

Databáze v chemické a forenzní analýze

Tereza Uhlíková, tereza.uhlikova@vscht.cz

Tereza Uhlíková

Ústav analytické chemie

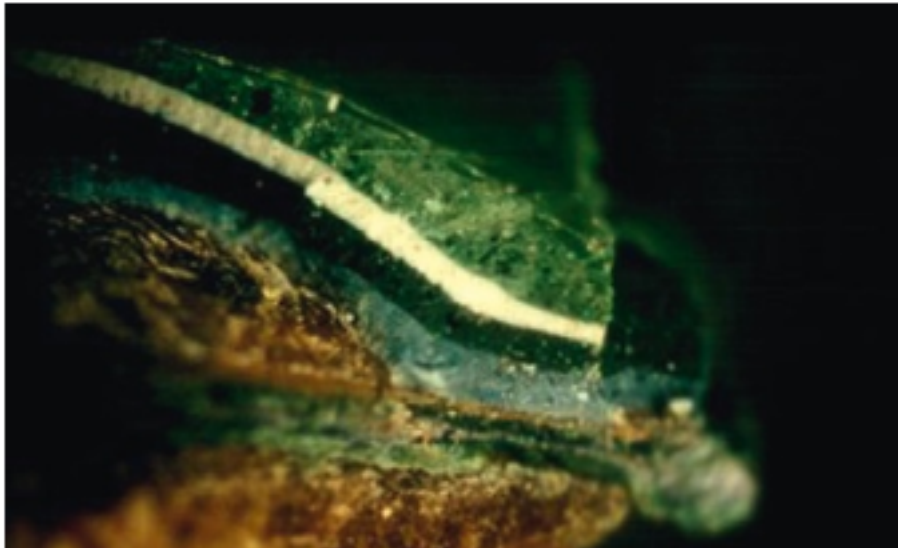
skupina teoretické spektroskopie

místnost A277

<https://web.vscht.cz/~uhlikovt/>

tereza.uhlikova@vscht.cz

Co je to?



- Povrchové úpravy dopravních prostředků
 - automobily, motorky, kola, lodě, letadla
 - typicky přesný průmyslový proces
 - více různých vrstev
- Povrchové úpravy nemovitostí
 - zdi, okna, dveře, rámy, sejfy, nářadí, ale i třeba graffiti
 - obvykle jedna vrstva
 - méně standardizované

typicky přesný průmyslový proces

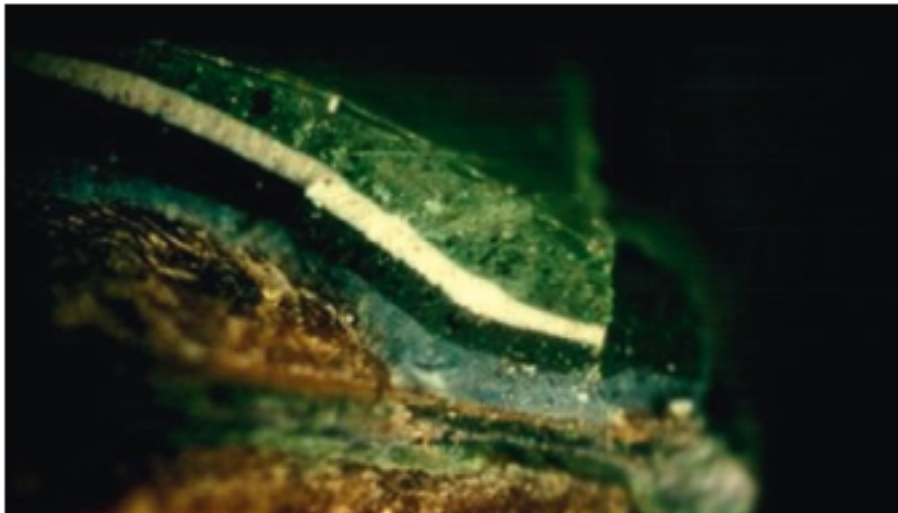
více různých vrstev

prakticky všechny možné barvy od bílé po černou (včetně)



