

## PERSPEKTIVY ELEKTROANALYTICKÉ DETEKCE PRO STANOVENÍ POVÝSTŘELOVÝCH ZPLODIN

MARTINA HEJTMÁNKOVÁ, GABRIELA BRONCOVÁ a TATIANA V. SHISHKANOVA

Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Gabriela.Broncova@vscht.cz

Došlo 25.1.17, přepracováno 25.7.17, přijato 10.8.17.

Klíčová slova: elektrochemická detekce, povýstřelové zplodiny, forenzní analýza

### Obsah

1. Úvod
2. Elektrochemické metody
3. Povýstřelové zplodiny
4. Vzorkovací techniky povýstřelových zplodin pro elektrochemickou detekci
  - 4.1. Metoda „stěru na vatové tampóny“
  - 4.2. Metoda „lepící pásky“
  - 4.3. Metoda „kyselého smývání“
  - 4.4. Metoda „setřít a změřit“ („swipe and scan“)
5. Elektrochemická detekce povýstřelových zplodin
  - 5.1. Anorganické povýstřelové zplodiny
  - 5.2. Organické částice povýstřelových zplodin
  - 5.3. Možnosti elektroanalýzy pro současnou detekci organických a anorganických částic povýstřelových zplodin
6. Závěr

### 1. Úvod

V dnešní době narůstá počet incidentů se střelnou zbraní a právě výzkum povýstřelových zplodin (PZ) značně napomáhá ve forenzním vyšetřování k určení, zda osoba použila střelnou zbraň, nebo s ní přišla do styku. Povýstřelové zplodiny jsou kriminalistickou stopou, se kterou se mohou kriminalisté setkat na místě činu nebo na těle podezřelého. Jsou to částice anorganického a organického původu o velikosti v rozmezí od 0,5  $\mu\text{m}$  do 10  $\mu\text{m}$ . Zkoumáním PZ se zabývá kriminalistická chemie ve spolupráci s kriminalistickou balistikou. Avšak stále neexistuje metoda, na základě které by soudní znalec s absolutní spolehlivostí mohl konstatovat, že podezřelý stoprocentně použil střelnou zbraň. Současné požadavky na analýzu PZ vyžadují spolehlivé a rychlé detekční systémy s vysokou citli-

vostí a specifícností, s možností jejich aplikace přímo v terénu. Tyto požadavky splňují elektrochemické systémy.

Tato práce je zaměřena na popis současných způsobů odběru vzorků PZ a jejich elektrochemických metod analýzy, jejichž úspěch je dán inovací známých a zaváděním nových metodických postupů měření.

### 2. Elektrochemické metody

Současné požadavky na detekci PZ vyžadují nedestrukční analytické metody, které zajistí rychlou analýzu s vysokou citlivostí a specifícností a mohou být cenově přijatelné i pro průměrnou forenzní laboratoř. Většina současných soudních laboratoří využívá takových analytických technik jako atomová absorpční spektrometrie (AAS) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Nicméně tyto metody jsou časově náročné, velmi nákladné pro malé laboratoře a kromě toho vyžadují vysoce kvalifikovaný personál. Ve forenzní analýze se v minulých letech nevěnovalo příliš pozornosti elektrochemickým technikám. Obvykle se elektrochemické měření provádělo v centrální laboratoři a předcházelo mu časově náročné vzorkování, přeprava a skladování vzorků. Kriminalistická praxe vyžaduje rychlé řešení a získání odpovědi *in-situ*<sup>1,2</sup>. Elektrochemické senzory poskytují vynikající možnosti realizovat detekci kriminalistických stop přímo v terénu<sup>3,4</sup>, neboť mohou být snadno miniaturizovány, což vede k výrobě výkonných, kompaktních a uživatelsky přijatelných analytických zařízení pro testování na místě (uvnitř i venku)<sup>3</sup>. Z hlediska své rychlosti a robustnosti se pro detekci PZ v terénu využívá voltametrická analýza<sup>4</sup>, především anodická rozpouštěcí voltmetrie (ASV)<sup>5</sup>. Citlivost ASV metody je dána prekoncentračním krokem, při kterém jsou kovové ionty z roztoku při určitém potenciálu zakonzentrovány zpravidla jako příslušný kov na povrchu pracovní elektrody.

### 3. Povýstřelové zplodiny

Povýstřelové zplodiny vznikají při hoření zážehové složky zápalky a náplně náboje a skládají se z nespáleného a částečně spáleného střelného prachu, ze zbytků zápalkové složky, otěrů pláště střely a ze zbytků konzervačních prostředků (různá mazadla, tuky, atp.)<sup>6</sup>. Jedná se tedy o kombinaci anorganických i organických sloučenin. Anorganické sloučeniny se nacházejí především v zážehové složce zápalky a jejich složení se liší podle výrobce. Za charakteristické prvky PZ jsou označovány Pb, Sb, Ba, Sn a Hg (cit.<sup>7</sup>). Prvky jako Cu, Ni, Zn, Fe, Pb pocházejí

z nábojnice, zápalníku, střely (včetně pláště) a z hlavně střelné zbraně<sup>8</sup>. Organické sloučeniny se převážně nacházejí v hnací náplni a zážehové složi zápalky.

