

Spektroskopické metody pro analýzu automobilových barev

Adam Zvara

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Adam Zvara**
Osobní číslo: **A12153**
Studijní program: **B3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Spektroskopické metody pro analýzu automobilových barev**
Téma anglicky: **Spectroscopic Methods for Automotive Paints Analysis**

Zásady pro vypracování:

1. Nastudujte základní informace o automobilových barvách.
2. Popište význam analýzy těchto barev při vyšetřování dopravních nehod.
3. Vypracujte přehled využití spektroskopických metod pro analýzu a identifikaci automobilových barev.
4. Seznamte se se základním principem zjištěných metod.
5. Diskutujte výhody, nevýhody a rozsah použitelnosti jednotlivých metod.
6. Experimentálně ověřte použití Ramanovy spektroskopie pro konkrétní vzorek automobilové barvy.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. KLOUDA, Pavel. **Moderní analytické metody**. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
2. CHALMERS, John M, Howell G EDWARDS a Michael D HARGREAVES. **Infrared and Raman spectroscopy in forensic science**. 1st pub. Chichester, West Sussex, UK: Wiley, 2012, 618 s., [34] s. obr. příl. ISBN 978-0-470-74906-7.
3. BUZZINI, Patrick; MASSONNET, Genevieve; MONARD SERMIER, Florence. **The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies**. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37.9: 922-931.
4. DE GELDER, Joke, et al. **Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy**. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36.11: 1059-1067. BURNS, D. Thorburn.
5. DOOLAN, K. P. **The discrimination of automotive clear coat paints indistinguishable by Fourier transform infrared spectroscopy via pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry**. *Analytica chimica acta*, 2005, 539.1: 157-164.
6. KOLEKTIV, Luděk Lukáš a. **Bezpečnostní technologie, systémy a management III: [teorie a praxe ochrany majetku a fyzické bezpečnosti]**. 1. vyd. Zlín: VerBuM, 2013. ISBN 978-808-7500-354.

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Hana Vašková

Ústav elektroniky a měření

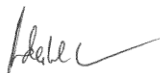
Datum zadání bakalářské práce:

6. února 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

3. června 2015

Ve Zlíně dne 6. února 2015



doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
děkan



L.S.



Ing. Jan Valouch, Ph.D.
ředitel ústavu

Prohlašuji, že

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně

.....
podpis diplomanta

ABSTRAKT

Spektroskopické metódy sú dôležitým nástrojom skúmania materiálov a prinášajú značné možnosti pri ich analýze. Táto práca sa zaoberá ich využitím pre analýzu automobilových farieb. Zameraná je hlavne na využitie vibračných spektier chemických látok a to pomocou Ramanovej a infračervenej spektroskopie, ktorých teoretické základy a forenzne aplikácie sú podrobne popísané. Konkrétne príklady analýz automobilových farieb sú uvedené pre všetky spektroskopické metódy, vrátane uváženia ich výhod a nevýhod. Súčasťou práce je tiež vlastné experimentálne overenie použiteľnosti Ramanovej spektroskopie pre analýzu vzoriek automobilových farieb.

Kľúčové slová: spektroskopické metódy, automobilové farby, Ramanova spektroskopia, infračervená spektroskopia, analýza.

ABSTRACT

Spectroscopic methods are an important tool for material examination and provide considerable options for their analysis. This thesis deals with their use for the analysis of automotive paints. It focuses mainly on the use of vibrational spectra of chemical substances obtained by Raman and infrared spectroscopy. The principles of the methods and forensic applications are also described. Specific examples of automotive paints analyses including consideration of their advantages and disadvantages are stated for all spectroscopic methods. The work also introduce experimental verification of application of Raman spectroscopy for the analysis of samples of automotive paints.

Keywords: spectroscopic methods, automotive paint, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, analysis.

PodĎakovanie, motto

V prvom rade by som rád podĎakoval mojej vedúcej bakalárskej práce Mgr. Hane Vaškovej za jej trpezlivosť a odborné vedenie, ochotu pomôcť nielen pri písaní práce, ale aj pri experimentálnom meraní v laboratóriu. Ďalej chcem podĎakovať mojej rodine a priateľom, ktorí ma počas štúdia podporovali.

„I keď svet ide stále dopredu, mladí ľudia musia vždy začínať od začiatku.“

Johann Wolfgang Goethe

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČASŤ	10
1 STANOVENÉ CIELE	11
2 AUTOMOBILOVÉ FARBY	12
2.1 HISTÓRIA	12
2.2 ZLOŽENIE AUTOMOBILOVÝCH FARIEB	13
2.3 NAJOBEÚBENEJŠIE FARBY	14
2.4 NOVÉ TRENDY	15
2.4.1 Efekty zvyšujúce dynamiku a komplexnosť	16
3 DOPRAVNÁ NEHODA	17
3.1 DRUHY DOPRAVNEJ NEHODY.....	17
3.2 METODIKA VYŠETROVANIA DOPRAVNEJ NEHODY	18
3.2.1 Vyšetrovacía situácia	18
3.2.2 Zvláštnosť predmetov vyšetrovania	18
3.2.3 Zvláštnosť podnetov vyšetrovania	19
3.2.4 Dokazovanie.....	19
3.2.5 Stopy dopravných nehôd.....	20
4 SPEKTROSKOPICKÉ METÓDY	22
4.1 RAMANOVA SPEKTROSKOPIA	22
4.1.1 Ramanove spektrum.....	23
4.1.2 Inštrumentácia	24
4.1.3 Analytické využitie	25
4.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIA	26
4.2.1 Infračervené spektrum.....	26
4.2.2 Inštrumentácia	28
4.2.3 Analytické využitie	29
4.3 LUMINISCENČNÁ SPEKTROSKOPIA.....	29
4.4 RÖNTGENOVÁ FLUORESCENČNÁ SPEKTROSKOPIA (XRF).....	31
4.5 LASEROVÁ SPEKTROSKOPIA (LIBS)	31
4.6 HMOTNOSTNÁ SPEKTROSKOPIA.....	33
4.7 TERAHERTZOVÁ SPEKTROSKOPIA.....	33
4.8 PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIA.....	34
II PRAKTICKÁ ČASŤ	36
5 FORENZNÁ ANALÝZA	37
5.1 VYUŽITIE RAMANOVEJ SPEKTROSKOPIE.....	37
5.1.1 Príkladné využitie.....	37
5.2 VYUŽITIE FTIR SPEKTROSKOPIE	39
5.2.1 Príkladné využitie.....	39
5.3 VYUŽITIE LIBS	40
5.3.1 Príkladné využitie.....	40

5.4	VYUŽITIE XRF SPEKTROSKOPIE	41
5.4.1	Príkladne využitie.....	41
5.5	VYUŽITIE TERAHERTZOVEJ SPEKTROSKOPIE	42
5.6	VYUŽITIE PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE (PY-GC-MS)	42
5.6.1	Príkladné využitie.....	42
6	PRÍPADOVÉ ŠTÚDIA	44
6.1	HAVÁRIA VOZIDIEL NA DIAĽNICI.....	44
6.2	HIT-AND-RUN NEHODA.....	45
7	RAMANOVA SPEKTROSKOPIA – EXPERIMENT	47
7.1	RAMANOV SPEKTROMETER	47
7.1.1	InVia Basis Raman microscope	47
7.2	VZORKY	48
7.2.1	Nemetalické farby	48
7.2.2	Metalické farby	49
7.3	POSTUP A PARAMETRE MERANIA.....	50
7.4	VÝSLEDKY	51
7.4.1	Všetky merané vzorky v rozsahu (100-3200) cm ⁻¹	51
7.4.2	Výber oblastí pre meranie	52
7.4.3	Hĺbkové skeny.....	53
7.5	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV	55
	ZÁVER	60
	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY.....	61
	ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....	66
	ZOZNAM OBRÁZKOV	67
	ZOZNAM TABULIEK	69

ÚVOD

Spektroskopia je fyzikálny obor, ktorý sa zaoberá vznikom a vlastnosťami spektier. Je to metóda založená na interakcii elektromagnetického žiarenia s hmotou, merajú sa emisie alebo absorpcie žiarenia. História spektroskopie siaha až do roku 1670, kedy ako prvý sir Isaac Newton pomocou optického hranolu objavil monochromatické svetlo. Následným výrazným pokrokom bolo vytvorenie zariadenia na meranie spektier „spektrometra“, čo sa podarilo Gustavovi Kirchhoffovi a R.W. Bunsenovi v roku 1860. Po tomto výraznom pokroku sa spektroskopia vyvíja až dodnes. Dnes obor spektroskopie obsahuje viacero efektívnych metód, ktoré sú využívané vo fyzikálnej a analytickej chémii k identifikácii látok na základe emitovaného alebo absorbovaného spektra.

Teoretická časť Bakalárskej práce objasňuje v prvej kapitole ciele práce. Základné pojmy spektroskopických metód a rešerš daných metód popisuje v druhej a tretej kapitole. Ďalej charakterizuje pojem automobilové farby s hlavným bodom zloženia automobilových farieb, ktorý má výrazný podiel pri identifikácii. Následná kapitola vysvetľuje význam analýzy automobilových farieb z hľadiska stôp dopravnej nehody. Poslednou kapitolou teoretickej časti je kapitola zameraná na spektroskopické metódy. Táto kapitola má za úlohu zoznámiť čitateľa so základnými princípmi jednotlivých spektroskopických metód s prioritným zameraním na Ramanovu a infračervenú spektroskopiu. V tomto bode sú spomenuté aj výhody a nevýhody jednotlivých metód s ich analytickým využitím.

Praktická časť bakalárskej práce je v prvej časti zameraná na praktické príklady využitia spektroskopických metód vo forenznej analýze. Čitateľ môže vidieť identifikáciu rôznych látok na príslušných príkladových spektrách. Druhou kapitolou praktickej časti sú prípadové štúdiá, kde sú uvedené dva príklady automobilových nehôd. Prvá nehoda pozostávala zo zrážky dvoch vozidiel a druhá z nárazu a následného úniku z miesta dopravnej nehody tzv. „hit and run“. V oboch uvedených prípadoch Ramanova a infračervená spektroskopia výrazne pomohli pri riešení dopravných nehôd. Praktická časť obsahuje aj experiment, v ktorej je overené použitie Ramanovej spektroskopie na určitých vzorkách automobilových farieb. Meranie bolo prevedené na štyroch rôznych vzorkách, dvoch nemetalických a dvoch metalických farbách. Výsledky merania boli zaznamenané v podobe Ramanovho spektra a následne vyhodnotené. Na meranie bol využitý prístroj „InVia Basis Raman microscope“ od firmy Reinshaw, ktorý je umiestnený na Fakulte aplikovanej informatiky na UTB v Zlíne.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 STANOVENÉ CIELE

Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce je vypracovanie prehľadu používania spektroskopických metód pre analýzu automobilových farieb. V súvislosti s týmto cieľom je možné prácu rozdeliť na viacero čiastkových cieľov:

1. Uviesť čitateľa do deja prostredníctvom priblíženia a vysvetlenia pojmu automobilové farby. Zahŕňajúc ich históriu, rozdelenie a prípadne uvedenie novinky na trhu.
2. Vysvetliť význam analýzy automobilových farieb v súvislosti s dopravnou nehodou a ukázať ako môžu stopy automobilového laku zanechané na mieste dopravnej nehody uľahčiť prácu vyšetrovateľom.
3. Vysvetliť princíp jednotlivých spektroskopických metód, s primárnym zameraním na Ramanovu a infračervenú spektroskopiu.
4. Popísať výhody a nevýhody týchto metód vzhľadom na využitie.
5. Vypracovať prehľad využitia jednotlivých spektroskopických metód pri identifikácii automobilových farieb. Vrátane konkrétnych príkladov naštudovaných z vedeckých publikácií, kedy spektroskopické metódy výrazne pomohli pri vyšetrovaní.
6. Vlastné experimentálne overenie využitia Ramanovej spektroskopie pre analýzu automobilových farieb. Určiť a uveriť jej efektívnosť na rôznych vzorkách.

2 AUTOMOBILOVÉ FARBY

Pod pojmom automobilová farba sa rozumie farba vonkajšieho povrchu vozidla, bez ohľadu nato, ako je vytvorená. Farba vozidla je evidenčný údaj, ktorý je evidovaný a uvádza sa v dokladoch od vozidla, v osvedčení o evidencii časť 1 a v osvedčení o evidencii časť 2. Pri vozidlách, ktoré nie sú evidované sa farba uvádza v technickom osvedčení automobilu. O zmene farby v evidencii hovorí § 116 zákona č. 8/2009 Z. z. o cestnej premávke. [1]

Hlavnou funkciou farby je chrániť a dekorovať široké rozpätie substrátov, vrátane kovu. Slovo automobilová farba zahŕňa laky, základné nátery náterové hmoty a výplne. [2]

Rozdelenie lakov podľa efektu:

- **Základný:** V praxi sa používa aj názov pastelka. Tento lak obsahuje každé auto bez akéhokoľvek príplatku.
- **Metalíza:** Najpopulárnejší lak s trblietavým efektom. Tento lak prispieva k elegancii a lepšiemu vzhľadu. Je zložený z lakového filmu a pigmentov, ku ktorým sa pridávajú šupinové hliníkové platničky, ktoré dodávajú lesk.
- **S perleťovým efektom:** Sú často zamieňane s metalickými farbami, ale ich rozdiel spočíva v tom, že vytvárajú perleťový-trblietavý efekt, ktorý je možné kombinovať s inými farbami.
- **Špeciálne laky:** Sem sú zaradené farby s kovovým alebo žiarivým efektom napríklad XSpark. [3]

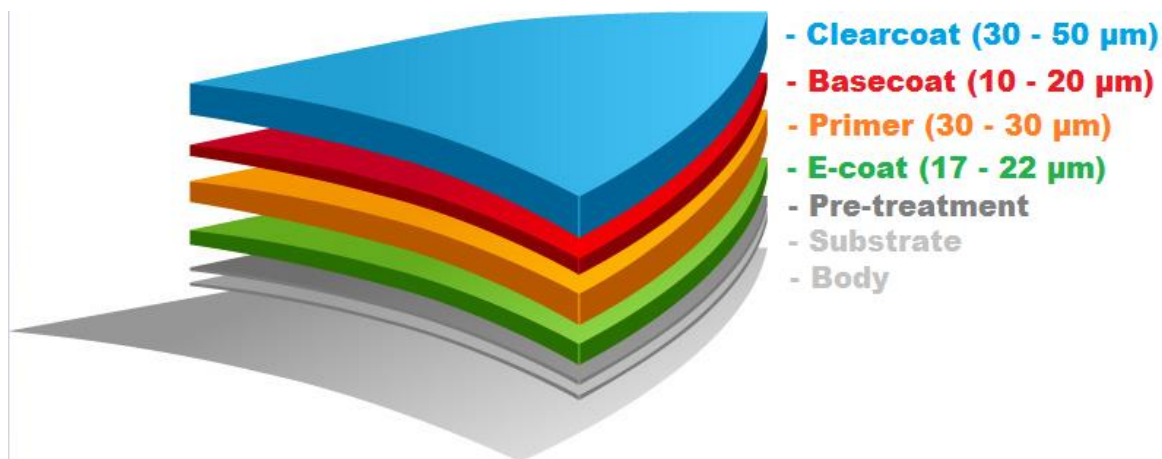
2.1 História

Úplné začiatky lakovania vozidiel pochádzajú z 18teho storočia, kde sa lakovníctvo začína silnejšie zaoberať spracovaním povrchov šľachtických kočov. O rozšírenie prispel koč, ktorý bol vo vtedajšej dobe pokladaný za prostriedok hromadnej dopravy. Tento koč prechádzal rôznymi etapami vývoja a dlhú dobu bol základom prvých motorových vozidiel. Prvé motorové vozidlá mali karosériu zhotovenú z drevenej kostry. Táto kostra bola obtiahnutá syntetickou kožou, čiže tieto časti nebolo možné lakovať. Lakované časti boli kapota a blatníky auta, ktoré boli vyrobené z plechu. Takéto automobily boli vyrábané asi do konca 20teho storočia. Zo začiatku sa vozidlá lakovali ručne, čo bolo veľmi náročné na čas. Toto ručné lakovanie bolo prevádzané ešte dlhú dobu, dokonca aj pri výrobe na strojovom páse. Prebiehajúce roky prinášali moderné spôsoby nanášania lakov a aj nové materiály, ktoré prispievali k zvýšenej automatizácii, a to najmä v sériovej výrobe. Ďalším významným krokom bolo

lakovanie v kúpeli, ktorý časom nahradilo striekanie v podaní mechanických robotov. Veľkú výhodu v lakovaní vytvoril prechod na kovovú karosériu, čo výrazne znížilo dobu spracovania a sušenia. Následne sa začalo lakovať nitrolakom, ktorý zvýšil efektívnosť v počte kusov. Nitrolak sa využíval až do 45. rokov, aj napriek tomu že v 30. rokoch bol vynájdený živočíšny lak. Obe tieto techniky boli ale nakoniec vytlačené vypaľovaním. Dnes kvalifikované lakovanie musí držať krok s vyvíjajúcimi sa technickými prostriedkami vo výrobe automobilov, jedná sa najmä o zmeny materiálov (plast, pozinkovaný plech, hliník atď.) a lakov (vodou riediteľne materiály). [4]