Ochrana povrchu automobilů

Min. čtyři vrstvy – pretreatment – primer – topcoat – clearcoat



- clear coat
 - vrchní vrstva bez barviva nebo pigmentu
 - nastříkaná přes barevné vrstvy jako ochranný film
 - obvykle akrylát, tloušťka 35-50 μm
 - dnes přesun k dvousložkovým urethanům
- topcoat (base-colour coat)
 - určuje finální barvu
 - film 15-25 μm , akrylát + rozpouštědlo melamin
 - přechod na vodou ředitelné (ekologie) – složitá řešení na bázi latexu, bez těžkých kovů
 - buď čistý pigment, nebo vč. hliníkových vloček (metalíza) nebo slídových vloček pokrytých TiO_2 a Fe_2O_3 (perleťový efekt)

Goodpaster, J. B., Analysis of Trace Evidence Using Microspectrophotometry and Multivariate Statistics. In 2007 Trace Evidence Symposium, Clearwater Beach, Florida, 2009. Davies, G., 7.4.3 Environmental Improvements in the Automotive Paint Process. In Materials for Automobile Bodies, Elsevier. <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00A7CGE3/materials-automobile/environmental-improvements>.

Koons, R. D.; Peters, C. A.; Rebbert, P. S., Comparison of refractive index, energy dispersive X-ray fluorescence and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for forensic characterization of sheet glass fragments. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 1991, 6 (6), 451-456, DOI:10.1039/JA9910600451.

Obvyklé původní vrstvy laku

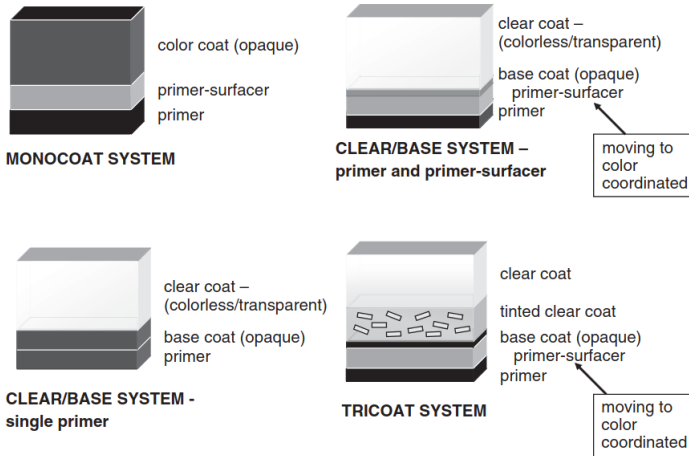


Figure 5.3 Diagrammatic representation of common original automotive finish layer structures. (See insert for color representation.)

Ryland, S. G.; Suzuki, E. M., Analysis of Paint Evidence. In Forensic Chemistry Handbook, John Wiley & Sons, Inc.: 2011; pp 131-224. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118062241.ch5>.

Počet vrstev může být i vyšší

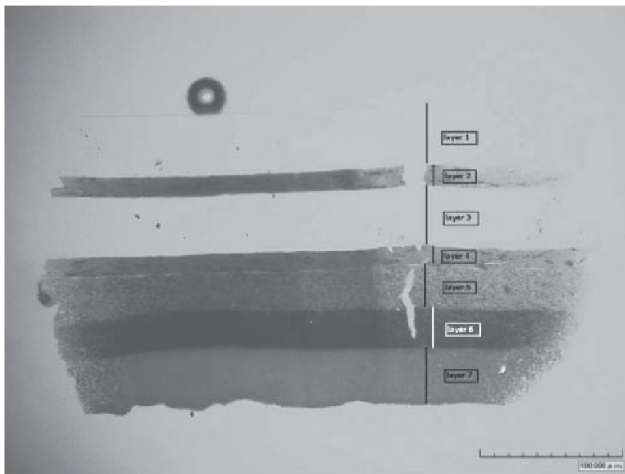


Figure 5.6 Cross section of a seven-layer automotive paint sample mounted on a microscope slide with a 1.56 refractive index mounting media and coverslip and viewed with transmitted brightfield light on a polarized light microscope. Layers 1 and 3 are clearcoats, layers 2 and 4 are basecoats with a decorative flake in them, and layer 5 is a color-coordinated primer followed by two additional primers (layers 6 and 7). (See insert for

Úlomek laku při „hit-and-run“ nehodě

1 První krok

- určení počtu vrstev
- zjistit, jestli to je OEM vzorek (original equipment manufacturer) – pokud ano, tak můžeme prozkoumat referenční tabulky jako např.
 - AKZO Colormap (AKZO Nobel Coatings)
 - Nexa Autocolor (PPG Industries) - ty jsou používány opravami a mapují barvu s možnými značkami a modely automobilu

2 Druhý krok – IČ spektra a jejich srovnání

Muehlethaler, C.; Gueissaz, L.; Massonnet, G., Forensic Paint Analysis. In Encyclopedia of Forensic Sciences, Siegel, J. A.; Saukko, P. J., Eds. Academic Press: Waltham, 2013; pp 265-272. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123821652001094>.