Vědomosti o stálosti PZ jsou důležité pro správnou interpretaci výsledků analýzy. Stálost částic PZ na rukou střelce je ovlivněna jeho činností mezi střelbou a odběrem vzorků. Ale přetrvávání PZ na rukou je kratší než na obličejí, vlasech a oděvu. Hlavní pravidla tedy jsou rychlé odebírání vzorků a správná interpretace výsledků pro pomoc při vyšetřování<sup>2</sup>.

#### 4. Vzorkovací techniky povýstřelových zplodin pro elektrochemickou detekci

Při zajišťování vzorků PZ je nutné mít na paměti, že se jedná o kriminalistické stopy pouhým okem neviditelné. Povýstřelové zplodiny lze najít na částech těla, jako je kůže nebo vlasy, na oblečení, ve vozidle, v okolí nehody, na všech površích v blízkosti výstřelu a také v zavazadlech, ve kterých byla zbraň přenášena. Při odběru vzorků je nejdůležitější zajistit maximální efektivitu sběru a zachovat specifické zásady, tj. zajišťovat odběr pouze v čistých jednorázově použitelných laboratorních rukavicích; vyloučit předchozí manipulace se zbraní či střelivem; přidat k odebranému vzorku i vystřelenou nábojnici; brát ohled na možnost sekundární kontaminace podezřelého, např. při zatýkání osoby příslušníky policie nebo při kontaktu podezřelého osoby s interiérem služebního vozidla<sup>9</sup>. Zde je několik blíže specifikovaných metod zajišťování PZ spojených s elektrochemickou analýzou.

##### 4.1. Metoda „stěru na vatové tampóny“

Nejpopulárnější metodou vzorkování pro elektrochemickou analýzu je stěr na vatové tampóny. Tento způsob se hodí pro odběry z větších ploch, jako je volant a sklo vozidla, z drsnějších povrchů, záhybů a zpod nehtů<sup>10</sup>. Po odběru následuje extrakce částic z tampónu pomocí vhodné vybraných rozpouštědel. Výběr rozpouštědel je velice důležitý pro extrakci PZ a volbu metody analýzy přípravného vzorku. Pro voltametrickou analýzu se tampóněk zvlhčí roztokem 5% HNO<sub>3</sub> a vzorek se setře z ruky střelce. Kovové částice zachycené tampónkem se vyluhují koncentrovanou kyselinou (obvykle 4 M HCl) do propylenové Eppendorf-zkumavky. Vyluhování, které se provádí za stálého míchání, může trvat 1 hodinu až celou noc<sup>11</sup>.

Účinnost extrakce kovových částic z tampónu se dá zvětšit provedením extrakce v ultrazvukové lázni<sup>12</sup>. Další autoři použili ultrazvuk k vyluhování olova z PZ, kdy vatový tampón obsahující odebrané PZ byl umístěn do sterilní vialky, kam bylo přidáno 10 ml 10% (m/v) HNO<sub>3</sub>. Lahvička byla umístěna do ultrazvuku po dobu 2 hodin při teplotě 60 °C. Dále následovaly „square-wave“ voltametrická a AAS analýza, mezi kterými nebyl pozorován žádný významný rozdíl<sup>13</sup>.

##### 4.2. Metoda „lepící pásky“

V poslední době se ke vzorkování PZ používá metoda „lepící pásky“ (angl. tape lift), tedy metoda založená na odebrání vzorku PZ nalepením na lepkavý povrch. Tato metoda se nejvíce hodí pro odběr anorganických PZ usazujících se na pokožce, vlasech a oděvech. Účinnost metody těsně souvisí s vlastnostmi aplikovaného lepidla. Wrobel po srovnání 15 nejrůznějších lepidel určil jako nejúčinnější oboustrannou izolepu Sellotape 404 (cit.<sup>14</sup>). Shaffer a Yi ukázali, že metoda „lepící pásky“ je mnohem účinnější ve sběru PZ než „stěry na vatové tampóny“<sup>15</sup>. Lepící pásky byly analyzovány pomocí SEM. Výhodou uvedené metody jsou i její malé náklady a relativně dlouhá skladovatelnost vzorků. Problémy mohou vznikat při sběru vzorků z velkých ploch nebo při sběru nečistot, které mohou maskovat PZ.

Wallace a Keely navrhli úspěšnou techniku zakoncentrování vzorku PZ (cit.<sup>16</sup>). Vzorek se suspenduje v nepolárním rozpouštědle a pak zfiltruje přes dva filtry. První filtr zachycuje nečistoty a na druhém filtru ulpívají malé částice o velikosti 0,5 až 2 μm včetně PZ. Metoda se osvědčila při vzorkování Pb a Ba (výťažnost byla přes 90 %). Nicméně pokud jsou částice PZ větší než 100 μm, tuto metodu zpracování vzorku nelze použít. Zeichner rozvinul tuto metodu pro odběr PZ organického původu. Použil extrakci vodně-organickou směsí (0,1 % w/v azid sodný/ethanol v poměru 80:20) při teplotě 80 °C po dobu 15 min. Pak následovala extrakce methylchloridem a zakoncentrování vzorku odpařením<sup>17</sup>. Pro analýzu Pb v PZ byla použita také metoda „lepící pásky“, u které nedochází k podráždění pokožky a pro analýzu stačí malé množství vzorku. Po odběru vzorku se páska umístila do vodně-organické směsi (HCl + chloroform) a provedla se extrakce, během které rozpuštěné prvky přešly do vodného prostředí. Pak následovala analýza vodné fáze<sup>18</sup>.

