

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

O čem to bude

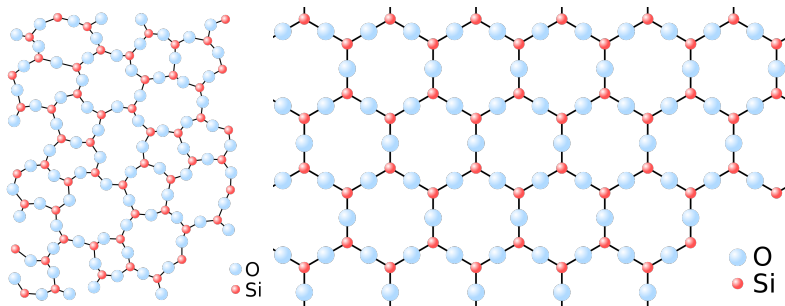
1	19.3.	Opakování databází, normalizace, ERA
2	26.3.	Spektroskopické databáze - atmosférické, vesmírné
3	2.4.	NIST, specDB
4	9.4.	MS, krystalografické
5	16.4.	AI a Kvantové počítače pro práci s daty
6	23.4.	Barvy,laky,sklo,textilie
7	30.4.	Půda, hořlaviny,nukleární materiály
8	7.5.	STŘEDEČNÍ ROZVRH = NENÍ PŘEDNÁŠKA
9	14.5.	Toxikologické
10	21.5.	Zkouška

cvičení: společná databáze volně prodejných psychotropních látek

Databáze skel

Co je to sklo?

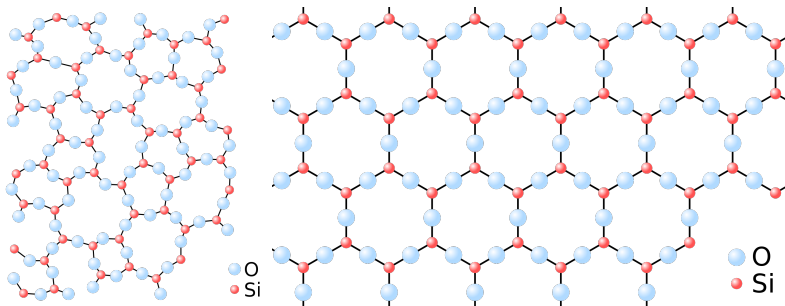
Sklo je pevný, nekystalický materiál.



Vyrábí se tavením směsi oxidů křemíku, vápníku, sodíku a dalších přísad.
Přírodní sklo

Co je to sklo?

Sklo je pevný, nekystalický materiál.



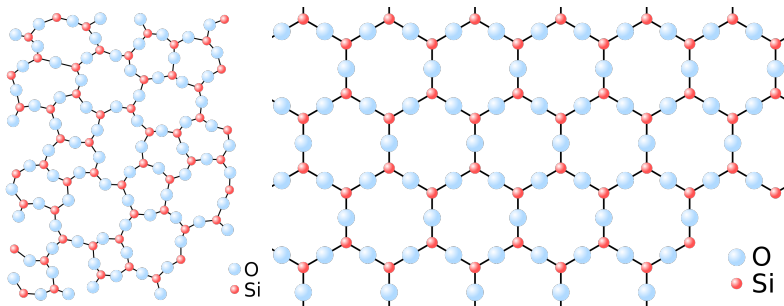
Vyrábí se tavením směsi oxidů křemíku, vápníku, sodíku a dalších přísad.

Přírodní sklo vltavíny

Sklo je homogenní. Opravdu?

Co je to sklo?

Sklo je pevný, nekystalický materiál.



Vyrábí se tavením směsi oxidů křemíku, vápníku, sodíku a dalších přísad.

Přírodní sklo vltavíny

Sklo je homogenní. Opravdu?

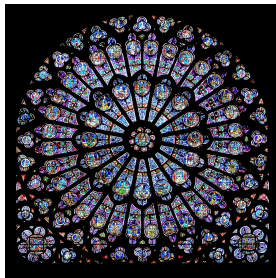
Má široké spektrum aplikací.

Vysoce odolné vlastnosti vůči chemikáliím a povětrnostním vlivům.

Historicky využíváno od starověku až po současnost.

