

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANALYTICKÉ CHEMIE

TESTOVÁNÍ NOVÉHO ZAŘÍZENÍ NA PRINCIPU IONTOVÉ MOBILITY

DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Ing. Martin Pavlačka
VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Petra Bajerová, Ph.D.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL-TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF ANALYTICAL CHEMISTRY

**TESTING NEW DEVICE
BASED ON ION
MOBILITY**

DISSERTATION THESIS

AUTHOR: Martin Pavlačka, MSc.

SUPERVISOR: Assoc. Prof. Petra Bajerová, Ph.D.

2017

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahuje práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 1. 6. 2017

Martin Pavlačka

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. Petře Bajerové, Ph.D. za vedení, pomoc, odborné rady a trpělivost v průběhu celého studia a během zpracování disertační práce. Dále celému kolektivu KAlCh na Univerzitě Pardubice, především prof. Ing. Karlu Venturovi, CSc. a všem členům jeho pracovní skupiny. Poděkování náleží firmě RS Dynamics, jmenovitě Ing. Jířímu Bláhovi, Ing. Michalu Zástěrovi, Bc. Kateřině Kortánkové a především Ing. Romanu Mázlovi, Ph.D. za možnost spolupráce na vývoji přístrojů založených na principu iontové mobility. Také bych chtěl poděkovat své přítelkyni a rodičům za jejich podporu a trpělivost.

OBSAH

1. ÚVOD	11
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	13
2.1. Iontová mobilitní spektrometrie	14
2.2 Experimentální uspořádání využívající iontovou mobilitu	17
2.2.1. Iontová mobilitní spektrometrie v driftové trubici	19
2.2.2. Iontová mobilitní spektrometrie s pohybující se vlnou	21
2.2.3. Diferenční mobilitní spektrometrie a iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapěťovou asymetrickou vlnou	23
2.3. Explosiva.....	30
2.3.1. Iontová chemie exploziv	30
2.3.2. Analýza exploziv	31
2.4. Narkotika	35
2.4.1. Iontová chemie narkotik	37
2.4.2. Analýza narkotik	37
3. EXPERIMENTÁLMÍ ČÁST	40
3.1. Chemikálie a dávkování	40
3.2. Instrumentace a software.....	42
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	46
4.1. Alfa funkce	46
4.2. Analýza exploziv pomocí diferenční mobilitní spektrometrie	48
4.3. Analýza narkotik pomocí diferenční mobilitní spektrometrie	55
4. 3. 1. Analýza driftových plynů	57
4. 3. 2. Optimalizace průtoku	58
4. 3. 3. Optimalizace teploty	59
5. ZÁVĚR.....	67
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	69
PŘÍLOHY	82
SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI.....	87

SOUHRN

Cílem této práce je rozbor problematiky nových analytických metod založených na principu iontové mobilní spektrometrie (IMS). Práce se zabývá teoretickým popisem iontové mobility, rozbořem nízkonapěťových i vysokonapěťových technik. Práce obsahuje informace o instrumentálních možnostech IMS a to i ve spojení s dalšími instrumentálními analytickými technikami včetně používaných ionizačních technik. Dále je popsána problematika analýzy exploziv a narkotik i analýza těchto látek s využitím přenosných přístrojů.

Výhodou IMS přístrojů je nízký limit detekce a možnosti miniaturizace přístrojů. Typický problém miniaturizace přístrojů spočívá ve ztrátě citlivosti. Citlivost tzv. desktop IMS přístrojů využívaných na letištích je okolo jednoho nanogramu pro exploziva. Citlivost miniaturizovaných IMS přístrojů je řádově stokrát horší. Hlavním důvodem ztráty citlivosti je použití radioaktivního zdroje ^{63}Ni , který generuje méně iontů než zdroje běžně používané u desktop zařízení.

Experimentální část se zabývá vysokonapěťovou IMS a jejím uplatněním ve forenzní chemii. Exploziva byla zkoumána pomocí DMS technologie. Na základě DMS záznamů bylo detekováno a charakterizováno osm různých exploziv.

Na základě měření na DMS a FAIMS prototypů byl vyvinut nový ruční přenosný přístroj využívající DMS technologii. Tento nově navržený přístroj vyvinutý za spolupráce s RS Dynamics s.r.o. (Praha, Česká republika) a byl úspěšně aplikován na dvanáct zkoumaných narkotik.

SUMMARY

Aim of this study is an analysis of a new analytical method based on ion mobility spectrometry (IMS). This work offers theoretical description of ion mobility, low fielded and high fielded ion mobility spectrometry technique. It also includes information about instrumentation of IMS as well as IMS coupled with other analytical technique and ionization technique which was used. Next part provides information about explosives and narcotics and their analysis by handheld instruments.

Advantage of IMS instruments is a low detection limit and a possibility of miniaturization. However, downsizing of instrument is often accompanied by a loss in sensitivity. Sensitivity of desktop instruments which are used at the airport is about one nanogram for explosives. Sensitivity of miniaturized IMS instruments is around one hundredth of the value of their desktop counterparts. The main reason for losing sensitivity is ^{63}Ni used as an ionization source, which produces less ions than ionization sources routinely used in desktop instruments.

Experimental part deals with high fielded IMS and its application in forensic chemistry. Explosives were analysed using differential mobility spectrometry (DMS). Based on DMS data detection and characterization of eight explosives was published.

Based on measurements on DMS and FAIMS prototypes new handheld DMS instrument was developed. This new instrument was developed in a cooperation with RS Dynamics ltd. (Prague, Czech Republic) and was successfully applied for twelve different narcotics.

CÍLE PRÁCE

Poskytnout informace o technikách využívající IMS technologii, které nejsou běžně používanou instrumentální analytickou technikou.

Charakterizace exploziv pomocí DMS. Proměření sady exploziv a nalezení odlišností mezi jednotlivými explozivy na základě záznamů z DMS.

Prozkoumat chování komerčních vysokonapěťových IMS zařízení a testovat nový vysokonapěťový IMS přístroj pro analýzu narkotik.

Optimalizace parametrů ovlivňující DMS analýzu.

Vývoj ručního přenosného zařízení využívající DMS technologii pro analýzu narkotik, který je schopen vyhledávat a detekovat narkotika v těžkých podmínkách venkovního použití.

SEZNAM ZKRATEK

- APCI – Chemická ionizace za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)
- APPI – Fotoionizace za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure PhotoIonization)
- CCS – Srážkové průřezy (Collision Cross Sections)
- CNS – Centrální nervový systém
- CV – Kompenzační napětí (Compensation Voltage)
- DART – Přímá analýza v reálném čase (Direct Analysis in Real-Time)
- DESI – Desorpční ionizace elektrosprejem (Desorption ElectroSpray Ionization)
- DMS – Diferenční mobilitní spektrometrie (Differential Mobility Spectrometry)
- DNT – 1-methyl-2,4-dinitro benzene, Dinitrotoluen
- DTIMS – Iontová spektrometrie v driftové trubici (Drift Tube Ion Mobility Spectrometry)
- ESI – Ionizace elektrosprejem (ElectroSpray Ionization)
- FAIMS – Iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapěťovou asymetrickou vlnou (Field Asymmetric waveform Ion Mobility Spectrometry)
- FTICR – Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance)
- FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
- GC – Plynová chromatografie (Gas Chromatography)
- HILIC – Chromatografie hydrofilních interakcí (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography)
- HMX – Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine, Oktogen
- HMTD – Hexamethylentriperoxidiamin
- HPLC – Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (High-Performance Liquid Chromatography)
- ICR – Iontová cyklotronová rezonance
- IEDs – Improvizovaná výbušná zařízení (Improvised Explosive Devices)
- IMS – Iontová mobilitní spektrometrie (Ion Mobility Spectrometry)
- LC – Kapalinová chromatografie (Liquid Chromatography)
- LIBS – Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)
- LSI – Laser sprejová ionizace (Laser Spray Ionization)
- MALDI – Ionizace laserem za účasti matrice (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)

MDMA – 3,4-Methylenedioxyamphetamine, Extáze

MPA – 1-(thiophen-2-yl)-2-methylaminopropane, Methiopropamin

MS – Hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry)

MSI – Hmotnostně spektrometrické zobrazování (Mass Spectrometry Imaging)

PETN – 2,2-Bis[(nitrooxy)methyl]propane-1,3-diyl dinitrate, Pentrit

PIP – Pík produktového iontu (Product Ion Peak)

Q – Kvadrupólový analyzátor (Quadrupole)

RDX – 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazine, Hexogen

RF – Radiofrekvenční napětí (Radiofrequency)

RIP – Pík reakčního iontu (Reactant Ion Peak)

RRS – Resonanční Ramanova spektroskopie (Resonance Raman Spectroscopy)

SERS – Povrchově zesílená Ramanova spektrometrie (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)

SESI – Sekundární elektrosprej (Secondary ElectroSpray Ionization)

SWD – Stable Wave Detector

TATP – Triaceton triperoxid

Td – Townsend

TNT – 2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzene, Trinitrotoluen

TOF – Analyzátor doby letu (Time Of Flight)

TWIMS – Iontová mobilitní spektrometrie s pohybující se vlnou (Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry)

UV-VIS – Ultrafialová-viditelná oblast

2D – Dvoudimenzionální

1. ÚVOD

Iontová mobilitní spektrometrie (IMS) existuje již od 50. let 20. století, kdy se využívala pro vojenské účely (analýza bojových chemických látek). Tyto IMS přístroje byly vyráběny co nejjednodušší na obsluhu, aby je mohli obsluhovat i nechemičtí pracovníci ve vojenském a bezpečnostním odvětví. Historie vysokonapěťové IMS je spjata se Sovětským svazem socialistických republik a patentem M. P. Gorshkova z roku 1982 [1]. Počátky vývoje vysokonapěťové IMS jsou spojeny s laboratořemi v nynějším Petrohradě, Uzbekistánu a na Sibiři. Další vývoj této techniky byl ovlivněn válkou v Afghánistánu a snahou vyvinout přenosný sensor pro analýzu min. V 80. a na začátku 90. let 20. století vznikly dva týmy zabývající se vysokonapěťovou IMS [2]. Jeden tým, tvořený výzkumníky ze Sibiře (I. A. Buryakov, E. V. Krylov a V. P. Soldatov) a z Taškentu (E. G. Nazarov, U. K. Rasulev) vyvinul v roce 1991 sensor s planárně uspořádanými elektrodami. Tento sensor pojmenovali jako driftový spektrometr, který později získal název diferenční mobilitní spektrometr. Druhý tým (tým soustředící se kolem M. P. Gorshkova) vyvinul vysokonapěťovou IMS s cylindricky uspořádanými elektrodami. Tato technologie byla poté přesunuta do Pittsburghu, kde získala pojmenování FAIMS [3]. S rozvojem měkkých ionizačních technik v 80. letech 20. století došlo ke spojení DMS technologie s ESI (zásluhou kolektivu soustředícího se kolem A. N. Verenchikova) a o dva roky později s APCI [4]. Technologie DMS se dostala do severní Ameriky prostřednictvím G. A. Eicemana z Univerzity v Novém Mexiku. G. A. Eiceman společně s Charles Stark Draper laboratoří v Cambridge v Massachusetts vyvinuli DMS čip, který se stal komerčně dostupný jako Sionex (Bedford, Massachusetts). V roce 2007 AB SCIEX ve spolupráci s firmou Sionex uvedli na trh komerční DMS-MS přístroj s obchodním názvem SelexION. DMS technologii lze nalézt v ručním přenosném sensoru Juno od firmy Chemring (Derby, Velká Británie), který se používá na detekci a identifikaci bojových chemických látek. S rozvojem nanotechnologie a výzkumu na Univerzitě v Cambridge je vývoj vysokonapěťové IMS technologie ve spojení s hmotnostní spektrometrií spjat s firmou Owlstone ve Velké Británii, která v této oblasti výzkumu úzce spolupracuje s Loughborough Univerzitou z Velké Británie.

S rostoucí celosvětovou problematikou obchodu a pašováním drog roste potřeba detekce těchto látek. Kromě tzv. „klasických“ kontrolovaných narkotik jako jsou například kokain, heroin a metamfetamin, jsou v poslední době často zkoumány nové syntetické drogy

označované jako „Legal Highs“. Tímto označením jsou obecně nazývány substance, které mají prokazatelný psychomimetický účinek, avšak nejsou řazeny mezi kontrolované substance ve všech členských zemích Evropské unie. Nové syntetické drogy převážně syntetické kanabinoidy a katinony jsou centrem zájmu nejen pro forenzní chemiky, ale i pro analytické chemiky. Analýza exploziv je dalším odvětvím, které se potýká s nutností včasné detekce. Z nedávné historie teroristických útoků v Madridu v roce 2004, 2005 v Londýně, 2015 v Paříži, 2016 v Bruselu, Nice a Mnichově, prosincový teroristický útok na vánočních trzích v Berlíně téhož roku nebo teroristický útok v dubnu 2017 v Petrohradě, je analýza těchto látek na letištích, sportovních stadionech, halách případně na dalších místech výzvou nejen pro analytické chemiky. Proto roste zájem o přenosné přístroje, které jsou schopny tyto látky analyzovat co nejrychleji.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Iontová mobilitní spektrometrie

Iontová mobilitní spektrometrie (IMS) umožňuje separaci iontů v plynné fázi na základě rozdílné pohyblivosti v prostředí inertního plynu. Separace iontů probíhá v elektrickém poli dle rovnice 1 [5].

$$K = \frac{v}{E} \quad (1)$$

kde K – iontová mobilita [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], v – driftová rychlost, E – intenzita elektrického pole [$\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$].

Iontová mobilita je přímo úměrná kvadrátu délky driftové trubice a nepřímo úměrná driftovému času dle rovnice 2.

$$K = \frac{\frac{L}{t_D}}{\frac{V}{L}} = \frac{L^2}{V \cdot t_D} \quad (2)$$

kde L – délka driftové trubice, V – elektrický potenciál, t_D – driftový čas

Iontová mobilita závisí na teplotě (T) a tlaku (p), proto se používá termín redukovaná iontová mobilita K_0 , která již na těchto parametrech nezávisí (rovnice 3) [5, 6].

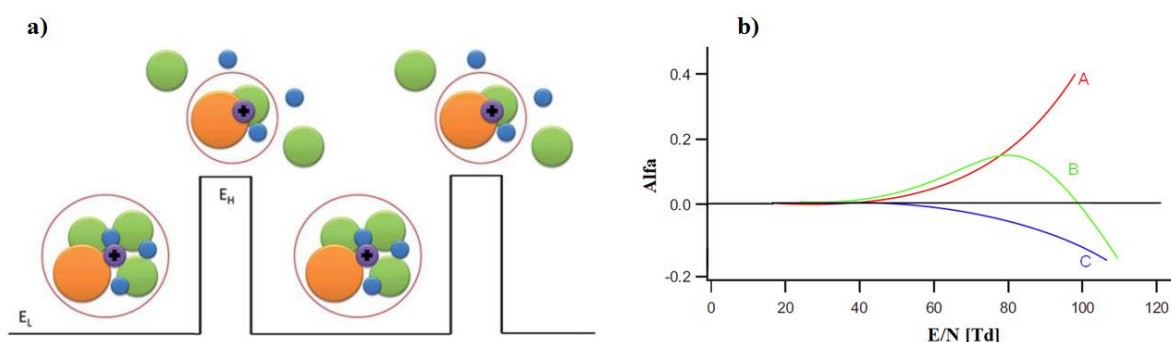
$$K_0 = K \cdot \frac{273,15}{T} \cdot \frac{p}{760} \quad (3)$$

V určitém ohledu je IMS obdobou elektromigračních technik, neboť se ionty během průchodu letovou trubicí seřazují podle svých mobilit. IMS lze označit jako analogii elektroforézy v plynné fázi. Separace v IMS závisí na velikosti, tvaru, hmotnosti, náboji a na parametrech přístroje. Mezi tyto parametry se řadí např. vlastnosti použitého inertního plynu a typ modifikátoru. V literatuře pojednávající o IMS se často setkáme s jednotkou Townsend. Townsend (T_d) je jednotkou redukované intenzity elektrického pole, což je intenzita elektrického pole dělená počtem částic v daném objemu. Za standardních podmínek tlaku (1 atm) a teploty (0°C) odpovídá 1 T_d hodnotě $268,7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ [7]. Rozlišení u IMS je definováno jako driftový čas t_d dělený šířkou píku Δt (rovnice 4) [8, 9].

$$R = \frac{t_d}{\Delta t} = \sqrt{\frac{LEQ}{16KT \ln 2}} \quad (4)$$

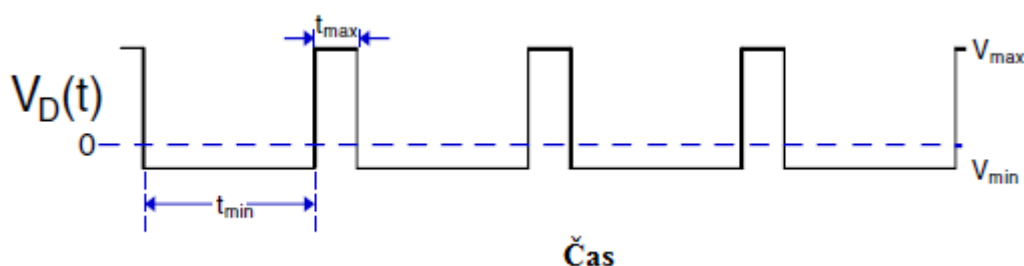
kde t_d – driftový čas, Δt – šířka píku, L – délka driftové trubice, E – intenzita elektrického pole, Q – náboj iontu, K – mobilita iontu, T – teplota tlumícího plynu.

Pracujeme-li s vysokou hodnotou elektrického pole, je iontová mobilita funkcí síly elektrického pole (Obrázek 1). Ionty ve FAIMS/DMS analýze mohou mít rozličné chování v závislosti na síle elektrického pole. Existují tři základní typy zakřivení – A, B a C (Obrázek 1b) [10, 11]. Chování typu A je vysvětlováno jako opakované klastrování a deklastrování iontů s částicemi transportního plynu. Typ C je spojen s tzv. „hard sphere“ interakcemi s minimální pravděpodobností tvorby klastrů. Typ B je kombinací typu A a C, kde při vysoké hodnotě elektrického pole dominují „hard sphere“ interakce a při nízké hodnotě elektrického pole dominuje klastrování nebo polarizace [2]. S posunem technologie a možností dosáhnout větší hodnoty elektrického pole se zjistilo, že řada látek, která dříve vykazovala chování typu A, se při vyšší hodnotě elektrického pole chová jako typ C. Například dinitrotoluen (DNT) se při hodnotě elektrického pole do 100 Td chová jako typ A. S rozvojem technologie a dosažení vyššího elektrického pole (130 Td), se charakter chování iontů změnil na typ C [12]. Vysoká hodnota elektrického pole vyvolává ohřev iontů díky energetickým kolizím s molekulami inertního plynu, což vede k izomerizaci nebo disociaci [13].



Obrázek 1 Mechanismus klastrování a deklastrování iontů. Při nízké hodnotě elektrického pole ($E_L < 1 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$) dochází ke klastrování. Při vysoké hodnotě elektrického pole ($E_H \sim 30 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$) dochází k deklastrování (a). Tři základní typy zakřivení alfa křivek A, B a C (b).

Na elektrody je vkládáno střídavě silné a slabé napětí. Pro časový průběh napětí platí: $V_{\max} \neq -V_{\min}$ a zároveň $V_{\max} \cdot t_{\max} \neq -V_{\min} \cdot t_{\min}$ (Obrázek 2).



Obrázek 2 Časový průběh napětí.

Průběh napětí může být obdélníkový (rectangular) – ideální případ, bisinusoidální (dvě harmonické vlny) nebo sinusoidální (half sinusoidal) (Obrázek 3) [6, 12].



Obrázek 3 Tvary průběhu asymetrických vln: a) obdélníkový (rectangular), b) bisinusoidální (dvě harmonické vlny) a c) sinusoidální (half sinusoidal) [14].

S rostoucí silou elektrického pole se iontová mobilita stává závislá na poměru elektrického pole a hustotě driftového plynu (E/N). Iontová mobilita je nepřímo úměrná jednotkové hustotě driftového plynu N (rovnice 5). α parametr popisuje závislost iontové mobility (K) na elektrickém poli.

$$K = K_0 \left\{ 1 + \alpha_2 \left(\frac{E}{N} \right)^2 + \alpha_4 \left(\frac{E}{N} \right)^4 + \dots \right\} = K_0 \cdot (1 + \alpha) \quad (5)$$

K_0 je redukovaná iontová mobilita, α_2 a α_4 jsou specifické alfa koeficienty iontu při vysoké hodnotě elektrického pole.

Změnu mobility iontu při určité hodnotě E/N popisuje α funkce (rovnice 6). Alfa funkce je charakteristickou vlastností iontů stejně jako hodnota m/z v hmotnostní spektrometrii. Alfa není číslo, ale funkce, která se uvádí v širokém rozsahu elektrického pole.

$$\alpha \left(\frac{E}{N} \right) = \left\{ \alpha_2 \left(\frac{E}{N} \right)^2 + \alpha_4 \left(\frac{E}{N} \right)^4 + \dots \right\} \quad (6)$$

Pro výpočet těchto koeficientů je důležité znát charakter použité asymetrické vlny. Pro bisinusoidální vlnu lze α_2 a α_4 koeficienty vypočítat na základě rovnice 7.

$$-CV = \left(CV^3 + \frac{5}{6} CV \cdot RF^2 + \frac{1}{9} RF^3 \right) \alpha_2 + \left(CV^5 + \frac{25}{9} CV^3 \cdot RF^2 + \frac{10}{9} CV^2 RF^3 + \frac{55}{72} CV \cdot RF^4 + \frac{55}{486} RF^5 \right) \alpha_4 \quad (7)$$

Rovnici 7 lze rozepsat jako soustavu rovnic, kde jedinými neznámými parametry jsou α_2 a α_4 (rovnice 8) [15].

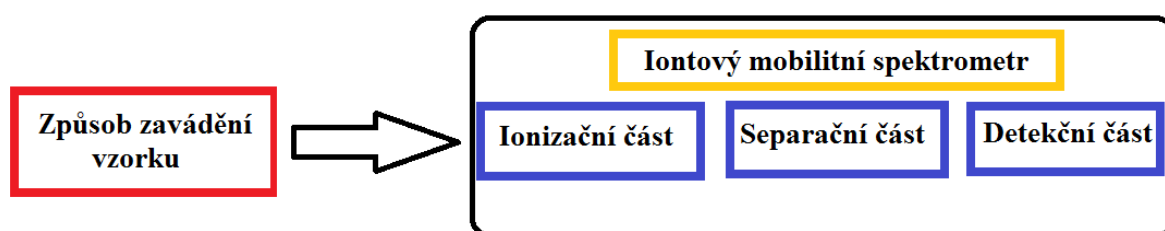
$$\begin{aligned} -c_1 &= a_1 \cdot \alpha_2 + b_1 \cdot \alpha_4 \\ -c_2 &= a_2 \cdot \alpha_2 + b_2 \cdot \alpha_4 \\ &\dots \\ -c_n &= a_n \cdot \alpha_2 + b_n \cdot \alpha_4 \end{aligned} \quad (8)$$

kde $a = CV^3 + \frac{5}{6} CV \cdot RF^2 + \frac{1}{9} RF^3$, $b = CV^5 + \frac{25}{9} CV^3 \cdot RF^2 + \frac{10}{9} CV^2 \cdot RF^3 + \frac{55}{72} CV \cdot RF^4 + \frac{55}{486} RF^5$, $c = CV$.

2.2 Experimentální uspořádání využívající iontovou mobilitu

IMS může pracovat ve spojení s hmotnostní spektrometrií či nikoliv. V kombinaci s hmotnostní spektrometrií existují dvě možnosti experimentálního uspořádání. Jednou s variant je, že IMS je umístěna mezi iontovým zdrojem a hmotnostním analyzátozem. Druhou variantou je umístění IMS mezi dva hmotnostní analyzátory (např. mezi kvadrupólem a analyzátozem doby letu). V následující části kapitoly je popsána IMS bez hmotnostní spektrometrie.

Mezi základní části IMS přístrojů patří ionizační část, separační část a detekční část (Obrázek 4).



Obrázek 4 Schéma iontového mobilitního spektrometru.

Další důležitou částí přístroje je způsob zavádění vzorku do přístroje a počítač pro ukládání a zpracování naměřených dat nejedná-li se o plně přenosná zařízení.

V ionizační části dochází k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (ionty). Výběr ionizační techniky závisí na povaze studované látky. Neexistuje tudíž obecná ionizační technika, která by byla aplikovatelná na všechny typy vzorků. Pro látky s velkou molekulovou hmotností se nejčastěji používá ionizace elektrosprejem (ESI), ionizace laserem za účasti matrice (MALDI) a laser sprejová ionizace (LSI). V porovnání s hmotnostní spektrometrií, kde je zapotřebí vakuový systém, IMS pracuje za atmosférického tlaku.

Pro plynné látky s menší molekulovou hmotností je nejčastějším zdrojem záření ^{63}Ni , ^{241}Am a ^3H , nicméně zájem o tento typ ionizace upadá vzhledem k radioaktivitě ^{63}Ni , ^{241}Am a ^3H . Jako náhrada radioaktivních zdrojů lze použít sekundární elektrosprej (SESI) [16, 17], fotoionizaci [18, 19] nebo ionizaci koronovým výbojem [20, 21]. Mechanismy těchto alternativ za ionizaci s využitím radioaktivního zdroje záření, byly porovnány v práci Crawford a kol. [22]. Ionizační techniky využívající ^{63}Ni , ^{241}Am případně ^3H mají řadu výhod (teplotní stabilita, známý mechanismus vzniku iontů atd.). Maximální energie elektronů emitovaných z ^{63}Ni je 67 keV s průměrnou energií pohybující se okolo 17 keV a intenzitou záření 370 MBq. Alfa částice emitované z ^{241}Am mají v porovnání s ^{63}Ni podstatně vyšší energii a to 5,4 MeV s intenzitou záření 127 GBq, v praxi se používá intenzita záření 2,6 MBq [23]. ^3H poskytuje beta částice s intenzitou záření 0,4 MBq až 0,5 GBq [24].

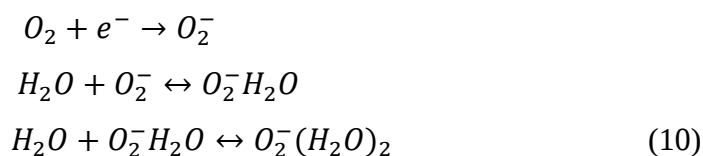
Nejčastěji používaným zdrojem je ^{63}Ni , který se rovněž využívá v detektoru elektronového zachytu v plynové chromatografii [25]. Tento zdroj produkuje β částice, které ionizují inertní plyn (dusík) dle rovnice 9:



kde β – záření produkované z ^{63}Ni zdroje, β' – β záření po reakci s dusíkem, N_2^+ – ionty produkované reakcí dusíku s β zářením.

N_2^+ jsou ionty s krátkou dobou života. Reagují s NH_3 , NO a H_2O za vzniku NH_4^+ , NO^+ a H_3O^+ . Hydratované formy těchto iontů jsou velmi stabilní. Jedná se o $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ a $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [26, 27]. Protonová afinita $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, kde $n = 1$ je 827 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pro $n = 2$ je 911 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pro $n = 3$ je hodnota protonové afinity 984 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [28].

Je-li přítomen kyslík v driftovém plynu, vznikají záporné reakční ionty. ^{63}Ni produkuje vysokoenergetický elektron, který reaguje s kyslíkem za vzniku O_2^- . Mechanismus vzniku záporných iontů u ^{63}Ni je uveden v rovnici 10.



Hlavním záporným iontem je zde ion O_2^- . Dalšími zápornými ionty vznikajícími při reakci se vzdušnou vlhkostí jsou $O_2^- (H_2O)_n$ kde $n = 1-3$. Dalším možným záporným iontem je $O_2^- (H_2O)_n (CO_2)_m$ vznikajícím při reakci s CO_2 , kde $m = 1-2$ [27].

Po ionizaci následuje separace iontů, kde lze využít nízká hodnota elektrického pole (nízkonapěťová IMS) nebo vysoká i nízká hodnota elektrického pole (vysokonapěťová IMS). Obě tyto varianty experimentálního přístupu jsou rozebrány v následující kapitole. Za separační částí IMS je umístěn detektor. Fotonásobič lze využít k detekci, kde ionty dopadají na konverzní dynodu a dochází k uvolnění elektronu. Dopadem na fosforovou desku se uvolní fotony, které se zesílí ve fotonásobiči. K detekci lze využít tzv. Faradayova klec, kde dopadající ionty narážejí na povrch dynody, která emituje elektrony a indikuje se proud, který je následně zesílen a zaznamenáván.

2.2.1. Iontová mobilitní spektrometrie v driftové trubici

Iontová mobilitní spektrometrie v driftové trubici (DTIMS) je nejjednodušší konfigurací v IMS, mnohdy nazývaná jako konvenční IMS [6]. Tato technika patří mezi nízkonapěťové IMS techniky. DTIMS umožňuje pracovat jak za atmosférického tlaku, tak za sníženého tlaku. Pomocí DTIMS lze počítat srážkové průřezy bez nutnosti kalibrace [29]. Pohyblivost iontů v elektrickém poli popisuje Mason-Schampova rovnice, která má za standardních podmínek teplotu a tlaku tvar (rovnice 11) [30]:

$$\Omega = \frac{3ze}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \cdot \frac{1}{K_0} \tag{11}$$

kde Ω – srážkový průřez pro interakci iontu s molekulami plynu, N – počet částic v daném objemu, k_B – Boltzmanova konstanta, z – náboj iontu, K_0 – mobilita za standardních podmínek teploty a tlaku. Dalšími faktory ovlivňujícími iontovou mobilitu jsou typ použitého driftového plynu a jeho vlhkost.

Iontová pohyblivost je za daných okolností funkcí času průletu. Pak lze rovnici zjednodušit na tvar (rovnice 12):

$$\Omega = f(t_d) \tag{12}$$

kde t_d je čas průletu driftovou trubicí.

Výpočet redukované iontové mobility látky $(K_0)_x$ se v praxi často vyjadřuje s ohledem na použitý vnitřní standard (kalibrant) (rovnice 13).

$$(K_0)_x = \frac{K_0^{kal} \cdot t_D^{kal}}{(t_D)_x} \quad (13)$$

kde čítec odpovídá součinu redukované iontové mobility a driftového času kalibrantu, ve jmenovateli se nachází driftový čas iontu x. Jako kalibrant při záznamu kladných iontů se používá např. nikotinamid nebo 2-metylpropanamid, při záznamu záporných iontů např. kyselina benzen 1,2,4,5- tetrakarboxylová [31], případně 4-nitrobenzonitril [32].

