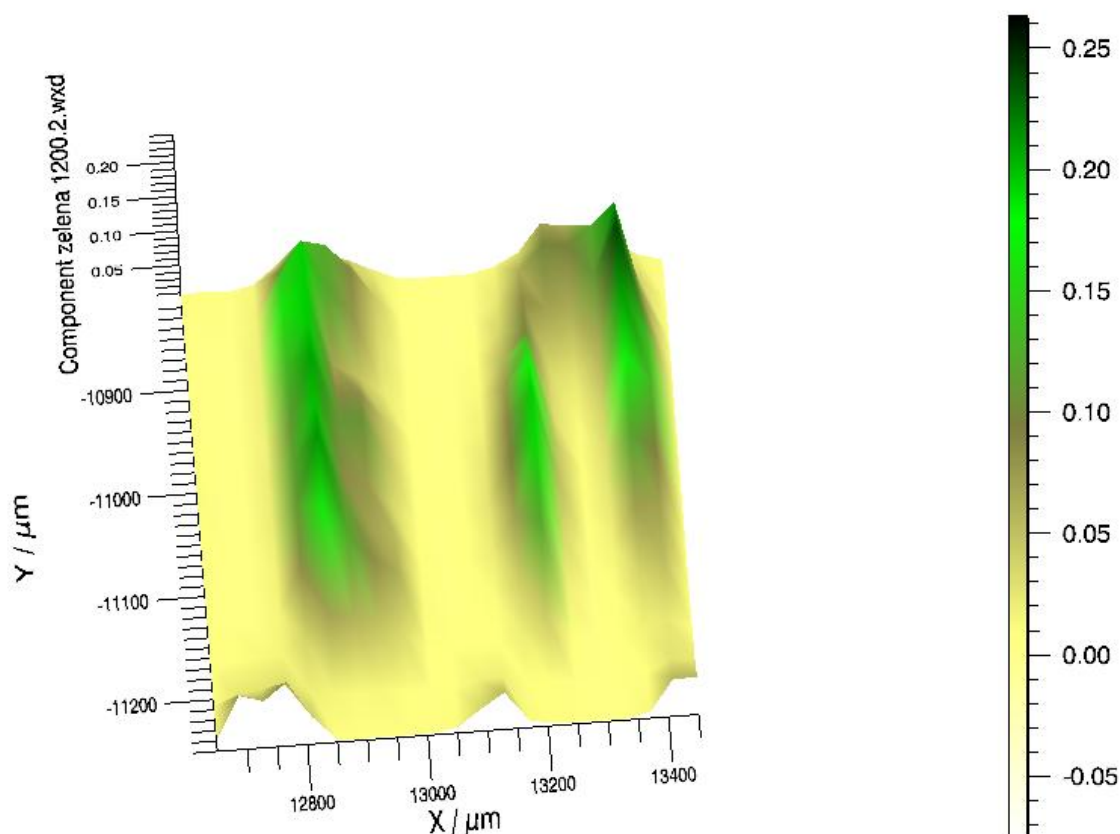


Obr. 42. Hustota zeleného inkoustu zobrazena pomocí červené barvy

Na obrázku 39 lze vidět měření hustoty žluté barvy kroužku, který je protnut písmeny E a U. V místech kde se nachází písmena je znát absence žlutého inkoustu nebo jeho minimální hustotu. V místech písmene U, kde byly u předchozího obrázku nedostatky tmavě zeleného inkoustu je teď vidět větší hustota žlutého inkoustu.



Obr. 43. Hustota žlutého inkoustu zobrazena pomocí zelené barvy



Obr. 44. 3D mapa zrcadlově převrácená (hustota zelené barvy)

Podle 3D grafu lze opět ověřit, že na písmenu U je v určitých místech písmene vidět menší hustotu inkoustu zelené barvy. Pomocí 3D grafu lze, taky zjistit tloušťku vrstvy inkoustu naneseném na bankovce.