Starověk: objevení skla v Mezopotámii a Egyptě kolem 3000 př. n. l. ; první výroba skleněných předmětů tavbou přírodního skla; využití skla pro ozdobné předměty a perličky v Egyptě a Mezopotámii

Rozvoj v antickém Řecku a Římě: velkovýroba; sklo se stalo běžným materiálem pro nádoby, lahvičky a okenní tabule; 3. st. př. n. l. vyvinuty první skleněné tabule pro okna; Benátské sklo - vitráže a okenních tabule v katedrálách a chrámech.



Renesance a rozvoj uměleckého skla: rozvoj uměleckého skla v Itálii; Benátské sklo získalo světovou proslulost díky kvalitě a technikám.

Průmyslová revoluce a moderní éra: transformace výroby skla průmyslovou revolucí v 19. století; masová výroba - rozšíření ve výstavbě, průmyslu a domácnostech; vyvinuty speciální druhy skla pro různé účely (bezpečnostní sklo, tepelně izolační sklo, optické vlákno)

Sagrada familia



Typické případy

sražení autem a ujetí z místa nehody; vloupání; přepadení; a další typy trestných činů



Typické případy

sražení autem a ujetí z místa nehody; vloupání; přepadení; a další typy trestných činů



Typické případy

sražení autem a ujetí z místa nehody; vloupání; přepadení; a další typy trestných činů



- Fragmenty skla na místě činu
- Fragmenty skla na těle pachatele
- Porovnání skleněných střeptů
- Analýza stopy lomu
- Výzkum skleněných vláken

Např: Nový Zéland

- Institute of Environmental Science and Research (ESR):
 - v r. 2011 sklo tvořilo 16 % zkoumaných fyzických důkazů (27/172)
- Vyplynuly dvě hlavní otázky:
 - Jsou-li dva vzorky stejné/shodné, pak pochází ze stejného zdroje?
 - Určení/odhad původu kousku skla?

Problém: Jen vzorek z místa činu.

Typy skla

- tabulové (plavené, válcované) – stavební sklo (okna, ...); autoskla
- foukané – lahve, sklenice, ...
- další typy – skelná vlákna; nádobí; automobilové světla; optické vlákno



- borosilicate - chemické
- soda-lime - IKEA sklenice
- aluminosilicate - vydrží až 800 °C
- olověné - broušené sklěničky na víno
- čistý oxid křemičitý

Swarovski crystals - směs písku, křemene a minerálů

Forenzní zkoumání skla

Trejos, T.; Castro, W.; Almirall, J. R. Elemental Analysis of Glass and Paint Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for Forensic Application; NIJ TECHNICAL REPORT 232133; Miami, Florida, 2006; p 256.

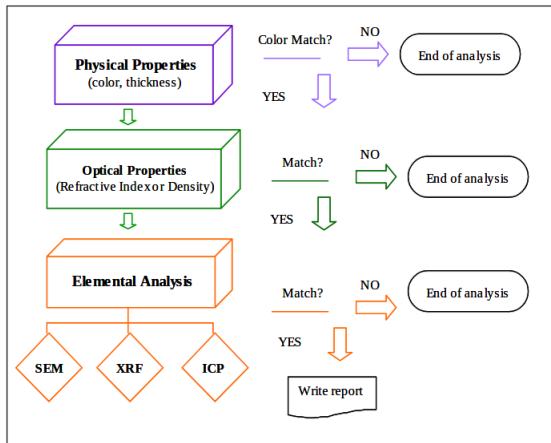


Figure 1.1. Basic scheme of forensic examination of glass

hustota; index lomu (RI – Refractive Index); prvkové složení
postupy stanovení – Scientific Working Group for Materials Analysis
(SWGMAT)

http:

//www.fbi.gov/about-us/lab/forensic-science-communications/
fsc/jan2005/standards/2005standards10.htm

Table 1 Approximate RI range for different types of glass

<i>Glass type</i>	<i>RI</i>
Borosilicate glass	1.46–1.49
Soda lime glass	1.51–1.53
Alumino-silicate glass	1.53–1.55
Lead silicate glass	>1.56
Silica	1.46

Elemental Analysis of Glass and Paint Materials by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for Forensic Application

Co se vše zkoumá na skle ve forenzní analýze

<https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=skidnrpzumQ>

Výrobci skel

<https://www.statista.com/topics/4108/glass/#editorsPicks>

Autoskla – lze určit původ automobilu?