2.2 Zloženie automobilových farieb

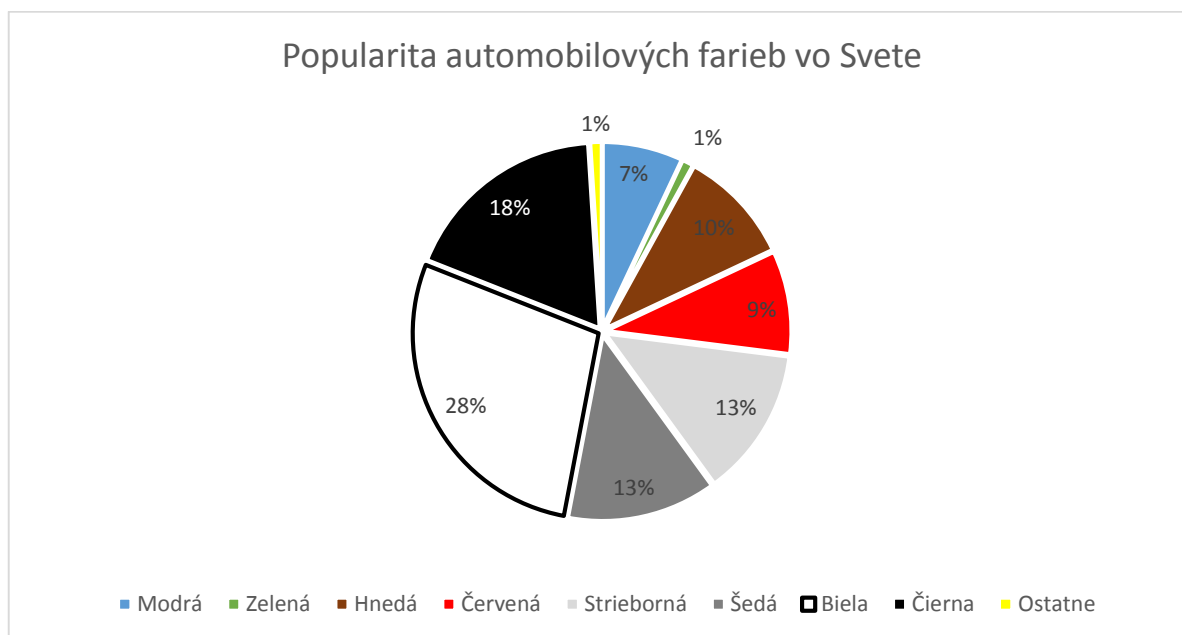
V dnešnej dobe je proces farbenia automobilových povrchov vo vysokej miere pokročilý a automatizovaný. Všetky automobily sa farbja na rovnakom základe rovnakého procesu, tým pádom ma každá rovnakú základnú štruktúru, samozrejme ak nedôjde k druhu nejakej špeciálnej úprave. Väčšinou sa používajú laky, ktoré tvoria štyri vrstvy. Prvá vrstva sa nazýva „Primer“, jej hlavnou úlohou je priľnúť celú sústavu farieb ku karosérii. Jej ďalšou úlohou je zjednotiť a vyhladiť karosériu a pripraviť povrch pre nasledovné vrstvy. Táto vrstva môže obsahovať aj karbón alebo rutil (TiO_2), ktoré zvyšujú nepriehľadnosť systému. Je zložená zo spojiva, základných pigmentov a anti-hrdzavej pigmentácií. Ďalšia vrstva sa nazýva „Basecoat“ v tejto vrstve sú umiestnené pigmenty v metalických farbách obsahujú takzvané metalické vločky. „Basecoat“ je vlastne tmelová vrstva, ktorá má funkciu mechanickej pevnosti a prípravu povrchu na náter ďalšej vrstvy. Nasledujúca vrstva sa nazýva „Clearcoat“, často tvorí poslednú vrstvu a jej hlavnou funkciou je chrániť „Basecoat“. Táto vrstva obsahuje prírodné látky, ktoré zabraňujú poškodenie farieb pred UV žiarením. Pri niektorých prípadoch, hlavne u nemetalických farbách tvorí poslednú vrstvu „Topcoat“. Používa sa namiesto „Basecoat“ a „Clearcoat“. Táto vrstva obsahuje pigmenty a živicu, ktorú vo všeobecnosti nazývame alkyd/polyester. Všetky popísané vrstvy sú zobrazené na Obr. 1. [2,5]



Obr. 1 Zloženie automobilovej farby [6]

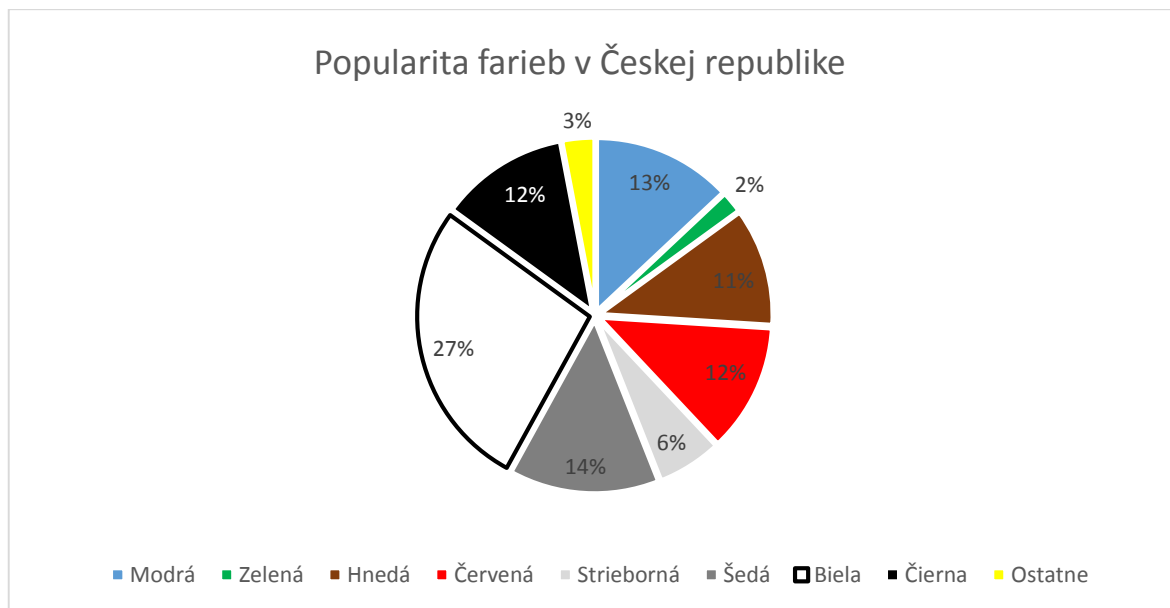
2.3 Najobľúbenejšie farby

Najväčším svetovým dodávateľom automobilových lakov je spoločnosť PPG Industries. Každoročne vydáva rebríček obľúbenosti jednotlivých farieb. Rok 2014 nebol žiadnym prekvapením, keď trh ovládla biela farba. Biela farba sa stáva pozoruhodným fenoménom, keďže za posledných dvadsaťjeden rokov bola na čele jedenásť krát. Pričom od roku 2006 okupuje nepretržite prvé miesto. Zaujímavé je, že popularita bielej farby stále stúpa, za posledný rok to bolo o 3%. Fakty o popularite jednotlivých farieb môžu výrazne pomôcť pri vyšetrovaní dopravných nehôd v jednotlivých oblastiach alebo štátoch. Popularita jednotlivých automobilových farieb v roku 2014 je zobrazená na Obr. 2. [7]



Obr. 2 Popularita automobilových farieb vo svete [7]

V Európe sa rebríček popularity trochu odlišuje. Prvé tri priečky sa od popularity vo svete nelíšia. Zmeny nastavajú až na následných priečkach, kde sa dostáva do popredia šedá. Zajímavé je, že popularita bielej všade dominuje, ale v Nemecku túto farbu predbehla čierna farba. Ostrovné štáty majú častý výskyt zlatej či bronzovej. Napríklad vo Veľkej Británii sa čierna farba nedostala ani do prvej trojice. Popularita jednotlivých farieb v Českej republike je znázornená diagramom na Obr. 3. [7]



Obr. 3 Popularita farieb v Českej republike [3]

Výrazný vplyv pri výbere farby môže mať aj druh karosérie. Napríklad pri luxusných modeloch SUV dominujú elegantné farby ako čierna a biela. Šedá, červená, modrá, zelená majú len veľmi ojedinelý výskyt. Pričom, keď sa berú do úvahy autá so športovou karosériou, farby červená, modrá, zelená už len tesne zaostávajú za elegantnými farbami. [7]

2.4 Nové trendy

Návrhári spoločnosti BASF zverejnili nové trendy pre rok 2014/2015. Kde sa do hľadáčku dostávajú nové farebné rozsahy. Špeciálne efekty určujúce nielen nové akcenty, ale aj nový farebný rozsah. Návrhári predpovedajú že sa automobilové farby stanú v budúcnosti komplexnejšími a viac individuálnymi. [8]

2.4.1 Efekty zvyšujúce dynamiku a komplexnosť

Návrhári sa zameriavajú na sociálny prechod k luxusu a ku zvýšenému povedomiu kvality a hodnoty. To v automobilovom svete znamená, že sa nekladie až taký dôraz na prvý pohľad, ale skôr na tzv. „wow efekt“, ktorý prichádza na druhý pohľad.[8]

XSpark

Patrí do novej kolekcie so špeciálnym efektom. Tento lak obsahuje veľmi malé a jemné čiastočky, ktoré odrážajú svetlo a tým vytvára jagavý efekt, ktorý je špeciálne efektívny, keď naň svietia slnečné lúče. XSpark otvára nové možnosti o hodnotách a novej kvalite pre farby automobilov. Vďaka špeciálnym efektom, ktoré tento lak ponúka, pomáha vyzdvihnúť klasické farby ako sú modrá alebo strieborná. Práve týmto farbám dodáva nové rozmery, prostredníctvom vizuálneho posilnenia geometrie karosérie a rozžiarenia veľkých plôch leskom. [8]

3 DOPRAVNÁ NEHODA

„Dopravná nehoda je udalosť v cestnej premávke, ktorá sa stane v priamej súvislosti s premávkou vozidla, a pri ktorej

- sa usmrť alebo zraní osoba,
- sa poškodí cesta alebo všeobecne prospešné zariadenie,
- uniknú nebezpečné veci,
- na niektorom zo zúčastnených vozidiel vrátane prepravovaných vecí alebo na inom majetku vznikne hmotná škoda, zrejme prevyšujúca jedenaplnásobok väčšej škody podľa Trestného zákona (pozn.: 3.990€ v Slovenskej republike).

Za dopravnú nehodu sa považuje aj škodová udalosť podľa odseku 3, ak:

- nie je splnená niektorá z povinností podľa §66 ods. 6,
- je vodič zúčastneného vozidla pod vplyvom alkoholu alebo inej návykovej látky, sa odmietol podrobiť vyšetreniu na zistenie ich požitia,
- účastníci škodovej udalosti nedohodli na jej zavinení.

Ostatné udalosti v cestnej premávke, pri ktorých vznikla škoda v priamej súvislosti s premávkou vozidla, sa na účely tohto zákona nepovažujú za dopravnú nehodu. Takéto udalosti sú škodovou udalosťou.“ [9]

3.1 Druhy dopravnej nehody

- **Havária**

V tomto druhu sa nejedná o stret účastníkov dopravnej komunikácie, a ani stret vozidla s prekážkou. Napriek tomu však vznikne škoda, napríklad vysoká rýchlosť v zákrute zapríčini nehodu a s tým navažujúce poškodenie vozidla.

- **Zrážka**

V tomto druhu sa jedná o zrážky motorových alebo nemotorových vozidiel, motorových vozidiel s nemotorovými vozidlami, chodcom, prekážkou, zvierat'om.

- **Iné nehody**

Do tohto druhu sa zaradujú tie nehody, ktoré sa nemôžu zaradiť do predošlých kategórií. Jedná sa o kuriozity ako napríklad vypadnutie z auta, vykukovanie z vozidla, naskakovanie do vozidla atď. [10]

3.2 Metodika vyšetřování dopravnej nehody

Pod pojmom vyšetřovanie dopravnej nehody sa rozumie spôsob alebo postup zaistenia skutočností pre určenie podmienok a príčin dopravnej nehody. Cieľom je rýchlo a efektívne zaistiť stopy dopravnej nehody, tie zdokumentovať a vyhodnotiť. Túto prácu musia vykonávať profesionálni vyšetřovatelia, aby došlo k minimalizovaniu ohrozenia premávky, zaisteniu bezpečnosti a plynulosti premávky. Metodika vyšetřovania dopravnej nehody zahrňuje aj problematiku dokazovania. Pod dokazovanie patrí celý rad úkonov dôležitých pre správne posúdenie. Medzi najdôležitejšie úkony pre správne posúdenie patrí obhliadnutie miesta a zaistenie dôkazov. Pre vyšetřovateľa je dôležitým aspektom získanie prvého pohľadu, ktorý častokrát veľmi veľa prezradí o dopravnej nehode. Takisto je nevyhnutné získanie prehľadu o mieste dopravnej nehody a získanie, čo najviac poznatkov o dopravnej nehode. [11]

3.2.1 Vyšetřovacia situácia

V počiatkovej fáze vyšetřovania sú dva typické vyšetřovacie stavy. Odvíjajú sa od situácie, kedy na miesto dopravnej nehody dorazil vyšetřovateľ. Jedná sa najmä o postavenie vozidiel a situácií, ktoré majú vplyv na objasnenie dopravnej nehody. [11]

Relatívne nezmenený stav po dopravnej nehode

Relatívne nezmenený stav po dopravnej nehode je daný postavením vozidiel bezprostredne po dopravnej nehode. Tento stav zahrňuje aj prípadných svedkov, ktorí sa nachádzajú na mieste nehody. Spravidla je táto situácia zaistňovaná orgánmi polície v relatívne krátkej dobe po dopravnej nehode, táto situácia sa považuje za tzv. „ideálnu“. [12]

Zmenená situácia na mieste dopravnej nehody

Zmenená situácia na mieste dopravnej nehody je taká situácia, kedy sú zúčastnené vozidlá dopravnej nehody odtiahnuté z pôvodného miesta, poranené osoby presunuté do nemocnice, niektorý z účastníkov sa z miesta vzdialili a na mieste nehody sa nevyskytujú žiadni svedkovia. Takáto situácia často vzniká v prípadoch neskorého oznámenia dopravnej nehody alebo z dôvodu záchranných prác či obnovenia plynulosti dopravy. [12]

3.2.2 Zvláštnosť predmetov vyšetřovania

Správanie a jednanie účastníkov cestnej dopravy, ktoré predchádzalo vzniku dopravnej nehody, je predmetom vyšetřovania dopravnej nehody. Patria sem aj následky, ktoré boli spôsobené dopravnou nehodou. Pri zaistňovaní predmetov vyšetřovania dopravnej nehody sa

vyšetrovateľ musí zamerať na preukázanie skutočností. Vyšetrovateľ musí zaisťovať skutočnosti na základe situácie, aká sa stala. Je rozdiel či sa jedná o zrážku dvoch vozidiel alebo zrážku s pevnou prekážkou či zrazenie chodca. [13]

3.2.3 Zvláštnosť podnetov vyšetrovania

Dopravná nehoda sa oznamuje telefonicky na čísle 158 alebo 112. Oznámenie prevádza najčastejšie účastník nehody, ale môže ju oznámiť aj svedok alebo prechádzajúci vodič. Častým problémom býva určenie presného miesta nehody. Neraz sa stalo, že vodiči alebo svedkovia sa splietli aj o 20 km na diaľnici. Stávajú sa aj také situácie, keď prechádzajúci vodič nedokáže presne oznámiť policajtovi detaily o nehode. Napríklad zranenie osôb, únik kvapalín alebo aká technika bude potrebná atď. Často práve policajt musí správne vyhodnotiť situáciu a zabezpečiť potrebný materiál. V dnešnej dobe dochádza aj k utajeným dopravným nehodám. Väčšinou sa jedná o havárie osobných vozidiel, kde nedošlo k zraneniu. Účastníci tejto nehody z neznámych dôvodov, napríklad: došlo k poškodeniu iba ich vozidla, vozidlo riadili bez vodičského preukazu alebo riadili pod vplyvom alkoholu atď. Tieto prípady sa väčšinou riešia ako nehody neskorého nahlásenia. Problém vzniká keď sa preukáže rozsiahlejšie poškodenie vozidla a tým, že dopravná nehoda nebola včas nahlásená sa výrazne skomplikuje práca vyšetrovateľa. [13]

3.2.4 Dokazovanie

Pri určovaní trestného činu je častou otázkou, či dopravnú nehodu alebo jednanie, ktoré jej predchádzalo ohrozilo záujmy chránené trestným činom (život, zdravie, majetok, bezpečnosť a plynulosť dopravy). Pri dokazovaní je nutné zaistiť:

- **stopy dopravných nehôd,**
- **obhliadnutie miesta dopravnej nehody,**
- **obhliadnutie dopravného prostriedku,**
- **lekárske prehliadky zranených osôb,**
- **dokumentácia miesta dopravnej nehody,**
- **vysvetlenie, výpoveď,**
- **znalecké posúdenie.** [11]

Vzhľadom na tému práce, sa v nasledujúcom bode práca zameria na stopy dopravných nehôd a ich vlastnosti pri vyšetrovaní.

3.2.5 Stopy dopravných nehôd

Pri každej dopravnej nehode vzniká kriminalistická stopa. Vzniká vzájomným pôsobením predmetov, vecí a procesov, ktorých dôsledkom sú vzájomne odrazené vlastnosti. To sa prejavuje fyzickými zmenami, a to mechanickými deformáciami, premenou usporiadania atómov, zmenou elektromagnetických síl, chemickými zmenami. Fyziologické stopy môžu byť porucha psychiky alebo vedomia. Pri vyšetrowaní udalosti a pre zistenie objektívnej pravdy sú stopy nevyhnutné. Stopy majú technickú a taktickú hodnotu. Taktická hodnota má význam pre získavanie informácií a technická slúži pre účely identifikácie. [14]

Materiálne stopy

Materiálne alebo hmotné stopy vznikajú odrazom udalostí v materiálnom prostredí.

- **Stopy na vozovke:**
 - stopy jazdy vozidla,
 - brzdne stopy,
 - blokovacie stopy,
 - stopy šmyku,
 - stopy dretia ťahania, ryhy,
 - ostatné stopy. [14]
- **Stopy na zúčastnených vozidlách**

Tieto stopy vznikajú stretmi vozidiel, kde dochádza k deformáciám, deštrukciám, škrabancom a odreninám. Patria sem aj stopy, ktoré vznikli vo vnútri vozidla napr. ohnutý volant, aktivovaný airbag a rôzne biologické alebo chemické stopy. Stopy na vozidlách sú veľmi dôležité pre objasnenie nehody, Väčšinou vďaka nim a stopám na vozovke dokážeme určiť miesto zrážky. Vozidla po zrážke na sebe zanechajú tzv. protistopy, sú to stopy laku karosérie alebo plastu. Protistopy sú veľmi významné pri vyšetrowaní, pomáhajú pri identifikácii. [14]

- **Stopy na pevných objektoch (mimo vozovky)**

Vozidlo sa pri dopravnej nehode často dostáva mimo vozovku a tým zanecháva stopy na okolitých objektoch ako napr. plotoch, domoch, zvodidlách atď. Na týchto miestach sa často nachádzajú časti vozidla napr. zvyšky farby, úlomky atď. Stopy na pevných objektoch majú často podobu rôznych deformácií a poškodenie daných objektov. Tieto stopy zahŕňajú

aj biologické stopy (náráz do ľudského tela) a tzv. ústretové stopy (časť omietky, rastliny, hlina atď.). Sú dôležitým faktorom pri identifikácii vozidla. [14]

- **Stopy na telách alebo zranených osobách**

Patria sem stopy, ktoré nájde lekár na zranených osobách a u mŕtvol (stopy nájdené pri pitve). Následne podľa zranenia dokáže vyšetrovateľ určiť vodiča vozidla. (napr. zranenia od volantu) Do tejto skupiny zaraďujeme aj stopy na odevy napr. odtlačky pneumatík alebo stopy po vlečení vozidlom. Preto je dôležité zaistiť oblečenie od poškodeného alebo aspoň fotografiu. Okrem stôp na tele a odevy je nutné aj zaistiť miesta a polohy tela. A to z dôvodu určenia príčiny zranenia alebo úmrtia. V dnešnej dobe sa zaist'uje aj stav účastníkov dopravnej nehody, aby sa zistilo či pri jazde neboli pod vplyvom alkoholu alebo iných omamných látok. [16]

Pamäťové stopy

Pamäťové stopy vznikajú odrazom udalostí vo vedomí človeka. Často dokonca prezradia aj správanie človeka pred nehodou a po nehode. Pri týchto stopách je nutné počítať s istým rizikom vplyvom zlého odhadu vzdialenosti, zlého odhadu rýchlosti, zľaknutiu, krátkeho pôsobenia podnetu atď. Preto sú pamäťové stopy brané do úvahy s kontextom a všetkými ostatnými stopami, a až na základe toho je vytvorený celkový obraz situácie. [16]

Zmiešané stopy

Medzi zmiešané stopy sa zaraďujú stopy, ktoré sú vytvorené kombináciou materiálnych a pamäťových stôp. V dnešnej dobe sú moderné vozidlá vybavené programom, ktorý ukladá informácie o jednotlivých komponentoch vozidla. Diagnostické prístroje dokážu jednoduchým spôsobom tieto informácie získať a následne zistiť či pred nehodou nebola poškodená niektorá súčiastka vozidla. Zmiešané stopy môžu pomôcť pri vypracovaní znaleckého posudku a môžu byť aj dôležitým dôkazom pri vyšetrovaní. [16]

4 SPEKTROSKOPICKÉ METÓDY

Spektroskopia je fyzikálny odbor, ktorý sa zaoberá elektromagnetickým žiarením emitovaného látkou alebo interagujúceho s látkou. Toto žiarenie sa zaznamenáva a vyhodnocuje. K tomu sa využívajú prechody medzi energetickými hladinami po interakciách s elektromagnetickým žiarením. Tieto prechody odrážajú chemickú štruktúru látky. [17]

Pre optické skúmanie náterových farieb je najefektívnejšia vibračná spektroskopia. Medzi metódy vibračnej spektroskopie sa zaraďuje infračervená a Ramanova spektroskopia. Jedná sa o komplementárne, navzájom sa dopĺňajúce, metódy. Infračervená spektroskopia je uznávaná a považovaná za pomerne efektívnu metódu na identifikáciu živíc v náterových povrchoch a na získavanie informácií o prítomnosti pigmentov. Avšak, infračervená spektroskopia má aj svoje nevýhody, ktoré dopĺňa Ramanova spektroskopia. „*Basecoat*“ obsahuje väzbu „*binder*“ a väzby s jasnými farebnými pigmentami. Infračervená spektroskopia najčastejšie spozoruje len „*binder*“ väzby, a pri rozlíšení väzieb s pigmentami výrazne dominuje Ramanova spektroskopia. Používanie oboch techník vedie k získaniu množstva informácií o komponentoch automobilových farieb. [2]

Pre podrobnejšiu identifikáciu automobilových farieb sa využívajú ďalšie spektroskopické metódy ako luminiscenčná, röntgenová, laserová, plynová chromatografia, hmotnostná a terahertzová.