Pomocí mapování na Ramanovu spektroskopu lze tedy vytvořit šablony pomocí, kterých lze v praxi identifikovat, zda se u zkoumané bankovky jedná o padělek nebo zda jde o nefalšovanou bankovku. Toto využití nemusí být využito pouze pro ověřování bankovek, ale jej využít i u ověřování pravosti uměleckých děl a jiných cenností, kde je známé složení použitých barev při tvorbě originálu.

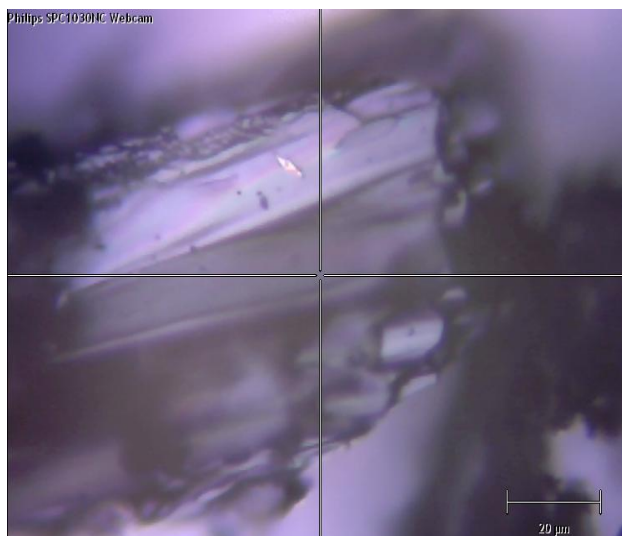
Díky utajování složení inkoustů používaných pro tisk bankovek lze tedy úspěšně a rychle pomocí Ramanovu spektroskopu identifikovat zda se jedná o padělek.

6.4 Identifikace hořlavé látky po shoření na dřevěném povrchu

V této úloze bylo provedeno měření na zápalné směsi na ohořelém dřevě. Postup přípravy dřeva byl následující: dřevo bylo polito ředidlem, jehož složení je uvedeno na obrázku (45) takto polité dřevo bylo zapáleno sirkou a nechalo se hořet, dokud nedošlo k samovolnému uhasnutí plamene. Bylo zapáleno taky dřevo bez pomoci ředidla a po uhasnutí dřevo bez podpalovače vizuálně vypadalo jinak. Ohořelé dřevo, které bylo zapáleno za pomoci podpalovače, mělo matnou barvu. Při odlití vzorku ředidla do nádoby bylo zjištěno, že ředidlo začalo krystalizovat a vytvářelo bílé krystaly. Při ohledávání ohořelého dřeva byla na dřevu objevena pomocí mikroskopu bílá částice, která vzhledově odpovídala krystalům tvořícím se v nádobce s ředidlem. Tato částice je zobrazena na obrázku 47.



Obr. 45. Ředidlo (podpalovač)