Becker, S.; Weis, P., Laser Ablation ICP-MS in Forensic Glass Analysis: A Decade of Experience. In 2007 Trace Evidence Symposium, Clearwater Beach, Florida, 2007.

RI nedoporučován pro diskriminaci vzorků plaveného skla od různých výrobců a zařízení

Více jak 10 % zkoumaných skel z 32 provozů bylo neodlišitelných ⇒ chyba typu II – nesprávné přiřazení dvou vzorků jednomu společnému zdroji

Mnoho skel velmi podobné složení ⇒ nutné velmi citlivé metody při elementární analýze

Grainger, M. N. C.; Manley-Harris, M.; Coulson, S., Classification and discrimination of automotive glass using LA-ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom. 2012, 27 (9), 1413- 1422, DOI:10.1039/c2ja30093a.

studie Institute of Environmental Science and Research – Nový Zéland

RI – jednoduchý na stanovení (příprava vzorku i měření)

– ale: zúžení rozptylu hodnot u různých skel (pravděp. zlepšení kontroly kvality při výrobě)

– od r. 2004: posun od pouhého RI k elementární analýze

243 vzorků autoskel posbíráno z rozbitých aut

Table 1 Summary of vehicle and glass details of samples in database

Make	No.	Country of origin	No.	Location of glass ^a	No.	Year	No.
Audi	8	Australia	62	Left front	17	2002	49
BMW	1	Belgium	6	Left rear	4	2003	61
Daihatsu	3	England	7	LRQ ^b	5	2004	72
Dodge	2	France	5	Rear canopy	1	2005	25
Ferrari	3	Germany	13	Rear	24	2006	32
Ford	24	Italy	3	Right front	18	ND ^c	5
Holden	65	Japan	108	Right rear	4		
Hyundai	14	Spain	1	W – front pane ^b	85		
Kia	4	South Africa	1	W – back pane ^b	76		
Honda	5	South Korea	20	RRQ ^b	9		
Lotus	2	Thailand	13				
Mazda	12	USA	4				
Mini	2						
Mitsubishi	17						
Nissan	15						
Peugeot	3						
Renault	2						
Suzuki	4						
Toyota	58						

^a Tempered 162 samples, laminated 81 samples. ^b LRQ = left rear quarter light; RRQ = right rear quarter light; W = windscreen. ^c ND = not determined.

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)

celkem 21 izotopů: – ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{25}\text{Mg}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{29}\text{Si}$, ${}^{42}\text{Ca}$, ${}^{49}\text{Ti}$, ${}^{55}\text{Mn}$, ${}^{57}\text{Fe}$,
 ${}^{85}\text{Rb}$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{90}\text{Zr}$, ${}^{118}\text{Sn}$, ${}^{137}\text{Ba}$, ${}^{139}\text{La}$, ${}^{140}\text{Ce}$, ${}^{146}\text{Nd}$, ${}^{178}\text{Hf}$, ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ a
 ${}^{208}\text{Pb}$

- ale K, Hf a Nd odebrány ze stat. anal. kvůli korelaci s Rb, Zr a La resp.
- také Na odebrán kvůli velkým variacím v replikách

Jak reprezentativní je malý úlovek?

Jak reprezentativní je malý úlomek?

Nerovnoměrné složení v rámci jednoho skla. Velké variace Pb v rámci jednoho vzorku. Vysvětlení neznámé \Rightarrow Na a Pb vyloučeny ze stat. anal.