V tejto kapitole je uvedený prehľad vymenovaných metód s podrobnejším zameraním na vibračnú spektroskopiю. Z nich Ramanova spektroskopia bude využitá aj ďalej v praktickej časti.

4.1 Ramanova spektroskopia

Ramanova spektroskopia patrí medzi moderné analytické metódy založené na Ramanovom jave (Ramanovom rozptyle). Nesie názov po indickom fyzikovi Čandrašékharu Venkata Ramanovi, ktorý v roku 1930 získal Nobelovu cenu v oblasti fyziky, za svoj výskum molekulárneho rozptylu svetla a objav Ramanovho javu. Táto metóda umožňuje skúmať štruktúru a zloženie na molekulovej úrovni. Je vhodná pre analýzu kvapalín (roztoky, čisté látky), pevných látok (polyméry, kryštalické a amorfné materiály), plyny a slúži tiež na analýzu povrchov (sorbety, senzory) či analýzu biologických systémov (bunky, tkanivá, mikroorga-

nizmy). Princípom je meranie nepružného rozptylu žiarenia, vzniknutého na základe interakcií monochromatického žiarenia z oblasti viditeľnej a blízkej infračervenej s molekulami vzorky za súčasnej zmeny ich rotačných a vibračných stavov. [18, 19]

Rayleighov rozptyl žiarenia

Intenzita rozptýleného svetla je nepriamoúmerná štvrtej mocnине vlnovej dĺžky. Tento fakt je známy ako Rayleighov zákon. Vo všeobecnosti z toho vyplýva, že krátkovlnné žiarenie sa rozptyľuje viac ako dlhovlnné, preto rozptyl bieleho svetla má modrý odtieň svetla a svetlo, ktoré prejde určitú vzdialenosť ma červený odtieň. Celý tento dej jednoduchšie predstaviteľný ako pružné zrážky molekúl a fotónov tzv. rozptýlené žiarenie má rovnakú vlnovú dĺžku ako dopadajúce žiarenie. [20]

Ramanov rozptyl žiarenia

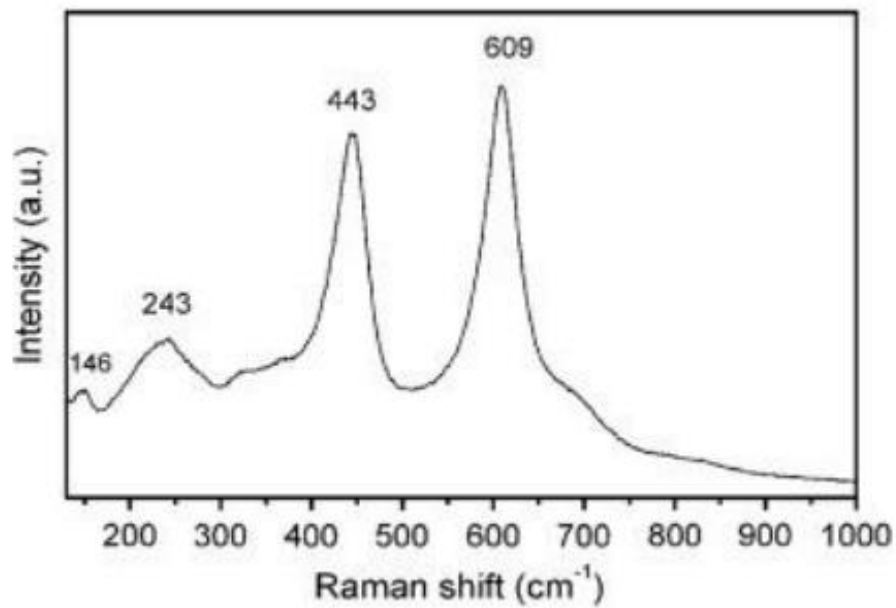
Pri meraní rozptýleného žiarenia dôjde k zmene vlnovej dĺžky, ak rozkmitané molekuly nezaujali pôvodnú polohu, ale zaujali iný rotačný alebo vibračný stav. Tieto molekuly teda zmenili vibračný alebo rotačný stav. Zvýšenie vibračnej energie je možné si predstaviť aj ako nepružnú zrážku molekúl a fotónov. Nepružné zrážky fotónov majú mierne odlišnú vlnovú dĺžku v porovnaní s dopadajúcim žiarením.

Podmienkou pre aktivitu vibrácií v Ramanovej spektroskopii je zmena polarizovateľnosti molekuly. Polarizovateľnosť molekuly je posúvanie náboja v molekule vďaka elektrickému poľu. [21]

4.1.1 Ramanove spektrum

V Ramanovom spektre sa nachádzajú línie s nižším a vyšším vlnovým počtom rozptýleného žiarenia než je vlnčet dopadajúceho žiarenia. Tieto žiarenia súvisia s návratom molekuly na vyššiu alebo nižšiu vibračnú hodnotu molekuly než bola pôvodná, tento jav je nazývaný Stokesove a anti-Stokesove línie. Obidve oblasti sú symetrické, ale pre meranie sa využíva intenzívnejšia časť (Stokesova línia). [21]

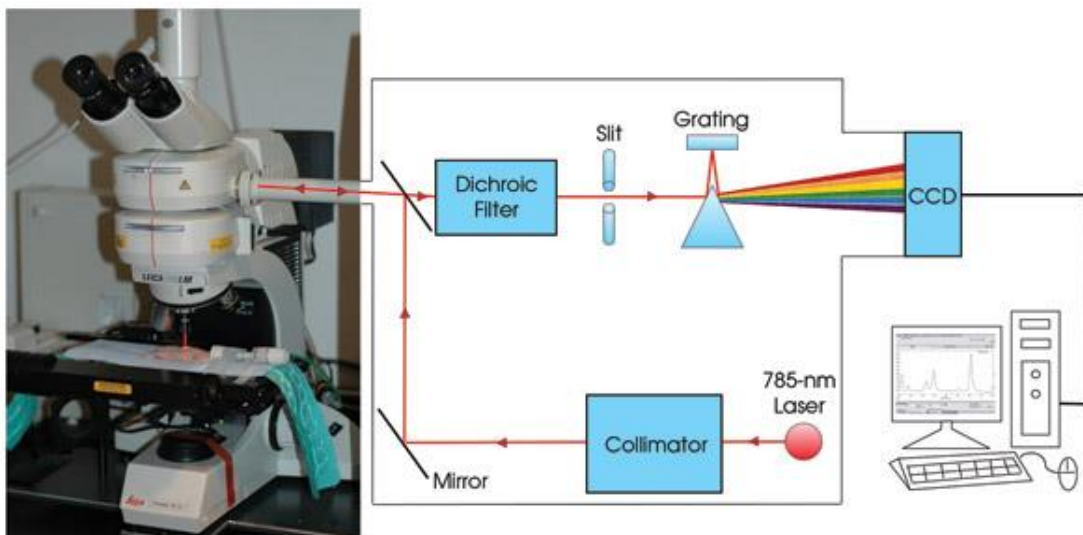
Ramanovo spektrum je v závislosti od intenzity udávané v [a.u] (atribity unit) na Ramanovom posune. Ramanov posun vyjadruje rozdiel vlnočtu laseru od rozptýleného žiarenia a udáva sa v cm^{-1} . Ukážka Ramanovho spektra je na Obr. 4, kde je zobrazené Ramanove spektrum oxidu titaničitého (TiO_2).



Obr. 4 Ramanove spektrum oxidu titaničitého (TiO₂) [22]

4.1.2 Inštrumentácia

V súčasnej dobe sú Ramanove spektrometre často kombinované s optickými mikroskopmi, čo je nazývané Ramanove mikroskopy. Varianta pre veľké či neprenosné vzorky je využitie prenosných Ramanových spektrometrov alebo sond využívajúcich vlnovú optiku. na Obr. č. 5 je zobrazené schematické zapojenie Ramanovho mikroskopu.



Obr. 5 Ukážka zapojenia Ramanovho mikroskopu [23]

Zdroje

Zdroj žiarenia musí byť veľmi intenzívny, vzhľadom nato, že Ramanov rozptyl je veľmi slabý. [21]

Typy laserov:

- Pokrývajú viditeľnú oblasť (VIS),
- Pokrývajú infračervenú oblasť (NIV),
- Pokrývajú ultrafialovú oblasť (UV). [24]

Detektory

Pre detekciu rozptýleného žiarenia sa využívajú hlavne CCD detektory, ktoré registrujú žiarenie po priechode disperzným prvkom, najčastejšie difrakčnou mriežka.

4.1.3 Analytické využitie

Ramanova spektroskopia sa využíva rovnako ako infračervená spektroskopia na identifikáciu organických a anorganických molekúl. Vytvára skvelý doplnok infračervenej spektroskopie. Infračervenej spektroskopii patria najintenzívnejšie vibrácie s dipólovým momentom a Ramanovej spektroskopii patria najintenzívnejšie línie nepolárnych väzieb. [21]

Výhody

- Môže byť použitá na látky akéhokoľvek skupenstva (pevné, kvapalné, plynné).
- Nie je nutná žiadna príprava vzorky.
- Je nedeštruktívna.
- Nie je nutné žiadne vákuum, ako pri niektorých spektroskopických metódach
- Rýchlosť, Ramanove spektrum je možné získať za krátky časový interval.
- Dokáže pracovať aj s vodnými roztokmi.
- Pri detekcii neprekážajú sklenené puzdra (skúmavky, fľaštičky, atď.).
- Analýza nedostupných alebo rozmerovo veľkých vzoriek je možná vďaka sondám pripojených cez optický kábel. [25]

Nevýhody

- Nie je možné identifikovať kovy alebo zliatiny.
- Ramanov efekt je „slabý“, tým pádom je nutné vysoko kvalitné, citlivé vybavenie.

- Fluorescencia, pri niektorých vzorkách prekryva časť Ramanovho spektra, čo zne-možňuje identifikáciu. [25]

4.2 Infračervená spektroskopia

Infračervená spektroskopia patrí medzi analytické metódy, ktoré majú veľké využitie v organickej a anorganickej chémii. Slúži hlavne na identifikáciu zmesí a rozšírenie informácií o štruktúre látky. Infračervená spektroskopia funguje hlavne na základe interakcií s látkou, ktorá žiarenie absorbuje. Tento jav sa zaznamenáva prístrojom nazývaným spektrometer. Jeho výstupom je infračervené spektrum, ktoré nesie informáciu o zložení štruktúry látky. [26]

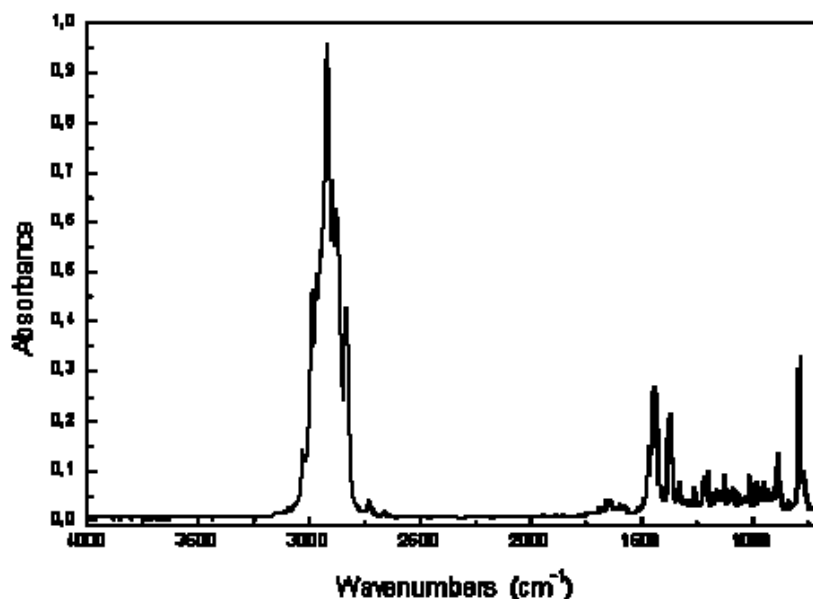
Infračervená spektroskopia je založená na princípe absorpcie infračerveného žiarenia molekulami látok. Infračervené žiarenie sa od ultrafialového a viditeľného odlišuje tým, že má väčšiu vlnovú dĺžku a nižšiu energiu. Infračervená oblasť spektra je rozdelená na tri podoblasti :

- **blízka infračervená oblasť** (0,78 – 2,5 μm , tj. 12800 – 4000 cm^{-1}),
- **stredná infračervená oblasť** (2,50 – 50 μm , tj. 4000 – 200 cm^{-1}),
- **vzdialená infračervená oblasť** (50 – 1000 μm , tj. 200 – 10 cm^{-1}). [21]

Energia infračerveného žiarenie nie je dostatočná na zmenu elektrónového stavu, ovplyvňuje iba vibračný alebo rotačný stav molekúl. Z tohto dôvodu sú absorpčné spektra nazývané vibračno-rotačné spektrá. [21]

4.2.1 Infračervené spektrum

V infračervených spektrách sú sledované aspekty: transmitácia, absorpcia na vlnochte absorbovaného žiarenia. Pásky vytvorené v spektre odpovedajú rozličným typom vibračných prechodov. Na Obr. 6 je uvedený príklad infračerveného spektra terpentýnu. [21]

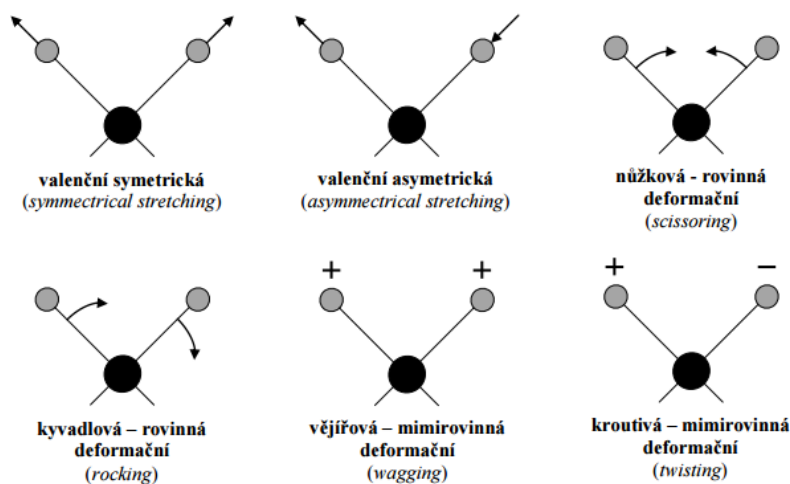


Obr. 6 IR spektrum terpentýnu [27]

Vibrácia

Väzba ktorá sa nachádza medzi atómami má podobné správanie ako pružina, na ktorej vibrujú atómy. Energia závisí od hmotnosti a pevnosti väzby. Valenčná vibrácia sa nazýva vibrácia, pri ktorej dochádza k zmene dĺžky väzby. Vibrácia, pri ktorej sa mení väzbový uhol je nazývaná deformačná vibrácia. Druhy jednotlivých vibrácií sú znázorené na Obr. 7. [21]

Žiarenie môže byť absorbované len vtedy, keď sa jeho energia rovná vibračným alebo rotačným prechodom. Tieto prechody sú pri rôznych skupinách atómov odlišné. Znázornenie vibračných pohybov je znázornené na Obr. 7. [21]



Obr. 7 Znázornenie vibračných pohybov molekuly [28]

Rotácia

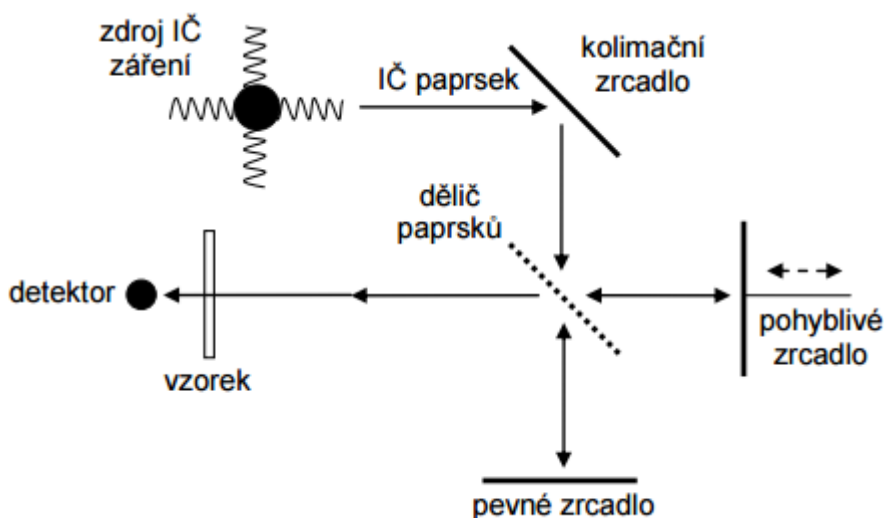
Molekuly rotujú okolo svojho ťažiska, energia rotácie je závislá na hmotnosti viazaných atómov a dĺžky väzby. Rotačné prechody sú merateľné iba v plynoch. V kvapalinách a pevných látkach splývajú s kontinuumom. [21]

4.2.2 Inštrumentácia

Na zaznamenávanie infračerveného spektra sú používané:

- disperzné spektrometre (staršia nie veľmi využívaná metóda),
- infračervené spektrometre s Fourierovou transformáciou (FTIR). [21]