Representative Spectra of Clear Coat(A), E-coat(B) and Primer(C) Layers

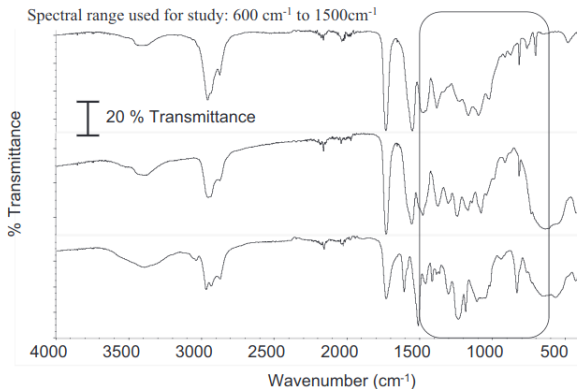
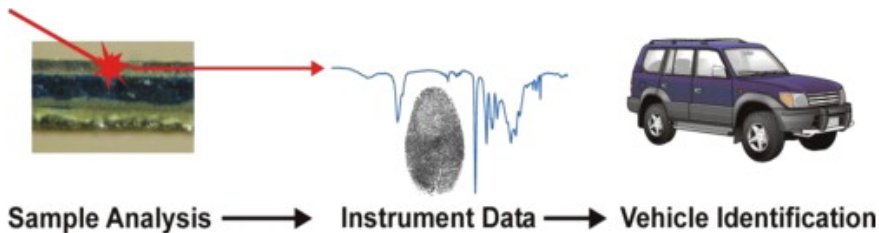


Fig. 1. Representative IR spectra of the clear coat, e-coat, and primer paint layers.

Lavine, B. K.; Fasasi, A.; Sandercock, M., Improving PDQ database search strategies to enhance investigative lead information for automotive paints. *Microchemical Journal* 2014, 117 (0), 133-137. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.007>

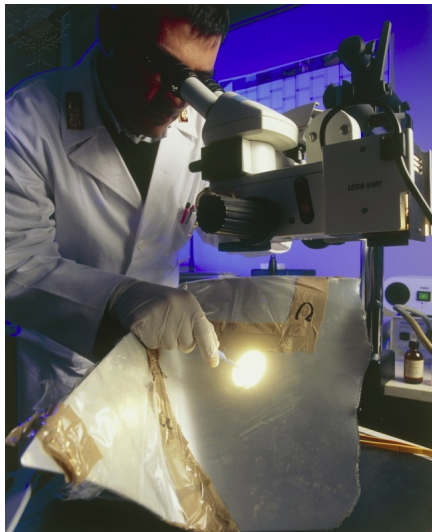
Identifying a motor vehicle from microscopic paint chips left at the crime



Lavine, B. K.; Fasasi, A.; Mirjankar, N.; Sandercock, M., Development of search prefilters for infrared library searching of clear coat paint smears. *Talanta* 2014, 119 (0), 331-340, DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.066>.

Forenzní specialista

Forenzní specialista sbírající vzorky barvy z části auta. Za použití mikroskopu hledá drobné stopy barvy zanechané po kolizi s jiným autem.



Vzorek může být opravdu malý...



Figure 5.5 Paint fragment placed on the date of a penny for sample size perspective.
(See insert for color representation.)

USA: Do 1990 se spoléhalo na The Reference Collection of Automotive Paints (Collaborative Testing Services, 1989)

komplexní soubor původních povrchových úprav použitých na amerických automobilech v 1974-1989

dvě hlavní omezení – neobsahovalo:

- celou povrchovou úpravu (vč. primerů + undercoats)
- importovaná vozidla (tj. vhodné jen pro „domácí“ (US) automobily)

The Reference Collection of Automotive Paint - Technical Data booklet
(Collaborative Testing Services, 1989)