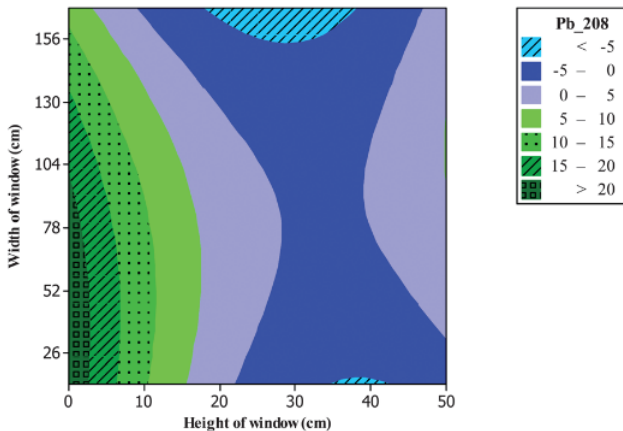
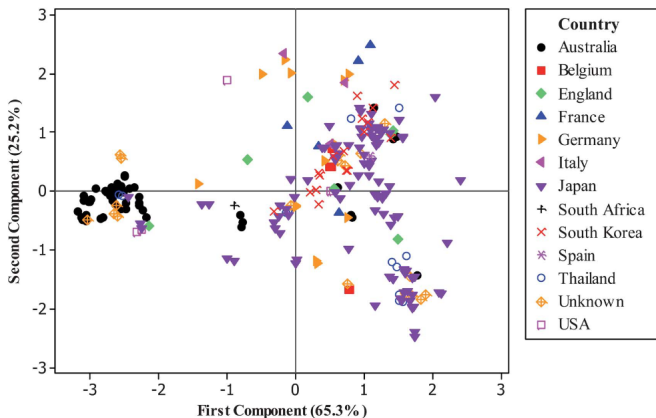


Fig. 1 Contour plot for ^{208}Pb in the windscreen. There is a systematic change in concentration across the windscreen. The values in the legend

Výsledky

Bylo možné odlišit skla původem z Austrálie od zbytku světa – pravděp.
důvod: australská skla – jeden jediný producent
(pro Holden, Ford, Chrysler, Nissan, Mitsubishi a Toyota)



Lze určit aspoň zemi původu podle skla?

- Austrálie, Německo, Japonsko, Jižní Korea, Thajsko (jen ty, kde bylo min. 10 vzorků)
- ano, ale velmi opatrně
 - země původu auta nemusí být v souladu s původem skla
 - vyměněné sklo
 - čelní skla jsou někdy složená (sklo-plast-sklo), horní a dolní vrstva nemusí být nutně shodná
 - u plaveného skla je jedna strana pravděpodobně obohacena cínem (na kterém je plaveno, aby bylo pěkně rovné)

Nerovnoměrné složení v rámci jednoho skla – jak vzorkovat?

However, such control samples are in general small, as the police deliver for analysis small samples of evidence and not a whole

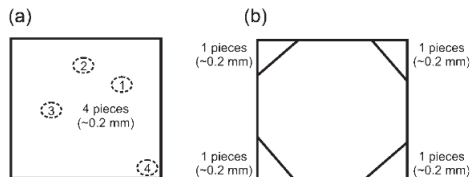


Figure 1. Sampling of glass fragment for physicochemical analysis; (a) present methodology (Method 1), (b) proposed methodology (Method 2).

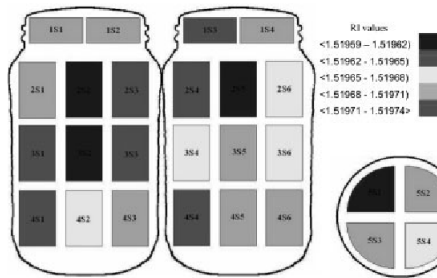


Figure 2. Distribution of RI within one of the analysed jars.

Jakou metodu vzorkování použít při tvorbě forenzní DB?

Nerovnoměrné složení v rámci jednoho skla – jak vzorkovat?

However, such control samples are in general small, as the police deliver for analysis small samples of evidence and not a whole

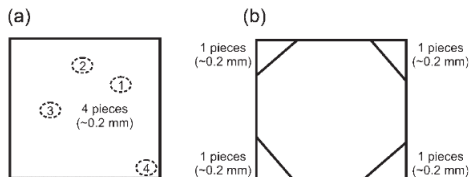


Figure 1. Sampling of glass fragment for physicochemical analysis; (a) present methodology (Method 1), (b) proposed methodology (Method 2).

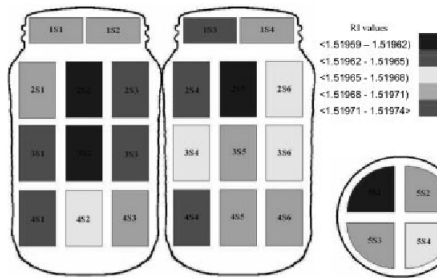


Figure 2. Distribution of RI within one of the analysed jars.

Jakou metodu vzorkování použít při tvorbě forenzní DB?