Obr. 46. Detail ohořelého dřeva zapáleného pomocí ředidla

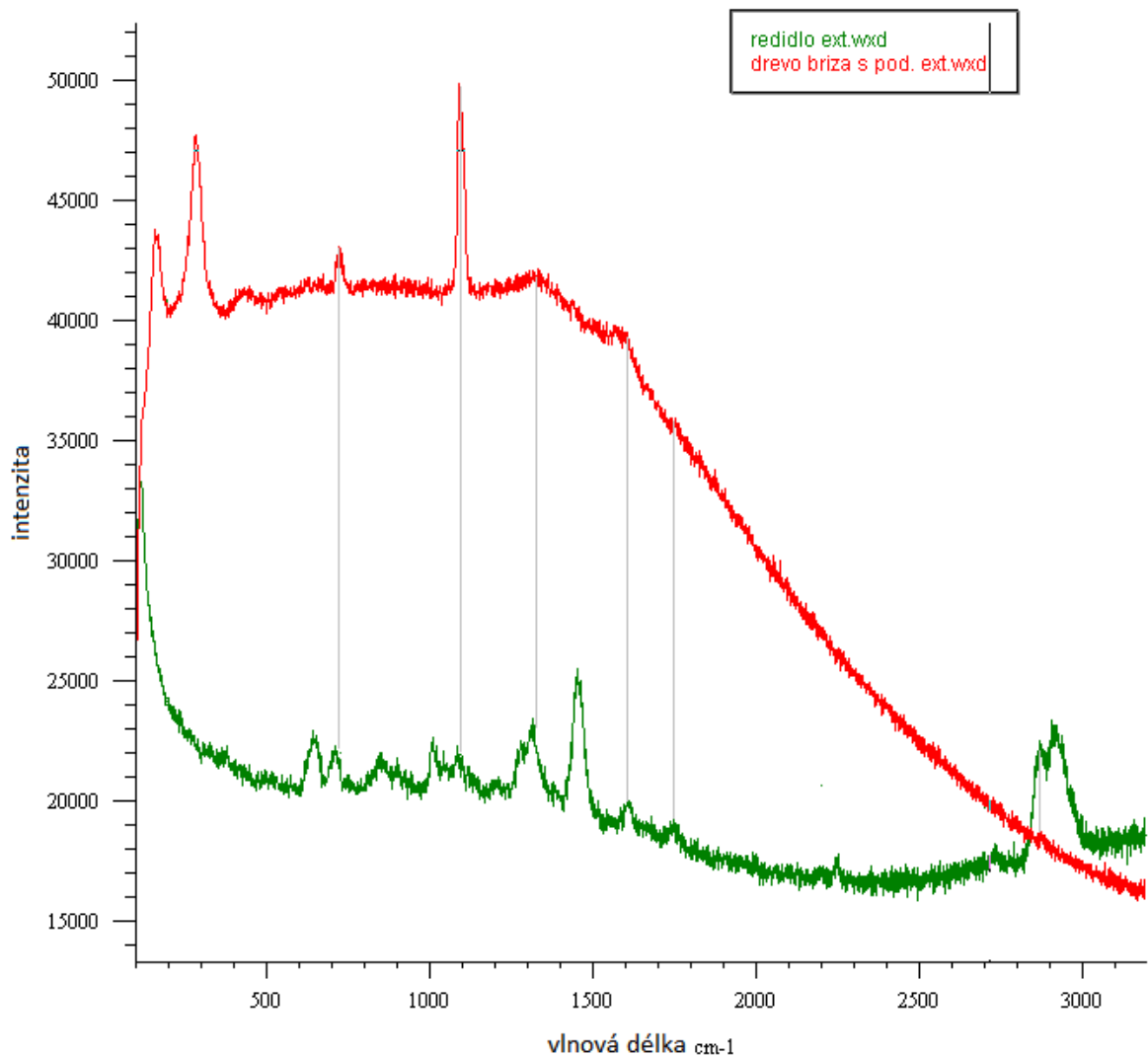


Obr. 47. Částice vzhledově odpovídající krystalům tvořícím se v nádobce s ředidlem

Na obrázku níže je zobrazeno porovnání spekter ředidla a dřeva zapáleného ředidlem. Jsou zde pomocí čar spojeny píky, které se nacházejí ve stejných vlnových délkách. Některé píky nejsou příliš dobře rozeznatelné, ale stojí je uvést za zmínku. Při porovnání spekter jsou vidět dva píky, které se nachází v obou spektrech a pohybující se přibližně na vlnových délkách 700 cm^{-1} a na 1100 cm^{-1} . Další dva píky nacházející se v obou spektrech na vlnové délce 1350 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} by měly odpovídat uhlíku C. Dále jsou zde vidět ještě dva hodně slabé píky na vlnových délkách 1730 cm^{-1} a 2890 cm^{-1} . Pokud by se

v případě posledního případu jednalo o pík, tak by tento pík sloužil pro identifikaci toluenu.

Při měření shořelého dřeva se očekávala vysoká míra fluorescence, která znesnadňovala získávání spekter. Avšak podle dvou píků nacházejících se v obou spektrech se dá říci, že se dá pomocí Ramanova spektrometru identifikovat tento typ vysoce hořlavého roztoku i na vzorcích jako je dřevěné uhlí.