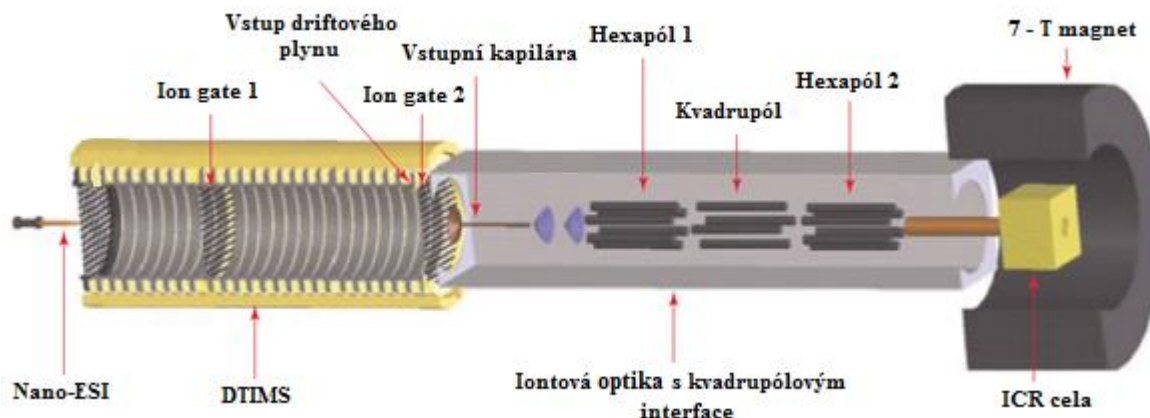
Driftová trubice v DTIMS je naplněna inertním plynem, který proudí v proti směru pohybu iontů. Na driftovou trubici je aplikováno slabé konstantní elektrické pole (2,5 – 20 V·cm⁻¹). DTIMS nepracuje kontinuálně, ale vždy je do driftové trubice vpuštěn svazek iontů pomocí tzv. „ion gate“ [33, 34] nebo s využitím tzv. trychtýře („ion funnel“) [35, 36]. Diskontinualita zařízení má za následek snížení citlivosti, přičemž pouze 0,1 – 1 % generovaných iontů vstoupí do IMS [6].

Již v roce 1961 McDaniel provedl spojení DTIMS s magnetickým sektorovým analyzátozem což je považováno za první spojení DTIMS-MS [37]. V roce 1982 Hill a kol. spojili DTIMS s plynovým chromatografem [38]. V současné době je komerčně dostupným přístrojem využívající DTIMS technologii Agilent 6560 s hybridním Q-TOF hmotnostním analyzátozem [39] a DE-tector od Bruker [40]. Mezi tzv. přenosné desktop přístroje využívající DTIMS technologii patří Ionscan 500 DT a Ionscan 600 od firmy Smiths Detection [41]. RAID-M 100, μ RAID, Road Runner od firmy Bruker [42-44] a LCD 3.3 od firmy Smiths Detection [45] jsou ruční přenosné přístroje využívající DTIMS technologii.

Pro složité matrice lze využít DTIMS ve spojení s kapalinovým chromatografem [46-49], se superkritickým fluidním chromatografem [50], případně s plynovým chromatografem (GC) [51]. Spojení GC-DTIMS bylo detailně rozebráno v review Kanu a kol. [27]. U DTIMS lze využít ionizaci elektrosprejem (ESI) [33, 34, 36], sekundárním elektrosprejem (SESI) [33], koronovou ionizaci [21, 33, 52-54], DESI [55] i tradiční ionizaci využívající ⁶³Ni [33].

DTIMS lze použít v kombinaci s TOF hmotnostním analyzátozem [34, 56], kvadrupólem [57] i hybridním Q-TOF hmotnostním analyzátozem [36]. Z důvodu přesnosti stanovení hmotnosti a zvýšení rozlišovací schopnosti lze zkonstruovat DTIMS v kombinaci s orbitrapem [58] nebo s iontovou cyklotronovou rezonancí s Fourierovou transformací (FTICR) (Obrázek 5) [6]. Ionty generované v nano elektrospreji (nano ESI) putují do DTIMS, kde se pomocí tzv. „ion gate“, systému optických zařízení a několika interface (hexapóly,

kvadrupól) dostanou do iontové cyklotronové rezonanční (ICR) cely s hodnotou magnetického pole 7 Tesla.



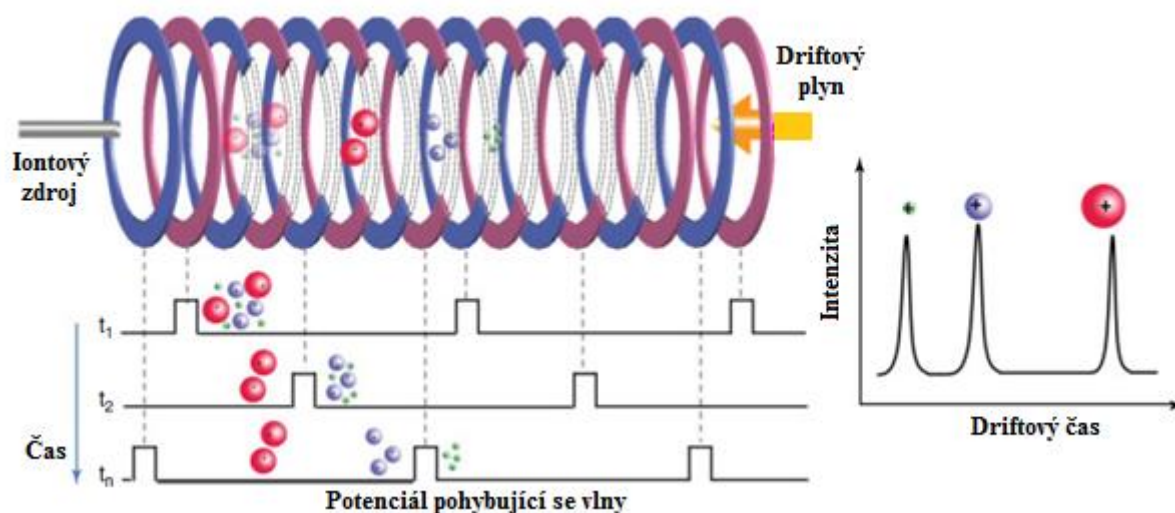
Obrázek 5 Schéma nano ESI-DTIMS-FTICR-MS zařízení [6]. Ionty z nano ESI putují do DTIMS, kde se pomocí ion gate, systému optických zařízení a několika interface (hexapól, kvadrupól) dostanou do ICR cely s hodnotou magnetického pole 7 Tesla.

2.2.2. Iontová mobilitní spektrometrie s pohybující se vlnou

Iontová mobilitní spektrometrie s pohybující se vlnou (TWIMS) je další nízkonapěťovou IMS technikou, která byla poprvé publikována v roce 2004 v práci Giles a kol. [59], jako komerčně dostupná platforma byla uvedena v roce 2006 [60].

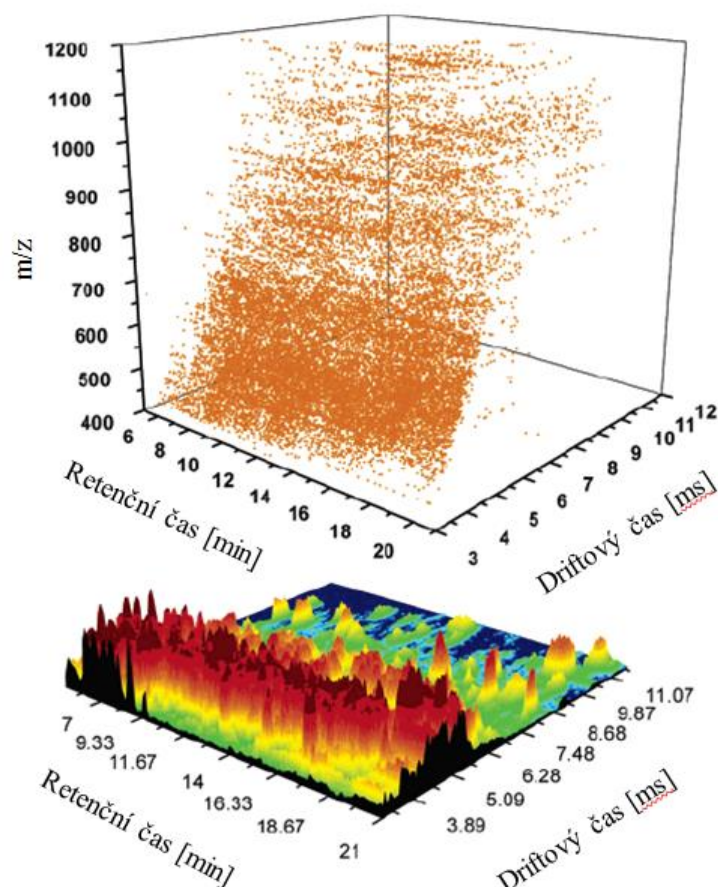
TWIMS je založena na separaci iontů pomocí série napěťových pulzů vytvářených sérií elektrod (Obrázek 6). Ionty jsou usměrňovány slabým elektrickým polem, kde probíhá separace na základě rozdílné iontové mobility s protisměrným pohybem inertního plynu [6]. Interakce s inertním plynem jsou nízkoeenergetické elastické kolize vedoucí ve vzniku tzv. kulečnickových koulí (billiard balls) [61]. TWIMS separace probíhá v elektrodynamickém poli, na rozdíl od DTIMS, kde se využívá elektrostatické pole. Elektrodynamické pole vzniká přenosem napěťových pulzů skrze sérii prstencových elektrod vytvářející pohybující se vlnu. Ionty v TWIMS tzv. „surfuji“ na vlnách. Ionty s větší pohyblivostí (iontovou mobilitou) putují driftovou trubicí rychleji, než velké ionty s nízkou pohyblivostí. V záznamu se nám nejprve objeví malé ionty s největší pohyblivostí, protože se nejdříve dostanou na detektor. Výhodou těchto přístrojů je možnost výpočtu srážkových průřezů (CCS). K výpočtu CCS je zde zapotřebí kalibrace se standardy [29].

TWIMS lze použít v kombinaci s ESI [62, 63] či MALDI [64].



Obrázek 6 Princip TWIMS separace [6]. Ionty s větší pohyblivostí (iontovou mobilitou) putují driftovou trubicí rychleji, než velké ionty s nízkou pohyblivostí. V záznamu se nám nejprve objeví malé ionty s největší pohyblivostí, protože se nejdříve dostanou na detektor.

TWIMS přístroje často využívají hmotnostního analyzátoru doby letu (TOF) [65]. TWIMS lze použít v kombinaci s hybridním hmotnostním analyzátozem Q-TOF [60, 63, 66, 67], kde je TWIMS umístěna mezi kvadrupól a analyzátor doby letu. Toto spojení bylo využito pro analýzu aminokyselin [62] a peptidů [68]. TWIMS s TOF hmotnostním analyzátozem se vyznačuje rychlým sběrem dat a dobrou citlivostí. Nevýhodou těchto přístrojů je poměrně nízká rozlišovací schopnost. Při kombinaci s kapalinovou chromatografií lze získat 3D graf [65]. 3D grafy mají na osách informace z LC (retenční čas), z TWIMS (driftový čas) a z MS (poměr hmotnosti a náboje – m/z) (Obrázek 7).



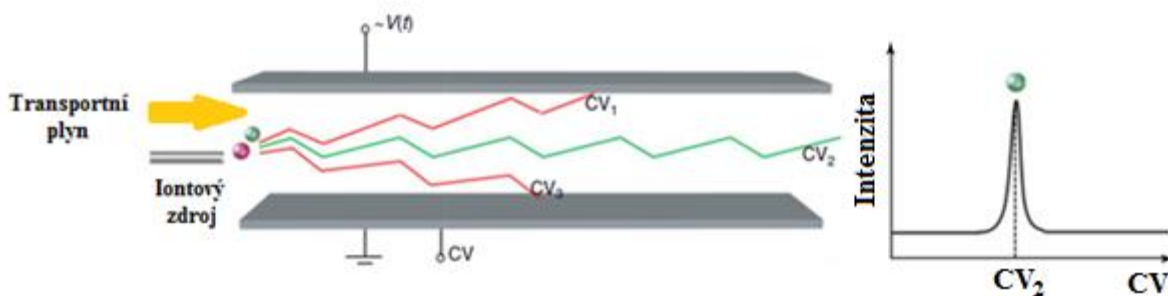
Obrázek 7 3D graf LC-IMS-MS analýzy peptidů [65]. 3D grafy obsahují informace z LC (retenční čas), z TWIMS (driftový čas) a z MS (poměr hmotnosti a náboje – m/z).

2.2.3. Diferenční mobilitní spektrometrie a iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapětovou asymetrickou vlnou

Diferenční mobilitní spektrometrie (DMS) a iontová mobilitní spektrometrie s vysokonapětovou asymetrickou vlnou (FAIMS) se řadí mezi vysokonapětové techniky v IMS. Tyto dvě techniky měření jsou si velmi podobné. Hlavní rozdíl mezi těmito technikami je v uspořádání elektrod. FAIMS pracuje s cylindricky (koaxiálně) uspořádanými elektrodami, zatímco u DMS je uspořádání elektrod planární [69, 70]. Oba tyto analytické přístroje obsahují ionizační, separační a detekční část. Ionizační část je oblastí, ve které dochází k ionizaci analytu, za ní následuje separační oblast, která je tvořena elektrodami, na které je vkládáno silné (>10 kV/cm) a slabé elektrické pole (<1 kV/cm).

Pracuje-li se při vysokých hodnotách vkládaného napětí, tak se ionty pohybují prostředím mezi elektrodami ve směru toku inertního plynu v závislosti na vloženém

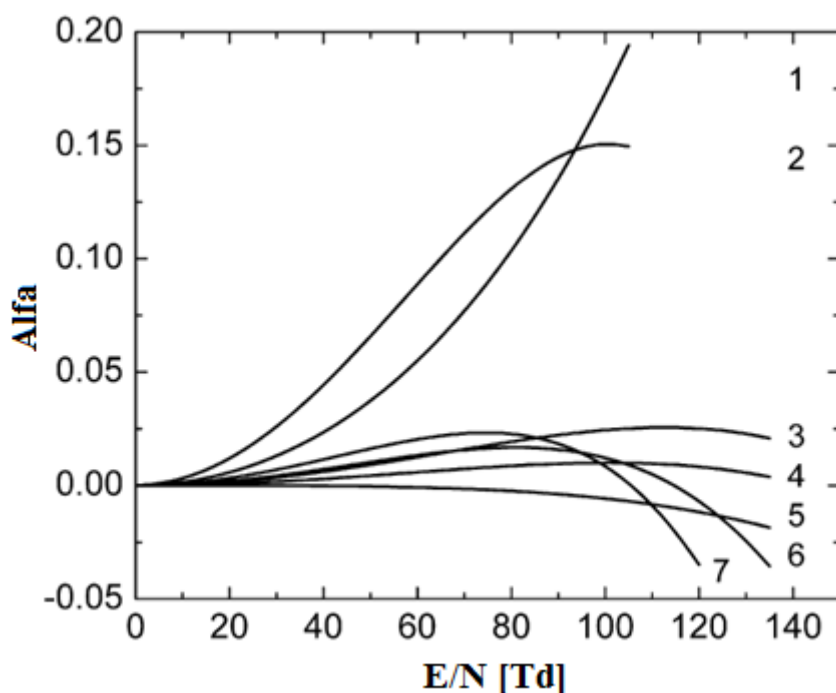
kompenzačním napětí (CV). Pouze ionty s určitou hodnotou kompenzačního napětí se dostanou na detektor. Zbylé ionty jsou zachyceny na elektrodách (Obrázek 8) [6].



Obrázek 8 Princip FAIMS/DMS separace [6]. Mezi dvě elektrody je vkládáno střídavě silné a slabé napětí. Ionty putují prostředím mezi elektrodami ve směru toku transportního plynu v závislosti na vloženém kompenzačním napětí (compensation voltage CV). Pouze ionty s určitou hodnotou CV se dostanou na detektor (CV₂). Ionty s jinou hodnotou kompenzačního napětí (CV₁ a CV₃) jsou zachyceny na elektrodách.

Hodnota kompenzačního napětí v DMS a FAIMS závisí na několika parametrech [71]. Jedná se o závislost na polaritě disperzního napětí, na celkovém průtoku plynů, složení nosného plynu, teplotě elektrody, hodnotě externího napětí poměru teplot elektrod, průtoku a složení mobilní fáze. Chemické složení inertního plynu, síla vloženého napětí a teplota má vliv na klastrování či deklastrování. Při vysokém napětí roste iontová mobilita a dochází k deklastrování. Při nízkém napětí klesá iontová mobilita a dochází ke klastrování (Obrázek 8a) [9]. Dalším významným parametrem je hodnota tlaku při DMS [72] a FAIMS [73].

Ve FAIMS a DMS se ionty separují na základě rozdílné mobility v závislosti na síle elektrického pole. Charakteristickým znakem iontů ve vysokonapěťových technikách je koeficient α . Při slabém elektrickém poli dochází ke klastrování (vznik hydrátů). Při vysoké hodnotě elektrického pole dochází k rozbíjení klastrů a vzniku nehydratovaných protonovaných molekul. Pomocí α funkce lze separovat a identifikovat vzniklé ionty. Alfa křivky sedmi látek jsou zobrazeny na Obrázku 9 [7].



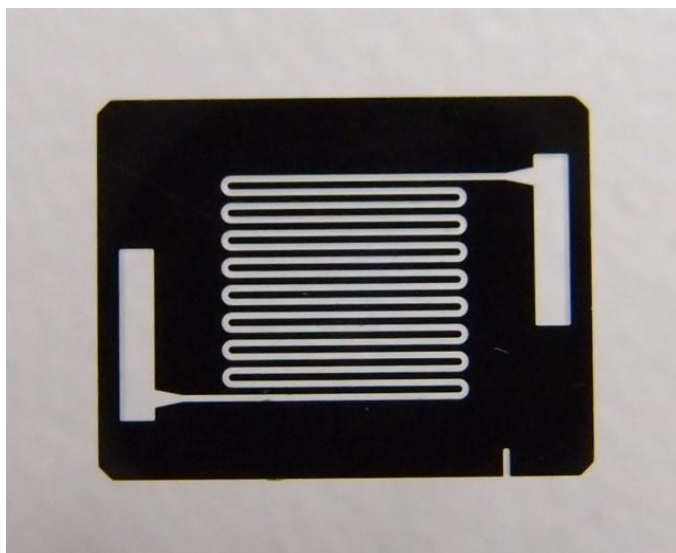
Obrázek 9 Závislost α koeficientu na redukované intenzitě elektrického pole pro sedm různých látek [7].

Parametr α charakterizuje vliv elektrického pole na iontovou mobilitu. Při vysokých hodnotách elektrického pole je hodnota K závislá na α dle rovnice 14.

$$\alpha(E) = \frac{K(E)}{K(0)} - 1 \quad (14)$$

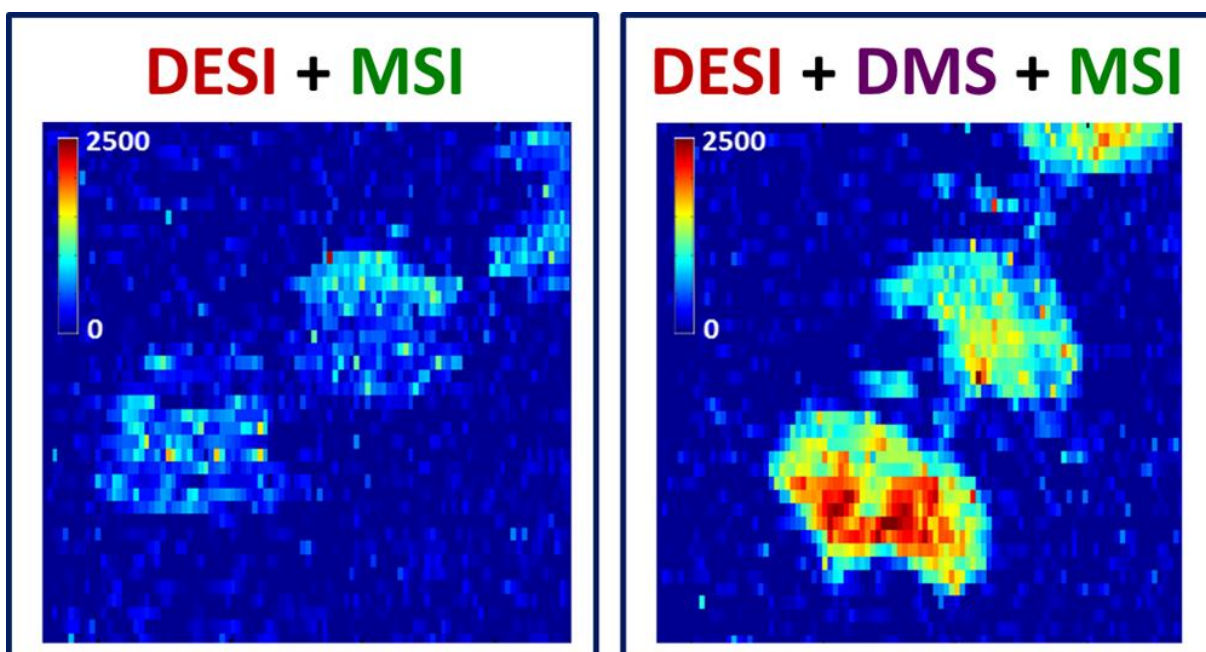
kde $K(E)$ je iontová mobilita pro nízké elektrické pole, E je elektrické pole.

FAIMS nevyžaduje vysoké vakuum ani velkou driftovou trubici, což vedlo k miniaturizaci FAIMS do formy čipu. Miniaturizovaný FAIMS čip dovede 100 až 10 000 krát urychlit analýzu. Celý takto vyrobený čip zaujímá plochu 4 mm^2 , je složen z 16 elektrod, mezi nimiž je konstantní vzdálenost 0,1 mm (Obrázek 10) [74]. FAIMS čip od (Owlstone) v přístroji Lonestar byl použit k analýze dechu [75]. DMS přenosný přístroj JUNO od firmy Chemring se používá pro analýzu bojových chemických látek [76]. SelexION od firmy Sciex je komerčně dostupný přístroj obsahující DMS čip pracující ve spojení s MS [77]. FAIMS v kombinaci s LC-MS je komerčně dostupná od Thermo Fisher Scientific [78].



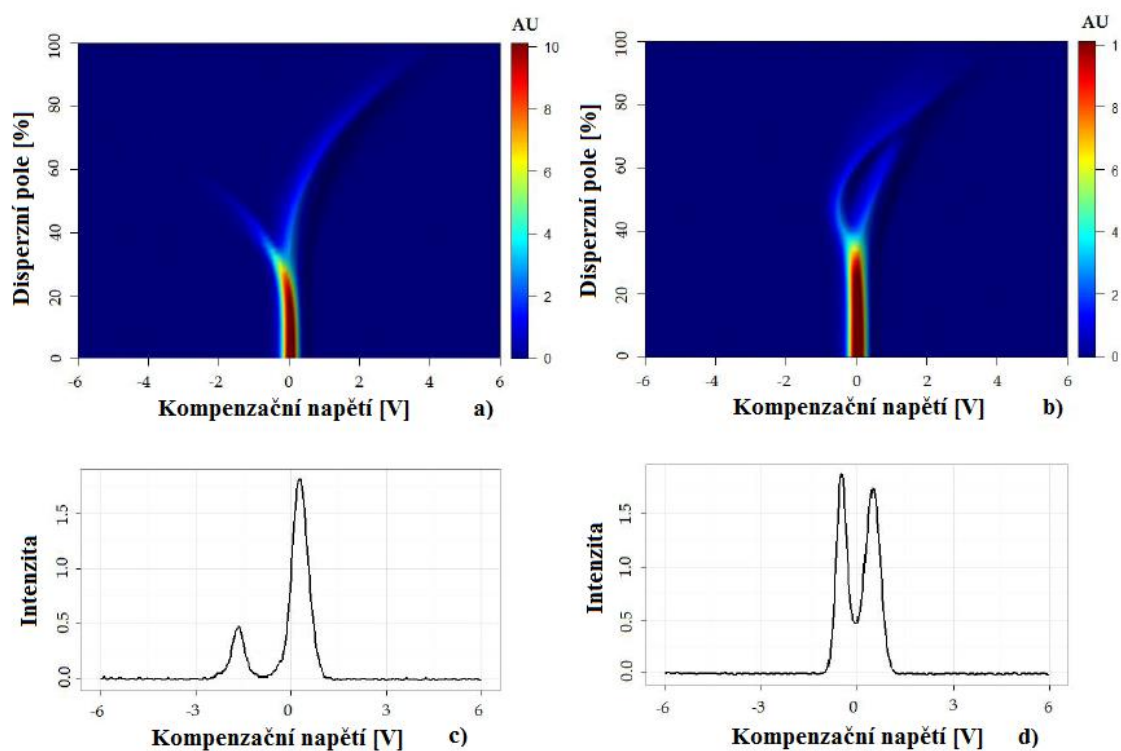
Obrázek 10 Čip FAIMS [79].

Nejčastěji používaná ionizační technika pro DMS/FAIMS je ionizace s využitím ^{63}Ni [70, 80]. Lze použít i fotoionizaci za atmosférického tlaku (APPI) [19], ESI pro vysokomolekulární látky [81] nebo DESI [82]. DESI-DMS mapování [82], DESI-FAIMS mapování [83] se používá pro tzv. imaging (MSI) biologického materiálu, kde DMS případně FAIMS poskytuje další informaci pro mapování zkoumaného materiálu (Obrázek 11).



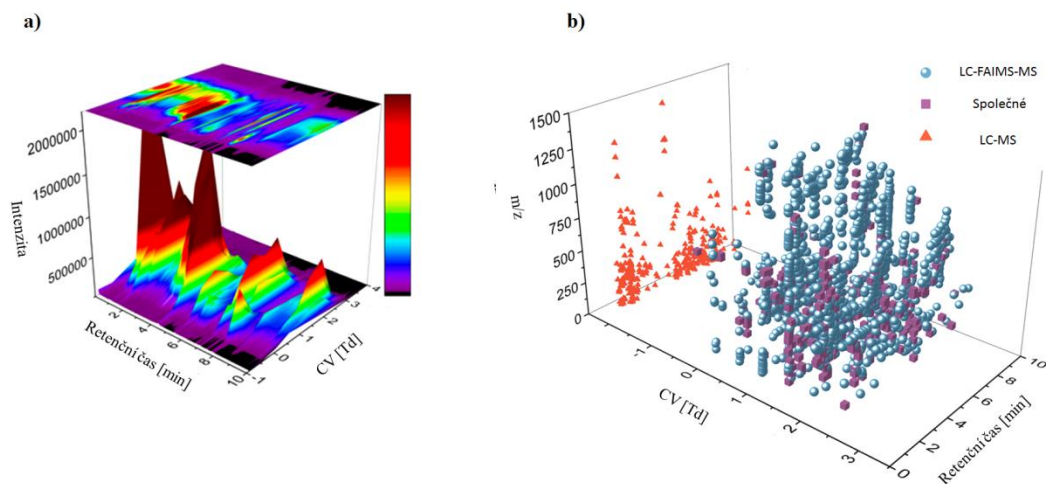
Obrázek 11 Porovnání DESI zobrazování a DESI-DMS zobrazování (MSI) biologického materiálu [82].

DMS/FAIMS lze použít v kombinaci s plynovou chromatografií – GC-DMS [84-86] kapalinovou chromatografií – LC-DMS [81, 87, 88] i s chromatografií s hydrofilní interakcí – HILIC-DMS [89]. DMS může být použita jako separační technika pro hmotnostní spektrometrii – DMS-MS. DMS/FAIMS lze spojit s trojitým kvadrupólem [90, 91], analyzátozem doby letu [92], s hybridním hmotnostním analyzátozem typu iontová past a orbitrap [93] i s iontovou cyklotronovou rezonancí s Fourierovou transformací (FT-ICR) [94]. DMS/FAIMS s FT-ICR je výjimečná svým dosahovaným rozlišením a přesností stanovení hmoty. Ionty z FAIMS vykonávají v silném magnetickém poli kruhový pohyb s cyklotronovou frekvencí. Na desky vysílače je aplikováno radiofrekvenční napětí, vytvářející střídavé elektrické pole, jehož energie může být absorbována cirkulujícími ionty. Výsledkem je zvětšení poloměru jejich rotace a přiblížení k deskám vysílače. Ionty indukují v deskách přijímače odpovídající proud. Pro každý ion odpovídající frekvence nese informaci o poměru m/z a amplituda je mírou počtu iontů v cele. Fourierova transformace slouží k převodu z časové domény do domény frekvenční. Měřící cela je umístěna v silném magnetickém poli (7 Tesla) generovaném elektromagnety udržovanými v supravodivém stavu pomocí kapalného helia [94]. V DMS a FAIMS aplikacích se často setkáváme s využitím modifikátoru [8, 95, 96]. Poprvé byl jako modifikátor použit 2-chlorbutan, který zlepšil separaci proteinů. Modifikátory slouží ke zlepšení rozlišení izomerů. Jako modifikátory se nejčastěji používají alkoholy, aceton, acetonitril nebo chlorované látky [97, 98]. Lze využít i ortogonalitu DMS/FAIMS ve spojení s nízkonapěťovou iontově mobilitní spektrometrií [99]. DMS/FAIMS v kombinaci s kapilární elektroforézou lze využít k analýze složité směsi lipopolysacharidů [100]. Pomocí FAIMS lze rozlišit diastereoizomery efedrinu [101]. DMS v kombinaci s MS lze použít pro rozlišení regioisomerů triacylglycerolů, kde tato technika slouží jako doplňková technika k argentační HPLC [102]. Výhodou DMS-MS analýzy spočívá v době trvání analýzy (minutová DMS-MS analýza v porovnání s hodinovou argentační HPLC analýzou). FAIMS lze využít ke zkoumání nemocí brambor [103] (Obrázek 12). Měkká hniloba je často se vyskytující nemoc u brambor. Detekce měkké hniloby u brambor se obvykle provádí pomocí GC-MS [104]. Pro včasnou detekci měkké hniloby lze použít i FAIMS, která je v porovnání s GC-MS citlivější, rychlejší a cenově dostupnější.