- přes častou intravariabilitu je Metoda 1 (používaná ve forenzních lab. – malé vzorky z různých objektů) dostatečná pro srovnání mezi různými objekty – pokud jsou data RI + elementární složení (zde Scanning electron microscope-energy dispersive X-ray)
- rozumné podklady pro rozhodnutí, zda jde o stejný zdroj

Zadora, G.; Neocleous, T., Evidential value of physicochemical data—comparison of methods of

Zadora, G.; Ramos, D., Evaluation of glass samples for forensic purposes — An application of likelihood ratios and an information-theoretical approach. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2010, 102 (2), 63-83, DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2010.03.007>.

Použité databáze:

- Polská db (222 skleněných objektů - 57 obalů, 165 plavených skel (okna: z toho 79 stavebních a 86 automobilových))
- Britská db (82 plavených skel (budovy))

Analýza prvků

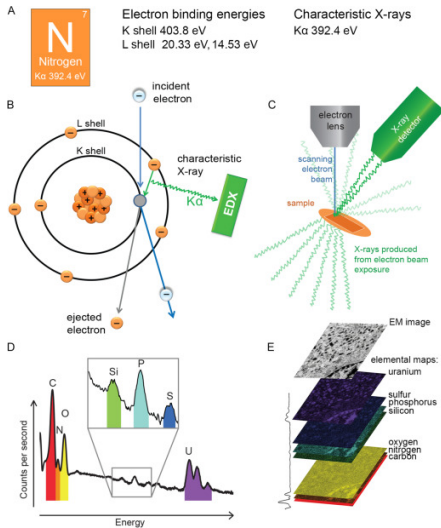
- SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray)
- měření Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe (a O)

Srovnávání, statistická analýza, redukce dimenzí (některé koncentrace korelované), atd.

Závěry

- původ databáze skel hraje roli (UK vs. PL)
- sada (Na, Si, Ca) vyšla jako nejvhodnější pro porovnávání a diskriminaci, přesto příliš slabá pro důkazy

Energy Dispersive X-ray



Projekt Bundeskriminalamt (r. 2001)

Dva cíle

- 1 harmonizace měřicích metod RI v různých laboratořích
- 2 sestavení centralizované databáze skel

Návrh databáze

- RI, standardní odchylka, počet měření,
- původ, barva, tloušťka, typ skla, temperování
- typ trestného činu, datum měření

Cíl centralizované databáze

- vylepšit důkazní hodnotu daného případu vzhledem k frekvenci výskytu a dalších relevantních otázek
- integrované statistické výpočty + algoritmus pro seskupování

udržuje FBI Laboratory
obsah

- databáze hodnot RI vzorků skla z případů a z výzkumu analýza - termální historie, používá Glass Refractive Index Measuring System (GRIM 3) <https://www.microtrace.com/technique/glass-refractive-index-measurement-system-grim/>
- cca 2 600 záznamů
- přístup přes MS Excel; externí agentury mohou posílat požadavky na FBI Laboratory's Trace Evidence Unit; bezplatný přístup

Forensic Database Trace Evidence Table. <http://www.nist.gov/oles/forensics/forensic-database-trace-evidence-table.cfm> (accessed 24th Mar 2024).

udržuje FBI Laboratory
obsah

- databáze elementárního složení z případů a z výzkumu
- fyzická kolekce (vzorky z případů jsou vráceny zasílajícím agenturám, referenční jsou dostupné)

analýza – 10 prvků – ukázalo se jako diskriminující

- Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=g7q_QfQ428c

- kolekce obsahuje 2 200 vzorků
- přístup přes MS Access; externí agentury mohou posílat požadavky na FBI Laboratory's Trace Evidence Unit; bezplatný přístup

https://www.nist.gov/system/files/documents/2016/11/04/pollock_-_local_forensic_lab_perspective.pdf

udržuje Florida International University, sponzorováno Technical Support Working Group

obsah

- cca 700 vzorků - lahve/obalové sklo, plavené sklo, autoskla, automobilové reflektory
- od výrobců, distributorů, vrakovišť

volně dostupná agenturám a výzkumníkům, kteří mají rozumné odůvodnění

jejím účelem není srovnávání vzorků, ale vyhodnocení pravděpodobnosti náhodného výskytu elementárního složení

Montero, S. Trace elemental analysis of glass by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). Ph.D. Thesis, Florida International University, Ann Arbor, 2002. 49