– přiřazení typu vozidla ke kódu barvy

Obsahuje informaci

- výrobce barvy
- složení pojiva (binder)
- rok, kdy byla poprvé použita

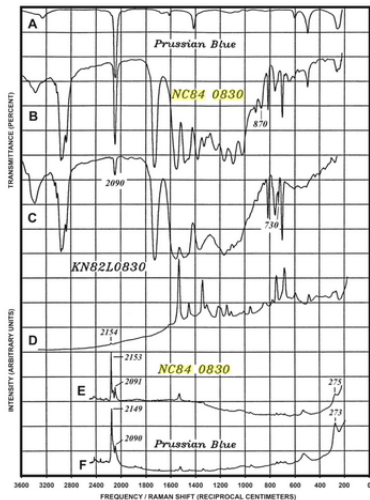
Příklad: stejná barva (tmavě modrá nemetalická, monocoat)

NC84 0830 BASF Inmont; akrylové pojivo smaltu; poprvé vyroben 1984
použito na: Jeeps a American Concords, Eagles a Spirits

KN82 L 0830 starší barvy: písmenný kód, L = modrá

Glasurit America; nevodné disperzní pojivo smaltu; poprvé vyroben 1982
použito na: Jeep Cherokees a American Alliances, Eagle 30s, Eagle SX4s a
Encores

Infračervená spektra



Forensic Chemistry Handbook edited by Lawrence Kobilinsky, 2012, WILEY

Infračervená spektra

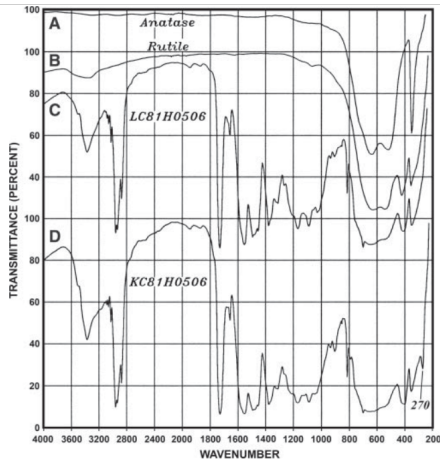


Figure 5.13 Infrared spectra of rutile, anatase, and two yellow nonmetallic automotive mono-coats from the *Reference Collection of Automotive Paints*. The mono-coats are identified by their *Reference Collection* codes: (A) rutile; (B) anatase; (C) LC81H0506; (D) KC81H0506. Both mono-coats have acrylic melamine enamel binders with styrene and contain rutile, Nickel Titanate, and an organic pigment. KC81H0506 also contains hydrous ferric oxide. [From Suzuki (1996b); copyright © ASTM International; reprinted with permission.]

- Po r. 1989 jediná komplexní kolekce orig. automobilových úprav FBI
- 1994
 - the Scientific Working Group for Material Analysis (SWGMAT) řešila tento problém

<https://www.asteetrace.org/swgmat>

- získala financování pro rozšíření existující databáze Paint Data Query (PDQ) udržované laboratořemi Kanadské jízdní policie
- dnes je vytvářena spoluprací mezi Královskou kanadskou jízdní policií (Royal Canadian Mounted Police, RCMP) a Federal Bureau of Investigation (FBI) financovanou National Institute of Justice (NIJ)

https:

[//nij.ojp.gov/library/publications/pdq-tracking-down-vehicle](https://nij.ojp.gov/library/publications/pdq-tracking-down-vehicle)



https://www.nist.gov/system/files/documents/2016/11/04/hodgkins_-_pdq_-_intl_forensic_automotive_db.pdf

prezentace o této databázi

záznamy vzorků analyzovaných automobilových laků:

- fyzické atributy
- chemické složení
- IR spektrum každé vrstvy laku automobilu

slouží k určení výrobce, značky, modelu a roku výroby podezřelého automobilu

Lavine, B. K.; Fasasi, A.; Mirjankar, N.; Sandercock, M., Development of search prefilters for infrared library searching of clear coat paint smears. *Talanta* 2014, 119 (0), 331-340, DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.066>.