Obrázek 12 Záznam FAIMS analýzy zdravé brambory (a, c) a brambory s měkkou hnilobou (b, d). Záznamy jsou naměřeny v kladném módu s hodnotou kompenzačního napětí v rozsahu -6 až 6 V s 512 kroky. Hodnota pro disperzní pole byla od 0 do 100 % s 51 kroky. Záznamy (c) a (d) jsou uvedeny pro 45% hodnoty disperzního pole.

FAIMS v kombinaci s LC-MS bylo použito pro analýzu moči [105] a porovnáno s LC-MS technikou. Ionty nalezené prostřednictvím obou výše jmenovaných technik včetně společně odhalených iontů jsou zobrazeny na Obrázku 13.



Obrázek 13 a) 3D graf z ESI-FAIMS-MS analýzy moči. Na osách je zobrazen retenční čas z kapalinového chromatografu, kompenzační napětí z FAIMS, třetí osa představuje intenzitu iontu, kde intenzita roste od černé po červenou barvu. b) Grafické znázornění iontů nalezených pomocí LC-MS, LC-FAIMS-MS včetně iontů nalezených oběma technikami [105].

Nízkonapěťová IMS je ovlivněna klastrováním, kde driftový čas a molekulová hmotnost spolu úzce korelují, proto se tyto techniky podobají hmotnostní spektrometrii. Naproti tomu při vysokonapěťové IMS dochází k interakci iontu analytu s transportním plynem a v jistém ohledu lze tyto techniky přirovnat ke kapalinové chromatografii [2]. V literatuře píšící o DMS se můžeme setkat s pojmem ionogram [106], což jen dokazuje podobnost vysokonapěťových IMS technik s chromatografií.

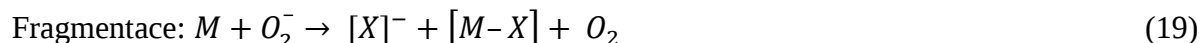
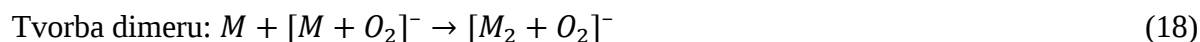
V porovnání s chromatografickými technikami má IMS velkou výhodu v době trvání analýzy. Zatímco u chromatografických technik probíhá analýza několik minut (v některých případech i několik desítek minut), v IMS trvá analýza řádově několik milisekund.

2.3. Explosiva

Existuje spousta druhů exploziv, které lze rozdělit do různých kategorií. Podle rychlosti expanze lze exploziva dělit na vysokoenergetická a nízkoenergetická. Vysokoenergetická exploziva detonují, a lze je dále dělit podle citlivosti na primární, sekundární a terciální. Primární exploziva jsou velmi citlivé, nestabilní sloučeniny, mezi které se řadí TATP a HMTD. Sekundární exploziva jsou TNT, RDX, HMX, C-4, nitroglycerin, terciální je amonit či amonledková trhavina. Nízkoenergetická exploziva hoří nebo deflagrují, detonují jen za extrémních podmínek. Do této kategorie spadá např. černý prach. Explosiva lze rozdělit na základě jejich aplikace na vojenská, komerční a improvizovaná výbušná zařízení tzv. IEDs z anglického termínu improvised explosive devices. Mezi vojenská se řadí C-4, PETN, RDX a HMX. Zástupci komerčních exploziv jsou nitroglycerin, dynamit a TNT. Mezi IEDs patří např. TATP a HMTD. Podle výbuchové přeměny se exploziva dělí na střeliviny, třaskaviny, trhaviny a pyrotechnické slože.

2.3.1. Iontová chemie exploziv

Většina exploziv (TNT, PETN, RDX) má vysokou elektronovou afinitu, proto při ionizaci vznikají převážně záporně nabitě ionty. Výjimku tvoří např. HMTD, který vytváří kladný ion s hodnotou $m/z = 145$ odpovídající $[HMTD + H - CH_2O - H_2O_2]^+$ [32]. U exploziv existuje pět nejčastějších typů tvorby iontů. Ionty vznikají deprotonací (rovnice 15), výměnou náboje (rovnice 16), tvorbou aduktů (rovnice 17), tvorbou dimerů (rovnice 18) případně fragmentací (rovnice 19) [9].



Některá exploziva jako TNT, DNT netvoří adukty a většinou ani fragmentové ionty. Vodík na metylové skupině je více kyselý než vodík vázaný na benzenovém jádru. Skupina NO_2 vázaná na benzenové jádro u TNT případně DNT je stabilnější než NO_2 např. u RDX. Proto při ionizaci TNT a DNT dochází zejména k výměně náboje a vzniku $[TNT]^-$ nebo

k deprotonaci a vzniku $[TNT-H]^-$. Tvorba iontů u DNT probíhá analogicky, tudíž vznikají $[DNT]^-$ a $[DNT-H]^-$. Vznik $[TNT-H]^-$ a $[TNT]^-$ lze ovlivnit teplotou a silou elektrického pole. Bylo zjištěno, že se vzrůstající teplotou a snižující se silou elektrického pole dochází ke konverzi $[TNT]^-$ na $[TNT-H]^-$ [107]. U RDX při ionizaci ^{63}Ni byly pozorovány ionty s $m/z = 268$, což odpovídá $[RDX + \text{NO}_2]^-$ a $m/z = 257$ a 259 odpovídající $[RDX + \text{Cl}]^-$. Při ionizaci RDX pomocí koronového výboje, ESI a SESI vzniká ion s $m/z = 284$ odpovídající $[RDX + \text{NO}_3]^-$. NO_3^- vzniká reakcí NO_2 s O_2^- nebo reakcí NO_2^- s O_2 [108]. U PETN při ionizaci ^{63}Ni byly pozorovány ionty s $m/z = 378$, což odpovídá $[PETN + \text{NO}_3]^-$ a $m/z = 351$ a 353 odpovídající $[PETN + \text{Cl}]^-$. Minoritním iontem při ionizaci ^{63}Ni je $[PETN-H]^-$. Při ionizaci koronovým výbojem s dusíkem jako driftovým plynem byl pozorován minoritní ion $[PETN + \text{NO}_2]^-$ [109]. ETN byl zkoumán pomocí ionizace DART, kde byl majoritním iontem $[ETN + \text{NO}_3]^-$ [110]. Tetryl se strukturně podobá TNT v tom, že má NO_2 skupiny navázané na benzenovém jádru. Tetryl má navíc NO_2 skupinu navázanou i na atomu dusíku. Proto při ionizaci vzniká fragmentový ion s $m/z = 241$ odpovídající $[\text{Tetryl} - \text{NO}_2]^-$. U tetrylu lze pozorovat i ionty s $m/z = 322$ a 324 odpovídající $[\text{Tetryl} + \text{Cl}]^-$ a $m/z = 349$ odpovídající $[\text{Tetryl} + \text{NO}_3]^-$ [111].

2.3.2. Analýza exploziv

Pro analýzu exploziv lze použít separační, spektrální, elektrochemické techniky nebo lze použít kolorimetrické testy. Kolorimetrické testy umožňují analyzovat řádově mikrogramy exploziv. Kolorimetrické senzory jsou založeny na Meisenheimerově nebo Griessově reakci. Exploziva jsou detekována na základě barevné změny mezi explozivem a činidlem, která je viditelná lidským okem [112]. K analýze exploziv lze použít kapilární elektroforézu [113], GC s detektorem elektronového záchytu [114]. Komerčně dostupné jsou přístroje zaměřené na analýzu exploziv využívající GC-MS technologii Griffin G400 [115] i tzv. desktop MS přístroj GriffinTM 844 od firmy FLIR (Oregon, USA) [116]. HPLC s UV detektorem [117], HPLC s elektrochemickým detektorem [118] a HPLC-MS [119, 120]. Dinitrotoluen byl analyzován pomocí FAIMS [121] i DMS [70]. DTIMS [122], GC v kombinaci s DTIMS [123] nebo DTIMS v kombinaci s MS [32, 107] lze využít k analýze exploziv. Při analýze exploziv pomocí DTIMS se nejčastěji jako driftový plyn používá vzduch, případně samotný dusík. Z DTIMS analýzy se získá informace o driftovém času měřených látek. Pro porovnání

naměřených výsledků se většinou setkáváme s redukovanou mobilitou (K_0), která není závislá na teplotě a tlaku. Hodnoty redukováných mobilit daných iontů exploziv, jsou uvedeny v Tabulce 1. U ionizace koronovým výbojem a u ionizace pomocí ^{63}Ni byl jako driftový plyn použit vzduch, u ESI a SESI ionizace byl použit dusík jako driftový plyn.

Tabulka 1 Hodnoty redukované iontové mobility daných iontů vybraných exploziv

Látka	Ion	Ionizace	$K_0 [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	Zdroj
2,4-DNT	$[\text{DNT}]^-$	^{63}Ni	1,61	[124]
	$[\text{DNT}]^-$	Koronový výboj	1,60	[52]
	$[\text{DNT-H}]^-$	^{63}Ni	1,67/1,67	[124, 125]
3,4-DNT	$[\text{DNT}]^-$	^{63}Ni	1,54	[125]
2,6-DNT	$[\text{DNT-H}]^-$	^{63}Ni	1,61	[125]
TNT	$[\text{TNT}]^-$	^{63}Ni	1,49	[124]
	$[\text{TNT}]^-$	Koronový výboj	1,50/1,55	[52, 107]
	$[\text{TNT-H}]^-$	^{63}Ni	1,54/1,54	[22, 32]
	$[\text{TNT-H}]^-$	Koronový výboj	1,54/1,54	[22, 107]
	$[\text{TNT-H}]^-$	ESI	1,59	[126]
	$[\text{TNT-H}]^-$	SESI	1,53	[22]
RDX	$[\text{RDX}+\text{NO}_3]^-$	Koronový výboj	1,38/1,38	[22, 52]
	$[\text{RDX}+\text{NO}_3]^-$	ESI	1,42	[126]
	$[\text{RDX}+\text{NO}_3]^-$	SESI	1,35	[17]
	$[\text{RDX}+\text{NO}_2]^-$	^{63}Ni	1,39/1,42	[22, 32]
	$[\text{RDX}+\text{NO}_2]^-$	ESI	1,48	[126]
	$[\text{RDX}+\text{NO}_2]^-$	SESI	1,42/1,40	[17, 22]
	$[\text{RDX}+\text{Cl}]^-$	^{63}Ni	1,47	[32]
	$[\text{RDX}+\text{Cl}]^-$	SESI	1,44	[17]
PETN	$[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$	^{63}Ni	1,18/1,16	[22, 32]
	$[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$	Koronový výboj	1,15/1,101/1,16	[22, 52, 127]
	$[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$	ESI	1,19	[126]
	$[\text{PETN}+\text{NO}_3]^-$	SESI	1,14/1,16	[17, 22]
	$[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$	^{63}Ni	1,22/1,153	[32]
	$[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$	Koronový výboj	1,169	[127]
	$[\text{PETN}+\text{Cl}]^-$	SESI	1,20	[17]
	$[\text{PETN}+\text{NO}_2]^-$	Koronový výboj	1,27	[109]
	$[\text{PETN-H}]^-$	^{63}Ni	1,27	[32]
	$[\text{PETN-H}]^-$	SESI	1,25	[17]
Tetryl	$[\text{Tetryl}+\text{Cl}]^-$	^{63}Ni	1,33	[111]
	$[\text{Tetryl}+\text{NO}_3]^-$	^{63}Ni	1,29	[111]
	$[\text{Tetryl-NO}_2]^-$	^{63}Ni	1,48	[111]
HMTD	$[\text{HMTD}+\text{H-CH}_2\text{O-H}_2\text{O}_2]^+$	^{63}Ni	1,74	[32]

Pro analýzu exploziv lze použít přístroje využívající Rentgenovo záření [128]. Přístroje využívající Rentgenovo záření našly uplatnění při kontrole cestujících a zavazadel na letištích [129]. Touto technikou lze analyzovat i kilogramy exploziv. Těmito přístroji nelze

analyzovat stopová množství exploziv, další nevýhodou je velikost těchto přístrojů. Spektrální technika pracující v oblasti elektromagnetického záření mezi 30 až 300 GHz s vlnovou délkou od 1 do 10 mm tzv. spektroskopie využívající milimetrové vlny, lze využít k analýze exploziv [130], a našla uplatnění na letištích, kde dokáže analyzovat řádově gramy exploziv [131]. Terahertzová spektroskopie využívá oblast elektromagnetického záření mezi 0,3 až 10 THz (vlnová délka od 0,03 mm do 1 mm), tzn. mezi infračervenou a mikrovlnnou oblastí. Vlny v této oblasti spektra jsou schopné vybudit kmity mřížky v pevných látkách a interagovat s nosiči náboje lokalizovaných v nanočásticích. Růst zájmu o tuto techniku nastal s rozvojem intenzivních zdrojů záření a velmi citlivých detektorů [132]. Spektroskopie milimetrových vln proniká lépe do materiálu v porovnání s terahertzovou spektroskopií. Terahertzová spektroskopie má přibližně desetkrát lepší rozlišení, protože vlnová délka v terahertzové spektroskopií je desetkrát kratší v porovnání se spektroskopií milimetrových vln [133]. Detekce exploziv pomocí terahertzové spektroskopie je shrnuto v review Leahy-Hoppa a kol. [134].

Další možností analýzy exploziv jsou techniky využívající fluorescenci [135] a chemiluminiscenci [136]. Fluorescence je vyvolána účinkem dopadajícího záření, kdežto chemiluminiscence je vyvolána po chemické reakci. Působením UV nebo VIS záření exploziva nefluoreskují. Exploziva lze měřit přímou metodou fluorescence, použijeme-li vysokoenergetické zdroje záření typu γ -zářiče případně Rentgenovo záření [135]. Exploziva lze analyzovat na základě zhášení fluorescence. Tato technika založená na zhášení fluorescence, se dá považovat za inverzní techniku ke kolorimetrickým testům. Jako fluorofory se používají organické nebo anorganické polymery, pyrol, malachitová zeleň, fenolová červeň, fluorescein či salicylaldiminový zinečnatý komplex [137]. Chemiluminiscence vzniká reakcí NO_2 skupiny s luminolem ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$). Mezi rušivé látky při této technice měření patří ozón, oxid siřičitý a oxid uhličitý. Vliv ozónu a oxidu siřičitého lze odstranit přidáním siřičitanu sodného do roztoku luminolu. Vliv oxidu uhličitého lze odstranit úpravou pH [138].

Ramanova spektroskopie a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) mají několik předností, proč se používají pro analýzu exploziv. Mezi tyto výhody patří možnost analyzovat plynné, kapalně i pevné vzorky organického i anorganického původu. Exploziva byla analyzována pomocí Ramanovy spektroskopie s excitační vlnovou délkou 785 nm a 830 nm [139]. Při této hodnotě vlnové délky se vyskytuje nežádoucí fluorescence. Fluorescence závisí na použité vlnové délce laseru. Zvýšením vlnové délky lze odstranit nežádoucí fluorescenci. Exploziva byla zkoumána při vlnové délce laseru 1064 nm [140].

Pro zvýšení selektivity Ramanovy spektrometrie lze využít nižší vlnové délky laseru – rezonanční Ramanova spektroskopie (RRS). Ramanova spektrometrie s využitím UV laseru s vlnovou délkou 229 nm byla použita pro analýzu exploziv [141]. Vlnová délka UV laseru dramaticky ovlivňuje hodnotu signálu měřených exploziv. Bylo zjištěno, že při použití UV laseru (204 -257 nm) s klesající hodnotou vlnové délky roste odezva měřených látek [142]. Identifikace exploziv byla provedena na základě 2D spektra využívající RRS [143]. Povrchově zesílená Ramanova spektrometrie (SERS) s recyklovatelným substrátem obsahujícím Ni-Au nanovrstvu byla použita k analýze exploziv [144]. Exploziva lze identifikovat na základě charakteristického záznamu v oblasti otisku palce pomocí FTIR [145]. Analýza exploziv pomocí Ramanovy spektrometrie a FTIR je shrnuta v práci López-Lópeze a kol. [146]. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) se řadí mezi atomové emisní spektroskopické techniky využívající vysoko energetický laserový pulz pro excitaci. Vzhledem ke komplementaritě této techniky s Ramanovou spektroskopií lze využít spojení LIBS-Raman spektroskopii k analýze exploziv [147]. Další spektrální technika, kterou lze použít pro analýzu exploziv, je nukleární magnetická rezonance (NMR). Vzhledem ke skutečnosti, že exploziva obsahují kromě vodíku a uhlíku i NO₂ skupinu, lze k identifikaci exploziv využít kromě ¹H a ¹³C i ¹⁵N NMR spektroskopii [148].

Velmi často používanou technikou v analýze exploziv je hmotnostní spektrometrie díky informacím o poměru hmotnosti a náboje *m/z*. Exploziva byla zkoumána pomocí hmotnostní spektrometrie s využitím ESI [149], APCI [150] i ionizačních technik pracujících mimo hmotnostní spektrometr a to DESI [151-155] a DART [110, 156]. DESI-MS byla vyvinuta v roce 2004 skupinou Cooks a kol. [153]. Během DESI-MS procesu je sprejovaný proud nabitých mikrokapek rozpouštědla nasměrován pomocí pneumaticky ovládané jehly směrem k testovanému povrchu za okolních podmínek. Sprej nárazem na povrch desorbuje analyty do plynné fáze a následně je ionizuje. Ionizované sloučeniny jsou transportovány skrze rozhraní za atmosférického tlaku do hmotnostního spektrometru, kde je rozpouštědlo odstraněno za pomoci tepla a vakua. Ionizace analytu při DART nastává po kolizi molekul s metastabilními atomy helia v excitovaném stavu, což popisuje tzv. Penningova ionizace. Kromě Penningovy ionizace dochází k dalším ion-molekulárním reakcím za vzniku obvyklých iontů se sudým počtem elektronů [156]. Výhodou posledních dvou zmíněných ionizačních technik, je skutečnost, že umožňují analyzovat pevné, kapalné i plynné vzorky bez jakékoliv úpravy. Důkazem je analýza exploziv přímo z lidské kůže [152]. Doba trvání analýzy těchto technik je řádově několik sekund, což je podstatně kratší doba v porovnání s GC-MS a HPLC-MS [154]. Problémem DESI/DART-MS je složitost kvantitativní analýzy.

Mezi látky rušící DESI-MS analýzu patří krémy, maziva, čisticí prostředky a výpary z automobilových výfuků [155]. DESI/DART ve spojení s MS pro analýzu exploziv je shrnuto v práci Morelata a kol. [157].

K analýze exploziv byla z elektrochemických technik použita polarografie [158], cyklická voltametrie [159] i square wave voltametrie [160]. Separaci exploziv lze uskutečnit pomocí mikročipu micelární elektrokinetické chromatografie s následnou detekcí pomocí uhlíkové [161], zlaté [162] či diamantové elektrody s přidavkem bóru [163]. Tento mikročip lze použít pro separaci exploziv s následnou UV-VIS detekcí při 505 nm [164].

Z ručních přenosných přístrojů lze využít přenosný detektor exploziv využívající automatické kolorimetrické analýzy [165, 166], Ramanovy spektrometry [140, 167], Ramanovu spektrometrii v kombinaci s FTIR [168]. Techniky založené na fluorescenci vyžadují pouze zdroj záření a detektor, obojí lze snadno zakomponovat do ručního přenosného zařízení [137, 169]. Dalšími ručními přenosnými přístroji jsou sensory založené na chemiluminiscenci [170, 171] či mikrokolonová LC v kombinaci s chemiluminiscenčním detektorem [172]. Ruční přenosné MS přístroje MINI 10 a 11 (Purdueova Univerzita, Indiana) [173] využívající miniaturizovanou iontovou past pro separaci iontů s DESI lze použít na analýzu exploziv [174]. Exploziva lze analyzovat pomocí ručních přenosných přístrojů využívající MS technologii s iontovou pastí Hardened Mobile Trace od Morpho Detection [175]. Ruční přenosné DTIMS přístroje SABRE 5000, TRACE-PRO nebo MMTD od Smiths detection jsou přístroje používající se k analýze exploziv [176].

Exploziva lze vyhledávat na základě čichu zvířat. Čichové receptory myši [177], prasat [178] či psů [179] lze použít k detekci exploziv. Výhoda myši spočívá v jejich velikosti a možnosti proklouznout do míst, kam se pes díky své velikosti nedostane. Čichové receptory psů jsou schopny rozpoznat až femtogramová množství exploziva, což je důvod, proč se na letištích setkáme s těmito „živými analyzátory“.

2.4. Narkotika

Drogou (narkotikem) se rozumí omamné a psychotropní látky, jejichž výčet je uveden v přílohách 1 až 7 zákona č. 167/1998 Sb., o návykových látkách. V příloze 8 téhož zákona jsou uvedeny přípravky obsahující kontrolované látky [180].

Narkotika jsou velmi rozsáhlá skupina látek, která lze rozdělit dle různých hledisek do různých kategorií. Mezi tyto kategorie patří drogy s tlumivým účinkem na centrální nervový systém (CNS) (alkohol, heroin, sedativa), drogy s budivým účinkem na CNS

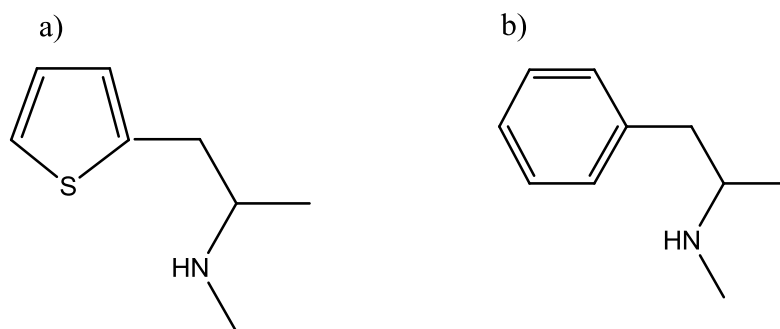
(amfetamin, kokain) a drogy, které mění vnímání (LSD). Další varianta, jak kategorizovat drogy, je na základě účinku dané drogy. Dělí se na narkotická analgetika (opiáty), stimulanty (amfetamin, metamfetamin, kokain, crack, extáze, tabák) a halucinogeny (LSD, houby, ketamin, meskalin).

Některá narkotika jako např. ketamin spadají do více kategorií. Ketamin je látka s halucinogenními a tlumícími účinky. Ketamin byl použit během Vietnamské války pro své tlumící účinky. Používá se v medicíně pod obchodním názvem Ketalar. Další využití této látky je ve veterinářském lékařství [181, 182].

Opiáty jsou narkotika tlumící bolest, která se vyrábí buď z opiového máku, nebo ze syntetických surovin. Opium je tzv. „sušené mléko“ opiového máku. Obsahuje účinná analgetika morfin a kodein. Heroin se vyrábí z morfinu a chemicky se jedná o diacetylmorfin.

Heroin patří do skupiny opiátů tlumící bolest. Je používán jako lék proti kašli a průjmům [182].

Stimulanty jsou velmi významnou kategorií narkotik působící na centrální nervový systém, vyvolávající pocit pohody, síly, energie a zvyšující výkonnost organismu. Kokain je nejúčinnější stimulační droga používaná v oblasti medicíny ke snížení teplot nebo jako anestetikum v oční chirurgii. Deriváty fenylethylaminů jsou typickým představitelem rekreačních drog se stimulačními účinky. Mezi fenylethylaminy patří např. amfetamin, metamfetamin a MDMA. Další důležitou skupinu tvoří strukturní analogy těchto látek. Metiopropamin (MPA) je představitelem strukturního analogu metamfetaminu. Benzenové jádro metamfetaminu je u MPA nahrazeno thiofenem (Obrázek 14) [183, 184].



Obrázek 14 Strukturní vzorec a) metiopropaminu a b) metamfetaminu.

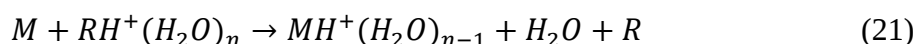
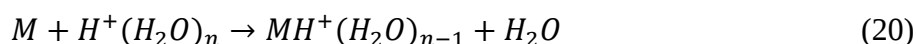
Efedrin a pseudoefedrin jsou diastereoizomery, které se používají jako vstupní suroviny při syntéze metamfetaminu.

Drogy můžeme členit dle jejich původu na drogy přírodní, polosyntetické a syntetické. Nové syntetické drogy jsou v poslední době rychle se rozvíjející oblastí. Zatímco tzv.

„klasické drogy“ jako např. kokain a heroin jsou poměrně dobře prozkoumány, a to i z hlediska jejich účinku a rizik, ty nové představují rizika, která jsou předmětem zkoumání. Nové syntetické drogy znamenají též velkou výzvu pro legislativu. Syntetické kanabinoidy a katinony patří mezi nejvíce rozšířené nově syntetizované psychoaktivní látky. Syntetické katinony jsou prodávány jako levná náhrada amfetaminu, MDMA a jiných stimulantů. Struktura syntetických katinonů je odvozena od katinonu, látky obsažené v rostlině Katě jedlé. Mefedron a etylon jsou představiteli syntetických katinonů. JWH 250 je představitelem syntetických kanabinoidů, který byl syntetizován Huffmanem a kol. [185] a identifikován v roce 2009 německou federální kriminalistickou policií [186].

2.4.1. Iontová chemie narkotik

Většina narkotik má vysokou protonovou afinitu, proto při ionizaci vznikají převážně kladně nabití ionty. Detekce narkotik je založena na reakci analytu s hydratovaným protonem ($H^+(H_2O)_n$) (rovnice 20), případně na reakci s dopantem (R) (rovnice 21).



Pro narkotika jsou typickými produktovými ionty $[M]^+$ a $[M + H]^+$ vznikajících výměnou náboje a protonací analytu. [187]. Výjimku tvoří heroin, u kterého byl pozorován fragmentový ion s hodnotou $m/z = 310$ [*Heroin* – $CH_3COOH + H$] $^+$ a $m/z = 326$ u kokainu odpovídající sodnému aduktu [*Kokain* + Na] $^+$.

2.4.2. Analýza narkotik

Narkotika lze analyzovat pomocí separačních, spektrálních i elektrochemických technik. Narkotika lze analyzovat pomocí GC-MS, která je považována za zlatý standard analýzy narkotik. Důležitým krokem před samotnou GC-MS analýzou je proces extrakce. Narkotika byla analyzována pomocí GC-MS s headspace mikroextrakcí s tuhou fází [188], extrakcí kapalina-kapalina [189], případně extrakcí s tuhou fází [190]. Spojení HPLC-MS bylo využito k analýze narkotik ze slin [191], vlasů [192], mekonie [193], případně z moči [194]. Další separační technikou používanou pro analýzu narkotik je kapilární elektroforéza [195]. Pomocí kapilární elektroforézy lze od sebe rozlišit efedrin a pseudoefedrin [195]. Narkotika lze analyzovat pomocí DTIMS [196]. V Tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty

redukované iontové mobility (K_0) vybraných narkotik včetně typu použité ionizační techniky pro $[M]^+$ a $[M + H]^+$. Jako driftový plyn byl u ionizace pomocí ^{63}Ni použit vzduch, u ESI a SESI dusík.

Tabulka 2 Hodnoty redukované iontové mobility vybraných narkotik

Látka	Ionizace	K_0 [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Zdroj
Amfetamin	^{63}Ni	1,675	[187]
	ESI	1,62/1,557	[197, 198]
	SESI	1,665	[199]
Metamfetamin	^{63}Ni	1,643	[187]
	ESI	1,658/1,59/1,524	[31, 197, 198]
	SESI	1,63	[199]
Heroin	^{63}Ni	1,046	[187]
	SESI	1,037/1,135*	[199]
Kokain	^{63}Ni	1,164/1,16	[187, 200]
	ESI	1,188/1,063/1,042**	[31, 197, 198]
	SESI	1,15	[199]
	APCI,ESI	1,20	[201]
Efedrin	^{63}Ni	1,582	[187]
Pseudoefedrin	^{63}Ni	1,584	[187]
MDMA	^{63}Ni	1,472/1,467/1,47	[187, 202, 203]
	ESI	1,488/1,42/1,363	[31, 197, 198]
Etylon	^{63}Ni	1,379	[204]
JWH 250	APCI,ESI	1,09	[201]
Ketamin	^{63}Ni	1,369	[181]
Mefedron	^{63}Ni	1,499	[202]
	ESI	1,43	[205]
Methiopropamin (MPA)	^{63}Ni	1,654/1,650	[202, 206]

* $[\text{Heroin} - \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}]^+$, ** $[\text{Kokain} + \text{Na}]^+$

Jako driftový plyn se v DTIMS nejčastěji používá vzduch, případně samotný dusík. Narkotika byla zkoumána pomocí čtyř různých driftových plynů (helium, dusík, argon a oxid uhličitý) s ESI ionizací [198]. Každý z použitých plynů má odlišnou molekulovou/atomovou hmotnost i odlišnou polarizovatelnost, což jsou klíčové vlastnosti ovlivňující chování iontů v driftové trubici. Polarizovatelnost helia je $0,205 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, dusíku $1,740 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, argonu $1,641 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ a oxidu uhličitého $2,911 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [198]. Hodnoty redukovaných mobilit $[M + H]^+$ kokainu, MDMA, amfetaminu, metamfetaminu a $[M + \text{Na}]^+$ kokainu jsou uvedeny v Tabulce 3. Z této tabulky je patrné, že nejvyšší hodnota redukované iontové mobility byla pozorována s heliem jako driftovým plynem, nejnižší hodnoty redukované iontové mobility byly pozorovány u argonu a oxidu uhličitého jako driftového plynu.

Tabulka 3 Hodnoty redukované iontové mobility vybraných narkotik s využitím různých driftových plynů

Látka	K_0			
	He	Ar	CO ₂	N ₂
Kokain	3,382	0,933/0,916*	0,780/0,754*	1,063/1,042*
MDMA	4,464	1,211	0,946	1,363
Amfetamin	5,370	1,393	1,037	1,557
Metamfetamin	5,001	1,359	1,050	1,524

* $[M + Na]^+$

Pro ruční přenosné přístroje má největší význam použití vzduchu jako driftového plynu. Narkotika byla zkoumána prostřednictvím FAIMS v kombinaci s MS. FAIMS-MS bylo použito k analýze amfetaminu, metamfetaminu a MDMA [207], k rozlišení opiátových isomerů [208] i k rozlišení efedrinu od pseudoefedrinu [101]. DMS v kombinaci s MS byla použita k analýze kokainu [209] a jeho metabolitů [210]. Analýza narkotik prostřednictvím FAIMS čipu bez předchozí separace a bez MS byla zkoumána pro kokain a morfin [211]. Samotný FAIMS čip byl použit pro analýzu Δ^9 tetrahydrokanabinolu, amfetaminu a metamfetaminu [212].