Obr. 48. Porovnání spekter pořízených z ředidla a ohořelého dřeva, které bylo zapáleno pomocí ředidla

Díky dřevu, které vyzařuje vysokou míru fluorescence, výsledné spektrum není příliš jasné. Lepších výsledků by možná bylo možno dosáhnout, kdyby se bílou částici podařilo extrahovat z ohořelého dřeva na podložku, která nevykazuje míru fluorescence.

Toto měření by mohlo posloužit při vyšetřování trestných činů majících charakter žhářství. Pachatel často využívá právě těchto hořlavých prostředků a při určení místa vzniku požáru lze tak i předpokládat, že na daném místě by se mohla vyskytnout vyšší koncentrace zbytků hořlavé látky.

ZÁVĚR

Ramanova spektroskopie značně pokročila v posledních několika letech díky rychlému vývoji v instrumentaci a dostupnosti teoretických metod sloužících pro přesný výpočet Ramanových spekter a tak usnadňující interpretaci Ramanových spekter.

Díky miniaturizaci součástí došlo k vývoji přenosného Ramanova spektroskopu, který na rozdíl od jiných spektroskopů umožňuje provádět měření přímo v terénu. Měření prováděná v terénu se odborně nazývají in-situ měření. Díky této metodě lze provést analýzu materiálů poměrně rychle a díky tomu, tak celý proces vyšetřování urychlit aniž by došlo ke zničení důkazních materiálů.

V mé diplomové práci jsem si stanovil několik laboratorních úloh pomocí, kterých jsem chtěl demonstrovat možnost využití Ramanova spektroskopu ve forenzních vědách. Jako první úkol jsem stanovil identifikace farmak přes obal. Při vypracovávání úlohy jsem vybral léčivo Modafen, který byl známý pro svou využitelnost pro výrobu pervitinu. V laboratorní práci bylo ukázáno charakteristické spektrum pro toto léčivo a taky možnost identifikovat jej přes obal.

Další laboratorní úloha byla zaměřena na identifikaci složek černého střelného prachu a následné porovnání spekter shořelého střelného prachu. Výsledkem bylo identifikace několika píků ve střelném prachu jak v původním stavu, tak i po shoření.

Třetí laboratorní úloha ukazuje tvorbu mapy bankovky 5 ERURO. Byla vytvořena 3D mapa, která ukazuje nános vrstvy zelené barvy. Tato mapa může posloužit k identifikaci padělků zvoleného typu bankovky.

Jako poslední úkol jsem provedl pokus identifikace ředidla na ohořelém dřevě, pomocí kterého bylo toto dřevo zapáleno. Po prohledání dřeva pod mikroskopem byla nalezena částice, která odpovídala krystalům ředidla a následně, bylo pořízeno spektrum, které v několika částech prokazovalo shodu s ředidlem.

Jelikož jsem na začátku laboratorních prací neměl žádné zkušenosti s Ramanovým spektroskopem, tak byly pro mě laboratorní práce i celkové vypracování diplomové práce časově náročné, ale i přesto se mi podařilo splnit stanovené cíle a získat poznatky ohledně zvoleného tématu, které mi trochu přiblížily, jak vypadá zkoumání důkazů při vyšetřování trestných činů.

CONCLUSION

Raman spectroscopy has advanced extensively in recent years thanks to rapid developments in instrumentation and the availability of theoretical methods used for the accurate calculation of Raman spectra and so facilitating the interpretation of Raman spectra.

Thanks to the miniaturization of components has been developed a portable Raman spectroscope, which unlike other spectroscopes allows measurements in the field. Measurements made in the field are technically called in-situ measurements. This method can analyze the material relatively quickly and thanks to that whole process could speed up the investigation without the destruction of evidence materials

In my thesis I have set several laboratory assignments which with I wanted to demonstrate the possibility of using Raman spectroscope in forensic sciences. The first assignment I set the identification of drugs through packaging. In developing of the assignment I chose medicine Modafen, which was known for its usefulness for the production of methamphetamine. The laboratory work was shown the characteristic spectrum for this drug and also possibility to identify him through the packaging.