Historie

- Projekt běží od r. 1996
- Postaven na původní databázi kousků automobilových laků, vytvořené před 25 lety
- Původní databáze – stejný obsah
 - sbírka vzorků laků
 - jednotlivé vrstvy analyzovány pomocí IR spektroskopie
 - byla na mainframu RCMP, pak zabírala příliš mnoho místa, z mainframu „vyhozena“
 - 1993 vyvinut program na PC (MS Windows, databáze Paradox for Windows)
 - od r. 2013 na Visual Basicu

r. 2016 spojovalo 102 laboratoří, Software pro PDQ placená z grantů plus:

- využívající agentury musí zasílat vzorky z ulic (vrakoviště nebo místa činu) FBI nebo RCMP
 - analýza + zahrnutí do databáze
 - vzorky z místa činu pouze když byly ověřeny pomocí VIN (Vehicle Identification Number) – v r. 2016 to bylo 60 vzorků/rok pro každou agenturu
 - rozdělují se na auta mladší než 6 let a starší

https:

[//forensiccoe.org/identifying-an-unknown-paint-system/](https://forensiccoe.org/identifying-an-unknown-paint-system/)

více jak 13 000 vozidel knihovna

více jak 50 000 vrstev laku

automobily Severní Ameriky od r. 1973 více jak 60 % vzorků je „z ulice“
získávání nových vzorků

- ze začátku velká závislost na výrobcích, kteří však nechtěli dávat složení laků
- analýza a spoléhá se na IR data
- data od výrobců, ale kontrola pomocí vzorků z ulice

ročně sebráno cca 1 500 vzorků, cca 500 vybráno pro analýzu a přidání do databáze

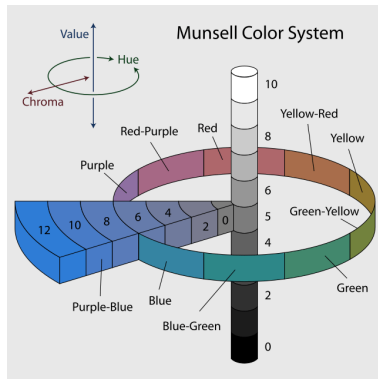
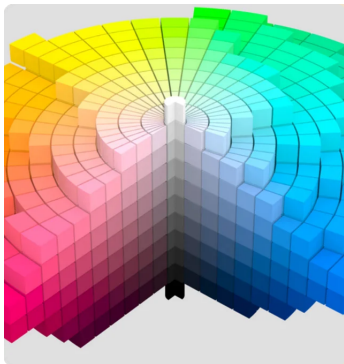
uživatelé - více jak 100 mezinárodních účastníků (Kanada, USA, Austrálie, Nový Zéland, Japonsko, Singapur, EU)

PDQ navrženo jako obecný textový databázový systém

Hlavní problémy:

- přesné hledání IR spekter
 - použití textu pro kódování chemických informací o každé vrstvě
 - hledání vyžaduje kódovat IR spektrum podle určených pravidel a hledat v těchto kódech v databázi
 - přímé hledání IR spekter není
 - komerční softwary neumí rozlišit jemné rozdíly mezi IR spektry jednotlivých modelů (velké množství velmi podobných spekter)
- textový systém neumožňuje hledat „clear coats“
 - ty jsou kódovány jen jako acrylic melamine styrene, nebo acrylic melamine styrene polyurethane
 - žádné další vlastnosti (anorganické výplně nebo pigment) $\Rightarrow$ clear coat, který není přiřazen k barevné nebo jiné podkladové vrstvě, nelze pořádně hledat

Munsellův systém barev



Každá barva je charakterizována třemi složkami: – hue – value – chroma

5 základních barev: – red (R), yellow (Y), green (G), blue (B), purple (P)

5 smíšených barev yellow red (YR), green yellow (GY), blue green (BG), purple blue (PB), red purple (RP)

Příklad zápisu barvy: 5P 5/10 (Purple, hue 5; value 5; chroma 10)

Buckle, J. L.; Macdougall, D. A.; Grant, R. R., PDQ—Paint Data Queries: The History and Technology Behind the Development of the Royal Canadian Mounted Police Forensic Laboratory Services Automotive Paint Database. Canadian Society of Forensic Science Journal 1997, 30 (4), 199-212, DOI:10.1080/00085030.1997.10757099.