Narkotika byla analyzována pomocí FTIR [213], Ramanovy spektrometrie s helium-neonovým laserem [214], terahertzové spektroskopie [132] i ^1H a ^{13}C NMR [215].

Hmotnostní spektrometrie je důležitou technikou i v analýze narkotik. K analýze narkotik lze využít MS s ESI [216] nebo ambientní ionizační techniky a to DESI [55, 217] a DART [204]. Zobrazení distribuce kokainu z otisku palce na skleněném podkladu bylo znázorněno s využitím DESI [217].

Ruční přenosné přístroje Smiths detection využívající FTIR technologii [218]. Ruční přenosný přístroj využívající Ramanovu spektrometrii Tru Narc od Thermo Fisher Scientific lze použít pro analýzu narkotik [219]. Narkotika lze analyzovat pomocí ručního přenosného SERS přístroje [220]. Analýza narkotik pomocí ručních přenosných přístrojů využívající MS technologii s iontovou pastí Hardened Mobile Trace od Morpho Detection [175].

Narkotika lze podrobit analýze na základě čichu zvířat. Čichové receptory myši [177]) a psů [221] lze použít k detekci narkotik.

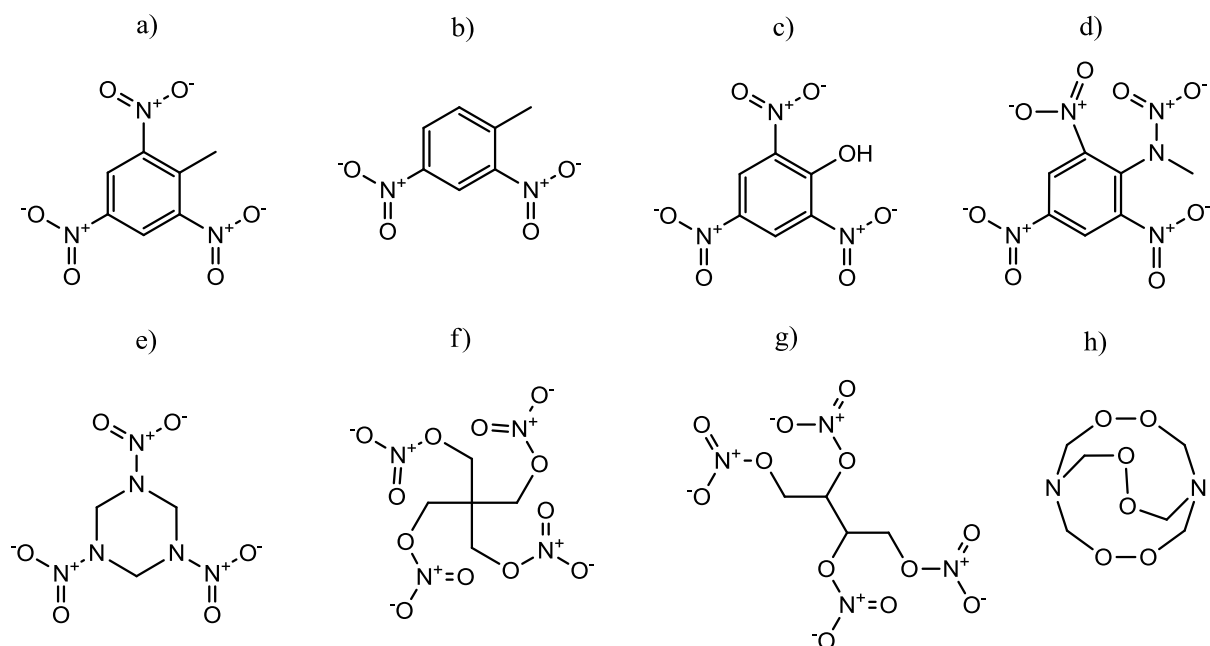
3. EXPERIMENTÁLMÍ ČÁST

3.1. Chemikálie a dávkování

Exploziva

- 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), CAS 118-96-7
- 2,4-dinitrotoluen (DNT), CAS 121-14-2
- 2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová), CAS 88-89-1
- 2,4,6-trinitrofenyl-N-metylnitramin (tetryl), CAS 479-45-8
- 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan (RDX), CAS 121-82-4
- 1,3-dinitro-2,2-bis(nitrometyl)propan (PETN), CAS 78-11-5
- erythritol tertanitrát (ETN), CAS 7297-25-8
- hexamethylentriperoxidiamin (HMTD), CAS 283-66-9

Exploziva pochází z Explosie a.s. Pardubice, jejichž vzorce jsou uvedeny na obrázku 15. Jako rozpouštědlo byl použit aceton od Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). 3 μl exploziva o koncentraci $1\mu\text{g}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ bylo dávkováno pomocí Hamiltonovy mikrostříkačky do tzv. vyvíječky, která generuje plynnou fázi v návaznosti na regulované zahřívání. Vyvíječka byla navržena tak, aby poskytovala konstantní množství (tok) analytu. Nadávkované množství může sloužit i pro více než jeden tzv. sken jak je ukázáno na záznamech časových řezů v kapitole 4.3.

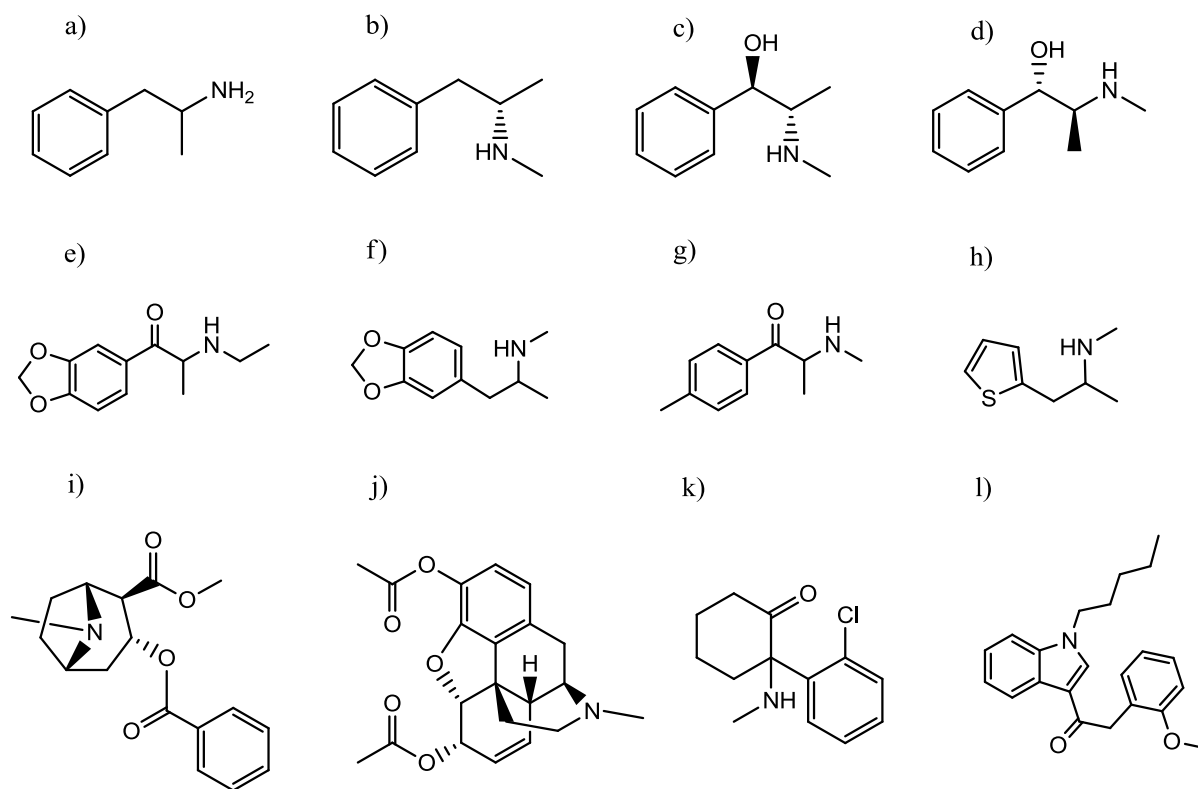


Obrázek 15 Strukturní vzorec a) TNT, b) 2,4-DNT, c) pikrové kyseliny, d) tetrylu, e) RDX, f) PETN, g) ETN a h) HMTD.

Narkotika

- 1-fenyl-2-aminopropan (amfetamin), CAS 300-62-9
- N-metyl-1-fenylpropan-2-amin (metamfetamin), CAS 537-46-2
- (R,S)-2-metylamino-1-fenylpropan-1-ol (efedrin), CAS 299-42-3
- (S,S)-2-metylamino-1-fenylpropan-1-ol (pseudoefedrin), CAS 90-82-4
- 3,4-metylenedioxy-N-etylkatonon (etylon), CAS 1112937-64-0
- 3,4-metylendioxy-N-metamfetamin (MDMA), CAS 42542-10-9
- 2-metylamino-1-(4-metylphenyl) propan-1-on (mefedron), CAS 1189805-46-6
- metiopropamin (MPA), CAS 801156-47-8
- benzoylmetylekgonin (kokain), CAS 50-36-2
- diacetylmorfin (heroin), CAS 561-27-3
- 2-(2-chlorofenyl)-2-(metylamino) cyklohexanon (ketamin), CAS 6740-88-1
- 1-pentyl-3-(2-metoxyfenylacetyl) indol (JWH 250), CAS 864445-43-2

Narkotika pochází z Kriminálního ústavu v Praze, jejichž vzorce jsou uvedeny na obrázku 16. Jako rozpouštědlo byl použit methanol od Sigmy Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). 1 μl narkotika o koncentraci $1\mu\text{g}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ bylo dávkováno pomocí Hamiltonovy mikrostříkačky na hodinové sklíčko, které bylo poté přiloženo do DMS přístroje RS Dynamics-Dragon.

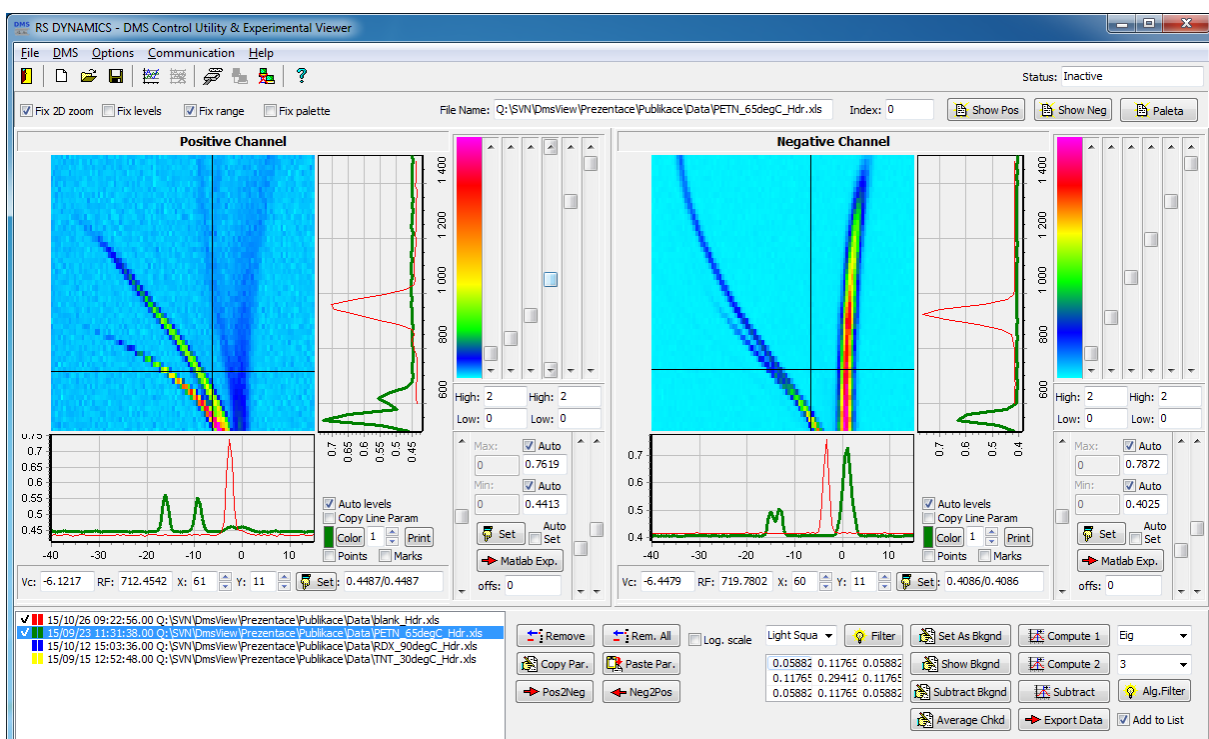


Obrázek 16 Strukturní vzorec a) amfetaminu, b) metamfetaminu, c) efedrinu, d) pseudoefedrinu, e) etylonu, f) MDMA, g) mefedronu, h) methiopropaminu, i) kokainu, j) heroinu, k) ketaminu a l) JWH 250.

3.2. Instrumentace a software

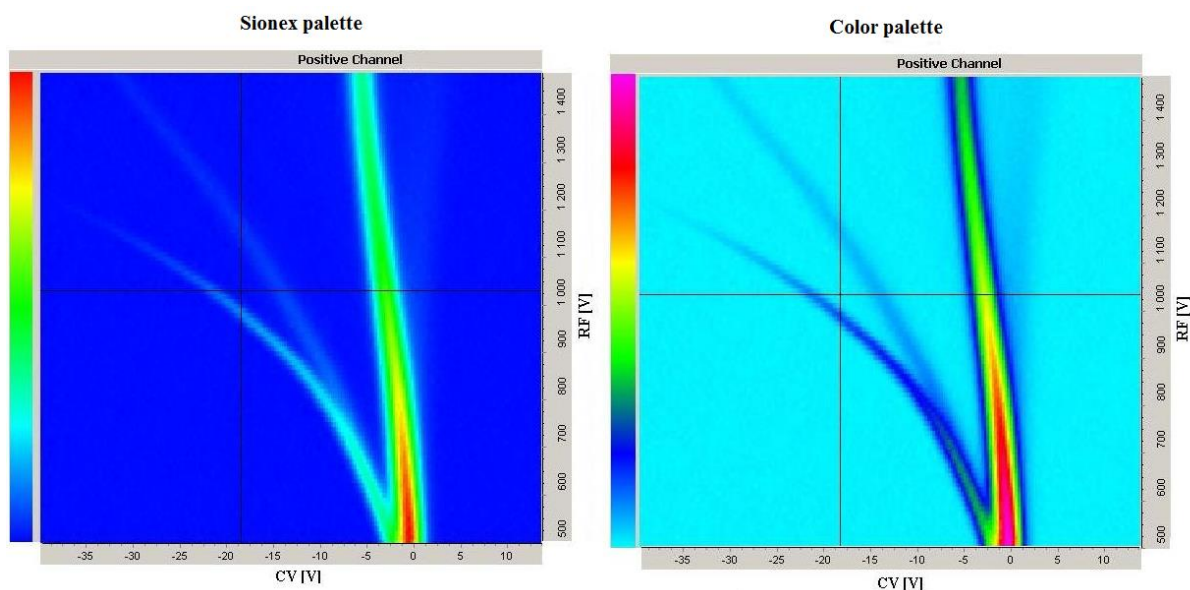
Exploziva byla měřena na prototypu přístroje s DMS technologií využívající ^{63}Ni k ionizaci iontů. Vzdálenost mezi elektrodami v DMS čipu činila 0,05 cm. Separační napětí 500-1500 V a kompenzační napětí od -40 do +15 V bylo použito pro analýzu exploziv. Vzduch zbavený přebytečné vlhkosti pomocí aktivního uhlí a molekulového síta byl použit jako driftové médium. Průtok vzduchu byl nastaven na $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Teplota DMS sensoru byla 80-100°C v závislosti na typu exploziva.

Za účelem porovnání a vizualizace naměřených dat byl ve spolupráci s RS Dynamics vyvinut speciální software. Tento software umožňuje přímou komunikaci počítače s DMS přístrojem a byl navržen tak, aby umožňoval úpravu parametrů (např. rozsah separačního a kompenzačního napětí). Navržený software poskytuje tzv. fingerprint záznam kladných a záporných iontů najednou (Obrázek 17). Jedná se o 3D graf, kde na ose x je kompenzační napětí, na ose y je separační napětí (RF voltage) a na ose z je intenzita. Každý pixel v 3D grafu mapuje intenzitu daného iontu pro určitou kombinaci separačního a kompenzačního napětí.



Obrázek 17 Ukázka DMS záznamu pomocí navrženého softwaru.

Intenzitu měřených iontů lze rozlišit na základě konfigurovatelné barevné palety. Strmost gradientu palety lze nastavit v pěti intervalech s cílem zisku nejlepšího kontrastu barev. Barevný rozsah komerční Sionex palety je od tmavě modré přes světle modrou, zelenou a žlutou až k červené barvě, která odpovídá největší intenzitě. Nově navržená paleta (Color palette) pracuje v barevném rozsahu od světle modré přes tmavě modrou, zelenou, žlutou, červenou až k růžové barvě, která odpovídá největší intenzitě (Obrázek 18). Nově navržená paleta (Color palette) se jeví jako přehlednější, vzhledem k efektivnějšímu využití kontrastů barev. Pro výzkum méně intenzivních iontů u Sionex palety porovnáváme světle modře zbarvené ionty na tmavě modrém podkladu. U nově navržené palety porovnáváme tmavě modře zbarvené ionty na světle modrém podkladu, které se jeví jako přehlednější.



Obrázek 18 Ukázka DMS záznamu s využitím komerční Sionex palety a nově navrženou paletou (color palette).

Software rovněž umožňuje matematickou manipulaci s daty jako například odstranění pozadí, porovnání jednotlivých záznamů i průměrování dat. Další klíčovou vlastností tohoto softwaru je možnost přímé komunikace s Matlabem (MATLAB 2015b).

Narkotika byla měřena na přístroji RS Dynamics-Dragon využívající ^{63}Ni k ionizaci iontů (Obrázek 19). Vzdálenost mezi elektrodami v DMS čipu činila 0,06 cm. Separační napětí 500-1500 V a kompenzační napětí od -40 do +15 V bylo použito pro analýzu narkotik. Vzduch zbavený přebytečné vlhkosti pomocí aktivního uhlí a molekulového síta byl použit jako driftové médium. Průtok vzduchu byl nastaven na $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Teplota DMS sensoru byla 70-120°C v závislosti na typu narkotika.



Obrázek 19 Přístroj RS Dynamics-Dragon.

U experimentů prováděných na přístrojích pracujících na principu iontové mobility je potřeba uvádět jaký driftový plyn byl použit, aby bylo možné výsledky tabelovat. Analýza driftových plynů byla prováděna na přístroji FAIMS od firmy Owlstone z Velké Británie (Obrázek 20). Tento přístroj využívá koronovou ionizaci společně s fotoionizací pro tvorbu iontů. Čistota dusíku byla 99,9 %, kyslíku 99,5 % a oxidu uhličitého 99,5 %. Z tlakové láhve zkoumaného plynu byl veden vývod, který ústil přímo do dávkovací jehly FAIMS přístroje. Pro analýzu driftových plynů bylo využito separační napětí do 55 V, kompenzační napětí od -6 V do +4 V. Analýzy byly provedeny při teplotě 60°C a průtoku 50 ml·min⁻¹.



Obrázek 20 FAIMS přístroj

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Alfa funkce

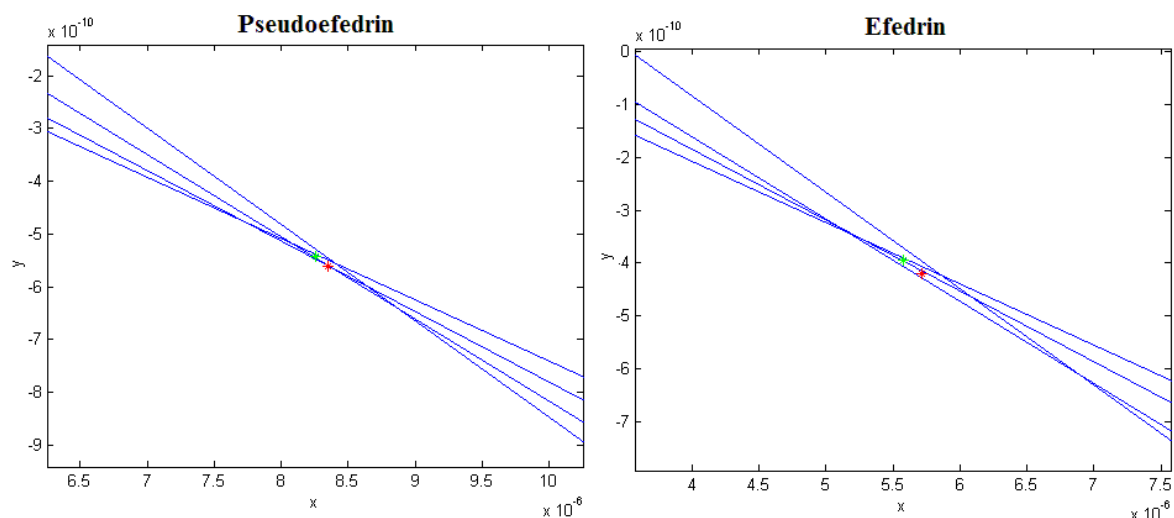
S využitím experimentálních hodnot kompenzačního a separačního napětí v jednotkách Townsend (Td), lze vypočítat α_2 a α_4 koeficienty. Přepočet kompenzačního a separačního napětí z Voltů do Townsendů je založen na skutečnosti, že 1 Td odpovídá $268,68 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ při tlaku 101 325 Pa a teplotě 273,15 K. Pro výpočet α_2 a α_4 koeficientů byla použita metoda průměrování (AVG) a metoda nejmenších čtverců. Metoda průměrování pracuje s naměřenými hodnotami kompenzačního napětí při určitém RF a počítá alfa koeficienty odpovídajících dvojic CV a RF, ze kterých se získá výsledná hodnota na základě průměru jednotlivých mezivýsledků. Metoda nejmenších čtverců je známou metodou používanou pro aproximaci řešení předurčené soustavy rovnic. K výpočtu obou metod byl použit software Matlab. Výpočet α_2 a α_4 koeficientů je ukázán na efedrinu a pseudoefedrinu. Pro čtyři hodnoty separačního napětí (RF = [1180; 1280; 1380; 1480]) byly odečteny čtyři hodnoty kompenzačního napětí (CV = [-2.45; -2.61; -2.89; -3.02]) pro efedrin a (CV = [-3.68; -4.15; -4.55; -4.89]) pro pseudoefedrin. Čtyři hodnoty kompenzačního napětí v rozsahu separačního napětí od 1180 V do 1480 V bylo použito k výpočtu α_2 a α_4 koeficientů (Tabulka 4).

Tabulka 4 Hodnoty separačního napětí (RF) a kompenzačního napětí (CV) pro efedrin a pseudoefedrin

Látka	RF [V]	CV [V]
Efedrin	1180	-2,45
	1280	-2,61
	1380	-2,89
	1480	-3,02
Pseudoefedrin	1180	-3,68
	1280	-4,15
	1380	-4,55
	1480	-4,89

Každá dvojice RF a CV je znázorněna pomocí přímky v Obrázku 21. Průsečík daných přímek pro metodu průměrování je znázorněn pomocí červené hvězdičky a pomocí zeleného

křížku pro metodu nejmenších čtverců (Obrázek 21). Průsečíky přímek pro ostatní zájmové látky jsou uvedeny v příloze (P1-P5).



Obrázek 21 Grafické znázornění výpočtu α_2 a α_4 koeficientů pseudoefedrinu a efedrinu. Osa x představuje α_2 koeficient, osa y α_4 koeficient. Červená hvězdička znázorňuje průsečík metody průměrování, zelený křížek znázorňuje průsečík metody nejmenších čtverců.

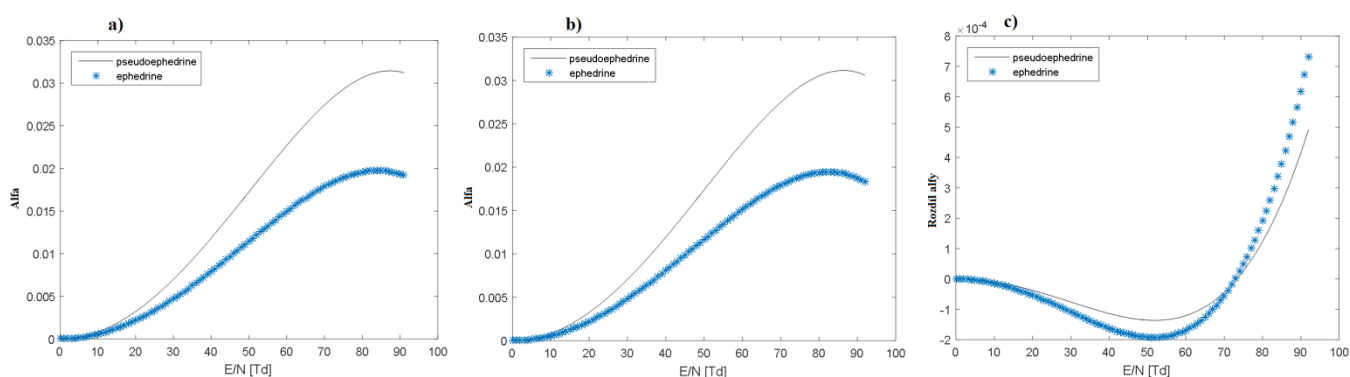
Hodnoty α_2 a α_4 koeficientů pro efedrin a pseudoefedrin a rozdíly mezi těmito metodami s využitím metody průměrování a metody nejmenších čtverců jsou uvedeny v Tabulce 5. Hodnoty α_2 a α_4 koeficientů a rozdíly mezi těmito metodami pro ostatní narkotika jsou uvedeny v příloze P6. Největší rozdíly těchto dvou metod výpočtu byly pozorovány pro heroin a etylon. Pro α_2 koeficient tento rozdíl činil $0,3008 \cdot 10^{-6}$ pro heroin a $0,2291 \cdot 10^{-6}$ pro etylon. Nejmenší rozdíly byly pozorovány u mefedronu a amfetaminu. Pro α_2 koeficient tento rozdíl činil $0,0156 \cdot 10^{-6}$ pro mefedron a $0,0264 \cdot 10^{-6}$ pro amfetamin.

Tabulka 5 Hodnoty α_2 a α_4 koeficientů efedrinu a pseudoefedrinu s využitím metody průměrování (AVG) a metody nejmenších čtverců (LS). Δ symbolizuje rozdíl mezi AVG a LS.

Látka	$\alpha_2 [\cdot 10^{-6}]$			$\alpha_4 [\cdot 10^{-10}]$		
	AVG	LS	Δ	AVG	LS	Δ
Efedrin	5,72	5,57	0,15	-4,21	-3,93	0,27
Pseudoefedrin	8,35	8,25	0,10	-5,60	-5,41	0,19

Alfa křivky efedrinu a pseudoefedrinu s využitím metody průměrování i metody nejmenších čtverců jsou zobrazeny na obrázku 22. Vizualizace rozdílů mezi metodou průměrování a metodou nejmenších čtverců efedrinu a pseudoefedrinu je znázorněna na obrázku 22. Vizualizace rozdílů zkoumaných metod výpočtu α_2 a α_4 koeficientů dalších zájmových látek jsou uvedeny na Obrázku 39 v kapitole 4.3.

Metoda průměrování a metoda nejmenších čtverců byla použita pro výpočet α_2 a α_4 koeficientů. Mezi těmito metodami byly nalezeny určité rozdíly, které však nemají zásadní vliv na charakter alfa křivek. Např. pro efedrin a pseudoefedrin při hodnotě redukované intenzity elektrického pole 90 Td jsou rozdíly menší než $0,8 \cdot 10^{-3}$ (Obrázek 22c).



Obrázek 22 Alfa křivky efedrinu a pseudoefedrinu s využitím metody nejmenších čtverců (a), metody průměrování (b) a rozdíl mezi těmito metodami (c).

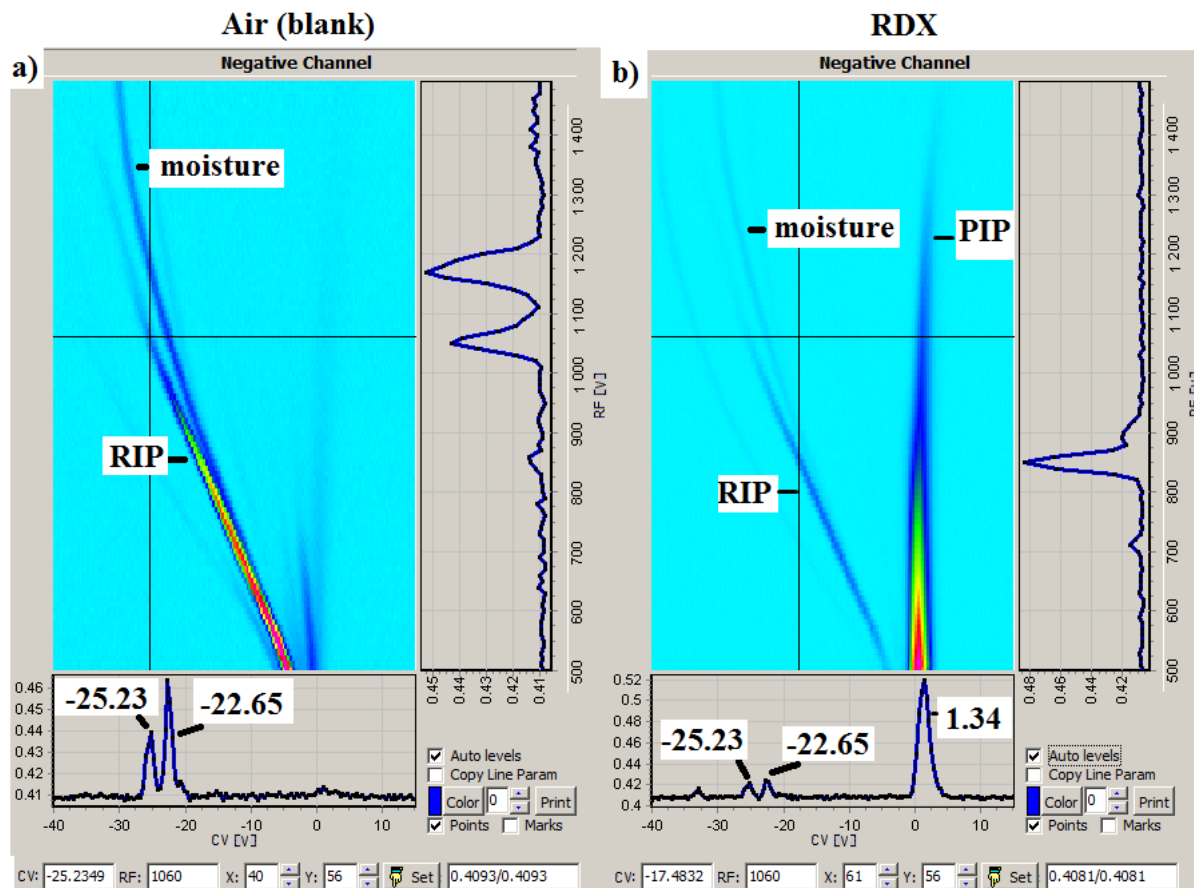
4.2. Analýza exploziv pomocí diferenční mobilitní spektrometrie

Ionty vznikají chemickou reakcí mezi analytem a reakčními ionty. Při použití ^{63}Ni jako zdroje β záření vznikají $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ a $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, které v záznamu označujeme jako píky reakčních iontů (RIP). Poté dochází ke kolizím mezi analytem (M) a hydratovaným kyslíkovým aniontem $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ za vzniku klastru $\text{MO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n^*$, který je poté stabilizován odstraněním vody za vzniku produktového iontu $\text{MO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_{n-x}$ (rovnice 22) [9], které v záznamu označujeme jako píky produktových iontů (PIP) [15].