Another laboratory assingment was aimed at identifying components of black gunpowder and then comparing to spectra of burnt gunpowder. The result was the identification of several peaks in the gunpowder in the original condition and after burning.

The third laboratory task of creating a map showing the banknote 5 EURO. 3D map was created showing the deposition of layers of green colour. This map can be used to identify fake banknotes of the selected type.

The last assignment I made an attempt to identify the thinner on charred wood , with which the wood was set on fire. After searching the wood under the microscope, particle was found that corresponded to thinner crystals and subsequently was acquired spectrum that demonstrated the match in several parts with a thinner.

Since the beginning I had no laboratory working experience with Raman spectroscope so the laboratory work for me and the overall development of the thesis was time-consuming, but still I managed to fulfill set targets and get knowledge of the chosen topic, which made a little closer to me how looks examining evidence in criminal investigations.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] COLTHUP, Norman B, Lawrence H DALY a Stephen E WIBERLEY. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 3rd ed. Boston: Academic Press, c1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X.
- [2] HOLLAS, J. *Modern spectroscopy*. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004, 452 s. ISBN 04-708-4416-7.
- [3] STRAUS, Jiří. *Kriminalistická metodika*. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2006, 310 s. Vysokoškolské učebnice (Aleš Čeněk). ISBN 80-868-9866-0.
- [4] Věda a technika. *Elektromagnetické spektrum* [online]. 2010 [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://vedaatechnika.webnode.cz/news/elektromagneticke-spektrum/>
- [5] Spektrální metody. In: *Katedra analytické chemie - UP Olomouc* [online]. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/im-uvod-1284989954.pdf>
- [6] RAMANOVA SPEKTROMETRIE. In: *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [7] Elektromagnetické záření. In: *Učebnice fyziky pro gymnázia* [online]. 2010 [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: http://ucebnice.krynicky.cz/Fyzika/5_Optika/4_Elektromagneticke_zareni/5401_Elektromagneticke_zareni.pdf
- [8] Jak vibrují atomy v molekulách. In: *Otevřená věda* [online]. [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf>
- [9] OTIENO-ALEGO, Vincent. Some forensic applications of a combined micro-Raman and scanning electron microscopy system. *Journal of Raman Spectroscopy*. 40(8), 948-953. ISSN: 1097-4555.
- [10] PITT, G.D., D.N. BATCHELDER, R. BENNETT, R.W. BORMETT, I.P. Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation. *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*. 152(6).). ISSN 1350-2344.
- [11] VASKOVA, Hana. A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy. *International Journal of mathematical models and methods in applied sciences*. 2011, 5(7), 1205-1212. ISSN 1998-0140.
- [12] *Kriminalistika: časopis pro kriminalistickou teorii a praxi*. Ředitelství služby kriminální policie ČR (Praha, Česko). Roč. 26, č. 1 (1993). Praha: Odbor

vydavatelství a tisku MV ČR, 1993 1x měsíčně. Dostupné z WWW: <http://www.mvcr.cz/clanek/kriminalistika-113507.aspx?q=Y2hudW09MQ%3d%3d>. ISSN 1210-9150.