FTIR spektrometre využívajú Michelsonov interferometer, ktorý zosilňuje alebo zoslabuje žiarenie z polychromatického zdroja na základe interferencií. Pri meraní FTIR sa lúč rozdelí na dve časti. Prvá časť lúča sa od polopriepustného deliča odráža na pevné zrkadlo a od neho sa odrazí späť na delič lúča. Druhá časť lúča sa od polopriepustného deliča odráža na pohybové zrkadlo a odtiaľ sa odráža na polopriepustný delič, kde sa stretáva s prvou časťou lúča a interferuje s ňou. Postupne sa mení vzdialenosť pohybového zrkadla, čím sa mení aj vlnová dĺžka. Na spracovanie signálu sa využíva matematický postup nazývaný Fourierova transformácia na absorpciu infračerveného spektra. Schéma uvedeného spektrometra je zobrazená na Obr. 8. [21]



Obr. 8 Spektrometer FTIR [29]

Zdroje žiarenia: elektricky horúca tyčinka z karbidu kremíka (globar), oxidy kovov vzácnych zemí, keramické materiály. [21]

Kyvety: okienka z NaCl alebo KBr chránené polárnym rozpúšťadlami (vlhké vzorky vhodné AgCl alebo ZnSe). [21]

Detekcie: Golyov pneumatický detektor, Teplotné detektory, DTGS detektory, MCT(Mercury-Cadmium Tellurid). [21]

4.2.3 Analytické využitie

Infračervená spektroskopia je využívaná v kvalitatívnej a kvantitatívnej analýze, hlavne pri analýze štruktúr na identifikáciu organických a anorganických látok. Spektrum vzorky je porovnávané so vzorkami v počítači na základe vlnočtov. Technika FTIR využíva počítačové spracovanie dát pre analýzu viaczložkových zmesí. Citlivosť metódy je možné zvýšiť pomocou kyviet pre viacnásobný odraz, čím sa zvyšuje absorpčná dráha. [21]

Výhody

- Veľká rozlišovacia schopnosť .
- Veľká svetelnosť.
- Pri meraní dopadá na detektor vždy celý zväzok žiarenia (meranie s veľkou stratou).
- Umožňuje analyzovať aj silno absorbujúce vzorky.
- S doplnujúcim nástavcom, môže analyzovať aj kvapalné vzorky (refrakčná infračervená spektroskopia). [30]

Nevýhody

- Pomalá, pomalé získavanie spektra.
- Malá citlivosť.
- Nízky pomer signálu a šumu.
- Nie je možné merať látky v sklenených puzdrách.
- Slabé rozlíšenie.
- Obtiažnosť merania priepustnosti pod 1%. [30]
- Nie je možné merať vzorky obsahujúce vodu

4.3 Luminiscenčná spektroskopia

Luminiscencia je fyzikálny dej, pri ktorom ožiarenie vzorky spôsobí emitovanie žiarenia s inou vlnovou dĺžkou oproti vlnovej dĺžke zdroja. Tento jav sa omnoho častejšie objavuje pri organických látkach než pri anorganických. Hlavnou charakteristikou je doznievanie žiarenia. Takže žiarenie trvá aj po skončení účinku. Látky, ktoré prejavujú znaky luminiscencie

sa nazývajú luminofory. Všetky látky prirodzene neobsahujú fluorescenčné vlastnosti. Látky, ktoré je možné pridať, obohatiť látku o fluorescenčnú vlastnosť, sa nazývajú fluorofory (fluorescenčné farbivá). [31,32]

Luminiscencia sa delí:

- **Podľa spôsobu existencie:** fotoluminiscencia, elektroluminiscencia, katodoluminiscencia, chemoluminiscencia, bioluminiscencia, termoluminiscencia, radioluminiscencia, mechanoluminiscencia, triboluminiscencia, fraktoluminiscencia, piezoluminiscencia, sanoluminiscencia.
- **Podľa doby trvania luminiscencie po skončení existencie :** fluorskencia, fosforescencia. [33]

Analytické využitie

Luminiscenčné metódy sú uplatnené v analytickej chémii, kde podľa tvaru fluorescenčného spektra sa dá rozlíšiť prítomnosť danej látky. V kvalitatívnej analýze je vďaka nim možné určiť množstvo látky v závislosti od intenzity. [32]

Výhody

- Využívaná najmä na pevné a kvapalné látky.
- Zahŕňa veľký počet metód, ktoré sú najviac využívané v potravinárstve, biochémií, farmácií, pre analýzu vôd a ovzdušia.
- Využitie v kvalitatívnej analýze (luminiscenčne a excitačné spektrá).
- Možné merať 3D trojdimenzionálne spektrá (excitačná vlnová dĺžka, emisná vlnová dĺžka, intenzita žiarenia).
- Čas vyhasínania luminiscencií nezávisí na koncentrácií, ale závisí na pomere H_2O/D_2O . [21]

Nevýhody

- Pre celoplošnú detekciu drahé detektory (CCD kamery), čo nadväzuje na presnosť.
- Pre bodovú detekciu lacné detektory (fotodiody, fotonásobiče), následne náročné na čas.
- Nežiaduce pri Ramanovej spektroskopii (pri meraní kovov).
- Fotoluminiscencie sú schopné iba veľké a pevné molekuly s konjugovanými dvojnými väzbami. [34]

4.4 Röntgenová fluorescenčná spektroskopia (XRF)

Röntgenová fluorescenčná spektroskopia je založená na vyhodnocovaní sekundárneho röntgenového žiarenia vyžarovaného prvku. Analyzovaná vzorka je ožarovaná vysoko energetickým röntgenovým žiarením. Dopadajúce žiarenie vybudí elektróny z vnútorných elektrónových hladín a pri zaplnení vakantných pozícií sú vyžarované kvantá, ktoré na základe svojej energie odpovedajú prítomnosti prvkov. Vznikne RTG spektrum, ktoré obsahuje charakteristické čiary pre každý prítomný prvok v látke. [35]

Analytické využitie

Röntgenová fluorescenčná spektroskopia je jednou z najlepších analytických techník pre elementárnu analýzu všetkých druhov vzoriek (kvapaliny, pevné látky, prášky). XRF kombinuje vysokú presnosť a správnosť s jednoduchou a rýchlo prípravou vzoriek pre prvkovú analýzu. [36]

Výhody

- Vysoko efektívna analytická metóda pre elementárnu analýzu všetkých druhov vzoriek (kvapaliny, pevné látky, prášky).
- Jednoduchosť.
- Veľký rozsah merateľných látok (kovy, zliatiny, minerály, rudy, sklo, keramika, plastické hmoty, gumeny, drevo atď.).
- Rýchlosť.
- Univerzálnosť (medicínu, strojárstvo, atď.).
- Možno využiť aj pre nevodivé materiály (biologické vrstvy napr. na kove) [21,37]

Nevýhody

- Silné medzi prvkové ovplyvňovanie pri použití matričných referenčných materiálov.
- Za obstarávacie náklady.
- Náklady na prevádzku. [37]

4.5 Laserová spektroskopia (LIBS)

Laserová spektroskopia využíva žiarenie mikroplazmy, ktoré je vytvorené na povrchu skúmanej látky laserovým pulzom. Mikroplazma je vytvorená z absorpčného laseru. Každý pulz ohrieva miesto dopadu a odparí malé množstvo materiálu a vzniknutá plazma sa rozpína po celú dobu pulzu. Po skončení pulzu nasleduje fáza pre metódu LIBS, lebo je v tom momente

z plazmy emitované kontaktné brzdové žiarenie ako výsledok interakcií. Po určitom časovom intervale sa intenzita znižuje a zostávajú viditeľné iba ostré emisné čiary ionizačných atómov. Na základe týchto čiar je možné určiť chemické zloženie vzoriek. [38]

Analytické využitie

Pre účely rýchlej materiálovej analýzy sa využíva metóda LIBS, ktorú je možné vykonať priamo na mieste sledovaného objektu. Dostupné rozlíšenie dokáže identifikovať veľké množstvo druhov ocelí. Mobilné a štatistické systémy sú často využívané na monitorovanie životného prostredia. LIBS nevadí vzorky ponorené vo vode a za pomoci zväzku zaostreného na vzorku dokáže analyzovať aj veľmi malé vzorky. [39]

Výhody

- Univerzálnosť vzoriek (pevné, kvapalné, plynné).
- Rýchlosť v jednej fáze prebieha ablácia a excitačné procesy.
- Vzorky môžu byť aj vo veľmi malom množstve.
- Nie je nutná viac menej žiadna príprava vzoriek, čo vytvára pohodlnosť a zabezpečenie proti kontamináciám.
- Výhodou je aj merateľnosť veľmi tvrdých materiálov, ktoré sú ťažko rozpustné alebo taviteľné (keramika).
- Zobrazenie viacej elementárnych analýz súčasne.
- Konštrukcia malých prenosných zariadení, ktoré môžu mať dosah až 50 m.
- Rýchlosť (obvykle niekoľko pár sekúnd na jednom mieste). [40]

Nevýhody

- Najväčšia nevýhoda je zakúpenie, keďže to nie je jednoduché zariadenie, je finančne náročné.
- Zložitosť systému.
- Náročnosť pre získanie noriem (semi-kvantitatívna).
- Slabá presnosť (5-10%), ktorá závisí na homogenite vzorky, matrice a druhu laseru
- Limity detekčnosti väčšinou nie sú až tak dobré ako býva uvedené v popise.
- Nebezpečnosť - poranenie pri práci s laserom. [40]

4.6 Hmotnostná spektroskopia

Hmotnostná spektroskopia je fyzicko-chemická metóda, ktorá udáva hmotnosti atómov a molekúl po ich prevedení na ióny. Táto metóda funguje na princípe separácií iónov vyprodukovaných v iónovom zdroji na základe efektívnej hmotnosti. [41]

Analytické využitie

Hmotnostná spektroskopia umožňuje nielen kvantitatívnu a kvalitatívnu analýzu, ale aj analýzu izotopového zloženia prvkov. Je veľmi všestranná a senzitívna a má sľubnú prognózu do budúcnosti pre analýzu proteínov a peptidov. Hmotnostná spektroskopia má využitie aj v rade oblastí prírodných vied. [41]

Výhody

- Všestranná, rýchla a citlivá analytická metóda .
- Umožňuje kvantitatívnu a kvalitatívnu analýzu izotopického zloženia látok. (veľké množstvo informácií o vzorkách a ich zložení).
- Vysoko senzitívna (identifikácie proteínov a peptidov).
- Povrchová analýza, hĺbka prieniku do jednej vrstvy 0,5 nm
- Kombinácia s plynovým chromatografom, pomáha pri separácii určitých zložiek.
- Z povrchu dokáže analyzovať sekundárne ióny. [21,41,42]

Nevýhody

- Vysoká cena a vysoké náklady na údržbu.
- Vysoké nároky na čistotu.
- Niekedy sa vyskytujú matričné efekty a tým sa odvozové faktory môžu výrazne líšiť. [43]

4.7 Terahertzová spektroskopia

Terahertzová spektroskopia pracuje s elektromagnetickým žiarením s rozsahom 0,3 – 3 THz na rozhraní mikrovlnnej a infračervenej oblasti. Umožňuje snímanie a zobrazovanie intermolekulárnych vibrácií v chemických a biologických materiálových systémoch. Terahertzové žiarenie je nedeštruktívne, bezkontaktné a preniká cez nevodivé materiály (drevo, plast, oblečenie atď.). Na rozdiel od röntgenového žiarenia je energia terahertzového žiarenia oveľa nižšia, čím nevyvoláva odrážanie elektrónov, čo následne ani nespôsobuje nežiadúce deje pre organizmus. [32]

Analytické využitie

Terahertzová spektroskopia umožňuje získať významné a charakteristické spektroskopické odtlačky, ktoré nie je možné získať pomocou inej oblasti elektromagnetického spektra. Vďaka absorpciám a emisiám je možné získať informácie chemickom zložení látok. Slúži na identifikáciu veľkého množstva látok vzhľadom na bezpečnosť napr. zbrane, výbušniny, liečivá, drogy atď. Terahertzová spektroskopia je často využívaná pri leteckých kontrolách na kontrolu batožiny, balíkov či osôb. [32]

Výhody

- Nedeštruktívna metóda na základe THz žiarenia, ktoré je neionizujúce. Pre svoju nízku energiu nepoškodzuje merané látky dokonca ani ľudské tkanivá.
- Neprekáča prekrytie nevodivými vrstvami ako napr. textil, papier, drevo atď..
- Vysoká rozlišovacia schopnosť, ktorá je široko využívaná v bezpečnostnom priemysle napr. bezpečnostné kamery, letiskové kontroly.
- Výhodou oproti Ramanovej spektroskopii je, že nevytvára nežiadúci luminiscenčný jav. [32]

Nevýhody

- THz spektrometre zatiaľ nie je možné prenášať, čo vytvára nevýhodu oproti ostatným spektroskopickým metódam.
- Nie je vhodná pre hĺbkovú analýzu látok, čo sa nedá povedať o povrchovej analýze, kde vniká a vo veľkom množstve sa využíva v medicíne.
- Nepriepustnosť (vody a kovov). [32]

4.8 Plynová chromatografia

Hlavnou podstatou je rozdeľovanie zmesí dvoma fázami: nepohyblivou a pohyblivou. Rozdelenie jednotlivých zložiek zmesí je výsledkom rôznej afinity k týmto fázam. [34]

Podmienkou pre túto metódu je plynná alebo ľahko odpariteľná kvapalina. V injektore sa vzorka zahreje prípadne odparí a nosným plynom je unášaná do kolóny. V kolóne je prevedená separácia zmesí podľa výšky afinitu. Prvá vychádza z kolóny zložka s najnižšou afinitou a posledná zložka s najvyššou afinitou. Výstup rozdelených zložiek zachytáva detektor

a zaznamenané výsledky sú vyhodnotené na počítači. Konečným výstupom je chromatografický záznam, ktorý je zložený z rôznych tzv. píkov odpovedajúcim príslušným vzorkám. [44]

Analytické využitie

Plynová chromatografia je významnou analytickou metódou je ideálna pre analýzu organických zlúčenín. Vysoká citlivosť tejto metódy dovoľuje použitie vo vyšetrovaní rôznych druhov stôp. Plynová chromatografia sa vo často využíva pre analýzu kontaminantov životného prostredia. [44]

Výhody

- Jednoduchosť a rýchlosť prevedenia analýzy .
- Vysoká citlivosť a separačná činnosť.
- Aplikácia je možná aj bez prevodu na plynné skupenstvo, čiže analýza môže byť prevádzaná aj na pevných a kvapalných látkach (do 400 °C).
- Malé množstvo vzorky.
- Látky sa oddeľujú v plynnom stave. [45,46]

Nevýhody

- Nutnosť premeny analytov, pre separáciu látok s molekulovou hmotnosťou menšou ako 1000 g mol^{-1} .
- Nie je možné použiť na separáciu makromolekúl, organických a anorganických solí.
- Pri vyšších teplotách môže dôjsť k vedľajším reakciám .
- Nie je možné ovplyvňovať separáciu. [45,46]

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

5 FORENZNÁ ANALÝZA

Farebné stopy sa často vyskytujú vo vyšetrovaní pri veľkých množstvách prípadov ako napr. dopravné nehody, vlámania či vandalizmus. Pre analýzu týchto farieb sa najčastejšie využíva FTIR a Ramanova spektroskopia. Často sú využívané aj metódy ako laserová, XRS, py-GC-MS a terahertzová spektroskopia. [5]

Vo forenznej vede je stanovenie vzorky farby súčasťou znaleckého posúdenia. Zloženie laku nájdené na mieste činu sa porovnáva so vzorkou na poškodenom objekte alebo obeti. V prípade nediferencovaných výsledkov určuje zhodu príslušný odborník. Pre identifikáciu farieb sa často využívajú referenčné spektrálne databázy. [5]

Uvedené metódy sa vo forenznej analýze využívajú na veľké množstvo identifikácií látok. Vzhľadom na zameranú tému, táto kapitola obsahuje využitie jednotlivých metód zameranú na analýzu automobilových farieb. Hlavným zdrojom využitia týchto metód boli zahraničné vedecké články zaoberajúce sa foreznými aplikáciami so špecifikáciou na spektroskopické metódy.

5.1 Využitie Ramanovej spektroskopie

Ramanova spektroskopia má vo forenznej vede veľký význam pre identifikáciu materiálov. Pri identifikácii sa vychádza z charakteristických Ramanových spektier pre rôzne materiály. Tieto spektrá je možné analogicky priblížiť k unikátnosti odtlačkov prstov človeka. Ramanove spektrá sa vyznačujú univerzálnosťou, môže byť aplikovaná na rôzne druhy materiálov ako napr. lieky, výbušniny, tlačiarenské farby atď. Je nedeštruktívna a neinvazívna. V kriminalistike má táto metóda využitie i pre identifikáciu automobilových farieb. [18]

5.1.1 Príkladné využitie

Príkladným využitím Ramanových spektier, pre analýzu farieb, je nasledujúci príklad, ktorý demonštruje, že navonok rovnaké alebo podobné farby, vykazujú v Ramanovej spektroskopii rôzne hodnoty vlnočtov. Pre príklad sú využité vzorky navonok podobnej farby od odlišných výrobcov. Výstup je možné zapísať číselne alebo graficky. V nasledujúcej Tab. 1 vidíme rozdiely v hodnotách Ramanových vlnočtov pre jednotlivé farby. V Tab. 2 je uvedená legenda skratiek, pre tab. 1 a 3. Grafický výsledok merania vidíme na Obr. 9. Podobné farby sa od seba líšia svojimi spektrami. [5]

Číselne

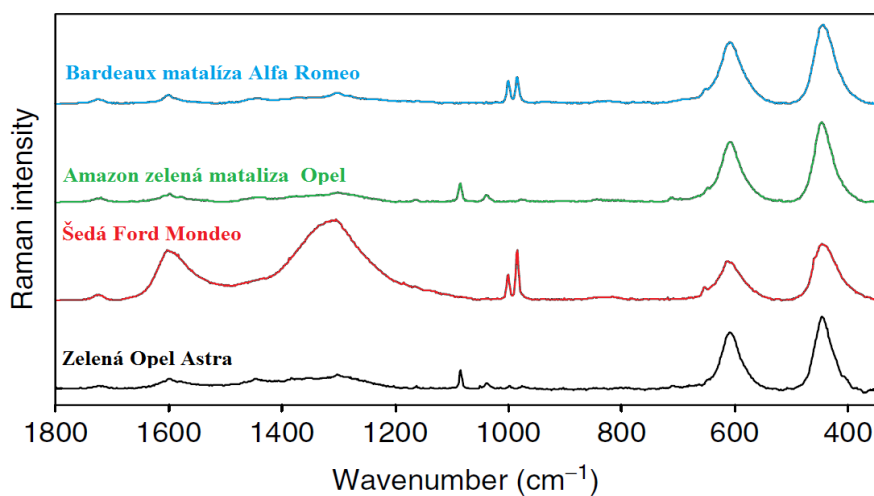
Tab. 1 Ramanov vlnočť vzoriek modelov automobilov [5]