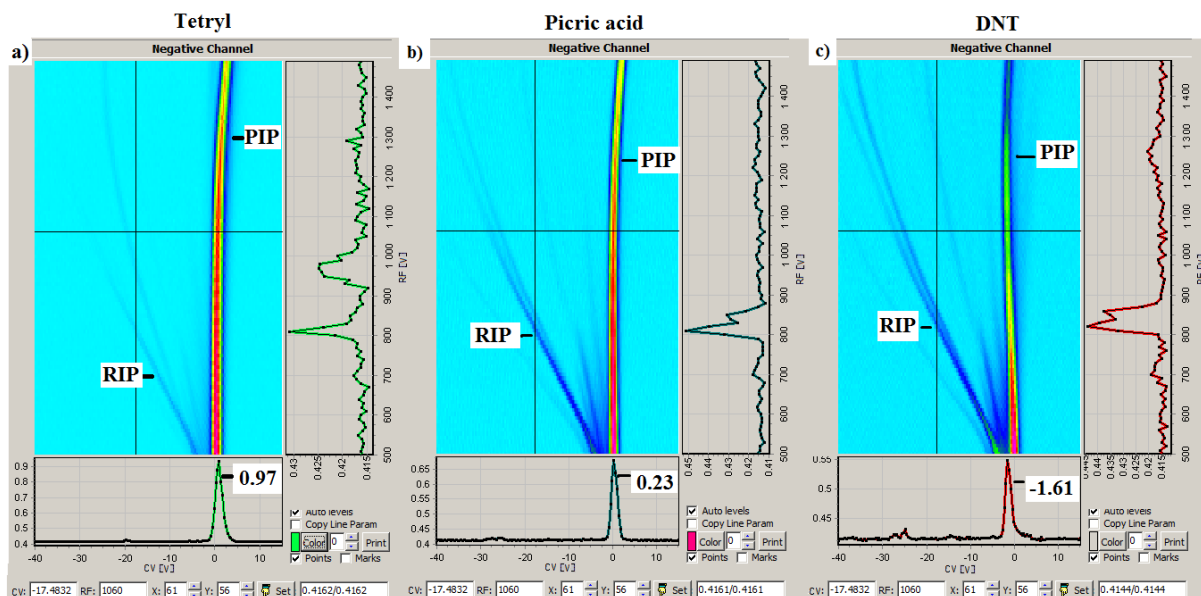
V DMS spektrech exploziv lze nalézt tři významné odezvy s odlišnou hodnotou kompenzačního napětí. Jedna odezva odpovídá píku reakčního iontu, druhá vlhkosti, třetí píku

produktového iontu. Pro RDX jsou hodnoty kompenzačních napětí -25,23 V pro RIP, -22,65 V pro vlhkost a 1,34 V pro PIP (Obrázek 23b) pro $RF = 1060$ V. Hodnota kompenzačního napětí vlhkosti a RIPu se shoduje s hodnotami naměřenými pro samotný vzduch (blank) (Obrázek 23a).

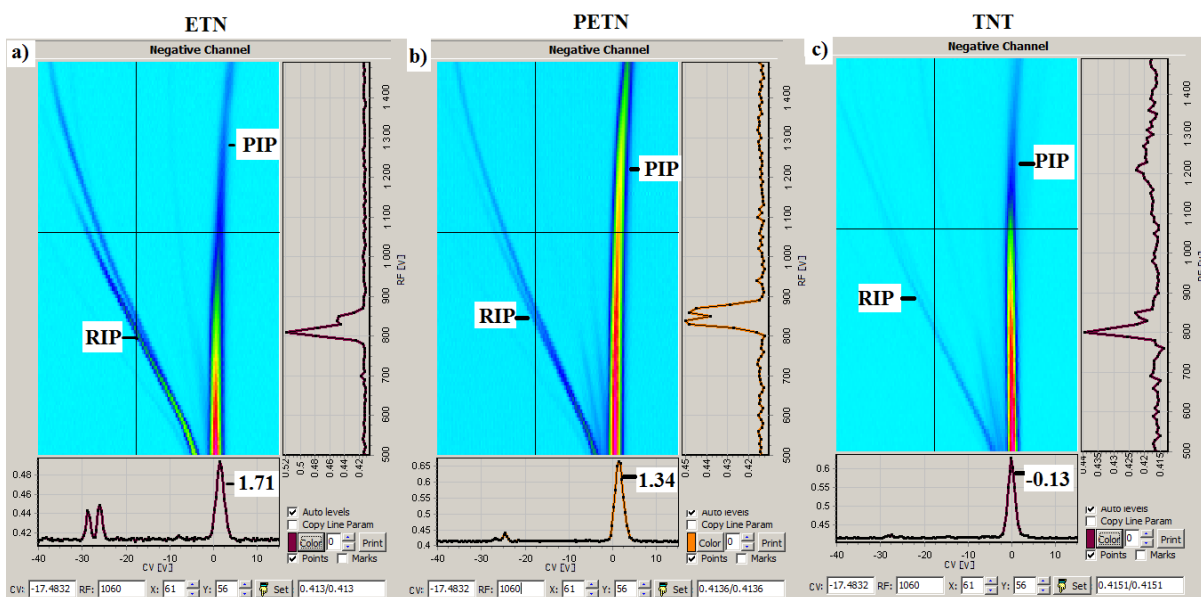


Obrázek 23 3D záznam záporných iontů vzduchu (blank) (a) a RDX (b) pro $RF = 500$ až 1500 V a $CV = -40$ až $+15$ V. Ve spodní části obrázku jsou zobrazena diferenční mobilitní spektra pro $RF = 1060$ V.

Tetryl, kyselina pikrová, DNT, ETN, PETN a TNT byly analyzovány pomocí DMS v záznamu záporných iontů. Každá z těchto látek poskytuje odlišnou odezvu při $RF = 1060$ V. Hodnoty kompenzačních napětí jsou $0,97$ V pro tetryl, $0,23$ V pro kyselinu pikrovou, $-1,61$ V pro DNT, $1,71$ V pro ETN, $1,34$ V pro PETN a $-0,13$ V pro TNT (obrázky 24 a 25).

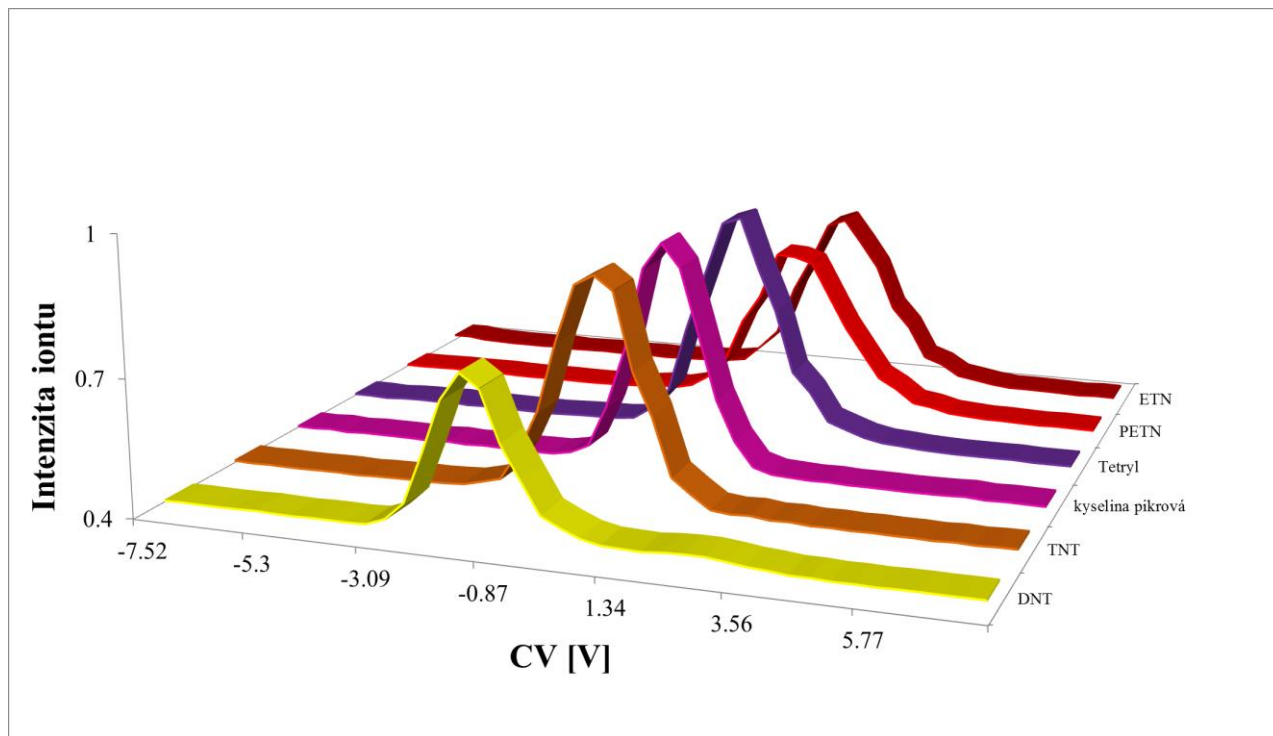


Obrázek 24 3D záznam záporných iontů tetrylu (a), kyseliny pikrové (b) a DNT (c) pro RF = 500 až 1500V a CV = -40 až +15 V. Ve spodní části obrázku jsou zobrazena diferenční mobilitní spektra pro RF = 1060 V.



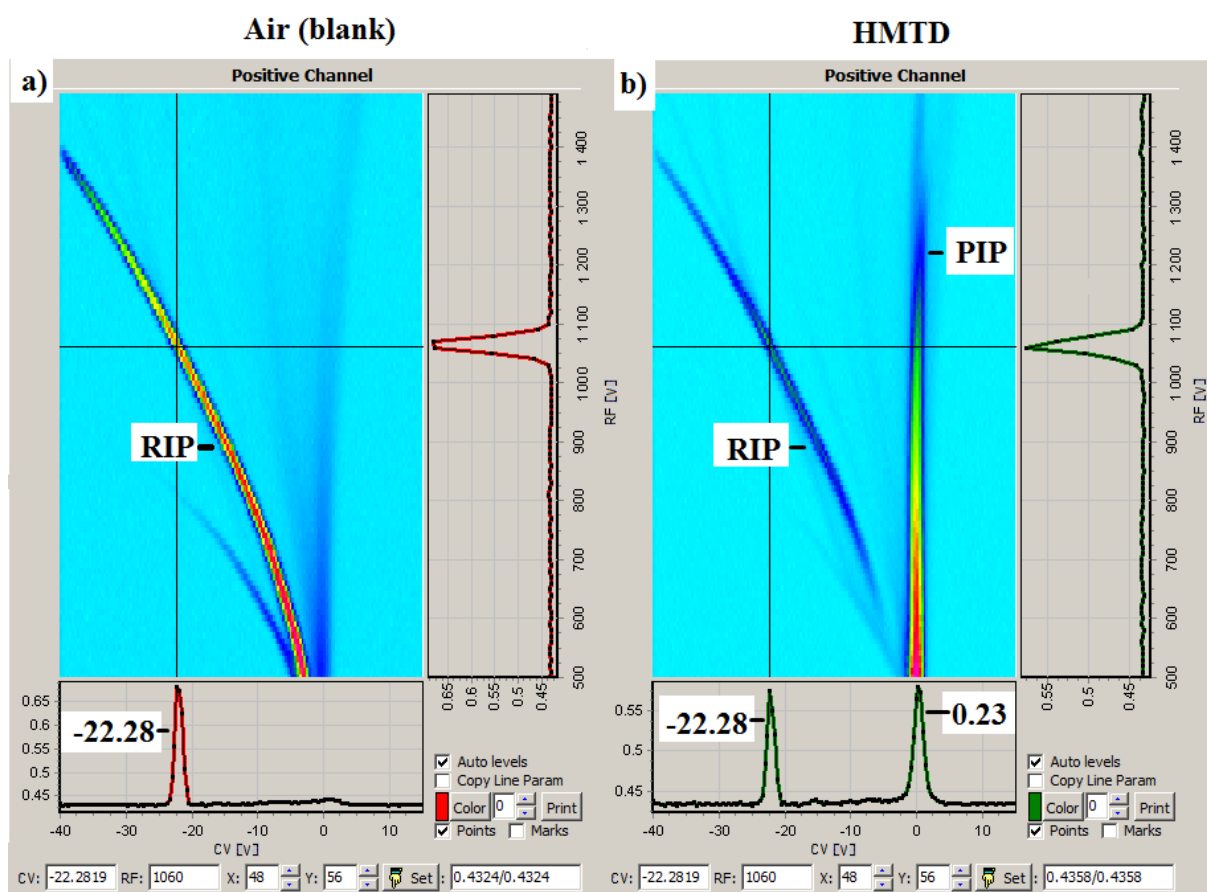
Obrázek 25 3D záznam záporných iontů ETN (a), PETN (b) a TNT (c) pro RF = 500 až 1500V a CV = -40 až +15 V. Ve spodní části obrázku jsou zobrazena diferenční mobilitní spektra pro RF = 1060 V.

K porovnání těchto šesti exploziv lze použít diferenční mobilitní spektrum. Při hodnotě separačního napětí 1040 V poskytovalo všech šest měřených explosiv zkoumaných záznamu záporných iontů při teplotě 80°C charakteristickou odezvu (Obrázek 26).



Obrázek 26 Diferenční mobilitní spektrum exploziv při hodnotě separačního napětí 1060 V.

HMTD bylo měřeno v kladném záznamu iontů vzhledem k jeho nižší hodnotě elektronové afinity v porovnání s ostatními zkoumanými explozivy (Obrázek 27).



Obrázek 27 3D záznam kladných iontů vzduchu (blank) (a) a HMTD (b) pro RF = 500 až 1500V a CV = -40 až +15 V. Ve spodní části obrázku jsou zobrazena diferenční mobilitní spektra pro RF = 1060 V.

Pro výpočet α_2 a α_4 koeficientů a pro zobrazení alfa křivek jednotlivých exploziv byla použita data z Tabulky 6 [15]. Tato tabulka obsahuje hodnoty separačního a kompenzačního napětí v jednotkách (V) i (Td) pro osm zkoumaných exploziv. Vzdálenost mezi elektrodami byla 0,05 cm. Na základě dat uvedených v tabulce 6 byly vypočteny hodnoty α_2 a α_4 koeficientů, které jsou shrnuty v Tabulce 7. Jednotka α_2 koeficientu je 10^{-6} Td^{-2} , α_4 koeficientu je 10^{-10} Td^{-4} . Např. pro TNT je hodnota α_2 koeficientu $2,6164 \cdot 10^{-6} \text{ Td}^{-2}$, hodnota α_4 koeficientu $-2,8450 \cdot 10^{-10} \text{ Td}^{-4}$.

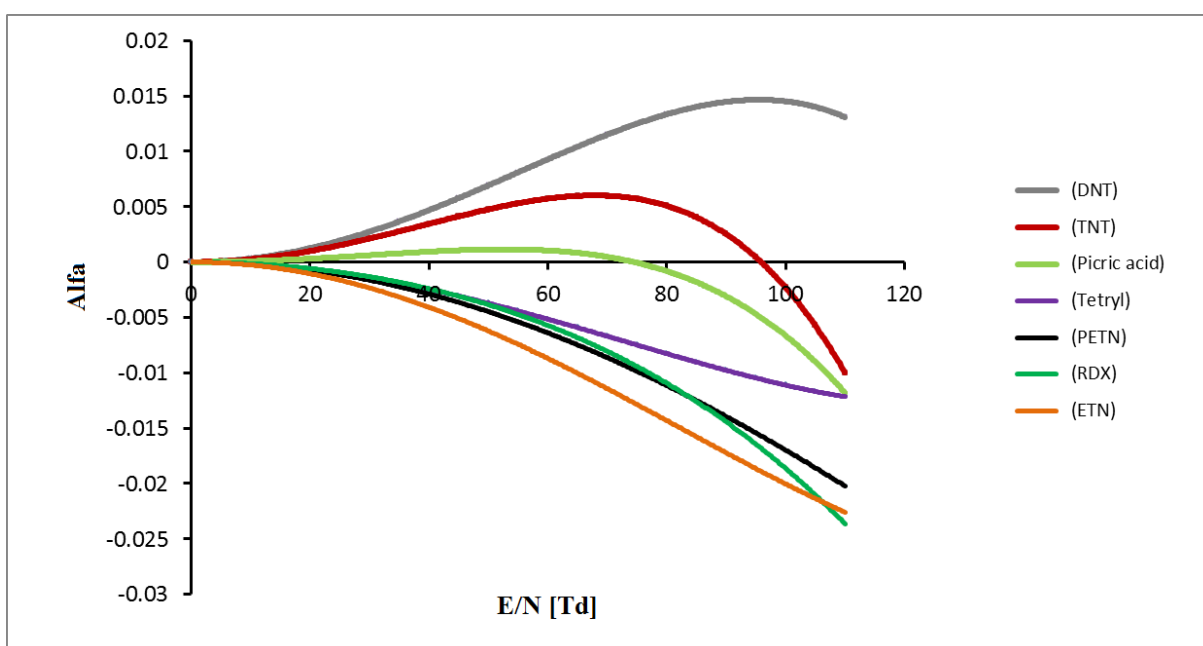
Tabulka 6 Hodnoty separačního napětí a kompenzačního napětí měřených exploziv.

Látka	Mód	Teplota [°C]	RF [V]	RF [Td]	CV [V]	CV [Td]
PETN	Záporný	80	1060	78,90	1,34	0,10
			1250	93,05	2,08	0,16
			1390	103,47	2,82	0,21
			1490	110,91	3,56	0,27
TNT	Záporný	80	1060	78,90	-0,13	-0,01
			1420	105,70	0,97	0,07
			1460	108,68	1,71	0,13
DNT	Záporný	80	850	63,27	-0,87	-0,06
			1060	78,90	-1,61	-0,12
			1460	108,68	-1,24	-0,09
ETN	Záporný	80	870	64,76	0,97	0,07
			1060	78,90	1,71	0,13
			1250	93,05	2,45	0,18
			1430	106,45	3,56	0,26
Kyselina pikrová	Záporný	80	1060	78,90	0,23	0,02
			1280	95,28	0,60	0,04
			1380	102,72	1,34	0,10
			1470	109,42	2,08	0,15
RDX	Záporný	100	970	72,20	0,97	0,07
			1060	78,90	1,34	0,10
			1310	97,51	2,45	0,18
			1390	103,47	3,19	0,24
Tetryl	Záporný	80	850	63,27	0,60	0,04
			1060	78,90	0,97	0,07
			1250	93,05	1,34	0,10
			1460	108,68	2,45	0,18
HMTD	Kladný	80	850	63,27	-0,13	-0,01
			1060	78,90	0,23	0,02
			1160	86,35	0,60	0,04
			1270	94,54	0,97	0,07

Tabulka 7 Nelineární funkce zkoumaných exploziv

DNT	$\alpha = 3,21 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 - 1,76 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
TNT	$\alpha = 2,62 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 - 2,85 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
Pikrová kyselina	$\alpha = 0,83 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 - 1,49 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
Tetryl	$\alpha = -1,61 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 + 0,50 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
PETN	$\alpha = -1,82 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 + 0,12 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
RDX	$\alpha = -1,43 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 - 0,43 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
ETN	$\alpha = -2,65 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 + 0,65 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$
HMTD	$\alpha = 1,05 \cdot 10^{-6}(E/N)^2 - 2,15 \cdot 10^{-10}(E/N)^4$

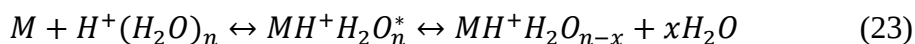
Závislost iontové mobility na redukované intenzitě elektrického pole (E/N) do 110 Td bylo použito ke grafickému rozlišení jednotlivých exploziv (Obrázek 28).



Obrázek 28 Křivky alfa funkce jednotlivých exploziv měřených v záznamu záporných iontů.

4.3. Analýza narkotik pomocí diferenční mobilitní spektrometrie

Ionty vznikají chemickou reakcí mezi analytem a reakčními ionty. Při použití ^{63}Ni jako zdroje β záření vznikají $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ a $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Poté dochází ke kolizím mezi analytem (M) a hydratovaným protonem $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ za vzniku klastru $\text{MH}^+\text{H}_2\text{O}_n^*$, který je poté stabilizován odstraněním vody za vzniku produktového iontu $\text{MH}^+\text{H}_2\text{O}_{n-x}$ (rovnice 23) [9].

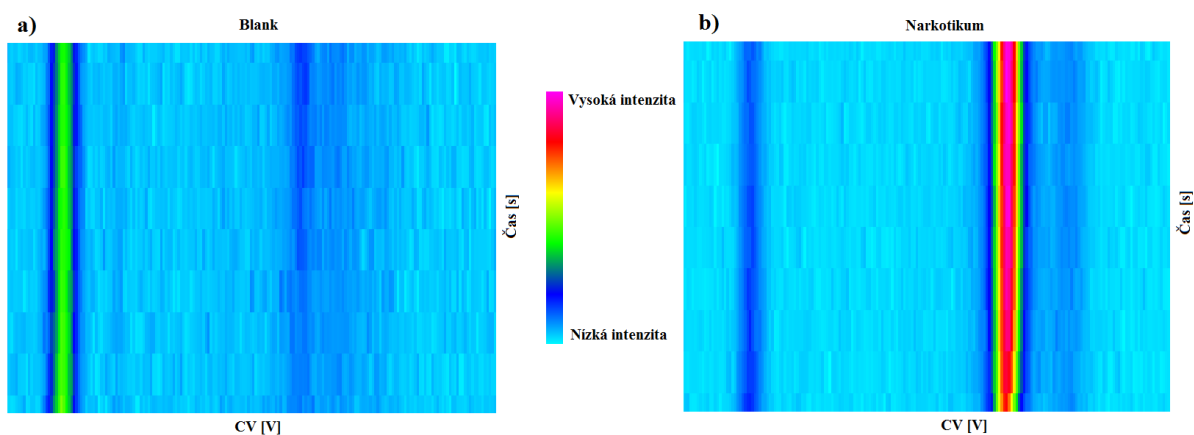


Narkotika byla nejdříve zkoumána na stejném prototypu přístroje DMS technologií jako exploziva. Při vyšších teplotách (nad 100°C) nastal při analýze narkotik problém s kontaminací DMS přístroje. Proto byl vyvinut nový DMS přístroj (RS Dynamics-Dragon), který neobsahuje teflon a epoxid jako pojivo oproti předchozímu prototypu přístroje. Dalším odlišností těchto dvou přístrojů je skutečnost, že přístroj RS Dynamics-Dragon využívá čip s mezerou mezi elektrodami 0,06 cm v porovnání s předchozím přístrojem, který obsahoval čip s mezerou o velikosti 0,05 cm. RS Dynamics DMS přístroj byl navrhnut tak, aby nepotřeboval vyvíječku, ale aby dávkování probíhalo přímo do přístroje buď pomocí hodinového sklíčka případně nanesením zkoumané látky na speciálně upravený papír.

Separace v iontové mobilitní spektrometrii závisí na vlastnostech iontu a parametrech přístroje. Mezi parametry přístroje ovlivňující separaci v DMS patří typ použité driftového plynu (kapitola 4.3.1.), průtok (kapitola 4.3.2.) a teplota driftového plynu (kapitola 4.3.3.) případně použití modifikátoru (zkoumáno, ale nevedlo ke zlepšení separace).

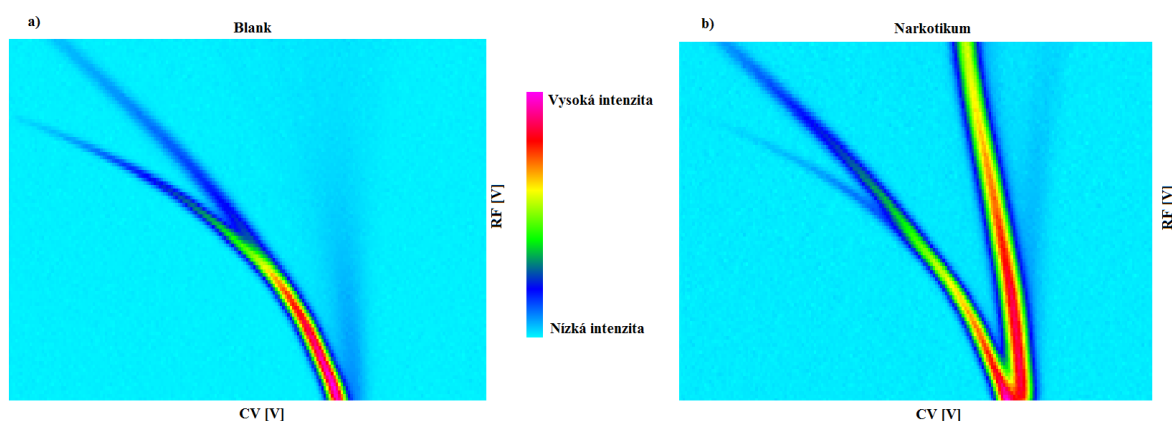
Při analýze narkotik pomocí DMS jsme se setkali se skutečností, že charakteristické odezvy PIP ležely blízko u sebe. K rozlišení takových odezev byla využita softwarová funkce tzv. „SWD“. Zkratka představuje Stable Wave Detector, který byl popsán v disertační práci Jana Dupače [222]. Tento detektor využívá Fourierovy transformace, odtud pochází slovo Wave - vlna. Pomocí SWD lze určit vrchol píku i pro nesymetrické píky a tím minimalizuje možnost chybné identifikace látek. Po proměření zkoumané látky se nastavil rozsah kompenzačního napětí, ve kterém bude látka klasifikována. Kromě této funkce, lze pomocí ručního přenosného přístroje Dragon měřit odezvy jednotlivých látek v čase. V praxi to probíhá tak, že se zvolí jedna hodnota separačního napětí, při které se zkoumá odezva po dobu několika milisekund až sekund. Tento typ záznamu tzv. „Time plot“ se dá přirovnat k chromatografickému záznamu, kde figuruje retenční čas. Ukázka tohoto typu záznamu je zobrazena na obrázku 29. Na Obrázku 29a je znázorněna odezva čistého hodinového sklíčka

(blank) v rozsahu kompenzačních napětí od -40 do +15 V po dobu 4 sekund pro hodnotu separačního napětí 1480 V. Za stejných podmínek byla poté analyzována zkoumaná narkotika na Obrázku 29b uvedeno pro MPA. Každé zkoumané narkotikum poskytovalo odezvu lišící se hodnotou kompenzačního napětí. Na základě těchto odlišností byl nastaven pro každé narkotikum rozsah kompenzačních napětí, pomocí kterého byla provedena klasifikace zkoumaných látek.



Obrázek 29 Záznam čistého hodinového sklíčka (blank) a) a narkotika b) pro hodnotu separačního napětí 1480 V v rozsahu kompenzačního napětí od -40 do +15 V po dobu 4 s. Růžová barva symbolizuje nejvíce intenzivní ionty, světle modrá barva symbolizuje ionty s nízkou intenzitou.

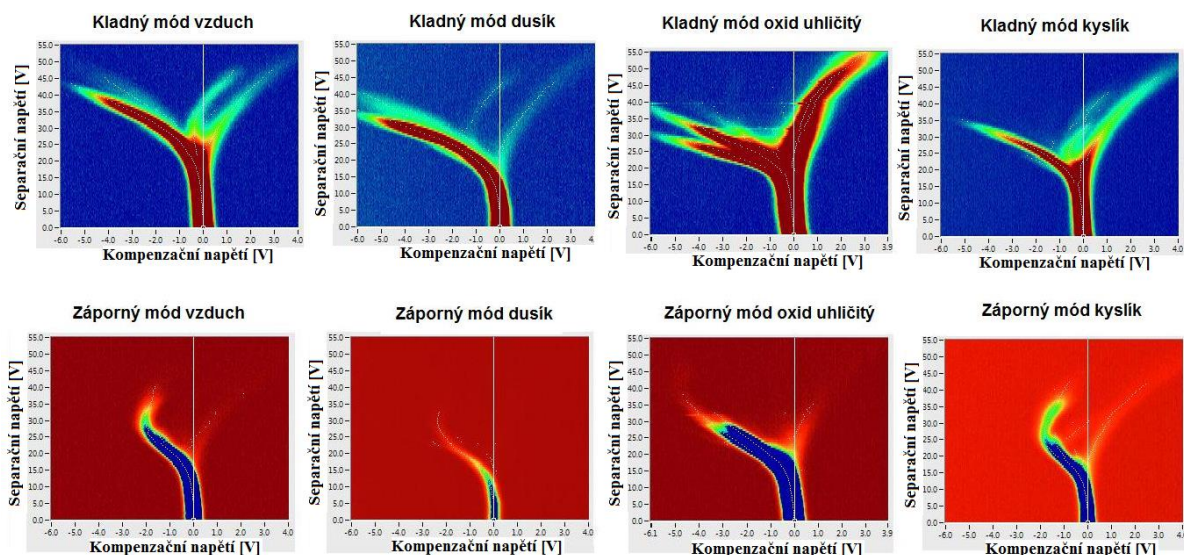
Další varianta záznamu je tzv. 3D graf. Tento typ záznamu znázorňuje intenzitu zkoumaných látek v širokém rozsahu RF. Rozsah RF byl nastaven od 500 V do 1500 V, rozsah CV od -40 do +15 V. Tento typ záznamu je ukázán na obrázku 30. Obrázek 30a náleží záznamu čistého hodinového sklíčka (blank), Obrázek 30b znázorňuje narkotikum (MPA).