Lze se též setkat s tvrzením, že metoda „lepící pásky“ není vhodná metoda pro odběry z vlasů. Nicméně Zeichnerova studie uvádí, že je to přijatelný způsob pro odběr vzorků jak z rovných, tak i kudrnatých vlasů<sup>19</sup>. Neexistuje markantní rozdíl mezi touto metodou a použitím hřebenu. Jeho tvrzení podporuje fakt, že při odběrech vzorků z rukou a vlasů dostaneme 60–120 (ruce) a 200–300 (vlasy) částic otištěných na lepící pásce.

##### 4.3. Metoda „kyselého smývání“

Konanur a spol.<sup>5</sup> a Liu a spol.<sup>20</sup> předložili k detekci kovových částic v PZ metodu „kyselého smývání“ (angl. acid wash). Tato metoda je založená na tom, že do polyethylenového sáčku se přidá 50 ml 1 M HCl, podezřelý vloží ruce do sáčku, asi 30 sekund třepe obsahem a potom se analyzuje kyselina obsahující rozpuštěné PZ. Takto připravený vzorek může být skladován delší dobu. Nicméně tento způsob vzorkování není ideální, neboť roztok kyseliny dráždí kůži a zároveň není vhodný pro terén, ale vyžaduje spíše laboratorní podmínky.

Vzhledem ke způsobu vzorkování metoda „lepící pásky“ má určité výhody oproti metodě „kyselého smývání“, neboť nedochází k podráždění pokožky a pro analýzu stačí pouze malé množství vzorku.

#### 4.4. Metoda „setřít a změřit“

V roce 2012 byla použita nová metoda odběru vzorku nazvaná „setřít a změřit“ (angl. swipe and scan)<sup>21</sup>. Při tomto odběru vzorku dochází k přenosu stopových množství povýstřelových částic z rukou střelce přímo na elektrochemický senzor (jednorázová tištěná elektroda) bez předchozích zpracovávacích kroků. K analýze vzorku byla zvolena abrazivní rozpouštěcí voltametrie (AbrSV) zavedená skupinou Scholtze pro detekci kovů, kdy stopové množství pevného vzorku je mechanicky přenášeno na povrch elektrody abrazí (obrušováním, třením) a následně je takto přenesený pevný materiál elektrochemicky rozpouštěn<sup>22</sup>. Při odebrání vzorku je elektrochemickým senzorem přímo stírán povrch střelcovy ruky 5× z hřbetu ruky a 5× z povrchu palce od špičky k dlani. Dále se po nanesení pufru přímo na povrch elektrod provádí elektrochemická analýza. Velikou výhodou metody je její použitelnost k analýze jak anorganických, tak i organických částic, které se vyskytují v PZ. Navíc tato metoda dovoluje provádět analýzu v terénu a tím zachovat integritu vzorku a zabránit vzniku nežádoucích chyb při skladování a zpracování vzorků.

Jak je vidět z výčtu metod, existuje mnoho možností pro odběr vzorků PZ pro jakoukoli následující analýzu. Jejich výběr však hlavně souvisí s místem činu a charakterem analyzovaného povrchu.

## 5. Elektrochemická detekce povýstřelových zplodin

### 5.1. Anorganické povýstřelové zplodiny

Základní prvky zájmu v elektrochemické detekci povýstřelových zplodin anorganického původu jsou Sb, Ba a Pb. Antimon patří mezi elektroanalyticky dobře prozkoumané prvky PZ<sup>23</sup>, nicméně reálné vzorky zplodin přinášejí určité obtíže. Měď, která je součástí PZ, může částečně překrývat pik Sb a často znemožňovat stanovení<sup>5,21,24</sup>. Sta-

novení Ba elektrochemicky není zcela vhodné, neboť tento prvek se elektrochemicky stanovuje při velmi negativním potenciálu<sup>25</sup>. Je to jedno z hlavních omezení při interpretaci analýzy PZ. Poměr prvků Ba a Sb je často spolehlivější ukazatel než množství jednotlivých prvků. Většinou lze voltametriky současně detegovat Pb, Cu a Sb a detekce samotného Ba se provádí pomocí AAS<sup>26</sup>. Nicméně voltametriky detekci Ba lze provést na rtuťové elektrodě<sup>27</sup>.

Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV) se nejvíce používá v analýze prvků PZ (Cu, Zn, Sn, Bi, Ni a Hg). Metoda ASV umožňuje stanovení Pb a Cu spolu s dvěma až třemi těžkými kovy, což je obrovskou výhodou pro praktické využití. Uplatnění této metody ale ovlivňují vlastnosti materiálu pracovních elektrod<sup>1</sup>. Dále bude uveden přehled nejdůležitějších elektrod používaných při elektroanalýze kovových prvků.