Vzorka	Vrstva	Ramanov vlnočť
Bardeaux matalíza Alfa Romeo	PS	444 (vs), 608 (vs), 652 (sh), 984 (s), 1000 (s), 1302 (m, br), 1444 (w, br), 1584 (sh), 1600 (m), 1723 (w)
Amazon zelená matalíza Opel	PS	445 (vs), 609 (vs), 647 (sh), 711 (vw), 1038 (w), 1084 (m), 1302 (w, br), 1446 (vw, br), 1579 (sh), 1600 (w), 1720 (vw)
Šedá Ford Mondeo	PS	446 (s), 612 (m), 653 (sh), 984 (s), 1000 (m), 1301 (vs, br), 1583 (sh), 1602 (s, br), 1723 (w)
Zelená Opel Astra	PS	446 (vs), 608 (vs), 646 (sh), 711 (vw), 1037 (w), 1084 (m), 1303 (m, br), 1382 (m, br), 1446 (m, br), 1580 (sh), 1598 (m), 1722 (w)

Tab. 2 Legenda skratiek (tieto vlastnosti sa vzťahujú na píky) [5]

Skratka	Anglický názov	Slovenská preklad
vw	very weak	veľmi slabé
w	weak	Slabé
m	medium	Stredné
s	strong	silné
vs	very strong	veľmi silne
sh	shoulder	priehlbina (rameno)
br	broad	široké
CLC	Clear coat	povrchová vrstva
BC	Base coat	tmelová vrstva
PS	primer surfacer	základná povrchová vrstva
PS	primer	základná vrstva
F	flake	lesklá doštička

Graficky



Obr. 9 Ramanov vlnočť vzoriek modelov automobilov [5]

5.2 Využitie FTIR spektroskopie

FTIR je používaná najmä na identifikáciu hlavnej zlúčeniny, spojiva, plniva (organické, anorganické) a anorganické pigmenty. Elementárne analytické metódy sa používajú ako doplnkové identifikačné metódy. [5]

5.2.1 Príkladné využitie

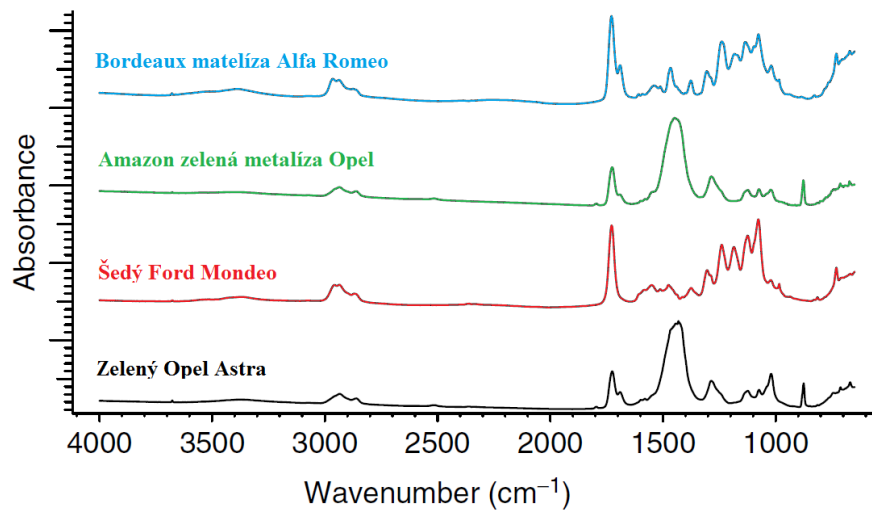
FTIR sa využíva na odlišovanie jednotlivých farieb nižšie sú uvedené príklady vzoriek, ktoré boli použité aj vyššie pri Ramanovej spektroskopii. Píky IR spektra môžu byť zobrazené číselne alebo graficky. Číselné zaznamenané výstupy sú zaznamenané v Tab. 3 a grafické výstupy sú zobrazené na Obr. 10. [5]

Číselne

Tab. 3 IR vlnočety vzoriek modelov automobilov [5]

Vzorka	Vrstva	IR vlnočety
Bordeaux metalíza Alfa Romeo	PS	671 (w), 731 (m), 830 (w), 984 (vw), 1018 (m), 1076 (s), 1134 (s), 1182 (m), 1238 (s), 1306 (m), 1375 (m), 1466 (s), 1510 (vw), 1537 (w), 1590 (vw), 1608 (vw), 1690 (m), 1728 (vs) 2874 (vw), 2936 (m), 2964 (m), 3389 (br), 3678 (w)
Amazon zelená metalíza Opel	PS	673 (w), 713 (w), 877 (s), 1022 (m), 1074 (m), 1122 (m), 1286 (s), 1448 (vs), 1550 (sh), 1580 (sh), 1600 (sh), 1690 (sh), 1724 (s), 1798 (w), 2512 (w), 2863 (m), 2935 (m), 3676 (vw)
Šedý Ford Mondeo	PS	730 (s), 814 (w), 983 (m), 1022 (w), 1076 (vs), 1124 (s), 1186 (s), 1238 (s), 1303 (m), 1375 (m), 1475 (m), 1512 (w), 1548 (m), 1727 (vs), 2868 (w), 2935 (m), 2957 (m), 3372 (br), 3676 (vw)
Zelený Opel Astra	PS	669 (m), 713 (w), 875 (s), 1020 (s), 1074 (m), 1124 (m), 1286 (s), 1430 (vs), 1690 (m), 1724 (s), 1798 (w), 2513 (vw), 2860 (w), 2933 (m), 3676 (w)

Graficky



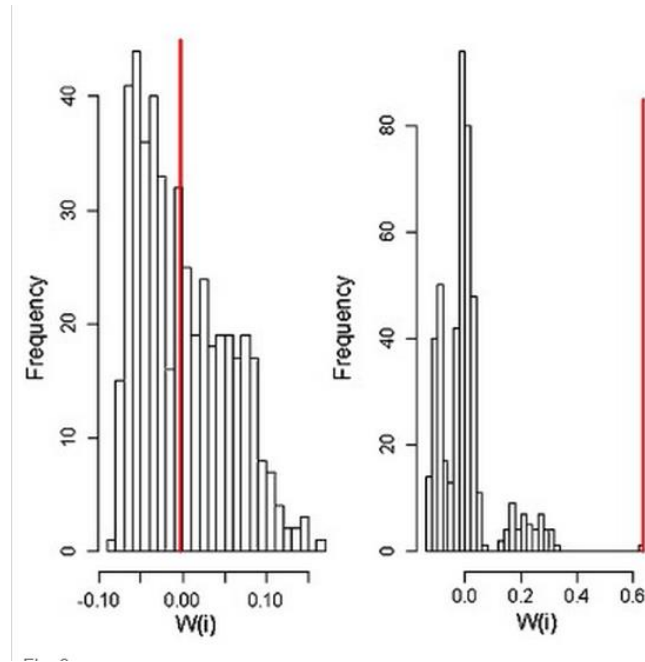
Obr. 10 IR vlnočety vzoriek modelov automobilov [5]

5.3 Využitie LIBS

LIBS sa vo forenznej analýze využíva na diskrimináciu jednotlivých druhov automobilových farieb. Analýza funguje na základe neparametrického permutačného testu a parametrického Ward testu. [47]

5.3.1 Príkladné využitie

Ako vzorky boli použité dva druhy čiernej farby, obidve sú zložené z troch vrstiev. Ani jedna z farieb neobsahovala efektívne pigmenty. Červená zvislá čiara zobrazuje hodnotu W_0 (štatistický výsledok skúšky). [47]



Obr. 11 Vzorky červených lakov [47]

5.4 Využitie XRF spektroskopie

Pre potvrdenie obsahu pigmentov v určitých vrstvách automobilových farieb je používaná XRF spektroskopia. „Primer“ vrstva je ale pre X-ray lúč príliš hrubá, preto je nutné pre získanie informácií oddelenie „Primer“ vrstvy. [48]

5.4.1 Príkladne využitie

IR a Ramanova spektroskopie sa ukázali ako veľmi efektívne pre identifikáciu zloženia všetkých druhov vrstiev laku. Tieto metódy je možné obohatiť o XRF spektroskopiu, ktorá potvrdí výskyt pigmentov a viac informácií o danej vzorke. Mikro-Raman a microXRF predstavujú výhodnú zlučiteľnosť, čo predstavuje veľké využitie pri vyšetovaní v kriminalistike. V Tab. 4. je uvedené prvky, ktoré sa podarilo rozlíšiť vďaka XRF spektroskopii. [48]

Tab. 4 Tabuľka ako XRF spektroskopia obohatila výskum farieb [48]

Paint layer	IR spectroscopy	Raman spectroscopy	XRF
D1 (white)	Alkyd melamine resin (terephthalic), TiO ₂	Rutile	Ti
C1 (black)	Alkyd melamine resin (<i>o</i> -phtalic)	Amorphous carbon	
C2 (grey)	Alkyd melamine resin, TiO ₂ , barium sulphate	Rutile, organic compounds	Ti > Zn, Ca, Fe
B1 (red)	Alkyd melamine resin (terephthalic), organic pigment	Organic pigment	Ti, Fe, Cl
B2 (red)	Alkyd melamine resin, organic pigment	Fluorescence	Fe >> Ti
B3 (green)	Alkyd resin(<i>o</i> -phtalic), TiO ₂	Organic pigment, rutile	Ti >> Cr, Zn, Fe, Pb
F1 (yellow)	Alkyd urethane resin, talc, TiO ₂	Rutile, iron oxide, chromates	Ti, Fe, Zn > Cr, Pb
F2 (yellow)	Talc, CaCO ₃ , TiO ₂	Rutile, carbonate	Ti, Ca > Fe, Si
G1 (green)	Acrylic styrene urethane resin, TiO ₂	Organic pigment, rutile	Ti >> Fe, Pb, Zn, Cr
G2 (silver)	Acrylic styrene melamine urethane resin	Rutile	Al > Ti
G3 (beige)	Epoksy resin, TiO ₂ , kaolin, sulphate	Fluorescence	Zn, Ti >> Mn, Ni, P
H1 (grey)	Epoksy resin, TiO ₂	Fluorescence	Ti >> Zn, Fe, Pb

5.5 Využitie Terahertzovej spektroskopie

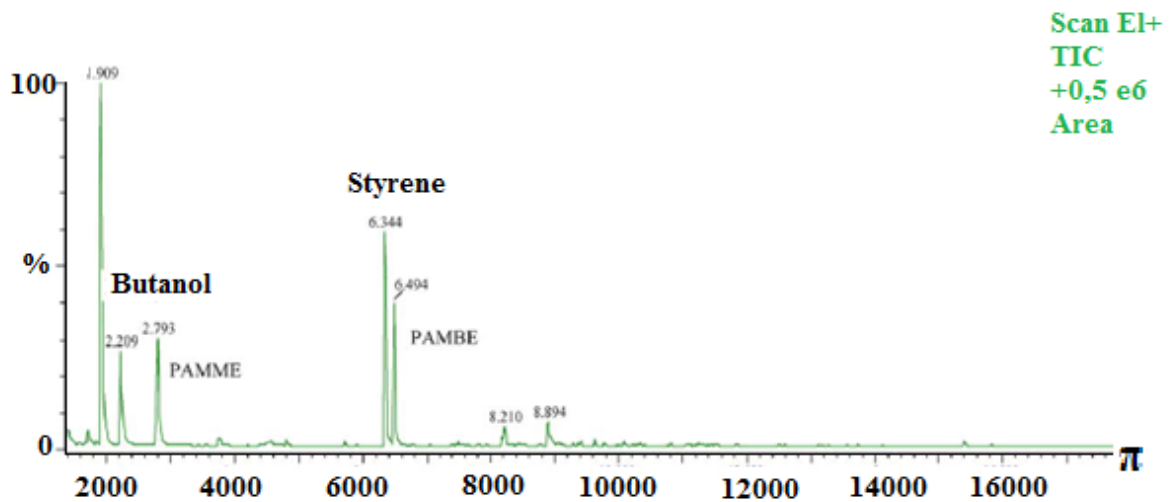
Terahertzová spektroskopia sa v kriminalistike využíva na určenie viacvrstvových štruktúr, čo môže byť použité aj pre automobily. Na základe svojho širokého rozsahu ladenia, vysokého rozlíšenia frekvencie, a rýchleho zberu vytvára skvelú presnosť a rýchlosť merania. Systém nie je obmedzený neistotou predchádzajúceho signálu kontinuítnej vlny, a tým je schopný merať hrubú vrstvu. Vzhľadom na svoju funkčnosť a efektivitu sú THz systémy jednou z možností pre vyšetrovanie automobilových farieb. [50]

5.6 Využitie plynovej chromatografie (Py-GC-MS)

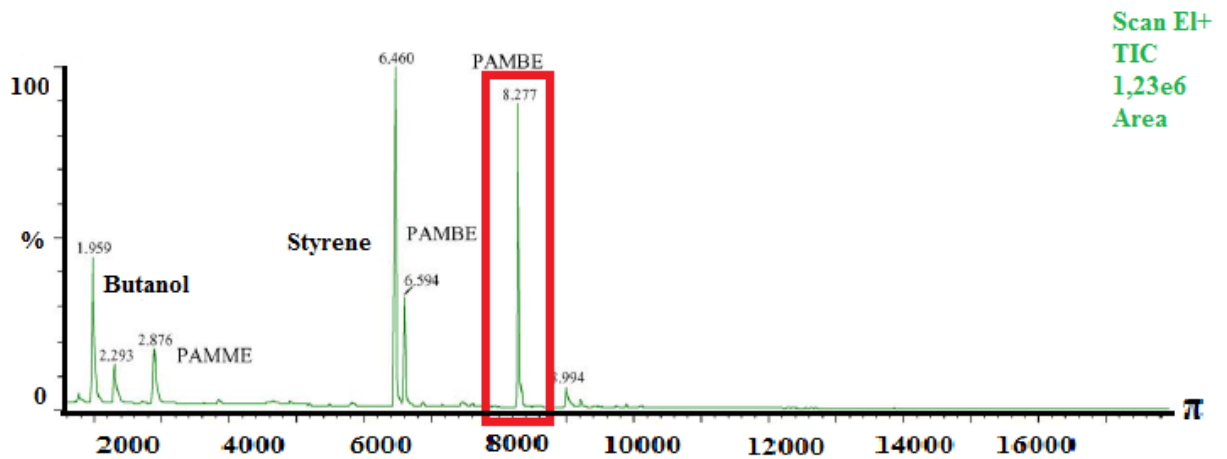
Plynová chromatografia sa v kriminalistike využíva v spolupráci s FTIR spektroskopiou. Je účinná na identifikáciu prírodných esterov a karboxylových kyselín. Py-GC-MS je schopná potvrdiť individualitu cez diagnostiku pík získaných z FTIR. [49]

5.6.1 Príkladné využitie

V príklade je uvedené výstupné spektrum pre lak Oplu, (Obr. 12) a pre porovnanie lak Hyundai (Obr. 13).



Obr. 12 Vzorka laku automobilu Opel [49]



Obr. 13 Vzorka laku automobilu Hyundai [49]

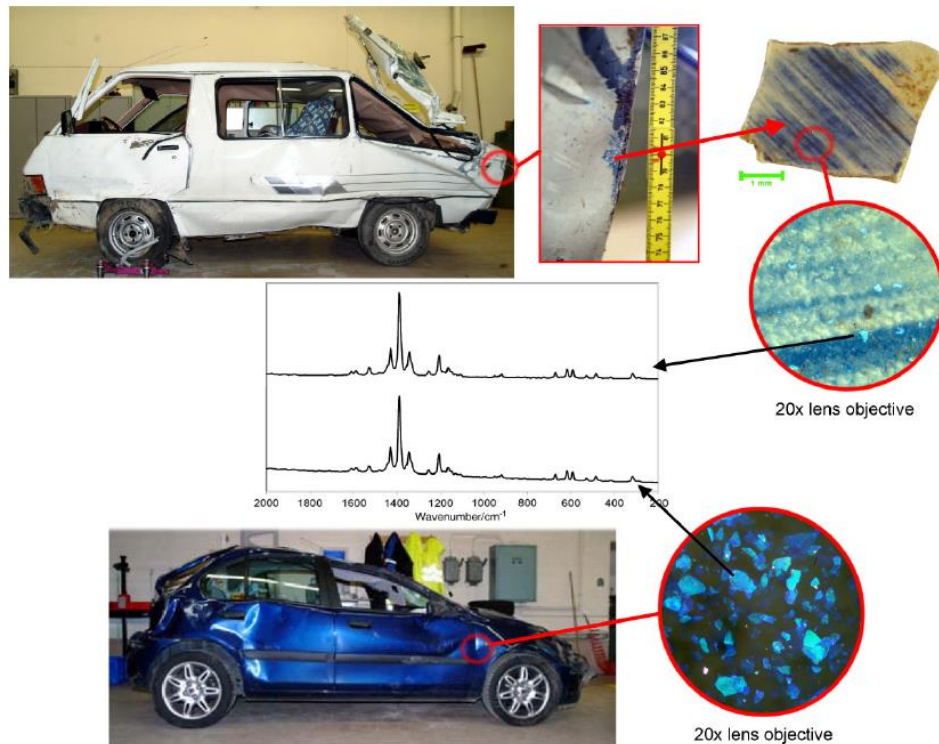
Z grafov sa dá vyčítať, že druhý z uvedených lakov vykazuje výrazný signál v oblastiach 8277 min, ktorý je identifikovaný ako „second propenoic acid methyl butyl ester“ v porovnaní so spektrom pre lak Oplu. Pík je zvýraznený na obrázku (Obr. 13). [49]

6 PRÍPADOVÉ ŠTÚDIA

V tomto bode budú uvedené príkladné situácie, kde FTIR alebo Ramanova spektroskopia výrazne uľahčili vyšetovanie dopravnej nehody. [51]

6.1 Havária vozidiel na diaľnici

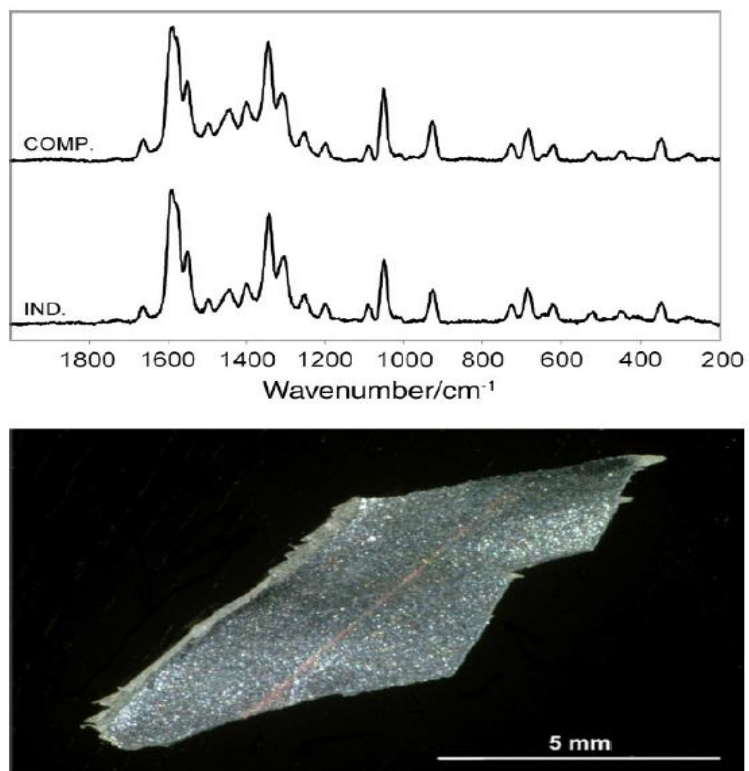
Nočná havária dvoch vozidiel na diaľnici, ktoré išli v tom istom smere. Vozidlo číslo 1 biela krémová Toyota (van), ktorej posádku tvorili vodič a dvaja cestujúci. Vodič umrel počas nehody a dvaja cestujúci boli vážne zranení. Vozidlo číslo 2 modrej metalízy Rover 200 len jeden človek prežil. Každý z účastníkov nehody zverejnil inú verziu. Obe vozidlá boli plne dostupné pre zaistenie farebných stôp z laku pre identifikáciu. Vzhľadom na poškodenie vozidiel boli niektoré časti karosérie, ktoré niesli informáciu o laku, zhromaždené a presunuté do laboratória. Väčšina stôp bola vo forme brúsených stretov, čo znamená, že kvalita stôp je dostačujúca, ale nie ideálna pre použitie FTIR, pretože nastáva riziko vzniku zmiešaných signálov. Vďaka Ramanovmu mikroskopu je možné zamerať sa na 10 μm . V tomto prípade došlo k zhode. Na aute číslo 2 sa biela farba zhodovala z farbou auta číslo 1. V tomto prípade Ramanova spektroskopia umožnila identifikáciu hlavného pigmentu a poskytuje doplňujúce analytické informácie. Pri následnej kombinácii s infračervenou spektroskopiou by bolo dokonca možné určiť presné miesta stretu. Pre získanie efektívnych výsledkov je teda vhodná kombinácia oboch druhov spektrálnych metód. Zhoda spektier modrej farby je zobrazená na Obr. 14. [51]