- [13] INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE. In: *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. 2011 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [14] *WiRE 3.0.TM – Renishaw Raman spectroscopy software – TRAINING MANUAL*.
- [15] HARGREAVES, Michael D., Kristian PAGE, Tasnim MUNSHI, Richard TOMSETT, Gary LYNCH a Howell G. M. EDWARDS. Analysis of seized drugs using portable Raman spectroscopy in an airport environment-a proof of principle study. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2008, roč. 39, č. 7, s. 873-880 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.1926. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1926>
- [16] DE VEIJ, Marleen, Peter VANDENABEELE, Thomas DE BEER, Jean Paul REMON a Luc MOENS. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2009, roč. 40, č. 3, s. 297-307 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.2125. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2125>
- [17] ALI, Esam M. A., Howell G. M. EDWARDS, Michael D. HARGREAVES, Ian J. SCOWEN a Luc MOENS. Detection of explosives on human nail using confocal Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2009, roč. 40, č. 2, s. 144-149 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.2096. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2096>
- [18] ALI, Esam M. A., Howell G. M. EDWARDS, Michael D. HARGREAVES a Ian J. SCOWEN. In situ detection of cocaine hydrochloride in clothing impregnated with the drug using benchtop and portable Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2010, roč. 41, č. 9, s. 938-943 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.2518. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2518>
- [19] STICH, Susanne, Delphine BARD, Leo GROS a Jack YARWOOD. Raman Microscopic Identification of Gunshot Residues. *Raman microscopic identification of gunshot residues - Stich - 1998 - Journal of Raman Spectroscopy - Wiley Online Library* [online]. 1998, č. 29, s. - [cit. 2012-05-06]. DOI: 10.1002/JRS301. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199809\)29:9%3C787::AID-JRS301%3E3.0.CO;2-H/abstract?globalMessage=0](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4555(199809)29:9%3C787::AID-JRS301%3E3.0.CO;2-H/abstract?globalMessage=0)
- [20] ALI, Esam M. A., Howell G. M. EDWARDS a Ian J. SCOWEN. Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2009, roč. 40, č. 12, s. 2009-2014 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.2360. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2360>

- [21] SCHMITT, M., J. POPP a Ian J. SCOWEN. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century: the detection of explosives and precursors on clothing. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2006, roč. 37, 1-3, s. 20-28 [cit. 2012-05-06]. ISSN 0377-0486. DOI: 10.1002/jrs.1486. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1486>
- [22] XU, Jing Yao, Jin WANG, Ling Tao KONG, Guang Chao ZHENG, Zheng GUO a Jin Huai LIU. SERS detection of explosive agent by macrocyclic compound functionalized triangular gold nanoprisms: the detection of explosives and precursors on clothing. *Journal of Raman Spectroscopy*[online]. 2011, roč. 42, č. 9, s. 1728-1735 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.2932. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2932>
- [23] BUZZINI, Patrick, Geneviève MASSONNET, Florence MONARD SERMIER, Guang Chao ZHENG, Zheng GUO a Jin Huai LIU. The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2006, roč. 37, č. 9, s. 922-931 [cit. 2012-05-06]. ISSN 0377-0486. DOI: 10.1002/jrs.1522. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1522>
- [24] Engineering aspects and applications of the new Raman instrumentation
- [25] DE VEIJ, Marleen, Peter VANDENABEELE, Krystyn Alter HALL, Facundo M. FERNANDEZ, Michael D. GREEN, Nicholas J. WHITE, Arjen M. DONDORP, Paul N. NEWTON a Luc MOENS. Fast detection and identification of counterfeit antimalarial tablets by Raman spectroscopy: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2007, roč. 38, č. 2, s. 181-187 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.1621. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1621>
- [26] ROPRET, Polonca, Costanza MILIANI, Silvia A. CENTENO, ?rtomir TAVZES, Francesca ROSI, Nicholas J. WHITE, Arjen M. DONDORP, Paul N. NEWTON a Luc MOENS. Advances in Raman mapping of works of art: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2010, roč. 41, č. 11, s. 1462-1467 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03770486. DOI: 10.1002/jrs.2733. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2733>
- [27] Úvod do forezní chemie - doc. Mgr. Jiří Drabek, PhD.
- [28] Psychostimulancia, halucinogeny a delirogeny. In: *Základy chemie léčivých látek - hlavní stránka* [online]. 1999 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/zcll/Psychostimulancia.pdf>
- [29] SCHMITT, M. a J. POPP. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2006, roč. 37, 1-3, s. 20-28 [cit. 2012-05-06]. ISSN 0377-0486. DOI: 10.1002/jrs.1486. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1486>
- [30] ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE. In: *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. 1997 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>