Jeden z prvních případů použití voltametrické analýzy byl popsán v roce 1977 (cit.<sup>5</sup>). Skupina vanLoona použila metodu ASV na grafitové elektrodě potažené rtuťovým filmem ke stanovení Pb a Sb v PZ<sup>5</sup>. Vzorky PZ byly odebrány z revolveru 0.357 Magnum od výrobce Smith & Wesson. Pro odběr vzorků použili metodu „kyselého smývání“. Aby nedošlo ke kontaminaci vzorků a byla zachována jejich stálost, byly vzorky převedeny do speciálních lahví. Před analýzou odstranili kyslík ze základního elektrolytu (HNO<sub>3</sub> + HCl) pomocí dusíku (10 min) a následně zaregistrovali příslušné voltamogramy. Při stanovení Pb byl vkládán potenciál –0,70 V za stálého míchání roztoku po dobu 180 s a bez míchání 20 s. Při analýze Sb byl vkládán potenciál –0,38 V za stálého míchání 60 s a bez míchání 20 s. Při analýze roztoku s menší koncentrací Sb bylo třeba prodloužit depoziční čas na 280 s za stálého míchání. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tab. I. Celkové stanovení Pb a Sb v PZ trvalo přibližně 2 hodiny a nebylo potřeba provádět ani separaci ani zakoncentrování vzorku.

Pro detekci Sb v PZ ze zbraní ráže 0.38 Smith & Wesson a 0.357 Magnum byla použita rtuťová filmová elektroda na skelném uhlíku (GCE)<sup>26</sup>. Vzorky byly setřeny tamponem s 5% HNO<sub>3</sub>, vylouhovány v HCl a zanalyzovány v elektrolytu obsahujícím HCl a síran hydrazinu. Při tomto postupu stanovení, kdy se depozice rtuťového filmu a stanovení analytu na povrch elektrody prováděla současně za stálého míchání 540 s, byla dosažena mez stanovitelnosti pro Sb 10 ng. Při provedení slepého pokusu se

Tabulka I

Množství olova a antimonu nalezeného na rukou po jednom výstřelu z revolveru 0.357 Magnum (převzato z cit.<sup>5</sup>)

Vzorek z ruky před výstřelem			Vzorek z ruky po výstřelu		
Vzorek	Pb [μg]	Sb [ng]	Vzorek	Pb [μg]	Sb [ng]
1	16	43	6	63	250
2	11	16	7	114	1310
3	10	34	8	87	341
4	5,5	19	9	115	731
5	8	22	10	85	270

objevil společně se signálem pro Pb ( $E = -0,54$  V) i signál pro Cu ( $E = -0,30$  V). Přítomnost pík odpovídajících Pb, Cu a Sb ve vzorku naznačila, že jde o vzorek PZ. Celkový čas stanovení trval 26 min (bez přípravy vzorku stěrem a následného vyluhování v HCl) a detekční limity byly srovnatelné s metodou AAS.

Dewald a spol. využili GCE elektrodu potaženou rtuťovým filmem pro současnou detekci Pb a Sb (cit.<sup>24</sup>) a pro detekci Ba a Pb (cit.<sup>25</sup>). Pro simultánní detekci Pb a Sb byly použity zbraně ráže 0,22, 0,38 a 0,357 s různými druhy munice. Vzorky byly odebrány 15 min od výstřelu pomocí vatových tampónů, které byly před analýzou vyluhovány po dobu 12 až 16 hodin v kyselině. Při stanovení Pb a Sb jako základní elektrolyt sloužil 0,1 M KNO<sub>3</sub> s 5 mM síranem hydrazinu. I v tomto případě se depozice rtuťového filmu uskutečnila spolu s depozicí kovových částic za stálého míchání 180 s. Výměna HCl za KNO<sub>3</sub> v základním elektrolytu umožnila zkrátit dobu depozice a zároveň snížit čas jednoho měření o 50 % (cit.<sup>24–26</sup>). Získaný voltamogram ukázal možnost provádět současnou detekci obou kovů při nízkých koncentracích (ng ml<sup>-1</sup>) a bez viditelné interference Cu. Signál při  $-0,45$  V odpovídal Pb a při  $-0,15$  V Sb. Díky použitému základnímu elektrolytu (KNO<sub>3</sub> + síran hydrazinu) se snížily interference mědi a vznikl velký a dobře rozlišitelný pík Sb. Tento efekt nebyl pozorován při použití základního elektrolytu HCl (cit.<sup>24</sup>).

Vzorky odebrané ze zbraně ráže 0,357 s dvěma odlišnými druhy munice byly analyzovány v základním elektrolytu (0,1 M LiClO<sub>4</sub> + 0,1 M Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>25</sup>. Pro zajištění prekoncentrace Ba byl na elektrodu vkládán potenciál  $-2,4$  V. Výsledný voltamogram ukázal nepatrný pík Pb a široký pík Ba. Tento výsledek potvrdil, že i stopové množství Ba lze detegovat za zvolených podmínek v reálných vzorcích PZ metodou ASV<sup>27</sup>.

Pro současnou detekci Sb, Pb, Cu a Zn v PZ byla použita jako pracovní elektroda visící rtuťová kapková elektroda (HMDE)<sup>20</sup>. Studie byla zaměřena na rozdíly v obsahu uvedených prvků, které se mohou objevit při analýze různých druhů munic získaných z ruky střelce po výstřelu a před výstřelem (tab. II). Jak se očekávalo, množství reziduí nalezených na ruce střelce po výstřelu je vyšší než na ruce střelce, který nevystřelil. Autoři též zkoumali možnost nálezu Pb a Sb na rukách po několika umytí. Jejich detegovaná množství byla srovnatelná s jinými analytickými metodami uvedenými v literatuře<sup>28</sup>.

V návaznosti na tuto práci v roce 1982 Brihaye a spol. zkombinoval detekci Pb a Sb v PZ na HMDE elektrodě s technikou odběru vzorků pomocí vatového tampónu<sup>11</sup>. Vzorky byly odebrány z pistole ráže 7,65 a revolveru Magnum ráže 0,357. Vzorky byly setřeny tampónem namočeným v HNO<sub>3</sub> a ponechány přes noc v koncentrované HCl. Bylo také zkoušeno suché zpopelnění tampónu v aktivním kyslíku za sníženého tlaku. Bylo však zjištěno, že při zpopelnění tampónu obsahujícího PZ dochází ke značné ztrátě Sb. Koncentrační rozsah pro Pb a Sb ležel mezi 0,1 a 0,6 µg, detekční limity pro tyto prvky byly vel-

mi podobné, cca 8 ng. Při porovnání detekčních limitů s dalšími studiemi nebyly upozorovány významné rozdíly mezi výtěžky získanými různým odběrem vzorků.

V roce 2005 bylo brazilskou skupinou Ivana Gutze provedeno stanovení Pb v PZ na HMDE elektrodě spojené se vstřikovacím zařízením (BIA; J-adaptér)<sup>18</sup>. Tzv. J-adaptér, který bylo snadné postavit, instalovat a zprovoznit, pracoval spolehlivě a otevřel dveře k automatizaci elektroanalýzy na HMDE elektrodě. Pro sběr vzorků byly použity metody „kyselého smývání“, „stěry na vatový tampón“ a poprvé byla využita metoda „lepící pásky“. K extrakci PZ z adhezivní pásky byl použit chloroform, což nebylo ideální řešení. Stojí za zmínku, že toto byl první příklad detekce kovových složek PZ bez potřeby odstraňování kyslíku. Metoda umožnila analyzovat až dvacet vzorků za hodinu a významně zmenšila celkový čas analýzy. Opakovatelnost stanovení Pb ve vzorku byla velmi dobrá. Pro 15 po sobě jdoucích vstřikování stejného vzorku při analýze byla dosažena odchylka pouhých 1,8 %. Pokud se analýza zaměří pouze na detekci Pb, stačí nastavit potenciál 0,3 V, kdy při tomto potenciálu nejsou detegovatelné ani Cu ani Sb. Pokud chceme stanovovat Sb za přítomnosti Cu, je třeba maskovat Cu. Pro maskování Cu se hodí základní elektrolyt (NaNO<sub>3</sub> + síran hydrazinu). Tato metoda není omezena pouze na detekci Pb, nicméně při detekci Sb a Ba docházelo ke značnému zpomalení procesu analýzy. Zpomalení elektrochemického procesu autoři vysvětlovali rozdílnými potenciály stanovených prvků, jejich pomalé akumulaci na elektrodovém povrchu

Tabulka II

Množství antimonu, zinku, olova a mědi v povýstřelových zplodinách na ruce střelce při použití různých druhů munice (převzato z cit.<sup>20</sup>)

Munice	Prvek, detekce [µg]			
	Sb	Zn	Pb	Cu <sup>a</sup>
<i>Remington</i>				
1.	0,54	3,79	11,42	0,87
2.	0,18	6,80	8,90	0,18
3.	0,40	7,79	8,25	0,40
<i>Federal</i>				
1.	0,09	3,29	14,91	2,07
2.	0,51	3,09	14,20	1,77
3.	0,94	6,59	18,43	8,69
<i>Winchester</i>				
1.	0,26	2,09	12,85	ND
2.	0,26	8,24	16,83	ND
3.	0,43	6,18	14,82	1,28

<sup>a</sup> ND znamená nedetekovatelné množství

a interferencí Cu.

Ke kvantitativní analýze směsi Sb a Pb v PZ metodou standardního přidavku bylo využito „square-wave“ katodické adsorpční rozpouštěcí voltametrie (SWCAdS) na HMDE<sup>29</sup>. Adsorpce Sb a Pb na povrchu HMDE se prováděla za přítomnosti katecholu z Brittonova-Robinsonova pufru při různých hodnotách pH. HMDE poskytla lineární odezvu na Sb v koncentračním rozmezí 2 až 700 nM, (*LOD* 0,7 nM) a na Pb v koncentračním rozmezí 2 až 300 nM, (*LOD* 0,6 nM). Výsledky byly shodné s údaji získanými metodou AAS.

Elektrodovým materiálem používaným pro detekci kovových částic PZ byla nejčastěji rtuť. V roce 2009 předložil Rodriguez a spol.<sup>12</sup> atraktivní alternativu rtuti, kdy pro stanovení Pb z PZ použil tubulární elektrodu potaženou bismutovým filmem, kterou použil při diferenční pulzní anodické rozpouštěcí voltametii (DPASV). Pro odběr vzorků byla využita metoda „stěru na vatový tampón“. Pro homogenizaci vzorku těsně před analýzou byl použit ultrazvuk po dobu 10 min. Dále byl Bi společně s dalšími analyty vzorku PZ nanesen na uhlíkovou elektrodu. Bismutový film na elektrodovém povrchu je méně citlivý na interference kyslíku. Z tohoto důvodu nemusel být základní elektrolyt probublán dusíkem. Doba depozice trvala 60 s a celkový čas pro analýzu byl při průtoku 0,5 ml min<sup>-1</sup> výrazně zkrácen na 24 min. Elektroda byla instalována do malé průtočné elektrochemické cely. Měření v průtoku dovovalo regenerovat bismutový film při každém novém analytickém cyklu. Lineární koncentrační rozsah pro stanovení Pb v PZ byl 0,8–40 mg l<sup>-1</sup> (*LOD* 0,2 mg l<sup>-1</sup>). Nicméně autoři upozornili, že různé množství prvků Cu, Sb nebo Ba přítomných ve vzorku může vyvolat odchylky v signálu rozpouštěcí analýzy.

Hledání nových elektrodových materiálů pro voltametrii stanovení kovových částic v PZ nadále pokračuje. Použití nemodifikované zlaté mikroelektrody pro detekci Pb má několik výhod<sup>13</sup>. Mezi tyto výhody patří zvýšená účinnost transportu hmoty z roztoku k povrchu elektrody, dále odpadá potřeba míchání roztoku v prekoncentračních krocích a samotný experiment lze provést s malým množstvím vzorku, což vede k miniaturizaci přístrojového zaří-

zení. Stanovení Pb na zlaté elektrodě bylo prováděno v kyselém roztoku v přítomnosti chloridových iontů (*LOD* 1,7 nM). Pomocí tampónu namočeného v EDTA byly odebrány vzorky z několika střelných zbraní. Tyto vzorky byly umístěny do vialek s HNO<sub>3</sub> a vystaveny ultrazvuku po dobu 2 hodin při 60 °C. Množství olova bylo stanoveno ve vzorku elektrochemicky a porovnáno s metodou AAS (tab. III).

Významným pokrokem v elektrochemické detekci PZ bylo využití miniaturizace, která umožňuje nahrazení konvenčních elektrochemických cel a elektrod za snadno použitelné miniaturní elektrochemické senzory. Ty umožňují použití jednoduchých, rychlých a přenosných měřicích elektroanalytických systémů pro malé objemy vzorků. Vzhledem k jednorázové aplikaci senzorového systému lze každé elektrochemické měření provést na čistém povrchu. První využití voltametričeských senzorů ve spojení s elektroanalýzou PZ provedla skupina O'Mahony a spol., která použila abrazivní stripping voltametii na modifikované uhlíkové tištěné elektrodě<sup>21</sup>. Jedná se o novou metodu „setřít a změřit“. Hlavní výhodou této metody bylo odstranění mezikroků při zpracování vzorků. Tyto senzory byly úspěšně použity pro detekci Pb a Cu. V případě vzorku odebraného po střelbě ze zbraní jsou pozorovány dva voltametričeské signály. První signál, který se objevuje při -0,40 V, se připisuje Pb. Druhý signál, který se objevuje při cca 0 V, se připisuje Cu a Sb. Pro identifikaci prvků (Sb, Pb, Cu) byly registrovány voltamogramy se standardními roztoky v acetátovém pufru. Experiment potvrdil, že Pb, Sb a Cu poskytují signály při -0,40 V, -0,05 V a 0 V. Signál pro Sb není pozorován, protože je známo, že množství Sb v PZ může být podstatně nižší než množství Pb a Cu. Naopak po přidavku Sb je signál pozorován při -0,05 V.

Jak je vidět z výše uvedeného přehledu, přítomnost kovových částic ve vzorku nestačí k jistému potvrzení, zda subjekt střelil či ne. Je důležité si uvědomit, že anorganické složky tvořící PZ mohou mít i jiný než kriminalistický původ. Z tohoto důvodu je třeba získat kvalitativní a kvantitativní informace ohledně přítomnosti organických částic PZ.

Tabulka III

Porovnání výsledků hladin olova dvou rozdílných analytických metod (převzato z cit.<sup>13</sup>)

Zbraň	Munice	Počet výstřelů	ASV/Pb <sup>2+</sup> [μg]	AAS/Pb <sup>2+</sup> [μg]
0.38 revolver	CleanRange	18	14 ± 1	14,7 ± 0,1
		18	15 ± 2	14,4 ± 0,1
		18	17 ± 2	15,4 ± 0,1
	Normal	1	19 ± 8	25 ± 1
poloautomatická puška ráže 0.22	Eley	1	19 ± 8	26,0 ± 0,4
		1	39 ± 6	46 ± 1
	CBC	1	70 ± 20	78 ± 2
		1	60 ± 10	67,0 ± 0,8

## 5.2. Organické částice povýstřelových zplodin

V povýstřelových zplodinách může být nalezeno mnoho organických částic, které jsou stejně četné jako ty kovové. Běžně jsou však organické částice analyzovány pomocí separačních technik. Pro voltametrickou analýzu jsou nejvhodnější PZ organického původu obsahující nitroskupinu, která se snadno redukuje. Zde jsou uvedeny některé voltametrické studie, které byly provedeny pro forenzní vyšetřování.

V roce 1981 použil Bratin analýzu běžných organických částic v PZ pomocí cyklické voltametrie (CV) na zlaté elektrodě potažené rtuťovým filmem (Au/Hg)<sup>30</sup>. Mezi hlavní charakteristické organické částice patřil trinitrotoluen (TNT), dinitrotoluen (DNT), difenylamin (DPA), nitroglycerin (NG), cyklotrimethyltrinitramin (RDX) a cyklotetramethyltetranitramin (HMX). Jako ideální kandidáti voltametrické analýzy byly uvedeny DPA, NG a DNT. Tyto tři těkavé organické sloučeniny jsou hlavními složkami bezdymného střelného prachu. DPA je i dnes nejčastěji používaný stabilizátor. Při studii nebyly použity pravé vzorky PZ, ale i přesto byla objevena jejich důležitá role při analýze. Ukázalo se, že aromatické sloučeniny s více nitroskupinami, jako např. tetryl, TNT a kyselina pikrová, jsou snadněji redukovatelné na Au/Hg elektrodě než dinitro a mononitro sloučeniny. Naopak nitroaminy a propyl nitráty jsou redukovatelné obtížně.

V další studii Bergens a spol. zkoumali pomocí voltametrie stabilizátory PZ, jako je akardit II, centralit I a DPA (cit.<sup>31</sup>). Zkoumala se stálost stabilizátorů v munici a jejich redoxní chování bylo studováno pomocí modelových systémů. Jejich elektrochemické chování bylo zkoumáno pomocí CV a DPV technik na elektrodě ze skelného uhlíku ve směsi acetonitril/methanol. Tato práce přispěla k objasnění redoxních vlastností běžně se vyskytujících složek v PZ.

## 5.3. Možnosti elektroanalýzy pro současnou detekci organických a anorganických částic povýstřelových zplodin

Průlom v analýze PZ přineslo spojení detekce organických a kovových částic. První pokus o voltametrickou detekci byl však učiněn teprve nedávno. V minulosti simultánní detekci částic PZ organického a anorganického původu provedla skupina Dahl a spol.<sup>32</sup>. Jejich výzkum složení částic PZ však využíval dvou samostatných analytických metod. Analýza stabilizátorů střelného prachu, včetně DPA a centralitu I, byla prováděna vysokou účinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) s oxidační elektrochemickou detekcí následovanou AAS metodou pro stanovení stopových kovů Sb, Ba a Pb.

První simultánní elektrochemickou detekci organických a kovových částic z PZ zveřejnila Wangova skupina v roce 2012 (cit.<sup>33</sup>). V tlumivém roztoku na nemodifikované GCE elektrodě bylo zkoumáno několik směsí. První směs se skládala z Pb, Sb, DNT a NG. Druhá směs se skládala ze Zn, Pb, Sb a DPA. Další směs Ba a DNT byla

zkoumána na GCE elektrodě potažené rtuťovým filmem v roztoku LiClO<sub>4</sub>. Kombinací analýzy organických i anorganických skupin se zvyšovala spolehlivost určení PZ při forenzním vyšetřování. Při analýze byla k detekci použita cyklická „square-wave“ voltametrie. Po dokončení redukce nitrolátek a po krátké prekoncentraci kovu došlo ke změně potenciálu do anodické oblasti s následnou elektrochemickou oxidací. Celkový čas analýzy byl přibližně 3 min včetně depozice kovových částic. Při katodickém skenu (redukce; změna potenciálu od pozitivních směrem k negativním hodnotám potenciálu) se objevují dva signály. První signál, který se objevil při 0,25 V (vs. Ag/AgCl), se připisuje DPA. Druhý signál, který se objevil při –0,85 V, se připisuje iontům Sb<sup>3+</sup>. Anodický sken (oxidace; změna potenciálu od negativních směrem k pozitivním hodnotám potenciálu) poskytuje pět signálů. První tři signály patří kovovým prvkům jako Zn (–1,05 V), Pb (–0,5 V) a Sb (–0,1 V). Zbývající dva signály se objevují při 0,25 V a 0,75 V, a jsou připisovány DPA. K této simultánní detekci bohužel nebyly použity reálné vzorky PZ, což může být vysvětleno bezpečnostními pravidly platnými pro určité státy. I přesto tato metoda má dobré vyhlídky do budoucnosti, protože minimalizuje interferenci kontaminantů pocházející z okolního prostředí.

## 6. Závěr

Jak je patrné z literatury, nároky kladené kriminalisty na obor analytické chemie při analýze povýstřelových zplodin nemůže splnit jednotlivá analytická metoda. Fakt, že PZ jsou kriminalistickou stopou obsahující částice anorganického a organického původu, do určité míry podporuje uplatnění elektroanalytických metod v kriminalistické praxi. Přehled metod odběru vzorků PZ, které tradičně předcházejí spektrometrické metodě, ukázal na možné spojení těchto metod i s elektrochemickou analýzou. Mezi populární vzorkovací metody pro elektrochemickou analýzu patří „kyselé smývání“, „lepící pásky“ a „stěry na vato-póny“.

V oblasti analýzy anorganických i organických PZ hrají voltametrické metody nezastupitelnou roli především z důvodu jejich vysoké specifčnosti, rychlosti, nízkých pořizovacích a provozních nákladů. Použití široké škály elektrodových materiálů umožňuje stanovovat široký rozsah analytů. Moderní elektrochemické mikrosenzory dávají možnost detekce kriminalistických stop přímo v terénu. Například přenosný měřicí elektroanalytický systém využívající metodu „setřít a změřit“ pro úspěšnou detekci Pb a Cu umožňuje analýzu malých objemů vzorků. Vzhledem k jednorázové aplikaci senzorového systému lze každé elektrochemické měření provést na čistém povrchu. Mezi hlavní výhody této metody patří odstranění mezikroků při zpracování vzorků a zároveň se minimalizují interference nečistot přítomných ve vzorcích. Lze tedy předpokládat, že moderní elektroanalytické metody se budou dále rozvíjet a uplatňovat ve forenzním vyšetřování.