Obr. 14 Vozidlá havárie [51]

6.2 Hit-and-run nehoda

Tento typ nehody je charakteristický tým, že vinník zrážky po udalosti zmizne z miesta činu. Pre objasnenie situácie je nehoda tohto druhu vysvetlená na príklade. Vodič šoféruje vozidlo, keď do jeho vozidla nečakane narazí iné, ktoré ho vodič pokračuje v jazde a z miesta činu zmizne. Tento vodič si našťastie stihol poznamenať štátnu poznávaníu značku páchatel'a a nahlásil to polícií. Páchatel' samozrejme všetko poprel. Polícia na základe stôp požiadala o porovnávaciu analýzu, aby zistila, či došlo k stretu vozidiel. Pre dokázanie zhody bolo skúmaných 153 vzoriek zo švajčiarskych automobilových servisov.. Na základe vykonania Ramanovej spektroskopie s použitím NIR diódy (laser 785 nm) bolo zistené spektrum farby na poškodenom vozidle Ramanova spektroskopie potvrdila zhodu so 4 vzorkami, čo potvrdila aj FTIR spektroskopie. Následným skúmaním konzistencie pigmentov pomocou infračervenej spektroskopie sa zistila zhoda vzorky so vzorkou laku z daného automobilu s chybovosťou 0,7%. Čo je relatívne nízka chybovosť. Zhoda spektier uvedenej nehody je zobrazená na Obr. 15. [51]



Obr. 15 Stopa na nárazníku poškozeného automobilu [51]

7 RAMANOVA SPEKTROSKOPIA – EXPERIMENT

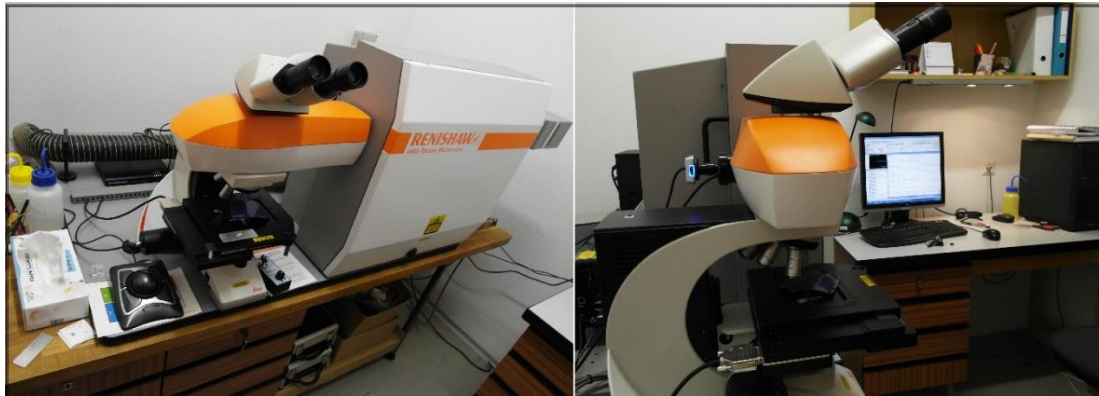
Experimentálna časť bakalárskej práce sa zaoberá použitím Ramanovej spektroskopie pre meranie štyroch vzoriek automobilových farieb, ktoré boli získané z poškodených náhradných dielov, avšak nie je možné zo vzorky určiť o aký typ vozidla išlo. Cieľom merania bolo získať Ramanove spektrá jednotlivých farieb pre následnú diskusia a tiež pokúsiť sa o hĺbkový sken.

7.1 Ramanov spektrometer

Na meranie bol využitý spektrometer, ktorý sa nachádza v laboratóriu Fakulty aplikovanej informatiky. Tento Ramanov spektrometer je od výrobcu Renishaw a model sa nazýva „InVia Basis Raman microscope“ vid'. Obr. 21. Pre prácu na vyhodnocovanie nameraných dát bol použitý software WiRE 3.2.

7.1.1 InVia Basis Raman microscope

- Zdroje:
 - NIR diódový laser ($\lambda = 785 \text{ nm}$),
 - VIS argonový iontový laser ($\lambda = 514 \text{ nm}$).
- Konfokálny mikroskop Leica
 - videokamera (prenos obrazu do počítača),
 - objektív so zväčšením 5x, 20x, 50x.
- Selektor vlnovej dĺžky (odfiltrovanie vlnovej dĺžky laseru potrebného k Ramanovmu rozptylu).
- Difrakčná mriežka.
- Detektor žiarenia – CCD.
- Počítač
 - operačný systém Windows XP,
 - software WiRE 3.2.
- Motorizovaný stolík pre uchopenie vzoriek. [52]



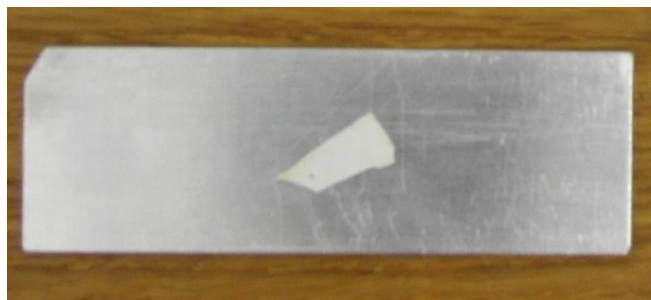
Obr. 16 InVia Basis Raman microscope

7.2 Vzorky

Pre meranie boli použité 4 rozdielne vzorky automobilových farieb, ktoré je možné rozdeliť na metalické a nemetalické farby. V jednom z prípadov sa jednalo kúsok odlúpenej bielej farby. Všetky vzorky sú zobrazené na Obr. 17-20.

7.2.1 Nemetalické farby

Nemetalické farby sú najjednoduchšie automobilové farby. Tieto farby a vyznačujú základnou štruktúrou a farby bez akýchkoľvek obohacovacích prímiesí. Na Obr. 16 a 17 je možné vidieť vzorky použité pri meraní.



Obr. 17 Biela nemetalická farba



Obr. 18 Modrá nemetalická farba

7.2.2 Metalické farby

Metalické farby patria medzi najpopulárnejšie farby v ČR a vo svete. Tieto farby sa vyznačujú svojou štruktúrou, ktorá je obohatená o miniatúrne hliníkové platničky. Tieto platničky dodávajú laku oživenie prostredníctvom trblietavého efektu. Nižšie na Obr. 19 a 20 sú uvedené merané vzorky metalických farieb



Obr. 19 Svetlo modrá metalíza



Obr. 20 Tmavo modrá metalíza

7.3 Postup a parametre merania

Pre meranie je dôležité určenie správneho postupu pri meraní a parametre merania. Určenie správnych parametrov môže výrazne urýchliť celkový čas merania. Tento odhad závisí od praxi z daným prístrojom a meraní rôznych tipov vzoriek.

Postup

- Prvým krokom merania bola kalibrácia, na ktorú bola použitá vzorka kremíka. Kremík sa používa kvôli jeho výraznému píku (520 nm^{-1})
- Po kalibrácii bolo postupne prevedené meranie každej vyššie uvedenej vzorky. Pri meraní boli na základe spektra zvolené čo najvhodnejšie parametre.
- Ďalším krokom merania bolo meranie laku do hĺbky tzv. hĺbkový sken. Tento sken bol prevedený na modrej nemetalickej farbe a svetlomodrej metalickej farbe.
- Záverečným krokom bolo zdokumentovanie a vyhodnotenie nameraných údajov.



Obr. 21 Uchopenie vzorky na motorizovanom stolíku

Parametre merania

Pri meraní sa pracovalo s nasledujúcimi parametrami:

- zaostrenie mikroskopu (5x, 10x, 50x),
- výber typu snímania (static a extended),
- počet akumulácií,
- expozičný čas,
- výkon laseru.
- voľba laseru.

7.4 Výsledky

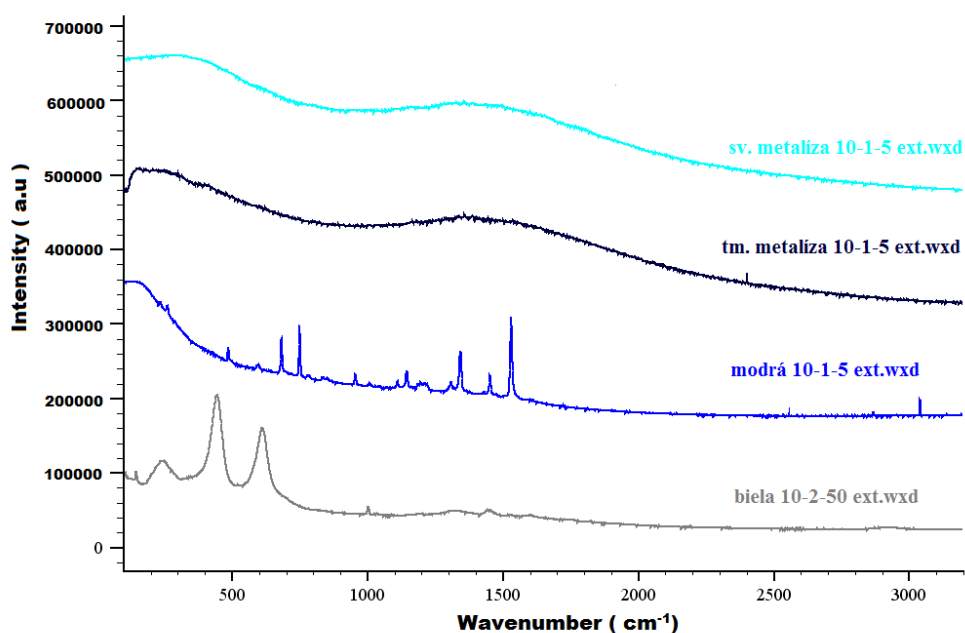
Výsledky boli zaznamenané graficky v podobe Ramanových spektier. Tieto grafy sú zobrazené ako súvislosť intenzity Ramanovho signálu a Raman shift (Ramanovho posunu).

7.4.1 Všetky merané vzorky v rozsahu (100-3200) cm^{-1}

Ako prvé boli vzorky premerané v celom rozsahu, t.j. (100-3200) cm^{-1} . Spektrá sú uvedené na Obr. 22, zo získaných spektier je možné vidieť, kde sa vyskytujú charakteristické píky.

Použité parametre:

- Pre nemetalické farby
 - biela (expozičný čas-10 s, počet akumulácií-2, výkon laseru-50%)
 - modrá (expozičný čas-10 s, počet akumulácií-1, výkon laseru-5%)
- Pre metalické farby
 - svetlo modrá (expozičný čas-10 s, počet akumulácií-1, výkon laseru-5%)
 - tmavomodrá (expozičný čas-10 s, počet akumulácií-1, výkon laseru-5%)



Obr. 22 Vzorky zmerané v rozsahu (100-3200) cm^{-1}

7.4.2 Výber oblastí pre meranie

Pre získanie presnejších Ramanových spektier bolo ďalej vykonané meranie v statickom režime. Spektrá boli namerané v oblastiach:

- (150-1350) cm^{-1} vid'. Obr. 23
- (700-1800) cm^{-1} vid'. Obr. 24

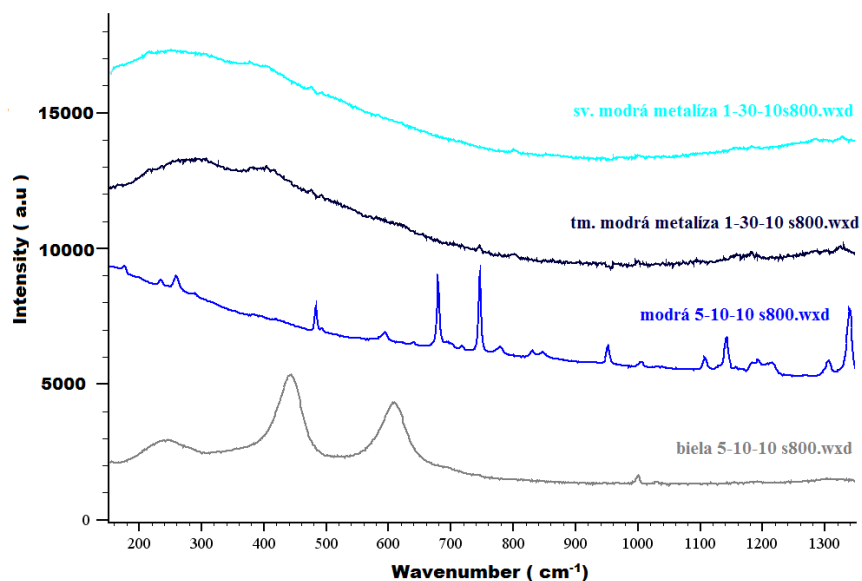
Voľba týchto oblastí vychádza z rozloženia píkov v spektre (vid'. Obr. 22) a možnosti použitia difrakčnej mriežky 1200 l/mm. Nebolo možné vytvoriť len jeden statický sken, ktorý by zaznamenal všetky píky. Práve na základe toho bol prevedený statický sken v rozsahu (700- 1800) cm^{-1} .

Všetky vzorky v oblasti (150-1350) cm^{-1}

Na základe výrazných charakteristických píkov, bolo meranie zamerané na oblasť (150-1350) cm^{-1} .

Použité parametre:

- Pre nemetalické farby
 - biela (expozičný čas-5 s, počet akumulácií-10, výkon laseru-10%)
 - modrá (expozičný čas-5 s, počet akumulácií-10, výkon laseru-10%)
- Pre metalické farby
 - svetlo modrá (expozičný čas-1 s, počet akumulácií-30, výkon laseru-10%)
 - tmavo modrá (expozičný čas-1 s, počet akumulácií-30, výkon laseru-10%)

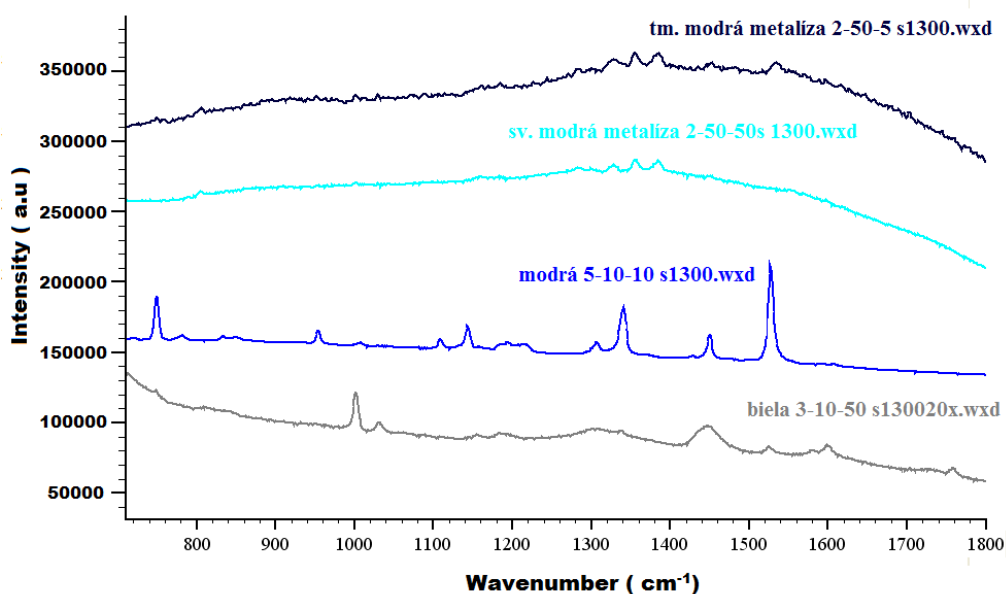


Obr. 23 Ramanovo spektrum v rozsahu (150-1350) cm^{-1}

Všetky vzorky v oblasti od (700- 1800) cm^{-1}

Použité parametre:

- Pre nemetalické farby
 - biela (expozičný čas-3 s, počet akumulácií-10, výkon laseru-50%)
 - modrá (expozičný čas-3 s, počet akumulácií-10, výkon laseru-50%)
- Pre metalické farby
 - svetlo modrá (expozičný čas-2 s, počet akumulácií-50, výkon laseru-50%)
 - tmavo modrá (expozičný čas-2 s, počet akumulácií-50, výkon laseru-5%)



Obr. 24 Ramanovo spektrum v rozsahu (700- 1800) cm^{-1}

7.4.3 Hĺbkové skeny

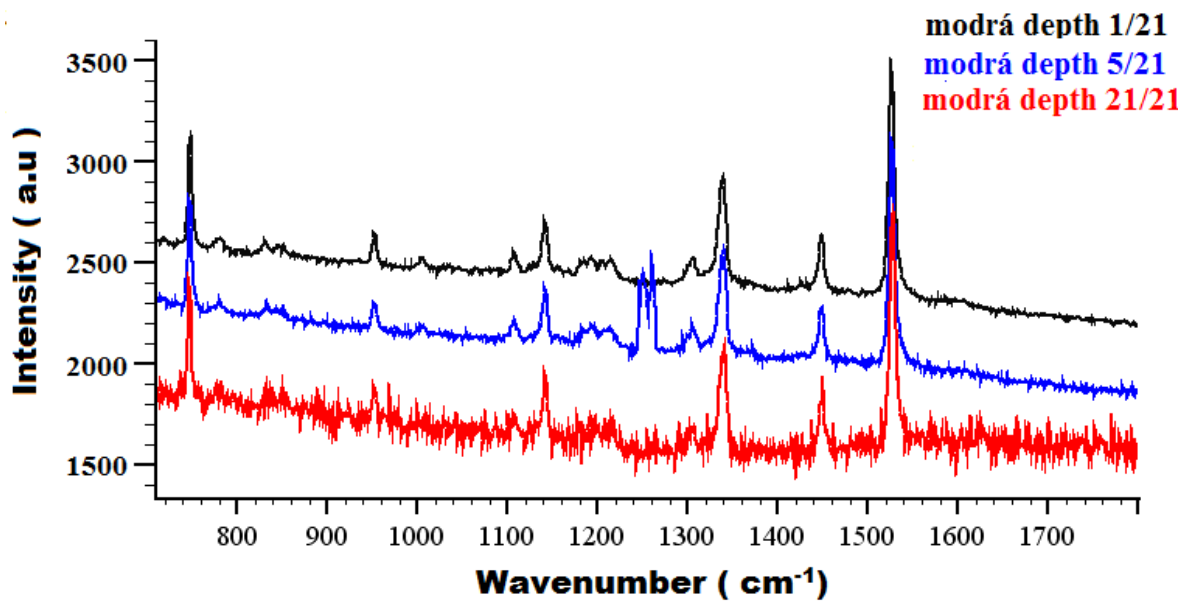
Ďalším krokom experimentu bolo pokúsiť sa premerať vzorky do hĺbky, pre zistenie či je možné rozpoznať jednotlivé vrstvy laku.