Obrázek 30 3D graf čistého hodinového sklíčka (blank) a) a narkotika b) v rozsahu separačního napětí od 500 V do 1500 V a kompenzačního napětí od -40 V do +15 V.

4. 3. 1. Analýza driftových plynů

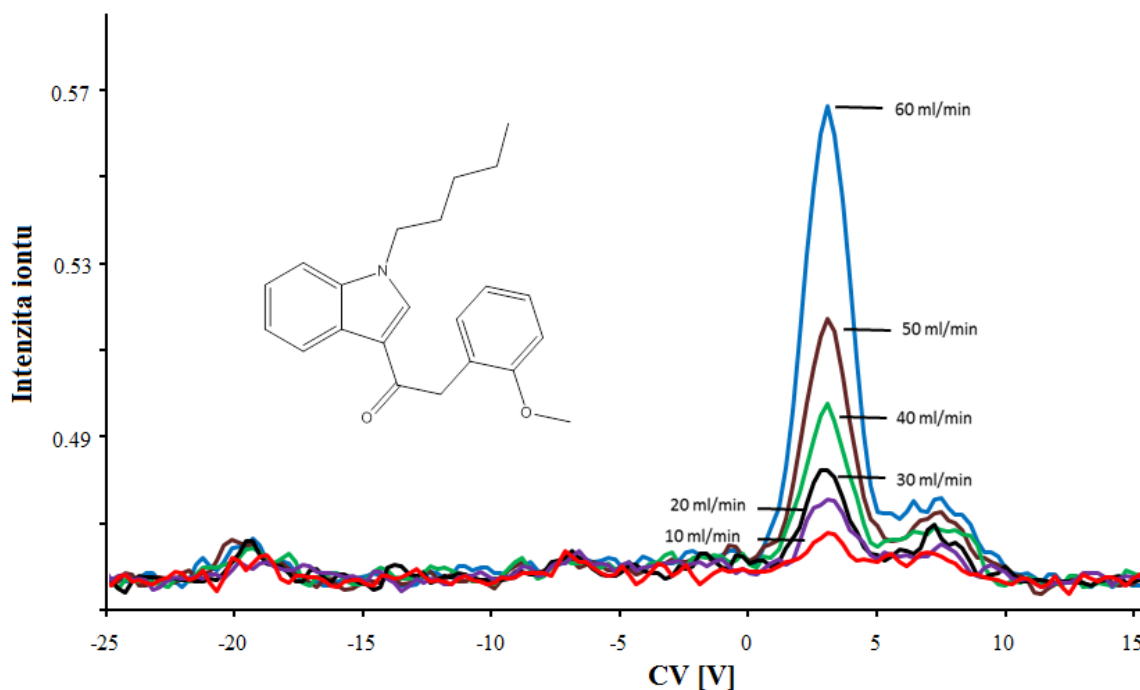
Na FAIMS přístroji byly porovnávány čtyři odlišné driftové plyny. Byl zkoumán vzduch, kyslík, dusík a oxid uhličitý (Obrázek 31). Separační napětí do 55 V, kompenzační napětí v rozsahu od -6 V do +4 V, teplota 60°C a průtok 50 ml·min⁻¹ bylo použito na analýzu driftových plynů. Intenzita iontů v záznamu kladných iontů roste od modré po červenou barvu. V záznamu záporných iontů intenzita iontů roste od červené po modrou barvu. Z obrázku 31 je patrné, že pro záznam kladných iontů poskytuje oxid uhličitý velmi intenzivní odezvu v širokém rozsahu kompenzačních napětí, kde jsou detekovány zájmové látky. Tudiž je tento plyn nejméně vhodný jako driftový plyn pro záznam kladných iontů. Nejméně intenzivní odezvu poskytuje dusík v kladném i záporném módu. Vzduch jako driftový plyn poskytuje další odezvu díky přítomnosti kyslíku, oxidu uhličitého a vzdušné vlhkosti. Pro ruční přenosná zařízení má největší význam vzduch jako driftový plyn. Ostatní varianty vyžadují zásobní láhev, která komplikuje použitelnost takového přístroje ve venkovních podmínkách ručně přenositelného přístroje.



Obrázek 31 FAIMS záznam vzduchu, dusíku, oxidu uhličitého a kyslíku v kladném i záporném módu.

4. 3. 2. Optimalizace průtoku

Průtok driftového plynu hraje důležitou roli při DMS analýzách. Průtok 10 až 60 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ byl zkoumán při DMS analýze JWH 250 (Obrázek 32). Při těchto hodnotách průtoku bylo zjištěno, že s rostoucí hodnotou průtoku vzduchu roste i intenzita iontu a nedochází k posunu k jiným hodnotám kompenzačního napětí.



Obrázek 32 Vliv průtoku na intenzitu iontu pro DMS analýzu JWH 250.

4. 3. 3. Optimalizace teploty

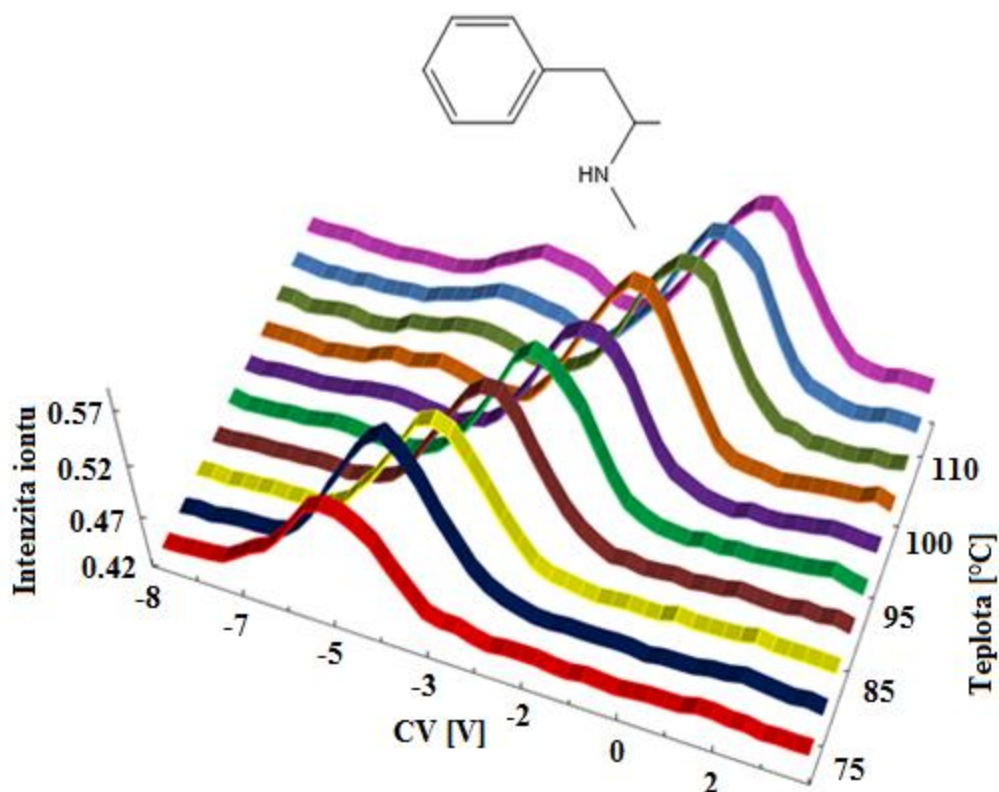
Teplota driftového plynu je významným parametrem při DMS analýze. Teplota na rozdíl od průtoku má vliv na polohu píku. Tzn., že při analýze stejné látky při různé teplotě jsou pozorovány odezvy při různých hodnotách kompenzačního napětí. Teplota ovlivňuje iontovou mobilitu dvěma různými způsoby. Teplota ovlivňuje hustotu plynu a poměr klastrování ion-neutrálních částic. Změny v distribuci kinetické energie ion-neutrálních částic se projevují změnou distribuce kolizních energií a iontové mobility těchto částic [72]. Vliv teploty na DMS analýzu byl zkoumán pro pět různých narkotik [11]. Narkotika byla zkoumána při teplotě 75-120°C. Při hodnotě separačního napětí 1480 V byly nalezeny největší rozdíly v poloze produktového iontového píku. Produktový iontový pík metamfetaminu a kokainu poskytuje odezvu pro celý vybraný rozsah teplot. Amfetamin poskytoval odezvu v rozmezí teplot od 90 do 120°C, ketamin v rozmezí teplot od 85 do 120°C a heroin v rozmezí teplot od 110 do 120°C (Tabulka 8). Tabulka 8 obsahuje informace o posunu produktového iontového píku (Δ) vlivem teploty. Vliv teploty na polohu produktového iontového píku při hodnotě separačního napětí 1480 V, je nejvýraznější pro amfetamin (0,83 V) a metamfetamin (0,64 V) (porovnáno v teplotním rozsahu, kde všechna narkotika poskytovala odezvu). Naproti tomu produktový iontový pík kokainu pro teplotní rozsah 110-120°C poskytoval odezvu při stejné hodnotě kompenzačního napětí. Závěrem lze konstatovat, že u všech zkoumaných látek docházelo vlivem rostoucí teploty k posunu ke kladnějším hodnotám kompenzačních napětí (posun píků doprava v grafech).

Tabulka 8 Vliv teploty na polohu produktového iontového píku vybraných narkotik.

Teplota [°C]	Kompenzační napětí [V]				
	Amfetamin	Metamfetamin	Ketamin	Heroin	Kokain
75	-	-5,18	-	-	2,29
80	-	-4,35	-	-	2,29
85	-	-3,79	0,08	-	2,43
90	-6,83	-3,24	0,63	-	2,56
95	-6,28	-2,69	0,90	-	2,84
100	-6	-2,14	1,18	-	2,98
105	-5,45	-1,45	1,46	-	3,12
110	-4,9	-0,56	2,12	2,43	3,33
115	-4,62	-0,34	2,22	2,84	3,33
120	-4,07	0,08	2,22	2,84	3,33
Δ^* [V]	2,76	5,26	2,14	0,41	1,04

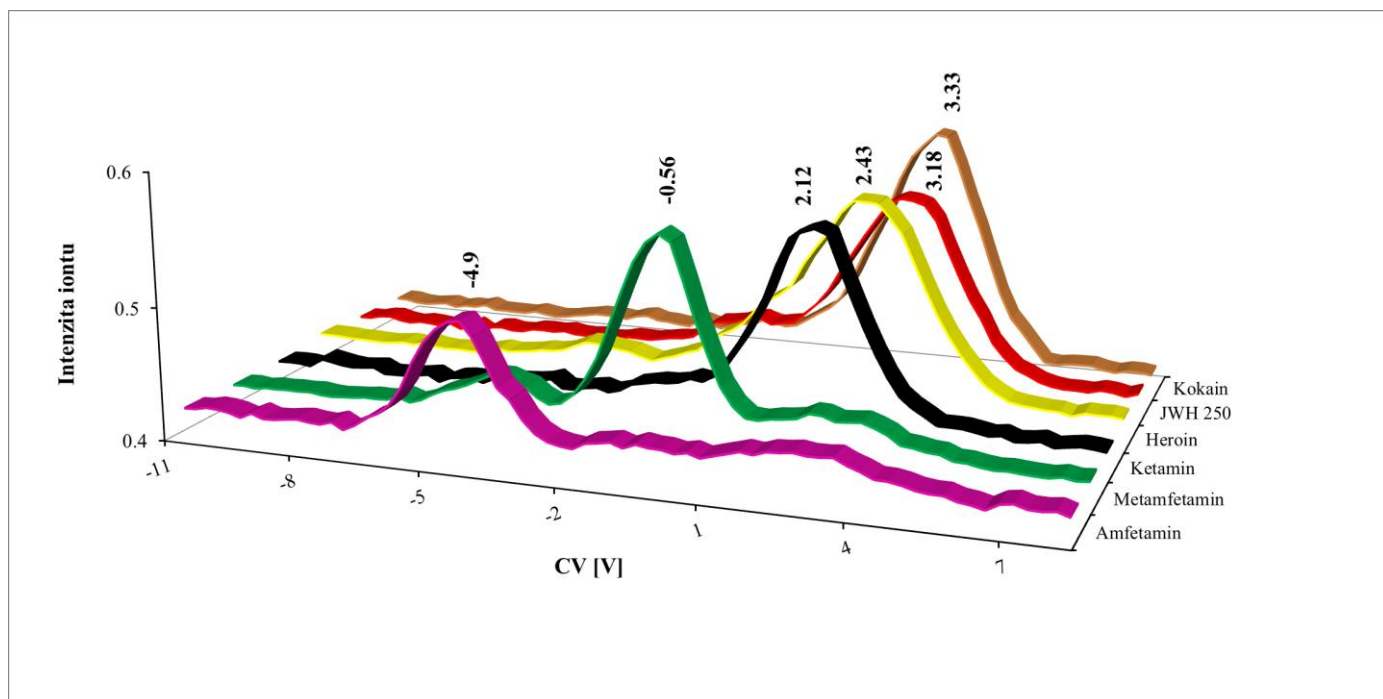
* posun produktového iontového píku v rozsahu teplot 110-120°C.

Hodnota kompenzačního napětí produktového iontového píku metamfetaminu leží v rozsahu od -5,18 V při 75°C do +0,08 V při 120°C (Obrázek 33).

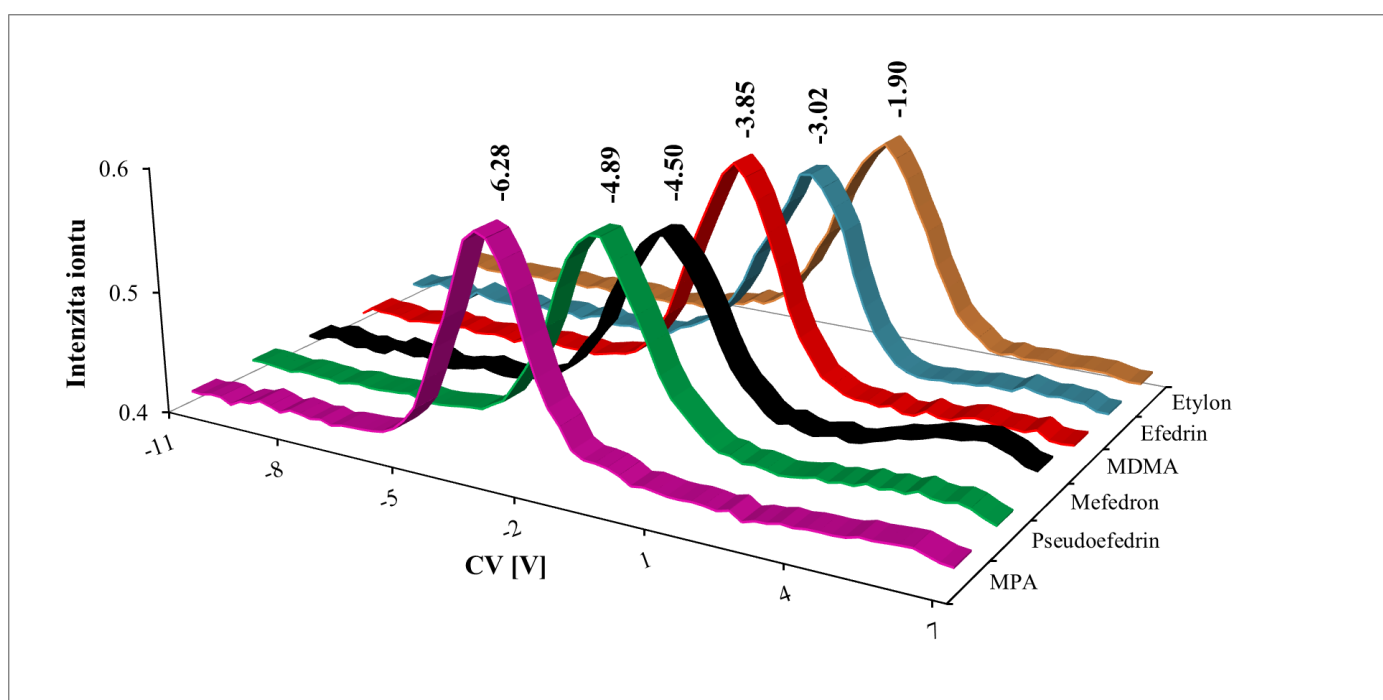


Obrázek 33 Vliv teploty na polohu produktového iontového píku metamfetaminu

Pro optimalizaci teploty byla pro šest zkoumaných narkotik vybrána teplota 110°C, pro dalších šest 90°C. Pro všechna zkoumaná narkotika byla použita hodnota separačního napětí 1480 V. Do softwaru byla nainstalována funkce pro rekonstrukci píků z naměřených dat. Na základě této funkce lze analyticky popsat a rozlišit naměřené píky ležící blízko u sebe. Hodnota kompenzačního napětí pro amfetamin je -4,9 V, pro metamfetamin -0,56 V, pro ketamin +2,12 V, pro heroin +2,43 V, pro JWH 250 +3,18 V a pro kokain +3,33 V (Obrázek 34). Hodnota kompenzačního napětí pro MPA je -6,28 V, pro pseudoefedrin -4,89 V, pro mefedron -4,50 V, pro MDMA -3,85 V, pro efedrin -3,02 V a pro etylon -1,90 V (Obrázek 35).



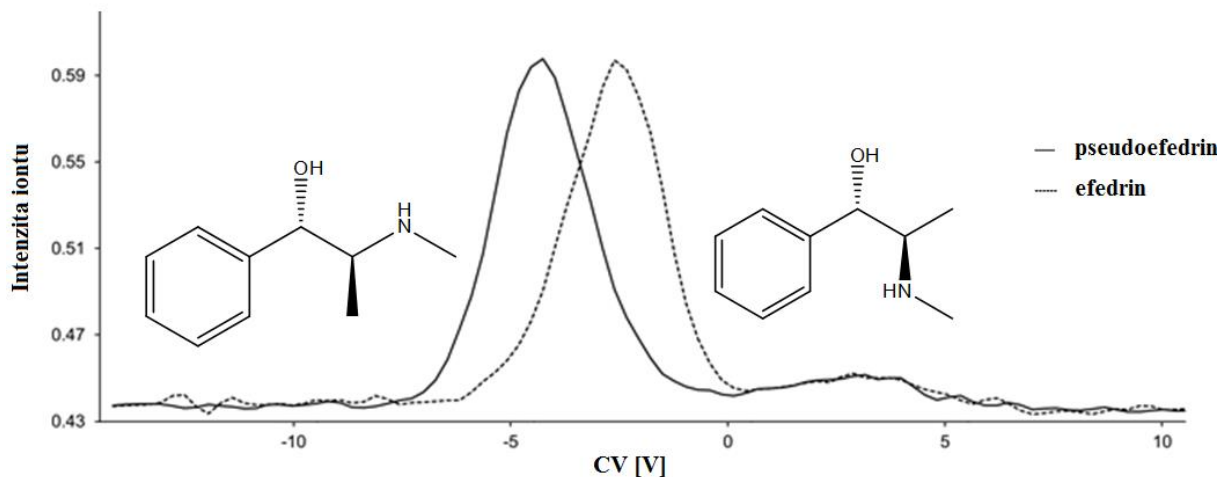
Obrázek 34 Diferenční mobilitní spektra šesti narkotik při teplotě 110°C.



Obrázek 35 Diferenční mobilitní spektra šesti narkotik při teplotě 90°C.

Hmotnost, náboj a tvar iontu jsou klíčovými vlastnostmi iontu v iontové mobilitní spektrometrii. Tvar je specifickou vlastností iontu, která je charakteristická pro iontovou mobilitní spektrometrii a odlišuje se tím od hmotnostní spektrometrie, kde dochází k separaci pouze na základě poměru hmotnosti a náboje. Důkazem toho, jaký význam má tvar zkoumané látky při separaci v iontové mobilitní spektrometrii je separace efedrinu a pseudoefedrinu.

Tato dvě narkotika mají stejnou hodnotu poměru hmotnosti a náboje, tudíž nelze tyto látky rozlišit pomocí hmotnostní spektrometrie. Zaměříme-li se na efedrin a pseudoefedrin v Obrázku 35, je patrné, že tyto dvě látky se stejnou hodnotou m/z lze od sebe rozlišit pomocí DMS. Detail separace těchto dvou látek je znázorněn na Obrázku 36.



Obrázek 36 Diferenční mobilitní spektrum pseudoefedrinu a efedrinu při hodnotě separačního napětí 1480 V a teplotě 90°C.

Pro výpočet α_2 a α_4 koeficientů a pro zobrazení alfa křivek jednotlivých narkotik byla použita data z příloh P7 a P8. Tyto tabulky obsahují hodnoty separačního a kompenzačního napětí zkoumaných narkotik. Vzdálenost mezi elektrodami byla 0,06 cm. Hodnoty α_2 a α_4 koeficientů jsou vypočteny metodou průměrování (Tabulka 9) a metodou nejmenších čtverců (Tabulka 10). Rozdíly mezi jednotlivými metodami výpočtu jsou uvedeny v příloze P6 a Tabulce 5. Jednotka α_2 koeficientu je 10^{-6} Td^{-2} , α_4 koeficientu 10^{-10} Td^{-4} .

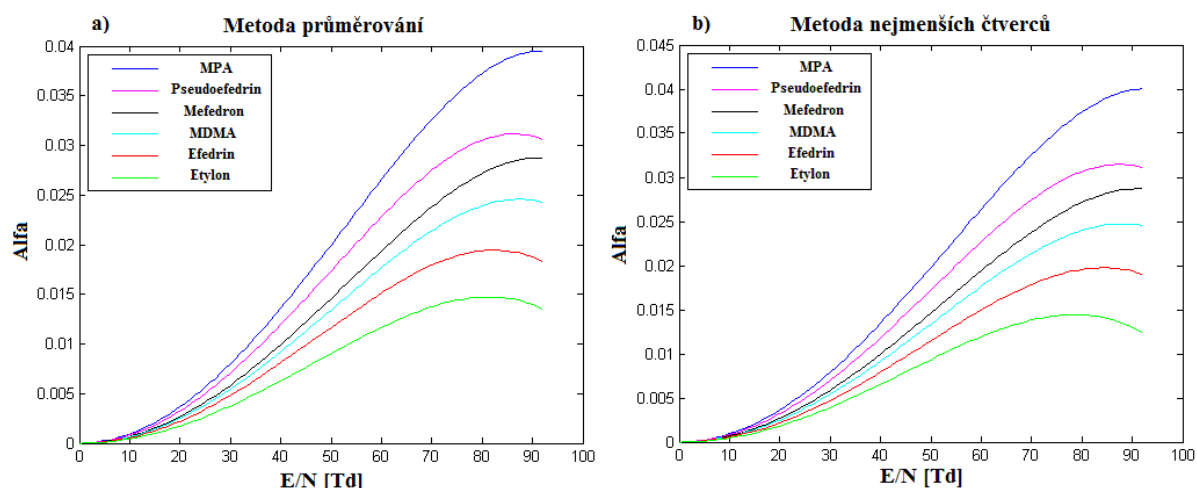
Tabulka 9 Nelineární funkce zkoumaných narkotik vypočtená metodou průměrování.

Látka	Teplota	Nelineární alfa funkce
Kokain	110°C	$\alpha = -2,40 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,05 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
JWH 250	110°C	$\alpha = -1,74 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,55 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Heroin	110°C	$\alpha = -1,43 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,64 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Ketamin	110°C	$\alpha = -1,32 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,25 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Metamfetamin	110°C	$\alpha = 3,75 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,12 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Amfetamin	110°C	$\alpha = 7,72 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,72 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
MPA	90°C	$\alpha = 9,39 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 5,58 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Pseudoefedrin	90°C	$\alpha = 8,35 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 5,60 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Mefedron	90°C	$\alpha = 6,86 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,09 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
MDMA	90°C	$\alpha = 6,42 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,19 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Efedrin	90°C	$\alpha = 5,72 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,21 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Etylon	90°C	$\alpha = 4,46 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 3,37 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$

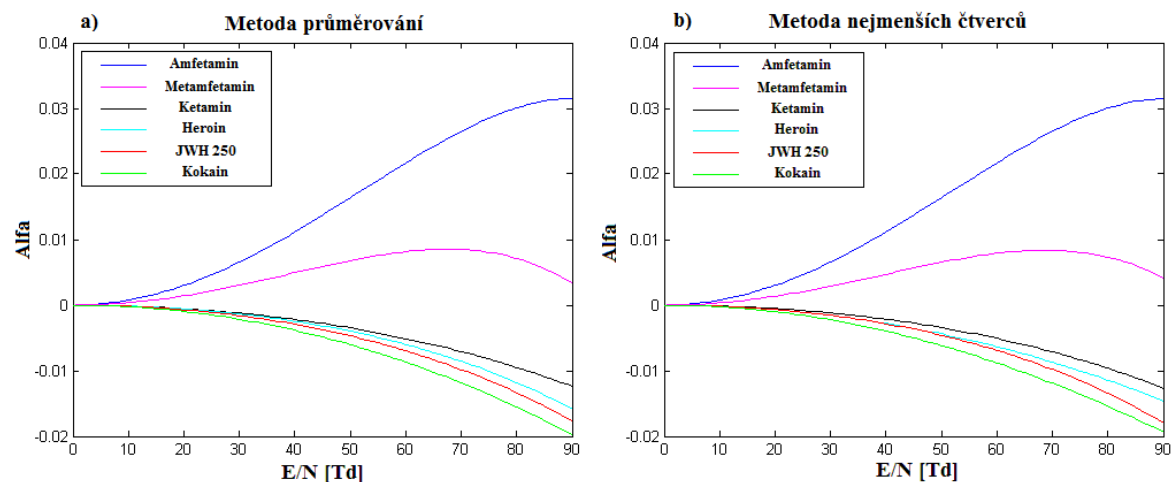
Tabulka 10 Nelineární funkce zkoumaných narkotik vypočtená metodou nejmenších čtverců

Látka	Teplota	Nelineární alfa funkce
Kokain	110°C	$\alpha = -2,50 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 + 0,13 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
JWH 250	110°C	$\alpha = -1,67 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,67 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Heroin	110°C	$\alpha = -1,73 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,08 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Ketamin	110°C	$\alpha = -1,29 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 0,33 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Metamfetamin	110°C	$\alpha = 3,55 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 3,77 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Amfetamin	110°C	$\alpha = 7,74 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,79 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
MPA	90°C	$\alpha = 9,28 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 5,37 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Pseudoefedrin	90°C	$\alpha = 8,25 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 5,41 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Mefedron	90°C	$\alpha = 6,88 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,12 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
MDMA	90°C	$\alpha = 6,38 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 4,12 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Efedrin	90°C	$\alpha = 5,57 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 3,93 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$
Etylon	90°C	$\alpha = 4,69 \cdot 10^{-6} (E/N)^2 - 3,81 \cdot 10^{-10} (E/N)^4$

Závislost iontové mobility na E/N v rozmezí od 0 do 100 Td bylo použito pro grafické rozlišení narkotik. Šest zkoumaných narkotik bylo měřeno při 90°C (Obrázek 37), dalších šest při 110°C (Obrázek 38). K výpočtu alfa koeficientů a následné sestrojení alfa křivek bylo provedeno pomocí metody nejmenších čtverců a metody průměrování. Detaily výpočtu těchto metod je popsáno v kapitole 4. 1. Alfa funkce.



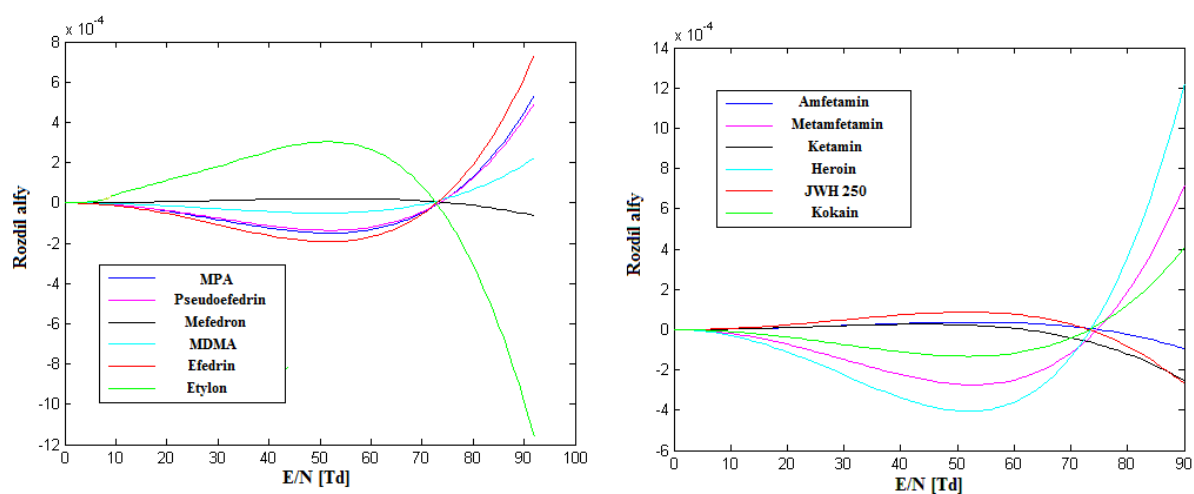
Obrázek 37 Alfa křivky šesti zkoumaných narkotik měřených při teplotě 90°C. a) pomocí metody průměrování b) pomocí metody nejmenších čtverců.



Obrázek 38 Alfa křivky šesti zkoumaných narkotik měřených při teplotě 110°C. a) pomocí metody průměrování b) pomocí metody nejmenších čtverců.

Rozdíly metody nejmenších čtverců a metody průměrování všech zkoumaných narkotik jsou zobrazeny na obrázku 39. Největší rozdíly zkoumaných metod byly pozorovány

pro heroin a etylon ($1-1,2 \cdot 10^{-3}$), nejmenší rozdíly byly pozorovány pro amfetamin a mefedron (méně než $\pm 0,8 \cdot 10^{-3}$).



Obrázek 39 Grafické znázornění rozdílů mezi metodou průměrování a metodou nejmenších čtverců pro zkoumaná narkotika.