- [31] Atomová emisní spektrometrie. In: *Obecná mineralogie - Atomová emisní spektrometrie* [online]. 2002 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/obecna_min/o_66.php
- [32] Úvod do XRF spektrometrie. In: *RMI* [online]. 1999 [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_17.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

in-situ	Označení pro měření, která se provádí na místě, kde byl důkaz nalezen.
E	Energie fotonu
h	Planckova konstanta
f	Frekvence
c	Rychlost světla ve vakuu
λ	Vlnová délka
$h_{\nu 0}$	Energie dopadajícího fotonu
$h_{\nu r}$	Energie rozptýleného fotonu
D	Boční rozlišení
N_A	Číselná clona objektivu mikroskopu
$L(Z_R)$	Axiální rozlišení
α	Úhel posunutí povrchu uměleckého díla z optimální kolmé polohy.
HPLC	Kapalná chromatografie
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
CCD	Charge-Coupled Device (zařízení s vázanými náboji)
GSR	Označení pistole
GECO	Druh munice
FTIR	Fourierova transformace infračervené spektroskopie
FT-IR-ATR	Fourierova transformace infračerveného záření zeslabené úplným odrazem
cm^{-1}	Jednotka vlnočtu
R	Uhlovodíkový zbytek
C	Uhlík
H	Vodík
PETN	Pentrit (přesný název - pentaerythritetranitrát)

TNT	Trinitrotoluen
HMTA	Urotropin (pevné palivo, přesný název - Hexamethylentetramin), tzv. pevný líh
NIR	Blízké infračervené záření
A	Absorbance
b	Tloušťka absorbující vrstvy
N_0	Počet atomů v základním stavu
ϕ	Tok záření [Js^{-1}]
ICP AES	Inductivity Couplet Plasma Atomic Emission Spectrometry
RTG	Rentgenové záření

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Spektrum elektromagnetického záření.....</i>	11
<i>Obr. 2. Elektromagnetická záření (elektrická složka, magnetická složka)</i>	13
<i>Obr. 3. Dva hmotné body na pružině</i>	13
<i>Obr. 4. Křivka potenciální energie.....</i>	14
<i>Obr. 5. Tři typy normálních vibrací molekuly vody H₂O</i>	15
<i>Obr. 6. Energetické stavy reprezentující Antistokesovo, Stokesovo a Rayleighovo záření</i>	16
<i>Obr. 7. Skica nastavení pro mapování pomocí Ramanova skenovacího zrcadla umístěného na vodorovném výstupu, ukazující promítnutí laserového paprsku na povrch uměleckého díla. D: boční rozlišení, λ: vlnová délka laserového paprsku, N_A: číselná clona objektivu mikroskopu, L (Z_R): axiální rozlišení, α: úhel posunutí povrchu uměleckého díla z optimální kolmé polohy, max. plocha / 2 závisí na cloně objektivu mikroskopu (např. Max oblast / 2 = 250 μm při použití 10 \times násobného zvětšení mikroskopu).....</i>	18
<i>Obr. 8. Fotografie ukazuje prostor vybraný pro Ramanovo mapování na Gola Muza / Naked Muse v detailu (a) a stejnou oblast, vyfotografovanou pomocí 10 násobného zvětšení objektivu, s mřížkou (240 \times 220 μm) překrývající oblast (b). V každém místě, byla Ramanova spektra zaznamenána s použitím 25s expozičního času, 2 akumulací a 6,6 mW zdroje. Získané Ramanovy mapy jsou uvedeny na obrázku 9.</i>	19
<i>Obr. 9. Jednotlivé skenovací body jsou vidět na části (f), na části (b) je zjištěno baryum, na části (d) je vápenec, na části (e) rutil, spektrum rutilu zde jasně odpovídá anatasu.</i>	20
<i>Obr. 10. Ramanovo spektrum a molekulové složení artesunate</i>	21
<i>Obr. 11. Pořízená Ramanova spektra a) originální lék, b) tableta s obsahem kalcitu, c) tableta s obsahem škrobu, d) tableta s obsahem paracetamolu</i>	22
<i>Obr. 12. Usazená rezidua střelného prachu na papíře</i>	24
<i>Obr. 13. Vystřížení pásku, tak aby se mohlo provést měření reziduí střelného prachu na papíře.....</i>	24
<i>Obr. 14. Částice uvíznutých reziduí střelného prachu na papíře zobrazené pod mikroskopem</i>	25