Modrá nemetalická farba

Hĺbkový sken tejto farby je viditeľný na Obr.25.

Použité parametre:

- expozičný čas-1, počet akumulácií-21, výkon laseru-10
- objektív 5x
- difrakčná mriežka 1200 l/m
- hĺbka (0-200 μm)



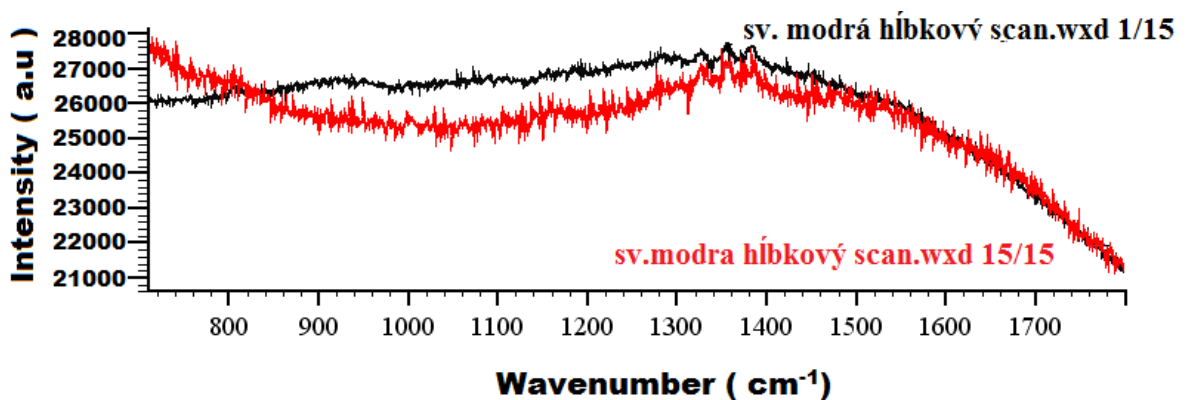
Obr. 25 Hĺbkový sken modrá nemetalická farba

Svetlo modrá metalíza

Hĺbkový sken svetlomodrej farby je viditeľný na Obr. 26

Použité parametre

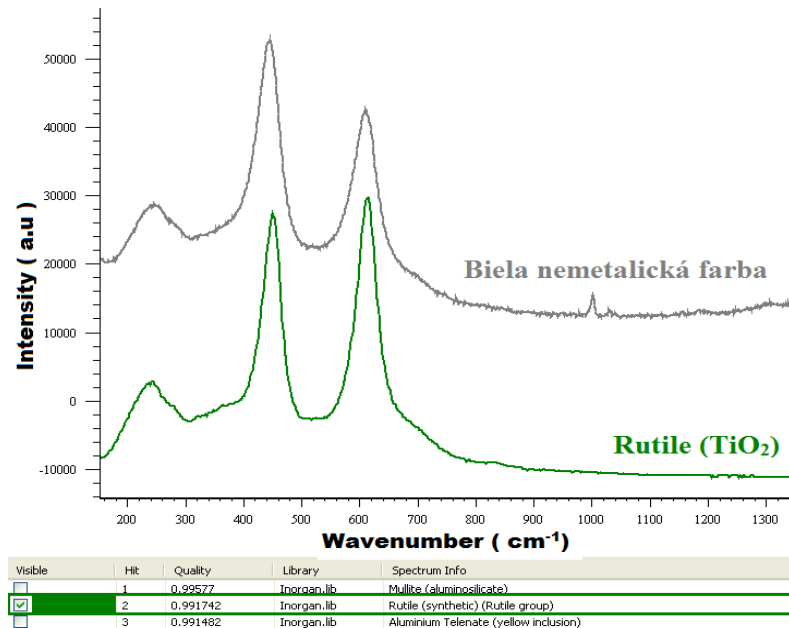
- expozičný čas-2, počet akumulácií-15, výkon laseru-10
- objektív 5x
- difrakčná mriežka 1200 l/mm
- hĺbka (0-200 µm)



Obr. 26 Hĺbkový sken svetlo modrá metalíza

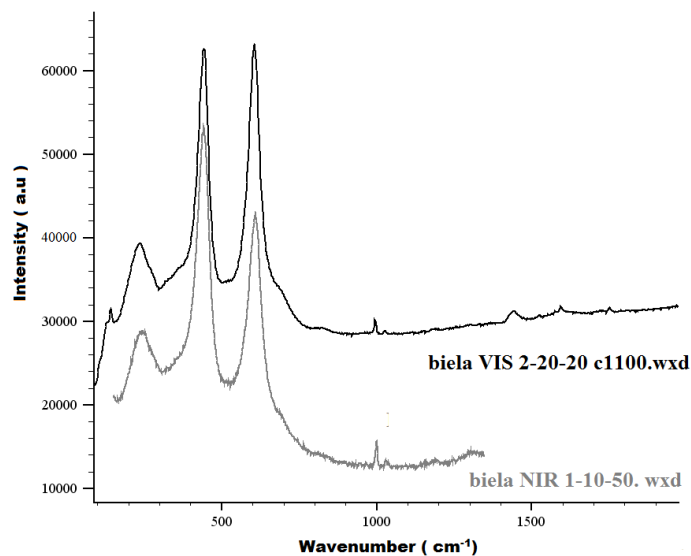
7.5 Vyhodnotenie výsledkov

Prvá časť merania bola zameraná na statické skeny, kde boli premerané všetky štyri typy vzoriek. Nemetické farby boli namerané s relatívne pekným výsledkom. Pri bielej farbe sa podarilo identifikovať na základe databázy v software zloženie TiO_2 , čo je možné vidieť na Obr. 27.



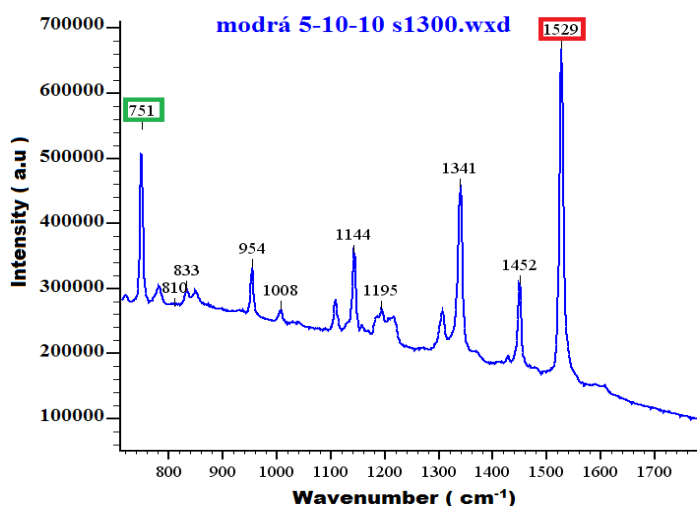
Obr. 27 Identifikácia rutilu

Následne bola biela farba zmeraná VIS laserom, pre rozšírenie spektrálnych výstupov. Rozdiely v spektre sa veľmi neprejavili a spektrá boli takmer totožné vid'. Obr. 28.



Obr. 28 Biela- porovnanie NIR a VIS laseru

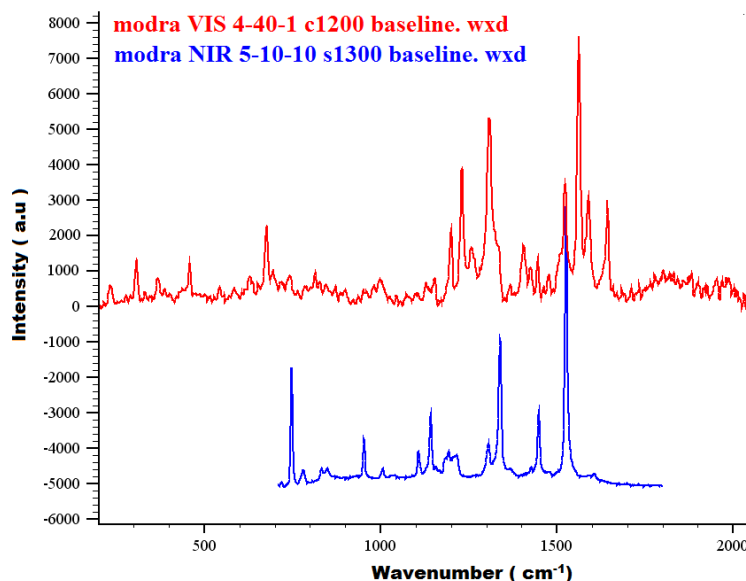
Pri identifikácii modrej nemetalickej farby software nenašiel žiadnu zhodu. Preto som sa pokúsil nájsť zhody s údajmi zo zdroju „Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy [5]“. Na základe tohoto porovnania boli nájdené zhody píkov s inými druhmi modrých farieb, ktoré je možné vidieť na Obr. 29. Tieto píky sa vyskytujú iba u modrých farieb, z čoho je možné usúdiť, že sú súčasne štrukturálne odozvy práve na túto farbu.



6(a)	Dark blue metallic Citroën	BC	686 (m), 702 (w), 748 (vs), 1157 (w), 1160 (w), 1182 (w), 1205 (w), 1257 (vw), 1327 (s), 1339 (s), 1390 (m), 1428 (m), 1443 (w), 1528 (vs)
6(b)	Dark blue metallic Renault	BC	377 (w), 406 (w), 477 (s), 494 (m), 582 (w), 620 (w), 639 (sh), 680 (m), 747 (m), 757 (w), 802 (m), 908 (vw), 952 (vw), 1001 (w), 1041 (w), 1142 (sh), 1154 (m), 1183 (m), 1283 (m), 1301 (m), 1328 (s), 1355 (vs), 1384 (vs), 1448 (vw), 1474 (w), 1526 (m), 1552 (w), 1597 (vw), 1618 (w)

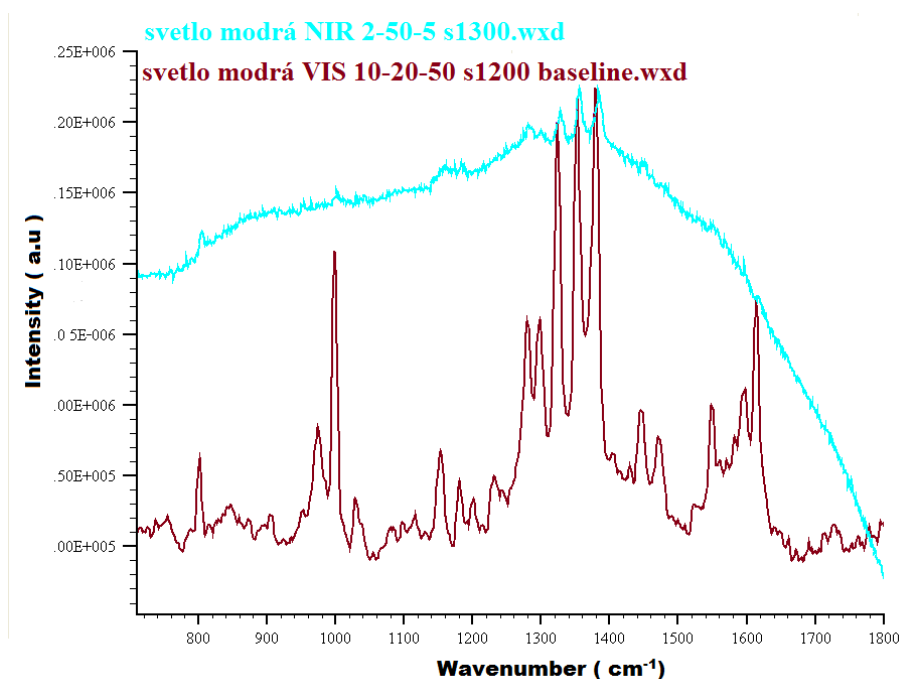
Obr. 29 Porovnanie modrej farby s údajmi v tabuľke [5]

U modrej nemetalickej farby bol pre obohatenie výsledku použitý laser VIS ($\lambda = 512$ nm), kde sa na základe nižšej vlnovej dĺžky vybudili ďalšie charakteristické píky. Porovnanie spektier NIR a VIS je možné vidieť na Obr. 30. Uvedené spektrá boli upravené pomocou funkcie baseline corrector, ktorá zarovnáva základné línie spektra.



Obr. 30 Modrá - porovnanie NIR a VIS použitého laseru, dáta upravené funkciou baseline corrector

Metalicke farby boli opäť merané s použitím oboch laserov. Získané spektrá sú uvedené na Obr. 31. Výhodnejší pre meranie sa ukázal laser z viditeľnej oblasti, ktorý umožnil získať pomerne slušné spektrá. Píky v spektre získané pomocou laseru z NIR oblasti sú omnoho menej výrazné. Spektrum je omnoho viac zaťažované luminiscenciou, ktorú pravdepodobne spôsobujú hliníkové doštičky vyskytujúce sa práve v metalickej vrstve farby. Obdobný vplyv luminiscencie bol zaznamenaný aj u metalickej farby tmavomodrej vzorky.

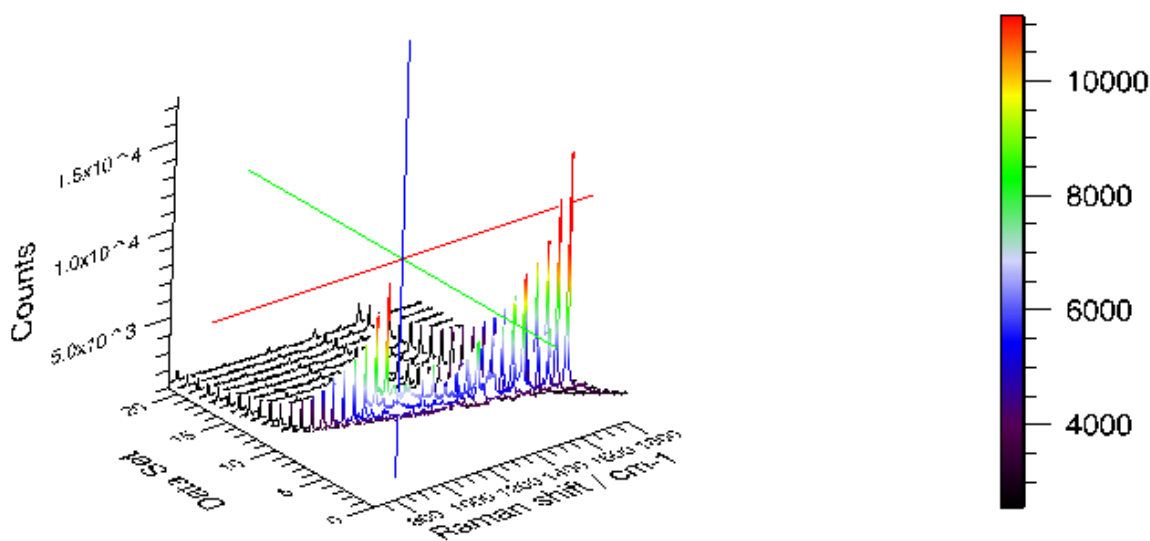


Obr. 31 Svetlomodrá metalíza-porovnanie NIR a VIS laseru

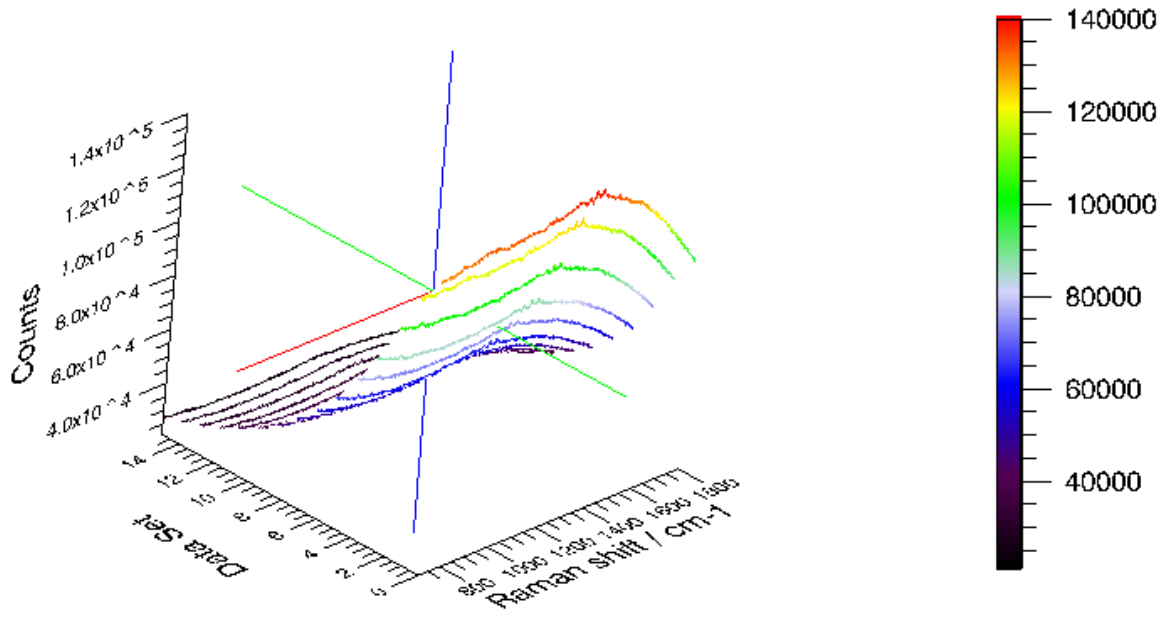
Druhú časť merania tvorili hĺbkové skeny. Týmto spôsobom bola meraná modrá nemetalická a svetlomodrá metalická farba. Použité boli oba lasery, ale aj napriek lepšej odozve od VIS laseru pre metalickú farbu (viď. Obr. 31) ukázali hĺbkové skeny porovnateľné výsledky.

Pri meraní bola laserová stopa zaostrená na povrch vzoriek a bol nastavený krok, ktorým bol laser zaostrovaný do hĺbky. U modrej vzorky bol krok $10\ \mu\text{m}$ a bolo vykonaných 21 skenov. U svetlomodrej vzorky bol krok $10\ \mu\text{m}$ a vykonaných bolo 15 skenov. Z výsledkov uvedených v Obr. 32 a 33 je dobre spozorovateľný pokles intenzity pri Ramanovom rozptyle s väčšou hĺbkou a tiež nárast šumu. To potvrdzuje, že najlepší signál je vždy získaný z povrchu materiálu. Viac-menej výrazné rozdiely v spektrách sa neprejavili. To môže byť dané aj tým, že signál z jednotlivých vrstiev sa v spektre prejavuje dohromady.

