

Analýza povýstřelových zplodin pomocí Ramanovy spektroskopie

Raman spectroscopy analysis of gunshot residues

Pavel Tesařík

Bakalářská práce
2012

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel TESÁŘÍK**
Osobní číslo: **A09271**
Studijní program: **B 3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**

Téma práce: **Analýza povýstřelových zplodin pomocí Ramanovy spektroskopie**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se se základy Ramanovy spektroskopie a jejími aplikačními možnostmi.
2. Nastudujte metody analýzy povýstřelových zplodin.
3. Zhodnoťte jejich výhody a nevýhody.
4. Naměřte Ramanova spektra výmetných náplní různých druhů střeliva.
5. Proveďte experimentální analýzu povýstřelových zplodin získaných z bezprostředního okolí střelné zbraně.
6. Zhodnoťte získaná experimentální data.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. KNEUBUEHL, Beat P. Balistika: střely, přesnost střelby, účinek. Vyd. 1. Praha: Naše vojsko, 2004, 235 s. ISBN 80-206-0749-8.
2. SCHWOEBLE, A a David L EXLINE. Current methods in forensic gunshot residue analysis. Boca Raton: CRC Press, c2000, 169 s. ISBN 08-493-0029-0.
3. PLANKA, Bohumil. Kriminalistická balistika, Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2010. 660s. ISBN 978-70-7380-036-9.
4. COLTHUP, Norman B, Lawrence H DALY a Stephen E WIBERLEY. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3rd ed. Boston: Academic Press, c1990, 547 s. ISBN 01-218-2554-X.
5. VASKOVA, Hana. A powerful tool for material identification: Raman spectroscopy. International Journal of mathematical models and methods in applied sciences. 2011, 5(7), 1205-1212. ISSN 1998-0140.
6. ROMOLO, F. S. a P MARGOT. Identification of gunshot residue: a critical review. Forensic science international [online]. 2001, 119, 195-211 [cit. 2012-02-01]. DOI: 0379-0738. Dostupné z: <http://www.mendeley.com/research/identification-gunshot-residue-critical-review/page-1>.
7. STICH, S., BARD, D., GROS, L. Raman Microscopic Identification of Gunshot Residues. Journal of Raman Spectroscopy. John Wiley & Sons, 1998, 29(9), 787-790. ISSN: 1097-4555.

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Hana Vašková

Ústav elektroniky a měření

Datum zadání bakalářské práce:

24. února 2012

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2012

Ve Zlíně dne 24. února 2012



L.S.

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.
děkan

doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Práce pojednává o problematice detekce a analýzy povýstřelových zplodin a zkoumá možnosti využití Ramanovy spektroskopie pro tyto účely. Díky Ramanově spektroskopii lze nedestruktivně zkoumat širokou paletu organických i anorganických látek všech skupenství v různých vědeckých oborech. Práce taktéž uvádí aplikační možnosti této analytické metody, definuje rozdělení povýstřelových zplodin, jejich složení a metodiku jejich detekce, sběru a uchování pro další analýzu. Kromě Ramanovy spektroskopie práce pojednává o dalších dvou metodách pro analýzu povýstřelových zplodin, které se dnes v praxi používají. Experimentálně získaná data – Ramanova spektra vzorků výmetných složí a povýstřelových zplodin jsou uvedena v praktické části. Na základě databází Ramanových spekter byla provedena srovnání a pokus o identifikaci prvků obsažených ve vzorcích. Výsledky naznačují, že Ramanova spektroskopie může být pro hodnocení povýstřelových zplodin užitečnou metodou.

Klíčová slova: střelný prach, povýstřelové zplodiny, Ramanova spektroskopie, kriminalistická balistika

ABSTRACT

The work deals with the problem of detection and analysis of GSR and explores the possibilities of Raman spectroscopy for this purpose. With Raman spectroscopy can nondestructively investigate a wide variety of organic and inorganic substances of the state in various scientific fields. The work also provides application possibilities of this analytical method, defines the distribution of GSR, their composition and method of detection, collection and storage for further analysis. In addition to Raman spectroscopy work deals with the other two methods for the analysis of GSR, which is now used in practice. Experimentally obtained data - Raman spectra of samples výmetných folds and GSR are listed in the practical part. On the basis of Raman spectra databases were compared and an attempt to identify the elements contained in the samples. The results suggest that Raman spectroscopy can be a useful assessment of GSR method.

Keywords: Gunpowder, gunshot residue, Raman Spectroscopy, Forensic ballistics

Poděkování, motto

Za odbornou pomoc při obsluze Ramanova mikroskopu a vedení při vypracování Bakalářské práce bych chtěl poděkovat Mgr. Haně Vaškové. Dále bych své díky chtěl věnovat rodičům, přátelům a dalším lidem, kteří mě nejen podporovali nejen při bakalářské práci, ale po celou dobu mého studia.

Motto:

„Je lepší zbraň mít a nepotřebovat ji, než potřebovat zbraň a nemít ji.“

Prohlašuji, že

beru na vědomí, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;

beru na vědomí, že bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;

byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;

beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;

beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo –bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);

beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;

beru na vědomí, že pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.

že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	10
1. RAMANŮV JEV	12
2. HISTORIE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	12
3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	13
3.1. RAMANOVA SPEKTROMETRIE	13
4. APLIKAČNÍ MOŽNOSTI RAMANOVY SPEKTROSKOPIE	14
4.1. FARMACEUTICKÝ PRŮMYSL.....	14
4.2. UHLÍKOVÉ A DIAMANTOVÉ MATERIÁLY	15
4.3. VĚDA O VLASTNOSTECH A MOŽNOSTECH POUŽITÍ MATERIÁLŮ.....	15
4.4. GEMOLOGIE, GEOLOGIE A MINERALOGIE.....	16
4.5. FORENZNÍ VĚDY	16
4.6. NANOTECHNOLOGIE	17
4.7. APLIKACE V UMĚNÍ A V RENOVACI PAMÁTEK.....	17
4.8. VÝZKUM POLOVODIČŮ.....	18
4.9. BIOLOGICKÉ A BIOMEDICÍNSKÉ APLIKACE.....	18
5. POVÝSTŘELOVÉ ZPLODINY V KRIMINALISTICKÉ PRAXI	20
5.1. STŘELNÝ PRACH.....	20
5.2. DRUHY ZPLODIN	20
5.2.1. ZPLODINY VÝSTŘELU	20
5.2.2. ZÁPALKOVÉ ZPLODINY	20
5.3. VÝMETNÁ SLOŽ	20
5.4. JEDNOTLIVÉ PRVKY VE VÝMETNÉ SLOŽI A JEJICH RAMANOVA SPEKTRA	21
5.5. NEJBĚŽNĚJŠÍ ROZDĚLENÍ KOMBINACÍ PRVKŮ VE VÝMETNÉ SLOŽI.....	23
5.6. POPIS POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN	23
5.7. ŠÍŘENÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN	24

5.8. PRAVIDLA PRO ZAJIŠŤOVÁNÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN Z PODEZŘELÉ OSOBY (STŘELCE)	25
5.9. METODY ZAJIŠTĚNÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN V KRIMINALISTICKÉ PRAXI.....	27
6. METODY ANALÝZY POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN V KRIMINALISTICKÉ PRAXI.....	30
6.1. MIKROEXTRAKCE TUHOU FÁZÍ (SPME).....	30
6.2. PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE V KOMBINACI S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ (GC/MS)	31
1. PRACOVIŠTĚ A POUŽITÉ PŘÍSTROJE	33
1.1. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	33
2. ANALÝZA VZORKŮ VÝMETNÝCH SLOŽÍ RAMANOVOU SPEKTROSKOPIÍ... 34	
2.1. VZOREK Č.1 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE Long Colt .45	34
2.2. VZOREK Č.2 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE MFS .45.....	35
2.3. VZOREK Č.3 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE LUGER 9x19	35
2.4. VZOREK Č.4 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE MFS 9x19.....	36
2.5. VZOREK Č.5 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE .454 Casull	36
2.6. POROVNÁNÍ SPEKTER 6 RŮZNÝCH VZORKŮ VÝMETNÝCH SLOŽÍ	37
2.7. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ VÝMETNÝCH SLOŽÍ	38
2.7.1. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.1	38
2.7.2. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.2	38
2.7.3. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.3	38
2.7.4. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.4	38
2.7.5. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.5	39
2.7.6. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.6	39
2.7.7. Celkové zhodnocení	39
2.8. POROVNÁNÍ SPEKTER 3 RŮZNÝCH VZORKŮ VÝMETNÝCH SLOŽÍ – CELÉ SPEKTRUM.....	40

2.9.	MĚŘENÍ VZORKU Č. 6 – SPEKTRUM S ČÍSELNÝMI HODNOTAMI.....	41
2.10.	POROVNÁNÍ VZORKU Č. 6 SE VZORKEM Z DATABÁZE OBSAŽENÉ V PROGRAMU WiRe 3.2.....	42
3.	ZKOUŠKA ROZPTYLU POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN	43
3.1.	ELEMENTÁRNÍ ZKOUŠKA ROZPTYLU POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN V PROSTORÁCH ZLÍNSKÉ STŘELNICE VRŠAVA	43
3.2.	MÍSTO, ČAS KONÁNÍ, POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	43
3.3.	ZACHYCENÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN.....	43
3.4.	VZORKY ZE STŘELNICE VRŠAVA.....	45
3.4.1.	ZBYTEK ZÁPALKOVÉ SLOŽE Z POUŽITÉ NÁBOJNICE	45
3.4.2.	VZOREK NA VATOVÉ TYČINCE ODEBRANÝ Z HLAVNĚ PISTOLE	45
3.4.3.	RAMANOVO SPEKTRUM CELULOSY	46
3.4.4.	POROVNÁNÍ SPEKTER VÝMETNÉ SLOŽE A POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN SE SPEKTRY CELULOSY	47
3.5.	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ SPEKTER VZORKŮ ZE STŘELNICE VRŠAVA.	48
	ZÁVĚR.....	50
	ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ	52
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	56
	SEZNAM OBRÁZKŮ	57
	SEZNAM TABULEK.....	59

ÚVOD

Práce seznamuje se základními pojmy v oblasti Ramanovy spektroskopie a jejího praktického využití v nejrůznějších oborech lidské činnosti. Pomocí právě této metody jsou např. zkoumány diamanty, prováděna kontrola a měření při výrobě polovodičových součástek, výzkum organických vzorků v medicíně, s doplňujícími komponentami ji lze využít při nanotubic a uhlíkových materiálů a v neposlední řadě ji také využít v kriminalistice, spíše tedy forenzní kriminalistice.

Kromě metod, které se běžně užívají, jako určování pravosti bankovek, stáří inkoustů, apod. je možno touto nedestruktivní metodou analyzovat povýstřelové zplodiny. Cílem práce také je seznámit s problematikou týkající se povýstřelových zplodin, jejich detekce, sběr a analýza, která je v současné době prováděna převážně dvěma metodami. Tyto dvě metody jsou v práci stručně popsány a v závěru jsou uvedeny výhody a nevýhody těchto metod, včetně porovnání s metodou analýzy Ramanovy spektroskopie využitou v této práci.

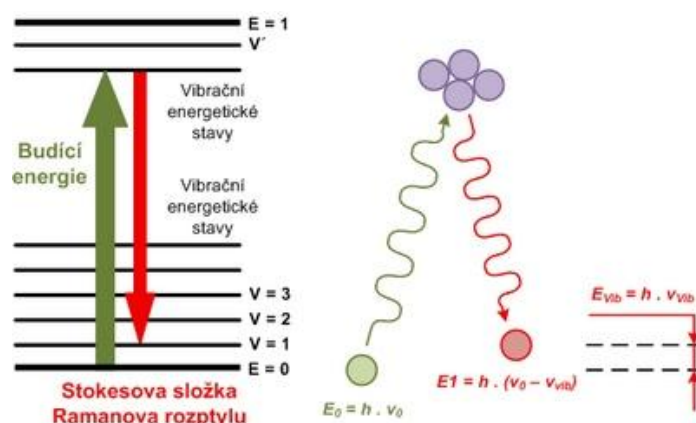
Hlavní problematikou, kterou má práce elementárně zhodnotit (pro podrobnou vědeckou analýzu zjišťování povýstřelových zplodin pomocí této metody by bylo třeba zahrnout více vzorků a znásobit počet měření za konstantních podmínek), je posoudit schopnost námi využitých metod pro její možnosti v oblasti využití analýzy složení povýstřelových zplodin a jejich další využití pro vyhodnocení výsledků a díky tomu zjištění výrobce daného náboje (popř. spíše výrobce výmetné složky). Hlavně kvůli utajenému know-how každé firmy, zvláště pak každé zbrojařské firmy, která produkuje střelný prach pro výmetné složky, je přesné složení těchto výmetných složek běžnému člověku nedostupné, proto je v práci možno pouze posoudit výsledky spekter výmetných složek a povýstřelových zplodin, zhruba určit elementy, ze kterých se skládají, není však možné přiřadit tyto vzorky k přesným výrobcům.

Naměřená experimentální data uvedená v praktické části práce byla upravena a pro lepší přehlednost a orientaci v jednotlivých spektrech byli přidány tabulky a barevně znázorněné vysvětlivky odkazující na přítomnost prvků v analyzovaném spektru.

I TEORETICKÁ ČÁST

1. RAMANŮV JEV

Ramanův jev, též označován jako Ramanův rozptyl, je jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů a molekul analyzované látky (dochází ke změně energetických stavů molekuly, viz. Obr. 1), kdy rozptýlené záření má jinou vlnovou délku než dopadající záření. [1]



Obrázek 1: Přechod do jednotlivých energetických stavů molekuly [2]

2. HISTORIE RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

Teoretické základy existence Ramanova jevu byly předpovězeny již v roce 1923 rakouským fyzikem Adolfem Smekalem, čemuž vědecká společnost nevěnovala příliš velkou pozornost. Experimentální jev provedl sir Chandrasekhara Venkata Raman (viz. Obr. 2) v roce 1928 a v roce 1930 za něj dostal Nobelovu cenu za fyziku.



Obrázek 2: Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) [3]

Tento jev byl pravděpodobně pozorován ještě o několik měsíců dříve sovětskými fyziky Grigory Samuilovich Landsbergem a Leonid Isaakovich Mendelstamem, proto se někdy v literatuře uvádí název tohoto (Ramanova) jevu jako kombinační rozptyl, Smekalův-Ramanův rozptyl nebo také Mandelstamův rozptyl. O podrobnou systematicky vypracovanou

teorii se nedlouho po jeho experimentálním objevu zasloužil československý fyzik Georg Placzek. [3]

3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

Využívá neelastický rozptyl ultrafialového (vlnová délka asi 250-400nm, tj. vlnčet asi 25 000 až 40 000 cm^{-1}), viditelného (vlnová délka asi 400 až 700nm, tj. vlnčet asi 14300 až 5 000 cm^{-1}) nebo také blízké oblasti infračerveného záření (vlnová délka asi 78 a 200 nm, tj. vlnčet asi 13 000 až 5 000 cm^{-1}) [4]

3.1. RAMANOVA SPEKTROMETRIE

Moderní analytická metoda založená na Ramanově jevu (Ramanově rozptylu). Prochází-li světelný paprsek nějakým prostředím, je určitá jeho část absorbována, část projde beze změny a část je rozptýlena. Představme si světelný paprsek dopadající na molekulu látky. Je-li srážka dokonale pružná, světlo se rozptýlí beze změny vlnové délky. Je-li srážka nepružná, dojde k rozptylu (dochází ke změně směru šíření světla) a současně dochází ke změně vlnové délky světla. Pokud je dopadající světlo monochromatické, bude ve spektru rozptýleného záření jistý počet čar, jejichž vlnová délka bude ve srovnání s původní vlnovou délkou posunuta.

Zdrojem monochromatického záření (obvykle ve viditelné oblasti spektra) bývá laser. Toto zvolené monochromatické záření nesmí být absorbováno vzorkem! Vzorek může být plynný, kapalný i pevný (krystalický i amorfní), lze studovat organické i anorganické látky. Měření lze provádět i na krystalograficky přesně orientovaném monokrystalu. Další výhodou metody je malé množství vzorku potřebné k analýze.

V současnosti jsou nejužívanější přístroje umožňující analýzu jednotlivých objektů o velikosti 5 - 10 μm , tzv. mikrospektrometry. Ramanův rozptyl v závislosti na vlnové délce záření se detekuje a zaznamenává. Výsledkem je tzv. Ramanovo spektrum. Pro jednotlivé pásy se vžilo označení Ramanovy linie. Poloha Ramanových linií informuje o druhu vázaných atomů a o vazbách v molekule (krystalu), jejich intenzita je přímo úměrná koncentraci dané složky ve vzorku.

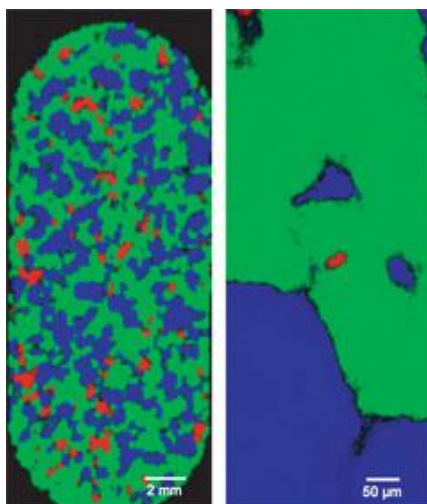
Ramanovu spektrometrii lze stejně jako infračervenou spektrometrii použít k identifikaci látek a ke kvalitativní i kvantitativní a strukturní analýze. Ramanova spektrometrie poskytuje

spektrum částečně odlišné od infračerveného spektra (některé pásy se objevují v obou, některé jen v jednom nebo druhém spektru), proto může být velmi užitečná kombinace obou metod. Ramanova spektrometrie je zvláště významná při studiu organických a amorfních látek (v geologii např. bitumeny, uhlí atd.). Výhodou je možnost detailního studia složitých heterogenních směsí anorganických a organických látek. [5]

4. APLIKAČNÍ MOŽNOSTI RAMANOVY SPEKTROSKOPIE

4.1. FARMACEUTICKÝ PRŮMYSL

Ramanova spektroskopie je velmi rozšířenou aplikační metodou, kterou používá řada velkých farmaceutických firem a to hlavně díky tomu, že splňuje vysoké nároky na kontrolu a také kvalitu u výrobního procesu.

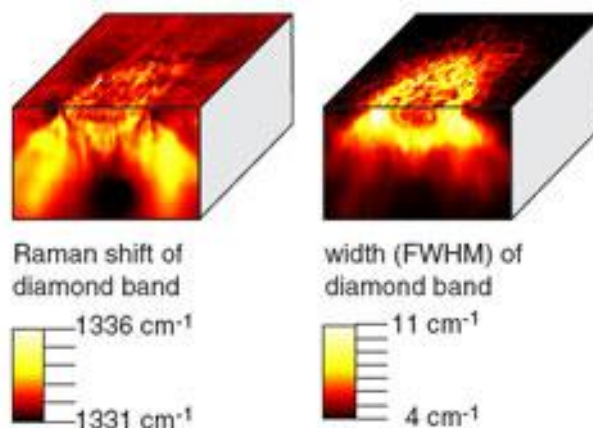


Obrázek 3: Ramanské mapy tablety-vytvořena v čase 4 minuty z více jak 10 000 spekter [6]

Aplikace Ramanovy spektroskopie ve farmaceutickém průmyslu spočívá zejména v monitoringu a řízení distribuce patřičného množství účinných látek v léčivu a též monitoringu přísunu dalších excipientů a aktivních farmaceutických přísad (API). Jako příklad využití ve farmacii je zde uvedena (viz. Obr. 3) Ramanská mapa léčiva (tablety) s barevně rozlišenou mapou jednotlivých prvků podle jejich polohy v tabletě. [6]

4.2. UHLÍKOVÉ A DIAMANTOVÉ MATERIÁLY

Pro analýzu procesů při zpracování uhlíku je Ramanova spektroskopie nedílnou součástí kontrolních prvků, která dohlíží na kontrolu kvality při výrobě např. povlaku DLC (diamont-like carbon) nebo pro přesné analyzování struktury a zjišťování nesymetričnosti uhlíkových nanotrubek.



Obrázek 4: Ramanova mapa pro odhalení distribuce tlaku a napětí ve vzorku diamantu [7]

Společnost Renishaw, ze které tyto materiály pochází, se věnuje výzkumu a rozvoje v tomto odvětví a neustále vytváří lepší podmínky a software pro analýzu a přesnějšího porovnávání různých typů výroby uhlíkových vláken při výrobě a zkoumání kvality diamantů, ať už přírodních, nebo technických. Tento výzkum vede ke zjišťování dalších technologických možností využití uhlíkových a diamantových materiálů. Jako příklad zde uvádím Ramanskou mapu (viz. Obr. 4), která je určená pro detekci distribuce tlaků a napětí v uhlíkovém materiálu (v tomto případě se jedná o uměle vytvořený diamant). [7]

4.3. VĚDA O VLASTNOSTECH A MOŽNOSTECH POUŽITÍ MATERIÁLŮ

Toto odvětví zahrnuje široké, nikterak neucelené ani neuzavřené, spektrum vzorků materiálů, které lidstvo využívá k průmyslové výrobě rozsáhlé škály výrobků a technologických procesů. Nejtypičtějšími zástupci v této skupině jsou kompozity a polymery. U většiny vzorků je třeba kombinovat Ramanovu spektroskopii vzorků pomocnou doplňkovou analytickou technikou.

Ze stránek renishaw lze uvést příklad, kdy byla Ramanova spektroskopie využita (za pomoci Ramanova mikroskopu inVia společnosti Renishaw a dalších přídavných modulů, bez kterých by tato operace nebyla možná) ke zkoumání praskliny v ocelové součásti jaderného reaktoru, kdy byla potvrzena předběžná diagnóza a to že k prasklině v oceli došlo kvůli křehkosti, kterou způsobila nadměrná oxidace použitého materiálu. [8]

4.4. GEMOLOGIE, GEOLOGIE A MINERALOGIE

V těchto oborech výhod Ramanovy spektroskopie a další doplňkové metody fotoluminiscenční analýzy využívá například ke zkoumání a zjišťování toho, zda jsou diamanty přírodní, nebo jsou uměle vytvořené. Umělé diamanty lze vyrobit především dvěma metodami a to HPHT (high-pressure high-temperature – tedy metoda, která využívá vysoký tlak a teplotu k výrobě technických popř. dotvoření přírodních diamantů). Druhou metodou pro výrobu a úpravu diamantů je metoda CBD (Chemical Vapor Deposition), kterou se dají vyrábět diamanty poměrně značných rozměrů a kvality, které jsou srovnatelné s přírodními, proto jsou hojně využívány v klenotnickém odvětví. Touto metodou lze proto vytvářet velmi zdařilé diamanty, které by mohli být lidským okem považováni za přírodní. Kromě toho se při zjišťování hodnoty diamantů používá také Ramanova analýza pro zjišťování inkluzí, výplní, vosků a dalších úprav, které na cenu mohou mít vliv. [9]

4.5. FORENZNÍ VĚDY

V této oblasti má Ramanova spektroskopie, díky svým výhodám, velký potenciál. Těmito výhodami jsou především fakty, že složení zkoumané látky lze zjistit ať už je v jakémkoli skupenství a zkoumaný vzorek lze mít uzavřený např. v igelitovém sáčku nebo skleněné nádobě a posledním, asi nejdůležitější výhodou této metody je její nedestruktivnost vůči zkoumanému vzorku. Výhodou také je, že zkoumaný vzorek může být zachycen pouze v malém množství a je možno provést jeho analýzu (umožňuje-li to charakter tohoto vzorku).

Zejména poslední dvě výhody přímo naznačují výhody využití ve forenzních vědách, kdy se při sběru důkazů naleznou často stopové množství inkriminované látky a před její chemickou analýzou, která je vůči vzorku destruktivní, se provede řada nedestruktivních metod, které mohou vést k identifikaci daného vzorku a jeho zařazení jako důkazu do skutkové podstaty zkoumaného deliktu.[10]

4.6. NANOTECHNOLOGIE

Ve výzkumu v oblasti nanotechnologií nelze aplikovat běžnou Ramanovu spektroskopii, pro tento účel vyvinula firma Renishaw nové inovované produkty pro specializaci na výzkum právě v této oblasti. Metodou Ramanovy spektroskopie je možné např. provádět analýzu a tím sbírat informace pro určení (klasifikaci) průměru uhlíkových nanotrubeček podle frekvence RBM, která odpovídá průměru nanotrubečky. Pro výzkum rozměrově o několik řádů menších materiálů je vhodnější používat specializovanější metody jako je např. zesílená Ramanova spektroskopie (TERS). Díky této metodě je možné dosáhnout mnohem většího prostorového rozlišení zkoumaného vzorku, než u konvenční Ramanovy spektroskopie. [11]

4.7. APLIKACE V UMĚNÍ A V RENOVACI PAMÁTEK

I v tomto odvětví nachází nedestruktivní metoda Ramanovy spektroskopie obrovské využití. Dlouho nebylo možné zkoumat pravost, popř. stáří daného artefaktu a to kvůli destruktivnosti užívaných metod vůči vzorku což se projevilo poškozením, v horším případě zničením zkoumaného předmětu. Díky této metodě lze zkoumat i umělecká díla, které jsou velmi vzácná bez obavy o jejich znehodnocování. Ramanovou spektroskopií lze také zkoumat složení a původní laky, barvy, pigmenty, apod., což je ideální pro obnovu a rekonstrukci starých listin a obrazů. [12]



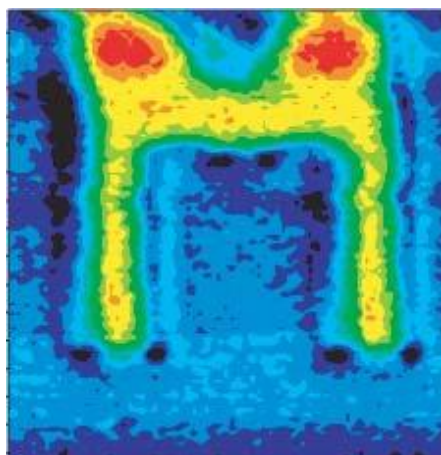
Obrázek 5: Vlákenná sonda - zkoumání drahokamů na artefaktu známém jako "Croce Degli Zaccaria" [12]

Ramanův mikroskop byl díky své nedestruktivní metodě zkoumání využit v roce 2002, kdy byla vybrána církevními hodnostáři a Sindonským památkovým výborem, aby dodala techniku na provedení analýzy tzv. „Svatého plátna“ (které je také známo pod názvem „Turínského plátna“). Na Obr. 5 je zachyceno zkoumání drahokamů na historické památce

známé jako „Croce Degli Zaccaria“. Tento artefakt (zejména drahokamy na něm) byl podroben analýze pomocí vláknové sondy firmy Renishaw. [12]

4.8. VÝZKUM POLOVODIČŮ

V dnešní době, kdy je elektronika prakticky všude, je nutná minimalizace a integrace všech komponent a to především těch elektronických. Při procesu výroby je největší problém v důkladné analýze materiálu vyráběných polovodičových součástek. Jeden z největších problémů, který nastává při výrobě polovodičových součástek, je analýza spojovaných vrstev různých materiálů polovodičových součástek do požadovaných stavů a kontrolu různých veličin, jako jsou teplotní expanzní koeficienty a další.



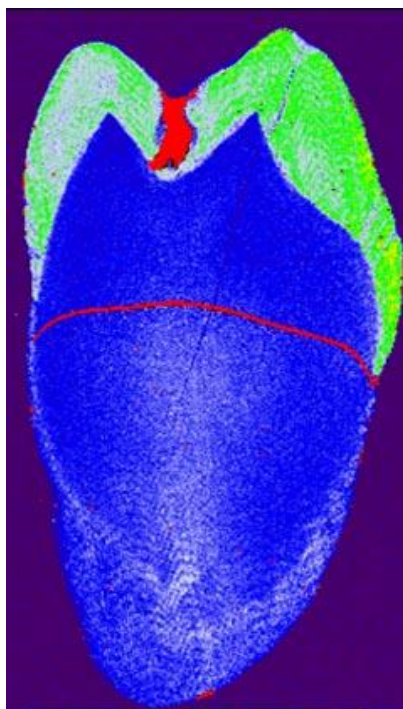
Obrázek 6: Vyobrazení izolační prohlubně - zobrazení mapy polohy pásu křemíku namáhaného tlakem a tahem [13]

Ramanova spektroskopie tyto požadavky svými vlastnostmi splňuje a díky tomu lze díky této metodě monitorovat výrobní proces polovodičových součástek od počátku výzkumu přes vývoj až po zavedení dané polovodičové součástky až do výroby. Obrázek 6 zobrazuje Ramanovu mapu izolační prohlubně – zobrazení mapy polohy pásu křemíku (žlutá barva) namáhaného tlakem a tahem (červená barva). [13]

4.9. BIOLOGICKÉ A BIOMEDICÍNSKÉ APLIKACE

Díky faktu že Ramanova spektroskopie dokáže nedestruktivní metodou zkoumat pevné, kapalné i plynné látky, je vhodná pro široké využití v medicínské praxi. Ale i přes tyto fakty jsou neustále biologické vzorky pro Ramanovu spektroskopii velkou výzvou a oblastí, kde je pořád co inovovat. Hlavním problémem biologických vzorků je jejich fluorescence, kterou musí výrobce používané techniky potlačit vhodným technickým řešením a přizpůsobit parametry zařízení nárokům, které jsou na daný výzkum třeba. Použitím Ramanových

mikroskopů s blízkými infračervenými a ultrafialovými laserovými excitacemi umožňují poměrně účinně potlačovat tuto fluorescenci. [14]



Obrázek 7: Trojrozměrný sken lidského zubu vytvořený technologií StreamLine Plus [14]

S biologickými vzorky je zpravidla problém s jejich zachováním, proto je třeba je vhodně zakonzervovat a případnou analýzu biologického vzorku provést za vhodných podmínek, které minimalizují riziko jakékoli kontaminace vzorku nebo jeho poškození či zničení. Pro podmínky a nároky, které jsou stanoveny požadavky pro výzkum v tomto oboru, jsou vyvíjeny speciální softwarové aplikace a hardwarové doplňky, které umožní provádět zmapování kvantitativní analýzou vzorku a další podobné aplikace. [14]

5. POVÝSTŘELOVÉ ZPLODINY V KRIMINALISTICKÉ PRAXI

Povýstřelové zplodiny můžeme definovat jako částice, které vznikají v důsledku procesu hoření zážehové složky zápalky a výmetné náplně náboje a interakcí zplodin těchto procesů s dalšími konstrukčními prvky náboje (např. laky, plastové komponenty, konzervační oleje) za teplot a tlaků které vznikají při výstřelu. [15]

5.1. STŘELNÝ PRACH

V dnešní době se do nábojů ručních palných zbraní používá výhradně bezdýmný střelný prach.

5.2. DRUHY ZPLODIN

V kriminalistické balistice jsou povýstřelové zplodiny rozděleny do 2 uvedených kategorií a to jsou zplodiny výstřelu a zápalkové zplodiny. [15]

5.2.1. ZPLODINY VÝSTŘELU

Mají různorodé morfologické a chemické složení. Po výstřelu z palné popř. plynové zbraně jsou vymeteny ve zlomcích sekundy. V práci se zabývám palnými kulovými zbraněmi, jejich povýstřelové zplodiny jsou tvořeny plynnými a kapalnými produkty, částicemi kovu a nespáleného střelného prachu a dalšími prvky, které vznikají při hoření zápalkové a výmetné složky. Kromě toho také mohou obsahovat oxidační zplodiny (rez) ze zbraně popř. střeliva a v neposlední řadě to mohou být použité konzervační prostředky, které slouží k údržbě zbraně, sem patří různé oleje, mazadla, antikoroziční nátěr, atd.

5.2.2. ZÁPALKOVÉ ZPLODINY

Zápalkové zplodiny jsou částí povýstřelových zplodin. Je pro ně typická skladba chemických prvků. Pomocí zjištěných zápalkových zplodin na oblečení nebo povrchu kůže lze identifikovat střelce. Zápalkové zplodiny vznikají shořením zápalkové složky po iniciaci náboje. Velikost těchto zplodin se pohybuje v řádech mikrometrů, proto jsou pouhým okem neviditelné.

V literatuře se uvádí rozdělení do tří kategorií – zplodiny výstřelu, zápalkové zplodiny a povýstřelové zplodiny, první dvě jmenované jsou však podkategorií povýstřelových zplodin.

5.3. VÝMETNÁ SLOŽ

V dnešní době se jako výmetná složka do nábojů pro pistole a revolvery používá především bezdýmný prach. Zrna bezdýmného prachu mají nejrůznější tvar a velikost. To ovlivňuje rychlost hoření výmetné složky a tedy výsledný výkon prachu. Proto je důležité, aby v každém

náboji bylo patřičné množství výmetné složky, zvláště u nábojů menší ráže může způsobit její nedostatek (způsobený chybou ve výrobě) fatální změny v předpokládaném chování střely a nedostatečnou energii pro zasažení cíle. Tato změna ovlivňuje i množství a rozptyl povýstřelových zplodin. [15]

5.4. JEDNOTLIVÉ PRVKY VE VÝMETNÉ SLOŽI A JEJICH RAMANOVA SPEKTRA

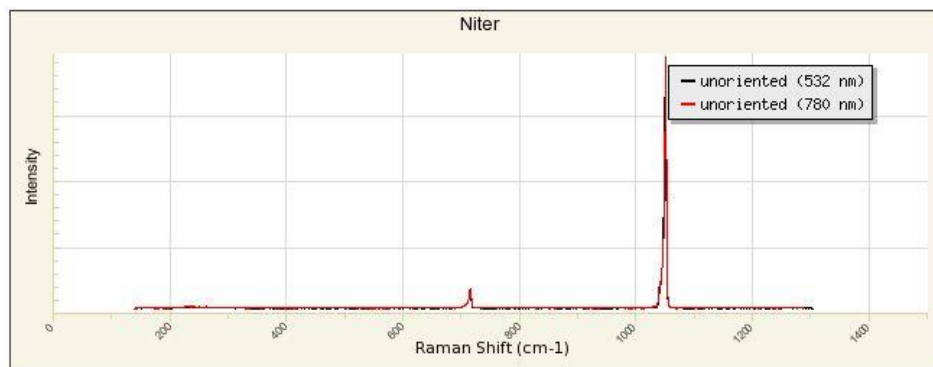
Výsledný rozptyl zplodin přímo závisí na složení výmetné složky. Zkoumané částice, kterými jednoznačně dokázat přítomnost povýstřelových zplodin, které mají kulovitý (zaoblený) tvar.

Podle výrobců střeliva se jedná především o tyto prvky ve složení výmetných složek zápalky:

- Olovo, Cín, Antimon, Měď, Zinek, Křemík, Hliník, Železo, Rtuť, Síra, Baryum, Draslík, Chlor, Titan

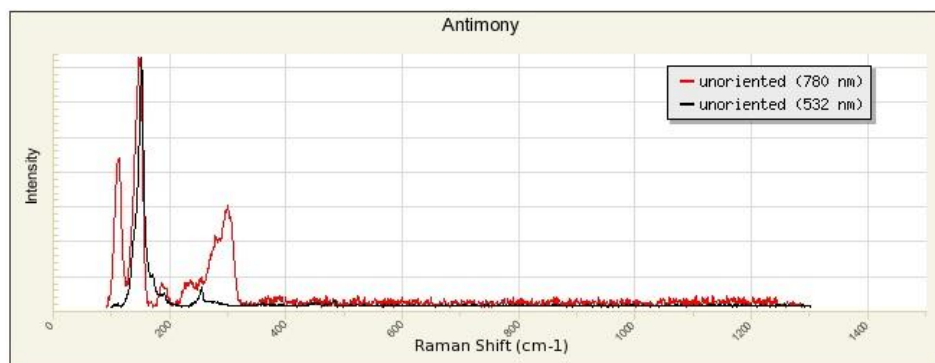
Ramanova spektra některých prvků, která se při analýze v praktické části práce objevila nejčastěji:

Ledek (KNO_3)



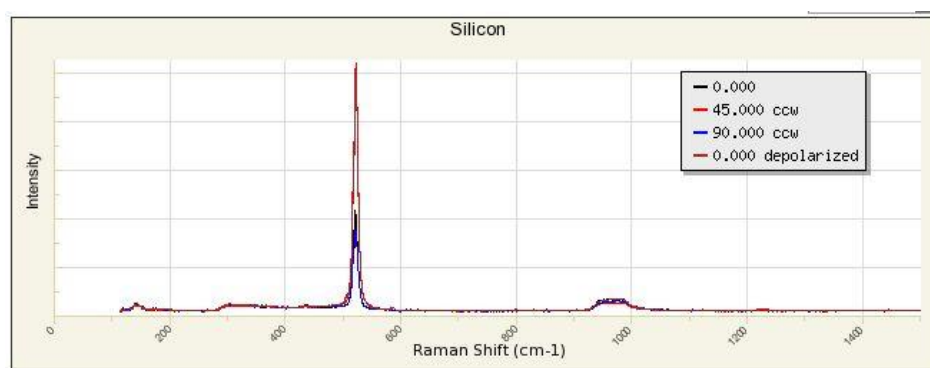
Obrázek 8: Ramanovo spektrum pro Ledek

Antimon (Sb)



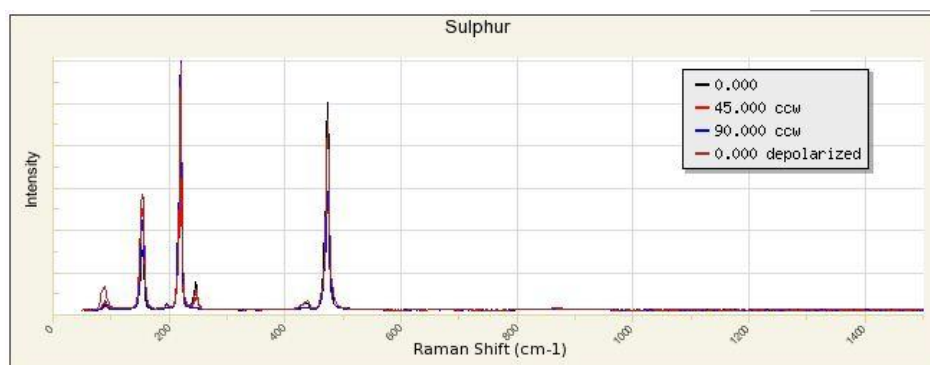
Obrázek 9: Ramanovo spektrum pro Antimon

Křemík (Si)

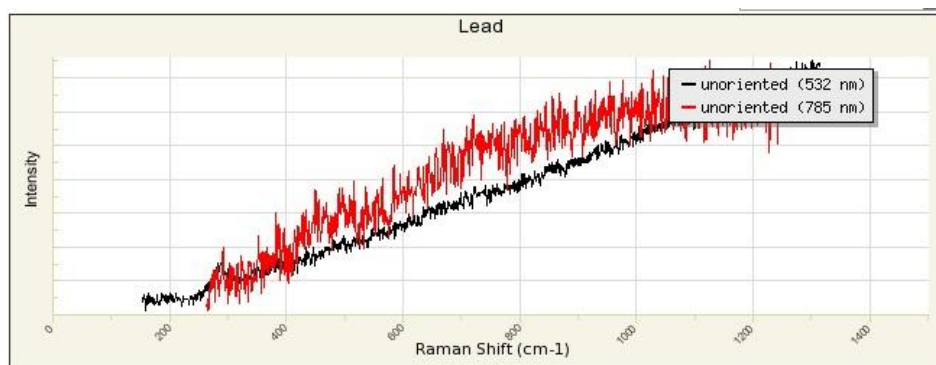


Obrázek 10: Ramanovo spektrum pro Křemík

Síra (S)



Obrázek 11: Ramanovo spektrum pro Síru

Olovo (Pb)

Obrázek 12: Ramanovo spektrum pro Olovo

Další prvky které mohou pocházet z dalších komponent náboje nebo zbraně jsou měď (Cu), nikl (Ni), zinek (Zn), železo (Fe), olovo (Pb). Není vyloučena přítomnost dalších, obvykle plynných, prvků.

Zde uvedená spektra pochází z webové databáze ruff.info. [24]

5.5. NEJBĚŽNĚJŠÍ ROZDĚLENÍ KOMBINACÍ PRVKŮ VE VÝMETNÉ SLOŽI

V závislosti na výrobci, ráži a celkovém provedení zápalky obsahuje výmetná slož některou z těchto pevně daných kombinací chemických prvků:

- Pb, Sb, Ba
- Pb, Sb, Sn, Ba
- Pb, Sn, Ba, Ca, Si
- Hg, Sb, Sn, Cl, K, popř. Pb, Sn
- Ti, Zn, popř. Gd [16]

5.6. POPIS POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN

Povýstřelové zplodiny jsou nekovové i kovové částice, které mají mikroskopickou velikost a které vznikají hořením prachové náplně a zápalkové slož. Dále jsou to kovové a nekovové částice, které vznikají průchodem střely hlavní zbraně. Kromě zplodin, které vznikají při hoření výmetné slož a látek které se uvolní při průchodu hlavní, mohou do povýstřelových zplodin patřit ještě další nečistoty a plynné látky které se nacházejí v prostředí, kde dojde ke střelbě. [16]

5.7. ŠÍŘENÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN

Výsledný rozptyl povýstřelových zplodin přímo úměrně závisí na složení výmetné složky. Největší koncentrace zplodin je nachází v a na nábojnici a v hlavní zbraně.