European Paint Group (EPG)

– vytvořena 1997, (28 laboratoří z 15 zemí)

Cíle stanovené r. 1997:

- Vytvoření European Paint Collection
- Vytvoření kombinované databáze laků
- Provádění společného cvičení na Evropské úrovni
- Doporučení std. operačních postupů pro zkoumání laků
- Výměnu aktuálních informací ohledně analýzy laků včetně soudních případů
- Koordinace kombinovaných výzkumných projektů

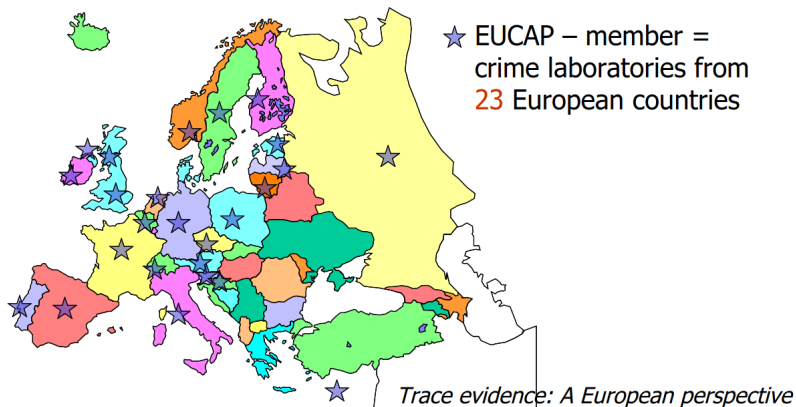
Becker, S., Trace evidence: A European perspective. In 2007 Trace Evidence Symposium, Clearwater Beach, Florida, 2007.

https://archive.gfjc.fiu.edu/trace/docs/final/Tues_830AM/S_Becker%20trace%20evidence.pdf

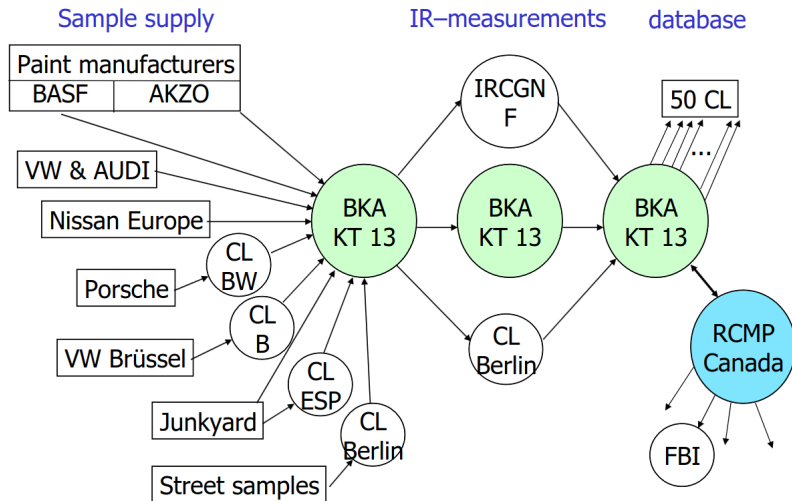
EUCAP: European Collection of Automotive Paint

https://www.nist.gov/system/files/documents/2016/11/04/becker_-_eu_tape_paint_glass_data_sets.pdf

EUCAP: European Collection of Automotive Paint



Proces tvorby EUCAP



Trace evidence: A European perspective

Sample collection

Sample collection at BKA Wiesbaden/ Germany ~20.000 samples



IČ spektrální knihovna:

- Spreje: 1019 spectra
- Nástroje: 446 spectra
- Barvy a pigmenty: 649 spectra
- Různé: 3218 spectra
- Lepidla a lepicí pásy: 6007 spectra

Raman spektrální knihovna:

- Barvy a pigmenty: 2753;
- Anorganické: 178 spectra

Zajímavost: distribuce barev automobilů

Australská studie (Sydney) – dvě místa sběru vzorků: 1) auta v ulicích ve městě a 2) na předměstí (přes 5 tis. vozidel) – stopy barev na sloupech v pěti garážových domech

Nejčtenější

- první studie: bílá, šedá, černá, modrá
- druhá studie: modrá, bílá, červená, stříbrná

Pravděpodobné důvody pro rozdíly

- šedá = stříbrná
- červená barva – pracovní vozy v parkovacích domech
- bílá barva – služební vozy
- atd.

Nejméně početné – žlutá, oranžová, fialová, hnědá

Je potřeba

- znát historii, protože zločin bude spáchán spíše starším vozem, ne nejnovějším sportovním modelem
- sledovat nový vývoj v průmyslu

SWGMAAT – Scientific Working Group for Materials Analysis - Paint Subgroup

<https://www.asteetrace.org/subpaint>

European Paint and Glass Group (EPG-EGG) of the European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI)