

Mikroanyagmaradványok szervetlen analitikai vizsgálata

BME
2019. április 2.

Szoldán Zsolt
ii. gelógus és vegyészszakértő

„HONNAN JÖTTÉL MILYEN TÁJRÓL?”

**a, NSZKK - Bűnügyi Igazságügyi Szakértői Igazgatóság (volt BSZKI)
Fizikai és Kémiai Szakértői Intézet**

1. Mikroanyagmaradvány Vizsgáló Osztály

2. Fizikai és Szervetlen Analitikai Osztály

3. Ásvány-Kőzettani és Botanikai Laboratórium (2013)

b, geológus – magmás kőzetan és geokémia

**c, forenzikus vegyészszakértő – talajtakaróban rengeteg antropogén
anyag található**

d, mikroanyagmaradványok / szervetlen analitika / ásványos anyagok

FIZIKAI ÉS KÉMIAI SZAKÉRTŐI INTÉZET

a, nincsenek éles határok a szervezeti egységek és a szakterületek között

b, vegyész, fizikus, botanikus, geológus munkatársak

c, nagyon sokféle anyagfajtát vizsgál, különféle módszerekkel:

MAT

- textíliák, elemi szálak
- műanyagok
- festékek
- lőmaradványok (GSR)
- fémanyagok
- gépjármű izzók
- üvegek
- talajok
- növények

MET

- **optikai mikroszkópia**
- **UV-VIS mikrospektrofotometria (MSP)**
- **immerziós refraktometria (GRIM3)**
- **pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)**
- **elemanalitikai módszerek (SEM-EDS/ μ XRF)**
- **infravörös spektroszkópia (FTIR)**
- **mikroszkópi Raman spektroszkópia**

ANYAGMARADVÁNYOK

Ha két tárgy érintkezik egymással minden esetben történik anyagcsere közöttük.

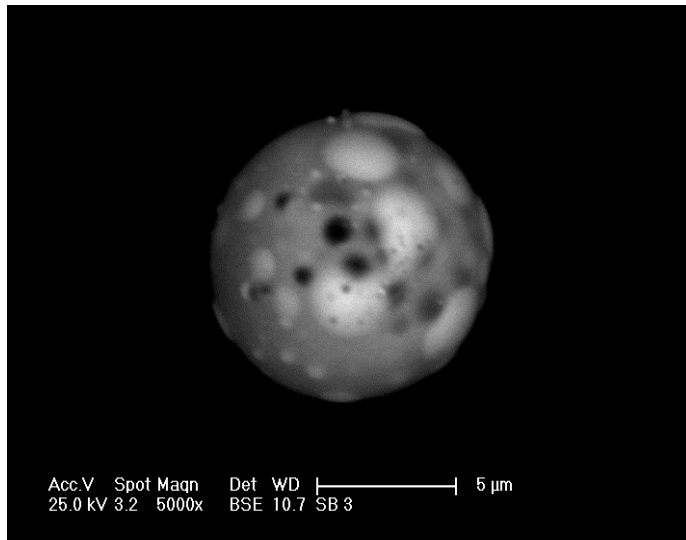
*„Az elváltozás mértéke lehet, hogy túlságosan csekély,
A kimutatási módszerek nem biztos, hogy eléggé érzékenyek,
A vizsgálatig eltelt idő lehet, hogy túl hosszú,
De az bizonyos, hogy **az anyagátadás lejátszódott.**”*

(E. Locard, 1928)

***„Every contact leaves
a trace.”***

ANYAGMARADVÁNYOK

- 1. Mesterséges környezetünk tárgyainak részletei, azokról letört, leszakadt, átkenődött, levált, rászóródott, stb. maradványai.**
- 2. Természetben előforduló anyagok maradványai (humán biológiai anyagok kivételével) – spórák, pollenek, fatest darabok, szőrszálak, talajmaradványok, növénytöredékek, stb.**



MIKROANYAGMARADVÁNYOK

A méret a jellegzetességük – 0,1 mm-nél kisebbek

- **nehezen (vagy nem) lehet észrevenni**
- **nem zavarja a mindennapi használatot**
- **hosszú idővel az esemény után is megtalálhatók**

ANYAGMARADVÁNYOK VIZSGÁLATA

- a, vizsgálat legyen **roncsolásmentes**, a minták legalább egy része őrződjön meg
- b, többségében **összehasonlító vizsgálat** (azonosító vizsgálat kevés)
- c, szükség van **referencia, ún. összehasonlító mintára, ami egy ismert tárgyból származó minta** (bűncselekmény, baleset helyszínéről, lefoglalt tárgyakra stb.)
- d, **MI, HOGYAN és HOL TÖRTÉNT? ⇔ DNS és ujjnyom: KI TETTE?**

Tipikus kérdések, melyek a fizikai-kémiai szakértő válaszára várnak:

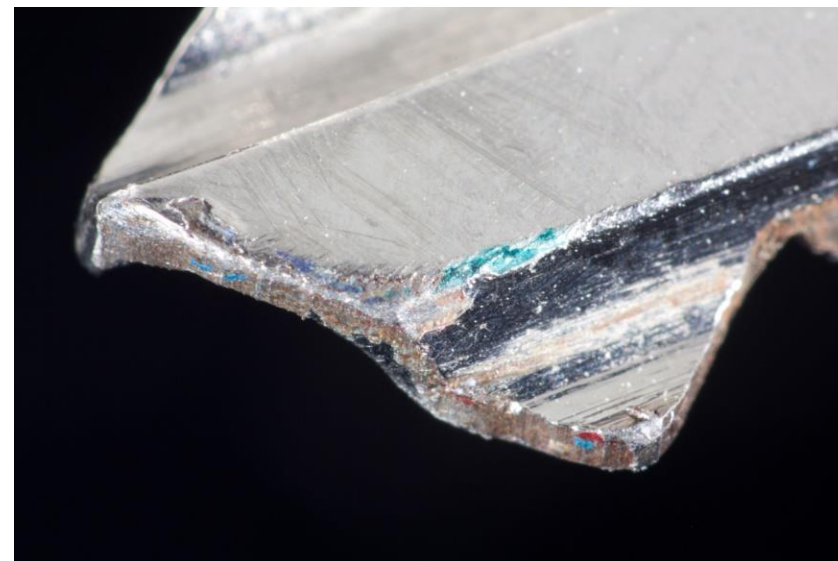
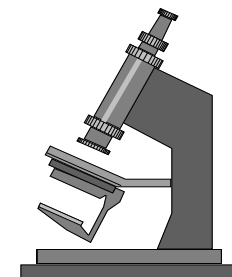
A vizsgált tárgyon van-e olyan anyagmaradvány, ami alapján igazolható vagy valószínűsíthető, hogy:

- a kérdéses gépjármű ütötte el a sértettet? – festék- és műanyagmaradványok
- a kérdéses személyek ruházata érintkezett egymással? – elemi szálak
- a gyanúsított járt a bűncselekmény helyszínén? – talaj- és növénymaradványok
- a gyanúsított tűzfegyvert használt a bűncselekmény elkövetésekor? – GSR
- a gépjármű ablakát a gyanúsított törte be? – üvegmaradványok

NYOMKUTATÁS

Idegen anyagmaradványok felkutatása és biztosítása

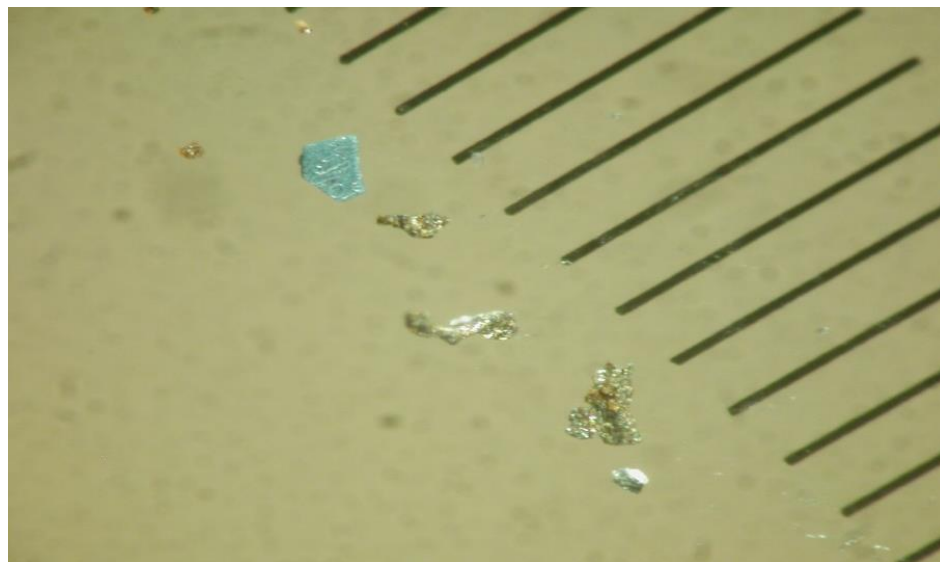
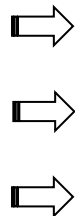
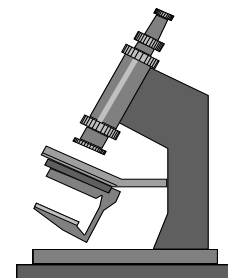
- helyszínen bűnügyi technikusok feladata / **sok esetben labor kell hozzá**
- **mechanikus eltávolítás**, többnyire mikroszkóp alatt (csipesz, szike)
- GSR (lőmaradványok) és elemi szálak esetében **letapogatással**



NYOMKUTATÁS – RÁZALÉKOLÁS

többnyire ruházati tárgyak esetében

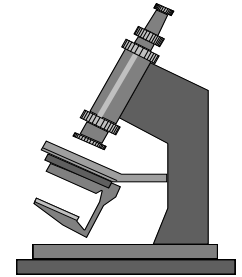
- **többfázisú, laza szerkezetű, szemcsés mix:** uralkodóan ásványos anyag, zsebkosz, dohánylevél törmelék, textil- és szőrszálak stb.
- **kézi válogatás,** időigényes, minden releváns anyagmaradvány összegyűjtése



ELŐVIZSGÁLAT

- optikai mikroszkópia = morfológiai vizsgálat
 - **első lépésben az összehasonlító minták áttekintő mikroszkópos vizsgálata:** szín, geometriai adatok, hozzávetőleges szerkezet stb. meghatározása
1. festék: fedőréteg színe, rétegződés
 2. üveg: vastagság, átlátszóság, szín
 3. talaj: szín, kötöttség, szemcsenagyság, karbonáttartalom
 4. építőanyagok: szín, porozitás, szilárdság

A cél annak eldöntése, hogy mit keressünk a kérdéses tárgyakon vagy azok rázalékában.

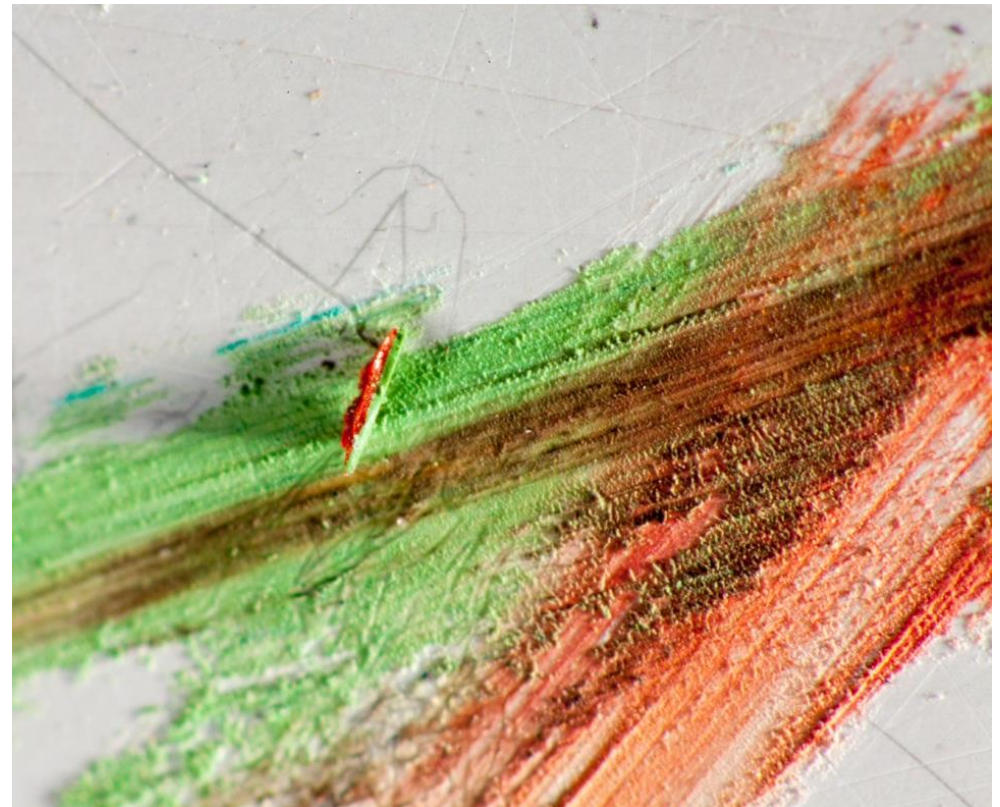
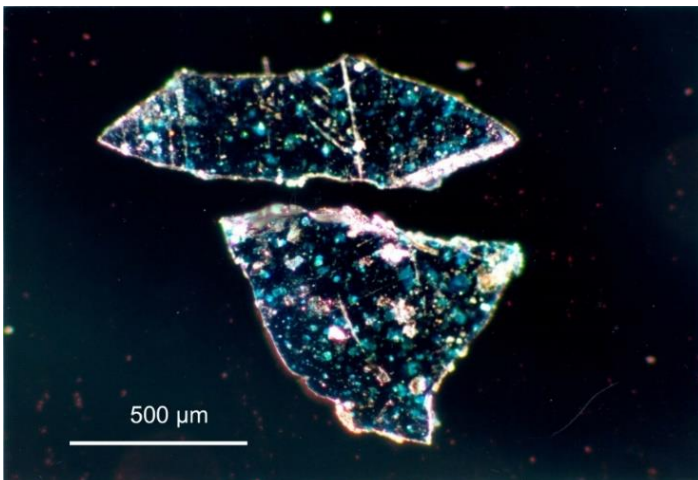


KRIMINALISZTIKAI FESTÉKVIZSGÁLAT

FESTÉK, MINT BŰNJEL

- közlekedési balesetek esetében **festett felületek ütköznek**, dinamikusan érintkeznek
- szerszámok használata során szintén **érintkeznek festett felületek**

**Festékszempcsék leválnak, „idegen”
helyekre kerülnek (ruházatra,
úttestre, másik járműre,
feszítővasra, csavarhúzóra stb.).**



FESTÉK VIZSGÁLHATÓ TULAJDONSÁGAI

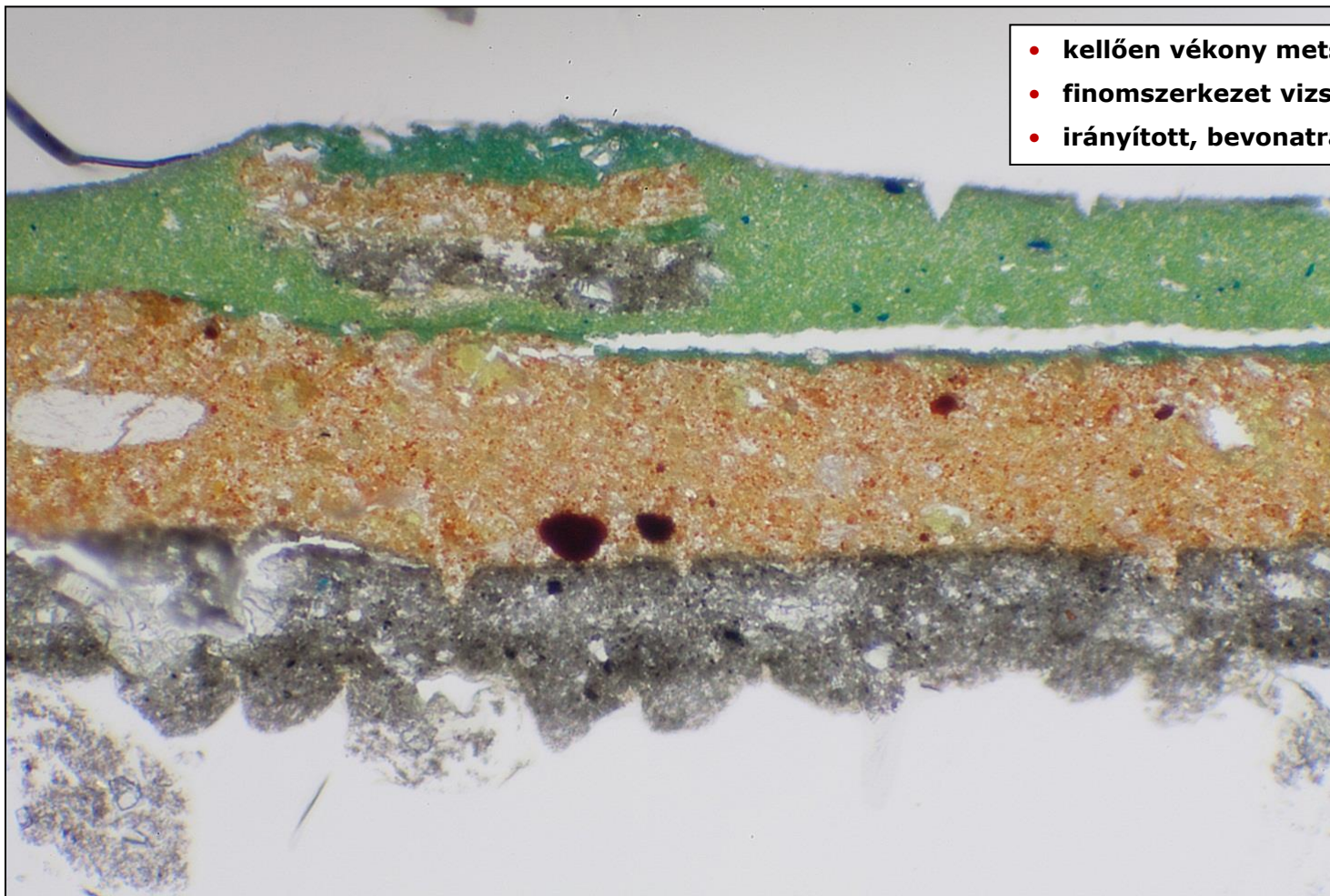
- 1. szín – vizuális összevetés vagy mikrospektrofotométer**
- 2. rétegződés**
- 3. rétegek szövetszerkezete**
- 4. rétegek kémiai összetétel**

Eredeti állapotában nem vagy csak korlátozott mértékben alkalmas vizsgálatra, mert:

- szabálytalan alakú
- egyenetlen törésfelületű
- különféle orientációjú
- opak, azaz többnyire nem átlátszó



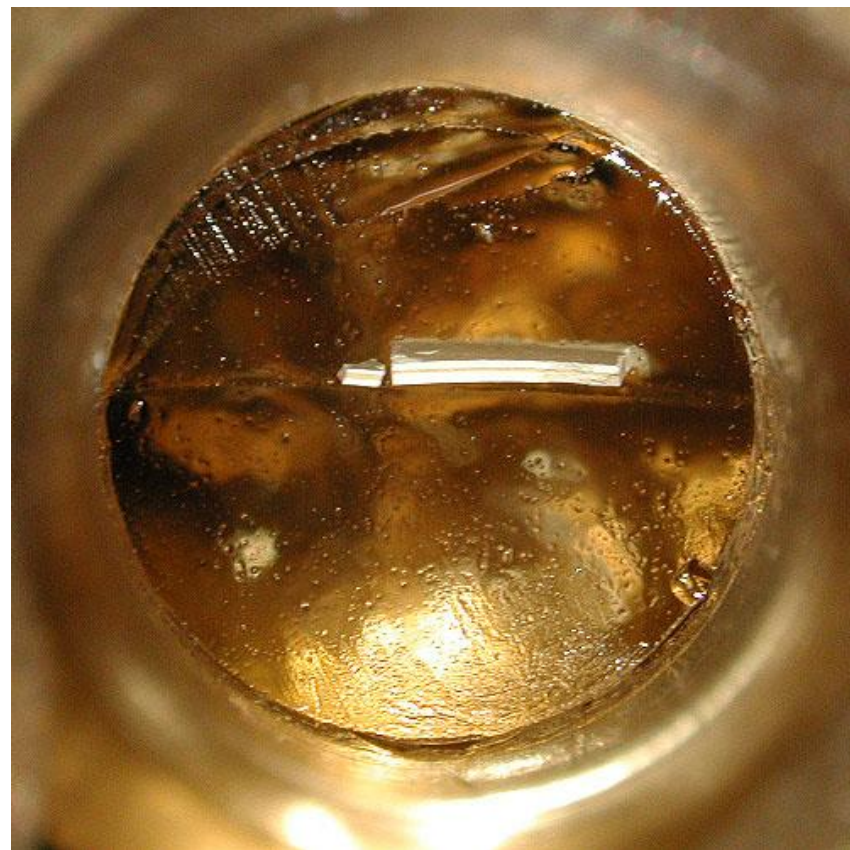
FESTÉK MINTAEELŐKÉSZÍTÉS



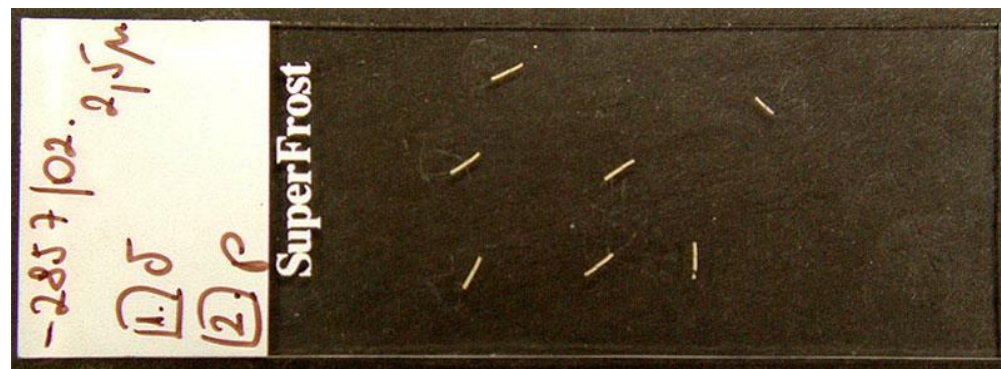
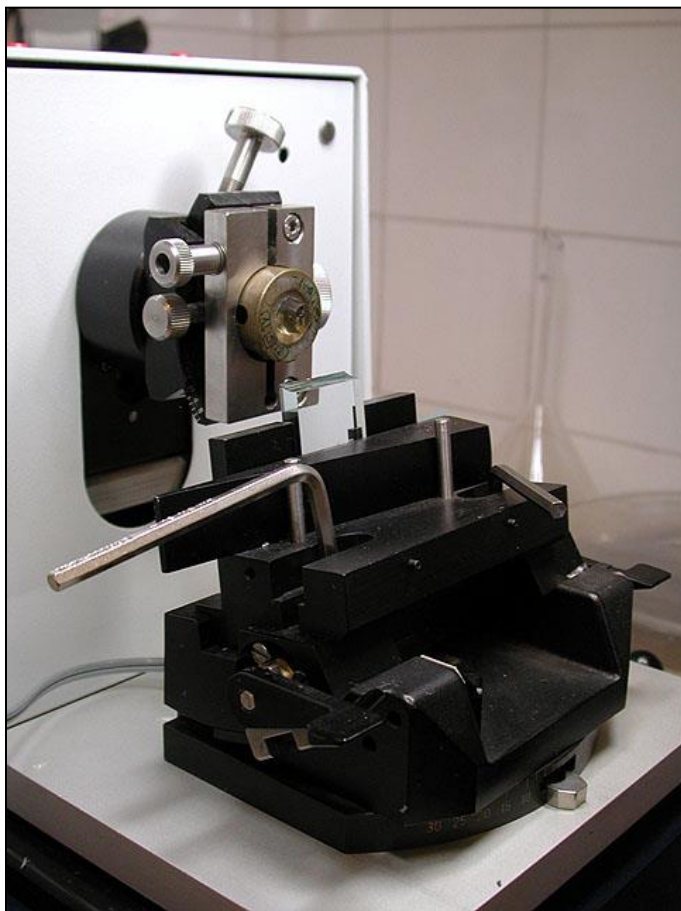
- kellően vékony metszetben átlátszók
- finomszerkezet vizsgálható
- irányított, bevonatra merőleges

*polarizációs mikroszkóp, átesőfény
metszet vastagsága 2,5 μm
bevonat vastagsága 0,6 mm*

FESTÉK MINTAELOKÉSZÍTÉS

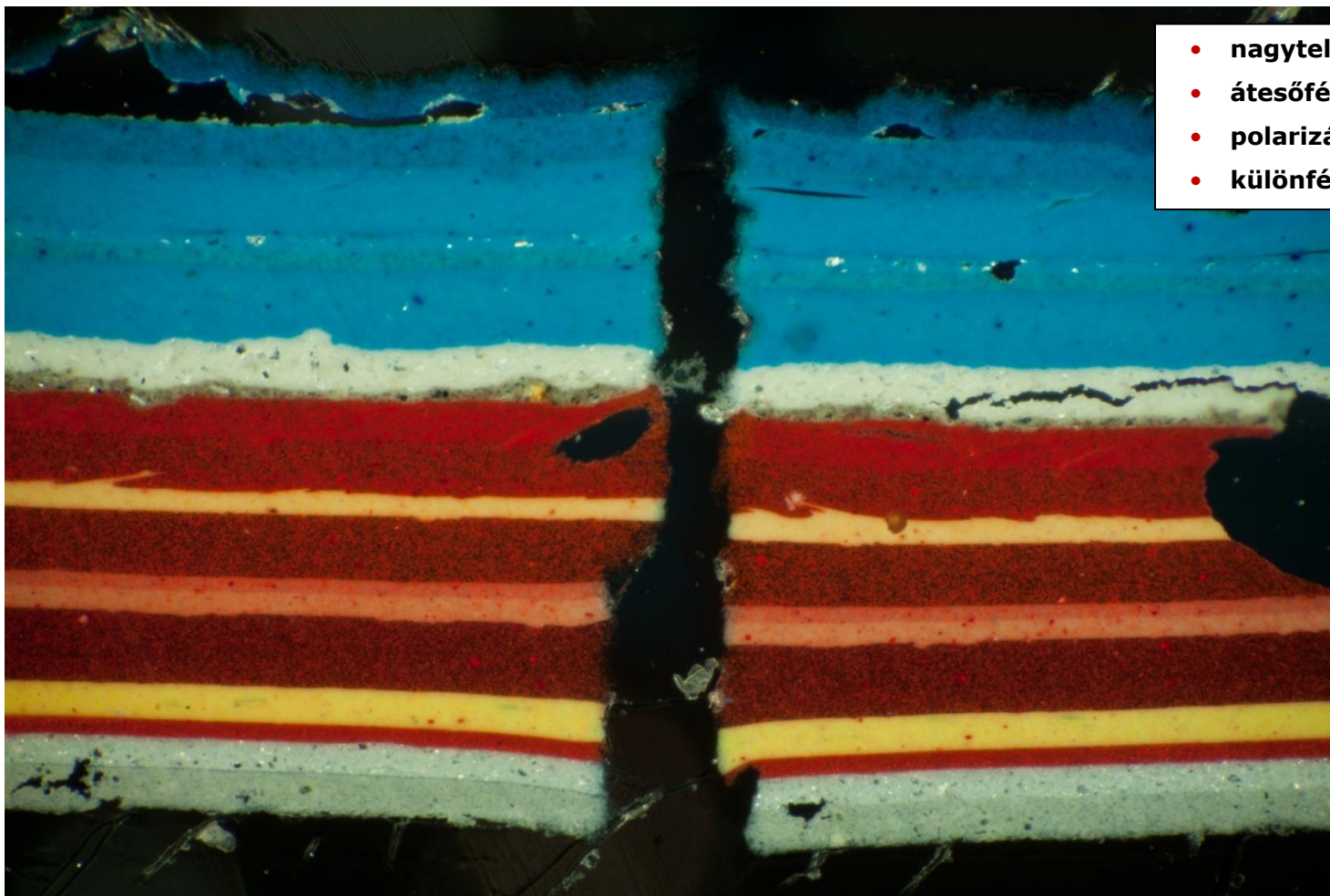


FESTÉK METSZETKÉSZÍTÉS



**Mikrotommal készített
néhány mikron vastagságú metszetek.**

FESTÉK OPTIKAI MIKROSKÓP ALATT



- nagyteljesítményű
- átesőfényes
- polarizációs
- különféle megvilágítással

*polarizációs mikroszkóp, átesőfény, $\times N$
metszet vastagsága $2,5 \mu\text{m}$
bevonat vastagsága $1,2 \text{ mm}$*

FESTÉKEK ALKOTÓELEMEI

Kötőanyag (gyanták, olajok)

- világos, viszkózus, filmképző folyadék
- felhordás és száradás után száraz, szilárd bevonatot képez
- meghatározza a festék tapadását, fényességét, keménységét stb.

Pigmentek (ásványos és szerves)

- kötőanyagba diszpergált porok
- többféle is lehet egy adott festékben
- szín, színtartósságot, fedőképességet stb.

Töltőanyag (kovaföld, kréta, kaolin)

- kötőanyagba diszpergált porok
- meghatározza az elérhető filmvastagságot, csiszolhatóságot, reológiai tulajdonságokat, stb.

Oldószer, hígító

- illékony folyadék
- biztosítja a megfelelő felhordási viszkozitást
- meghatározza a festékfilm területi viselkedését és száradási idejét

Adalékanyagok

- növelik a száradási időt, UV állóságot
- javítják a tárolhatóságot, tűzállóságot stb.

Analitikai lehetőségek

- **IR (infravörös) spektroszkópia**
- **Raman-spektroszkópia**
- **elemanalitikai módszerek (EDS, XRF)**

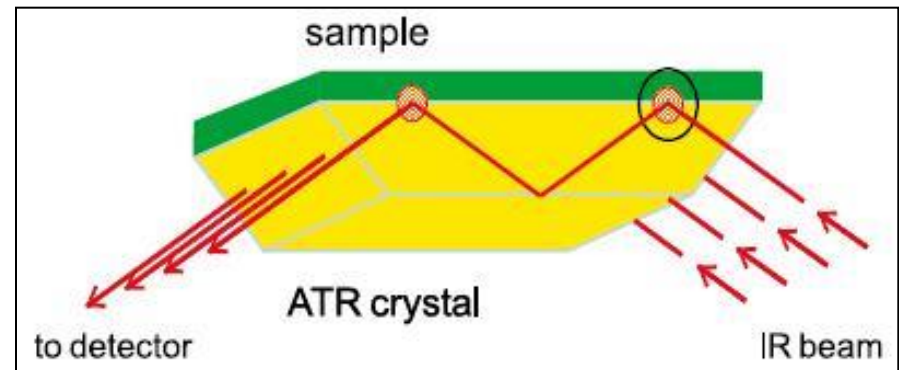
INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA

FTIR spektroszkópia

- rezgési spektroszkópia
- IR fény abszorpcióján/reflexióján alapul
- molekulák rezgéseiknek megfelelő hullámhosszúságú fényt nyelnek el
- IR-aktív: a molekula rezgése során **változzon a dipólusmomentuma**
- Intézetben **IR-mikroszkóp** és **ATR technika** is rendelkezésre áll

ATR technika előnyei

- nincs szükség mintaelőkészítésre
- visszanyerhető a minta
- kevés minta elegendő
- por, film, folyadék vizsgálható



ATR kristály

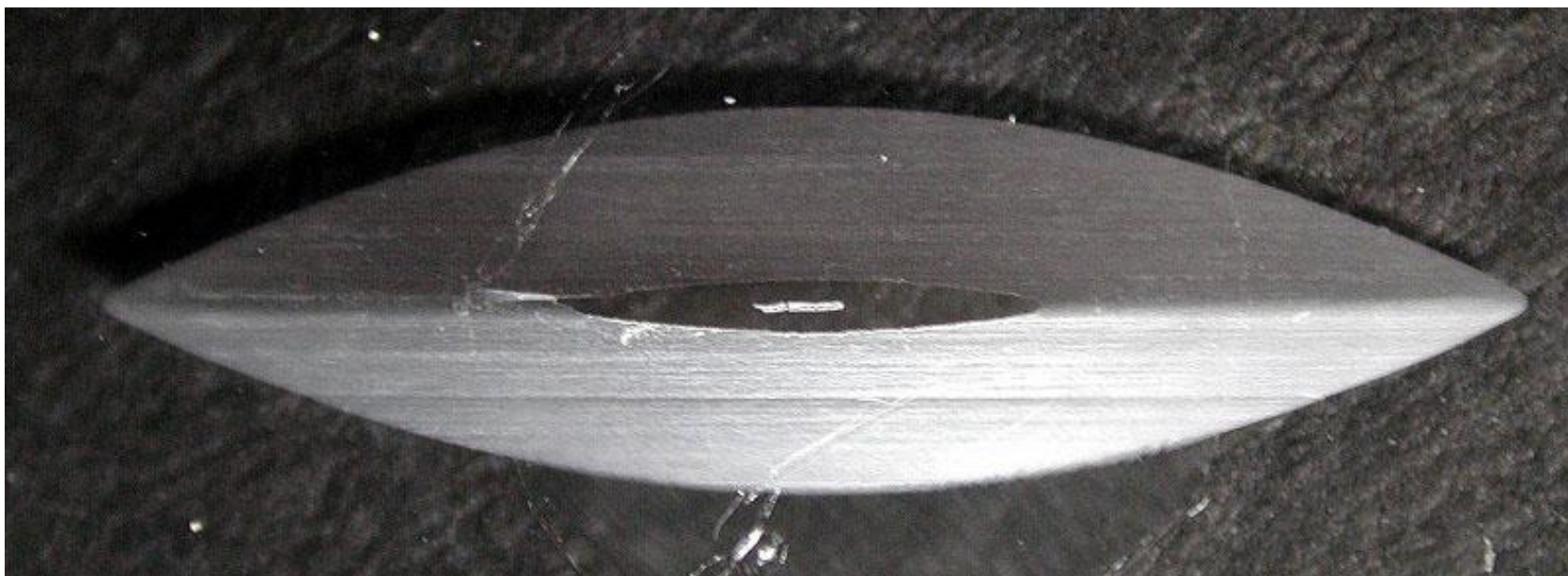
- **polírozott felületű egykristály**
- **ellenálló (mechanikailag, kémiailag)**
- **nagy törésmutatójú: $n=2,25-4$**
- **anyaga: Si, Ge, ZnS, ZnSe, gyémánt**

FESTÉKEK INFRAVÖRÖS VIZSGÁLATA



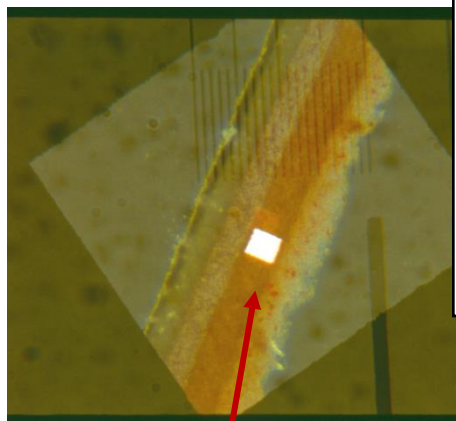
Mintaelőkészítés szükséges a méréshez:

- **hasítékolt tárgylemezen** teljes bevonatrendszer vizsgálható **transzmissziós mikroszkópi módszerrel**
- fém lapra **kenetként**, csak rétegenként kivitelezhető **totálreflexiós módszer**

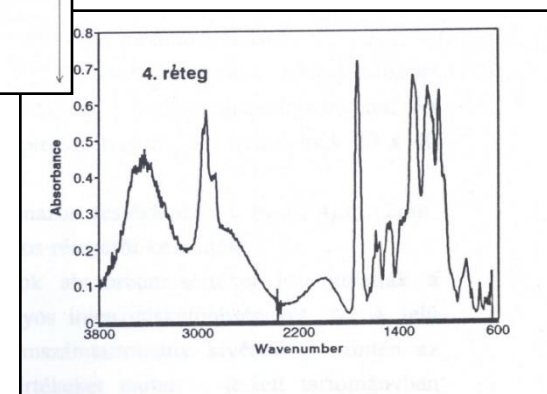
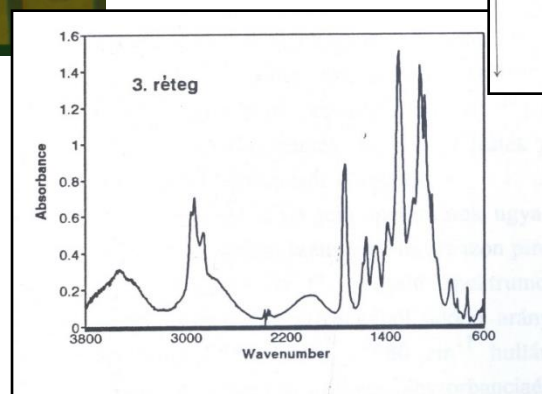
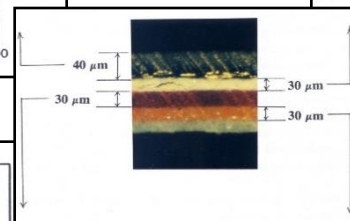
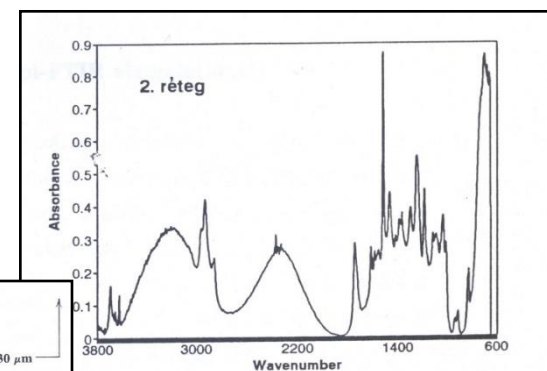
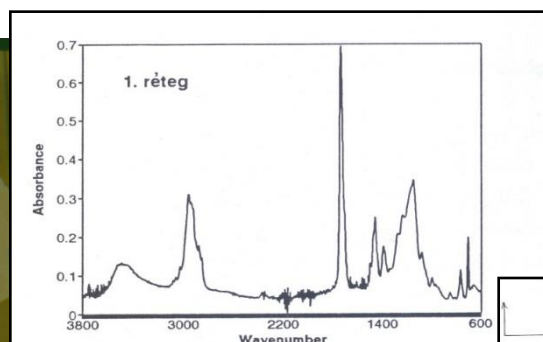


FESTÉKEK INFRAVÖRÖS VIZSGÁLATA

Transzmissziós mikroszkópi módszer

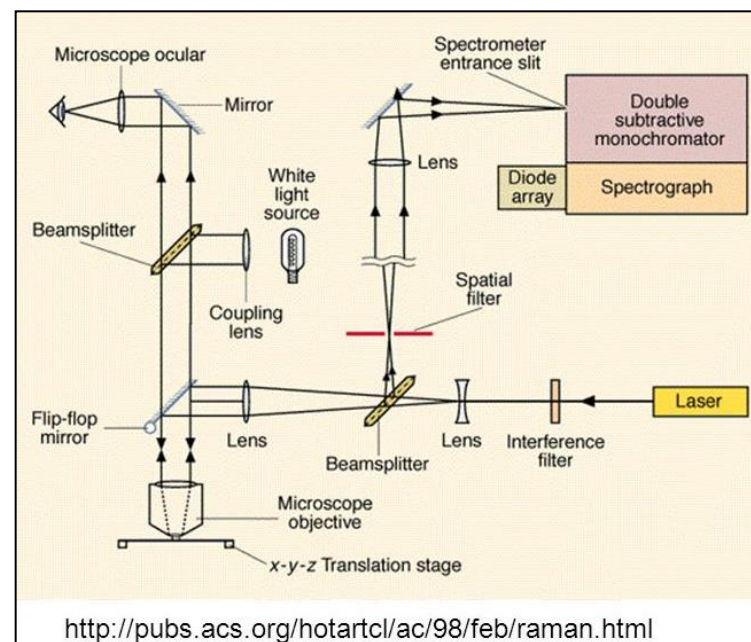


maszk 10 μm lehet



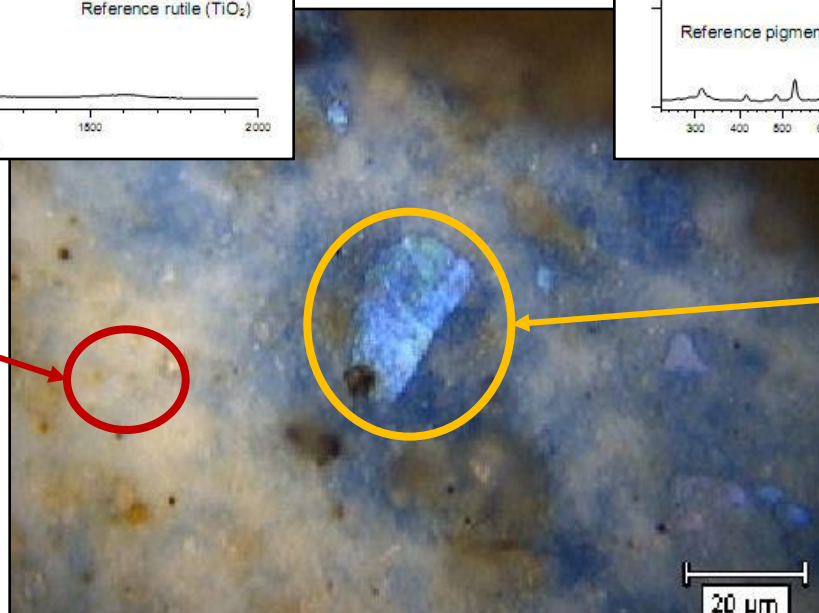
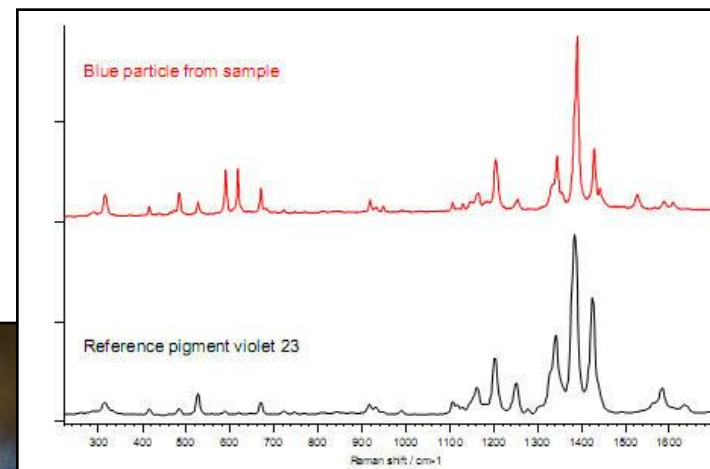
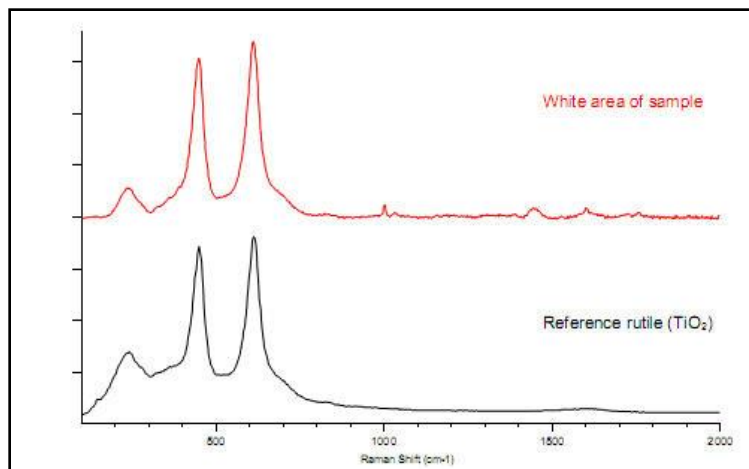
RAMAN SPEKTROSZKÓPIA

- rezgési (és forgási) spektroszkópiai módszer
- fényszóródás elvén alapul
- ν frekvenciájú monokromatikus fényvel besugárzás, szórt fény mérése a beeső fény irányára merőleges irányban, az eredeti ν_0 frekvencia mellett $\nu = \nu_0 \pm \nu_i$ **komponensek** is megjelennek
- Raman-jel **nagyon gyenge jel** (csak kb. minden egymilliomodik foton vált ki Raman-szórást)
- fókuszált lézerefény, **előnyösebb a rövidebb hullámhosszúságú**, mert a csúcsintenzitás a hullámhossz reciprokának 4. hatványával arányos
- komplementer információkat szolgáltat az infravörös spektroszkópiával; Raman-aktív: **polarizálhatósága megváltozik a gerjesztő sugárzás hatására**
- **vegyület (fázis) azonosításra, térképezésre alkalmas**
- probléma: fluoreszcencia jelensége



Raman-mikroszkóp elvi felépítése

FESTÉKEK RAMAN VIZSGÁLATA



TiO₂ (rutil)

- spektrumkönyvtár keresés
- legáltalánosabban használt **fehér pigment**

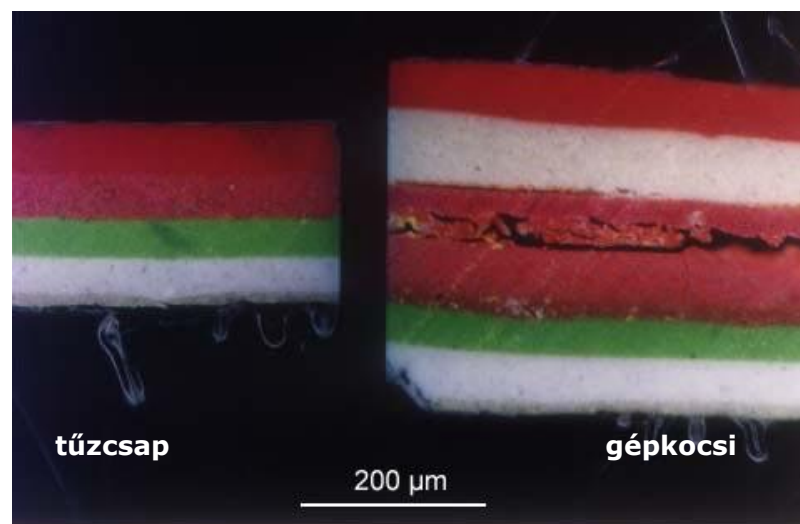
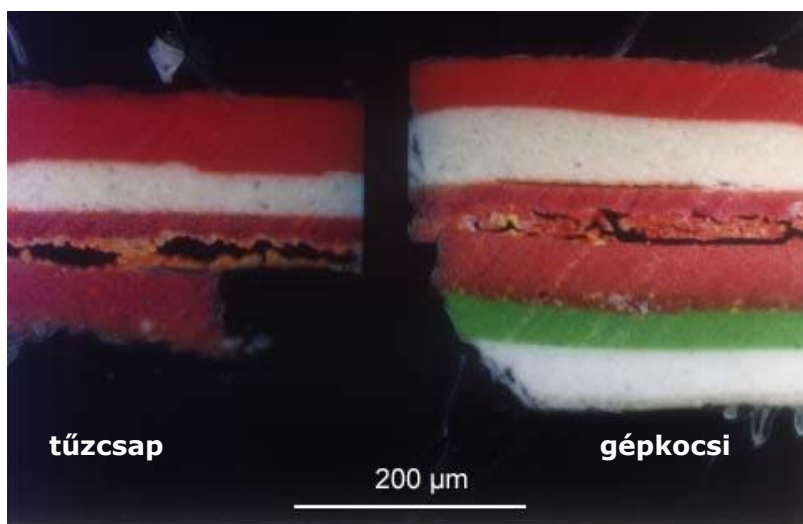
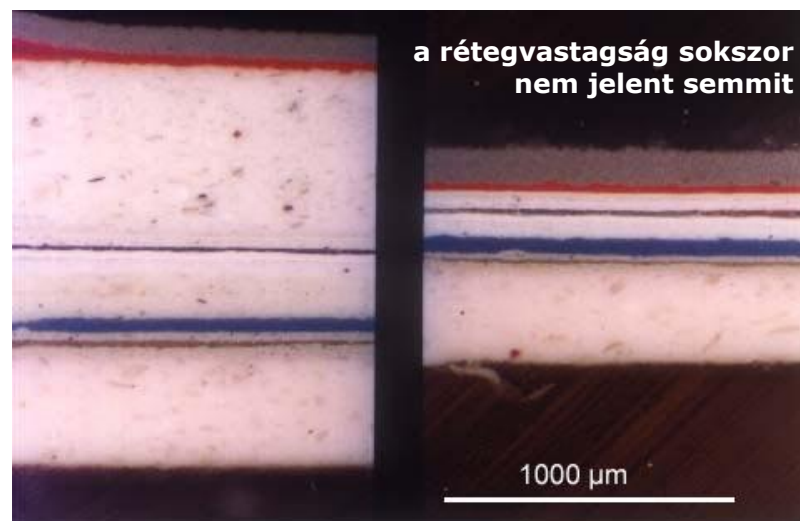
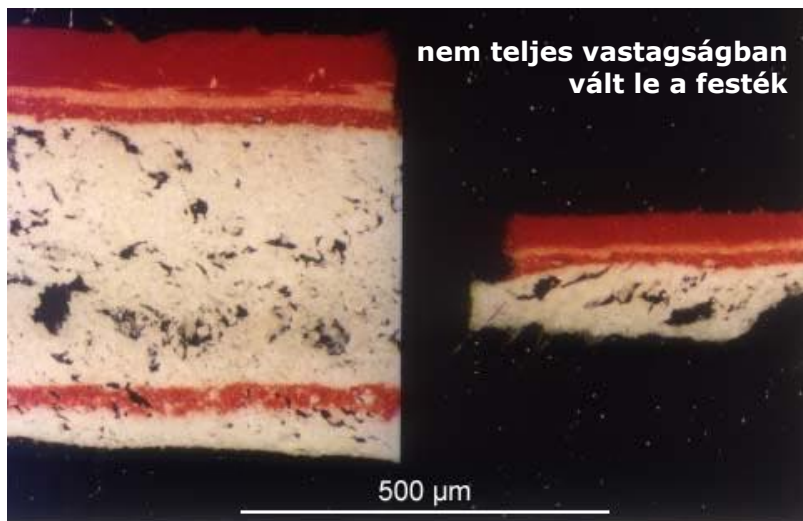
„Viola 23”

- spektrumkönyvtár keresés
- **kék pigment**

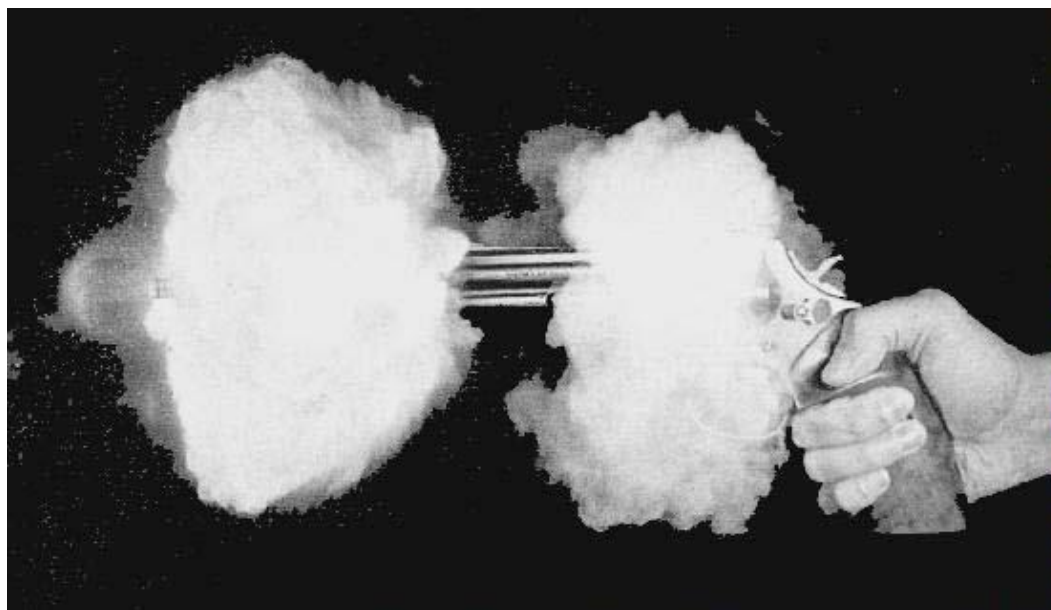
LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

- gyári festékbevonatok általában 1-5 rétegűek
- **alacsony rétegszám: valószínűsítő vélemény**
két gyári festésű SUZUKI, néhány nap eltéréssel a futószalagról?
- azonosítás: USA-ban van adatbázis, Magyarországon nincs
- **magas rétegszám ($n \geq 5$): kategorikus vélemény**, különösen a javított festékek esetében
- egyéb tényezők figyelembevételével a valószínűség foka jelentősen növelhető (pl. kölcsönös átkenődés, más anyagmaradványok)

NÉHA LEGÓZNI IS KELL

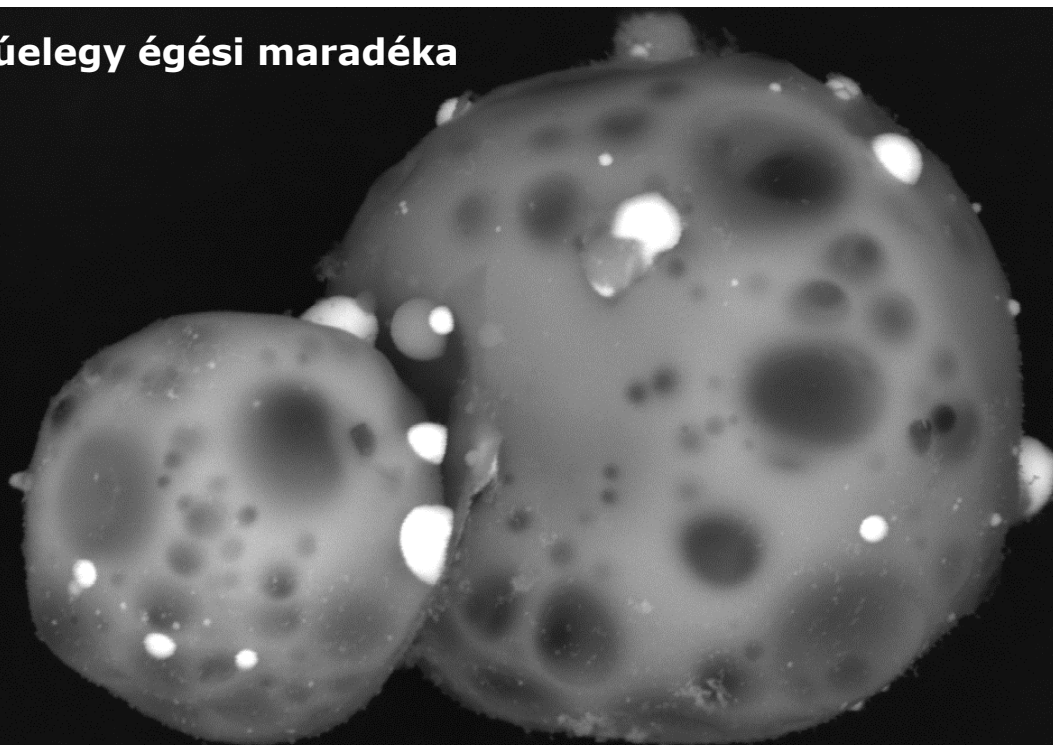


LŐMARADVÁNYOK (GSR) VIZSGÁLATA



VALAMI IGAZÁN NAGYON PICIKE

gyúelegg égési maradéka



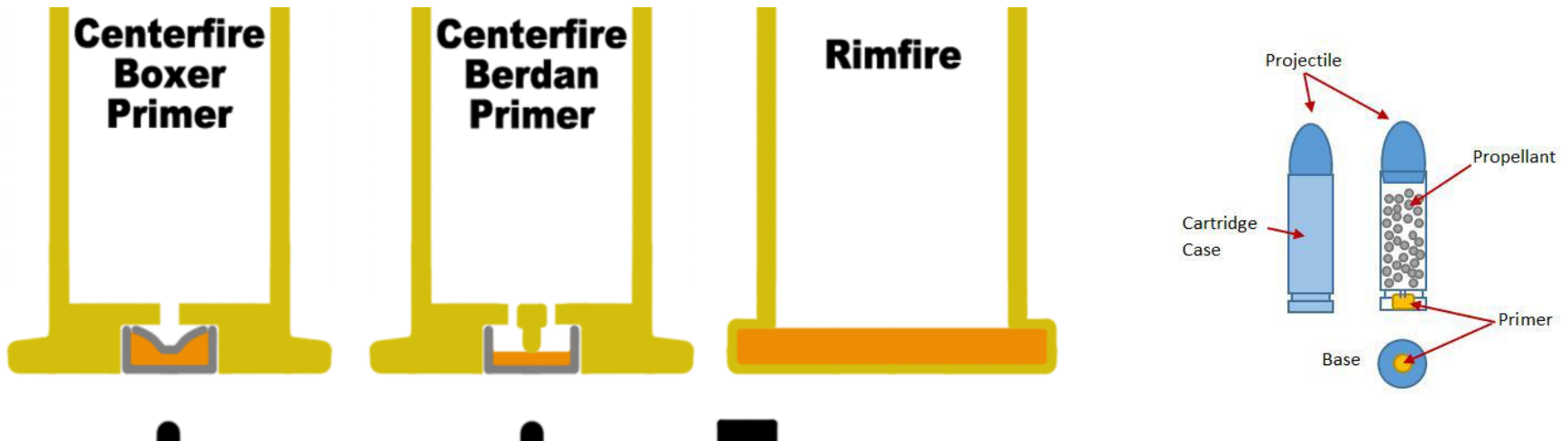
Acc.V Spot Magn Det WD |-----| 10 µm
25.0 kV 4.0 3500x BSE 10.6 Lőmaradvány

GSR – GunShot Residue
lőmaradvány

NEM LŐPOR? – NEM!

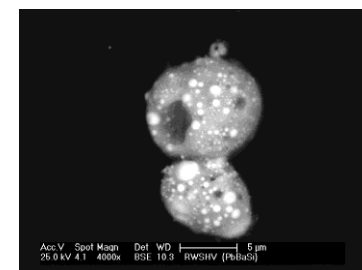
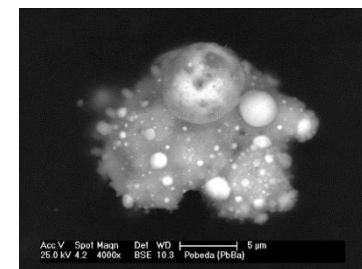
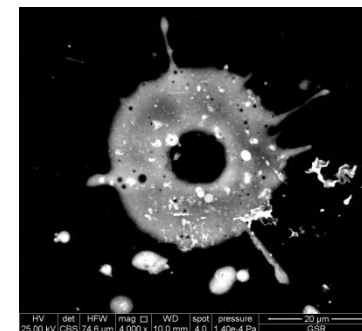
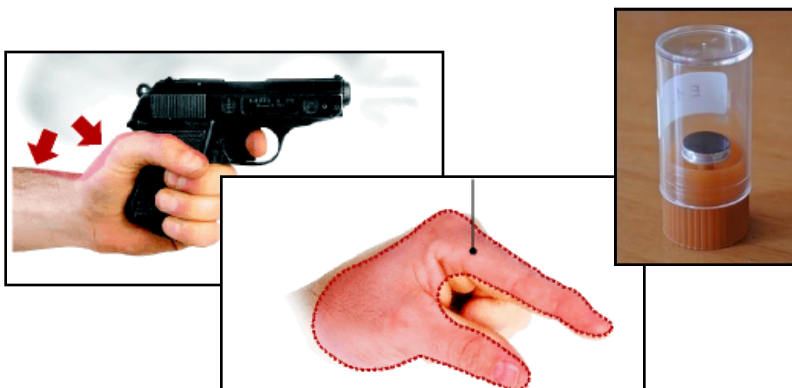
*pásztázó elektronmikroszkóp,
visszaszórt elektronkép (BSE)*

GSR - FEGYVERELSÜTÉS



- **ütésre szúróláng**, beindítja a lőpor égését, gázexpanzió, lövedék távozik a csövön
- gyúelegy égésmaradványai a fegyver alkatrészek közötti **réseken távozik**
- közeli felületekre **lecsapódik**

GSR – FELKUTATÁS MIVEL ÉS HOGYAN?



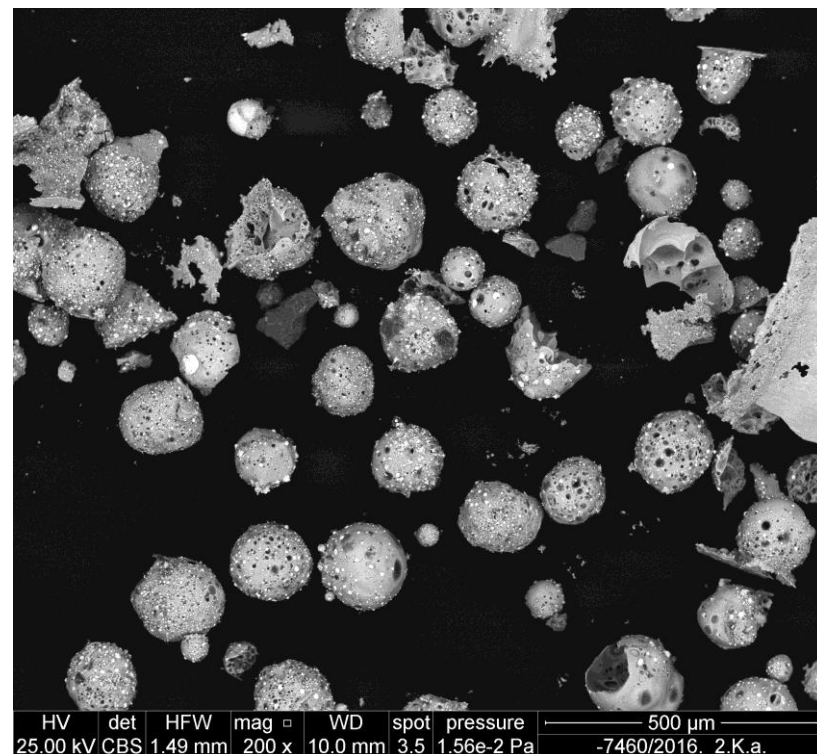
LETAPOGATÁS – SZÉNFOLIÁVAL BORÍTOTT MINTAHORDOZÓVAL

- fegyvert tartó kezét
- sebszélt (lövedék be- és kimeneti nyílását)
- ablaknyílás környékét – épület, gépjármű
- magát a fegyvert is - töltényűrt

GSR – HA MEGTALÁLJUK, MIRE JÓ?

VÁLASZT ADHATUNK AZ ALÁBBI KÉRDÉSEKRE

- Használt tűzfegyvert a gyanúsított?
- Ki adta le a lövést a csoport tagjai közül?
- Öngyilkosság történt vagy megölték az áldozatot?
- A gépjárműből adtak le lövést?
- Milyen távolságból adták le a lövést?
- A sérülés a lövedék bemeneti nyílása vagy kimeneti?
- **Milyen típusú lőszeret használtak a fegyverben?**



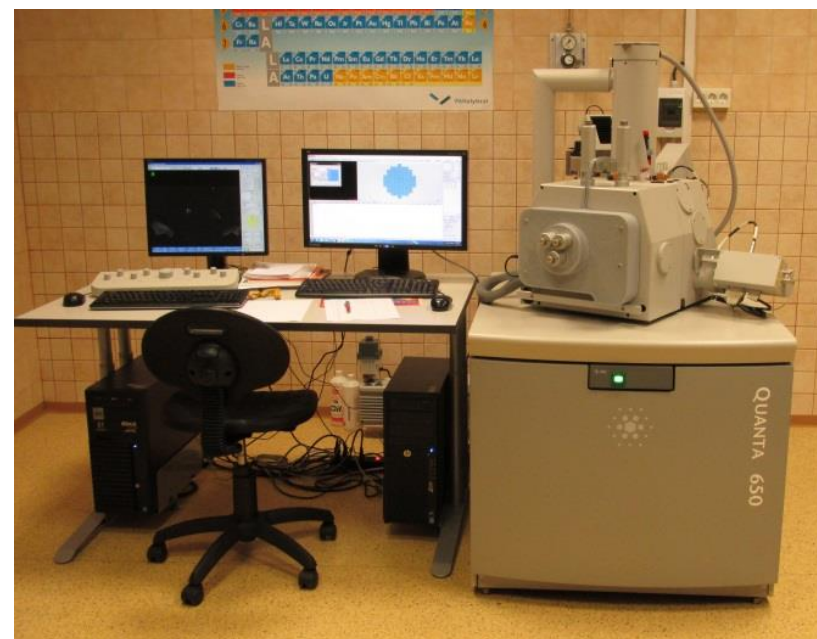
GSR – HOGYAN LEHET MEGTALÁLNI?

- nagyon kicsik – 1-50 μ m, többségük optikai mikroszkóppal nem is látható
- morfológiája alapján egyértelműen nem azonosítható

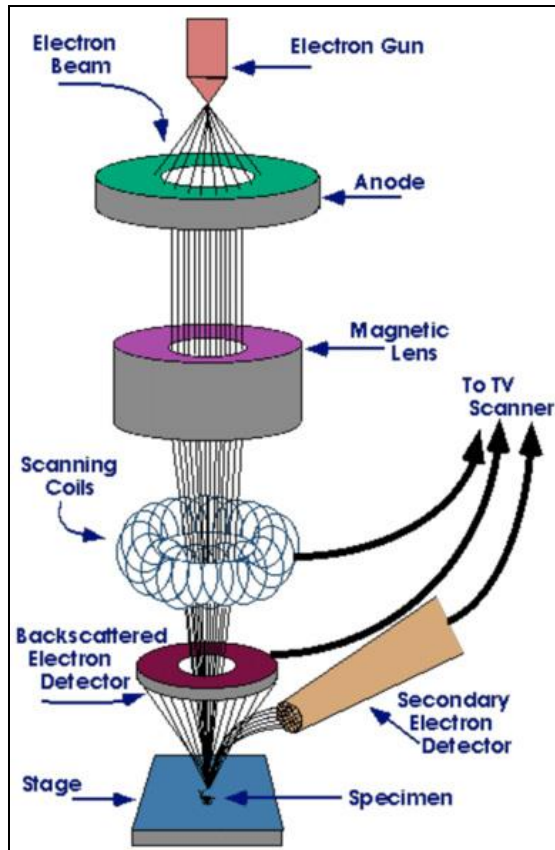
MEGOLDÁS:

PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓP (SEM)

- **kellő felbontás és nagyítás**
- a morfológiai részletek mellett az **elemi összetételről** is kaphatunk információt
- **automatizálható** – futballpályán keresünk egy kavicsot, manuálisan hetek munkája



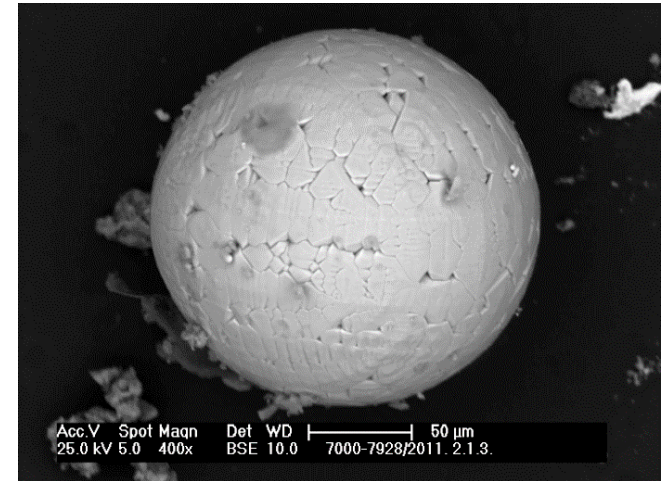
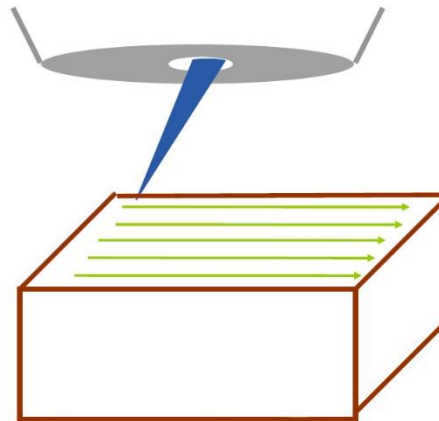
PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPIA



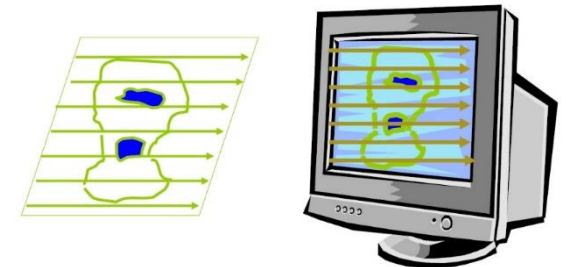
SEM elvi felépítése



Pásztázás



Valós idejű megjelenítés



OPTIKAI VS ELEKTRONMIKROSKÓPIA

mikroszkóp: *mikron* = kicsi - *szkopein* = nézni

Fénymikroszkópia

- látható fénysugár segítségével
- optikai lencse használatával
- érzékelés: szem, kamera
- **nagyítás max. ~1000×**
- korlátai:
 - a) maximális **felbontóképesség**
0,2 mikrométer = **200 nm**
 - b) fókuszsíkból kieső pontok csökkentik a kép tisztaságát
KICSI a mélységélesség

Pásztázó elektronmikroszkópia

- elektron sugár segítségével
- elektromágneses lencse használatával
- érzékelés: speciális detektorokkal (SE, BSE, EDX)
- **nagyítás max. ~100.000×**
- korlátai:
 - a) nem színes a kép
 - b) nem vezető és/vagy víztartalmú minták speciális körülmények között vizsgálhatók

előnyei:

- a) **maximális felbontóképesség 1 nm**
- b) **NAGY a mélységélesség**
- c) **meg lehet határozni a vizsgált tárgy elemi összetételét is**

GSR – ELEKTRONMIKROSKÓPIA

A gyúelegek jellemzően keverékek és speciális az elemösszetételük.

1. Hagyományos gyúelegy:

ólom (Pb), bárium (Ba), antimon (Sb)

2. Katonai gyúelegy (már nem gyártják):

antimon (Sb), kén (S) kálium (K), klór (Cl), higany (Hg)

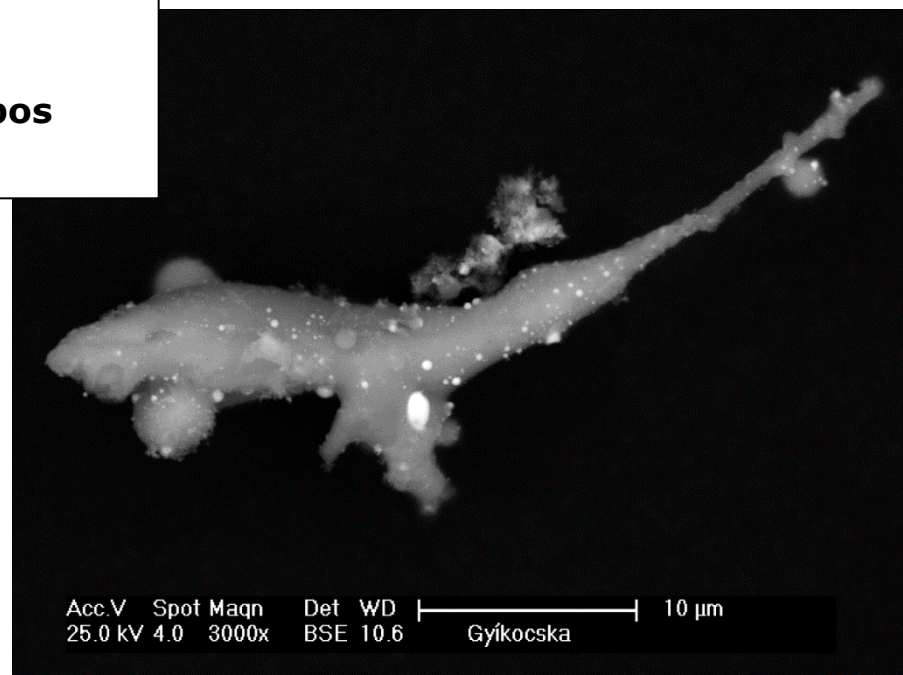
3. Környezetkímélő (skandináv fejlesztésű) gyúelegy:

cink (Zn), titán (Ti)

4. Szerves gyúelegek elektronmikroszkópos módszerrel nem vizsgálhatók (LC/MS).

Pozitív indikáció:

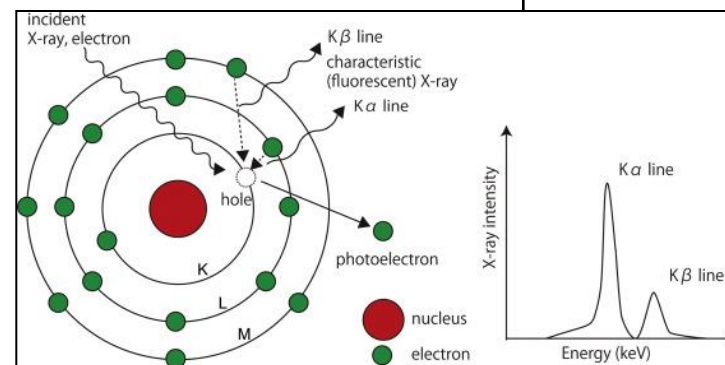
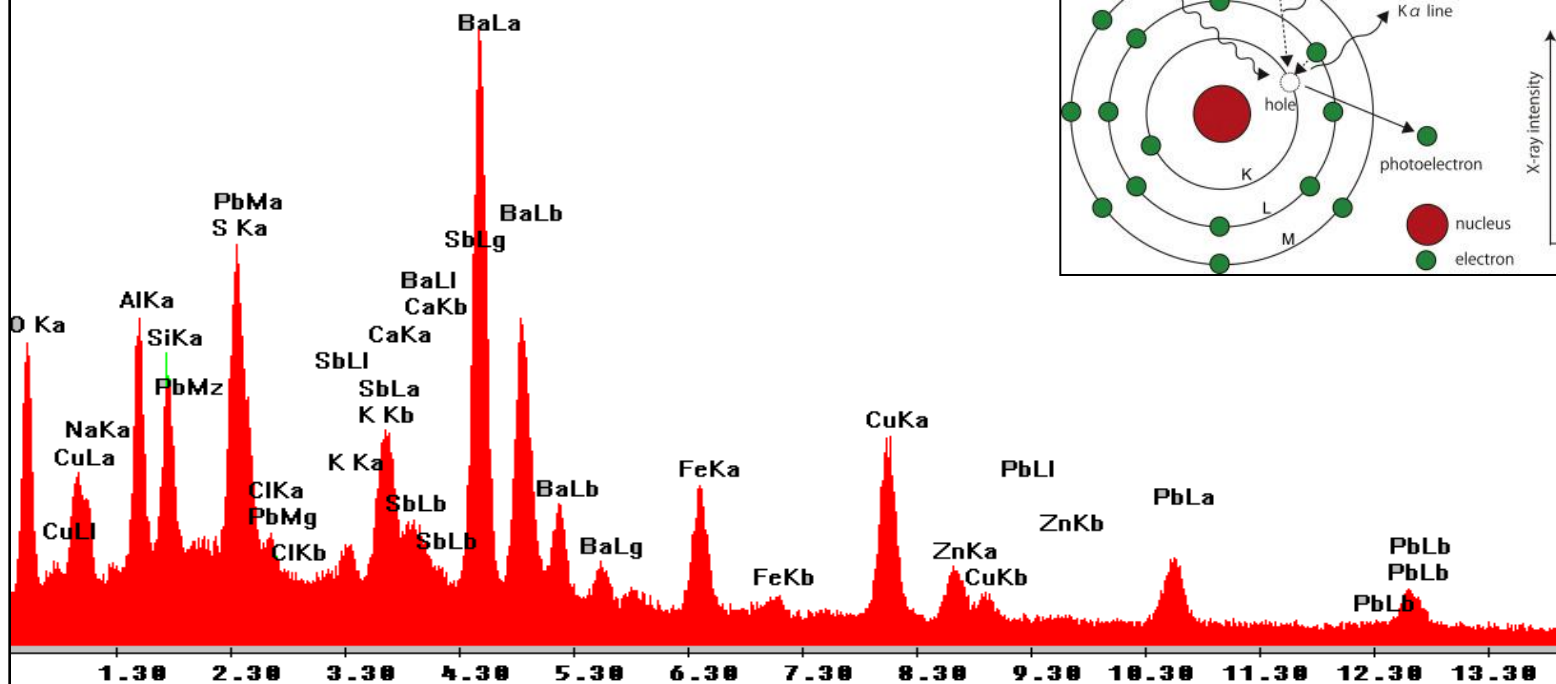
A morfológián túlmenően, az elemegyüttesek kimutathatók ugyanazon szemcsében.



GSR – RÖNTGENSPEKTRUM

D:\DX4\UGY\2000\0873LOW\1'2C.SPC

Label A: 7000-873/2000 1.2. Czimer jobb kéz 3 komponens



*energiadiszperzív detektorral
felvett röntgen spektrum*

GSR – RÖNTGENANALÍZIS

A gyúelegyek jellemzően nagy rendszámú elemekben gazdagok.

1. Az elektronmikroszkóp visszaszórt elektronképe (BSE) információt ad az elemeloszlásról

- a képpontok fényessége az elemek rendszámával arányos: lómaradvány fényes szemcse

2. Visszaszórt elektronkép (BSE) standardekkel kalibrálható

- az automatizált rendszer csak fényes, nagy rendszámú elemekből álló szemcséket keres és mér

3. Automatizált tárgyasztal mozgatás és mérés

- megfelelő fényességű szemcsék szondázása=rövid idejű röntgen spektrum felvétel
- szemcse koordinátájának és spektrumának tárolása
- egyetlen mintahordozó mérése 1,5-2 óra is lehet

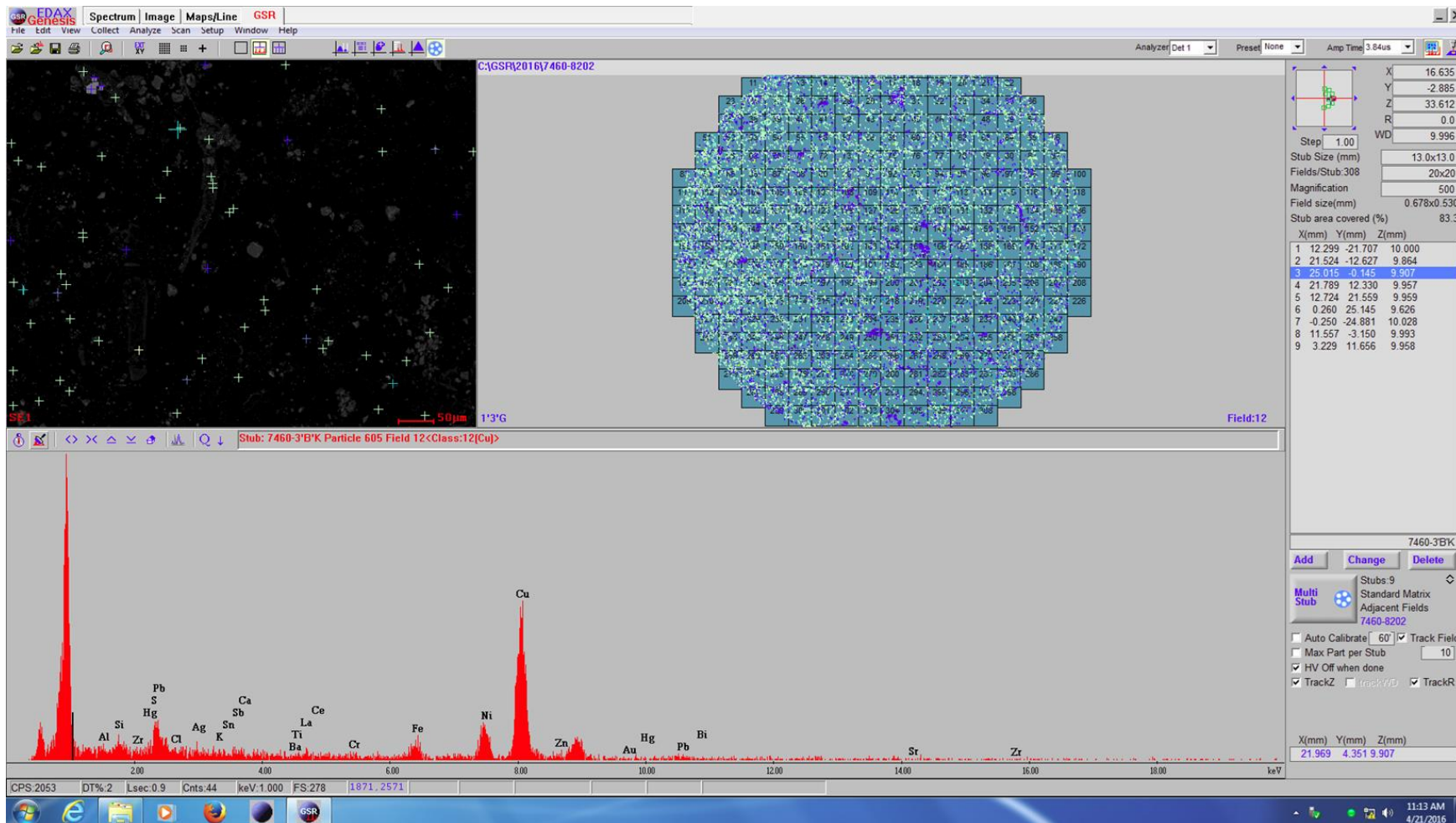
4. Mérés eredménye

- megfelelő fényességű szemcsék listája koordinátákkal és hozzávetőleges elemi összetétellel

5. Szakértő verifikálása

- azon szemcsék hosszabb idejű, nagy pontosságú mérése, melyek potenciálisan GSR szemcsék lehetnek

GSR – RÖNTGENANALÍZIS



WOLFRAM SZÁLAS IZZÓLÁMPÁK VIZSGÁLATA

IZZÓLÁMPÁK – MIT SZERETNÉNK TUDNI?

1. Világított-e az izzó a baleset idején?
2. Milyen üzemmódban világított?
(helyzetjelző, tompított vagy távolsági)

Kérdés kicsit átfoglalmazva:

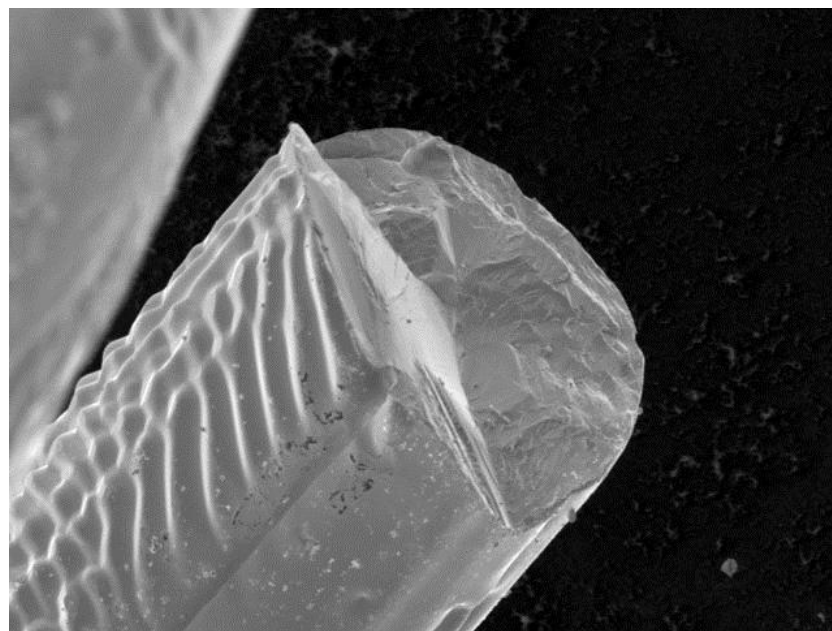
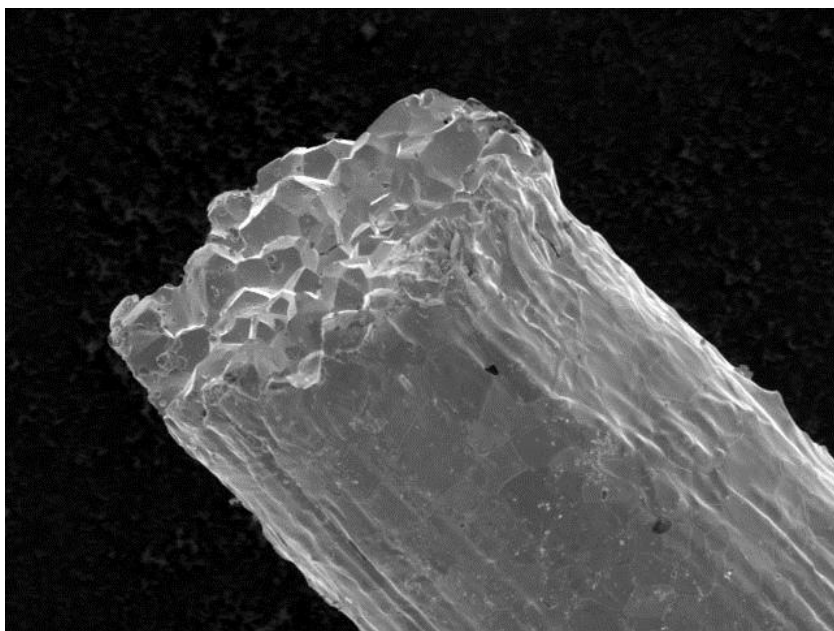
Hideg vagy meleg állapotban volt-e az izzószálak valamelyike az ütközés pillanatában?

**Mi történik az izzószállal ütközéskor?
(pillanatszerű dinamikus erőhatásra)**

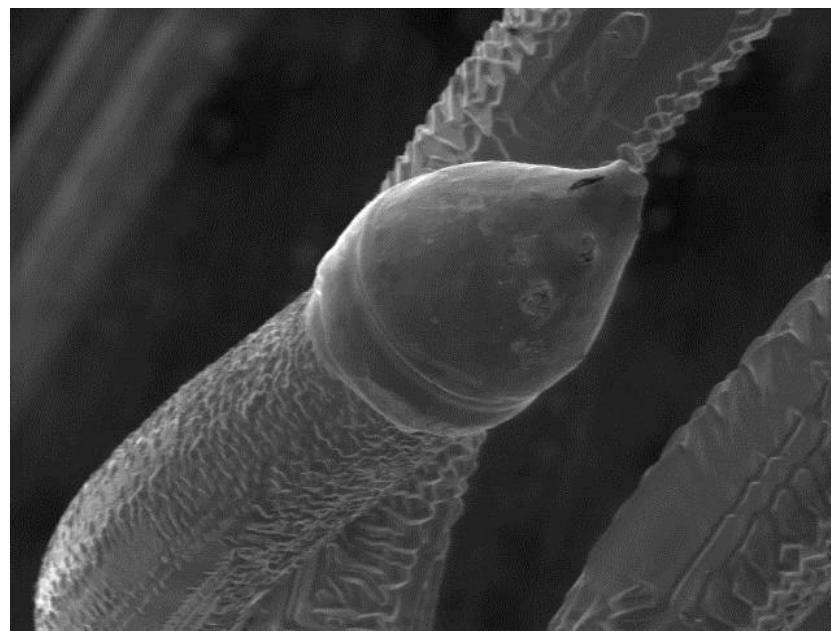
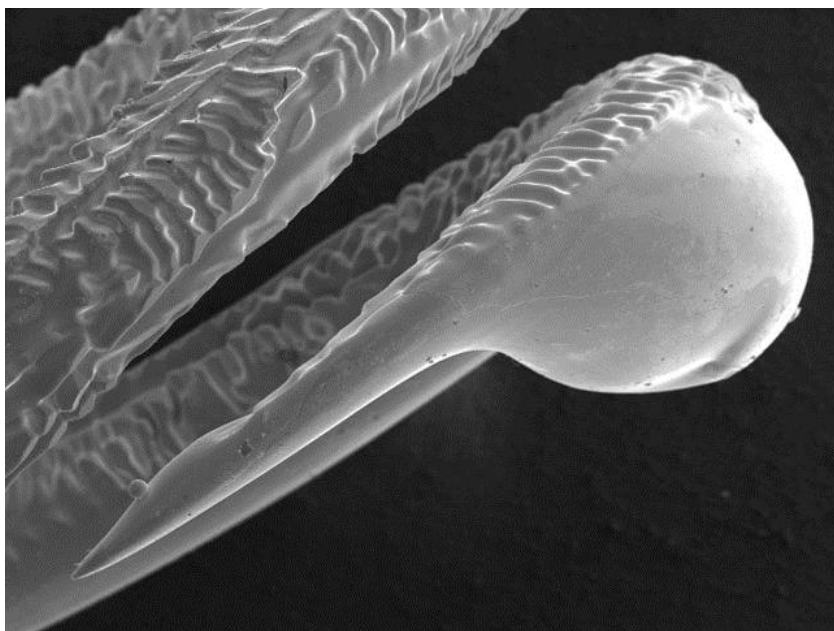
- izzószál deformálódik
- elszakad
- üvegszemcsék potyoghatnak az izzószál felületére



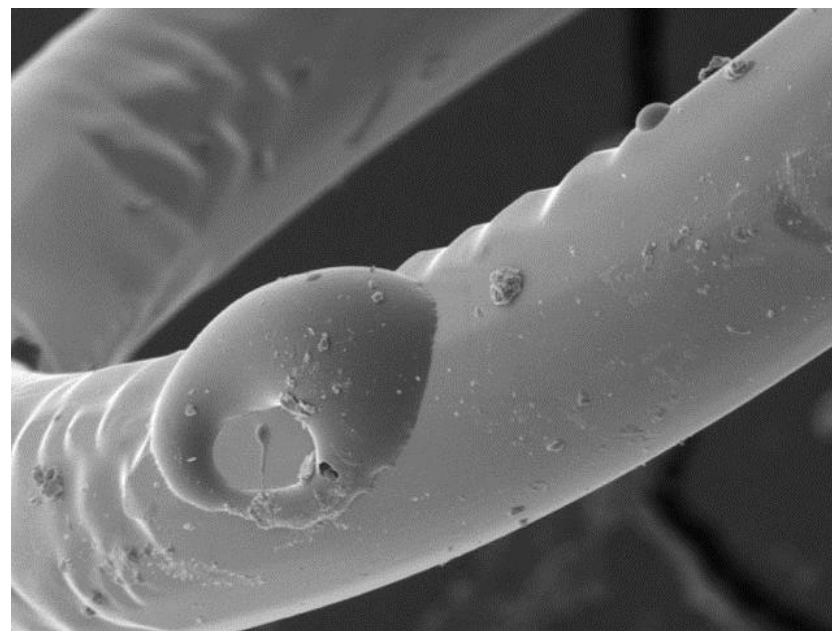
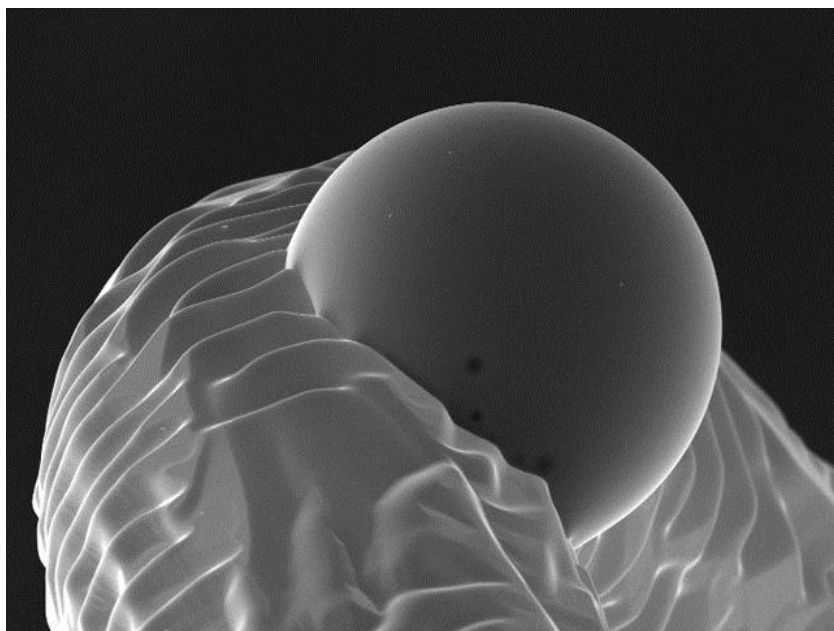
IZZÓLÁMPÁK – TÖRETEK



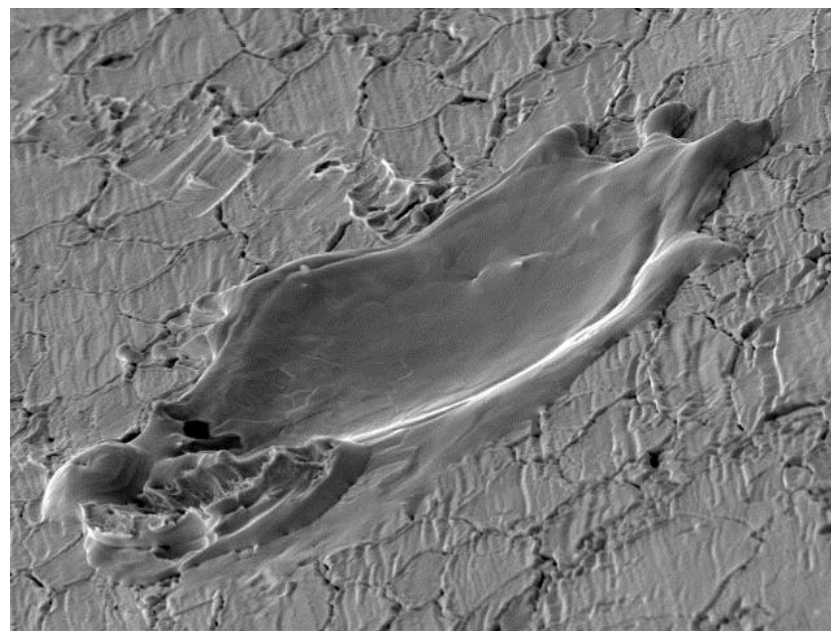
IZZÓLÁMPÁK – MELEG TÖRETEK



IZZÓLÁMPÁK – OLVADT ÜVEGSZEMCSÉK



IZZÓLÁMPÁK – MELEG LENYOMATOK



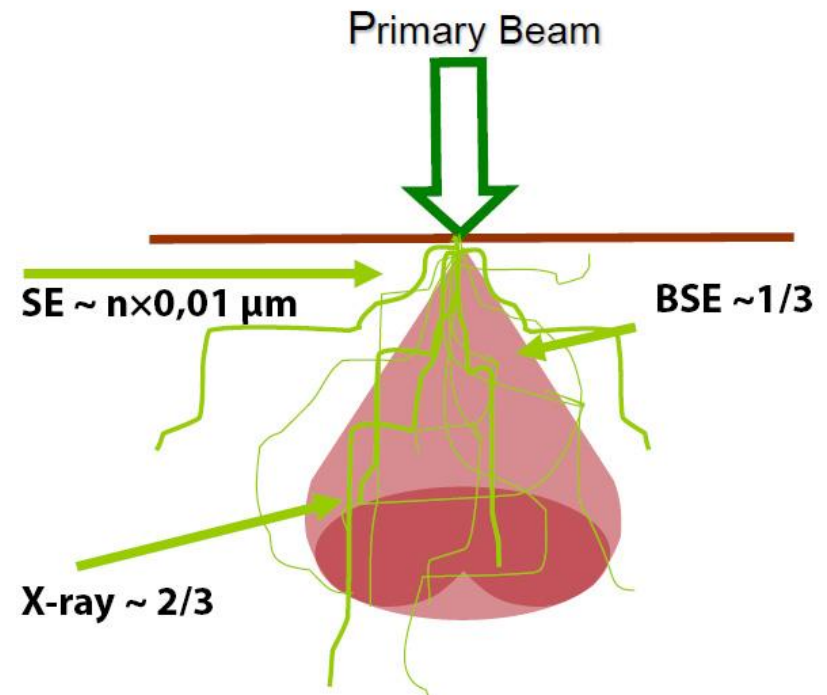
ELEKTRONMIKROSKÓPIA RELOADED

Milyen detektorral készültek az izzószálas képek? Szekunder elektron detektorral (SE)

- legkisebb energiájú elektronok, amelyek a vizsgált felületről érkeznek (<50eV)
- minta atomjainak külső elektronhéjairól a fókuszált elektronnyaláb szakítja le
- legfelső mintarészekből származnak, **legjobb felbontású képek** SE detektorral készíthetők

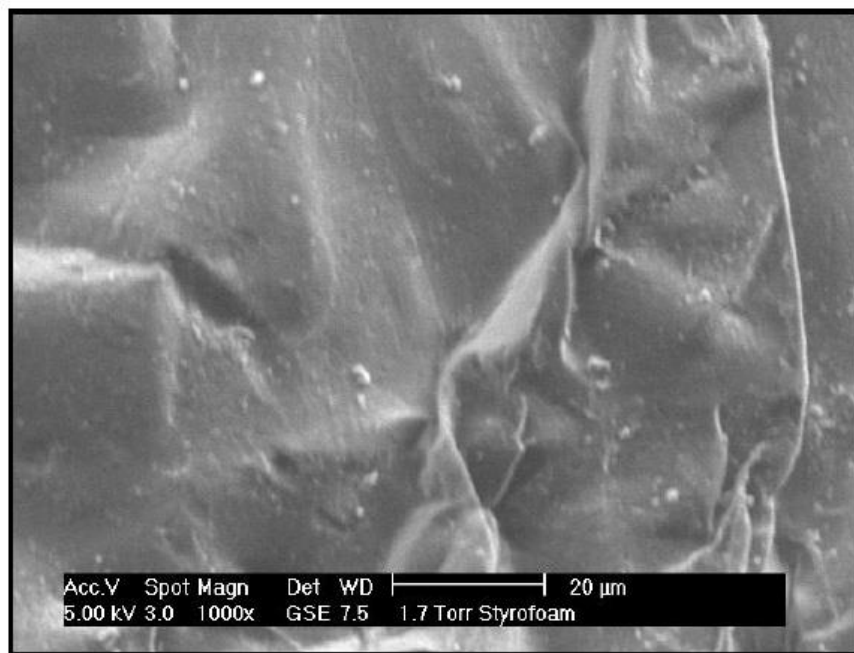
Behatolási mélység függ

- elektronnyaláb **gyorsítófeszültségétől**
- mintát alkotó **elemek rendszámától**: könnyű elemek esetében mélyebbre hatol
- 20 kV acél (Fe) 1 μm – grafit (C) 5 μm

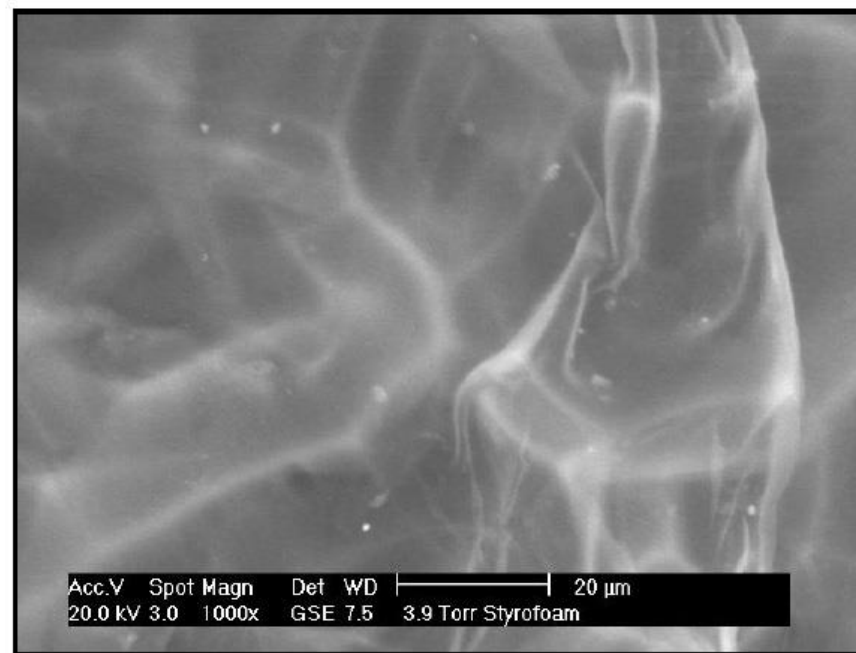


ELEKTRONMIKROSKÓPIA RELOADED

Alacsony rendszám, kis feszültség ☺



Túl nagy a behatolási mélység 20 kV

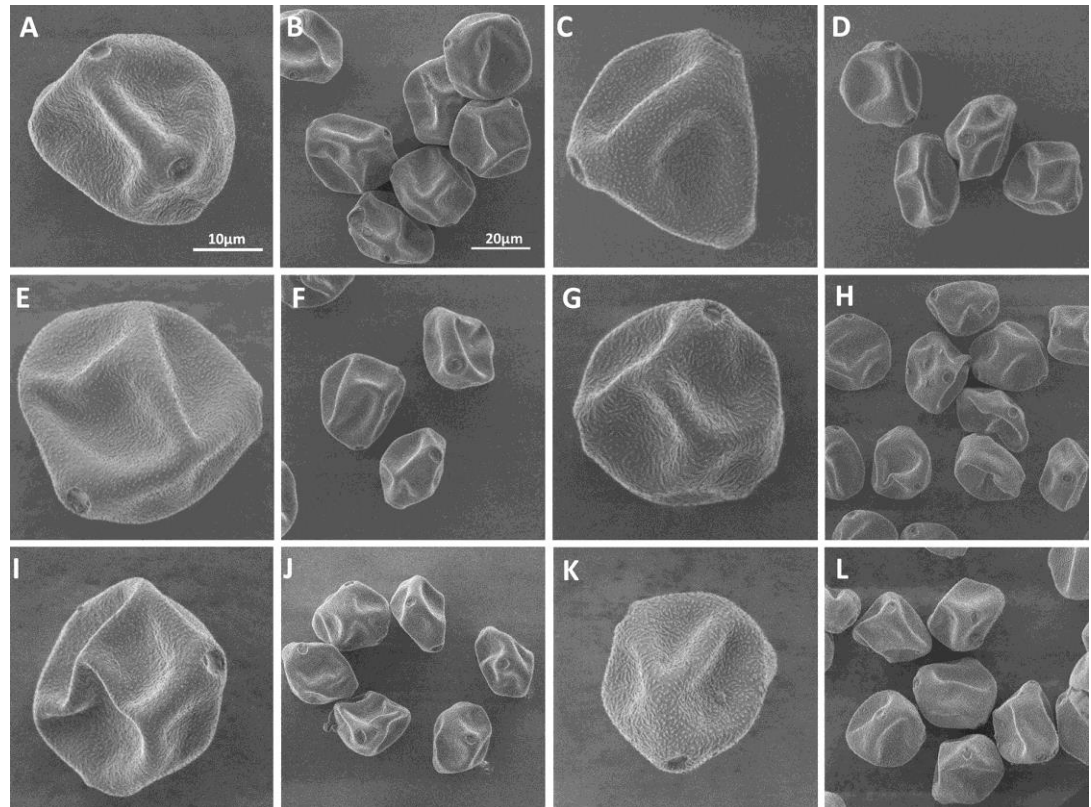


ELEKTRONMIKROSKÓPIA RELOADED

Mi történik azokkal az elektronokkal, amivel bombázzuk a felületet?

- 1. töltik a mintát, vezető anyagok (fémek) esetében no problem**
- 2. rosszul vezető minták: **szén- vagy aranyréteget kell a felületre párologtatni****

- alternatíva:
alacsony vákuum üzemmód
- környezeti üzemmód (ESEM):
vízgőz is lehet a mintakamrában
- **kell is, mert egyébként szétesik az élő anyag**



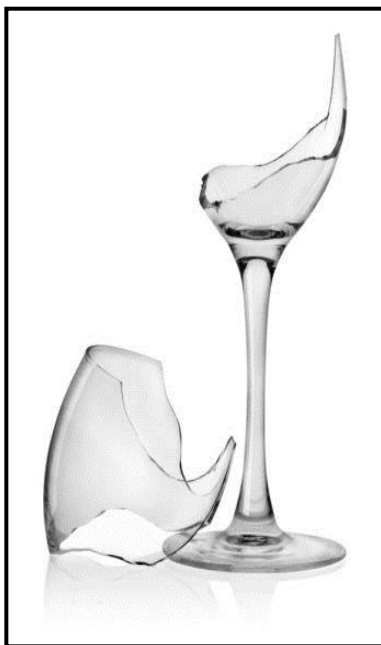
*pollenszemcsék
SEM, SE kép - nagyvákuumban*

KRIMINALISZTIKAI ÜVEGVIZSGÁLAT

MIKOR KÉPZŐDHET ÜVEGTÖRMELÉK?

- nyílászáró üvegek betörésekor
- gépjármű feltöréskor
- közlekedési balesetekenél
 - szélvédő vagy
 - lámpatestek törése esetén
- erőszakos cselekmények során
 - használati tárgyak vagy
 - dísz tárgyak törése esetén

síküveg, szekuritüveg, öblösüveg,
katedrálüveg, ólomkristály, szemüveg,
okostelefon üveg, karóra üveg stb-stb.



AZ ÜVEGTÖRÉS ROBBANÁSSZERŰ



- több méterre elrepülnek a szemcsék
- többnyire mikroméretűek (tizedmilliméteresek vagy annál kisebbek)

Ruházaton hosszú ideig megőrződnek

- textilszálak közé beékelődhetnek
- zsebekben halmozódhatnak fel

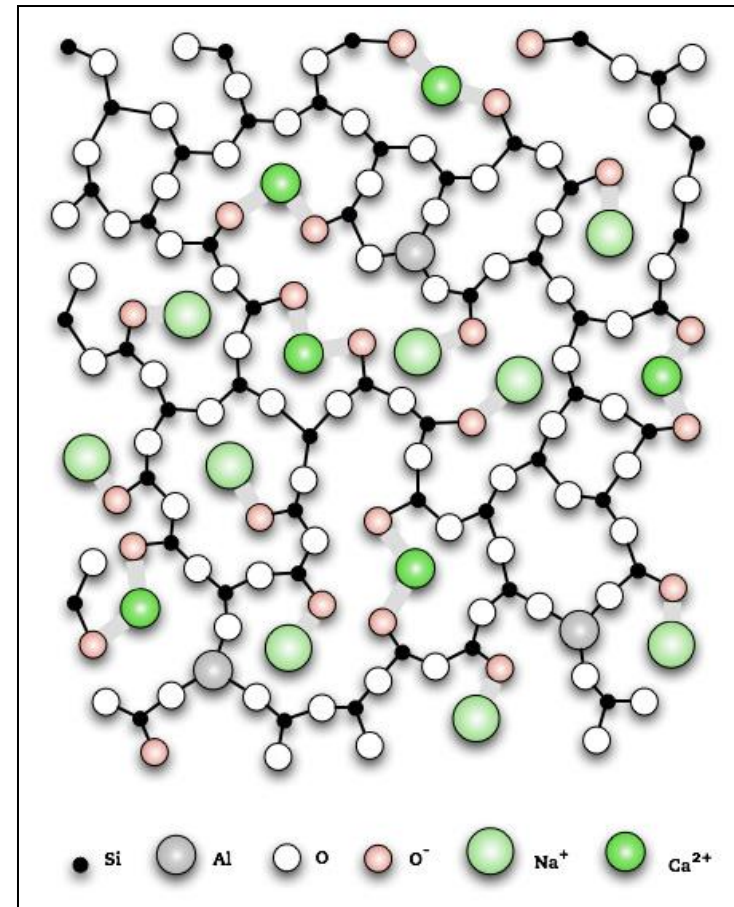


ÜVEG ANYAGA

- a szilikátüveg olyan szervesetlen anyag, mely olvasztás útján keletkezett és lehűléskor kristályosodás nélkül szilárdult meg, anyaga uralodóan SiO_2
- homogén és amorf anyag $[\text{SiO}_4]$ tetraéder szintű rendezettség van
- **optikailag izotróp – nem kettőstörő, törésmutatója irányfüggetlen**

Segítség a felkutatásukhoz: polarizációs mikroszkóp alatt mindig kioltásban vannak, azaz sötétek a szemcsék.

Ilyenek a szabályos rendszerben kristályosodó ásványok is.



ÜVEGEK VIZSGÁLATA

Üvegmaradványok felkutatása

- rázalékolással, a rázalékok sztereomikroszkópos vizsgálatával
- időigényes és nehéz – átlátszó, többnyire színtelen szemcsék, **összetéveszthetők a kvarccal**, a földkéreg leggyakoribb ásványával

Elővizsgálat

- vastagság meghatározása (síküvegek, ha van megfelelő szemcse)
- egyéb morfológia tulajdonságok leírása: szín, átlátszóság, felületi mintázat, bevonatok (műanyag, fémgőzölés), huzal erősítés

ÜVEGEK OPTIKAI TÖRÉSMUTATÓJA



GRIM®3 Glass Refractive Index Measurement

Optikai törésmutató meghatározása

- fáziskontraszt mikroszkóp alatt
- olajimmerziós módszerrel, szilikonolajban
- fűthető tárgyasztalon (30-120°C)
- olaj törésmutatója hőmérséklettel nő és kalibrálható
- üvegszemcse törésmutatója nem változik

Ha $n_{\text{üveg}} = n_{\text{olaj}}$ – a fény nem érzékeli a fázishatárt, nincs fénytörés.

A szemcse „láthatatlanná” válik.

GRIM VIDEO

ÜVEGEK ELEMI ÖSSZETÉTELE

Probléma az optikai törésmutatóval

- módszer rendkívül pontos – 5 tizedesjegy
- **szórása „nagy”** – ugyanazon üvegtáblából származó szemcsék esetében $\Delta n = 40\text{-}60 \times 10^{-5}$ is lehet
- felületről kitört mikrométerű szemcse törésmutatója eltér a belsőbb részekből származókéétól (ok pl. Sn-fürdő)
- törésmutató **nem diszkriminál eléggé**, az amerikai referencia adatbázisból képzett mintapárok elemei csak **70%-ban** különböztethető meg egymástól optikai törésmutató alapján

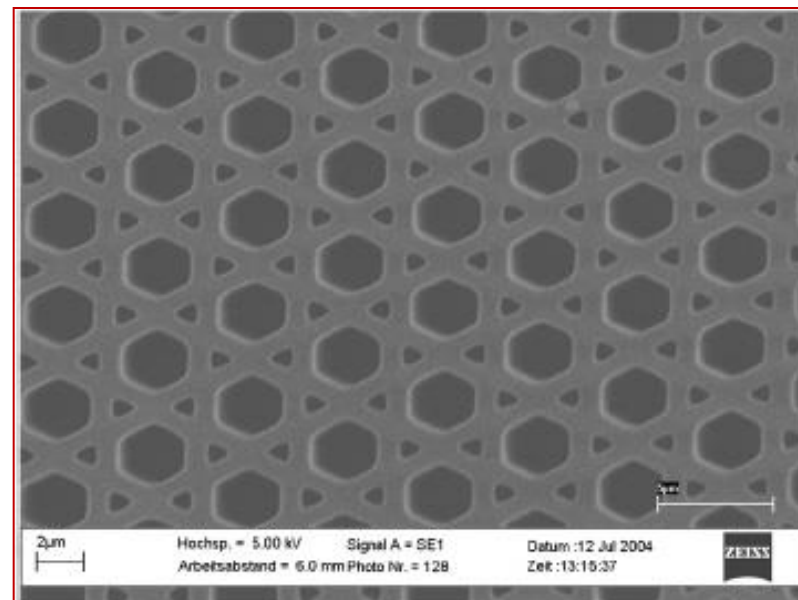


Bruker M4 Tornado μ XRF berendezés

Megoldás: elemi összetétel meghatározása
70% \Rightarrow 99%

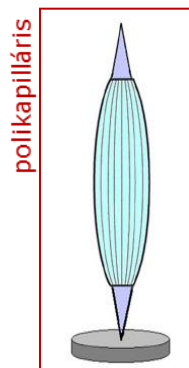
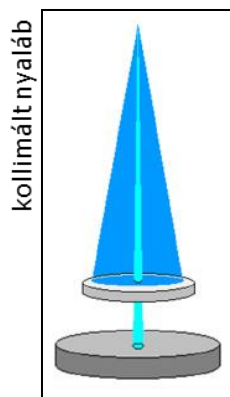
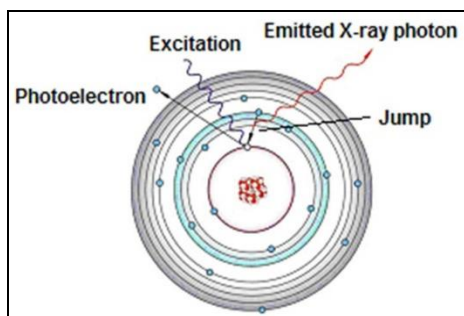
μXRF berendezés

- XRF: röntgen fluoreszcencia (elvé ~EDS)
- μ=mikro: **25 μm átmérőjű foltra fókuszált nyaláb, polikapilláris optika** (Rh forrás), AW forrás 1 mm-re kollimált) – X-ray nehezen fókuszálható
- mozgatható tárgyasztal
- elemeloszlás térképezésre is alkalmas
- vákuum, légköri nyomás vagy He-atmoszféra
- illókban gazdag anyagok vagy folyadékok is mérhetőek



Polikapilláris optika

speciális üveg, totálreflexió elven működik



XRF vs EDS

XRF

- működési alapelv azonos
- **nem töltődik elektromosan a minta**
- **nem melegszik a minta**
- **nem szükséges vákuum – folyadék is vizsgálható**
- **jobb kimutatási határok (Z>15, P)**
- **nagyobb behatolási mélység**
- **rosszabb laterális felbontás (25 µm)**
- **mérhető elemek: Na-U**

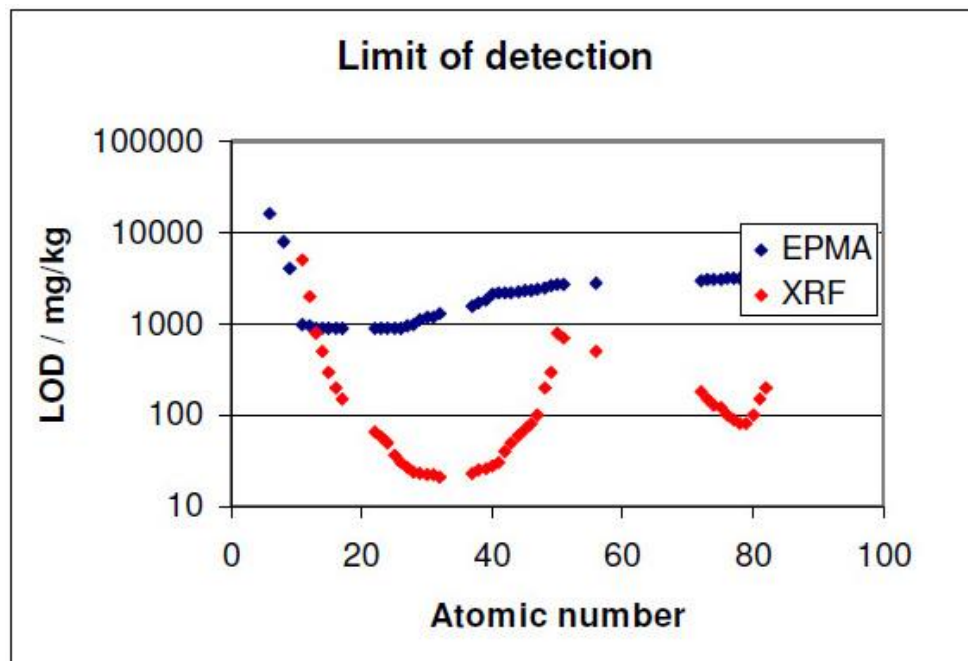
SEM-EDS

- működési alapelv azonos
- **elektromosan töltődik a minta**
- **melegszik a minta**
- **vákuum szükséges a vizsgálatokhoz**
- **rosszabb kimutatási határok**
- **kisebb behatolási mélység**
- **jobb laterális felbontás (0,1 µm)**
- **mérhető elemek: B-U**

XRF vs EDS

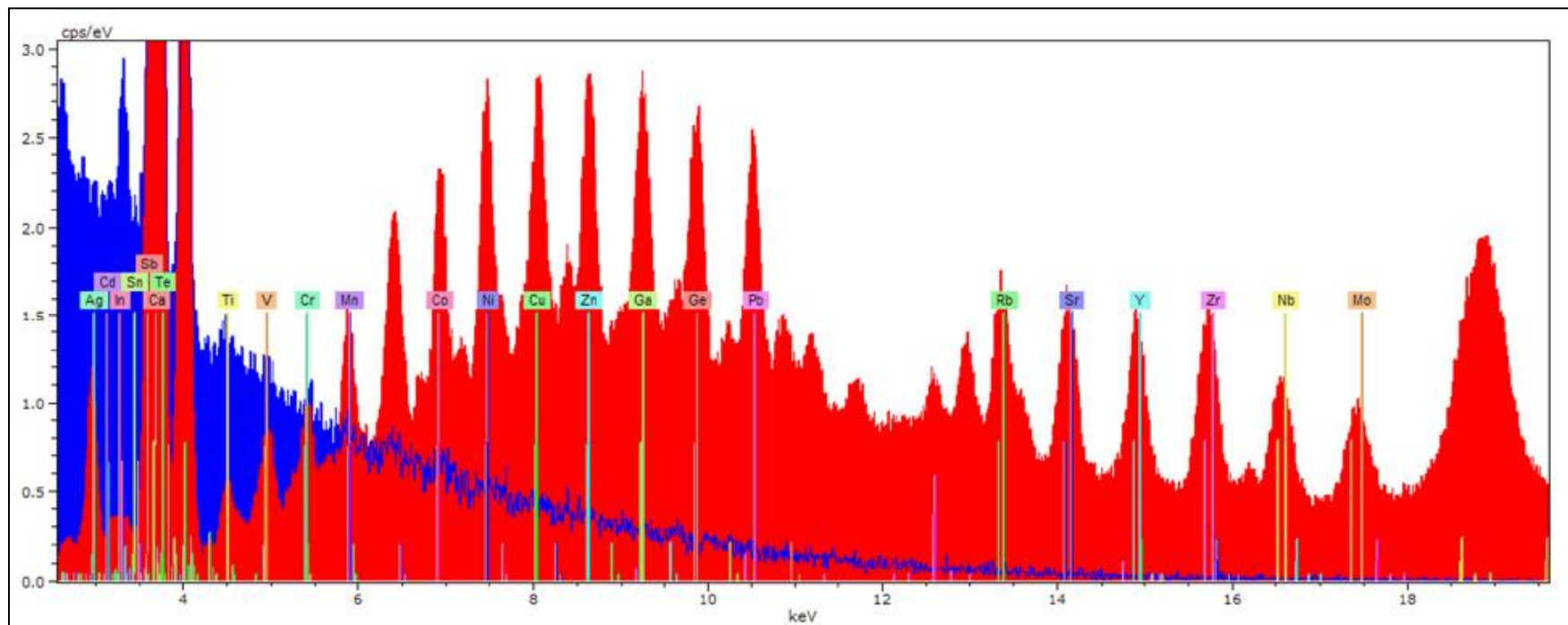
Element	μ -XRF	EDS
Ti	100	1000
Cr	80	800
Mn	50	800
Fe	40	800
Ni	30	900
Cu	20	1000
Zn	20	1000
Mo	200	2000
Sn	300	4000
Pb	200	5000

ppm



Kimutatási határok

XRF vs EDS AZ ÜVEGVIZSGÁLATBAN



NIST 610 „500 ppm-es” üvegstandard – μ XRF vs EDS

ÜVEGEK ELEMI ÖSSZETÉTELE

- **főelem összetétel egyszerű – vannak szignifikáns eltérések van rá szabvány, működik, ha...**
- **nyomelem összetétel**
 - **nyersanyagok szennyezettsége**
 - **gyártástechnológia**
 - **Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ag, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pb**
- **eredmények kiértékelése**
 - **minőségi összetételben eltérés egyszerű**
 - **nem mennyiségi kiértékelésen alapul**
 - **félmennyiségi elemarányok többváltozós matematikai elemzésén (kemometria) pl. PCA (főkomponens analízis)**

	1	2	3	4
SiO ₂	73.6	80.0	35.0	96.5
Na ₂ O	16.0	4.0	--	--
CaO	5.2	--	--	--
K ₂ O	0.6	0.4	7.2	--
MgO	3.6	--	--	--
Al ₂ O ₃	1.0	2.0	--	0.5
Fe ₂ O ₃	--	--	--	--
B ₂ O ₃	--	13.0	--	3.0
PbO	--	--	58.0	--

Üvegek főelem összetétele

1: nátron-mész üveg (sík- és öblösüveg)

2: laborüveg

3: optikai üveg

4: kvarcüveg

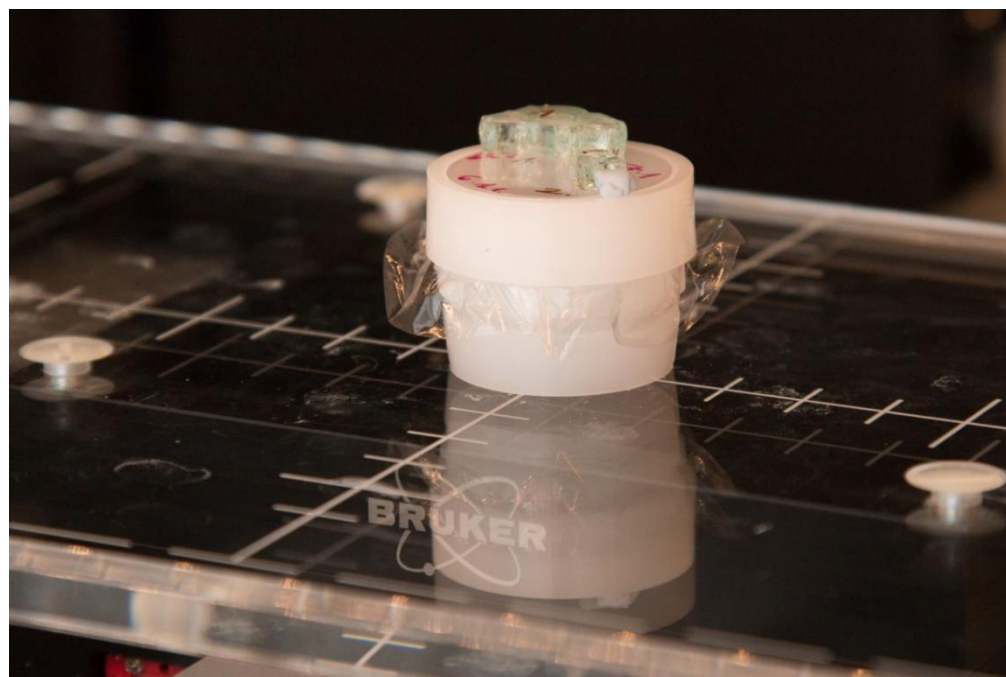
ÜVEGEK ELEMI ÖSSZETÉTELE

Korlátozó tényező / ismét a fránya méretek

- 100 μm alatti, szabálytalan töretfelületekkel határolt szemcsék: szórnak az adatok
- használható és pontos eredmények csak nagyobb, **sík felületekkel határolt szemcsék** esetében

Megoldás:

La/ICP-MS (beszerzés alatt)



ÜVEG LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

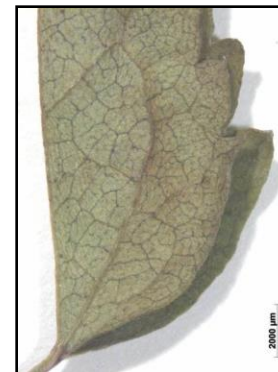
- kizárólag a törésmutató alapján (csoportazonosság) csak valószínűsítő vélemény adható
- törésmutató és elemi összetétel alapján erős valószínűsítő vélemény adható
- **nem számszerűsíthető:** nincs adatbázisunk a kereskedelemben kapható, forgalomban lévő üvegek törésmutatójáról és elemi összetételéről

Adalékok a kriminalisztikai értékeléshez:

- mezei halandó ruházatában nem nagyon található üvegszemcse, még mikrométerű sem
- azok a személyek, akiknek a ruházatából több tucat üvegszemcse kerül elő
vagy üveges, vagy lomis, vagy csibész
- sorozat gépjárműfeltörés esetén akár 80-100 szemcsét sikerül kinyerni a ruházatból, ami azután 5-6 autóhoz is köthető, plusz még van 3-4 féle, amihez összehasonlító mintát nem küldött a rendőrség – a bíró mégis felteszi a kérdést a tárgyaláson: **MI A VALÓSZÍNŰSÉGE...?**

Forenzikus botanika, kábitószernövények

BEMÁSZNI A CSALITOSBA



H
E
L
Y
S
Z
Í
N



G
Y
A
N
Ú
S
Í
T
O
T

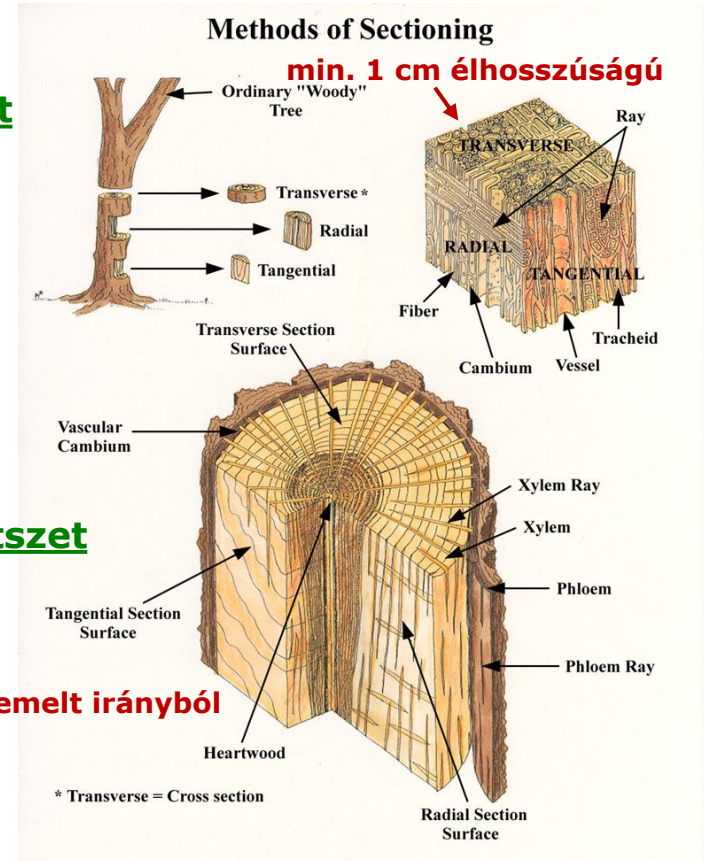
NYÍLÁSZÁRÓ FÁBÓL



Befeszített festett ablakkeret

- nyomtani információ
- festékfelkenődés
- faszilánkok

Szövetteni metszet



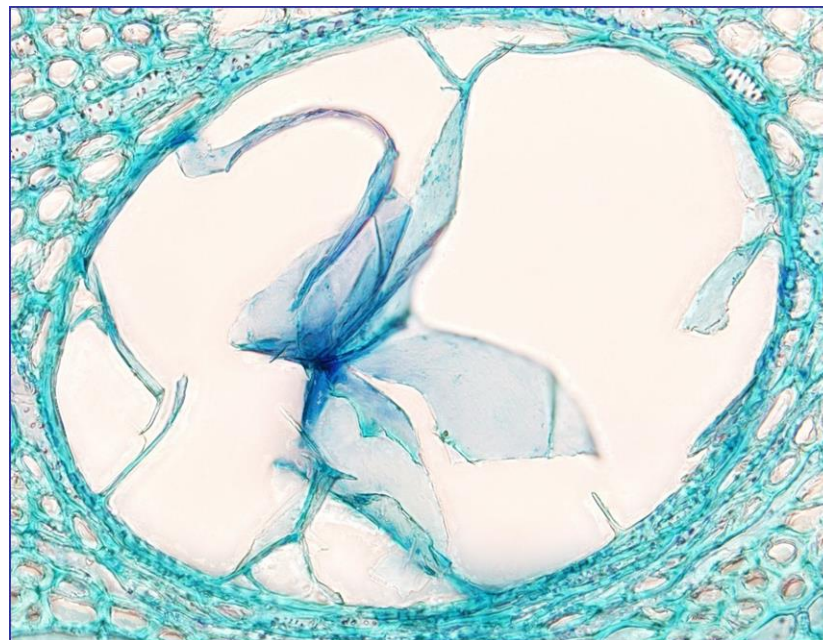
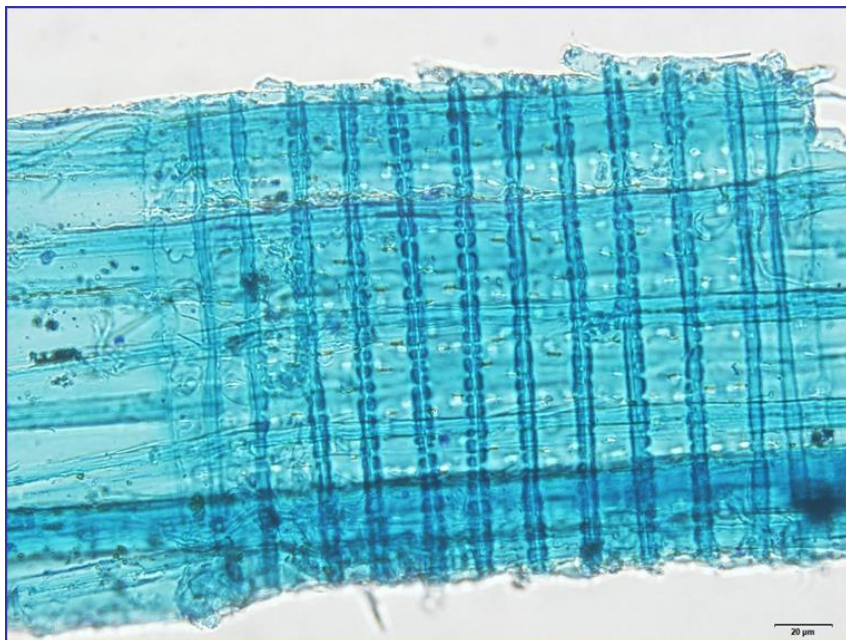
3 kiemelt irányból

DNS alapú azonosítás jelenleg nincs

FESTETT SZÖVETTANI METSZET – FATEST

élő szövet kevésbé kontrasztos \Rightarrow láthatóvá kellene tenni \Rightarrow

- fáziskontraszt mikroszkópia
- festési eljárások



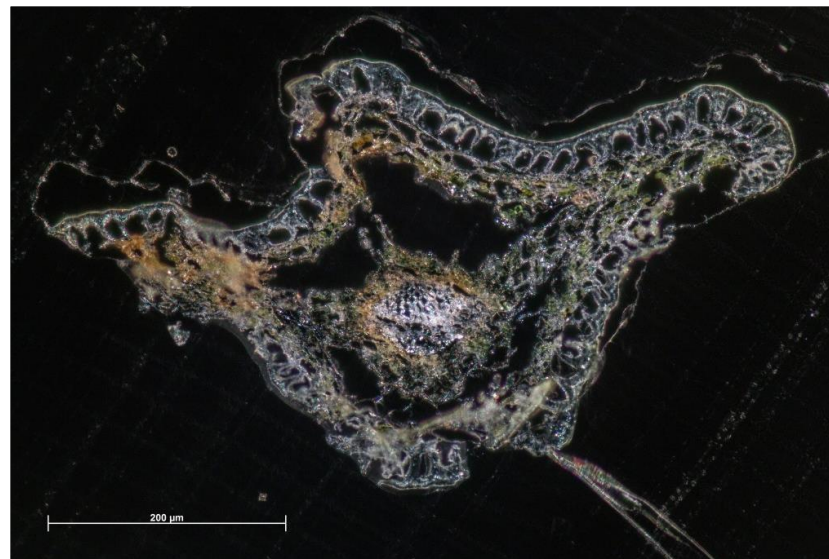
TISZAFA (*Taxus baccata*) MÉRGEZÉS



- **gyomortartalom**
- **mérgező, gyümölcshús nem**
- **főként levelekben**
- **200-400 mg/testsúlykg halálos**



TISZAFA (Taxus baccata) MÉRGEZÉS



mixerkés alá beakadt darab



KÁBÍTÓSZER NÖVÉNYEK: Cannabis

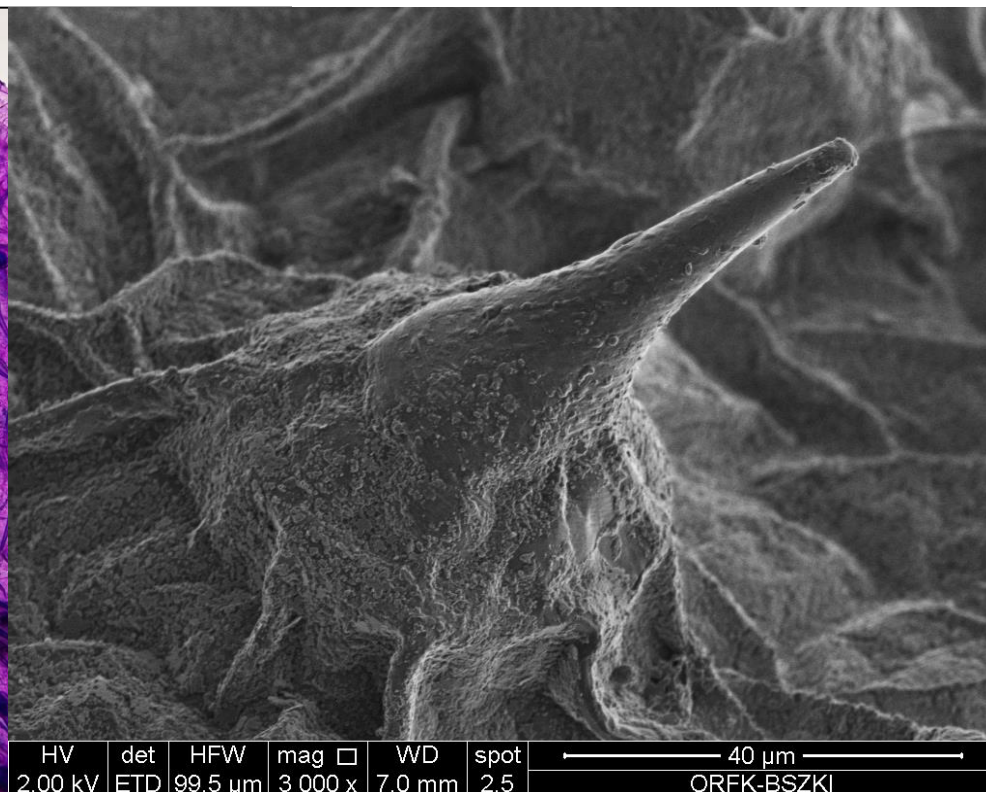
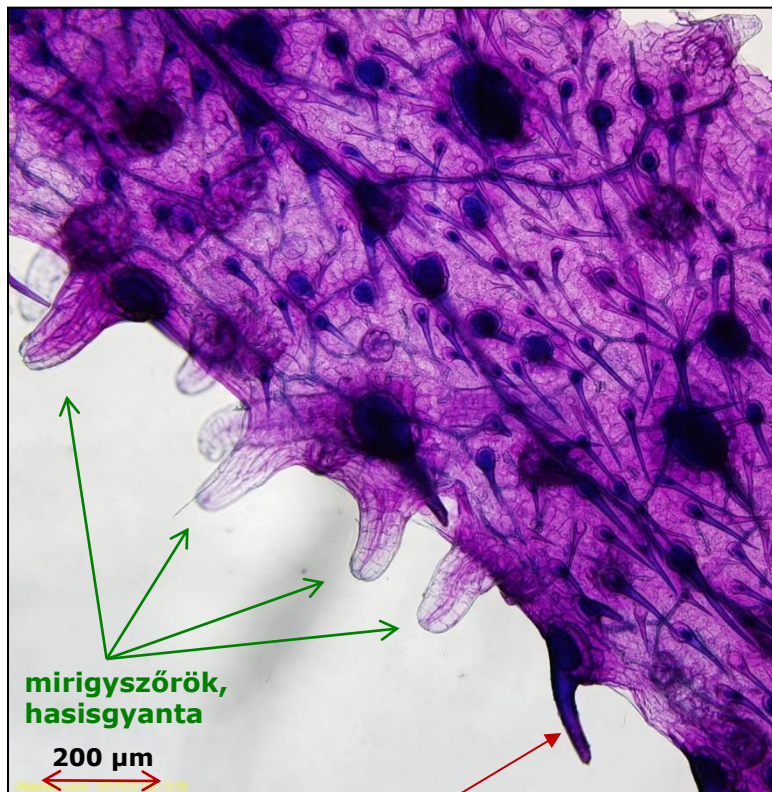


KÁBÍTÓSZER NÖVÉNYEK: Cannabis

- jellegzetes morfológia
- kétlaki, **női ivarú egyedekben van jelentős mennyiségű hatóanyag**, a virágzó ágvéken
- botanikusnak jelen kell lennie az ültetvény felszámolásakor:
 - reprezentatív mintavétel
 - **klón, vagy magról nevelt**
 - segédanyagok azonosítása
- hibridizációval rengeteg morfológiailag eltérő fajta van
- internetes webáruházak tömkelege

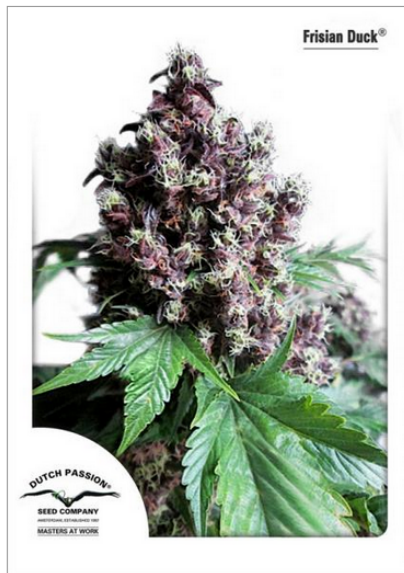


KÁBÍTÓSZER NÖVÉNYEK: Cannabis



**cisztolit szőr,
CaCO₃ kristályok**


KÁBÍTÓSZER NÖVÉNYEK: Cannabis



SHOW MORE PICTURES (24)

Frisian Duck®

CURRENCY: EURO ▼

-  Beltéri
-  8
-  Kültéri
-  Feminizált magok
-  Melegház
-  XL
-  Indica/ Sativa

- 3 MAG/DB FEMINIZÁLT KIVITEL
26.00 EURO
- 5 MAG/DB FEMINIZÁLT KIVITEL
42.00 EURO
- 10 MAG/DB FEMINIZÁLT KIVITEL
75.00 EURO

 **TEGYE A KOSÁRBA**



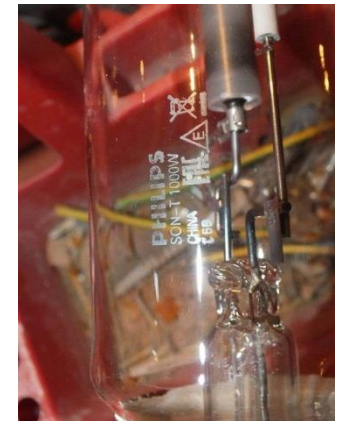
Termesztési információk

**„MEGNEHEZÍTI A HAGYOMÁNYOS
KANNABISZKÉNT TÖRTÉNŐ AZONOSÍTÁST”**

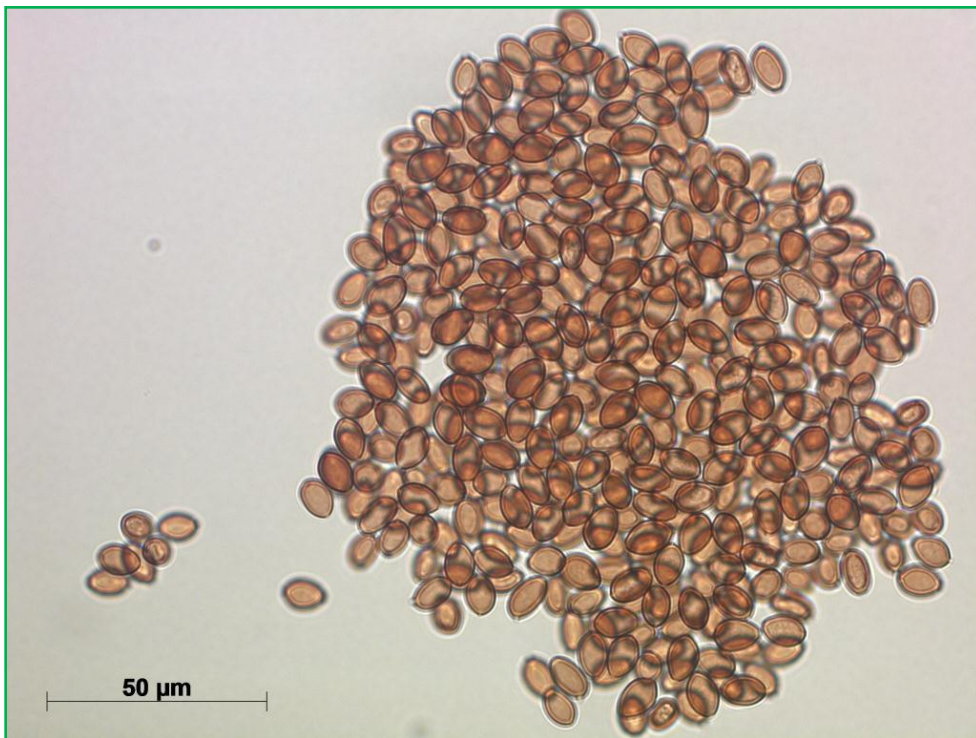
**„EGYEDÜLÁLLÓ, ÁLRUHÁBA BÚJT KANNABISZ
NÖVÉNY”**

„KÜLTÉRRE FEJLESZTETTÉK KI”

is. A Frisian Duck úgy növekszik, hogy élete nagy részében nem lehet felismerni cannabis növény voltát. Bárki, akinek van egy csendes, napos sarka a kertben, üvegházban vagy vidéken, minden eddigieknél könnyebben talál otthon termesztendő cannabis növényt.



KÁBÍTÓSZER NÖVÉNYEK: gombák



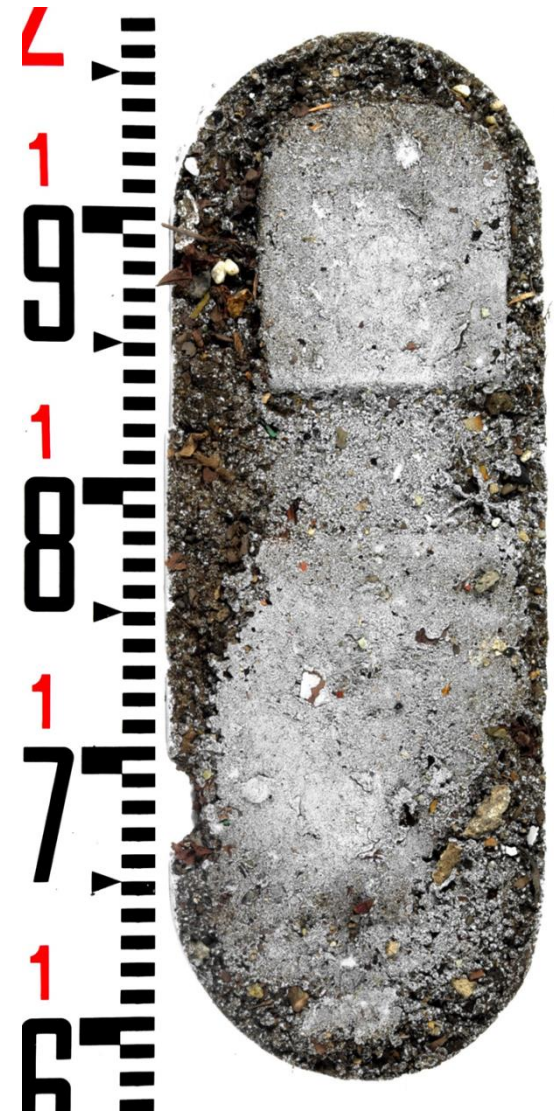
- **pszilocint, pszilocibint tartalmaznak**
- **feladat: táptalajban spórakergetés**

FORENZIKUS GEOLÓGIA

TALAJ ÉS ÉPÍTŐANYAG

A VIZSGÁLATOK TÁRGYA

- **talajok-talajmaradványok**
- **építőanyagok** (habarcs, beton, téгла)
- **ásványok** (azbeszt, drágakövek)
- **kőzetek** (útépítéshez használt kőzetzúzalékok)
- **építő- és díszítőkövek** (sírkövek, burkolatok)
- **ősmaradványok** (szilárd vázú szervezetek maradványai)
- **üledékek** (folyóparti-ártéri üledékek)
- **durva- és finomkerámia-ipari termékek** (szigetelő porcelánok, cserépedények stb.)
- **daraboló szerszámok** (vágó korong).



MIRE KERESNEK A VÁLASZOKAT?

1. Az abszolút favorit:

Járt-e a kérdéses személy (gyanúsított) a bűncselekmény helyszínén?
Lábbelijén vagy gépjárművén/gépjárművében lévő **talajmaradvány**
származhat-e a helyszínről?

2. A falfúró tekintetében:

A gyanúsított ruházati tárgyain vagy eszközein található ásványos eredetű
anyagmaradványok származhatnak-e a bontott falazat anyagából?

3. Az elvárt isteni kinyilatkoztatás:

A fellelt **talajmaradvány honnan, milyen földrajzi helyről származik?** (pl.
illegális törmelékanyag lerakás, fémdetektoros „kincsvadászat” stb.)

TALAJ ALKOTÓRÉSZEI

1. **ÁSVÁNYOS ANYAG – GEOLÓGUS**

durvább kőzetdaraboktól az agyagfinomságú ásványi részekig (ásványszemcsék, ásvány-aggregátumok, élőszervezetek szilárd vázának darabjai stb.)

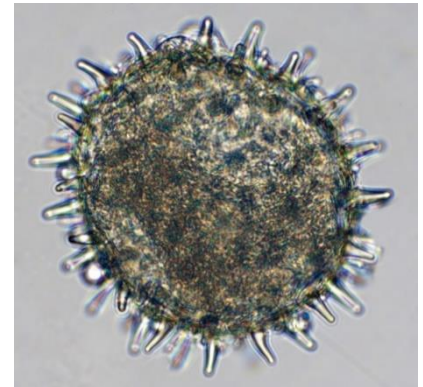
2. **SZERVES ANYAG – BOTANIKUS**

- **élő:** magvak, pollenek, spórák, gombák stb.
- **holt:** talajon élő növények maradványai, humusz.

3. **VÍZ ÉS LEVEGŐ**

4. **EMBERI TEVÉKENYSÉGBŐL SZÁRMAZÓ ANYAGOK – VEGYÉSZ, FIZIKUS**

ipari szennyezés, közlekedés, épített környezet maradványai stb.



TALAJVIZSGÁLAT

1. ELŐVIZSGÁLAT

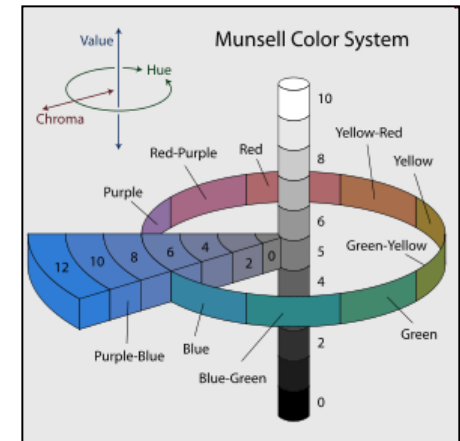
- szín (vizuális, MSP), szerkezet
- mikrokémiai próba (5%-os HCl)
- növényi részek és antropogén anyagok kiválogatása

2. MIKROMINERALÓGIAI ELEMZÉS

- OPTIKAI MIKROSZKÓPOS MÓDSZEREKKEL
- minőségi és félmennyiségi ásványos összetétel
- adatok statisztikai kiértékelése

3. KIEGÉSZÍTŐ VIZSGÁLATOK

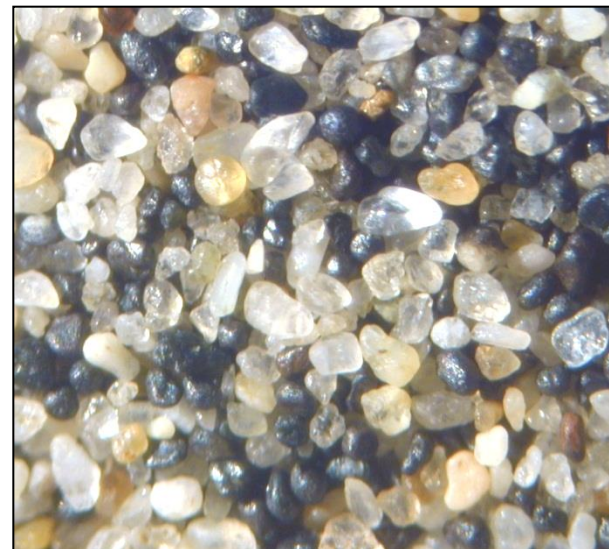
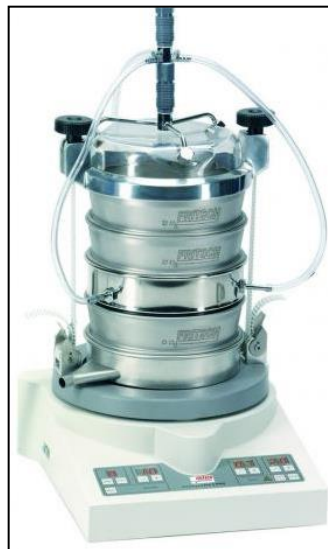
- makroszkópos növényi részek morfológiai elemzése
- antropogén elegyrészek vizsgálata (fém, üveg, stb.)
- egyes fázisok morfológiai elemzése (SEM)
- elemanalitikai vizsgálatok (SEM-EDS)



TALAJ – OPTIKAI MIKROSZKÓPIA

Az ásványfázisok mikroszkópos azonosításában a szerves anyagok és agyagásványok zavarhatnak – könnyű és finomszemcsés anyagok.

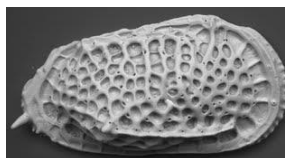
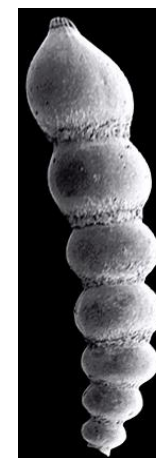
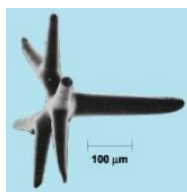
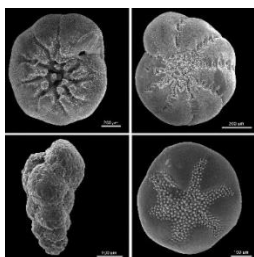
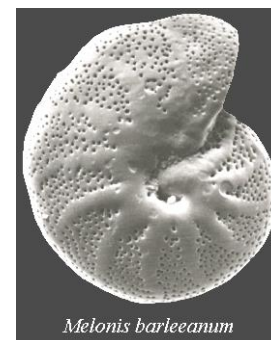
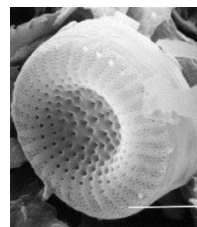
Eltávolítás iszapoló ülepítéssel vagy nedves szitálással.



TALAJ – BIOGÉN ÁSVÁNYOS ANYAGA

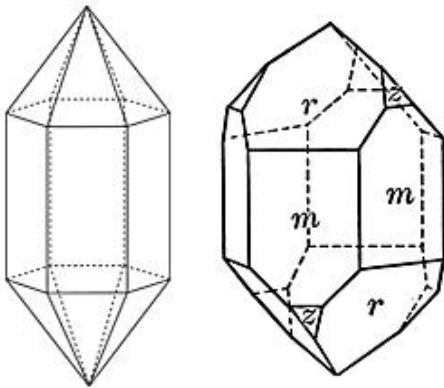
Szilárd vázú, recens vagy fosszilis állatok házai, váztörmeléke:

foraminiferák, ostracodák, echinoideák, diatomák, szivacsok, ásványos elegyrészként vehetők számításba, vagy az egész üledéken/kőzetanyagon **teljes faunaelemzés** végezhető el.

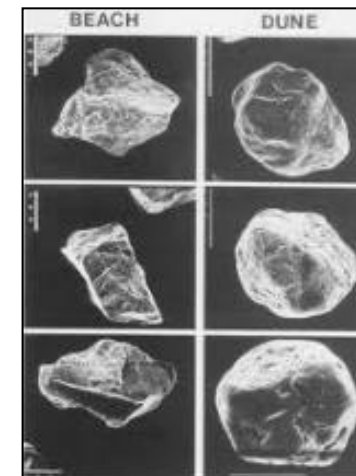
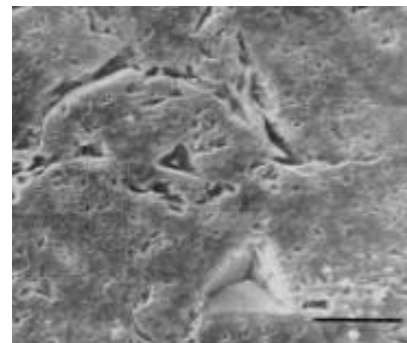
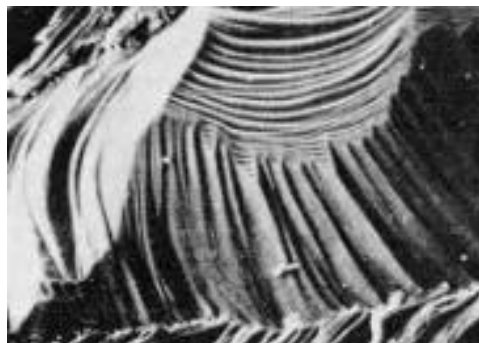
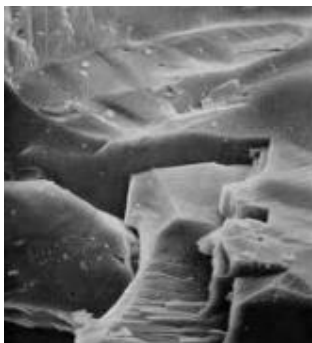


TALAJVIZSGÁLAT – PROBLÉMÁS ESETEK

- **talaj regionális elterjedésű** – bűncselekmények kultúrterületeken
- **lábbelit használják az elkövetés előtt és után is** – kevert minták, szelektív anyagvesztés **DE! antropogén anyagok után mindig érdemes kutakodni**
- **szegényes ásványos összetételű a talaj** – egyes ásványos fázisok morfológiai és/vagy elemi összetételének vizsgálata (SEM-EDS)



TALAJVIZSGÁLAT – PROBLÉMÁS ESETEK



Kvarcsezemcsék felülete különféle szállítódás esetén (SEM):

- **folyóvízi:** „V” alakú ütközési vésetek
- **sivatagi:** leveles, réteges felszín
- **glaciális:** repedezett felszín, változó szögű mikrovésetek

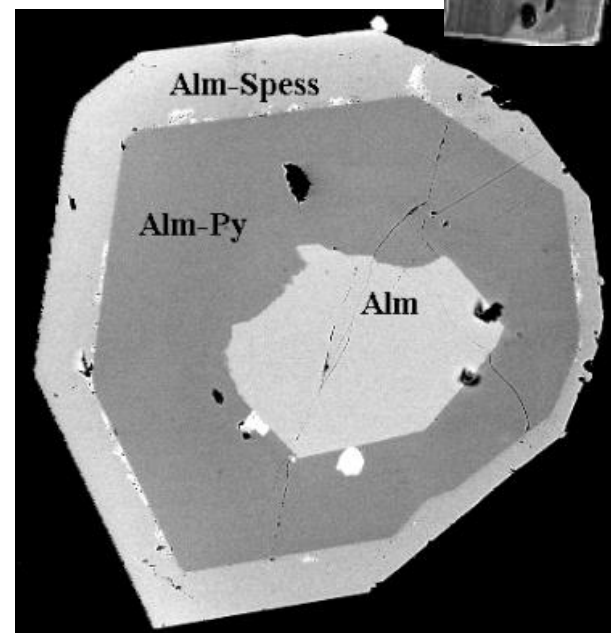
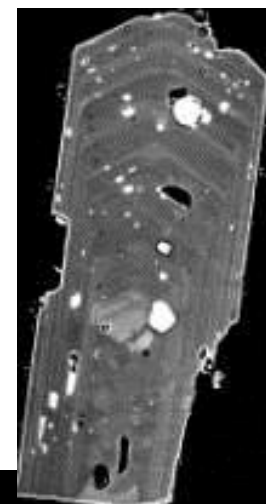
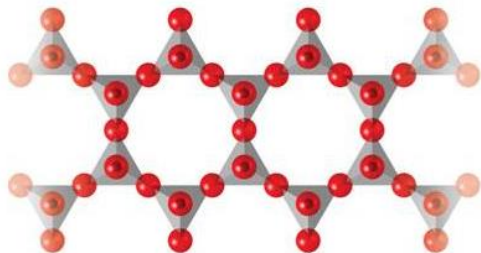
TALAJVIZSGÁLAT – PROBLÉMÁS ESETEK

Az ásványvilágban elég **csúnya a sztöchiometria (SEM-EDS):**

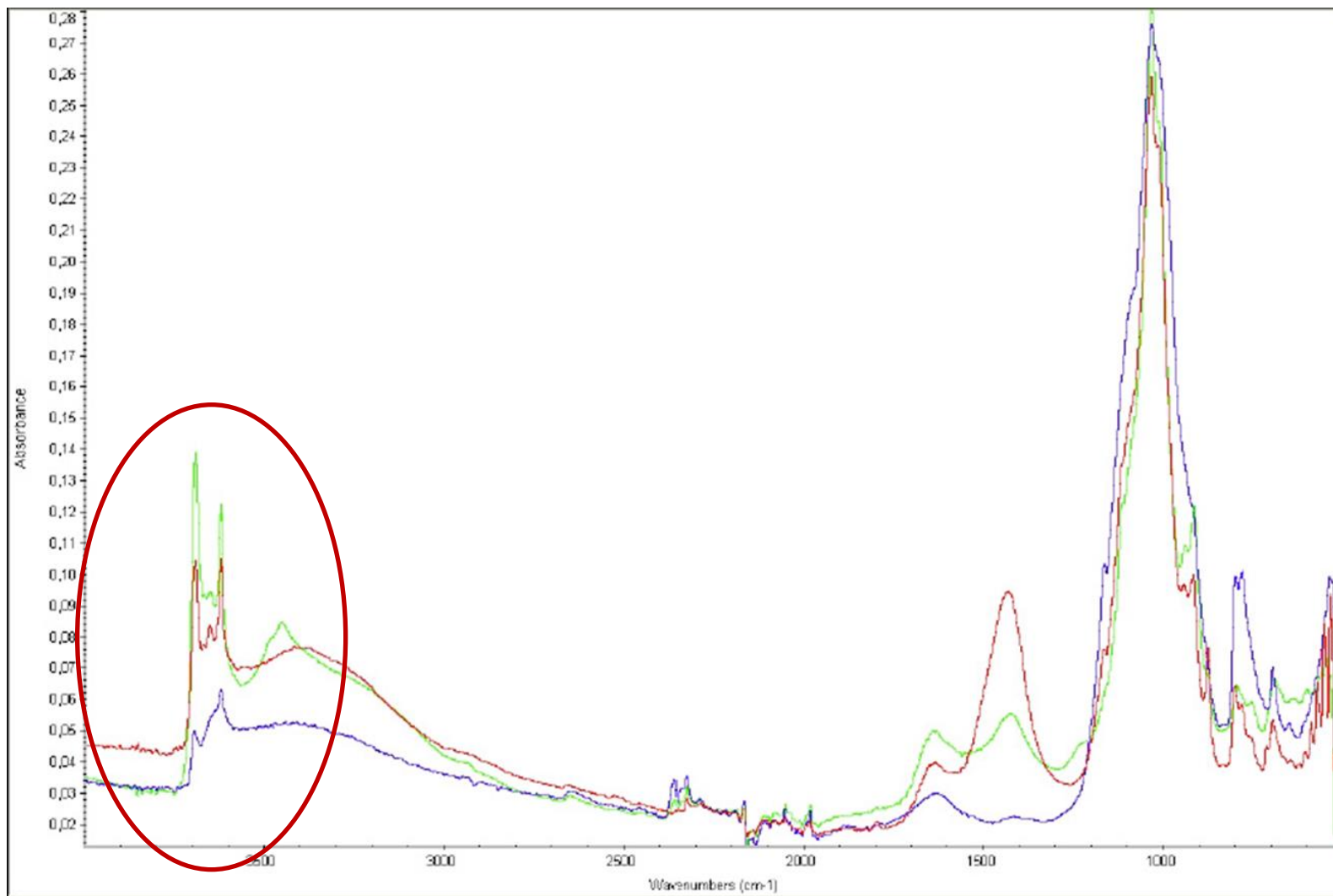
- **kőzetalkotó szilikátásványok** tekintetében főleg
- pl. amfibol: $\text{CaNa}(\text{Mg}_3\text{AlFe}^{3+})[\text{AlSi}_7\text{O}_{22}](\text{OH})_2$
- **képződési körülményektől függ az elemi összetétel**
- **zárványosság, kémiai zónásság szintén – SEM-EDS**

Előkészítő módszerek:

- **nehézásványos leválasztás**
(bromoform [$s=2,89$], dijód-metán [$s=3,3$])
- **mágneses szeparáció**
- **csiszolás/polírozás**



AGYAGÁSVÁNYOK FTIR

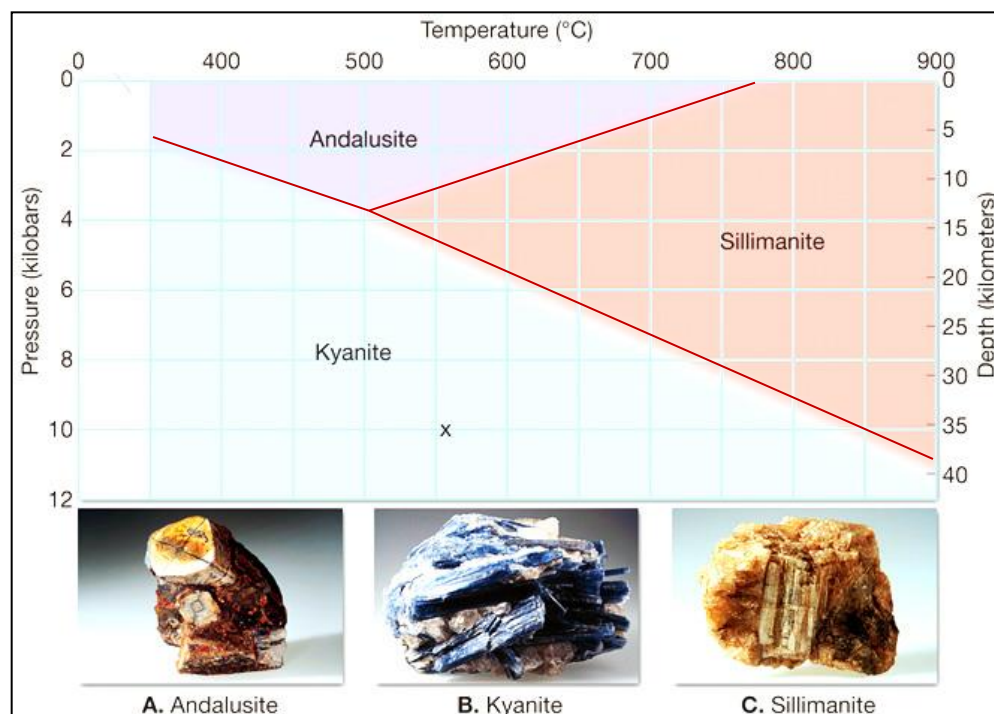


LEGNAGYOBB PROBLÉMA

Tudjuk az elemi összetételt, de a fázisról a polarizációs mikroszkópos megfigyeléseken kívül nincs információ, ha egyáltalán vizsgálható!

Megoldás:

röntgendiffrakció (XRD) – Raman – FTIR



Polimorf módosulatok

- CaCO_3 kalcit/aragonit
- SiO_2 kvarc/tridimit/krisztobalit
- TiO_2 rutil/anatáz/brookit

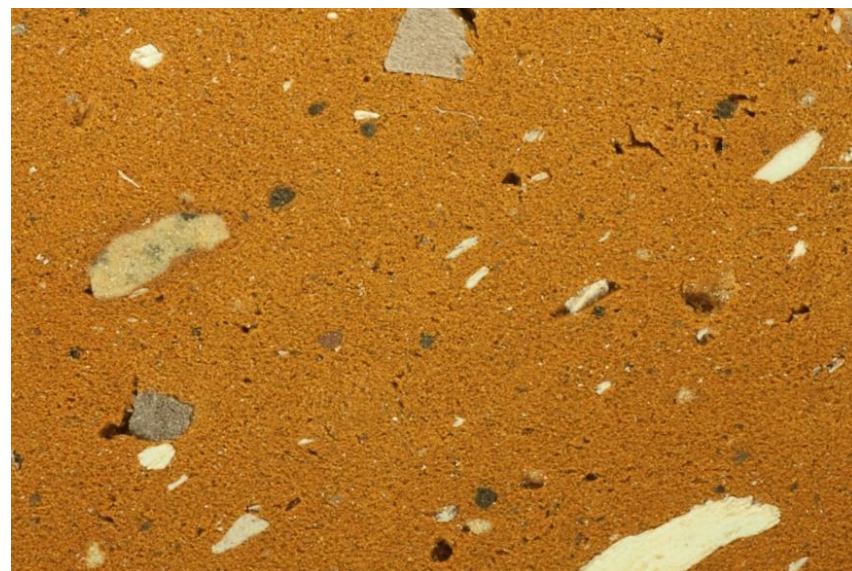
Al_2SiO_5

- szélsőséges p-T tartományban stabil
- eltérő szerkezetű módosulatok

ÉPÍTŐANYAGOK/KÖZETEK VIZSGÁLATA

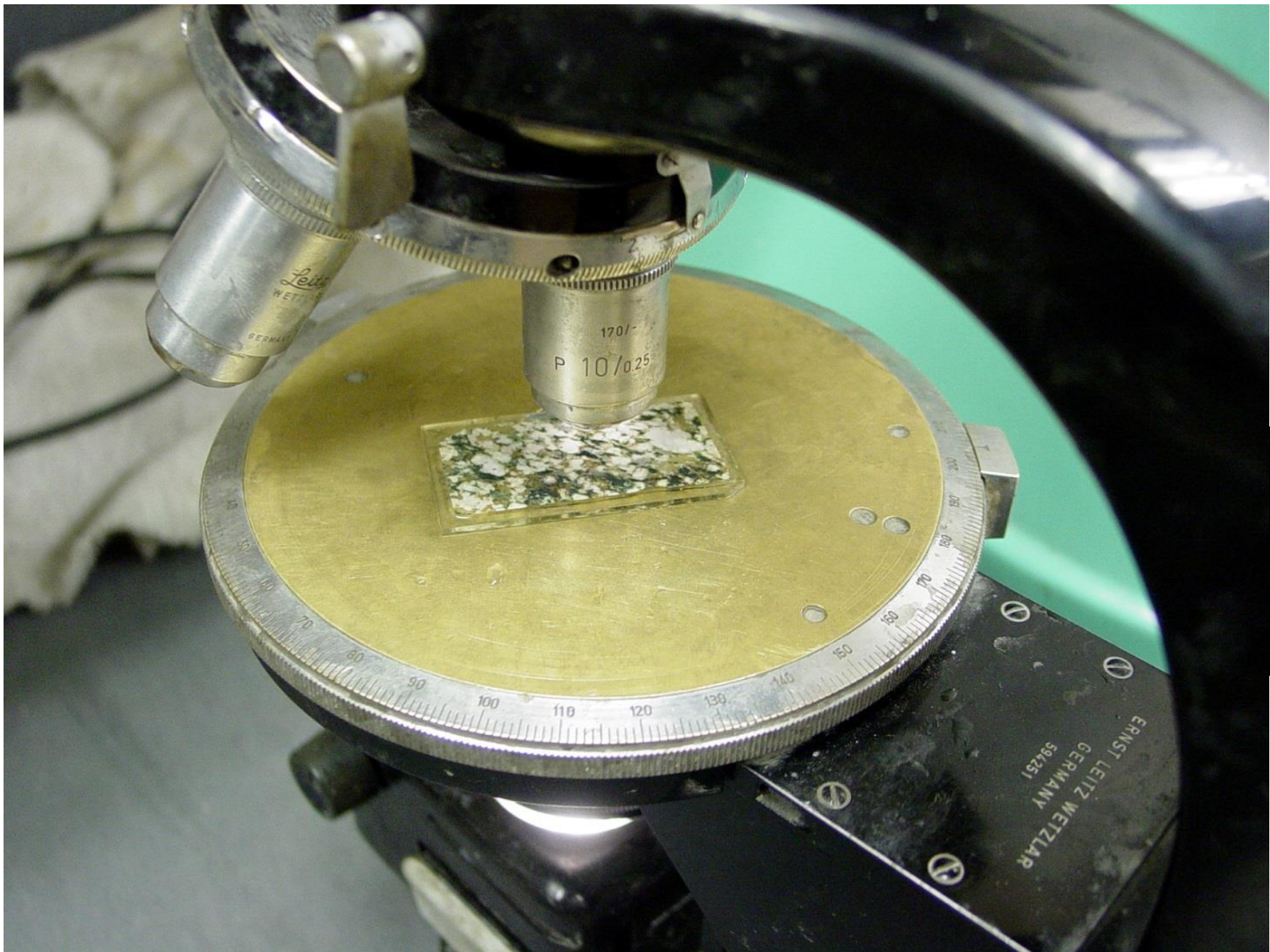
Vizsgálható tulajdonságok:

- ásványos összetétel
- kőzetszövet
- elemi/izotóp összetétel

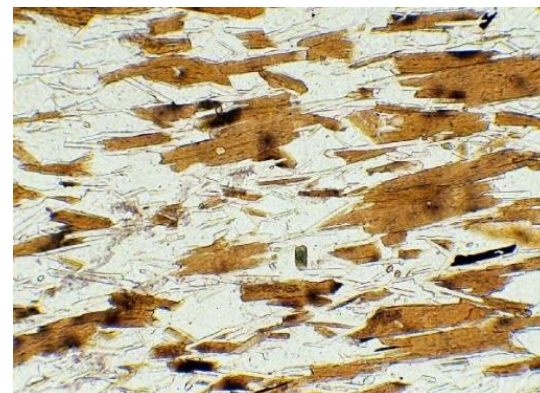
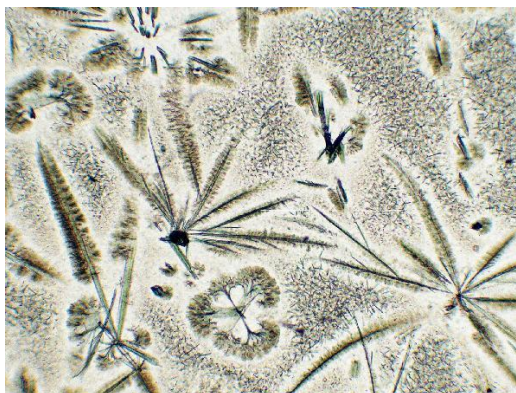
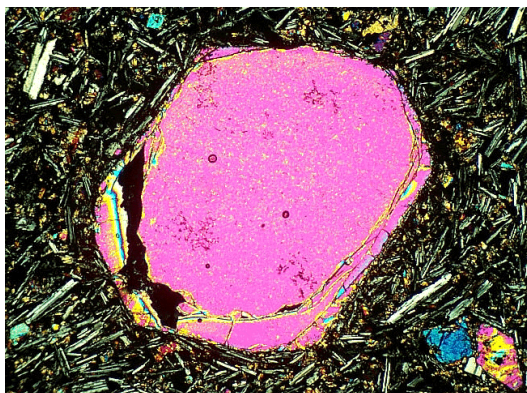
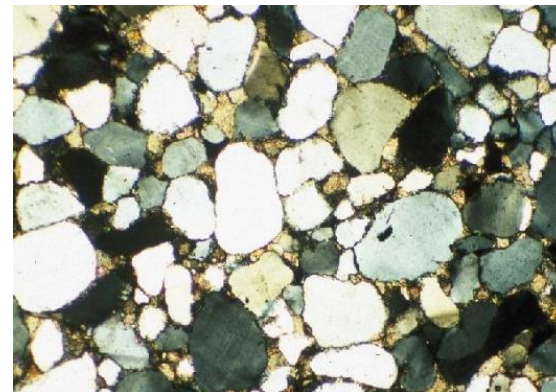
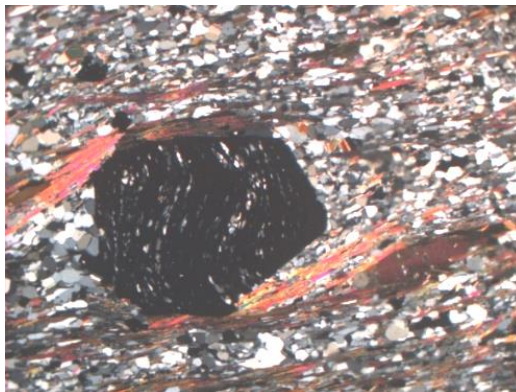
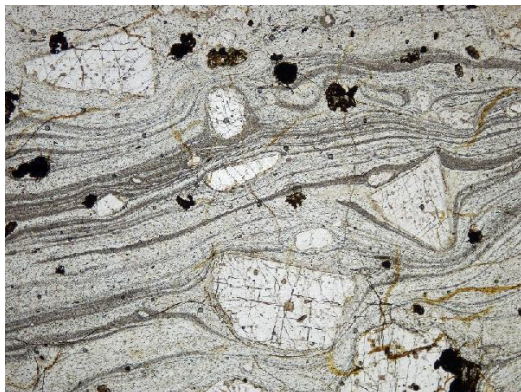


Kőzetszövet:

ásványszemcsék mérete, alakja
és egymáshoz való viszonya

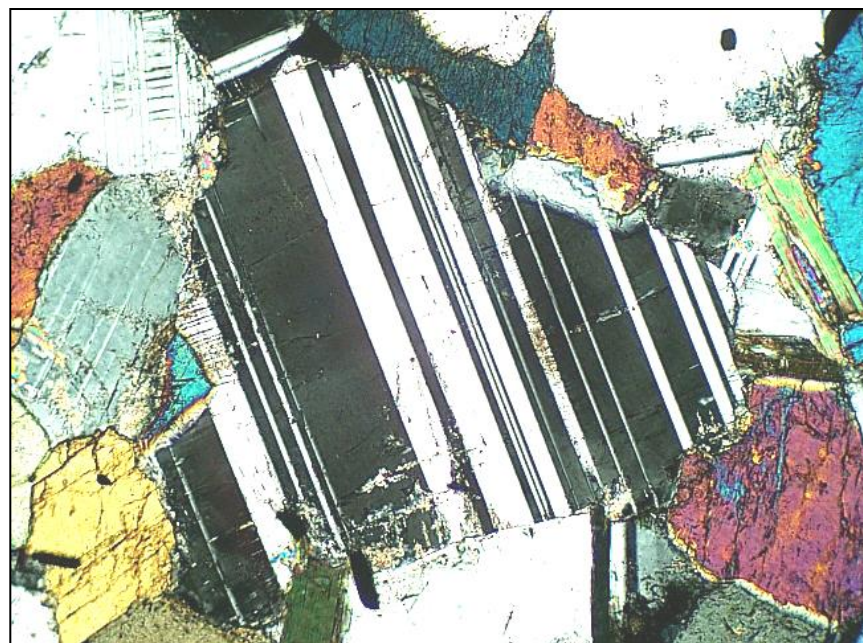


KŐZETEK – KŐZETSZÖVET



KŐZETEK – POLARIZÁCIÓS MIKI

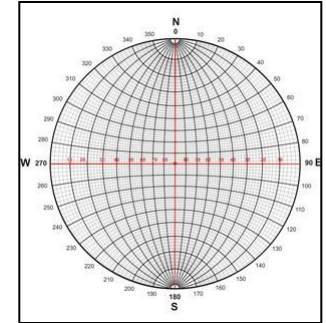
- alak
- hasadás
- relatív törésmutató
- szín, pleokroizmus
- kettőtörés – **interferenciaszín**
- zárványosság
- ikerlemezeség
- átalakulás



KŐZETEK – POLARIZÁCIÓS MIKI

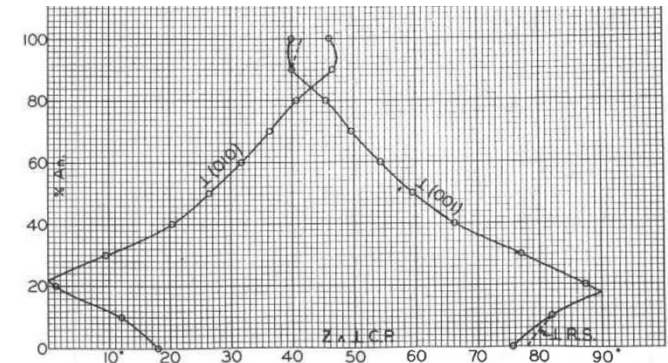
Fjodorov-asztal:

- analóg 3D mikroszkóp,
- sztereografikus projekció, szerkesztés, Wulff háló.



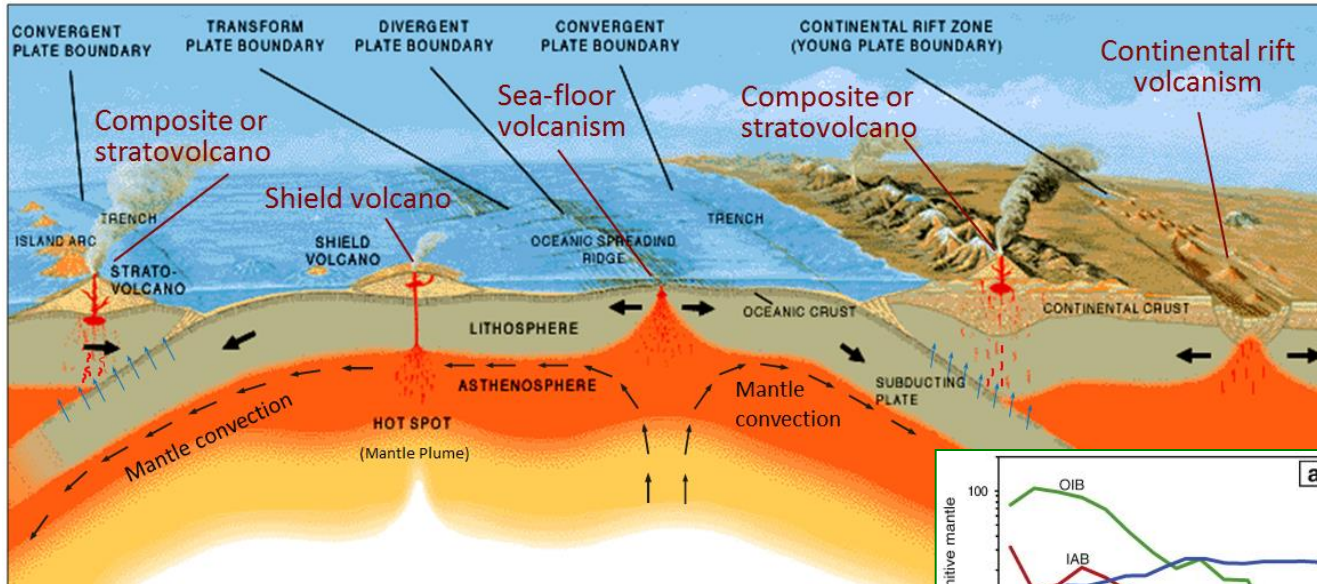
Plagioklászok (földpátok):

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anortit

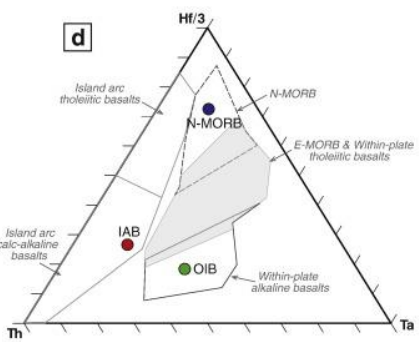
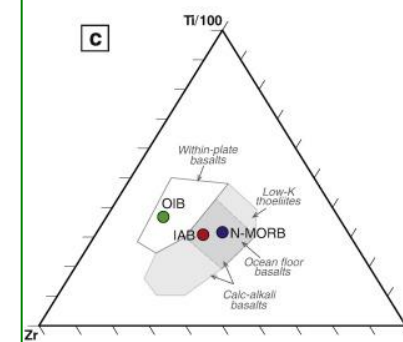
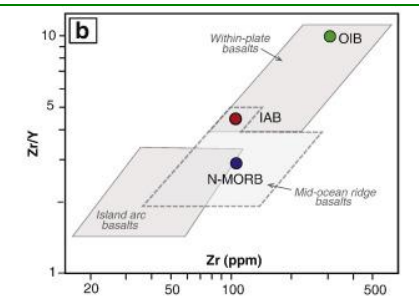
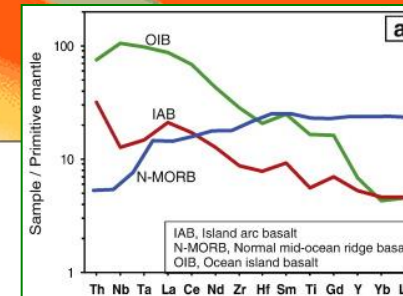
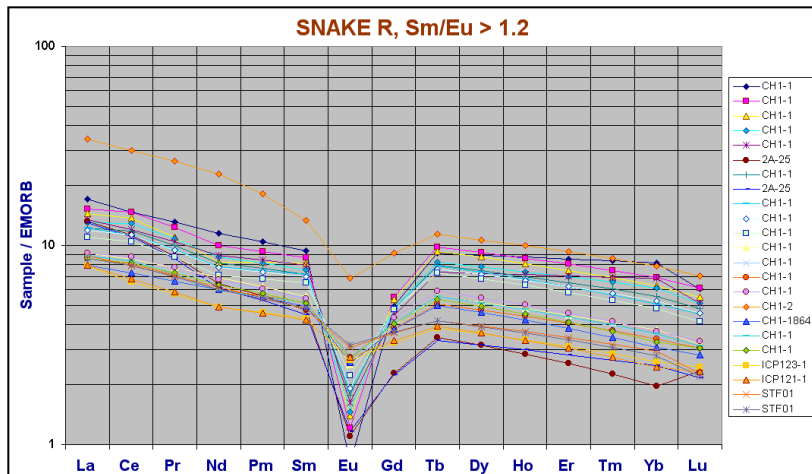


$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ albit

KŐZETEK – MAT-STAT, DE MÁR MIKOR!



- teljes kőzet
- nyomelemek
- izotópok

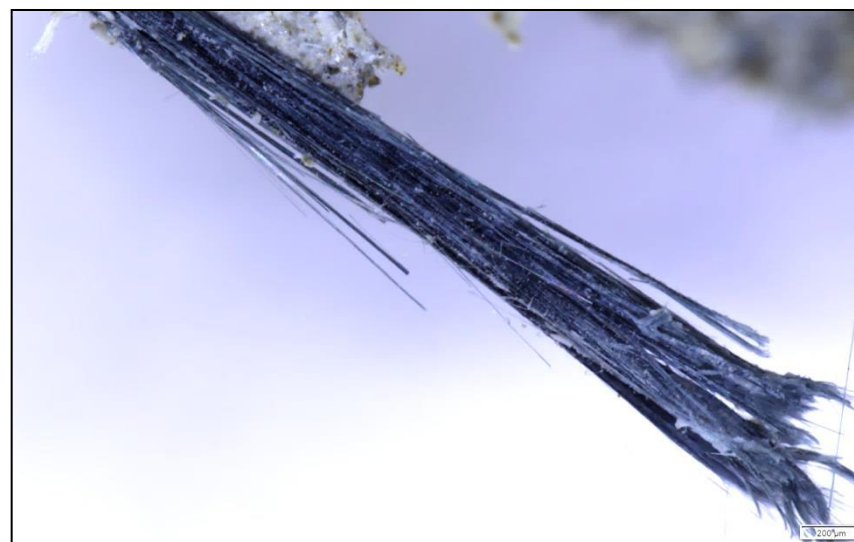


ÉPÍTŐANYAGOK – AZBESZT

Azbesztcement lapok – tetőfedő pala



Jól hajlítható, fehér színű, rostos kéve



Rideg, sötétkék színű, rostos kéve

ÉPÍTŐANYAGOK – AZBESZT

Azbesztcement lapok – tetőfedő pala



krocidolit (kék) = amfibolazbeszt
 $\text{Na}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ca})_3[\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$

krizotilazbeszt (kunkori) = szerpentinazbeszt
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$

VÉGE
Köszönöm a figyelmet!

fizkem@nszkk.gov.hu