Obrázek 13: Zpomalený obrázek výstřelu vyznačující trajektorie povýstřelových zplodin

Zplodiny, které se při střelbě rozptýlí do okolí, nejvíce zůstávají na ruce střelce, dále na obličeji (např. ve vlasech, vousech, obočí, atd.), na oděvu střelce a na všech dalších předmětech, které se nacházejí v blízkém okolí (max. 2-6 metrů – v závislosti na zbrani) střelce. V kriminalistické praxi lze ze statického hlediska rozdělit sběr povýstřelových zplodin na několik hlavních sběrných míst. [17]

Zde jsou některá z nich, na nichž se povýstřelové zplodiny nejčastěji vyskytují:

- Na prstech ruky (nejčastěji na ukazováčku a palci, popř. stopové množství lze najít u i pod nehty střelce)
- Vhodným místem pro sběr je hřbet ruky, kde má střelec zplodiny často několik dní aniž by si to uvědomil
- Dalším místem, kde kriminalisté mohou nalézt zbytky povýstřelových zplodin, je obličej a krk střelce. Nejčastější je nález ve vlasech popř. vousech střelce
- Velké procento zachycených povýstřelových zplodin se zachytí na oblečení střelce, kromě košile kalhot a dalšího běžného oblečení se můžou zplodiny objevit také na rukavicích, čelence, čepici, kravatě, apod., proto je třeba provést důkladnou analýzu potenciálního místa činu)
- Povýstřelové zplodiny se nachází také na okolních předmětech v okolí střelby, které se mohou nacházet umístěné na střelci. Lze sem zařadit různé náramky, řetízky ale i třeba brýle.
- Pro sběr a analýzu povýstřelových zplodin jsou vhodné i předměty, které se nemuseli nacházet v blízkosti střelby, ale střelec je následně použil k přenosu popř. uložení

zbraně a tím mohl přenést část zplodin z těla zbraně nebo ze svého těla právě do nebo na předmět (různé zavazadla, skříně, atd.) se zbraní. [17]

5.8. PRAVIDLA PRO ZAJIŠŤOVÁNÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN Z PODEZŘELÉ OSOBY (STŘELCE)

Zajišťování povýstřelových zplodin musí být provedeno podle správného postupu, aby nedošlo k tomu, že dojde ke kontaminaci, popř. znehodnocení vzorku a tím nedošlo ke snížení, popř. úplné degradaci procesní hodnoty povýstřelových zplodin jako důkazu. Je třeba zajistit, aby nedošlo k přenosu důkazního materiálu (povýstřelových zplodin) na obviněného od samotných policistů, popř. z oficiální střelnice, nebo jakýmkoli jiným způsobem. [18]

Než začne kriminalista s odběrem samotných povýstřelových zplodin, je třeba zjistit, prověřit několik skutečností:

Čas a způsob zajištění podezřelého střelce (spolupracuje/nespolupracuje).

Přístup podezřelé osoby k legálnímu střelivu a zbraním.

Jestli podezřelá osoba po době, kdy došlo k výstřelu, měla možnost přístupu popř. jinou možnost manipulovat s palnými zbraněmi popř. municí.

Je třeba zjistit, zda potenciální podezřelý provedl osobní hygienu.

Je nutné zajistit všechny kusy oděvu, která měla podezřelá osoba v inkriminované době na sobě, a zda-li je jakýmkoli způsobem čistila (s tím souvisí zjištění, jestli osoba neměla další kusy oblečení jako klobouk, čepici, kuklu, masku, rukavice, paruku, apod.).

Důležitým faktorem je i počet výstřelů z daného místa a zmapování dalších předmětů, na kterých by mohli zůstat povýstřelové zplodiny.

Pro úplnou rekonstrukci je třeba vědět i to, jak byl podezřelý zadržen, jestli spolupracoval nebo ne a je třeba detailně zdokumentovat místo činu, pro další možné důkazy (přesunování nábytku, přehazování věcí, pokus o změnu popř. důkazního znehodnocení místa činu). [18]

Zásady sběru povýstřelových zplodin:

Z výše uvedených kroků je jasné, že pro úspěšné provedení odběru a zachování odebraných vzorků jako důkazního materiálu je potřeba definovat (třeba i modelovou situací) ve kterých místnostech popř. ze kterého místa byla provedena střelba.

Určit, ze kterých (nekontaminovaných) míst nebo předmětů bude proveden odběr nejdříve (při určení špatných priorit při sběru může dojít ke znehodnocení vzorku, např. změnou okolních podmínek jako teplota, vlhkost, apod.).

Je třeba stanovit vhodnou metodu pro sběr povýstřelových zplodin.

V neposlední řadě je třeba určit osobu, která samotný odběr vzorků povýstřelových zplodin odebere, v praxi by to měla být osoba, u které nehrozí, že kontaminuje (neúmyslně) vzorek tím, že např. manipulovala se zbraněmi a střelivem, popř. se s tímto materiálem dostala do styku a hrozí, že by mohla ohrozit relevantnost sejmutého důkazního materiálu v podobě povýstřelových zplodin.

Samotné metody zajišťování povýstřelových zplodin musí probíhat vždy podle předpisů a musí se přizpůsobit dané situaci.

Některé hlavní zásady při sběru důkazního materiálu, v našem případě povýstřelových zplodin:

- Vždy mít čisté ruce, na které by si měla daná osoba navléci lékařské rukavice a na místě činu se pohybovat v nekontaminovaném oděvu (v kriminalistické praxi se nejčastěji jedná o jednorázovou biologickou kombinézu).
- Před samotným odběrem povýstřelových zplodin z místa činu nebo podezřelé osoby je vhodné provést kontrolu vlastních (kontrolních) vzorků, které jasně stanoví, jestli není osoba kontaminovaná a je způsobilá pro odběr vzorků povýstřelových zplodin, aniž by ohrozila důkazní materiál. [18]

5.9. METODY ZAJIŠTĚNÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN V KRIMINALISTICKÉ PRAXI

Snímání (tzv. „olepení“) zkoumaného povrchu s předpokládaným výskytem povýstřelových zplodin na speciální terčíky s uhlíkovou adhezní vrstvou

Touto metodou lze sejmut povýstřelové zplodiny z menších hladkých ploch

Obvykle se využívají k sejmutí povýstřelových zplodin z kůže podezřelého



Obrázek 14: Sada terčů s kontejnery pro sběr povýstřelových zplodin [19]



Obrázek 15: Ruka "polepená" sběrnými štítky [19]

Na Obr. 15 je „polepená“ ruka, ze které se následně sejmou nalepené části a zakonzervují se do kontejnerů (viz. Obr. 14), které zajistí spolehlivé uskladnění a tím umožňnou další manipulaci se sejmutým vzorkem povýstřelových zplodin. [19]

Stěry na vatové tampony

- Tento jednoduchý způsob, který lze provést i improvizovaně (např. namotáním vaty na špejly, párátko, apod.) poskytuje mnoho výhod.



Obrázek 16: Vatová tyčinka s kontejnerem pro bezpečné zachycení sejmutých zplodin [19]

- Před sběrem zplodin je třeba navlhčit tampon lihem.
- Lze s ním sejmut povýstřelové zplodiny z větších ploch i škvír, kam se s terčíky kriminalista nedostane.
- Jako u terčků, i zde je nutné při práci používat lékařské rukavice pro maximální jistotu, že sejmutý vzorek zůstane nekontaminován [19]

Sběr povýstřelových zplodin pomocí filtračního zařízení ELEVAK s různými nástavci

- Toto zařízení je vlastně obdoba vysavače.
- Jeho výhodou je mobilnost díky napájení bateriemi.



Obrázek 17: Vysavné filtrační zařízení ELEVAK [19]

- Díky zmíněné mobilitě a za pomoci různých nástavců dokáže toto zařízení pracovat jak v interiéru tak v exteriéru.

- Hlavní výhodou je možnost sběru zplodin z různých látek (koberce, záclony, oblečení, ale i třeba z potahů vozidel, atd.) [19]

Stěry na čistý hřeben s nataženou gázou

- Touto metodou jsou získávány povýstřelové zplodiny z vlasů a vousů podezřelého
- Na sejmutí vzorků stačí obyčejný hřeben na vlasy, do kterého se proplete gáza, která se před použitím musí tak jako vatová tyčinka navlhčit lihem.
- Samotné sejmutí vzorků zplodin musí být realizováno pečlivým vyčesáním vlasů, popř. vousů podezřelého.
- Gáza se po sejmutí zplodin sejme z hřebene a uloží se na patřičné místo pro patřičné zachování vzorku (nejčastěji polyethylenový pytel) [19]

Zaslání oblečení a dalších předmětů „in natura“

- Z praktických důvodů je obtížné zjistit přítomnost potenciálních povýstřelových zplodin, které např. uvíznou v oblečení podezřelého, přímo na místě
- Proto je oblečení popř. další části oděvu a předmětů, které na sobě má útočník často zasláno do laboratoře k podrobné analýze
- Pro zaslání je třeba patřičné předměty uložit do polyetylenových pytlů aby nedošlo ke ztrátě nebo kontaminaci případného důkazního materiálu
- Pokud jsou kusy oblečení nějakým způsobem mokré nebo od nezaschlé krve, je nezbytné toto oblečení za pokojové teploty vysušit, než budou uloženy do plastových pytlů. [19]

6. METODY ANALÝZY POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN V KRIMINALISTICKÉ PRAXI

6.1. MIKROEXTRAKCE TUHOU FÁZÍ (SPME)

Mikroextrakce tuhou fází je relativně jednoduchá a dostatečně účinná sorpčně-desorbční metoda. Principem této metody je sorbce složky vzorku na stacionární fázi pokrývající křemenné vlákno, které se nachází uvnitř kovové jehly. Vlákno o délce asi 1 cm, které je pokryto povrchovou vrstvou polymeru, je asi nejvýznamnější částí zařízení. Toto vlákno, které je ukryté v jehle zařízení pro realizaci této metody (viz. Obr. 17)



Obrázek 18: Zařízení pro vzorkování pomocí Mikroextrakce tuhou fází [20]

Jehla, ze které se vlákno vysunuje, slouží k ochraně před mechanickým poškozením nebo jiným vnějším působením na vlákno. Jedná se o kvalitativní metodu analýzy povýstřelových zplodin [20]

Postup při SPME:

Jehla s vláknem se zasune do vzorku, vlákno se z jehly při procesu vzorkování vysune pomocí pístu a po dosažení sorpční rovnováhy se zase zasune zpět do jehly.

Po dosažení rovnováhy (záleží na zkoumaném vzorku, rozmezí třeba i 2 – 90 min) se vlákno zatáhne a celá jehla se ze vzorkované matrice vytáhne a vloží se do nástřikového prostoru plynového neb kapalinového chromatografu a vlákno se opět vysune.

K výhodám této metody patří rychlost stanovení jednotlivých elementů, ze kterých se vzorek skládá, citlivost a také vysoká přesnost. [20]

6.2. PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE V KOMBINACI S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ (GC/MS)

Analýza povýstřelových zplodin za pomoci kombinace těchto metod je dnes jednou z nejpoužívanějších ve forenzní kriminalistice. Její rozsáhlé využití je způsobeno zejména jednoduchostí a přesností, kterých lze dosáhnout při analýze složitých organických látek. Při této analýze je možno provést separaci a následně identifikaci jednotlivých elementů.

Princip plynové chromatografie spočívá v separaci látek zkoumaného vzorku, u kterých je tato separace závislá na různé migraci (pohyblivosti) těchto látek. U plynové chromatografie se jedná o migraci, která je v systému dvou fází – jedna fáze je stacionární, druhá mobilní.

Plynová chromatografie je z pohledu molekulární kinetiky kontinuální analýzou, v níž je díky proudění porušována rovnováha mezi rozpouštěnými látkami ve stacionární a mobilní fázi chromatografu. Vypovídající a zároveň výslednou hodnotou v této metodě je rozdílná rychlost pohyblivosti rozpouštěných látek, která je pro různé látky specifická.

Po této Analýze je provedena metoda pro zjištění hmotnostních spekter jednotlivých elementů (rozpuštěných a izolovaných látek), která má kvalitativní i kvantitativní využití a se používá pro určení hmotnosti částic, či stanovení elementárního složení vzorku a pro objasnění chemické struktury molekul.[21]

Postup hmotnostní spektrometrie:

- Vzorek je umístěn do přístroje a podstoupí odpařování.
- Vzorek je ionizován jedním z mnoha způsobů (např. dopadem elektronového paprsku) = vytvoření nabitých částic - iontů.
- Ionty jsou odděleny v analyzátoru elektromagnetického pole.
- Ionty jsou detekovány, obvykle kvantitativní metodou.
- Iont je zpracován hmotnostním spektrometrem. [22]

Výhodou této metody je její kvalitativní i kvantitativní využití a potřeba pouze malého množství vzorku pro analýzu, výhodnost z ekonomického hlediska nebylo možno nikde nalézt, za zmínku snad stojí že přístroje pro analýzu zplodin touto technikou se pohybují v řádech stovek tisíců korun.[21]

II PRAKTICKÁ ČÁST

1. PRACOVNÍŠTĚ A POUŽITÉ PŘÍSTROJE

Laboratorní měření probíhalo na Fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně.

1.1. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

- Osobní PC v laboratoři
- Kompaktní Ramanův mikroskop InVia Basis od firmy Renishaw
- Pro měření byl využit laser s excitační vlnovou délkou 785 nm (blízká IR oblast) a s maximálním výstupním výkonem 300mV
- Pro zpracování spekter byl využit software Wire 3.2 na připojeném PC.
- Doplňující potřeby pro práci, popř. ukotvení vzorku pod objektivem mikroskopu
- 6 vzorků výmetných složí z různých typů nábojů



Obrázek 19: Ramanův mikroskop - laboratoř FAI UTB ve Zlíně

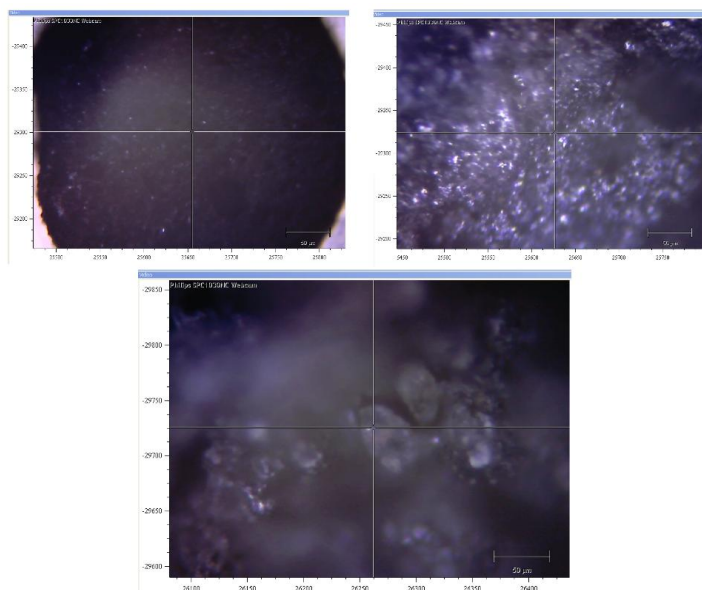
2. ANALÝZA VZORKŮ VÝMETNÝCH SLOŽÍ RAMANOVOU SPEKTROSKOPIÍ

Pro měření bylo použito šest vzorků výmetných složí, které byly několikrát analyzovány. Tyto vzorky pocházely ze šesti různých typů nábojnic uvedených v Tabulce 1.