<i>Obr. 15. Vybavení pro provádění in-situ měření (přenosný Ramanův spektroskop a potřebné vybavení)</i>	29
<i>Obr. 16. Cocaine HCl.....</i>	29
<i>Obr. 17. d-Amphetamine sulfate</i>	30
<i>Obr. 18. N-methyl-3,4- methylenedioxyamphetamine</i>	30
<i>Obr. 19. Pořízená mikrofotografie, kde jsou vidět vlákna rifloviny a krystaly hydrochloridu kokainu</i>	31
<i>Obr. 20. Molekulový vzorech hydrochloridu kokainu (červená- pyrolidin, zelená- piperidin, modrá- ester benzeové kyseliny)</i>	32
<i>Obr. 21. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do bavlny a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek hydrochloridu kokainu, e) referenční vzorek bavlny.....</i>	33
<i>Obr. 22. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do nebarvených polyesterových vláken a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek polyesterových vláken e) referenční vzorek hydrochloridu kokainu</i>	34
<i>Obr. 23. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do riflí a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek riflí e) referenční vzorek hydrochloridu kokainu</i>	35
<i>Obr. 24. Ramanova spektra hydrochloridu kokainu impregnovaného do oranžové triko a) přenosný Ramanův spektroskop Delta Nu, b) přenosný RIAS, c) stolní Ramanův spektroskop od firmy Renishaw InVia Reflex, d) referenční vzorek hydrochloridu kokainu, e) referenční vzorek oranžového trika.....</i>	36
<i>Obr. 25. Spektra základních budivých aminů</i>	37
<i>Obr. 26. Mikroskopická částice výbušniny uvízlé ve vláknech</i>	39
<i>Obr. 27. Spektrum tablety modafenu.....</i>	52
<i>Obr. 28. Identifikace modafenu přes obal (porovnání dvou spekter)</i>	53
<i>Obr. 29. Částička střelného prachu získána z hlavně střelné zbraně.....</i>	54
<i>Obr. 30. Granule výmetné směsi.....</i>	54
<i>Obr. 31. Detail granule výmetné směsi.....</i>	55

<i>Obr. 32. Ramanovo spektrum výmetné náplně</i>	55
<i>Obr. 33. Ramanovo spektrum střelného prachu</i>	56
<i>Obr. 34. Porovnání výmetné směsi se shořelou výmetnou směsí.....</i>	57
<i>Obr. 35. 5 EURO a označení místa, kde se tvořila mapa</i>	58
<i>Obr. 36. Spektrum modré barvy.....</i>	59
<i>Obr. 37. Modrý inkoust pod mikroskopem</i>	60
<i>Obr. 38. Prolínání modrého inkoustu se žlutým inkoustem na bankovce</i>	60
<i>Obr. 39. Spektrum žlutého inkoustu</i>	61
<i>Obr. 40. Spektrum zeleného inkoustu.....</i>	62
<i>Obr. 41. Zobrazení části bankovky určené pro mapování překrytí inkoustů</i>	62
<i>Obr. 42. Hustota zeleného inkoustu zobrazena pomocí červené barvy.....</i>	63
<i>Obr. 43. Hustota žlutého inkoustu pozobrazena pomocí zelené barvy</i>	63
<i>Obr. 44. 3D mapa zrcadlově převrácená (hustota zelené barvy)</i>	64
<i>Obr. 45. Ředidlo (podpalovač)</i>	65
<i>Obr. 46. Detail ohořelého dřeva zapáleného pomocí ředidla</i>	66
<i>Obr. 47. Částice vzhledově odpovídající krystalům tvořícím se v nádobce s ředidlem</i>	66
<i>Obr. 48. Porovnání spekter pořízených z ředidla a ohořelého dřeva, které bylo zapáleno pomocí ředidla</i>	67

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1. Vlnové délky a typy vibrací jednotlivých druhů výbušnin</i>	38
---	----

SEZNAM PŘÍLOH