5. ZÁVĚR

Disertační práce se zabývá testováním zařízení založené na principu iontové mobility. První část disertační práce obsahuje teoretické základy iontové mobilní spektrometrie. Dále je rozebrána problematika nízkonapěťové a vysokonapěťové iontové mobilní spektrometrie. S ohledem na skutečnost, že má praktická měření probíhají na vysokonapěťových přístrojích, je zde těmto vysokonapěťovým technikám věnována největší pozornost. Mezi výhody DMS a FAIMS patří velká citlivost měření, selektivita a rychlost analýzy. Nevýhodou těchto technik je skutečnost, že se zde pracuje při vysoké intenzitě elektrického pole, tudíž se nacházíme v nelineární oblasti závislosti iontové mobility na redukované intenzitě elektrického pole a nelze měřit srážkové průřezy. Další část teoretické části disertační práce se zabývá exploziv, narkotiky a jejich analýzou. V disertační práci je popsána analýza exploziv a narkotik pomocí instrumentálních metod analytických včetně technik založených na principu iontové mobility, především více prozkoumaných nízkonapěťových IMS technik.

Experimentální část spolu s výsledky a diskuzí se opírá o dva články publikované v mezinárodních časopisech, kde figuruji jako první autor a o příspěvky prezentované na mezinárodních konferencích. Na konci disertační práce je uveden podrobný seznam publikační činnosti a aktivit souvisejících s tématem předkládané disertační práce.

V praktické části je popsán výpočet alfa koeficientů, který slouží k sestrojení alfa křivek. Na základě alfa křivek bylo charakterizováno osm exploziv a dvanáct narkotik. Každé analyzované explozivum poskytovalo charakteristickou odezvu na DMS přístroji. Pro hodnotu separačního napětí 1060 V bylo pozorováno osm různých odezev kompenzačního napětí ležících v rozsahu od -1,61 V do +1,71 V. Sedm explosiv (DNT, TNT, RDX, kyselina pikrová, tetryl, PETN a ETN) bylo měřeno v záporném záznamu iontů. HMTD má v porovnání s ostatními měřenými explozivy nižší hodnotu elektronové afinity, proto bylo analyzováno v kladném záznamu iontů. Závislost iontové mobility na redukované intenzitě elektrického pole v rozmezí od 0 do 120 Td bylo použito ke grafickému rozlišení jednotlivých exploziv.

Testování nového ručního přenosného přístroje využívající DMS technologii bylo zkoumáno pro dvanáct různých narkotik. Analyzovaná narkotika se řadí mezi látky s vysokou protonovou afinitou, proto byl využit záznam kladných iontů. Na novém DMS přístroji byla provedena optimalizace průtoku a teploty. Zvyšující se průtok driftového plynu má za následek zvýšení intenzity iontů. Nemá však vliv na hodnotu kompenzačního napětí (na polohu píku). Bylo zjištěno, že teplota ovlivňuje hodnotu kompenzačního napětí

zkoumaných narkotik. S rostoucí teplotou dochází k posunu píků ke kladnějším hodnotám kompenzačního napětí. Šest narkotik bylo analyzováno při teplotě 90°C (MPA, pseudoefedrin, mefedron, MDMA, efedrin a etylon), dalších šest při teplotě 110°C (amfetamin, metamfetamin, ketamin, heroin, JWH 250 a kokain). Za daných teplotních podmínek při hodnotě separačního napětí 1480 V poskytovala každá proměřovaná substance charakteristickou odezvu. Závislost iontové mobility na redukované intenzitě elektrického pole v rozmezí od 0 do 100 Td bylo použito ke grafickému rozlišení jednotlivých narkotik.

Ukázalo se, že detekci exploziv a narkotik lze provést pomocí ručního přenosné přístroje pracujícím na principu iontové mobility. Kvantitativní analýza pomocí tohoto ručního přenosného přístroje může být námětem pro další studie v této oblasti. Dalším odvětvím, kde by tento přístroj mohl nalézt uplatnění, je např. analýza pesticidů v potravinách.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Gorshkov, M.P., *Inventor's Certificate of USSR*. 1982.
2. Schneider, B.B., et al., *Differential mobility spectrometry/mass spectrometry history, theory, design optimization, simulations, and applications*. Mass Spectrometry Reviews, 2016. **35**(6): p. 687-737.
3. Guevremont, R. and R.W. Purves, *High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry–mass spectrometry: an investigation of leucine enkephalin ions produced by electrospray ionization*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1999. **10**(6): p. 492-501.
4. Buryakov, I.A., et al., *A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1993. **128**(3): p. 143-148.
5. Eiceman, G.A., E.G. Nazarov, and J.A. Stone, *Chemical standards in ion mobility spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2003. **493**(2): p. 185-194.
6. Jiang, W. and R.A.S. Robinson, *Ion Mobility-Mass Spectrometry*. 2013.
7. Krylov, E.V. and E.G. Nazarov, *Electric field dependence of the ion mobility*. International Journal of Mass Spectrometry, 2009. **285**(3): p. 149-156.
8. Purves, R., *Enhancement of biological mass spectrometry by using separations based on changes in ion mobility (FAIMS and DMS)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013. **405**(1): p. 35-42.
9. Eiceman, G.A., Z.K., H. H. Hill, Jr., *Ion Mobility Spectrometry, Third Edition*. online version 2013.
10. *An Introduction to Ion Mobility Spectrometry with UltraFAIMS*. 15. 5. 2017; Available from: <http://www.owlstonenanotech.com/sites/default/files/ultrafaims/An%20Introduction%20to%20Ion%20Mobility%20Spectrometry%20with%20UltraFAIMS.pdf>.
11. Pavlačka, M., et al., *Characterization of narcotics using differential mobility spectrometry*. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2017: p. 1-6.
12. Shvartsburg, A.A., *Differential ion mobility spectrometry: nonlinear ion transport and fundamentals of FAIMS*. 2008.
13. Shvartsburg, A.A., et al., *Distortion of Ion Structures by Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(4): p. 1523-1528.
14. Cumeras, R., et al., *Review on Ion Mobility Spectrometry. Part 2: hyphenated methods and effects of experimental parameters*. Analyst, 2015.
15. Pavlačka, M., et al., *Analysis of explosives using differential mobility spectrometry*. International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 2016: p. 1-9.
16. Meier, L., et al., *Sensitive detection of drug vapors using an ion funnel interface for secondary electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, 2012. **47**(5): p. 555-559.
17. Tam, M. and H.H. Hill, *Secondary Electrospray Ionization-Ion Mobility Spectrometry for Explosive Vapor Detection*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(10): p. 2741-2747.
18. Robb, D.B. and M.W. Blades, *Atmospheric Pressure Photoionization for Ionization of Both Polar and Nonpolar Compounds in Reversed-Phase LC/MS*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(23): p. 8162-8164.
19. Nazarov, E.G., et al., *Miniature Differential Mobility Spectrometry Using Atmospheric Pressure Photoionization*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(13): p. 4553-4563.

20. Chang, J., et al., *Corona discharge processes*. Plasma Science, IEEE Transactions on, 1991. **19**(6): p. 1152-1166.
21. Tabrizchi, M. and V. Ilbeigi, *Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1–3): p. 692-696.
22. Crawford, C.L. and H.H. Hill, *Comparison of reactant and analyte ions for ⁶³Nickel, corona discharge, and secondary electrospray ionization sources with ion mobility-mass spectrometry*. Talanta, 2013. **107**(0): p. 225-232.
23. Yun, C.-M., Y. Otani, and H. Emi, *Development of Unipolar Ion Generator—Separation of Ions in Axial Direction of Flow*. Aerosol Science and Technology, 1997. **26**(5): p. 389-397.
24. Leonhardt, J.W., *New detectors in environmental monitoring using tritium sources*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1996. **206**(2): p. 333-339.
25. Simmonds, P.G., et al., *Design of a nickel-63 electron absorption detector and analytical significance of high-temperature operation*. Analytical Chemistry, 1967. **39**(12): p. 1428-1433.
26. Creaser, C.S., et al., *Ion mobility spectrometry: a review. Part 1. Structural analysis by mobility measurement*. Analyst, 2004. **129**(11): p. 984-994.
27. Kanu, A.B. and H.H. Hill Jr, *Ion mobility spectrometry detection for gas chromatography*. Journal of Chromatography A, 2008. **1177**(1): p. 12-27.
28. Borsdorf, H., et al., *A comparison of the ion chemistry for mono-substituted toluenes and anilines by three methods of atmospheric pressure ionization with ion mobility spectrometry*. Talanta, 2009. **78**(4–5): p. 1464-1475.
29. Wright, V., et al., *Structural studies of metal ligand complexes by ion mobility-mass spectrometry*. International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 2013. **16**(1): p. 61-67.
30. Laphorn, C., F. Pullen, and B.Z. Chowdhry, *Ion mobility spectrometry-mass spectrometry (IMS-MS) of small molecules: Separating and assigning structures to ions*. Mass Spectrometry Reviews, 2013. **32**(1): p. 43-71.
31. Midey, A.J., et al., *Improved detection of drugs of abuse using high-performance ion mobility spectrometry with electrospray ionization (ESI-HPIMS) for urine matrices*. Talanta, 2013. **116**: p. 77-83.
32. Kozole, J., et al., *Gas phase ion chemistry of an ion mobility spectrometry based explosive trace detector elucidated by tandem mass spectrometry*. Talanta, 2015. **140**(0): p. 10-19.
33. Steiner, W.E., et al., *Secondary Ionization of Chemical Warfare Agent Simulants: Atmospheric Pressure Ion Mobility Time-of-Flight Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(22): p. 6068-6076.
34. Hoaglund, C.S., et al., *Three-Dimensional Ion Mobility/TOFMS Analysis of Electrosprayed Biomolecules*. Analytical Chemistry, 1998. **70**(11): p. 2236-2242.
35. Wytenbach, T., P.R. Kemper, and M.T. Bowers, *Design of a new electrospray ion mobility mass spectrometer*. International Journal of Mass Spectrometry, 2001. **212**(1–3): p. 13-23.
36. Tang, K., et al., *High-Sensitivity Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry Using Electrodynamic Ion Funnel Interfaces*. Analytical Chemistry, 2005. **77**(10): p. 3330-3339.
37. May, J.C. and J.A. McLean, *Ion Mobility-Mass Spectrometry: Time-Dispersive Instrumentation*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(3): p. 1422-1436.
38. Simpson, G., et al., *Evaluation of gas chromatography coupled with ion mobility spectrometry for monitoring vinyl chloride and other chlorinated and aromatic*

- compounds in air samples*. Journal of High Resolution Chromatography, 1996. **19**(6): p. 301-312.
39. 6560 Ion Mobility Q-TOF LC/MS. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.agilent.com/en-us/products/mass-spectrometry/lc-ms-instruments/6560-ion-mobility-q-tof-lc-ms>.
 40. De-tector. 15. 5. 2017; Available from: <https://www.bruker.com/products/cbrne-detection/ims/de-tector/overview.html>.
 41. Ionscan 600. 1. 5. 2017; Available from: http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=495:ionscan-600&Itemid=1427&lang=en#.WG6TXRIfd9l.
 42. RAID M 100. 1. 5. 2017; Available from: <https://www.bruker.com/products/cbrne-detection/ims/raid-m100/overview.html>.
 43. μ RAID. 1. 5. 2017; Available from: <https://www.bruker.com/products/cbrne-detection/ims/uraid/overview.html>.
 44. RoadRunner. 15. 5. 2017; Available from: <https://www.bruker.com/products/cbrne-detection/ims/roadrunner/overview.html>.
 45. LCD 3.3. 1. 5. 2017; Available from: http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=86&Itemid=600#.WHTWzn0zK0c.
 46. Harry, E.L., et al., *An approach to enhancing coverage of the urinary metabonome using liquid chromatography–ion mobility–mass spectrometry*. Journal of Chromatography B, 2008. **871**(2): p. 357-361.
 47. Lee, Y.J., et al., *Development of high-throughput liquid chromatography injected ion mobility quadrupole time-of-flight techniques for analysis of complex peptide mixtures*. Journal of Chromatography B, 2002. **782**(1–2): p. 343-351.
 48. Valentine, S.J., et al., *Multidimensional separations of complex peptide mixtures: a combined high-performance liquid chromatography/ion mobility/time-of-flight mass spectrometry approach*. International Journal of Mass Spectrometry, 2001. **212**(1–3): p. 97-109.
 49. Causon, T.J. and S. Hann, *Theoretical evaluation of peak capacity improvements by use of liquid chromatography combined with drift tube ion mobility-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2015. **1416**: p. 47-56.
 50. Eatherton, R.L., et al., *Ion mobility detection after supercritical fluid chromatography*. Journal of High Resolution Chromatography, 1986. **9**(3): p. 154-160.
 51. Snyder, A.P., et al., *Portable hand-held gas chromatography/ion mobility spectrometry device*. Analytical Chemistry, 1993. **65**(3): p. 299-306.
 52. Lee, J., et al., *Analysis of explosives using corona discharge ionization combined with ion mobility spectrometry–mass spectrometry*. Talanta, 2014. **120**(0): p. 64-70.
 53. Satoh, T., et al., *Ion mobility spectrometric analysis of vaporous chemical warfare agents by the instrument with corona discharge ionization ammonia dopant ambient temperature operation*. Analytica Chimica Acta, 2015. **865**: p. 39-52.
 54. Khayamian, T., M. Tabrizchi, and M.T. Jafari, *Quantitative analysis of morphine and noscapine using corona discharge ion mobility spectrometry with ammonia reagent gas*. Talanta, 2006. **69**(4): p. 795-799.
 55. Weston, D.J., et al., *Direct Analysis of Pharmaceutical Drug Formulations Using Ion Mobility Spectrometry/Quadrupole-Time-of-Flight Mass Spectrometry Combined with Desorption Electrospray Ionization*. Analytical Chemistry, 2005. **77**(23): p. 7572-7580.

56. Liu, W., et al., *Rapid profiling and identification of anthocyanins in fruits with Hadamard transform ion mobility mass spectrometry*. Food Chemistry, 2015. **177**: p. 225-232.
57. Fernández-Maestre, R., et al., *Chemical Standards in Ion Mobility Spectrometry*. The Analyst, 2010. **135**(6): p. 1433-1442.
58. Ibrahim, Y.M., et al., *Development of an Ion Mobility Spectrometry-Orbitrap Mass Spectrometer Platform*. Analytical Chemistry, 2016. **88**(24): p. 12152-12160.
59. Giles, K., et al., *Applications of a travelling wave-based radio-frequency-only stacked ring ion guide*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004. **18**(20): p. 2401-2414.
60. Pringle, S.D., et al., *An investigation of the mobility separation of some peptide and protein ions using a new hybrid quadrupole/travelling wave IMS/oa-ToF instrument*. International Journal of Mass Spectrometry, 2007. **261**(1): p. 1-12.
61. Fenn, L.S. and J.A. McLean, *Structural Separations by Ion Mobility-MS for Glycomics and Glycoproteomics*, in *Mass Spectrometry of Glycoproteins: Methods and Protocols*, J.J. Kohler and S.M. Patrie, Editors. 2013, Humana Press: Totowa, NJ. p. 171-194.
62. Knapman, T.W., et al., *Considerations in experimental and theoretical collision cross-section measurements of small molecules using travelling wave ion mobility spectrometry-mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2010. **298**(1-3): p. 17-23.
63. Tose, L.V., et al., *Isomeric separation of cannabinoids by UPLC combined with ionic mobility mass spectrometry (TWIM-MS)—Part I*. International Journal of Mass Spectrometry.
64. Ridenour, W.B., et al., *Structural Characterization of Phospholipids and Peptides Directly from Tissue Sections by MALDI Traveling-Wave Ion Mobility-Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(5): p. 1881-1889.
65. Valentine, S.J., et al., *Toward Plasma Proteome Profiling with Ion Mobility-Mass Spectrometry*. Journal of Proteome Research, 2006. **5**(11): p. 2977-2984.
66. Vieillard, J., et al., *Atmospheric Solid Analysis Probe-Ion Mobility Mass Spectrometry: An Original Approach to Characterize Grafting on Cyclic Olefin Copolymer Surfaces*. Langmuir, 2015. **31**(48): p. 13138-13144.
67. Barrère, C., et al., *Atmospheric Solid Analysis Probe-Ion Mobility Mass Spectrometry of Polypropylene*. Analytical Chemistry, 2012. **84**(21): p. 9349-9354.
68. Tao, L., et al., *A Collision Cross-Section Database of Singly-Charged Peptide Ions*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007. **18**(7): p. 1232-1238.
69. Kolakowski, B.M. and Z. Mester, *Review of applications of high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS) and differential mobility spectrometry (DMS)*. Analyst, 2007. **132**(9): p. 842-864.
70. Eiceman, G.A., et al., *Separation of Ions from Explosives in Differential Mobility Spectrometry by Vapor-Modified Drift Gas*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(17): p. 4937-4944.
71. Champarnaud, E., et al., *Trace level impurity method development with high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry: systematic study of factors affecting the performance*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. **23**(1): p. 181-193.
72. Krylov, E.V., S.L. Coy, and E.G. Nazarov, *Temperature effects in differential mobility spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2009. **279**(2-3): p. 119-125.

73. Barnett, D., et al., *Characterization of a temperature-Controlled FAIMS system*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007. **18**(9): p. 1653-1663.
74. *Chip-based FAIMS*. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.owlstonenanotech.com/ultrafaims/technology>.
75. Covington, J.A., et al., *The application of FAIMS gas analysis in medical diagnostics*. Analyst, 2015. **140**(20): p. 6775-6781.
76. *JUNO*. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.chemringds.com/products/chemical-detection/juno.aspx>.
77. *SelexION*. 1. 5. 2017; Available from: <http://sciex.com/products/ion-mobility-spectrometry/selexion-technology>.
78. *FAIMS interface*. 15. 5. 2017; Available from: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAEGABBFACEMAFO>.
79. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.owlstonenanotech.com/ultrafaims/technology>.
80. Nazarov, E.G., et al., *Pressure Effects in Differential Mobility Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(22): p. 7697-7706.
81. Wu, S.T., Y.-Q. Xia, and M. Jemal, *High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry coupled with liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC/ESI-FAIMS-MS/MS) multi-component bioanalytical method development, performance evaluation and demonstration of the constancy of the compensation voltage with change of mobile phase composition or flow rate*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007. **21**(22): p. 3667-3676.
82. Bennett, R.V., et al., *Contrast-Enhanced Differential Mobility-Desorption Electrospray Ionization-Mass Spectrometry Imaging of Biological Tissues*. Analytical Chemistry, 2014. **86**(8): p. 3756-3763.
83. Feider, C.L., N. Elizondo, and L.S. Eberlin, *Ambient Ionization and FAIMS Mass Spectrometry for Enhanced Imaging of Multiply Charged Molecular Ions in Biological Tissues*. Analytical Chemistry, 2016. **88**(23): p. 11533-11541.
84. Aksenov, A.A., et al., *Detection of Huanglongbing Disease Using Differential Mobility Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2014. **86**(5): p. 2481-2488.
85. Pasupuleti, D., K. Pierce, and G.A. Eiceman, *Gas chromatography with tandem differential mobility spectrometry of fatty acid alkyl esters and the selective detection of methyl linolenate in biodiesels by dual-stage ion filtering*. Journal of Chromatography A, 2015. **1421**: p. 162-170.
86. Schumann, A., et al., *Detection of volatile organic compounds from wood-based panels by gas chromatography-field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS)*. International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 2012. **15**(3): p. 157-168.
87. Canterbury, J.D., et al., *Assessing the Dynamic Range and Peak Capacity of Nanoflow LC-FAIMS-MS on an Ion Trap Mass Spectrometer for Proteomics*. Analytical Chemistry, 2008. **80**(18): p. 6888-6897.
88. Xia, Y.-Q., S.T. Wu, and M. Jemal, *LC-FAIMS-MS/MS for Quantification of a Peptide in Plasma and Evaluation of FAIMS Global Selectivity from Plasma Components*. Analytical Chemistry, 2008. **80**(18): p. 7137-7143.
89. Beach, D.G., E.S. Kerrin, and M.A. Quilliam, *Selective quantitation of the neurotoxin BMAA by use of hydrophilic-interaction liquid chromatography-differential mobility spectrometry-tandem mass spectrometry (HILIC-DMS-MS/MS)*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015. **407**(28): p. 8397-8409.
90. Hall, A.B., et al., *Development of rapid methodologies for the isolation and quantitation of drug metabolites by differential mobility spectrometry – mass spectrometry*. International journal for ion mobility spectrometry : official publication

- of the International Society for Ion Mobility Spectrometry, 2012. **15**(3): p. 10.1007/s12127-012-0111-3.
91. Barnett, D.A., et al., *Application of ESI-FAIMS-MS to the analysis of tryptic peptides*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2002. **13**(11): p. 1282-1291.
 92. Guevremont, R., et al., *Atmospheric pressure ion trapping in a tandem FAIMS–FAIMS coupled to a TOFMS: studies with electrospray generated gramicidin S ions*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2001. **12**(12): p. 1320-1330.
 93. Saba, J., et al., *Enhanced Sensitivity in Proteomics Experiments Using FAIMS Coupled with a Hybrid Linear Ion Trap/Orbitrap Mass Spectrometer†*. Journal of Proteome Research, 2009. **8**(7): p. 3355-3366.
 94. Robinson, E.W., et al., *Enhanced Mixture Analysis of Poly(ethylene glycol) Using High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry Combined with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(7): p. 2190-2198.
 95. Schneider, B., T. Covey, and E. Nazarov, *DMS-MS separations with different transport gas modifiers*. International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 2013. **16**(3): p. 207-216.
 96. Blagojevic, V., et al., *Differential Mobility Spectrometry of Isomeric Protonated Dipeptides: Modifier and Field Effects on Ion Mobility and Stability*. Analytical Chemistry, 2011. **83**(9): p. 3470-3476.
 97. Moll, V., et al., *Control of dopants/modifiers in differential mobility spectrometry using a piezoelectric injector*. Analyst, 2012. **137**(6): p. 1458-1465.
 98. Puton, J., M. Nousiainen, and M. Sillanpää, *Ion mobility spectrometers with doped gases*. Talanta, 2008. **76**(5): p. 978-987.
 99. Nazarov, E.G., Anderson, A. G., Krylov, E. V., Coy, S. L., Miller, R. A., Burchfield, D., Eiceman G. A., *Miniature DMS-IMS detector for enhanced resolving power*, in *IJIMS*. 2007. p. 1-5.
 100. Li, J., R.W. Purves, and J.C. Richards, *Coupling Capillary Electrophoresis and High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry Mass Spectrometry for the Analysis of Complex Lipopolysaccharides*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(16): p. 4676-4683.
 101. McCooney, M., et al., *Separation and Quantitation of the Stereoisomers of Ephedra Alkaloids in Natural Health Products Using Flow Injection-Electrospray Ionization-High Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(11): p. 2538-2542.
 102. Šala, M., et al., *Determination of triacylglycerol regioisomers using differential mobility spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2016. **30**(2): p. 256-264.
 103. Rutolo, M., et al., *Detection of Potato Storage Disease via Gas Analysis: A Pilot Study Using Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry*. Sensors, 2014. **14**(9): p. 15939-15952.
 104. De Lacy Costello, B.P.J., et al., *Gas chromatography–mass spectrometry analyses of volatile organic compounds from potato tubers inoculated with *Phytophthora infestans* or *Fusarium coeruleum**. Plant Pathology, 2001. **50**(4): p. 489-496.
 105. Arthur, K.L., et al., *Increasing Peak Capacity in Nontargeted Omics Applications by Combining Full Scan Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry with Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2017. **89**(6): p. 3452-3459.
 106. Guevremont, R., *High-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry: A new tool for mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2004. **1058**(1–2): p. 3-19.

107. Sabo, M., et al., *Interactions of multiple reactant ions with 2,4,6-trinitrotoluene studied by corona discharge ion mobility-mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2015. **380**(Complete): p. 12-20.
108. Mäkinen, M., M. Nousiainen, and M. Sillanpää, *Ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: A review*. Mass Spectrometry Reviews, 2011. **30**(5): p. 940-973.
109. Khayamian, T., M. Tabrizchi, and M.T. Jafari, *Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry*. Talanta, 2003. **59**(2): p. 327-333.
110. Forbes, T.P. and E. Sisco, *Trace detection and competitive ionization of erythritol tetranitrate in mixtures using direct analysis in real time mass spectrometry*. Analytical Methods, 2015. **7**(8): p. 3632-3636.
111. Waltman, M.J., *Atmospheric pressure chemical ionization sources used in the detection of explosives by ion mobility spectrometry*, in Pacific Northwest National Laboratory. 2010.
112. Al-Kaysi, Rabih O., G. Guirado, and Edward J. Valente, *Synthesis and Characterization of a New Fluorescent Zwitterionic Spirocyclic Meisenheimer Complex of 1,3,5-Trinitrobenzene*. European Journal of Organic Chemistry, 2004. **2004**(16): p. 3408-3411.
113. Calcerrada, M., M. González-Herráez, and C. García-Ruiz, *Recent advances in capillary electrophoresis instrumentation for the analysis of explosives*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016. **75**: p. 75-85.
114. Oxley, J.C., et al., *Determination of the Vapor Density of Triacetone Triperoxide (TATP) Using a Gas Chromatography Headspace Technique*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2005. **30**(2): p. 127-130.
115. Griffin G 400-Series. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.flir.com/threatdetection/g400series/>.
116. Griffin 844. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.flir.com/threatdetection/display/?id=71602>.
117. Ježová, V., et al., *Determination of nitrate esters in water samples: Comparison of efficiency of solid-phase extraction and solid-phase microextraction*. Journal of Chromatography A, 2007. **1174**(1-2): p. 13-19.
118. Bratin K., P.T.K., *Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection*. Analytica Chimica Acta, 1981. **130**(2): p. 295-311.
119. Holmgren, E., et al., *Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2005. **1099**(1-2): p. 127-135.
120. Sánchez, C., et al., *Determination of Nitroaromatic Compounds in Air Samples at Femtogram Level Using C18 Membrane Sampling and On-Line Extraction with LC-MS*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(17): p. 4639-4645.
121. Rorrer Iii, L.C. and R.A. Yost, *Solvent vapor effects in planar high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry: Solvent trends and temperature effects*. International Journal of Mass Spectrometry, 2015. **378**: p. 336-346.
122. Buxton, T.L. and P.d.B. Harrington, *Rapid multivariate curve resolution applied to identification of explosives by ion mobility spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 2001. **434**(2): p. 269-282.

123. Buryakov, I.A., *Express analysis of explosives, chemical warfare agents and drugs with multicapillary column gas chromatography and ion mobility increment spectrometry*. Journal of Chromatography B, 2004. **800**(1–2): p. 75-82.
124. Spangler, G.E. and P.A. Lawless, *Ionization of nitrotoluene compounds in negative ion plasma chromatography*. Analytical Chemistry, 1978. **50**(7): p. 884-892.
125. Huang, S.D., L. Kolaitis, and D.M. Lubman, *Detection of Explosives Using Laser Desorption in Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry*. Applied Spectroscopy, 1987. **41**(8): p. 1371-1376.
126. Hilton, C.K., et al., *Improved analysis of explosives samples with electrospray ionization-high resolution ion mobility spectrometry (ESI-HRIMS)*. International Journal of Mass Spectrometry, 2010. **298**(1–3): p. 64-71.
127. Choi Sung-Seen, O.-B.K., Yun-Ki Kim, Seung Geon An, Myung-Won Shin, Seug-Jin Maeng, Gyu Seop Choi, *Negative Ion Formation of Pentaerythritol Tetranitrate in Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry and in Corona Discharge Ionization-Ion Mobility Spectrometry*. Bulletin- Korean Chemical Society, 2011. **32**(3): p. 1055-1058.
128. Yang, Y., et al., *Explosives detection using photoneutrons produced by X-rays*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2007. **579**(1): p. 400-403.
129. *HI-SCAN 6040aTiX*. 1. 5. 2017; Available from: http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=127:hi-scan-6040atix&Itemid=1425&lang=en#.WG6QmhIfd9l.
130. Sheen, D.M., et al. *Concealed explosive detection on personnel using a wideband holographic millimeter-wave imaging system*. 1996.
131. *eqo*. 1. 5. 2017; Available from: http://smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=80:eqo&Itemid=1420#.WHTpHLkfd9l.
132. Davies, A.G., et al., *Terahertz spectroscopy of explosives and drugs*. Materials Today, 2008. **11**(3): p. 18-26.
133. Federici, J.F., et al., *THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs*. Semiconductor Science and Technology, 2005. **20**(7): p. S266.
134. Leahy-Hoppa, M.R., M.J. Fitch, and R. Osiander, *Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **395**(2): p. 247-257.
135. Meaney, M.S. and V.L. McGuffin, *Investigation of common fluorophores for the detection of nitrated explosives by fluorescence quenching*. Analytica Chimica Acta, 2008. **610**(1): p. 57-67.
136. Jiménez, A.M. and M.J. Navas, *Chemiluminescence detection systems for the analysis of explosives*. Journal of Hazardous Materials, 2004. **106**(1): p. 1-8.
137. Germain, M.E. and M.J. Knapp, *Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(9): p. 2543-2555.
138. Maeda, Y., K. Aoki, and M. Munemori, *Chemiluminescence method for the determination of nitrogen dioxide*. Analytical Chemistry, 1980. **52**(2): p. 307-311.
139. Lewis, M.L., I.R. Lewis, and P.R. Griffiths, *Raman spectrometry of explosives with a no-moving-parts fiber coupled spectrometer: A comparison of excitation wavelength*. Vibrational Spectroscopy, 2005. **38**(1–2): p. 17-28.
140. Vitek, P., et al., *Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064 nm excitation for geological and forensic applications*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. **86**: p. 320-327.