Tabulka 1: Určení analyzovaných vzorků

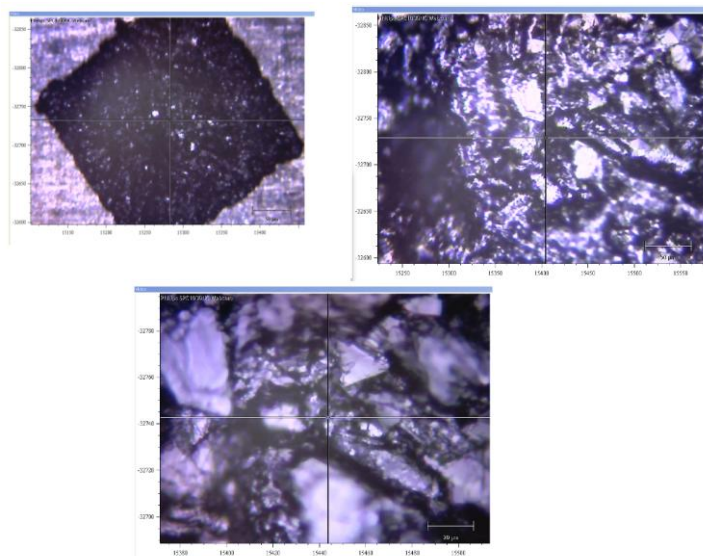
VZOREK	NÁBOJ
vzorek č.1	Long colt .45
vzorek č.2	MFS .45
vzorek č.3	Luger 9x19
vzorek č.4	MFS 9x19
vzorek č.5	.454 Casull
vzorek č.6	.308 Win

2.1. VZOREK Č.1 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE Long Colt .45



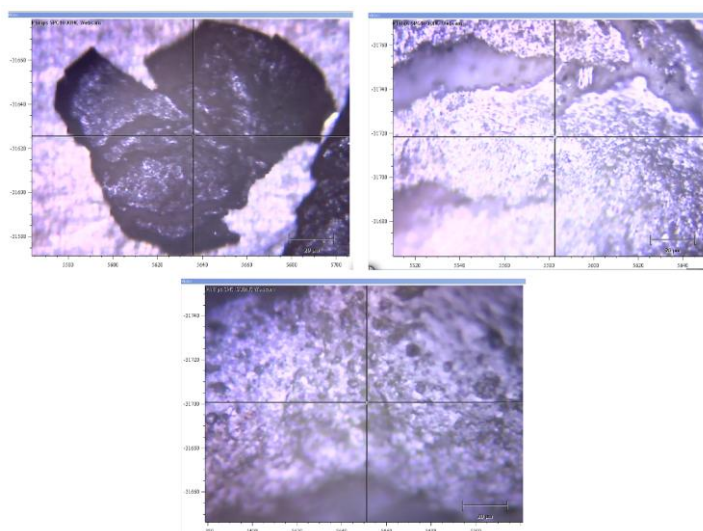
Obrázek 20: Vzorek střelného prachu č.1 - vzorek z náboje Long Colt .45

2.2. VZOREK Č.2 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE MFS .45



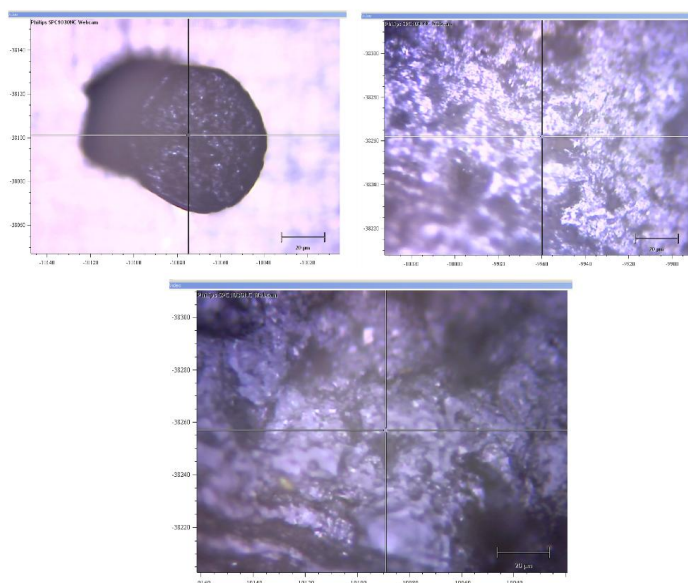
Obrázek 21: Vzorek střelného prachu č.2 – vzorek z náboje MFS .45

2.3. VZOREK Č.3 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE LUGER 9x19



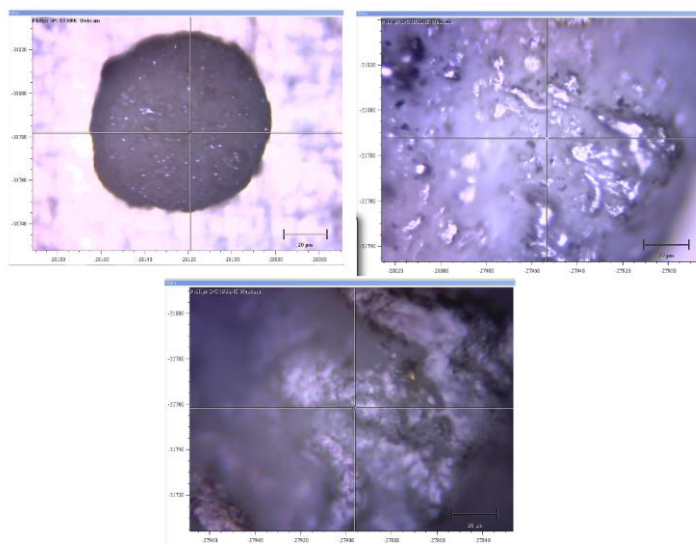
Obrázek 22: Vzorek střelného prachu č.3 – Vzorek z náboje Luger 9x19

2.4. VZOREK Č.4 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE MFS 9x19



Obrázek 23: Vzorek střelného prachu č.4 - vzorek z náboje MFS 9x19

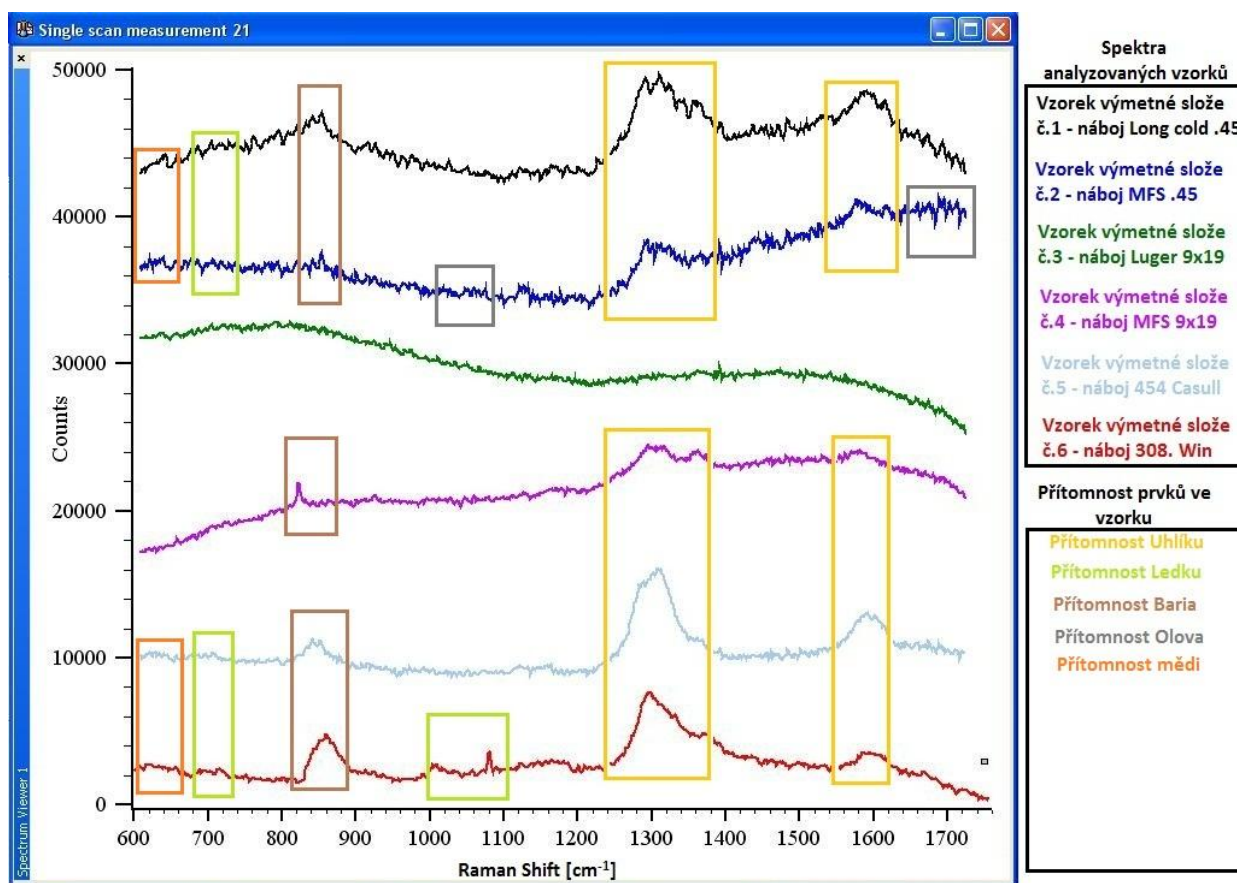
2.5. VZOREK Č.5 – VÝMETNÁ SLOŽ Z NÁBOJE .454 Casull



Obrázek 24: Vzorek střelného prachu č.5 - vzorek z náboje 454 Casull

2.6. POROVNÁNÍ SPEKTER 6 RŮZNÝCH VZORKŮ VÝMETNÝCH SLOŽÍ

Spektra (viz. Obr. 25) byla pořizena umístěním pár zrněk výmetné složky z jednotlivých typů nábojnic pod objektiv Ramanova mikroskopu, kterým bylo následně zaostřeno na povrch vzorku. I přes to, že bylo dosaženo téměř ideálních podmínek pro měření, u některých spekter (např. vzorek č.3) nebylo možno dosáhnout uspokojivého vykreslení spektra pro detekci jednotlivých prvků. Toto zkreslení lze přisuzovat fluorescenci. Porovnávají jsou výmetné složky od 5 různých výrobců nábojů. Tyto získaná spektra byla porovnána se spektry prvků z online databáze ruff.info [24], z nichž některé jsou uvedeny v teoretické části práce.



Obrázek 25: Ramanova spektra analyzovaných vzorků

2.7. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ VÝMETNÝCH SLOŽÍ

Podle dostupných zdrojů je složení puškového střelného prachu

75 % KNO_3 + 15 % C + 10 % S (tzn. 75% Ledku + 15% Uhlíku + 10% Síry) [23]

Chemický vzorec složení se ovšem liší podle výrobce, ráže a typu náboje, což je záležitostí know-how každého výrobce.

Zhodnocení výsledků spekter jednotlivých vzorků (viz. Obr. 25) použitých v měření:

2.7.1. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.1

U vzorku č. 1, který je tvořen z drobných oválných částí (viz. Obr. 20) jsou patrné známky výskytu uhlíku (píky v oblasti $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ a $1600\ \text{cm}^{-1}$), baria (píky v oblasti $850\ \text{cm}^{-1}$), mědi (píky v oblasti $630\ \text{cm}^{-1}$) a ledek (nebo také dusičnan draselný – píky v oblasti $700\ \text{cm}^{-1}$).

2.7.2. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.2

Vzorek č. 2 má velmi podobné spektrum a tedy i složení. Jediným prvkem, který je zde navíc, je olovo, ovšem pouze ve stopovém množství. Přes podobné složení se od prvního vzorku liší výrazně odlišným tvarem mikroskopických částic, které mají podobu hranatých krystalů. Tuto odlišnost lze přisuzovat odlišným výrobcům těchto střeliv. (viz. Obr. 21).

2.7.3. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.3

Ve vzorku č. 3, ač byl analyzován několikrát, nevyšli žádné vhodné výsledky, které by měly vypovídající hodnotu z hlediska kvalitativní analýzy prvků. Tento jev lze přisuzovat přílišné fluorescenci, popř. znehodnocením vzorku působením okolního prostředí nebo špatnou manipulací. Vzorek (50x zvětšení) je tvořen z kulovitých mikroskopických částic (viz. Obr. 22).

2.7.4. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.4

U vzorku č.4 lze s určitostí označit pouze dva prvky a to je uhlík (píky v oblasti $1300\ \text{cm}^{-1}$ a $1600\ \text{cm}^{-1}$) a druhým je pravděpodobně barium. Tento vzorek má pod mikroskopem nepravidelný povrch z jasně nedefinovatelných mikroskopických částí (viz. Obr. 23).

2.7.5. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.5

Spektrum analyzovaného vzorku č. 5 zobrazuje nepochybnou přítomnost uhlíku (píky v oblasti 1300 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}) a baria (píky okolo 850 cm^{-1}). Vzorek má opticky (pod mikroskopem) nepravidelnou strukturu (viz. Obr. 24).

2.7.6. Zhodnocení Ramanova spektra vzorku č.6

Podle spektra vzorku č. 6 lze s relativní určitostí zjistit přítomnost 4 elementů. S největšími píky se zobrazuje uhlík (píky v oblasti 1300 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}), dále je to barium (píky v oblasti 850 cm^{-1}), ledek (píky v oblasti 700 cm^{-1} a 1050 cm^{-1}) a pravděpodobně i stopové množství mědi (píky v oblasti 630 cm^{-1}).