## LITERATURA

1. Wang J., Tian B., Wang J., Lu, J., Olsen C., Yarnitzky C., Olsen K., Hammerstrom D., Bennett W.: *Anal. Chim. Acta* 385, 429 (1999).
2. O'Mahony A. M., Wang J.: *Electroanalysis* 25, 1341 (2013).
3. Wang J.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 21, 226 (2002).
4. Wang J.: *Electroanalysis* 19, 415 (2007).
5. Konanur N. K., vanLoon G. W.: *Talanta* 24, 184 (1977).
6. Jedlička M.: *Povýstřelové zplodiny a možnosti jejich využití v kriminalistické praxi*. <http://kriminalistika.eu/balistika/zplodiny.html>, staženo 1.8.2017.
7. Planka B., Dogoši M., Fencl M., Hurník Z., Klír P., Kremla M., Selvičková M., Štěpánek Z., Tůma P., Valenta M., Vávra R.: *Kriminalistická balistika*. Aleš Čeněk s.r.o., Plzeň 2009.
8. Dalby O., Butler D., Birkett J. W.: *J. Forensic Sci.* 55, 924 (2010).
9. Straus J., Suchánek J., Porada V.: *Soudní inženýrství* 3, 131 (2004).
10. Mazánek M., Suchánek J.: *Kriminalistika* 33, 1 (2000).
11. Brihaye C., Machiroux R., Gillian G.: *Forensic Sci. Int.* 20, 269 (1982).
12. Rodriguez J. A., Ibarra I. S., Galan-Vidal C. A., Vega M., Barrado E.: *Electroanalysis* 21, 452 (2009).
13. Salles M. O., Naozuka J., Bertotti M.: *Microchem. J.* 101, 49 (2012).
14. Wrobel H. A., Millar J. J., Kijek M.: *J. Forensic Sci.* 43, 178 (1998).
15. Shaffer D. K., Yi K.: *Scanning* 21, 99 (1999).
16. Wallace J. S., Keely R. H.: *Scanning Electron Microsc.* 2, 179 (1979).
17. Zeichner A., Eldar B.: *J. Forensic Sci.* 49, 1 (2004).
18. De Donato A., Gutz I. G. R.: *Electroanalysis* 17, 105 (2005).
19. Zeichner A., Levin N.: *J. Forensic Sci.* 38, 571 (1993).
20. Liu J. H., Lin W. F., Taylor L.: *Forensic Sci. Int.* 16, 43 (1980).
21. O'Mahony A. M., Windmiller J. R., Samek I. A., Bandodkar A. J., Wang J.: *Electrochem. Commun.* 23, 52 (2012).
22. Scholz F., Lange B.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 11, 359 (1992).
23. Lu M., Toghill K. E., Phillips M. A., Compton R. G.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 213 (2013).
24. Woolever C. A., Starkey D. E., Dewald H. D.: *Forensic Sci. Int.* 102, 45 (1999).
25. McIntire K. M., Dewald H. D.: *Microchem. J.* 69, 21 (2001).
26. Briner R. C., Chouchoy S., Webster R. W., Popham R. E.: *Anal. Chim. Acta* 172, 31 (1985).
27. Woolever C. A., Dewald H. D.: *Forensic Sci. Int.* 117, 185 (2001).
28. Liu J. H., Lin W. F., Nicol J. D.: *Forensic Sci. Int.* 116, 53 (1980).
29. Erden S., Durmus Z., Kilic E.: *Electroanalysis* 23, 1967 (2011).
30. Bratin K., Kissinger P. T., Briner R. C., Bruntlett C. S.: *Anal. Chim. Acta* 130, 295 (1981).
31. Bergens A., Lundström K., Asplund J.: *Talanta* 32, 893 (1985).
32. Dahl D. B., Lott P. F.: *Microchem. J.* 35, 347 (1987).
33. Vuki M., Shiu K. K., Galik M., O'Mahony A. M., Wang J.: *Analyst* 137, 3265 (2012).

**M. Hejtmánková, G. Broncová, and T. V. Shishkanova**  
*(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, University of Chemistry and Technology in Prague): Perspectives of Electroanalytical Sensing of Gunshot Residues*

Gunshot residues occurring on a crime scene or on the body of the suspect are forensic clue for the criminalists. With the growing demand of safety, there is a motivation to develop and introduce reliable and rapid sensing systems to detect gunshot residues. The sensing systems based on electrochemical principles possess a high sensitivity and specificity and are applicable in the alternative site testing (at a crime scene). This report summarizes the particular features of sampling and advantages of sensing of the gunshot residues using electrochemical methods. It is shown that the voltammetric sensors are attractive for the gunshot residue analysis. The success of voltammetric detection is connected with an introduction of new approaches in the field of sampling (particularly “swipe and scan”), new types of electrode materials and miniaturization.