141. Tuschel, D.D., et al., *Deep ultraviolet resonance Raman excitation enables explosives detection*. Applied Spectroscopy, 2010. **64**(4): p. 425-432.
142. Ghosh, M., L. Wang, and S.A. Asher, *Deep-Ultraviolet Resonance Raman Excitation Profiles of NH₄NO₃, PETN, TNT, HMX, and RDX*. Applied Spectroscopy, 2012. **66**(9): p. 1013-1021.
143. Comanescu, G., et al., *Identification of Explosives with Two-Dimensional Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2008. **62**(8): p. 833-839.
144. Sajanalal, P.R. and T. Pradeep, *Functional hybrid nickel nanostructures as recyclable SERS substrates: detection of explosives and biowarfare agents*. Nanoscale, 2012. **4**(11): p. 3427-3437.
145. Banas, A., et al., *Post-blast detection of traces of explosives by means of Fourier transform infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2009. **51**(2): p. 168-176.
146. López-López, M. and C. García-Ruiz, *Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **54**: p. 36-44.
147. Moros, J., et al., *Simultaneous Raman Spectroscopy–Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Instant Standoff Analysis of Explosives Using a Mobile Integrated Sensor Platform*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(4): p. 1389-1400.
148. Szala, M.S., L. , *Analysis of Common Explosives in Different Solvents by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Central European Journal of Energetic Materials, 2014. **11**: p. 129-142.
149. Sigman, M.E., et al., *Analysis of triacetone triperoxide (TATP) and TATP synthetic intermediates by electrospray ionization mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008. **22**(2): p. 84-90.
150. Usmanov, D.T., et al., *Atmospheric pressure chemical ionization of explosives using alternating current corona discharge ion source*. Journal of Mass Spectrometry, 2015. **50**(4): p. 651-661.
151. Cotte-Rodriguez, I., H. Chen, and R.G. Cooks, *Rapid trace detection of triacetone triperoxide (TATP) by complexation reactions during desorption electrospray ionization*. Chemical Communications, 2006(9): p. 953-955.
152. Justes, D.R., et al., *Detection of explosives on skin using ambient ionization mass spectrometry*. Chemical Communications, 2007(21): p. 2142-2144.
153. Takats, Z., et al., *Direct, trace level detection of explosives on ambient surfaces by desorption electrospray ionization mass spectrometry*. Chemical Communications, 2005(15): p. 1950-1952.
154. Chipuk, J.E., M.H. Gelb, and J.S. Brodbelt, *Surface-Enhanced Transmission Mode Desorption Electrospray Ionization: Increasing the Specificity of Ambient Ionization Mass Spectrometric Analyses*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(1): p. 16-18.
155. Talaty, N., et al., *Fabric analysis by ambient mass spectrometry for explosives and drugs*. Analyst, 2008. **133**(11): p. 1532-1540.
156. Cody, R.B., J.A. Laramée, and H.D. Durst, *Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions*. Analytical Chemistry, 2005. **77**(8): p. 2297-2302.
157. Morelato, M., et al., *Forensic applications of desorption electrospray ionisation mass spectrometry (DESI-MS)*. Forensic Science International, 2013. **226**(1–3): p. 10-21.
158. Hetman, J.S., *Polarography of Explosives*. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1973. **264**(2): p. 159-164.
159. Üzer, A., et al., *Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclic voltammetry*. Talanta, 2013. **115**: p. 768-778.

160. Zimmermann, Y. and J.A.C. Broekaert, *Determination of TNT and its metabolites in water samples by voltammetric techniques*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005. **383**(6): p. 998-1002.
161. Wang, J., B. Tian, and E. Sahlin, *Micromachined Electrophoresis Chips with Thick-Film Electrochemical Detectors*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(23): p. 5436-5440.
162. Hilmi, A. and J.H.T. Luong, *Electrochemical Detectors Prepared by Electroless Deposition for Microfabricated Electrophoresis Chips*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(19): p. 4677-4682.
163. Wang, J., et al., *Microchip Capillary Electrophoresis Coupled with a Boron-Doped Diamond Electrode-Based Electrochemical Detector*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(4): p. 935-939.
164. Lu, Q., et al., *Sensitive capillary electrophoresis microchip determination of trinitroaromatic explosives in nonaqueous electrolyte following solid phase extraction*. Analytica Chimica Acta, 2002. **469**(2): p. 253-260.
165. *The SEEKER*. 1. 5. 2017; Available from: <https://www.detectachem.com/seekere/>.
166. *XD-2i*. 1. 5. 2017; Available from: http://bombdetection.com/prod_details.php?prodid=150&subcatid=0&catid=27.
167. *ACE-ID*. 1. 5. 2017; Available from: http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=369:ace-id&Itemid=1423&lang=en#.WG6UoBIfd9l.
168. *Gemini FTIR/Raman Handheld Analyzer*. 1. 5. 2017; Available from: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/portable-analysis-material-id/chemical-explosives-narcotics-identification/gemini-ftir-ftir-raman-handheld-analyzer.html>.
169. *Fido[®] X3 Explosives Trace Detector*. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.flir.com/threatdetection/display/?id=63323>.
170. *E3500 Portable Explosives Detector*. 1. 5. 2017; Available from: <http://www.sdms.co.uk/products/e3500-portable-explosives-detector>.
171. *Explonix 2*. 1. 5. 2017; Available from: http://www.rsdynamics.com/?page_id=43.
172. Čapka, L., et al., *A portable device for fast analysis of explosives in the environment*. Journal of Chromatography A, 2015. **1388**: p. 167-173.
173. *Mini 10*. 1. 5. 2017; Available from: <http://aston.chem.purdue.edu/research/instrumentation/miniature-mass-spectrometers/mini-10/index.php>.
174. Sanders, N.L., et al., *Detection of Explosives as Negative Ions Directly from Surfaces Using a Miniature Mass Spectrometer*. Analytical Chemistry, 2010. **82**(12): p. 5313-5316.
175. *Hardened MobileTrace*. 15. 5. 2017; Available from: <http://www.morpho.com/en/aviation-border-security/detect-threats/etd-explosives-trace-detectors/hardened-mobiletrace>.
176. *SABRE 5000*. 1. 5. 2017; Available from: http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=89:sabre-5000&Itemid=1421&lang=en#.WG6XQhIfd9l.
177. Otto, J., M.F. Brown, and W. Long Iii, *Training rats to search and alert on contraband odors*. Applied Animal Behaviour Science, 2002. **77**(3): p. 217-232.
178. Corcelli, A., et al., *Detection of explosives by olfactory sensory neurons*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 1096-1100.
179. Lesniak, A., et al., *Canine Olfactory Receptor Gene Polymorphism and Its Relation to Odor Detection Performance by Sniffer Dogs*. Journal of Heredity, 2008. **99**(5): p. 518-527.

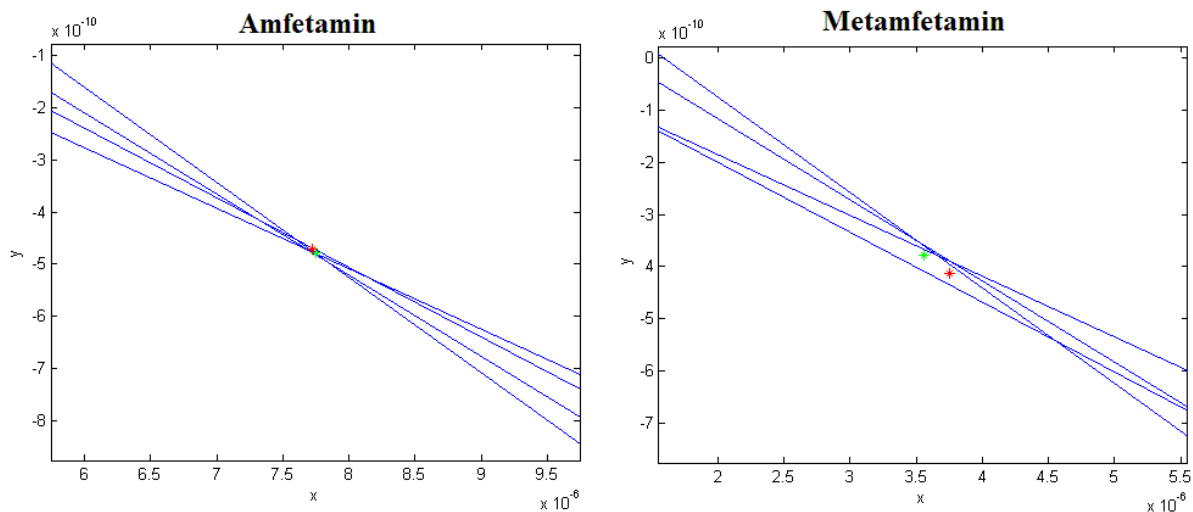
180. Ministerstvo Zdravotnictví, *Zákon č. 167/1998 o návykových látkách a o změně některých dalších zákonů*. 1998.
181. Demoranville, L.T. and J.R. Verkouteren, *Measurement of drug facilitated sexual assault agents in simulated sweat by ion mobility spectrometry*. Talanta, 2013. **106**: p. 375-380.
182. Barceloux, D.G., *Medical Toxicology of Drug Abuse: Synthesized Chemicals and Psychoactive Plants*. 2012.
183. Kelly, J.P., *Cathinone derivatives: A review of their chemistry, pharmacology and toxicology*. Drug Testing and Analysis, 2011. **3**(7-8): p. 439-453.
184. Angelov, D., J. O'Brien, and P. Kavanagh, *The syntheses of 1-(2-thienyl)-2-(methylamino) propane (methiopropamine) and its 3-thienyl isomer for use as reference standards*. Drug Testing and Analysis, 2013. **5**(3): p. 145-149.
185. Huffman, J.W., et al., *1-Pentyl-3-phenylacetylindoles, a new class of cannabimimetic indoles*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2005. **15**(18): p. 4110-4113.
186. Westphal, F., Junge Thomas, Sönnichsen Frank, Rösner Peter, Schäper Jan, *Ein neuer Wirkstoff in SPICE-artigen Kräutermischungen: Charakterisierung von JWH-250, seinen Methyl- und Trimethylsilylderivaten*. Toxichem Krimtech, 2010. **77**(1): p. 8-22.
187. Verkouteren, J.R. and J.L. Staymates, *Reliability of ion mobility spectrometry for qualitative analysis of complex, multicomponent illicit drug samples*. Forensic Science International, 2011. **206**(1-3): p. 190-196.
188. Gentili, S., M. Cornetta, and T. Macchia, *Rapid screening procedure based on headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the detection of many recreational drugs in hair*. Journal of Chromatography B, 2004. **801**(2): p. 289-296.
189. Gröger, T., et al., *Application of two-dimensional gas chromatography combined with pixel-based chemometric processing for the chemical profiling of illicit drug samples*. Journal of Chromatography A, 2008. **1200**(1): p. 8-16.
190. Pujadas, M., et al., *A simple and reliable procedure for the determination of psychoactive drugs in oral fluid by gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007. **44**(2): p. 594-601.
191. Mortier, K.A., et al., *Simultaneous, quantitative determination of opiates, amphetamines, cocaine and benzoylecgonine in oral fluid by liquid chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry*. Journal of Chromatography B, 2002. **779**(2): p. 321-330.
192. Moore, C., C. Coulter, and K. Crompton, *Determination of cocaine, benzoylecgonine, cocaethylene and norcocaine in human hair using solid-phase extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection*. Journal of Chromatography B, 2007. **859**(2): p. 208-212.
193. Pichini, S., et al., *Development and validation of a liquid chromatography-mass spectrometry assay for the determination of opiates and cocaine in meconium*. Journal of Chromatography B, 2003. **794**(2): p. 281-292.
194. Jeanville, P.M., et al., *Rapid confirmation/quantitation of cocaine and benzoylecgonine in urine utilizing high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2000. **11**(3): p. 257-263.
195. Chen, H., et al., *Separation and Determination of Ephedrine and Pseudoephedrine by Combination of Flow Injection with Capillary Electrophoresis*. Journal of Chromatographic Science, 2003. **41**(1): p. 1-5.

196. Holness, H.K., et al., *Separation mechanism of chiral impurities, ephedrine and pseudoephedrine, found in amphetamine-type substances using achiral modifiers in the gas phase*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012. **404**(8): p. 2407-2416.
197. Matz, L.M. and H.H. Hill, *Evaluating the Separation of Amphetamines by Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry/MS and Charge Competition within the ESI Process*. Analytical Chemistry, 2002. **74**(2): p. 420-427.
198. Matz, L.M., et al., *Investigation of drift gas selectivity in high resolution ion mobility spectrometry with mass spectrometry detection*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2002. **13**(4): p. 300-307.
199. Wu, C., W.F. Siems, and H.H. Hill, *Secondary Electrospray Ionization Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry of Illicit Drugs*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(2): p. 396-403.
200. Armenta, S., et al., *Ion mobility spectrometry evaluation of cocaine occupational exposure in forensic laboratories*. Talanta, 2014. **130**(0): p. 251-258.
201. Sysoev, A.A., et al., *Analysis of New Synthetic Drugs by Ion Mobility Time-of-Flight Mass Spectrometry*. European Journal of Mass Spectrometry, 2014. **20**(2): p. 185-192.
202. Joshi, M., et al., *Analysis of synthetic cathinones and associated psychoactive substances by ion mobility spectrometry*. Forensic Science International, 2014. **244**: p. 196-206.
203. Keller, T., et al., *Detection of designer drugs in human hair by ion mobility spectrometry (IMS)*. Forensic Science International, 1998. **94**(1-2): p. 55-63.
204. Gwak, S. and J.R. Almirall, *Rapid screening of 35 new psychoactive substances by ion mobility spectrometry (IMS) and direct analysis in real time (DART) coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry (QTOF-MS)*. Drug Testing and Analysis, 2015. **7**(10): p. 884-893.
205. Kanu, A.B., et al., *Analysis of Psychoactive Cathinones and Tryptamines by Electrospray Ionization Atmospheric Pressure Ion Mobility Time-of-Flight Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2013. **85**(18): p. 8535-8542.
206. Armenta, S., et al., *Detection and characterization of emerging psychoactive substances by ion mobility spectrometry*. Drug Testing and Analysis, 2015. **7**(4): p. 280-289.
207. McCooney, M.A., et al., *Quantitation of Morphine and Codeine in Human Urine using High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) with Mass Spectrometric Detection*. Journal of Analytical Toxicology, 2001. **25**(2): p. 81-87.
208. Manicke, N.E. and M. Belford, *Separation of Opiate Isomers Using Electrospray Ionization and Paper Spray Coupled to High-Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2015. **26**(5): p. 701-705.
209. Hall, A.B., et al., *Rapid Separation and Characterization of Cocaine and Cocaine Cutting Agents by Differential Mobility Spectrometry–Mass Spectrometry*. Journal of Forensic Sciences, 2012. **57**(3): p. 750-756.
210. Porta, T., E. Varesio, and G. Hopfgartner, *Gas-Phase Separation of Drugs and Metabolites Using Modifier-Assisted Differential Ion Mobility Spectrometry Hyphenated to Liquid Extraction Surface Analysis and Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2013. **85**(24): p. 11771-11779.
211. Guo, D., et al., *Precise determination of nonlinear function of ion mobility for explosives and drugs at high electric fields for microchip FAIMS*. Journal of Mass Spectrometry, 2015. **50**(1): p. 198-205.

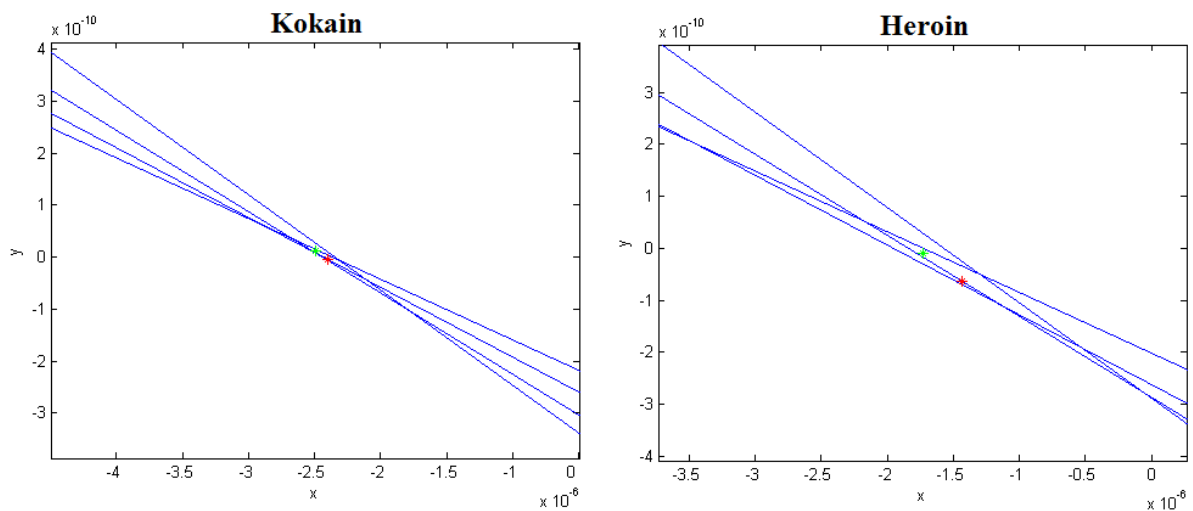
212. Mohsen, Y., et al., *Detection of Δ^9 -Tetrahydrocannabinol, Methamphetamine and Amphetamine in air at low ppb level using a Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry microchip sensor*. Procedia Engineering, 2014. **87**(0): p. 536-539.
213. Grobério, T.S., et al., *Discrimination and quantification of cocaine and adulterants in seized drug samples by infrared spectroscopy and PLSR*. Forensic Science International, 2015. **257**: p. 297-306.
214. Day, J.S., et al., *The detection of drugs of abuse in fingerprints using Raman spectroscopy I: latent fingerprints*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004. **60**(3): p. 563-568.
215. Gibbons, S. and M. Zloh, *An analysis of the 'legal high' mephedrone*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2010. **20**(14): p. 4135-4139.
216. Zuba, D., *Identification of cathinones and other active components of 'legal highs' by mass spectrometric methods*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012. **32**: p. 15-30.
217. Ifa, D.R., et al., *Forensic applications of ambient ionization mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **394**(8): p. 1995-2008.
218. Target-ID. 1. 5. 2017; Available from: http://www.smithsdetection.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=419:target-id&Itemid=1427&lang=en#.WG6XyhIfd9l.
219. TruNarc™ Handheld Narcotics Analyzer. 15. 5. 2017; Available from: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TRUNARC>.
220. Yang, T., et al., *Magnetically optimized SERS assay for rapid detection of trace drug-related biomarkers in saliva and fingerprints*. Biosensors and Bioelectronics, 2015. **68**: p. 350-357.
221. Lorenzo, N., et al., *Laboratory and field experiments used to identify Canis lupus var. familiaris active odor signature chemicals from drugs, explosives, and humans*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **376**(8): p. 1212-1224.
222. Dupač, J., Václav Hlaváč, *Stable wave detector for precise and fast detection of blobs in the image*, in Department of Cybernetics. 2006, Czech Technical University: Prague.

PŘÍLOHY

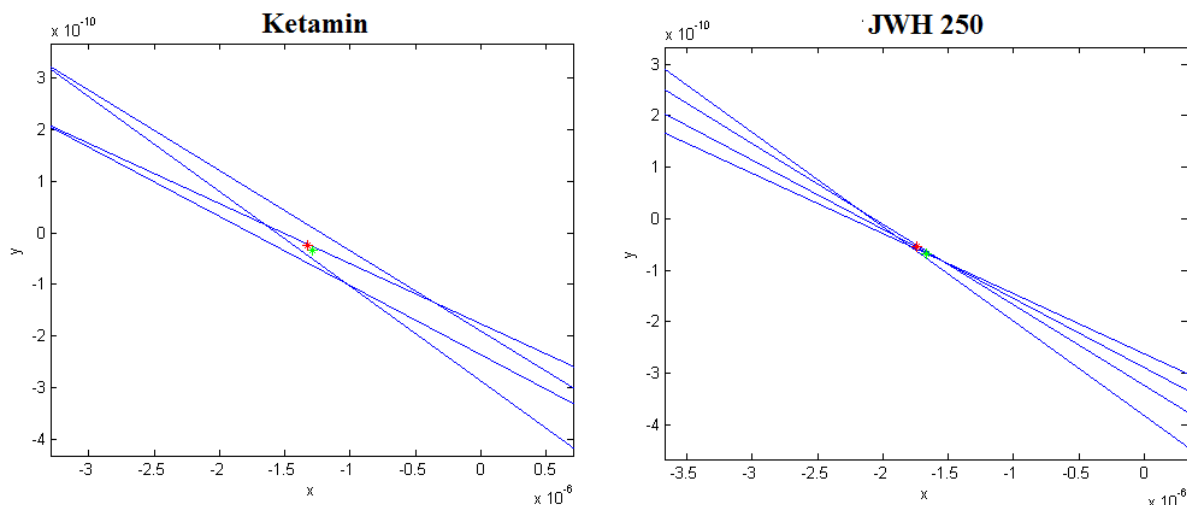
P1 Grafické znázornění výpočtu α_2 a α_4 koeficientů amfetaminu a metamfetaminu. Osa x představuje α_2 koeficient, osa y α_4 koeficient. Červená hvězdička znázorňuje průsečík metody průměrování, zelený křížek znázorňuje průsečík metody nejmenších čtverců.



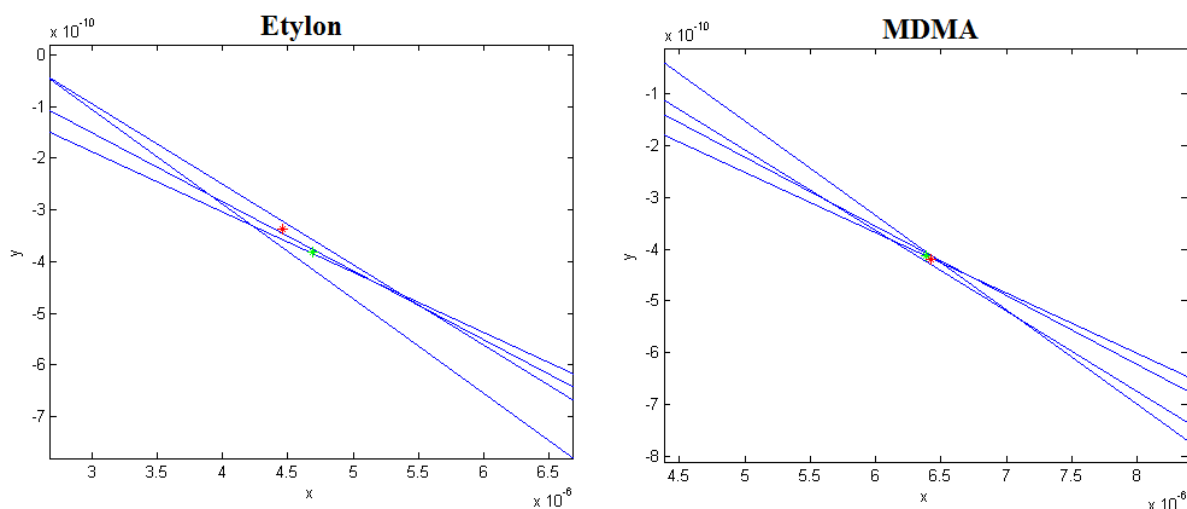
P2 Grafické znázornění výpočtu α_2 a α_4 koeficientů kokainu a heroinu. Osa x představuje α_2 koeficient, osa y α_4 koeficient. Červená hvězdička znázorňuje průsečík metody průměrování, zelený křížek znázorňuje průsečík metody nejmenších čtverců.



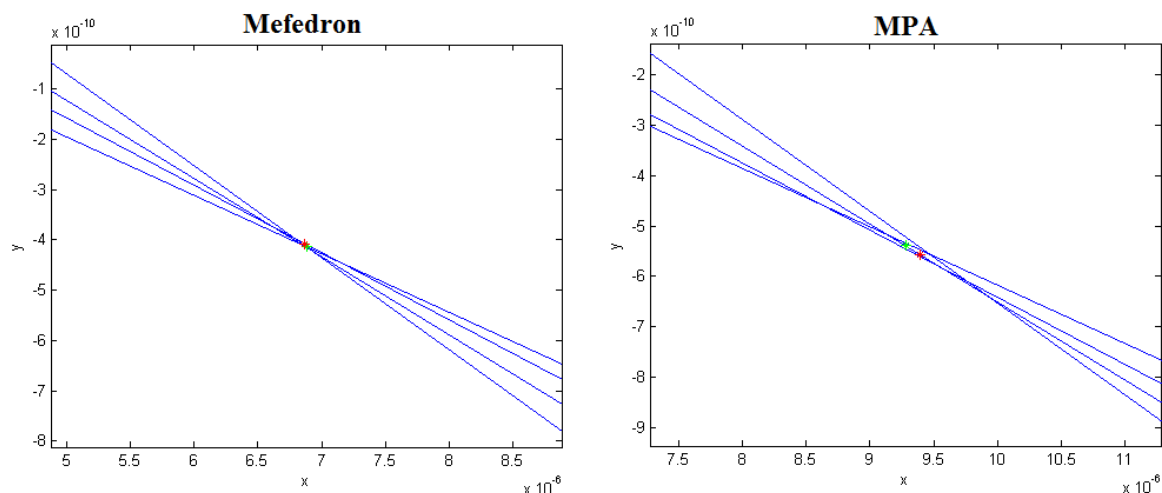
P3 Grafické znázornění výpočtu α_2 a α_4 koeficientů ketaminu a JWH 250. Osa x představuje α_2 koeficient, osa y α_4 koeficient. Červená hvězdička znázorňuje průsečík metody průměrování, zelený křížek znázorňuje průsečík metody nejmenších čtverců.



P4 Grafické znázornění výpočtu α_2 a α_4 koeficientů etylonu a MDMA. Osa x představuje α_2 koeficient, osa y α_4 koeficient. Červená hvězdička znázorňuje průsečík metody průměrování, zelený křížek znázorňuje průsečík metody nejmenších čtverců.



P5 Grafické znázornění výpočtu α_2 a α_4 koeficientů mefedronu a MPA. Osa x představuje α_2 koeficient, osa y α_4 koeficient. Červená hvězdička znázorňuje průsečík metody průměrování, zelený křížek znázorňuje průsečík metody nejmenších čtverců.



P6 Hodnoty α_2 a α_4 koeficientů s využitím metody průměrování (AVG) a metody nejmenších čtverců (LS). Δ symbolizuje rozdíl mezi AVG and LS.

Látka	$\alpha_2 [10^{-6}]$			$\alpha_4 [10^{-10}]$		
	AVG	LS	Δ^*	AVG	LS	Δ^*
Etylon	4,46	4,69	0,23	-3,37	-3,81	0,43
MDMA	6,42	6,38	0,04	-4,19	-4,12	0,07
MPA	9,39	9,28	0,11	-5,58	-5,37	0,21
Mefedron	6,86	6,88	0,02	-4,09	-4,12	0,03
Kokain	-2,40	-2,50	0,10	-0,05	0,13	0,18
Heroin	-1,43	-1,73	0,30	-0,64	-0,08	0,56
Ketamin	-1,32	-1,29	0,03	-0,25	-0,33	0,08
Metamfetamin	3,75	3,55	0,20	-4,12	-3,77	0,35
Amfetamin	7,72	7,74	0,02	-4,72	-4,77	0,05
JWH 250	-1,74	-1,67	0,07	-0,55	-0,67	0,12

P7 Hodnoty kompenzačního napětí (CV) a separačního napětí (RF) pro narkotika měřené při teplotě 110°C.

Látka	RF [V]	CV [V]
Kokain	1180	1,67
	1280	2,22
	1380	2,78
	1480	3,33
JWH 250	1180	1,48
	1280	1,88
	1380	2,45
	1480	3,18
Heroin	1180	1,11
	1280	1,67
	1380	2,22
	1480	2,43
Ketamin	1180	1,11
	1280	1,11
	1380	2,01
	1480	2,12
Metamfetamin	1180	-1,11
	1280	-1,11
	1380	-0,56
	1480	-0,56
Amfetamin	1180	-3,52
	1280	-4,07
	1380	-4,62
	1480	-4,90

P8 Hodnoty kompenzačního napětí (CV) a separačního napětí (RF) pro narkotika měřená při teplotě 90°C.

Látka	RF [V]	CV [V]
Etylon	1180	-1,68
	1280	-2,11
	1380	-2,08
	1480	-1,90
Efedrin	1180	-2,45
	1280	-2,61
	1380	-2,89
	1480	-3,02
MDMA	1180	-2,88
	1280	-3,22
	1380	-3,68
	1480	-3,85
Mefedron	1180	-3,18
	1280	-3,69
	1380	-4,20
	1480	-4,50
Pseudoefedrin	1180	-3,68
	1280	-4,15
	1380	-4,55
	1480	-4,89
MPA	1180	-4,38
	1280	-5,05
	1380	-5,65
	1480	-6.28

SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI

Publikace v mezinárodních odborných časopisech

Pavlačka M, Bajerová P, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Ventura K, Analysis of explosives using differential mobility spectrometry: Int. J. Ion Mobil. Spec. (2016) 19, str. 31-39.

Pavlačka M, Ventura K, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Bajerová P, Characterization of narcotics using differential mobility spectrometry: Monatsch. Chem. (2017) Received: 3 October 2016/ Accepted: 24 January 2017.

Příspěvky prezentované na mezinárodních vědeckých konferencích

Pavlačka M, Bajerová P a Ventura K, Analysis of gaseous compounds using differential mobility spektrometry and field asymmetric waveform ion mobility spektrometry: YISAC 2015: 22 nd Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry. Lodž (2015), str. 46, ISBN 978-83-6125-44-8.

Pavlačka M, Ventura K, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Bajerová P, Characterization of JWH 250 by differential mobility spectrometry: YISAC 2016: 23 th Young Investigators Seminar on Analytical Chemistry. Novi Sad (2016), book of proceedings str. 41-44, ISBN 978-86-7031-415-3.

Pavlačka M, Ventura K, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Bajerová P, A rapid differentiation of ephedrine and pseudoephedrine by differential mobility spectrometry: 12 th International Students conference „Modern Analytical Chemistry“. Praha (2016), Proceedings of the 12 th International Students conference „Modern Analytical Chemistry“ str. 12-16, ISBN 978-80-7444-044-1.

Příspěvky prezentované na národních vědeckých konferencích

Pavlačka M, Bajerová P, Ventura K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Rusová K, Analýza látek v plynném stavu pomocí vysokonapětové iontové mobilitní spektrometrie: Monitorování cizorodých látek v životním prostředí XVII. Ovčárna (2015), Sborník příspěvků str. 65-70, ISBN 978-80-7395-926-5.

Pavlačka M, Bajerová P, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Ventura K, Differential mobility spectrometry as a tool for analysis of narcotics and explosives: Studentská odborná konference Chemie je život. Brno (2015), Sborník příspěvků str. 283-288, ISBN 978-80-214-5290-6.

Pavlačka M, Bajerová P, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Ventura K, Detekce narkotik pomocí diferenční mobilitní spektrometrie: ACP 2016: XIV. Medzinárodná konferencia „Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi“. Bratislava (2016), zborník abstraktov str. 71, ISBN 978-80-227-4556-7.

Pavlačka M, Ventura K, Kortánková K, Bláha J, Zástěra M, Mázl R a Bajerová P, Analysis of stimulants using differential mobility spectrometry: XXI Slovak-Czech spectroscopic conference. Liptovský Ján (2016), Book of abstracts str. 61, ISBN 978-80-553-2636-8.

Posterová sdělení

Pavlačka M, Mázl R, Zástěra M, Kortánková K, Bláha J, Ventura K, Bajerová P, Handheld portable device based on differential mobility spectrometry for forensic applications: HPLC 2017. Praha (2017).