2.7.7. Celkové zhodnocení

Výše uvedené vzorky byly podrobeny analýze Ramanovou spektroskopií přibližně 5x, porovnání všech šesti vzorků (viz. Obr. 25) bylo provedeno jen se spektry, které měly největší informační hodnotu o jejich složení. Pro podrobnější analýzu a následné porovnání by bylo vhodné provést analýzu celého spektra, která by mohla dopomoci k určení dalších prvků, ze kterých výmetné slože jednotlivých typů nábojů skládají. Téměř ve všech případech (kromě vzorku č. 3) hrál ve spektrech dominantní roli uhlík (ve formě dřevěného uhlí).

Parametry měření jednotlivých vzorků:

Intenzita laseru: 1% - 5%

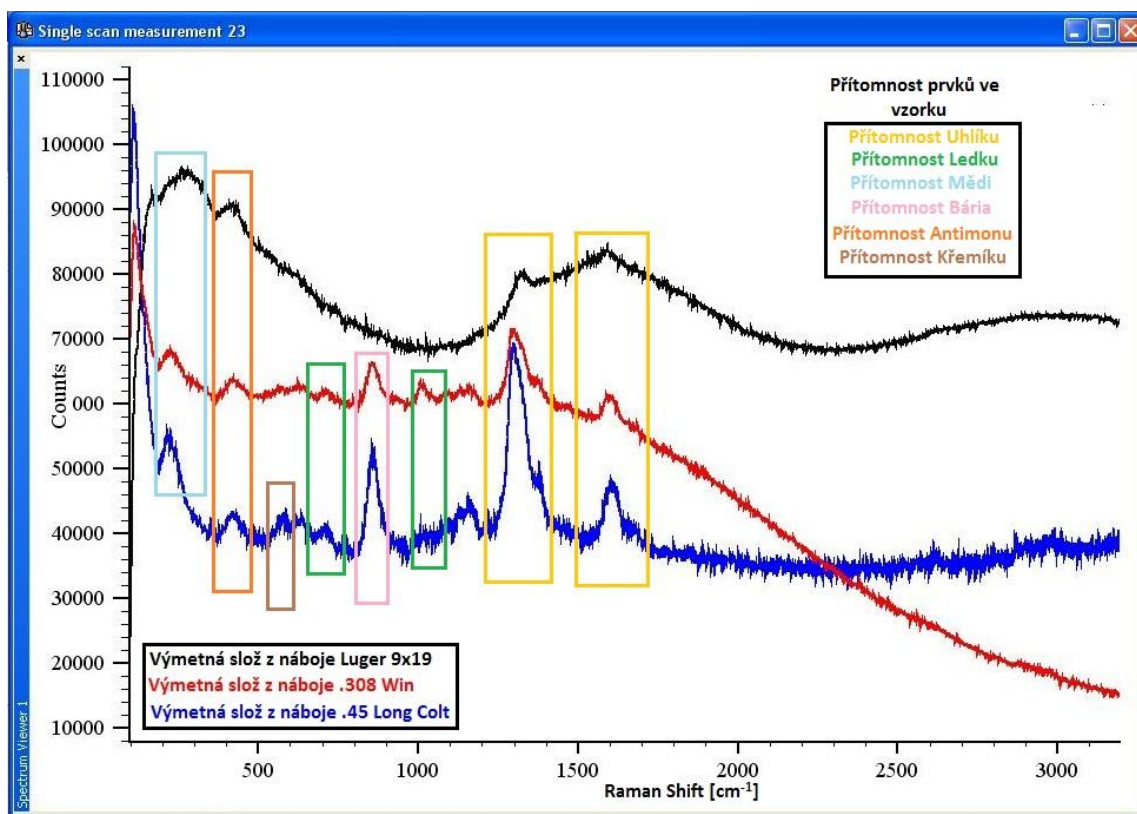
Počet opakování: 5x - 7x

Čas jednoho skenování: 7s - 10s

Intenzita laseru byla nastavena na poměrně nízkou hodnotu, aby nedošlo k poškození vzorku.

2.8. POROVNÁNÍ SPEKTER 3 RŮZNÝCH VZORKŮ VÝMETNÝCH SLOŽÍ – CELÉ SPEKTRUM

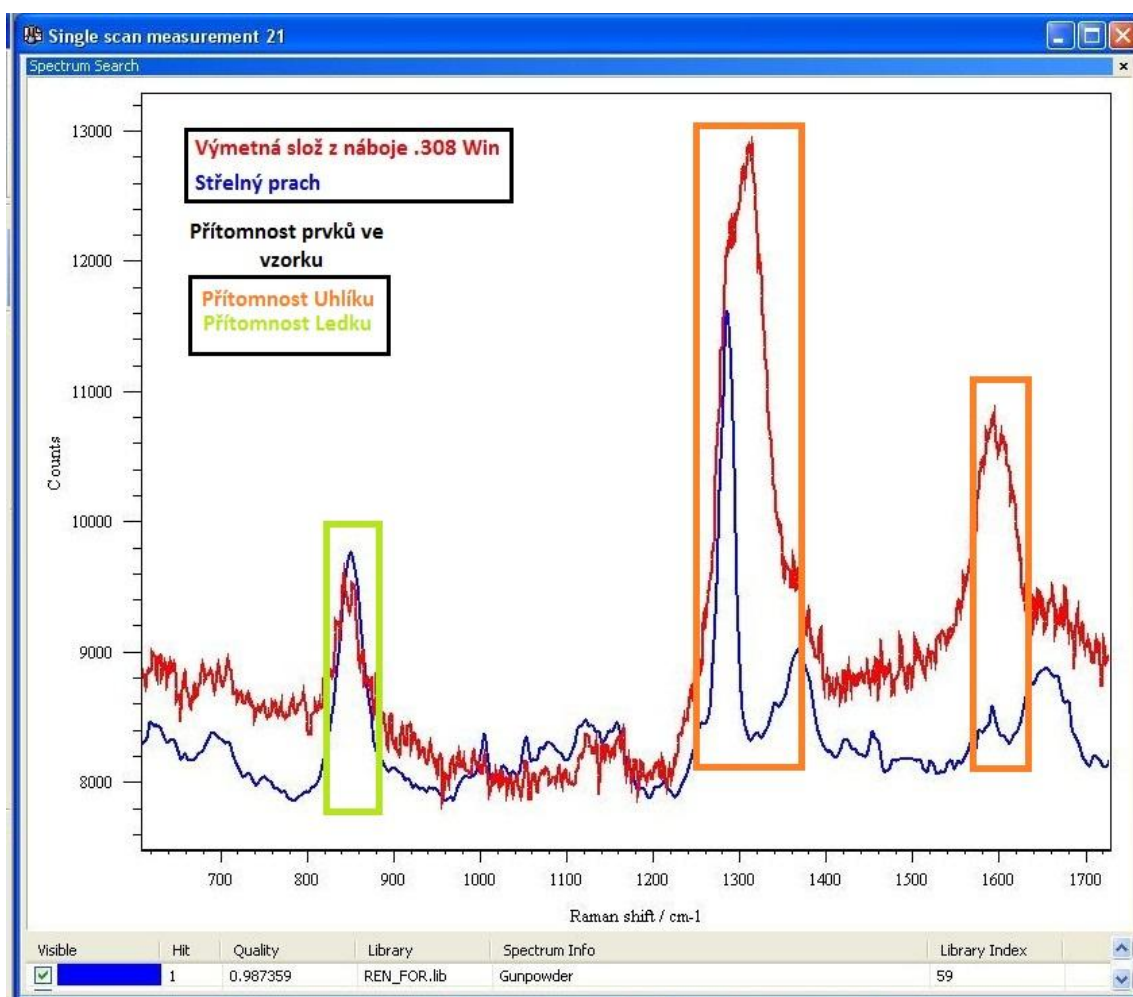
Při dalších měřeních byly provedeny opětovné pokusy o analýzu vzorků, které nedopadly v předchozích pokusech zcela ideálně. V případě měření (viz Obr. 26) se ve spektrech objevilo několik dalších prvků. Píky v oblasti 350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} se ve spektru vykreslily hodnoty značící antimon a to u všech tří vzorků. V oblasti mezi 500 cm^{-1} až 600 cm^{-1} se vykreslily hodnoty značící křemík, ovšem pouze u výmetné složky z náboje .45 Long Colt.



Obrázek 26: Porovnání spekter 3 různých vzorků výmetných slož

2.10. POROVNÁNÍ VZORKU Č. 6 SE VZORKEM Z DATABÁZE OBSAŽENÉ V PROGRAMU WiRe 3.2.

Spektrum analyzovaného vzorku bylo položeno ke srovnání (viz. Obr. 28) s databází, která je ve formě knihovny v uživatelském rozhraní pro ovládání Ramanova mikroskopu ve školní laboratoři. Ke srovnání byl v této knihovně pouze omezený výběr možností, který souvisí s analyzováním povýstřelových zplodin. Bylo vybráno spektrum Gunpowder (střelný prach) s původem University of Massachusetts.



Obrázek 28: Srovnání Ramanových spekter - Výmetná slož z náboje .308 Win a střelný prach z databáze Renishaw

3. ZKOUŠKA ROZPTYLU POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN

3.1. ELEMENTÁRNÍ ZKOUŠKA ROZPTYLU POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN V PROSTORÁCH ZLÍNSKÉ STŘELNICE VRŠAVA

Pro účely bakalářské práce bylo třeba získat vzorky přímo z reálné situace. Pro tuto situaci bylo třeba zajistit prostor na střelnici Vršava, kde se svolením Ing. Zdeňka Malánika proběhla tato zkouška pro získání vzorků povýstřelových zplodin. Použitá metoda pravděpodobně neodpovídala kriminalistickým standardům, bylo však vycházeno z dostupného materiálu a pomůcek.

3.2. MÍSTO, ČAS KONÁNÍ, POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

Střelnice se nachází na adrese Vršava I 495, Zlín 76001 (400-500m chůze od zastávky Vršava). Zkouška byla provedena dne 17. 4. 2012.

Na sběr povýstřelových zplodin byly použity vatové tyčinky, odličovací tampony, třívrstvé papírové kapesníky umístěné na papíru A4.

Použitá zbraň: samonabíjecí pistole Jericho 941

Použití munice: 2x náboj Luger 9x19 mm

3.3. ZACHYCENÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN

Povýstřelové zplodiny se dle typu zbraně a použité munice (bavíme-li se o ručních palných zbraních) rozptýlí do oblasti 2-5 metrů okolo zbraně. Prvními dvěma sběrnými body byly papírové kapesníčky umístěné na stránce papíru A4 a držené vedle hlavně z každé strany ve vzdálenosti přibližně 0,2 metru. Dalším sběrným bodem byl rukáv střelce, kde byla rovněž umístěná stránka papíru A4 s papírovým kapesníkem. Posledním a možná nejdůležitějším sběrným bodem pro sejmutí povýstřelových zplodin je ruka střelce. Sběr byl opět proveden za pomoci papírového kapesníku, přes který střelec držel zbraň. Papírový kapesník tělo zbraně téměř celé zahalil a tím umožnil zachytit poměrně velké množství zplodin.

Po skončení střelby byly sebrány použité nábojnice, ze kterých byly vatovou tyčinkou odebrány vzorky a dále byl, rovněž vatovými tyčinkami, proveden sěr zbylých povýstřelových zplodin ze závěru a rukojeti použité pistole. Posledním vzorkem pro analýzu byl terč, který byl k experimentu použit.

Při experimentu vše proběhlo v souladu s bezpečnostními předpisy. Zbraň byla před střelbou kvůli bezpečnosti kontrolována částečným rozebráním. Osoby, které prováděly sběr zplodin

držením papíru se sběrným papírovým kapesníkem podél zbraně z obou stran, stály za pomyslnou hranicí přední části zbraně při výstřelu i při manipulaci se zbraní aby nedošlo k jejich ohrožení. Po střelbě byla zbraň opět zkontrolována vytažením zásobníku a nábojové komory posunutím závěru do zadní polohy. Poté mohl být bezpečně proveden odběr z potřebných částí zbraně.



Obrázek 29: Příprava na odběr povýstřelových zplodin

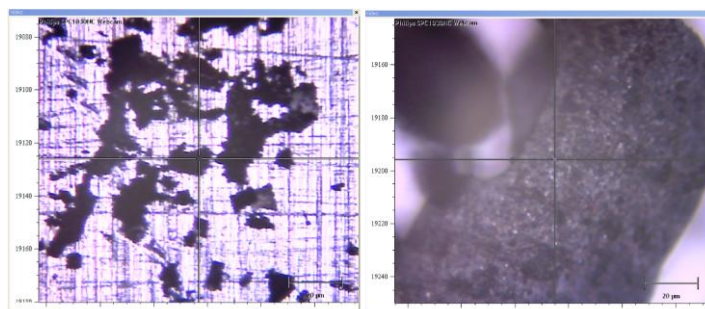


Obrázek 30: Odběr povýstřelových zplodin z hlavně zbraně na vatovou tyčinku

3.4. VZORKY ZE STŘELNICE VRŠAVA

3.4.1. ZBYTEK ZÁPALKOVÉ SLOŽE Z POUŽITÉ NÁBOJNICE

Vzorek odebraného střeliva by měl vzhledově odpovídat (vzhledem ke stejnému výrobcí a typu náboje) vzorku č.3. Použité střelivo (prázdné nábojnice) a zplodiny z náboje Luger 9x19 mm, bylo pečlivě zkontrolováno a byly z něj odebrány vzorky pro další analýzu a to vatovou tyčinkou a papírovým kapesníkem. Po výstřelu zbyly v nábojnici zbytky nevyhořelé složy, která byla rovněž odebrána a zaizolována v plastovém sáčku. Odebrané vzorky byly zdokumentovány (viz. Obr. 31).