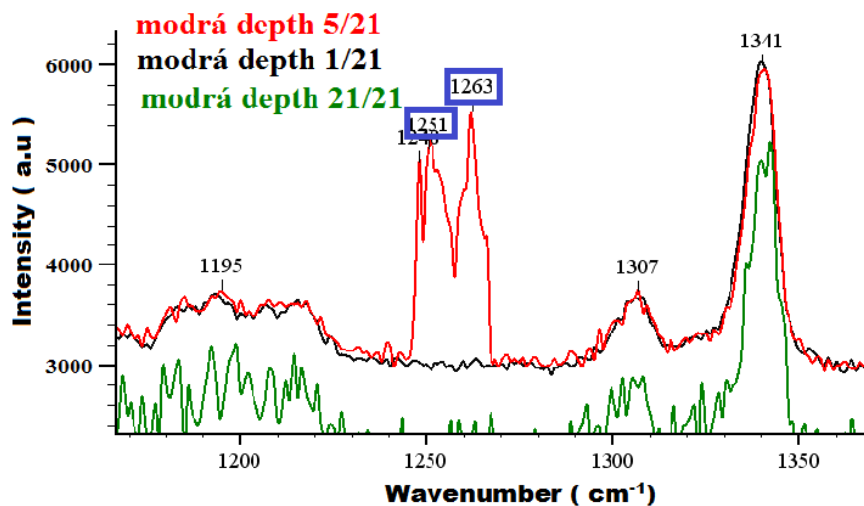
Jeden rozdiel vo výskyte píku bol znázornený pri modrej farbe v 5 sekunde, čo odpovedá hĺbke $-50\ \mu\text{m}$. Pozícia píku bola opäť porovnaná so zdrojom „Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. [5]



Obr. 32 Hĺbkový 3D sken modrá nemetalická farba



Obr. 33 Hĺbkový 3D sken svetlomodrá metalíza



6(a)	Dark blue metallic Citroën	BC	686 (m), 702 (w), 748 (vs), 1157 (w), 1160 (w), 1182 (w), 1205 (w), 1257 (vw), 1327 (s), 1339 (s), 1390 (m), 1428 (m), 1443 (w), 1528 (vs)
6(d)	Dioxazine violet pigment PV23		417 (w), 485 (w), 528 (m, w), 590 (w), 619 (w), 672 (w), 725 (vw), 749 (vw), 776 (vw), 808 (vw), 884 (vw), 920 (w), 933 (vw), 950 (vw), 993 (vw), 1108 (w), 1121 (vw), 1132 (vw), 1152 (vw), 1166 (m, w), 1206 (m), 1256 (m, w), 1280 (vw), 1333 (m, w), 1346 (m), 1391 (vs), 1431 (m), 1443 (w), 1477 (vw), 1590 (vw), 1610 (vw), 1643 (vw)

Obr. 34 Identifikácia pík v 5. akumulácii [5]

Porovnanie ukazuje zhodu s pigmentom PV 23 a rovnakou zložkou v „Base coat“ vrstve tmavomodrej metalízy Citroënu (viď Obr. 34). Tieto zhody nie je možné určiť so 100% istotou, iba s vysokou pravdepodobnosťou.

ZÁVER

Cieľom bakalárskej práce bolo popísanie a zoznámenie sa s použitím spektroskopických metód pre analýzu automobilových farieb a to s hlavným dôrazom na Ramanovu a infračervenú spektroskopiu.

Bakalárska práca uvádza vysvetlenie základných pojmov, týkajúcich sa automobilových farieb, zloženie ich jednotlivých vrstiev a odlišnosti v jednotlivých vrstvách. Zameraná je hlavne na spôsoby ich identifikácie pomocou spektrálnych metód, ktoré sú kľúčovými metódami pri dokazovaní a objasňovaní trestných činov v oblasti dopravných nehôd. Jednotlivé spektroskopické metódy a ich princípy sú v teoretickej časti vysvetlené a ich výhody a nevýhody, čo sa týka použitia sú tiež stručne popísané. Na príkladoch je demonštrované využitie jednotlivých metód v praxi. Záujem tejto práce bol sústredený hlavne na využitie Ramanovej a infračervenej spektroskopie, ktorým je venovaná značná časť teoretickej práce a aj praktická časť. Prezentované sú tiež dve prípadové štúdie, ktoré preukázali efektivitu a dôležitosť metód vibračnej spektroskopie pre vyšetovanie dopravných nehôd. V týchto prípadoch sa preukázalo, že konečná identifikácia nezávisí, len od výstupov jednej z metód, ale často je overovaná, poprípade doplnená výstupmi inej spektroskopickkej metódy, čo nám pomáha eliminovať chyby pri identifikácii.

Súčasťou práce je experimentálne overenie užitočnosti Ramanovej spektroskopie na analýzu automobilových farieb a ich následnú identifikáciu. Meranie bolo uskutočnené na dvoch metalických a dvoch nemetalických farebných vzorkách, ktoré pochádzali z automobilov od neznámych výrobcov, pretože vzorky pochádzali z vyradených dielov. Namerané spektrá ukázali lepšie výsledky pre nemetalické farby. Pri bielej farbe dokázal software úspešne identifikovať chemickú látku, oxid titaničitý (TiO_2), na základe dostupnej databázy Ramanových spektier. Pri použití NIR laseru na metalické vzorky, bola vyvolaná luminiscencia, ktorá prekryla charakteristické píky. Luminiscencia bola potlačená použitím VIS lasera s nižšou vlnovou dĺžkou.

Experiment zahŕňa aj meranie farieb do hĺbky, kde v modrej nemetalickej farbe, bola zaznamenaná zhoda s pigmentom. Pre presnejšiu identifikáciu by bolo potrebné vykonať omnoho viac podrobných meraní s použitím oboch laserov a mať tiež k dispozícii dostatok spektrálnych informácií pre porovnanie. Avšak celkovo je možné experiment hodnotiť pozitívne, pretože potvrdil kvalitu, rýchlosť a aj efektivitu Ramanovej spektroskopie pre analýzu automobilových farieb.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY

- [1] Farba vozidla a jej zmena. Ministerstvo dopravy, výstavby a regionálneho rozvoja Slovenskej republiky [online]. 2006 [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: <http://www.telecom.gov.sk/index/index.php?ids=101769>
- [2] CHALMERS, John M, Howell G EDWARDS a Michael D HARGREAVES. Infrared and Raman spectroscopy in forensic science. 1st pub. Chichester, West Sussex, UK: Wiley,
- [3] Laky podle efektu. Moderní trendy v barvách aut [online]. 2001 [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: <http://www.auto.cz/moderni-trendy-v-barvach-aut-co-dnes-umeji-laky-82951>
- [4] JL spol. s.r.o. Manuál pre autolakýrnikov. 2005. 112s.
- [5] DE GELDER, Joke, et al. Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 2005, 36.11: 1059-1067. BURNS, D. Thorburn;
- [6] Basf-coating; coatings [online]. 2010. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: http://www.basf-coatings.com/global/ecweb/en/function/conversions:/publish/content/products_industries/Lackschichtenaufbau/index.html
- [7] Nejoblíbenější barvy aut v roce 2014. Autoforum [online]. 2014, č. 1 [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: <http://www.autoforum.cz/zajimavosti/nejoblibenejsi-barvy-aut-v-roce-2014-bila-vladne-napric-kontinenty/>
- [8] Designéři společnosti BASF představují trendy v automobilových barvách. BASF v České republice [online]. 2014, č. 1 [cit. 2015-03-28]. Dostupné z: http://www.basf.cz/ecp2/Press_releases_cz/2014-07-24
- [9] Dopravná nehoda. Ministerstvo vnútra Slovenskej republiky [online]. 2015 [cit. 2015-04-07]. Dostupné z: <http://www.minv.sk/?a-z-index&sprava=dopravna-nehoda-1>
- [10] KOPECKÝ, Zdeněk: Občan a dopravní nehoda. 1. vyd. Prospektum Praha 1998, ISBN 80-7175-068-9
- [11] NĚMEC B., a kol., Učebnice kriminalistiky-vyšetřování silničních dopravních nehod, Ministerstvo vnitra, Hlavní správa Veřejné bezpečnosti, Praha 1966
- [12] CHMELÍK, J. a kolektiv. Dopravní nehody. Plzeň: Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, 2009. 540 s. ISBN 978-80-7380-211-0
- [13] KONRÁD Z. a kol., Metodika vyšetřování jednotlivých druhů trestných činů, 2. rozšířené vydání, Vydavatelství PA ČR, Praha 1997

- [14] PORADA, V. a kol., Kriminální metodika vyšetřování, Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk s.r.o., Plzeň 2007
- [15] PORADA, Viktor: Silniční dopravní nehoda v teorii a praxi. Praha 2000, 378 s. ISBN 80-7201-212-6.
- [16] Ministerstvo vnitra ČR [online]. 2011 [cit. 2011-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.mvcr.cz>>.
- [17] MILATA, Viktor. 2004. Spektrálne metódy v chémii. 1. vyd. Bratislava: STU, 327 s. ISBN 80-227-2049-6.
- [18] Churáček J., Kotrlý S.: Analytická chemie II. vyd. Pardubice, VŠCHT Pardubice, 1983, 189.
- [19] B. Strauch: „Možnosti laserové Ramanovy spektrometrie“ v Nové směry v analytické chemie (J. Zýka, uspořadatel), kap. 8, (str. 171 – 203), svazek III, SNTL Praha 1988.
- [20] DODO, Milan, TUREK, Július ŠTELINA, Ladislav BITTERER, Stanislav TUREK, Eduard GROMLUS a Patrick STIBOR. 1998. Kapitoly z optiky pre technikov. Žilina: Bitterer. ISBN 80-7100-390-5.
- [21] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [22] Journal of Colloid and Interface Science. Science direct [online]. © 2013 [cit. 2013-04-18]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711009799>
- [23] SHENKENBERG, David L. Raman imaging of an entire living mouse. Biophotonic [online]. 2003 [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=33991>
- [24] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. 2002. RAMANOVA SPEKTROMETRIE [online]. [cit. 2015-05-09].
- [25] Raman Spectroscopy. University of Cambridge [online]. 2007 [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/printall.php>
- [26] STUART, Barbara H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. 1st Edition. Chippenham : John Wiley and Sons, 2004. 242 s. ISBN 978-0-470-85428- 0.
- [27] Laboratoř molekulové spektroskopie. Lms.vscht.cz [online]. [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Knih5.htm>

- [28] MENTLÍK, Václav, et al. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vydání. Praha : BEN-technická literatura, 2008. 440 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [29] SMITH, Brian C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Second Edition. Boca Raton : CRC Press, 2011. 207 s. ISBN 978-1-4200-6930-3.
- [30] HANÁK, Ondřej. IR/Raman [online]. 2015 [cit. 2015-05-21]. Dostupné také z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/4_ir_raman.pdf
- [31] KOLEKTIV, Luděk Lukáš a. Bezpečnostní technologie, systémy a management III: [teorie a praxe ochrany majetku a fyzické bezpečnosti]. 1. vyd. Zlín: VeRBuM, 2013. ISBN 978-808-7500-354.
- [32] Jan Preisler Page. [online]. [cit. 2013-03-15]. Last update: Jul 11, 2012. Dostupné z: <http://bart.chemi.muni.cz/courses/Metody%20Chem%20vyzkumu%20Fluo%202007.pdf>
- [33] KONEČNÝ, M. 2014. Co je to luminiscence? [online]. [cit. 2015-05-09].
- [34] TRUE, Bruce. Photoluminescence and Electroluminescence for Silicon Solar Cell Inspection [online]. 2010 [cit. 2010-12-04]. Dostupné z WWW: < http://www.laser2000.de/fileadmin/kataloge/INTEVAC_SolarCellWhitePaper_BruceTrue.pdf >.
- [35] PREHLAD METÓD SKÚMANIA [online]. 2012. [cit. 2015-05-09].
- [36] Bruker Corporation. 2014. Rentgenová fluorescence XRF [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://www.bruker-sro.cz/rentgenova-fluorescence-xrf>
- [37] Helán, V., Rentgenová spektrometrie Sborník přednášek z kurzu 2 (upravené a doplněné vydání), 2 THETA Český Těšín 2005
- [38] MIZIOLEK, A.; PALLESCHI, V.; SCHECTER, I.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2006, 638 p.
- [39] Alisi. 2009. Laserové svazky [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://alisi.isi-brno.cz/laserove-svazky>
- [40] AZOOPTICS. Advantages and disadvantages of Libs [online] [cit. 14.5.2012]. Dostupné na Internetu: <http://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=305#2>.
- [41] Hmotnostní spektrometrie [online]. 2008. [cit. 2015-05-09].

- [42] Hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov (SIMS). Univerzita Komenského v Bratislave [online]. 2006 [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.fmed.uniba.sk/index.php?id=1732>
- [43] CVAČKA, Jozef a Martin HUBÁLEK. Hmotnostní detekce v separačních metodách [online]. 0158n. 1. [cit. 2015-05-21]. Dostupné také z: http://www.muj-web.cz/MC230P43/files/01_MC230P43_2015.pdf
- [44] Ladislav Soják a kolektiv: Separáčne metódy v organickej chémii. Univerzita Komenského v Bratislave (1989).
- [45] FOWLIS I., 1995: Gas chromatography, Sekond edition, Analytical chemistry by open learning
- [46] BECKER, Johanna Sabine. Inorganic mass spectrometry: principles and applications. Hoboken, NJ: John Wiley, 2007, 496 s. ISBN 04-700-1200-5. s.7-93
- [47] MCINTEE, Erin, Emilie VIGLINO, Caitlin RINKE, Stephanie KUMOR, Liqiang NI, Michael E. SIGMAN, Reinhard NOLL, Mohammed Ashraf GONDAL, Mohamed A. DASTAGEER, et al. 2010. Comparative analysis of automotive paints by laser induced breakdown spectroscopy and nonparametric permutation tests: Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Aerosols. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 65(7): 151-183 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1002/9781118567371.ch5. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854710001345>
- [48] ZIĘBA-PALUS, Janina a Rafał BORUSIEWICZ. 2006. Examination of multilayer paint coats by the use of infrared, Raman and XRF spectroscopy for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure* [online]. 792-793: 286-292 [cit. 2015-05-09]. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.03.072. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Rafal_Borusiewicz/publication/244287101_Examination_of_multilayer_paint_coats_by_the_use_of_infrared_Raman_and_XRF_spectroscopy_for_forensic_purposes/links/0deec52c561261aaa7000000.pdf
- [49] Ultilayer Thickness Determination Using Continuous Wave THz Spectroscopy [online]. 2014. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?tp=&arnumber=6888534&url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fstamp%2Fstamp.jsp%3Ftp%3D%26arnumber%3D6888534>

- [50] DOOLAN, K. P. The discrimination of automotive clear coat paints indistinguishable by Fourier transform infrared spectroscopy via pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 2005, 539.1: 157-164.
- [51] BUZZINI, Patrick; MASSONNET, Genevieve; MONARD SERMIER, Florence. The micro Raman analysis of paint evidence in criminalistics: case studies. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37.9: 922-931.
- [52] InVia confocal Raman microscope. REINSHAW [online]. 2001 [cit. 2015-06-02]. Dostupné z: <http://www.renishaw.com/en/invia-confocal-raman-microscope--6260In-Via%20Basis%20Raman%20microscope>

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik - Agrochemická firma.
DRGS	deuterated triglycine sulfate - deuterizovaný triglicín sulfát.
FTIR	Fourierova transformáčná spektroskopia .
IR	Infrared-infračervená
LIBS	Laser-induced breakdown spectroscopy-spektrometrie laserem budenej plazmy.
MCT	Mercury cadmium telluride - ortuť telurid kadmia.
NIR	near-infrared - Typ laseru.
Pc-cc-ms	Plynova chromatografia
PPG	Pittsburgh Plate Glass Company – Firma s náterovými hmotami.
UV	ultraviolet-visible – Ultrafialová.
VIS	visible spectroscopy – Viditeľná.
XRF	X-ray fluorescence – Röntgenová fluorescencia.

ZOZNAM OBRÁZKOV

<i>Obr. 1 Zloženie automobilovej farby [6]</i>	14
<i>Obr. 2 Popularita automobilových farieb vo svete [7]</i>	14
<i>Obr. 3 Popularita farieb v Českej republike [3]</i>	15
<i>Obr. 4 Ramanove spektrum oxidu titaničitého (TiO₂) [22]</i>	24
<i>Obr. 5 Ukážka zapojenia Ramanovho mikroskopu [23]</i>	24
<i>Obr. 6 IR spektrum terpentýnu [27]</i>	27
<i>Obr. 7 Znázornenie vibračných pohybov molekuly [28]</i>	27
<i>Obr. 8 Spektrometer FTIR [29]</i>	28
<i>Obr. 9 Ramanov vlnočet vzoriek modelov automobilov [5]</i>	38
<i>Obr. 10 IR vlnočet vzoriek modelov automobilov [5]</i>	40
<i>Obr. 11 Vzorky červených lakov [47]</i>	41
<i>Obr. 12 Vzorka laku automobilu Opel [49]</i>	43
<i>Obr. 13 Vzorka laku automobilu Hyundai [49]</i>	43
<i>Obr. 14 Vozidlá havárie [51]</i>	45
<i>Obr. 15 Stopa na nárazníku poškodeného automobilu [51]</i>	46
<i>Obr. 16 InVia Basis Raman microscope</i>	48
<i>Obr. 17 Biela nemetalická farba</i>	48
<i>Obr. 18 Modrá nemetalická farba</i>	49
<i>Obr. 19 Svetlo modrá metalíza</i>	49
<i>Obr. 20 Tmavo modrá metalíza</i>	49
<i>Obr. 21 Uchopenie vzorky na motorizovanom stolíku</i>	50
<i>Obr. 22 Vzorky zmerané v rozsahu (100-3200) cm⁻¹</i>	51
<i>Obr. 23 Ramanovo spektrum v rozsahu (150-1350) cm⁻¹</i>	52
<i>Obr. 24 Ramanovo spektrum v rozsahu (700- 1800) cm⁻¹</i>	53
<i>Obr. 25 Hĺbkový sken modrá nemetalická farba</i>	54
<i>Obr. 26 Hĺbkový sken svetlo modrá metalíza</i>	54
<i>Obr. 27 Identifikácia rutilu</i>	55
<i>Obr. 28 Biela- porovnanie NIR a VIS laseru</i>	55
<i>Obr. 29 Porovnanie modrej farby s údajmi v tabuľke [5]</i>	56
<i>Obr. 30 Modrá - porovnanie NIR a VIS použitého laseru, dáta upravené funkciou baseline corrector</i>	57
<i>Obr. 31 Svetlomodrá metalíza-porovnanie NIR a VIS laseru</i>	57

<i>Obr. 32 Hĺbkový 3D sken modrá nemetalická farba</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 33 Hĺbkový 3D sken svetlomodrá metalíza</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 34 Identifikácia pĺkov v 5. akumulácii [5]</i>	<i>59</i>

ZOZNAM TABULIEK

<i>Tab. 1 Ramanov vlnočť vzoriek modelov automobilov [19]</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 2 Legenda skratiek (tieto vlastnosti sa vzťahujú na píky).....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 3 IR vlnočť vzoriek modelov automobilov [5].....</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 4 Tabuľka ako XRF spektroskopia obohatila výskum farieb [48]</i>	<i>42</i>