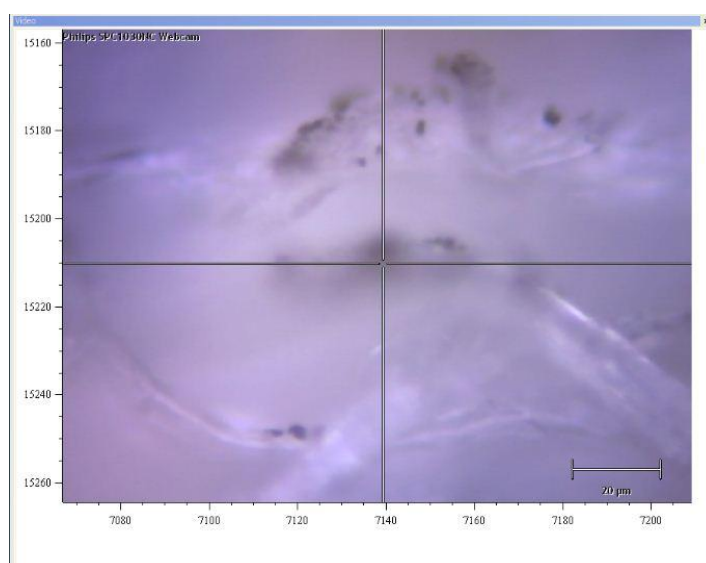
Obrázek 31: Zbytky výmetné složy z nábojnice Luger 9x19 (zvětšené 20x – vlevo, 50x – vpravo)

3.4.2. VZOREK NA VATOVÉ TYČINCE ODEBRANÝ Z HLAVNĚ PISTOLE

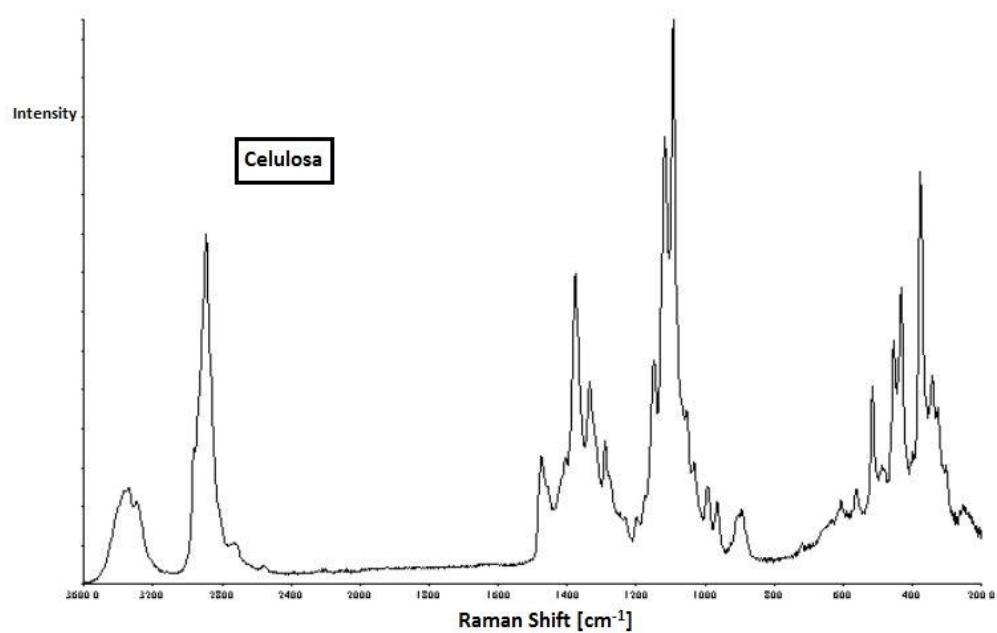
Pro odebrání vzorků na vatovou tyčinku je třeba brát v úvahu materiál použité vatové tyčinky a zohlednit spektrum, kterým materiál může výsledek znejasnit. Materiál, ze kterého je vatová tyčinka a papírový kapesník vyrobený je celulosa. Tento materiál se skládá s mikroskopických vláken (viz. Obr. 32), díky čemuž je vhodným prostředkem pro odběr pevných nebo kapalných vzorků, které se ideálně zachytí ve struktuře vláken vatové tyčinky. Pro ideální stav by bylo vhodné po odběru vatovou tyčinku (popř. papírový kapesník) umístit do neprodyšného obalu (u vatových tyčinek to může být sběrný kontejner, nebo jako v našem případě – plastový sáček).

Vzorky analyzované na sběrném elementu (vatová tyčinka, papírový kapesník) je třeba porovnat a vyloučit ty píky ve spektru, které detekují přítomnost prvků obsažených v celulose (Uhlík, Vodík, Kyslík, Dusík). Ramanovo spektrum celulose je na obrázku 33.

3.4.3. RAMANOVO SPEKTRUM CELULOSY

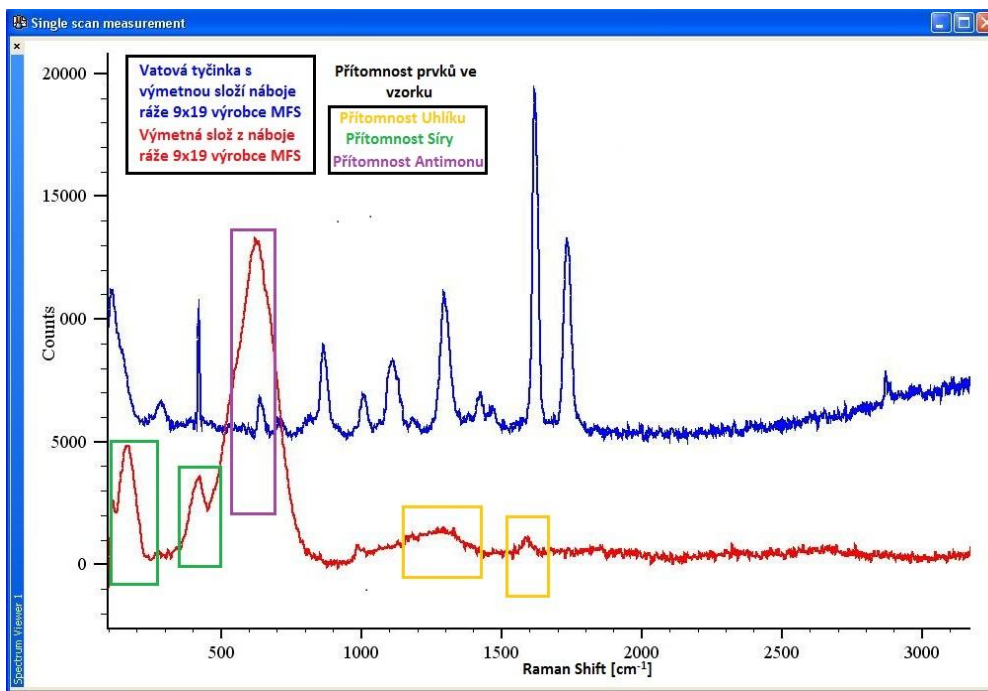


Obrázek 32: Vzorek odebraných povýstřelových zplodin na vatové tyčince odebraný z hlavní pistole

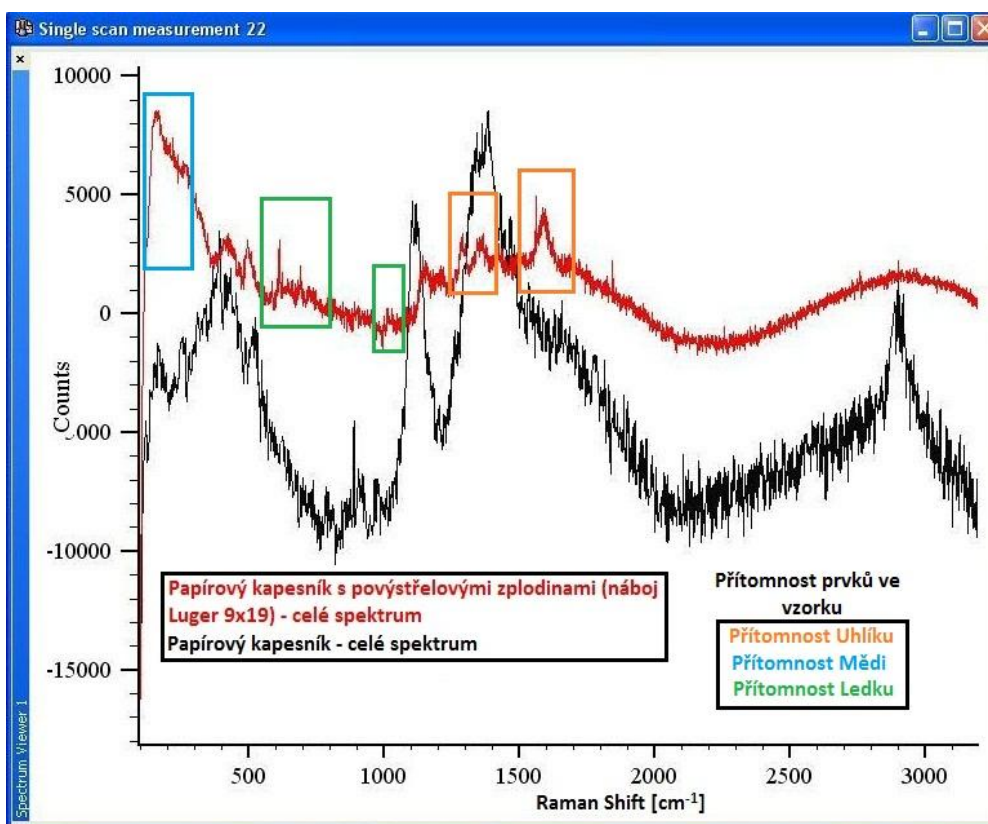


Obrázek 33: Ramanovo spektrum celulosy (vata na tyčince, papírové kapesníky)

3.4.4. POROVNÁNÍ SPEKTER VÝMETNÉ SLOŽE A POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN SE SPEKTRY CELULOSY



Obrázek 34: Výmetná slož z náboje MFS 9x19 - některé klíčové hodnoty



Obrázek 35: Porovnání spekter - papírový kapesník s povýstřelovými zplodinami a samostatný kapesník

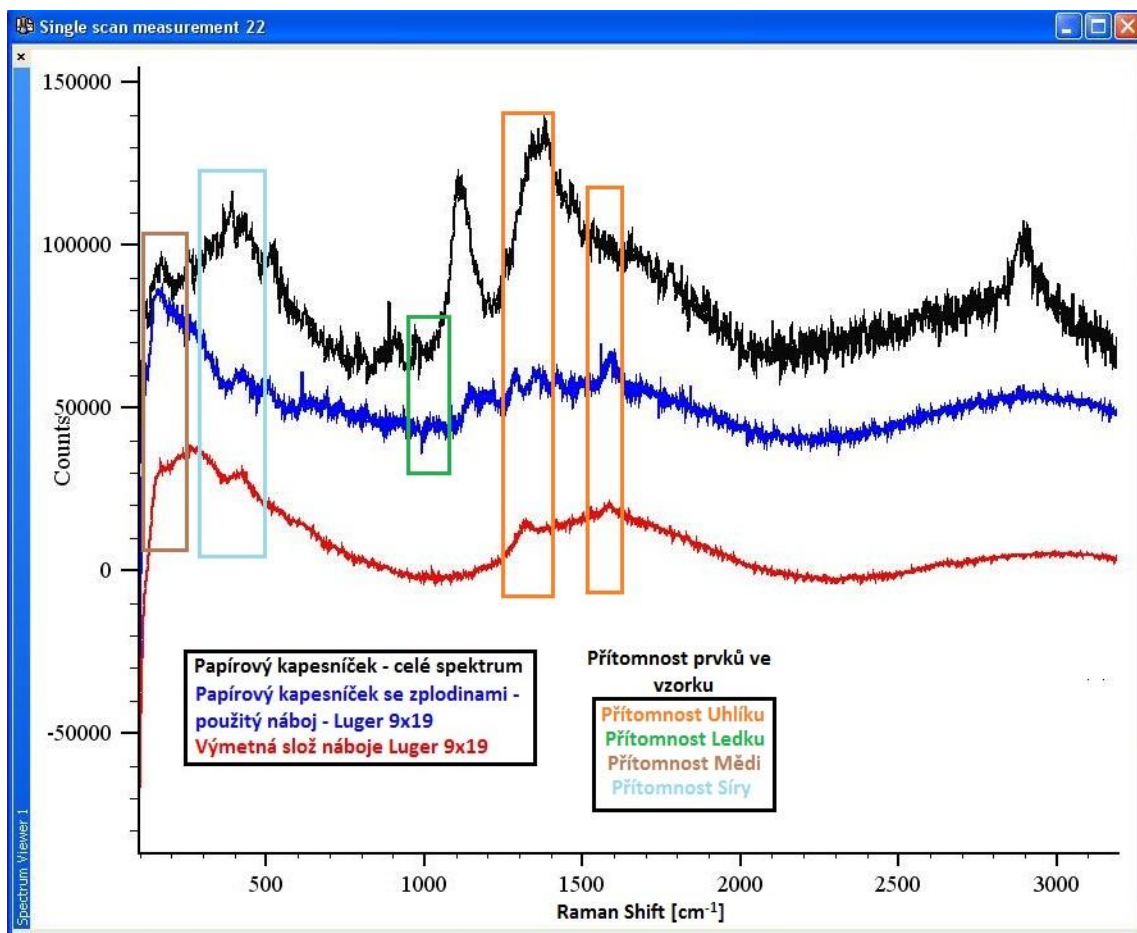
3.5. ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ SPEKTER VZORKŮ ZE STŘELNICE VRŠAVA

Pro srovnání vzorků odebíraných na záchytné body (vatová tyčinky, papírový kapesník) bylo třeba provést analýzu jednotlivých vzorků odděleně a následně provést dodatečné porovnání spekter a vyloučit ze spektra ty píky, které souvisí s celulosou, která je obsažená ve sběrném materiálu. Toto porovnání bylo realizováno a výsledné spektrum (viz. Obr. 34 – porovnání samostatné vatové tyčinky a vatové tyčinky s odebraným vzorkem výmetné slož z náboje MFS 9x19, dále Obr. 35 – porovnání papírového kapesníku s porovnáním papírového kapesníku s povýstřelovými zplodinami a Obr. 36 – porovnání samostatného papírového kapesníku se spektrem kapesníku, na kterém je výmetná slož a se samostatně měřenou výmetnou složí) bylo následně podrobena analýze na přítomnost prvků ve zkoumaných vzorcích. U posledních 3 jmenovaných vzorků, kde jsou porovnávány spektra zkoumaných vzorků a spektra záchytného materiálu, na kterém střelný prach ulpívá, je jasně vidět rozdíl mezi složením celulosy (využívané pro výrobu vaty na vatových tyčinkách a papírových kapesníků) a mezi prvky, ze kterých se skládá výmetná slož a které jsou až na drobné změny úprav ve vzorci složení od výrobce, nápadně podobné.

U všech srovnávaných vzorků byla nalezena přítomnost Uhlíku a Ledku, která tvoří základní suroviny pro výrobu střelného prachu. U většiny z analyzovaných vzorků byla ve spektru detekována též přítomnost dalšího stavebního prvku střelného prachu a to síry.

Další prvky, které se ve spektru objevili jsou pravděpodobně následkem působení reakce hoření zápalné slož, která při výstřelu probíhá a tím vzniká uvolnění nejen těch prvků, které mají hořet, ale je zde možno pozorovat přítomnost dalších prvků, které mají svůj původ v materiálu nábojnice nebo z komponentů zbraně.

Další prvky a sloučeniny, která vznikají při hoření, zejména plynného charakteru, není možno v našich podmínkách zachytit a uchovat. Proto také není možné provést analýzu těchto dalších plynných sloučenin a prvků, které povýstřelové zplodiny obsahují. Pro vhodný odběr povýstřelových zplodin by bylo třeba využít metod, které sice již byli navrženy a realizovány, jejich příprava a náročnost laboratorního provedení střelby však neumožňuje tuto metodu provést v podmínkách na střelnici Vršava.



Obrázek 36: Porovnání tří spekter - papírový kapesník, papírový kapesník s výmetnou složí náboje Luger 9x19 a samostatná výmetná slož náboje Luger 9x19

ZÁVĚR

V teoretické části práce bylo třeba na úvod nejprve definovat některé pojmy, kterýchžto znalost je třeba pro pochopení a následné aplikační využití metody Ramanovy spektroskopie. Práce ve své teoretické části dále pojednává o využití metody Ramanovy spektroskopie v různých oborech výzkumné, měřicí, a kontrolní činnosti a udává konkrétní použití této metody v daných odvětvích. Ve druhé polovině teoretické části práce jsou zhodnoceny současné trendy v detekci, sběru a následné analýze povýstřelových zplodin z pohledu kriminalistické praxe.

K analýze povýstřelových zplodin se v dnešní době používají výhradně právě zmíněné dvě metody a to hlavně díky jejich cenové dostupnosti, minimu vzorku, který je třeba pro analýzu a rychlosti se kterou jsou výsledky získány.

V praktické části práce jsou prezentovány výsledky, které byly získány a zaznamenány při laboratorním měření a při odběru vzorků povýstřelových zplodin na střelnici Vršava ve Zlíně.

Experimentálně získaná data byla u různých vzorků často třeba opakovaně analyzovat z důvodu nerovného povrchu zkoumaného vzorku a proto následného nezaostření čočky na požadované místo při analýze vzorku laserem.

Informační hodnota práce spočívá ve zjištění možnosti použití metody Ramanovy spektroskopie v kriminalistické praxi při analýze povýstřelových zplodin. Získaná data, která jsou v práci uvedena, dokazují, že pomocí této metody definovat jednotlivé elementy složení povýstřelových zplodin, pouze však ve formě pevné látky (stěr zbytků zplodin ze zbraně, nábojnice, popř. části těla na vatovou tyčinku nebo papírový kapesník).

Pro sběr plynných elementů povýstřelových zplodin by bylo třeba využít speciální utěsněné komory, která se pevně umístí na zbraň a umožní sběr všech složek povýstřelových zplodin vyšlých při výstřelu z hlavně. U této metody sběru povýstřelových zplodin však nebylo využito metody Ramanovy spektroskopie, proto není možné posoudit úspěšnost jejího využití ani porovnat výsledky s analyzovanými vzorky uvedenými v práci.

Ideálního stavu ovšem není možno v reálné situaci při sběru forenzních důkazů často dosáhnout, proto výsledky obvykle odpovídají obrazu složení nejen elementů povýstřelových zplodin, ale také elementů z vnějších zdrojů působení (např. přílišná vlhkost, teplota) a následné vyvolané chemické reakce.

Na závěr lze zhodnotit, že metoda Ramanovy spektroskopie má v analýze povýstřelových zplodin jistě své využití, které může doplňovat další metody forenzní analýzy a to především díky své nedestruktivnosti vůči zkoumanému vzorku. Dle zjištěných informací lze říci, že analýza povýstřelových zplodin Ramanovou spektroskopií je při kvalitativní analýze srovnatelná se dvěma uváděnými metodami a předčí je svou nedestruktivností a rychlostí.

Text použitý z webových zdrojů je citován v seznamu literatury. Společnost Renishaw, ze které jsou citovány některé zdroje, byla autorem vybrána zejména díky tomu, že práce byla provedena na Ramanově mikroskopu právě od této společnosti a také díky informační otevřenosti této firmy na jejích webových stránkách.

ZÁVĚR V ANGLIČTINĚ

In the theoretical part of this work, to become with, was necessary to define some terms of which knowledge is necessary for understanding and subsequent application of Raman spectroscopy method. The theoretical section also discusses the use of Raman spectroscopy methods in various fields of research, measurement, regulation and control activities and gives the specific application of this method in those sectors. Approximately in the second half of the theoretical work current trends in the detection, collection and subsequent analysis of GSR in terms of forensic practice are reviewed.

To analyze GSR two methods, mentioned earlier, are nowadays used mainly due to the minimum sample needed, the speed in which results are obtained and their affordability. In the practical part of this work, the results obtained and recorded by laboratory measurements and sampling of GSR in shooting gallery in Vršava, Zlín, Czech Republic are presented.

It was often necessary to re-analyze experimentally obtained data for the different samples, due to uneven surface of the sample, where it caused the lens out of focus at the desired location when analysing sample with a laser.

The informational value of this work lies in determining the possibility of using Raman spectroscopy method in forensic practice where analysis of GSR is requested. The data obtained and listed prove that it is possible to define the different elements of the composition of the GSR (only as a solid form such as smear combustion residues from the gun, cartridges, also body parts on a cotton swab or paper towel) using this method. For the collection of gaseous elements of GSR a special sealed chamber would be used, where chamber is firmly placed on the gun, allowing the collection of all components of GSR released when a shot is fired from the gun. It was not possible to use Raman Spectroscopy method in this case, therefore it was not possible to determine the success of its use, or compare the results with the analyzed samples referred to in the work. In reality often it is not possible to achieve the ideal situation while collecting of forensic evidence, therefore the results not only match the image composition of GSR elements but also other elements from external sources (such as excessive humidity or temperature changes) inducing further chemical reactions.

In conclusion, we can assess that the method of Raman spectroscopy to the analysis of GSR has certainly its use and can complement other methods of forensic analysis due to its non-

destructive analysis of the sample. According to the information gathered, we can say that the analysis of GSR Raman spectroscopy in qualitative analysis is comparable with the two other reported methods and is superior to those due to its non-destructive sample analysis and speed of the results returned.

As the work was performed on the Raman microscope provided by Renishaw company the author had chosen this company and its instructive and informative website as one of the information sources for this work from where some of the sources are cited. Text used from web sources is cited in the bibliography.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Ramanův jev. *Lékařské slovníky* [online]. 2008 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: <http://lekarske.slovníky.cz/pojem/ramanuv-jev>
- [2] Vibrační energetické stavy molekul. *Pandatron.cz - Elektronický magazín* [online]. 2010 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: http://pandatron.cz/elektronika2/optramon-1_fig4.jpg
- [3] Ramanův jev. *Wikipedia* [online]. 2012 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Raman%C5%AFv_jev
- [4] Ramanova spektroskopie. *Wikipedia* [online]. 2012 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Ramanova_spektroskopie#Princip
- [5] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. Ramanova spektrometrie. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2012 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>
- [6] Farmaceutický průmysl. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/farmaceuticky-prumysl--7977>
- [7] Uhlíkové a diamantové materiály. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/uhlikove-a-diamantove-materialy--8269>
- [8] Věda o vlastnostech a možnostech použití materiálů. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/veda-o-vlastnostech-a-moznostech-pouziti-materialu--7978>
- [9] Gemologie, geologie a mineralogie. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/gemologie-geologie-a-mineralogie--7979>
- [10] Forezní vědy. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/forezni-vedy--7980>
- [11] Nanotechnologie. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/nanotechnologie--7981>
- [12] Aplikace v umění a v renovaci památek. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/aplikace-v-umeni-a-v-renovaci-pamatek--7982>
- [13] Výzkum polovodičů. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/vyzkum-polovodicu--7983>

- [14] Biologické a biomedicínské aplikace. *RENISHAW* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.renishaw.cz/cs/biologicke-a-biomedicinske-aplikace--7985>
- [15] Balistika: Zplodiny. *Kriminalistika* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.kriminalistika.eu/balistika/zplodiny.html>
- [16] KIŠOVÁ, Petra, Václav SVACHOUŠEK, Karel VENTURA, Břetislav JANOVSÝ a Ladislav VELEHRADSKÝ. *Metodiky stanovení povýstřelových zplodin*. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, 2011. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_09_674-677.pdf
- [17] KNEUBUEHL, Beat P. *Balistika: Střely, přesnost střelby, účinek*. Vyd.1.Praha: Naše Vojsko, 2004, 235s. ISBN 80-206-0749-8.
- [18] PLANKA, Bohumil. *Kriminalistická balistika*. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2010, 660 s. ISBN 978-70-7380-036-9.
- [19] Výroba a prodej přístrojů, pomůcek a spotřebního materiálu pro policejní techniky. *Elas Brno* [online]. 2010 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: <http://www.elasbrno.cz/img/prodimg65.jpg>
- [20] *Mikroextrakce tuhou fází*. Fakulta veterinární hygieny a ekologie Brno, 2011. Dostupné z: http://fvhe.vfu.cz/export/sites/fvhe/adresa/sekce_ustavy/uvozp/Teorie_SPME.pdf
- [21] *Plynová chromatografie*. Ústav Chemie Masarykovy Univerzity v Brně, 2011. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/GC/uvod.pdf
- [22] Hmotnostní spektrometrie. *Wikipedia* [online]. 2012 [cit. 2012-05-22]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Hmotnostn%C3%AD_spektrometrie
- [23] Střelný prach. In: *Wikipedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/St%C5%99eln%C3%BD_prach
- [24] *Database of Raman spectroscopy* [online]. 2012 [cit. 2012-05-24]. Dostupné z: <http://rruff.info/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

GSR - povýstřelové zplodiny

API - aktivní farmaceutické přísady

DLC - uhlíkový povlak

HPHT - metoda pro výrobu umělých diamantů vysokým tlakem a teplotou

CBD - metoda pro chemickou výrobu a úpravu umělých i přírodních diamantů

TERS - zesílená Ramanova spektroskopie

SPME - mikroextrakce tuhou fází

GC - plynová chromatografie

MS - hmotnostní spektrometrie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 2: Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) [3].....	12
Obrázek 1: Přejít do jednotlivých energetických stavů molekuly [2].....	12
Obrázek 3: Ramanské mapy tablety-vytvořena v čase 4 minuty z více jak 10 000 spekter [6]...	14
Obrázek 4: Ramanova mapa pro odhalení distribuce tlaku a napětí ve vzorku diamantu [7]..	15
Obrázek 5: Vlákenná sonda - zkoumání drahokamů na artefaktu známém jako "Croce Degli Zaccaria" [12].....	17
Obrázek 6: Vyobrazení izolační prohlubně - zobrazení mapy polohy pásu křemíku namáhaného tlakem a tahem [13].....	18
Obrázek 7: Trojrozměrný sken lidského zubu vytvořený technologií StreamLine Plus [14] ...	19
Obrázek 8: Ramanovo spektrum pro Ledek.....	21
Obrázek 9: Ramanovo spektrum pro Antimon	22
Obrázek 10: Ramanovo spektrum pro Křemík	22
Obrázek 11: Ramanovo spektrum pro Síru	22
Obrázek 12: Ramanovo spektrum pro Olovo.....	23
Obrázek 13: Zpomalený obrázek výstřelu vyznačuje trajektorie povýstřelových zplodin	24
Obrázek 14: Sada terčů s kontejnery pro sběr povýstřelových zplodin [19]	27
Obrázek 15: Ruka "polepená" sběrnými štítky [19].....	27
Obrázek 16: Vata tyčinka s kontejnerem pro bezpečné zachycení sejmutých zplodin [19]	28
Obrázek 17: Vysávací filtrační zařízení ELEVAK [19]	28
Obrázek 18: Zařízení pro vzorkování pomocí Mikroextrakce tuhými fází [20]	30
Obrázek 19: Ramanův mikroskop - laboratoř FAI UTB ve Zlíně	33
Obrázek 20: Vzorek střelného prachu č.1 - vzorek z náboje Long Colt .45	34
Obrázek 21: Vzorek střelného prachu č.2 – vzorek z náboje MFS .45.....	35
Obrázek 22: Vzorek střelného prachu č.3 – Vzorek z náboje Luger 9x19	35
Obrázek 23: Vzorek střelného prachu č.4 - vzorek z náboje MFS 9x19.....	36
Obrázek 24: Vzorek střelného prachu č.5 - vzorek z náboje 454 Casull	36
Obrázek 25: Ramanova spektra analyzovaných vzorků.....	37
Obrázek 26: Porovnání spekter 3 různých vzorků výmetných složí.....	40
Obrázek 27: Opětovné měření vzorku č.6 z náboje .308 Win s číselným vyjádřením hodnot....	41

Obrázek 28: Srovnání Ramanových spekter - Výmetná slož z náboje .308 Win a střelný prach z databáze Renishaw	42
Obrázek 29: Příprava na odběr povýstřelových zplodin	44
Obrázek 30: Odběr povýstřelových zplodin z hlavně zbraně na vatovou tyčinku.....	44
Obrázek 31: Zbytky výmetné slože z nábojnice Luger 9x19 (zvětšené 20x – vlevo, 50x – vpravo)	45
Obrázek 32: Vzorek odebraných povýstřelových zplodin na vatové tyčince odebraný z hlavně pistole	46
Obrázek 33: Ramanovo spektrum celulosy (vata na tyčince, papírové kapesníky).....	46
Obrázek 34: Výmetná slož z náboje MFS 9x19 - některé klíčové hodnoty.....	47
Obrázek 35: Porovnání spekter - papírový kapesník s povýstřelovými zplodinami a samostatný kapesník.....	47
Obrázek 36: Porovnání tří spekter - papírový kapesník, papírový kapesník s výmetnou složi náboje Luger 9x19 a samostatná výmetná slož náboje Luger 9x19.....	49

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Určení analyzovaných vzorků.....	34
---	----